The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	STUDIES ON PREPARATIONS AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF POLYMER-COATED ELECTRODES
Author(s)	桑畑, 進
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3054424
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【89】

氏名・(本籍)	桑畑　進（くわばた　すすむ）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第　9537　号
学位授与の日付	平成3年2月28日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項
学位論文題目	STUDIES ON PREPARATIONS AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF POLYMER－COATED ELECTRODES **(高分子被覆電極の調製と電気化学特性に関する研究)**
論文審査委員	(主査) 教授 米山　宏　教授 池田　功　教授 足立　吟也 教授 野村　正勝　教授 岡原　光男　教授 永井　利一

論文内容の要旨

本論文は，高分子被覆電極の調製法とその電気化学特性に関する研究成果をまとめており，緒言，本文4章，および総括から成っている。

緒言では，本研究の背景，目的，および意義について述べている。

第1章では，低濃度のピロールと高濃度のチオフェンを溶解したアセトニトリル溶液を定電位酸化することによってピロールとチオフェンの共重合膜を調製することができ，酸化電位を変化することにより共重合膜中のピロールとチオフェンの組成比を制御できることを明らかにしている。そして共重合膜の電気化学特性は，膜中のチオフェン環の割合が多くなるにつれてポリピロールからポリチオフェンの特性へと連続的に変化することを述べている。

第2章では，種々の芳香族スルホン酸イオンあるいはカルボン酸イオンを取り込んだポリピロール膜の導電性が，取り込まれた電解質アニオンの1分子に存在するスルホン酸イオン基の数が多くなるほど，またカルボン酸イオンの塩基性が大きくなるほど低下することを見出している。そしてその挙動をポリピロールの正電荷キャリアと電解質アニオンとの相互作用の観点から考察している。またジカルボン酸モノアニオンやパラフェノールスルホン酸イオンを取り込んだポリピロール膜を水溶液に浸漬し，水溶液のpHを大きくすることによってポリピロール膜中に取り込まれた電解質アニオンがプロトン解離して塩基性が増大するために，膜の導電性が低下することを示している。

第3章では，アニリン，カチオン性酸化・還元色素であるメチレンブルー，およびカチオン交換性高分子であるナフィオンを溶解したアルコール溶液を電解酸化することによって，メチレンブルーを取り込んだポリアニリン膜を調製できることを見出しており，調製したポリアニリン膜がポリアニリンとメ

チレンブルーの両者による酸化・還元特性およびエレクトロクロミック特性を有していることを明らかにしている。

第4章では，フェロセンをブレンドしたポリスチレン被覆電極の電気化学特性について調べており，その結果ポリスチレン膜にアニオン性あるいはカチオン性界面活性剤をフェロセンと同時にブレンドすることによってフェロセンが酸化・還元反応を示し，アニオン性界面活性剤をブレンドしたときに最も活性が大きくなることを見出している。その反応の機構を，電極反応速度論から論じている。

総括では，本研究から得られた主要な知見をまとめて述べている。

論文審査の結果の要旨

高分子被覆電極は，電極に種々の機能を付与する手段として注目されている。本論文は，高分子被覆電極によって実用的な高機能電極を作製していく上で提起される，高分子層に関する種々の研究課題を解決する具体的な方策を見出すことに目的を置いて行われた研究結果をまとめたもので，その主な成果を要約すると次の通りである。

1）酸化電位が大きく異なるピロールおよびチオフェンの共重合反応を，重合浴中の両者の濃度比を調製することにより定電位酸化によって行うことができ，その際重合電位を変化させることにより膜中のピロール環とチオフェン環の組成比を制御できることを見出している。そして，共重合膜の種々の物性ならびに電気化学特性に対する膜の組成比の影響を明らかにしている。

2）ポリピロール膜の導電性が高分子中に取り込まれた電解質アニオンの1分子に存在するイオン基の数の増加，および塩基性の増大によって低下することを見出している。またその挙動に関連して，ジカルボン酸モノアニオンやパラフェノールスルホン酸イオンを取り込んだポリピロール膜を，モノアニオンがジアニオンに，あるいはフェノール基のプロトンが解離する水溶液に浸漬することによって膜の導電性が低下することを明らかにしている。

3）カチオン交換性高分子であるナフィオンのスルホン酸基の一部にカチオン性のメチレンブルーを静電的に固定し，残りのスルホン酸基をポリアニリン膜に取り込ませる電解質アニオンとして機能させることにより，メチレンブルーを取り込んだポリアニリン膜の調製ができることを見出しており，調製した膜がポリアニリンとメチレンブルーの両者による酸化・還元特性ならびにエレクトロクロミック特性を有していることを明らかにしている。

4）ポリスチレンに電荷的に中性なフェロセンとイオン性界面活性剤をブレンドし，それを電極に被覆することにより，フェロセンの酸化・還元反応を示す電極が調製できることを見出している。そしてその活性はフェロセンの酸化体であるフェリセニウムカチオンの電荷補償イオンとして機能するアニオン性界面活性剤を同時にブレンドした時に最も大きいものであり，その挙動について電極反応速度論から明らかにしている。

以上のように本論文は，高分子被覆電極の高分子層に関する有益な基礎的知見を与えるものであり，

その成果は電気化学ならびに工業物理化学の分野に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。