

| | |
|--------------|---|
| Title | 金属フタロシアニンポリマーの合成と電子機能に関する研究 |
| Author(s) | 平原, 洋和 |
| Citation | 大阪大学, 1985, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/34971 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。 |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【29】

| | | | | |
|---------|-----------------------------|----------|----------|---------|
| 氏名・(本籍) | ひら 平 | ぼる 原 | おき 洋 | かず 和 |
| 学位の種類 | 工 | 学 | 博 | 士 |
| 学位記番号 | 第 | 6 9 4 4 | 号 | |
| 学位授与の日付 | 昭和 60 年 7 月 3 日 | | | |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 5 条第 2 項該当 | | | |
| 学位論文題目 | 金属フタロシアニンポリマーの合成と電子機能に関する研究 | | | |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 塩川 二郎 | | | |
| | 教授 田中 敏夫 | 教授 岡原 光男 | 教授 竹本 喜一 | |
| | 教授 野村 正勝 | 教授 永井 利一 | | |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、大きな π 電子を有する共役平面配位子の金属錯体である金属フタロシアニン (Mt-Pc) ポリマーの合成および電子機能についての知見とその応用を目的としたもので、緒論と 8 つの章および総括からなっている。

緒論においては、Mt - Pc ポリマーの研究の現状と本研究の背景ならびに目的について記述している。

第 1 章では下地に結晶面をもたない非晶質ガラス上に蒸着された Cu-Pc の膜構造はガラス基板の温度によってきまり、190 °C 以下では α 形の結晶が成長し、それ以上では β 形が混在することを認めている。

第 2 章では、Mt-Pc 環を幹に含む一連の新しいポリイミドを合成し、それらのポリイミドの室温での直流暗導電率は $\sigma_{RT} \approx 10^{-6} \sim 10^{-12} \text{ S/cm}$ であり、低分子モデルより $10^2 \sim 10^8$ 倍高く、さらにポリイミドの幹ピリジン基を 4 級化し、イオン構造を導入すると、 σ_{RT} 値は $10 \sim 10^3$ オルダー向上することを明らかにしている。

第 3 章では、Mt-Pc を共有結合することでポリ (2-ビニルピリジン, スチレン) 共重合体 (P2VP-CO-S_t) フィルムの σ_{RT} 値は 10^{-15} から $10^{-9} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$ になり $10^6 \sim 10^9$ 倍増大することを明らかにし、また、これを種々のドーパントでドーピングすることにより、 $10^{-5} \sim 10 \text{ S/cm}$ に達し、さらに $10^3 \sim 10^5$ 倍向上することを示している。

第 4 章では Fe (III)-, Ni (II)-Pc を結合した P2VP-CO-St フィルムは、大環状共役系である Mt-Pc が導入されると不純物レベルを与え、活性化エネルギーが低下し、電界をかけるとこの

キャリアに基づく Poole-Frenkel 効果と Schottky 効果によって電子障壁は下げられる。これらの I_2 ドーピングでは多数のホールが生じ、電子伝導が行われ、さらに導電性が高められる。このような高分子反応によって得られる Mt-Pc を結合したアモルファスフィルムの高い導電性を Fritzsche のアモルファス半導体のバンドモデルを適用して説明している。

第 5 章では交流導電機構について考察をしている。導電性は低温では電子ホッピングが支配的で、Mt-Pc 結合による導電率の向上はまったく見られないのに対し、温度が高くなるにつれ自由電子による直流分の導電機構と分子運動によって支配されるようになり、Mt-Pc の結合効果が現われ、その結果、導電率は低温では温度に依存せず、周波数に依存し、高温では逆に温度に大きく依存することを認め、 I_2 ドーピング体の交流導電率は温度にも周波数にも依存しないことを明らかにしている。

第 6 章では、第 1 章の方法で白金板上に Mt-Pc を蒸着し、さらにポリマーで被覆した電極を陽極とし、30%水酸化カリウム水溶液を電解液に用いた燃料電池を試作している。これは、充電時に水が電気分解し、陽極上で発生する酸素が膜中に貯蔵され、これを消費することによって電気エネルギーを取り出す新しい二次燃料電池であることを明らかにしている。放電特性は、種々の金属中 Co(II)-Pc が最も有効で $46 \text{ A} \cdot \text{hr} / \text{Co-Pc kg}$ の放電容量を得ている。

第 7 章では、Co(II)-Pc を共有結合した P2VP-CO-St フィルムで修飾した白金電極を陽極に用いると、放電容量は $833 \text{ A} \cdot \text{h} / \text{Co-Pc kg}$ に達し、Co-Pc 蒸着電極により約 20 倍大きくなることを示している。

第 8 章では、Mt-Pc を共有結合した P2VP-CO-St 導電性フィルムにヨウ素を電解ドーピング、脱ドーピングするヨウ素二次電池を試作している。Mt-Pc-P2VP-CO-St | $\text{ZnI}_2 + \text{I}_2$ | Zn 電池の開放電圧は 1.22 V、エネルギー密度 $135 \text{ W} \cdot \text{h} / \text{kg}$ であり、いずれの電池も約 30 回充放電をくりかえしても特性に変化がないことを認めている。

総括では、本研究で得られた知見をまとめて記述している。

論文の審査結果の要旨

金属フタロシアニン (Mt-Pc) は大環状錯体で、その特異な電子状態中に存在する金属種の違いにより、導電、光電導などの電子機能や触媒機能など注目すべき機能をもつが、一方では、金属フタロシアニンおよびそのポリマーは溶解性に乏しく、精製や加工が困難であるという欠点をもっている。

本論文は、金属フタロシアニン環の周辺に種々の官能基を導入した新しい可溶性金属フタロシアニンおよび加工性のよいポリマーの合成とその応用を目的として行われたもので、次のような成果を得ている。

- 1) 各種金属フタロシアニンポリマーの新らしい合成法を明らかにしている。
- 2) 銅フタロシアニンの非晶質ガラス上への蒸着膜を作成し、その膜構造を明らかにしている。
- 3) 金属フタロシアニン環を幹に含む一連のポリイミドを合成し、これらの直流暗導電率は低分子モデ

ルより $10^2 \sim 10^8$ 倍高い値を示すことを見出している。

4) 金属フタロシアニンを共有結合したポリ(2-ビニルピリジーン-スチレン)共重合体フィルムおよびこれにヨウ素をドーピングしたフィルムの導電率が大幅に向上することを認め、鉄(III)およびニッケル(II)のフタロシアニンをモデルとして用い導電性向上の機構を解明している。

5) 高導電性の金属フタロシアニンポリマーの合成に成功したことから各種の電池への応用研究を展開し、これら金属フタロシアニンポリマーフィルムが二次電池の陽極材料として有用であることを実証するとともに、各種電子デバイスに応用できる可能性を示している。

以上のように、金属フタロシアニンポリマーの合成法を確立し、高導電性ポリマーフィルムの膜構造、ならびに導電性向上の機構を明らかにしたこと、また、これらの応用の可能性を立証したことは、錯塩および高分子化学の基礎と応用の両面に貢献するところ大である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。