

特殊反応場を利用する 導電性高分子材料の構造制御型合成

Synthesis of Conducting Polymer Materials Having Highly-Regulated Structures in Unique Fields and Media

東京工業大学大学院総合理工学研究科 准教授 跡部真人
MAHITO ATOBE (Associate Professor)

Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

芳香族化合物の酸化重合によって生成する導電性高分子は多様な化学的、物理的有用特性を有することから機能性材料として広範な分野で注目されており、また、一部は実用化もされている¹⁻³⁾。導電性高分子材料のこのような特性・機能は薄膜化によって一層顕著に発現される場合が多く、そのため導電性高分子膜の製造技術は産業上極めて重要である。これら導電性高分子を膜材料として得るためには、一般に電解重合法が用いられる。しかしながら、その他の物理的構造や秩序性は膜材料の合成時に非蓋然的に決定され、また電解重合の駆動エネルギー（電気化学エネルギー）自身の制御、すなわち電流密度や電極電位の制御による重合膜構造の制御範囲も狭い。さらには多くの導電性高分子は溶媒に対して不溶であることから合成後の成形加工も困難となってしまう。つまり、高分子膜合成過程と膜構造制御過程を同時に行ういわば構造制御型電解重合法の開発は非常に重要な課題といえる³⁾。

一方、超音波や遠心力などの力学エネルギーは電解重合を直接駆動させるものではないが、電気化学エネルギーに重畳して印加すれば、電気化学エネルギーだけでは不可能な重合膜物性の制御が達成される。また、特異なメディア効果を有するイオン液体や超臨界流体の利用も、重合膜物性の新規制御法として期待できるものである。

本稿では構造制御型電解重合法の開発を念頭に置き、著者らが実施した特殊な環境場や媒体を利用した導電性高分子材料の電解合成について紹介したい。

2. 超音波照射場における導電性高分子の電解合成

超音波の化学効果は光波（電磁波）などとは異なり音波のエネルギーが分子レベルで反応種を直接的に励起することによるものではない。このことは、例えば数十kHzの超音波の水中での波長が数cm程度であることから超音波が化学反応を直接駆動するには不十分であることは自明である。超音波の顕著な化学効果は事実上、キャビテーションという二次的現象に起因するものである⁴⁾。このキャビテーション現象とは疎密波である超音波を液体中に照射し、その出力を上げていくことで音圧の低圧部が液体の分子間力に打ち勝つほど十分陰圧になったときにキャビティと呼ばれる小さな気泡が生じ、これが液体中の圧力変化に伴って膨張・収縮を数回繰り返したのちに圧壊する現象である（図1(a)）。このわずかな数マイクロ秒の断熱的な圧縮の際には、キャビティとそ

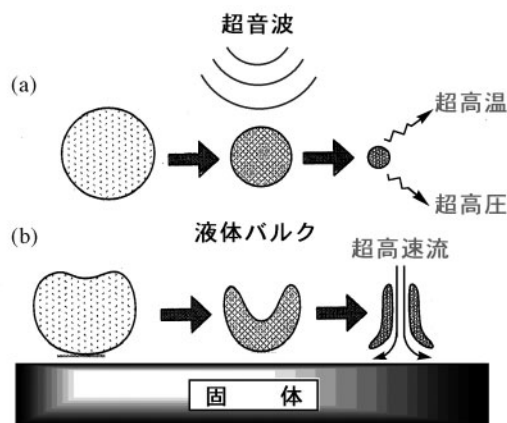


図1 超音波キャビティの圧壊による極限状態の発現。
(a) 液体バルク中。 (b) 固体表面上。

の周辺は局所的に数千度、数百～数千気圧という極限状態になる。また液体バルク中とは異なり固体表面が存在する場合には、その表面付近でのキャビティの圧壊は固体側からの圧力が液体バルク側からの圧力よりも小さいために非対称に圧壊し、固体表面に向かう超高速流（線流速にして数百 m s^{-1} 程度にも達する）が生じる（図1（b））。これらはいずれも化学反応にとって魅力的な反応場であるが、不均一系化学反応においては、とくに物質移動過程を支配する超高速流の寄与が大きい。このため、典型的な固液不均一系反応である電気化学反応では、特異な超音波効果が大いに期待される。電気化学における超音波利用では電気めっきの分野で50年以上の実績があり、めっき層内部の構造欠陥の減少、めっき層の光沢化、基板電極への密着性の向上、均質めっきといった有益な超音波効果が多数見出されている^{5,6)}。陽極上に導電性高分子膜を形成する電解重合は電析反応という観点から電気めっきと等価なプロセスとみなすことが出来るものであり、電気めっきと類似した超音波の寄与が期待される。

そこで著者らは超音波照射下において典型的なモノマーであるアニリン、ピロール、チオフェンの電解酸化重合を実施した^{7,8)}。

図2には超音波照射下と非照射下それぞれにおいて陽極上に形成されたアニリン重合膜のSEM写真を示した。これら重合膜はいずれも50回の電位掃引重合により作製したものであるが、非照射下において得られた重合膜は粒塊が絡み合ったスポンジ状のものであるのに対し、照射下重合によるものはこの倍率では粒塊が確認できないほど緻密で、また基板電極の研磨痕が確認できるほど薄い膜であることが明らかとなった。同様の超音波

照射による重合膜の均一化・緻密化はピロールおよびチオフェン重合膜においても観測され、超音波効果の普遍性も確認された。

表1には超音波照射下、非照射下それぞれにおいて作製した各種重合膜の膜厚、重量密度ならびに電気化学的容量密度を掲げた。

表1 超音波照射下および非照射下それぞれにおいて作製された各種重合膜の物性

ポリマー	超音波照射	膜厚 / μm	重量密度 / $\times 10^{-2} \text{ cm}^{-3}$	電気化学的 容量密度 / C cm^{-3}
ポリアニリン	無	19	2.6	100
ポリアニリン	有	0.7	12	230
ポリチオフェン	無	26	2.2	14
ポリチオフェン	有	0.6	11	88
ポリピロール	無	1.2	6	140
ポリピロール	有	0.7	10	210

この結果が示すように超音波照射下において作製された重合膜はいずれも薄いものであったが、その密度は非照射下作製のものに比べ、大幅に増加することがわかった。

電解重合による導電性高分子膜形成の初期過程は、核形成過程と粒塊成長過程の2つに大別される。この際、反応場である電極界面へのモノマー輸送が十分であるならば、電極面全体にわたり核形成が十分に行われ、その後の重合膜の成長も均一に起こる。しかしながら、モノマー輸送が乏しい場合には、核形成過程から即座に粒塊成長過程に推移してしまい、最終的には比較的大きなサイズの大きいポリマー粒塊が出現してしまう。つまり粒塊の存在しない均一で緻密な導電性高分子膜を得るためには、反応場である電極界面への効率的なモノマー輸送が重要となり、超音波照射下では前述のキャビテーション高速流がこの役割を担っていることが実験的にも明らかにされている⁹⁾。

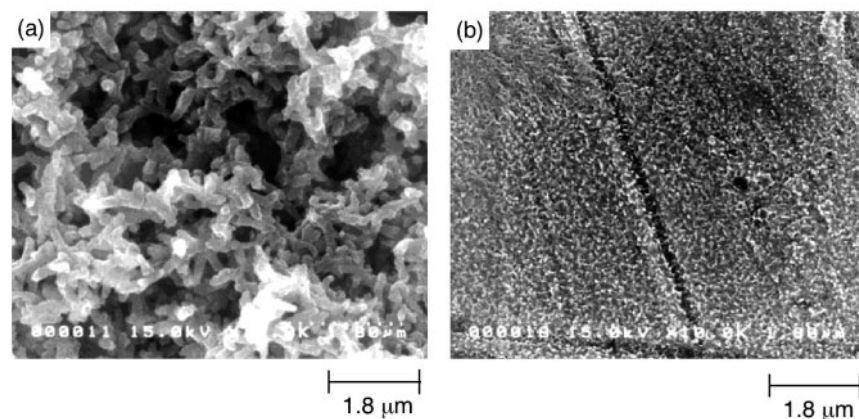


図2 アニリン重合膜のSEM写真。
重合方法:電位掃引重合。電解液:0.1 M アニリン / 4 M HCl水溶液。掃引回数:50回。掃引速度:100 mV s^{-1} 。(a) 非照射下作製。(b) 超音波照射下作製 (20 kHz, 17 W)。

3. 遠心場における導電性高分子の電解合成

近年、宇宙開発の進展とともに微小重力場における研究が、材料工学、流体力学、生体科学、更には電気化学といった極めて幅広い領域に及んでおり、多大な関心が集められている。これら微小重力環境を利用した研究を通じて我々は、重力加速度が $1\text{ g} = 9.8\text{ m s}^{-2}$ という地球が誕生する際の偶然によって決定された値以外をとることを知り、さらに、重力加速度が本来は連続可変なパラメータであることを改めて認識するに至った。

しかしながら、宇宙実験の実施には莫大な費用を要するため気軽に利用することが難しく、また、重力場効果をより包括的に捉えるためには微小重力場のみならず高重力場における反応挙動を精査することも重要となる。

地上において容易に大きな加速度を得る手段としては、遠心加速機の利用が挙げられる。実際、晶析技術への遠心場(高重力場)利用は活発に行われており、加速度を大きくしてゆくと、結晶に導入される成長縞と呼ばれる不純物のミクロな不均一性が消失したり、添加した不純物が均一に分布するなどの極めて興味深い実験結果が報告されている¹⁰⁾。

一方、芳香族化合物の電解重合もまた電極上に導電性高分子膜が析出する固体析出反応であることから、前述した遠心場効果の利用は極めて有効であると考えられる。そこで、著者らは遠心場においてアニリン、ピロールならびにチオフェンといった典型的なモノマーの電解重合を実施した^{11,12)}。なお、電解装置としては市販の遠心加速機と電解セルを組み合わせた「遠心場電解装置」を構築し、これを用いた(図3)。

図4にはおよそ300 gの遠心場のもと電極Aあるいは電極Bを作用極とした場合におけるアニリン重合(50回電位掃引重合)時のサイクリックボルタモグラム(CV)を自然重力下である1 gのものと一緒に示した。図4のCV曲線におけるピーク電流はいずれも作用極上に析出した重合膜のレドックス応答に対応しているため、この電流値は析出量の指標とみなせる。従って、遠心場では電極Aを作用極とした場合(図4 (a))に

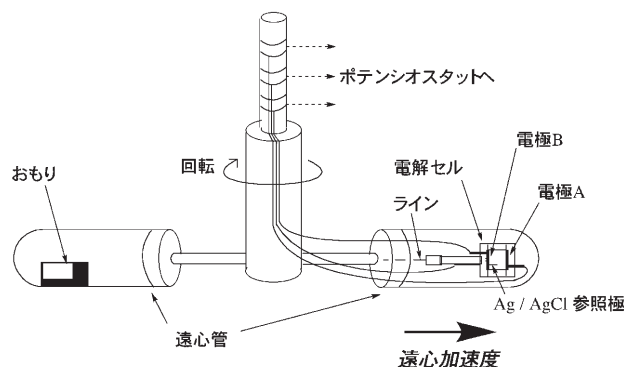


図3 遠心場電解装置。

おいて自然重力下である1 g(図4 (c))よりも重合析出が加速し、電極Bを作用極とした場合(図4 (b))には、逆に重合析出が減速したことになる。

このように電解重合におよぼす遠心場の効果は等方性を有する静水圧などとは異なり、作用電極の向きに対する依存性があることが明らかにされた。また、このような遠心場の異方的な作用効果は表面形態や密度といった膜物性においても発現することも分かった。

これら電解重合におよぼす遠心場の異方的効果は重合成長過程にあるオリゴマーの沈降によって説明できるものである。つまり、遠心力方向に逆対する電極Aでは、電解液よりも高密度であるオリゴマーが、遠心力によって電極側に捕捉されることで重合析出が促進されるが、遠心力方向に正対する電極Bでは、オリゴマーが電解液バルク側に追いやられ、重合析出が遅延したものと考えられる。

さらに、このような遠心場効果を2種類のモノマーによる共重合反応に応用することで、生成ポリマー中の各モノマー・ユニット比を制御できることも明らかにされた。つまり、例えばアニリンと*o*-アミノベンズニトリルそれぞれのモノマーを

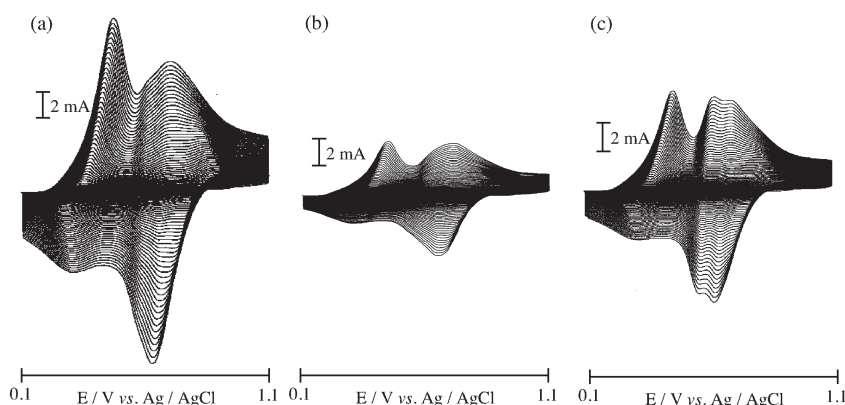


図4 アニリンモノマー電位掃引重合時のサイクリックボルタモグラム。
電解液:0.1 M アニリン / 4 M HCl水溶液。掃引回数:50回。掃引速度:100 mV s⁻¹。(a) 電極A, 315 g。(b) 電極B, 290 g。(c) 電極A, 1 g。

1:1の比で仕込んだ電解液において電極Aを作用極とし、重合を行うと遠心加速度の増加に伴い、密度の大きな α -アミノベンズニトリルのユニット比が生成重合膜中では増加し、逆に電極Bを作用極とした場合では減少した(図5)¹³⁾。このような遠心場を利用した共重合比の制御効果はピロール/チオフェン共重合系においても確認されている¹⁴⁾。

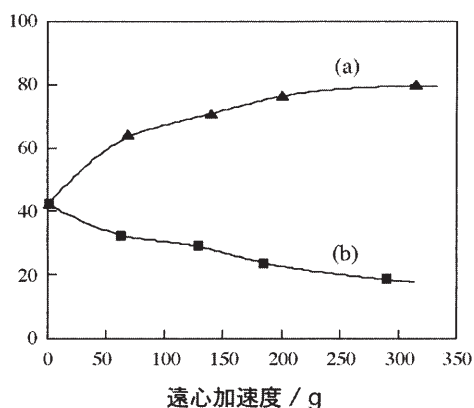


図5 共重合膜中における α -アミノベンズニトリル・ユニット比。
重合方法:定電流重合(電流密度:10 mA cm⁻², 通電量:10 C)。電解液:
0.25 M アニリン + 0.25 M α -アミノベンズニトリル / 1 M HClO₄水溶液。
(a) 電極A。 (b) 電極B。

4. イオン液体中における導電性高分子の電解合成

室温で安定な液体となる常温溶融塩(イオン液体と呼ばれる)は不揮発性・不燃性で、極性が高く多くの物質を溶解でき、しかもリサイクルが可能であることから従来の有機溶媒の代わりとなるグリーンな反応メディアとして有機・高分子合成の分野で近年特に注目されている^{15,16)}。また、イオン液体は単なる有機溶媒の代替メディアに留まらず、反応促進や生成物選択性の向上、材料物性の改善にも寄与するといった特異な効果も多数見出されている。さらにイオン液体は非常に良好な伝導性も兼備していることから電解メディアとしての使用も最近になって活発化してきている¹⁷⁻¹⁹⁾。このような事実を鑑みれば、イオン液体が導電性高分子などの電解合成メディアとしても利用可能であることが推察されるであろう。

実際これまでに、ポリアレーン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子がクロロアルミナート系イオン液体中において電解合成されている^{17,20)}。しかしながら、この種のイオン液体を構成しているアニオンは、水分に対し極めて不安定なAlCl₄⁻であり、その取り扱いにはグローブボックスを用いるなどの十分な注意が必要とされる。また、AlCl₄⁻は導電性高分子のドーパントとしての役割も担っていることから、陽極上に堆積した重合膜の導電性はその加水分解の進行にともない激減してしまう。

これに対し、著者らはTfO⁻のような安定なアニオンを有するイミダゾール系イオン液体を電解メディアに用いることで安定なポリピロール膜が円滑に電解合成(電位掃引酸化重合)できることを見出した(図6参照)²¹⁻²³⁾。さらに、その重合析出速度は従来用いられる水や有機溶媒中でのものよりも速いことも明らかとなった。

一般にピロールなどの電解重合では、重合成長過程のオリゴマーの拡散速度が遅く、電極界面近傍に滞留している方が電極上への析出にとって好都合となる。このため、重合析出速度は電解液の粘性に大きく依存し、高粘性なイオン液体中においては、その速度が増加したものと考えられるが、理由は定かではない。

また、重合終了後のイオン液体中に残存するモノマー分子は、クロロホルム抽出により容易に分離除去され、5回繰り返し利用されたイオン液体中においても重合速度の減少は見られなかった²¹⁾。このように繰り返し再生利用が可能なこともイオン液体の大きな特徴の一つといえる。

一方、SEMによるポリピロール膜の表面観察において、常用される水や有機溶媒中で得られた膜表面には、いずれも粒塊の存在が認められたが、イオン液体中におい

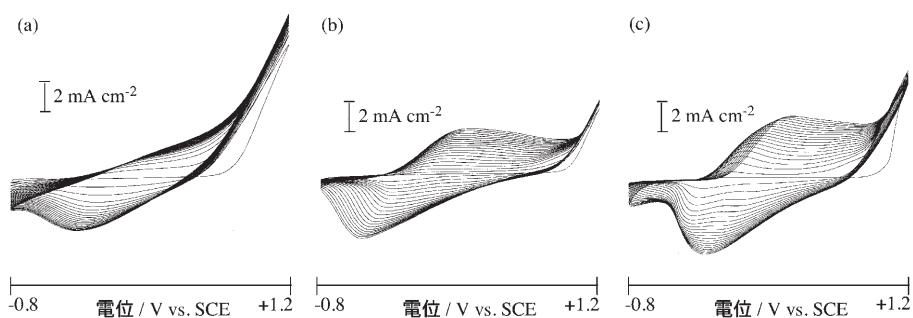


図6 種々の電解メディア中におけるピロール(0.1 M)の電位掃引重合時のサイクリックボルタモグラム。
掃引速度:100 mV s⁻¹。掃引回数:20回。電解重合メディア:(a) 0.1 M EMICF₃SO₃ / H₂O, (b) 0.1 M EMICF₃SO₃ / CH₃CN and (c) EMICF₃SO₃ (neat)。

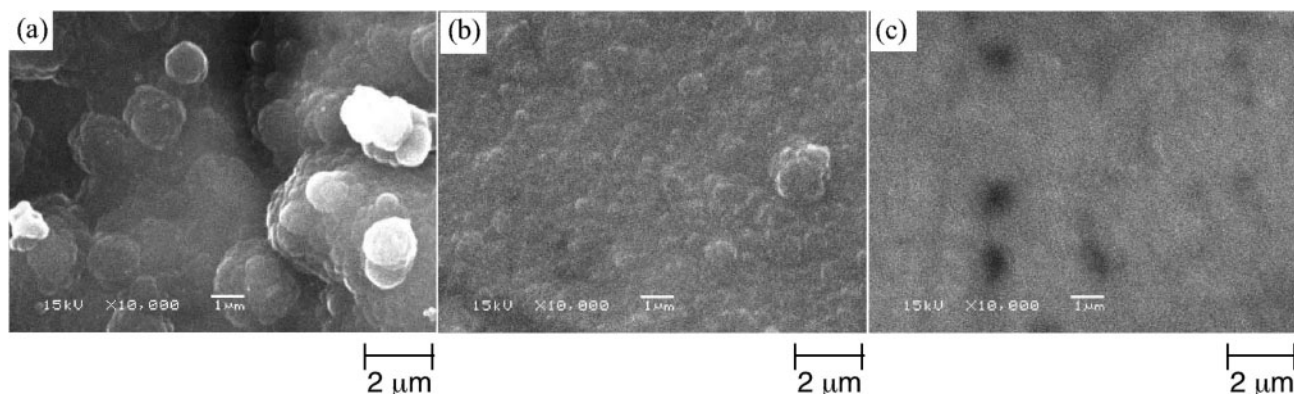


図7 種々の電解メディア中において作製されたポリピロール膜のSEM写真。
電解重合メディア:(a) 0.1 M EMICF₃SO₃ / H₂O, (b) 0.1 M EMICF₃SO₃ / CH₃CN and (c) EMICF₃SO₃ (neat).

て得られたポリピロール膜は、この倍率(10,000倍)では粒塊が見られない極めて平滑なものであることが明らかとなった(図7)²²⁾。また、イオン液体による電解重合膜の平滑化はチオフェン重合系においても観察され、その普遍性が確かめられた。平滑化のメカニズムについては現在も検討中ではあるが、前述のようにイオン液体中での重合では、電極基板上への析出核となるオリゴマーや低分子量ポリマーが電極界面近傍に滞留しているため、核形成が電極面全体にわたり進行したものと考えられる。

イオン液体中で得られたポリマーフィルムの電気化学的容量密度は常用される水や有機溶媒中で得られたものに比べ、大幅に向上することが分かった(表2)^{21,22)}。

表2 種々の電解メディア中において作製されたポリピロールおよびポリチオフェンの物性

ポリマー	メディア	粗さ指標値 ^a / -	電気化学的 容量密度 / C cm ⁻²	電気電導度 / S cm ⁻¹	ドーピング レベル / %
ポリピロール	H ₂ O	3.4	77	1.4×10^{-7}	22
ポリピロール	CH ₃ CN	0.48	190	1.1×10^{-6}	29
ポリピロール	EMICF ₃ SO ₃	0.29	250	7.2×10^{-2}	42
ポリチオフェン	CH ₃ CN	8.6	9	4.1×10^{-8}	-
ポリチオフェン	EMICF ₃ SO ₃	3.3	45	1.9×10^{-5}	-

^a 膜厚の標準偏差。

一方、イオン液体中で作成したポリマーフィルムは基板電極に対して強固に付着しており、フィルム状で剥離することが困難であったことから、4端子法による伝導度の測定は実現しなかった。このため、精密な値とは言い難いが、ポリマーフィルムを削り取ったサンプルを用いて2端子法による伝導度測定を実施したところ、その値は常用されるメディア中で作成されたものに比べ3~5桁も向上することが明らかとなった。電解重合によって形成される導電性高分子膜のドーパントは支持電解質を構成するアニ

オンが担っており、このため、イオンのみから構成されるイオン液体中ではドーパントアニオンが多量に存在することとなる。従って、このような特殊な環境が導電性高分子のドーブ過程において非常に有利に働いたものと推測される。実際、常用される溶媒系での電解重合においても支持電解質の濃度を増加させることで重合膜のドーブ率と伝導度は向上する。しかしながら、それらの値はイオン液体中で合成したものには到底及ぶことはなかった。

5. 超臨界流体中における導電性高分子の電解合成

すべての物質には臨界点が存在し、臨界温度および臨界圧力を超えると超臨界状態となる。その状態にある流体を超臨界流体と呼び、気体や液体とはかなり異なった性質を有することが知られている。例えば、超臨界流体の密度は液体の値に近く、粘度は気体とあまり変わらず、拡散係数や熱伝導率は気体と液体の中間に位置する。その結果、流体の動粘度(= 粘度/密度)は三つの流体の中では最小となる。つまり、超臨界流体は小さな温度や濃度差によって自然対流が非常に起こりやすくなる(物質や熱が移動しやすい)ので、大きな移動速度が期待できる。また、圧力や温度を少し変化することによって超臨界流体の性質を連続的かつ容易に可変できることも大きな特徴の一つといえる。このような特徴を有する超臨界流体は、分離・分析用の媒体、また最近では有機・高分子合成の反応媒体として利用されてきている²⁴⁾。超臨界流体は臨界点付近において密度、粘度あるいは溶解度などが大きく変化するので、とりわけこれを合成反応の制御に利用するケースが多く見受けられる。

一方、典型的な固-液不均一系反応である電解合成反応では、超臨界流体の有する高い拡散力は極めて魅力的なものと考えられる。有機電解反応は物質移動と電子移動の二つの直列した過程から構成されている。一般にもつくりを指向した電解合成では電気化学測定などとは大きく異なり大電流を流すことが多く、反応の律速過程は物質移動過程にある。このため、電極反応速度は対流や反応基質の拡散性などに依存することになり、超臨界流体などのような高拡散性を有する媒体中では極めて高い反応速度が期待される。

超臨界流体を電解合成の反応媒体として用いることを試みたのはSilvestriらが最初である²⁵⁾。しかしながら、ここで用いられた媒体は低極性の超臨界二酸化炭素であったため支持電解質がほとんど溶解せず、電解合成の媒体としては不適であったと報告している。この問題を解決するため、徳田らはアセトニトリルを超臨界二酸化炭素の共溶媒とすることで電解カルボキシル化反応が効率的に進行することを報告している²⁶⁾。

これに対し、著者らは温和な臨界条件(臨界温度: 25.9 °C, 臨界圧力: 4.82 MPa)を有し、しかもその誘電率が10 MPa以上の圧力下において酢酸エチルやTHFといった電解媒体にも利用されている有機溶媒と同等にまで上昇するトリフルオロメタンに注目し、これをポリピロール、ポリチオフェンの電解合成に利用した²⁷⁾。

その結果、超臨界フルオロホルム(scCHF₃)中におけるピロールおよびチオフェンの重合析出速度は、常用される水中やアセトニトリル中の場合に比べ2~10倍程度速いものであった。また、SEM観察からscCHF₃中において得られたポリピロール膜、ポリチオフェン膜は、いずれも極めて平滑なものであることもわかった(図8)。

このような重合膜の均一化の理由については前述の超音波効果と同様に考えることができる。つまり、高拡散性のscCHF₃中ではモノマーの電極界面への物質移動が促進され、結果として均一な重合膜が形成されたものと解釈される。

さらに、scCHF₃中において作製した重合膜は、アセトニトリル中で重合したものに比べ薄いものであったが、その電気化学的容量密度は10倍程度高いものであることも明らかにされた(表3)。

表3 アセトニトリル超臨界フルオロホルム中において作製されたポリピロールおよびポリチオフェンの物性

ポリマー	メディア	粗さ指標値 ^a / -	平均膜厚 / μm	電気化学的 容量密度 / C cm ⁻³
ポリピロール	CH ₃ CN	0.11	3.0	19
ポリピロール	scCHF ₃	0.03	0.4	150
ポリチオフェン	CH ₃ CN	0.12	1.4	13
ポリチオフェン	scCHF ₃	0.04	1.1	120

^a 膜厚の標準偏差。

また、高い拡散力を有する超臨界流体を多孔性基板上での電解重合のメディアに用いることで、細孔内部に至る効率的なモノマー輸送が達成され、結果として付き周りの良い重合膜が形成されることもわかった²⁸⁾。図9にはチオフェン電解重合後の多孔性グラファイトフェルト電極の内部の様子(SEM写真)を示した。これらの写真が示すように通常の液体メディア中において電解重合を行った場合には、フェルト内部のグラファイト繊維に重合膜の形成は全く見受けられなかったが、scCHF₃中で重合した場合にはフェルト内部のグラファイト繊維表面に均質なポリチオフェン膜が被覆されている様子が観察された。多孔性基板の細孔内部にまで均一で緻密な重合膜を形成することは、高性能な固体電解コンデンサや太陽電池等の製

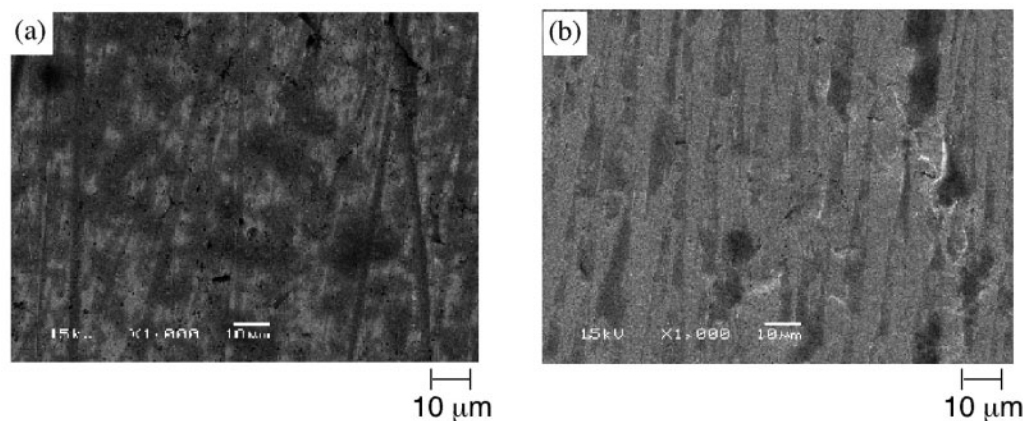


図8 超臨界フルオロホルム(scCHF₃)中において作製された(a)ポリピロール膜および(b)ポリチオフェン膜のSEM写真。
反応温度: 50 °C, 反応圧力: 15 MPa, 掃引速度: 100 mV s⁻¹, 掃引回数: 20回, 電解重合メディア: (a) 10 mM ピロール / 40 mM TBAPF₆ / scCHF₃, (b) 10 mM チオフェン / 40 mM TBAPF₆ / scCHF₃。

造上、極めて重要な要件であることから、本電解重合技術の応用展開が大いに期待される。

また、配線材料やフラットパネルディスプレイなどの電子放出源としての応用が期待されている導電性高分子ナノシリンダーの作製においても本電解重合技術は極めて有効である。導電性高分子ナノシリンダーの合成には、図10に示すようなナノ

細孔を有する鋳型を配した電極を利用するテンプレート電解重合法が用いられるが²⁹⁾、先に述べた通り、従来の液体媒体中ではナノ細孔へのモノマーの輸送が制限されるため、細孔内部への重合物の充填が困難となり、結果として低密度な重合材料となってしまふ。このため、鋳型を溶解除去してしまうとナノシリンダー自体が倒壊してしまう(図11(a))。これに対し、超臨界トリフルオロメタン中では重合析出速度がアセトニトリル中の10倍近くにもなり、しかも鋳型を溶解除去してもポリチオフェンナノシリンダーの倒壊はまったく見受けられなかった。これは超臨界流体の有する高い拡散性により、鋳型細孔内部に

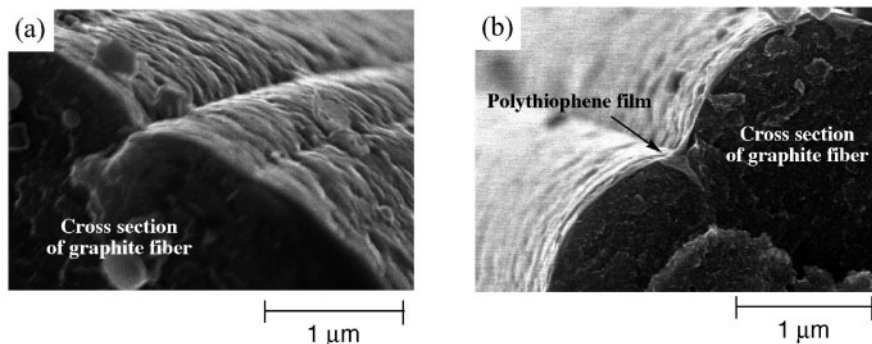


図9 チオフェン電解重合後の多孔性グラファイトフェルト電極の内部の様子(SEM写真)。
電解重合メディア:(a) 10 mM チオフェン / 50 mM TBAPF₆ / CH₃CN. (b) 10 mM チオフェン / 50 mM TBAPF₆ / scCHF₃.

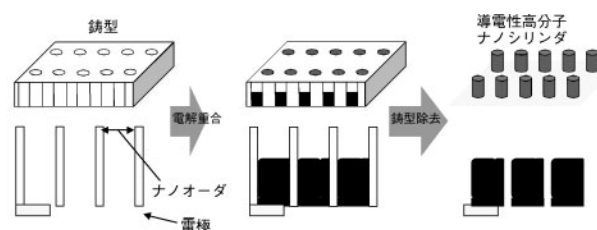


図10 テンプレート電解重合。

までモノマーが十分に供給された結果と解釈される。

このように、超臨界流体をテンプレート合成における電解媒体に用いることで、従来の媒体では困難とされていた「非常に正確なナノ転写」が可能になることが示された。

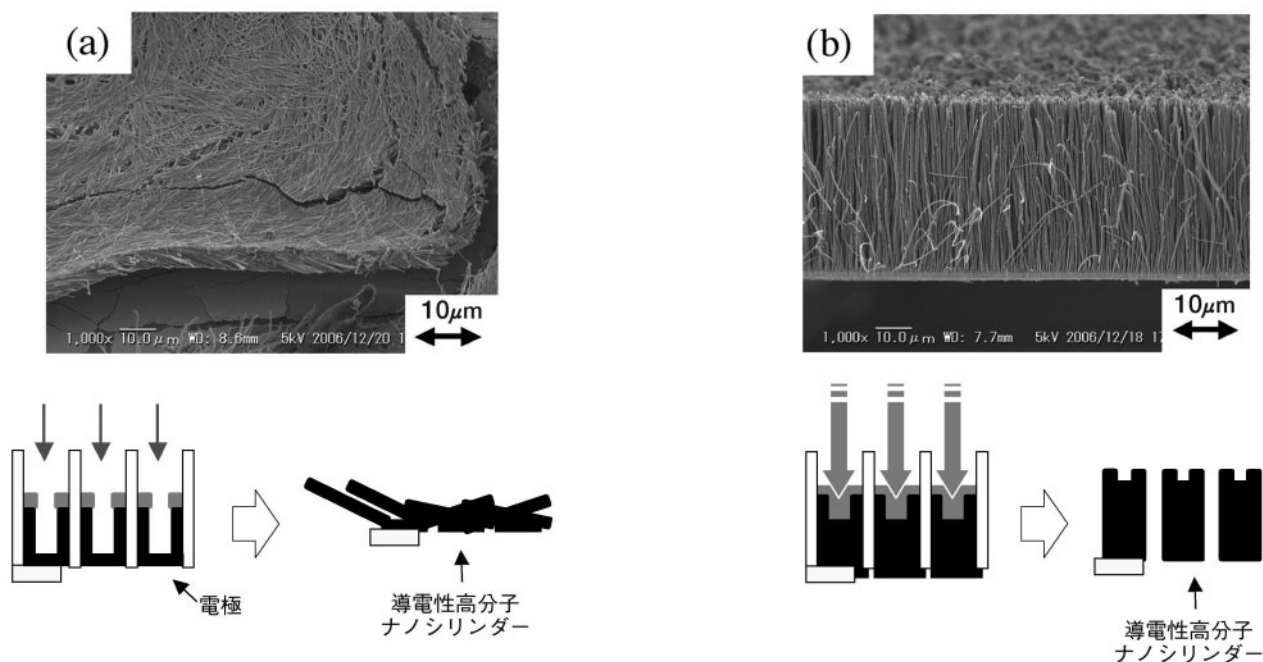


図11 鋳型除去後のポリチオフェンナノシリンダーのSEM写真。
電解重合メディア:(a) 10 mM チオフェン / 50 mM TBAPF₆ / CH₃CN. (b) 10 mM チオフェン / 50 mM TBAPF₆ / scCHF₃.

6. おわりに

本稿で紹介した4つの特殊反応場を利用する技術はいずれも原理的側面の特異性からみて、他をもって代替できない要素を多分に含んでおり、重合膜物性、さらには電解重合そのものの制御のための方法論として極めて魅力的ものと考えられる。それにもかかわらず、技術としての発達度、利用度のいずれにおいてもまだまだ未熟な点が多い。このことは、さらなる発展のための潜在力と余地が極めて大きいともいえ、今後の展開が大いに期待される。

また、超音波照射下や超臨界流体中において電解合成された緻密な導電性高分子膜は電気化学的耐久性、ドーピング/脱ドーピング特性などにおいても著しい物性改良が認められており³⁰⁾、電池やキャパシタなどの電気化学的要素部品の高容量密度化のための技術に結びつくことも期待される³¹⁾。

謝辞

本稿にまとめた研究は、文部科学省および日本学術振興会からの科学研究費補助金による支援を受けており、感謝致します。また、本研究は東京工業大学名誉教授 野中勉先生、東京工業大学教授 淵上寿雄先生のご指導のもと実施されたものである。ここに記して、謝意を表する。

参考文献

- 1) 直井勝彦, 末松俊造, 門間聰之, 跡部真人, 電気化学および工業物理化学, **70**, 894 (2002).
- 2) 吉野勝美監修, “ナノ・IT時代の分子機能材料と素子開発”, エヌ・ティー・エス (2004).
- 3) 東レリサーチセンター調査研究部門編, “導電性ポリマー技術の最新動向”, 東レリサーチセンター (1999).
- 4) T. J. Mason, “Sonochemistry”, Oxford University Press, Oxford (1999).
- 5) 千葉淳, 電気化学および工業物理化学, **67**, 930 (1999).
- 6) J. P. Lorimer, T. J. Mason, *Electrochemistry*, **67**, 924 (1999).
- 7) M. Atobe, S. Fuwa, N. Sato, T. Nonaka, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **65**, 495 (1997).
- 8) M. Atobe, T. Nonaka, *Trans. MRS-J*, **25**, 81 (2000).
- 9) M. Atobe, T. Kaburagi, T. Nonaka, *Electrochemistry*, **67**, 1114 (1999).
- 10) L. L. Regel, W. R. Wilcox (Eds), “Materials Processing in High Gravity”, Plenum Press, New York (1994).
- 11) M. Atobe, S. Hitose, T. Nonaka, *Electrochem. Commun.*, **1**, 278 (1999).
- 12) M. Atobe, A. Murotani, S. Hitose, Y. Suda, M. Sekido, T. Fuchigami, A.-N. Chowdhury, T. Nonaka, *Electrochim. Acta*, **50**, 977 (2004).
- 13) M. Atobe, M. Sekido, T. Fuchigami, T. Nonaka, *Chem. Lett.*, 166 (2003).
- 14) A. Murotani, M. Atobe, T. Fuchigami, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, D161-D166 (2005).
- 15) 大野弘幸監修, “イオン性液体”, シーエムシー出版 (2003).
- 16) 北爪智哉, *ファインケミカル*, **30** (17), 5 (2001).
- 17) 跡部真人, 淵上寿雄, イオン性液体中での有機電解反応 (II編, 第12章), 有機電解合成の新展開 (分担), シーエムシー出版, p. 229 (2004).
- 18) 淵上寿雄, 跡部真人, 高分子錯体アニュアルレビュー, 12 (2002).
- 19) 淵上寿雄, 跡部真人, イオン性液体中での有機電解反応, マテリアル インテグレーション, **16** (5), 20 (2003).
- 20) N. Koura, H. Ejiri, K. Takeishi, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 602 (1993).
- 21) K. Sekiguchi, M. Atobe, T. Fuchigami, *Electrochem. Commun.*, **4**, 881 (2002).
- 22) K. Sekiguchi, M. Atobe, T. Fuchigami, *J. Electroanal. Chem.*, **557**, 1 (2003).
- 23) 淵上寿雄, 跡部真人, 化学と工業, **57**, 605 (2004).
- 24) “超臨界流体の最新応用技術”, エヌ・ティー・エス (2004).
- 25) G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, C. Cuccis, E. Guarino, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 101 (1981).
- 26) 徳田昌生, 電気化学および工業物理化学, **67**, 993 (1999).
- 27) M. Atobe, H. Ohsuka, T. Fuchigami, *Chem. Lett.*, 618 (2004).
- 28) M. Atobe, H. Yamamoto, T. Fuchigami, 209th Electrochem. Soc. Meet., Denver, May 7-11, 2006, Abst. No. 978.
- 29) C. R. Martin, *Science*, **266**, 1961 (1994).
- 30) M. Atobe, H. Tsuji, R. Asami, T. Fuchigami, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, D10-D13 (2006).
- 31) J.-E. Park, M. Saikawa, M. Atobe, T. Fuchigami, *Chem. Commun.*, 2708-2710 (2006).