The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	新規ポリアニオンをドーパントとして用いた成形性を有するポリピロールおよびポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)膜の合成とその応用
Author(s)	山戸, 斉
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40923
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【 99 】

氏　　名	山　戸　　斉（やま と ひとし）
博士の専攻分野の名称	博　　士（工　　学）
学 位 記 番 号	第　13516　号
学位授与年月日	平成10年1月14日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 名	**新規ポリアニオンをドーパントとして用いた成形性を有するポリピロールおよびポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）膜の合成とその応用** Synthesis of Processable Polypyrrole and Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) Films Containing Novel Polyanions as Dopants and Their Applications
論 文 審 査 委 員	（主査） 教 授 松村 道雄 （副査） 教 授 中戸 義禮　教 授 岡田 正

論 文 内 容 の 要 旨

導電性高分子は低密度の導電性材料であるばかりでなく，電気化学的に可逆な酸化還元特性を有することや，多くの化学物質や生体物質との親和性に優れるなどの性質から，様々の分野への応用が期待されている。しかし，その一方で，従来の導電性高分子のほとんどのものは，不溶，不融で，しかも脆く，そのことが応用への障害となっていた。

導電性高分子を広い分野で利用するためには，それらの成形性，力学的特性の改善が必須条件である。本研究ではこうした要求に応えるために，力学的特性に優れ，熱可塑性を有する導電性高分子の開発を行った。また，それらの応用への可能性を探るために，いくつかの応用分野における基本特性を調べた。本論文はこれらの一連の研究をまとめたものである。

力学特性に優れた導電性高分子として，本論文で扱う中心的な材料はポリピロール (PPy) とポリ［(オキシ-1,4-フェニレン (1,1-ジメチルメチレン)-1,4-フェニレンオキシ (2-スルファトプロピレン))-co-(オキシ-1,4-フェニレン (1,1-ジメチルメチレン)-1,4-フェニレンォキシ (2-ヒドロキシプロピレン)))］(S-PHE) などの複合材料である。これらの複合林料はポリピロールの電解重合時に S-PHE などのアニオン性高分子を，カチオン性ポリピロールの対アニオンとして加えることにより，電気化学的に合成した。同様に，高い導電性を示すが，非常に脆いため，これまで自立膜が得られていなかったポリ (3，4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDT) に注目し，電解重合法により，種々のアニオン性高分子との複合体の合成を試みた。その結果，初めて柔軟で力学的特性に優れた PEDT の自立膜の合成に成功した。また，これらの材料の実用化の可能性を探るために，その機械的特性，電気的特性，電気化学的特性を明らかにするとともに，エレクトロクロミック素子，バイオセンサー等への適応性を検討した。

論文審査の結果の要旨

従来より，導電性高分子は新規機能性材料として注目されていた。しかし，それらは成形性に劣っており，そのこ

とが応用への障害となっていた。本論文では，この障害を克服するために，ポリピロールおよびポリ(3,4-エテレンジオキシチオフェン)と新規ポリアニオンとの複合材料を電気化学的方法によって合成している。この複合膜の特性は，ポリアニオンの構造や分子量に大きく依存することを明らかにするとともに，合成条件を最適化することによって電導度400 S/cm 以上，引っ張り伸び率が70%を越える，優れた導電性と力学特性を合わせ持った高分子フイルムの作製に成功している。また，電気化学的方法によるこれらの導電性高分子膜の大量合成の可能性を実証するために，回転式ドラム型電極を有する合成装置を作製し，長さ20 m 以上のポリピロールおよびポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）膜の連続合成に成功した。

導電性複合高分子膜を二次電池やエレクトロクロミック素子等に応用するために，これらの膜の電気化学的特性の詳細な評価を行っている。電気化学的な酸化還元応答速度が複合膜中のポリアニオンの構造に依存することを明らかにし，合成条件を検討することにより，速い酸化還元応答（0.5秒以下）を示す導電性高分子膜を得ている。また，膜の酸化還元に伴う紫外可視吸収スペクトルの変化を調べ，エレクトロクロミック材料としての応用性を示すとともに，スペクトル変化の機構についての検証を行った。

また，バイオセンサーへの応用の可能性を探るために，各種酵素を導電性複合膜に固定し，クレアチニンに対するセンシング機能を有する新規な電極を作製することに成功している。さらに，複合膜中へ極微小なパラジウム粒子を分散させる技術を開発し，グルコースに対して高いセンシング能を有する電極を得ることにも成功している。

以上のように，本論文は，導電性と成形性を兼ね備えた新規導電性高分子複合膜の合成条件を明らかにするとともに，その工業的な製造法の基礎技術を確立し，また，基本物性の評価を行うことにより各種用途への応用の可能性を実証したものであり，博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。