



Title	導電性高分子／レドックス高分子積層膜の電気化学特性に関する研究
Author(s)	村尾, 健二
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/35797">https://hdl.handle.net/11094/35797</a>
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	村尾 健二
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 8212 号
学位授与の日付	昭和 63 年 3 月 25 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	導電性高分子／レドックス高分子積層膜の電気化学特性に関する研究 (主査) 教授 田中 敏夫
論文審査委員	教授 岡原 光男 教授 野村 正勝 教授 米山 宏 教授 永井 利一 教授 城田 靖彦

### 論文内容の要旨

本論文は、導電性高分子薄膜を電気絶縁性のレドックス高分子薄膜上に積層する手法を確率し、更にこの積層電極の電気化学特性を調べることを目的としており、白金／ルテニウム錯体高分子／ポリピロール積層電極の作製、積層過程における光学的変化、上記の積層電極に基づいた接合素子の電気特性、ポリチオフェン類を外層とする積層電極の作製及びポリ(3-メチルチオフェン)を外層とする積層電極における in site 反射スペクトルに関する研究結果をまとめたもので、序論、本論 5 章及び結論から成っている。

序論では、導電性高分子への離散的な電子準位からの電荷注入を実現することの意義と本研究の目的を述べている。

第一章では、ルテニウム錯体高分子薄膜を被覆した白金電極上でピロールを電解重合し、次いで支持電解質のみを含むアセトニトリル中で電位掃引を繰り返すことにより、白金／ルテニウム錯体高分子／ポリピロールで示される積層電極が得られること、更にこの電極を用いて離散的な電子準位によって mediate されたポリピロールの酸化還元を初めて実現している。また、この繰り返し電位掃引の過程で未知のサイクリックボルタモグラム変化を観測しており、これを初期混合している二つの高分子成分が相分離を起こして積層構造に至る過程を反映したものであるとの仮説に基づいて説明している。

第二章では、上記積層構造に至る過程で起こる表面膜の光学的変化を調べ、繰り返し電位掃引によってルテニウム錯体高分子層中及び層外に析出されたポリピロール膜の膜厚がそれぞれ 12%、65% 増加することを明らかにしている。

第三章では、積層型サイクリックボルタモグラムに至る 90% で繰り返し電位掃引を打ち切って得られ

た白金／ルテニウム錯体高分子／ポリピロール／金接合素子において、0～3 V三角波直流電圧の掃引により低抵抗on状態と高抵抗off状態が交互に現われ、電流－電圧特性が時計回りループと反時計回りループを交互に描く新規な電圧制御型負性抵抗効果を観測している。

第四章では、第一章でポリピロール積層電極を得たのと同様の方法をポリチオフェン類にも適用しうることを見出し、ポリ(3-メチルチオフェン)及びポリ(2, 2'-ビチオフェン)を外層とする積層電極を得ている。これによってポリチオフェン類のmediateされた酸化還元を初めて実現している。この結果から、本手法が更に広い範囲の電解重合性高分子にも適用しうる可能性があることを示している。

第五章では、前章で得られた白金／ルテニウム錯体高分子／ポリ(3-メチルチオフェン)積層電極において、ポリ(3-メチルチオフェン)層に内層の離散的電子準位を通じて正電荷を注入しつつ正反射スペクトルを測定し、ポリ(3-メチルチオフェン)鎖に過渡的にポラロンが生成していることを示すスペクトル変化を観測している。また、ポリチオフェン類におけるポラロンの生成とそのバイポラロンへの変化を動的条件で観測した初めての例を提示している。

最後に本研究で得られた結果を総括し、本論文の結論としている。

### 論文の審査結果の要旨

導電性高分子の研究は、その物性論的興味と共に電池や電子デバイスへの応用の可能性から最近10年間活発に研究されてきた。特に導電性高分子を他の機能性物質とともに微細構造化することは、その基礎物性研究及び応用研究の双方にとって重要なアプローチとなっている。

本論文は、ポリピロール及びポリチオフェン類を外層とし、電気絶縁性の酸化還元高分子を内層とする積層電極の作製とその電気化学特性に関する研究結果をまとめたもので、主要な成果を要約すると次の通りである。

- (1) 電解重合法によって電気絶縁性のルテニウム錯体高分子薄膜表面にポリピロールを析出する方法を見出し、これによってポリピロールのmediateされた酸化還元を初めて実現している。また、この積層構造に至る過程で未知のサイクリックボルタモグラム変化を観測しており、これを電気化学的に駆動される両高分子成分の相分離という新しい仮説によって説明している。
- (2) この積層構造に至る繰り返し電位掃引の過程で、電極表面膜の光学的性質が変化することに着目し、二つの高分子成分が電気化学的に分離する過程でポリピロールが膨潤することを定量的に明らかにしている。
- (3) 白金／ルテニウム錯体高分子／ポリピロール／金接合素子において、メモリースイッチングを伴う新規な電圧制御型負性抵抗効果を観測している。これによって、導電性高分子が電気的活性の低い物質に対して、新たな電子的機能を付与するドーパントとなりうることを示している。
- (4) ポリピロールの積層電極を得るのに用いた手法をポリチオフェン類にも適用しうることを見出し、

これによって、ポリ（3-メチルチオフェン）及びポリ（2, 2'-ビチオフェン）を外層とする積層電極を得ている。この結果は、本電気化学的手法が他の電解重合性高分子にも適用しうることを示している。

(5) ポリ（3-メチルチオフェン）を外層とする積層電極に正電荷を注入しつつ電極表面の正反射スペクトルを測定し、ポリ（3-メチルチオフェン）鎖中に過渡的にポラロンが生成することを明らかにしている。

以上のように本論文は、導電性高分子への電荷注入を、これと隣接して設けられた別の固体薄膜の離散的電子準位から行わせることを初めて可能にしており、導電性高分子材料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。