



Title	導電性高分子のガス感受性に関する研究
Author(s)	塙, 哲郎
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/36434">https://hdl.handle.net/11094/36434</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

【1】

氏名・(本籍)	塙	哲	郎
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	8640	号
学位授与の日付	平成元年	3月	24日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻		
	学位規則第5条第1項該当		
学位論文題目	導電性高分子のガス感受性に関する研究		
(主査)	教 授 米山 宏		
論文審査委員	教 授 野村 正勝	教 授 足立 吟也	教 授 城田 靖彦
	教 授 岡原 光男	教 授 永井 利一	教 授 池田 功

### 論文内容の要旨

本論文は、電解重合法により調製したポリピロール膜、ポリチオフェン膜の種々のガスに対するガス感受性と感受性発現機構について調べることにより、導電性高分子薄膜の常温作動型薄膜ガスセンサへの適用の可能性を検討した結果をまとめたものであり、序論、本文4章および結論からなっている。

序論では、本論文の目的と概要を述べている。

第一章では、ポリピロールのNO<sub>2</sub>ガス感受性について検討している。ポリピロール膜は電気化学的に還元された場合にNO<sub>2</sub>に対しガス感受性を示すことを認めており、この感受性は、ポリピロール膜の酸化状態が低くなるにつれて大きくなり、また、NO<sub>2</sub>ガスによる化学ドーピング反応によって現れることを明らかにしている。

第二章では、ポリチオフェン膜の種々のガスに対する感受性について検討している。ポリチオフェン膜は電子受容性、電子供与性のいずれのガスに対してもガス感受性を示し、電気化学的に還元した膜でガス感受性が大きくなることを見出している。また、ポリピロール膜のガス感受性との比較により、導電性高分子のガス感受性はイオン化ポテンシャルの違いにより異なる可能性を示唆している。

第三章では、5種類の電子受容性のガス(酸素、三塩化リン蒸気、亜硫酸ガス、二酸化窒素、ヨウ蒸気)に対するポリピロール膜のガス感受性について検討している。ポリピロール膜は、電気化学的に還元された場合に化学ドーピング反応により、三塩化リンや亜硫酸ガスに対してもガス感受性を示すことを認めている。そして、電子親和力の大きなガスほど化学ドーピング反応が進行しやすくそのため大きなガス感受性を示すことを明らかにしている。また、還元されたポリピロール膜がガスと接触した直後には、化学吸着速度式が成立し、そのもとでガスのイオン化を伴うドーピング反応が進行することを明らかにしている。

第四章では、ポリピロール膜の電子受容性ガスに対するガス感受性に選択性をもたせることを目的として、気相で化学ドーピングを施したポリピロール膜の他のガスに対するガス感受性を検討している。化学ドーピングを施したポリピロール膜は、化学ドーピングに用いたガスよりも電子親和力の大きいガスに対してのみガス感受性を示し、この意味でガス感受性に選択性が生じることを明らかにしている。また、ヨウ素で化学ドーピングした膜では  $\text{NO}_2$  を選択的に検知できる可能性を見出している。

結論では、本研究で得られた成果を総括している。

## 論文の審査結果の要旨

近年、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリンなどのπ共役系導電性高分子の合成と物性に関する研究が進展し、応用に対する関心が高まっている。なかでも電池の活物質や表示素子への応用がもっとも活発に研究されている。本研究は、常温作動型ガスセンサ素材への応用の可能性について知見をうるために、ポリピロールとポリチオフェンについて、種々のガスに対する感受性と感受性の発現機構について研究したものであり、主な成果は以下の通りである。

- (1) ポリピロール膜の二酸化窒素に対するガス感受性をガスとの接触による膜の抵抗変化の点から調べ、膜の酸化状態を低くするほどガス感受性が大きくなること、および、ガス感受性は二酸化窒素 ( $\text{NO}_2$ ) が  $\text{NO}_2$  としてドーピングされる結果であることを明らかにしている。
- (2) ポリチオフェン膜のガス感受性も膜の酸化状態を低くするほど大きくなるが、ポリピロールとは異なりこの膜では二酸化窒素の接触による膜の抵抗減少以外に電子供与性ガスであるアンモニアや硫化水素と接触すると抵抗が増加することを見出し、導電性高分子のイオン化ポテンシャルが抵抗変化挙動に深いかかわりを有しているとの示唆を与えている。
- (3) 還元したポリピロール膜のガス感受性を電子親和力の異なる酸素、三塩化リン蒸気、亜硫酸ガス、二酸化窒素、およびヨウ素蒸気について調べることにより、この場合のガス感受性は電子親和力の大きいガスほど大きいことを見出している。そして、ガス感受性が現れるときには、いずれもイオン化したガスの化学ドーピングが起こることを明らかにしている。また、ガスとの接触直後の膜の抵抗変化挙動について、ヨウ素を除いては化学吸着に関する Elovich 式が成立することを見出している。
- (4) 還元したポリピロール膜をガスと接触させて化学ドーピングを起こさせたのちに別のガスと接触させると、化学ドーピングに用いたガスよりも電子親和力が大きいガスと接触したときにガス感受性が現れることを明らかにしている。そして、ヨウ素であらかじめ化学ドープした膜では、二酸化窒素ガスのみを選択的に検知できる可能性のあることを見出している。

以上のように、本論文は代表的な導電性高分子であるポリピロールとポリチオフェンの種々のガスに対するガス感受性をガスの電子親和力との関係で解明したものであり、学術的にも工業的応用をはかるうえでも資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。