異種金属ではさまれたポリエチレン テレフタレート の自発電流

名古屋大学 沢 五 郎
 名古屋大学 西 尾 洋 二
 名古屋大学 中 村 修 平
 名古屋大学 家 田 正 之

1. ま え が き

高分子の電気伝導に関してキャリアトラップが電荷輸送過程や空間電荷の形成に重要な役割を果たすことが知られている。最近、これらトラップの性質や空間電荷についての情報を得るための一つの手段として、熱刺激電流 (TSC) を用いた多くの研究が報告されている⁽¹⁾。キャリアトラップに起因する TSC は、非平衡状態にある高分子中のキャリアを熱的に刺激したとき、それらが熱平衡状態に移る過程で流れる電流である。従って、TSC の測定に際して、まず非平衡状態を出現させるために、試料に光、電子線、放射線を照射するとか、電界を印加するなどの何らかの前処理が必要である。TSC の測定は、しばしば高分子フィルムを二つの金属電極ではさんだサンドイッチ形構造の電極を短絡して行なわれる。このようなとき、高温領域で特異な現象が観測されることを前に報告した⁽²⁾。例えば、両面に金を蒸着したポリエチレンテレフタレート (PET) を電界印加による前処理の後、短絡状態で昇温すると、いわゆる TSC が得られるが、約 100°C 付近から急激に立上る電流が観測される。

本報告は、この特異な電流の原因を明らかにするため、PET を二つの異種金属ではさんだ試料について検討したものである。その結果、この電流は本質的には試料の電界印加などの前処理とは無関係であり、電極と高分子との界面における化学反応に基づく起電力に関係していることが明らかにされた。

2. TSC の高温領域に現われる立上り電流

まず、TSC の高温領域に現われる特異な立上り電流について簡単に述べる。

第 1 図は PET フィルム (厚さ 25 μm) の両面に Au 蒸着を施した Au-PET-Au 構造の試料に、いったん窒素ふんい気中 140°C で 30 分間熱処理後、室温で 2,500 V を 1 時間印加し、短絡して約 2 時間経た後、短絡状態で 0.67 deg/min の昇温率 β で加熱して得た TSC を示す。図において電圧印加時に流れる電流の方向を TSC の正方向として示してある。曲線 1 はいわゆるエレクトレット形成後の TSC を示し、曲線 2 は曲線 1 を測定後室温で冷却し、再び昇温して得た TSC を示す。TSC の形は特に高温部で試料ごとに異なるので、第 1 図の (a) および (b) にそれらの典型的な二つの例を示した。曲線 1 では P_a , P_b および P_c の三つのピークが見られ、高温部で急しゅんに増加する電流 S が見られる。第 1 図の (a) と (b) を比較するとわかるように、三つのピークは試料ごとの違いは少ないが、急しゅんに立上る部分 S はその方向が試料ごとに異なる。更にいったん 150°C まで昇温後、室温まで冷却し再び昇温して得た曲線 2 でも、三つの

Spontaneous Current from Polyethylene Terephthalate Sandwiched between Two Different Kinds of Metals. By Goro Sawa, Member, Yoji Nishio, Associate, Shuhei Nakamura, Member & Masayuki Ieda, Member (Department of Electrical Engineering, Nagoya University).

沢 五郎: 正員, 名古屋大学工学部電気工学科助教授
 西尾洋二: 准員, 名古屋大学大学院工学研究科修士課程
 中村修平: 正員, 名古屋大学工学部電気工学科助手
 家田正之: 正員, 名古屋大学工学部電気工学科教授

1: 第1回目昇温時, 2: 第2回目昇温時, 厚さ: 25 μm , いったん熱処理後電圧印加処理: 室温 2,500 V, 1 h, $\beta=0.67$ deg/min

第1図 電圧印加処理試料の短絡時の TSC (Au-PEA-Au, PET: ルミラ S)

Fig. 1. TSC under short-circuit from the prestressed sample (Au-PET-Au, PET: Lumirror S).

ピーク P_a , P_b および P_c は通常の TSC と同様に消滅しているが, 急しゅんに立上る部分 S は依然として存在している。

第2図は Au-PET-Al 系に, 第1図と同じくいったん熱処理後, 電圧印加処理をして得た TSC である。ただし, 電圧印加処理時の電圧は Al 側が正となるように印加した。Au-PET-Al 系では立上り部分 S の電流値は Au-PET-Au 系より大きく, かつ, その電流の方向は電圧印加処理時の電圧の極性とは無関係に常に PET 内を Al から Au のほうに流れる方向であった。なお Al-PET-Al 系の実験から, ピーク P_a は

1: 第1回目昇温時, 2: 第2回目昇温時, 厚さ: 25 μm , いったん熱処理後電圧印加処理: 室温 2,500 V (Al 側: 正), 1 h, $\beta=0.67$ deg/min

第2図 電圧印加処理試料の短絡時の TSC (Au-PET-Al, PET: ルミラ T)

Fig. 2. TSC under short-circuit from the prestressed sample (Au-PET-Al, PET: Lumirror T).

電極の種類によらず再現性よく得られるが, P_b および P_c は電極に依存することがわかった。これらから, P_a は双極子の配向の脱分極によるものであり, また P_b および P_c は電荷の注入などに関係している⁽²⁾と考えられる。ここでは本論文の目的に沿って以下の議論は立上り部分 S に限ることとする。

立上り部分 S では TSC が第1回目と第2回目の昇温時ではほぼ等しく, また電圧印加処理時の電圧の極性に依存しないことは, 立上り部分 S は電圧印加処理には関係なく存在することを示唆している。第3図は特に電圧印加などの前処理を施さない Au-PET-Au 系の昇温時の短絡電流の一例を示す。これから, 立上り電流は前処理には関係なく存在するものであることがわかる。第4図は Au-PET-Au 系において2種類の PET (ルミラ T および S) を用いて, それぞれ2個の試料について得た昇温時の短絡電流 I_s を温度 T の逆数の関数として表わしたものである。Au-PET-Au 系では未処理試料の短絡電流の方向および大きさは試料ごとに異なるが, その活性化エネルギー U_a は再現性よく, 2.0 ± 0.2 eV であった。なお, 参考までにフィルム成形時の延伸による配向の影響も調べたが, 短絡電流の方向は第4図に示すようにフィルム巻取りの内外とは特に関係がないことがわかった。次に

第 3 図 未処理 PET の昇温時の短絡電流 I_s の一例 (Au-PET-Au, ルミラ T)

Fig. 3. An example of the short-circuit current during heating from non-treated sample.

{A, B: ルミラ T, {A, B, C: フィルム巻取りの内側を下部電極に接触
C, D: ルミラ S, {D: フィルム巻取りの外側を下部電極に接触
実線: 正電流, 破線: 負電流, $\beta=0.67$ deg/min

第 4 図 未処理試料の昇温時の短絡電流と温度の逆数との関係 (Au-PET-Au)

Fig. 4. Short-circuit currents during heating from non-treated samples as a function of reciprocal temperature (Au-PET-Au).

Au-PET-Al 系の未処理試料の昇温時の短絡電流を第 5 図に示す。このとき、電流は常に PET の中を Al から Au の方向に流れ、その大きさも Au-PET-Au 系に比して大きく、かつ比較的良好な再現性を示した。

以上のように、金属-PET-金属 (M -PET- M) 系に特に前もって何も処理をしなくても、それを短絡して昇温すると高温領域で自発電流が生ずることがわかっ

厚さ $25 \mu\text{m}$, $\beta=0.67$ deg/min, ルミラ T, 電流の正方向: 正電荷が PET 中を Al から Au のほうへ流れる方向

第 5 図 未処理 PET の昇温時の短絡電流 I_s (Au-PET-Al)

Fig. 5. Short-circuit current during heating from non-treated sample (Au-PET-Al).

た。また、この自発電流は電極金属に関係していることが示唆されたので、以下この電流の原因について更に詳しく調べた結果を述べる。

3. 実験方法

実験に用いた PET は厚さ $25 \mu\text{m}$ のフィルム状の東レ(株)社製のルミラ T (商品名)である。この両面に、電極として各種金属を直径 3 cm の円形状に真空蒸着した。蒸着に用いた金属は Al, Zn, Sn, Pb, Cu, Ag および Au の 7 種類である。第 1 表に、これら金属の仕事関数および水溶液中における水素電極を基準とした標準電極電位を示す。第 6 図(a)および(b)はそれぞれ短絡電流 I_s および開放電圧 V_0 の測定回路を示す。図において、上側の蒸着金属を M_1 、下側の蒸着金属を M_2 とし、混乱を避けるため電流 I_s および電圧 V_0 の正方向を図の矢印の向きとする。すなわ

Ⓐ, Ⓥ: 振動容量形電位計

第 6 図 短絡電流 I_s (a) および開放電圧 V_0 (b) の測定回路

Fig. 6. Experimental circuits for measuring the short-circuit current (a) and the open-circuit voltage (b).

第 1 表 電極金属の性質

Table 1. Properties of electrode materials.

金 属	仕事 関数* (eV)	標 準 電 極 電 位 $U_{H\oplus}$ [V]**			
		酸 性 溶 液		塩 基 性 溶 液	
		電 極 反 応	$U_{H\oplus}$	電 極 反 応	$U_{H\oplus}$
Al	3.74	$Al = Al^{3+} + 3e^-$	-1.662	$Al + 4OH^- = H_2AlO_3^- + H_2O + 3e^-$	-2.33
Zn	3.74	$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$	-0.7628	$Zn + 4OH^- = ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^-$	-1.215
Sn	4.11	$Sn = Sn^{2+} + 2e^-$	-0.136	$Sn + 3OH^- = HSnO_2^- + H_2O + 2e^-$	-0.909
Pb	4.02	$Pb = Pb^{2+} + 2e^-$	-0.126	$Pb + 2OH^- = PbO + H_2O + 2e^-$	-0.580
Cu	4.47	$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$	+0.337	$2Cu + 2OH^- = Cu_2O + H_2O + 2e^-$	-0.358
Ag	4.28	$Ag = Ag^+ + e^-$	+0.7991	$2Ag + 2OH^- = Ag_2O + H_2O + 2e^-$	+0.345
Au	4.58	$Au = Au^+ + e^-$	+1.691		

*: アグネ最新元素周期表(株)アグネ (1974) による

**: A. J. de Bethune, N. A. Swendeman Loud, "Standard Aqueous Electrode Potentials and Temperature Coefficients at 25°C", Clifford A. Hampel, Ill. (1964) による

ち、電流 I_s の正方向は PET 中を M_2 から M_1 に流れる向きとし、また電圧 V_0 の正方向は M_1 の電位が M_2 のそれより高いときとする。電圧 V_0 および電流 I_s はタケダ理研(株)製の振動容量形電位計 TR-84 M によって測定された。なお、これらの実験はすべて乾燥窒素ガスふんい気中で行なった。

4. 実験結果

7 種類の金属について、 M_1 と M_2 の組合せを 11 種類作り、各組合せの試料を室温から 150°C まで 0.67 deg/min の昇温率で加熱しながら、短絡電流 I_s を各々の組合せに対してそれぞれ 3 回ずつ測定した。その結果を 3 回のうちの 1 番目を例にとって第 7 図に示す。図において実線および破線は、それぞれ I_s が正および負の方向であることを示す。また第 2 表には 150°C での I_s の値と符号および 150°C に達した後 5 分における V_0 の値と符号を各 3 個の試料について示す。第 2 表において M_1 と M_2 は標準電極電位の順序に並べてあるが、Cu と Au, Ag と Au の組合せを除いては、 I_s と V_0 の符号は表の右上半分で常に正であり、左下半分で常に負であることがわかる。このように、一部の例外を除いて短絡電流 I_s の大きさおよびその向きは M_1 と M_2 の組合せで決まることがわかる。一方、 I_s の活性化エネルギー U_s は M_1 と M_2 の組合せにはほとんど依存せず、その値は 1.9 ± 0.2 eV である。

第 8 図は、第 7 図に示した I_s を測定した後の 150°C における開放電圧 V_0 を電圧測定開始からの時間の関数として示したものである。一部のものを除いて V_0 の時間変化は小さい。各種 M_1 -PET- M_2 系の開放電圧 V_0 を各 3 個の試料について便宜上 5 分値について示したのが第 9 図である。ここで各種金属は、標準電極電位の低いものから、上から順に並べられており、

実線：正、破線：負、 $\beta = 0.67$ deg/min第 7 図 各種 M_1 -PET- M_2 系の短絡電流Fig. 7. Short-circuit currents for various M_1 -PET- M_2 systems.

符号は上のほうに並べた金属の、下のほうに並べた金属に対する符号である。例えば、Al と Au を組合せたとき、Al は Au に対して 1.01~1.17 V 低い値であることを示す。第 9 図から Ag-PET-Au 系および Cu-PET-Au 系を除いて、いずれも標準電極電位の低いものが高いものに対して、その電位は低いことがわかる。なお、Cu-PET-Au 系では前述のように V_0 の符号に規則性はなかった。

Al-PET-Au 系の試料を最初から開放状態で室温から 150°C まで昇温率 0.67 deg/min で加熱しながら、開放電圧 V_0 を測定した結果の一例を第 10 図⁽³⁾に示す。開放電圧 V_0 は 80°C 付近から急に立上り、約

第 2 表 各種 M_1 -PET- M_2 系の 150°C における短絡電流 I_s および開放電圧 V_0 *Table 2. Short-circuit currents I_s and open-circuit voltages V_0 for various M_1 -PET- M_2 systems at 150°C.

$M_2 \backslash M_1$	Al	Zn	Sn	Pb	Cu	Ag	Au
Al							+72, +1.06
Zn				+4.6, +0.057 +13, +0.13 +11, +0.099			
Sn				+2.4, +0.061 +11, +0.11			
Pb	-54, -0.72 -66, -0.74 -70, -0.75		-9.2, -0.097		+33, +0.44 +28, +0.30 +26, +0.23	0.50, +0.53	
Cu							
Ag				-44, -0.51 -63, -0.56			
Au	-70, -1.01 -96, -1.17	-37, -0.52 -34, -0.39 -39, -0.41	-44, -0.55 -33, -0.50 -43, -0.46	-17, -0.23 -21, -0.25 -22, -0.25	-5.6, -0.051 +7.8, +0.067 +11, +0.10	+24, +0.33 +28, +0.34 +45, +0.42	

*: 各欄において左側の値は 150°C における $I_s(\times 10^{-11} \text{ A})$ を示し, 右側の値は 150°C に達して 5 分後の $V_0(\text{V})$ を示す。なお, I_s および V_0 の符号は本文中の定義による。

実線: 正, 破線: 負, 番号は第 7 図と同じ

第 8 図 各種 M_1 -PET- M_2 系の 150°C まで I_s を測定した後の時間の関数として表わした開放電圧 V_0
Fig. 8. Open-circuit voltages for various M_1 -PET- M_2 systems at as a function of time after the measurement of I_s from room temperature to 150°C by heating at a rate of 0.67 deg/min.

120°C 以上ではほぼ一定の値となる。 V_0 が急に立上り始める温度は PET のガラス転移温度に近い。第 8 図, 第 9 図の V_0 の値は第 10 図よりも少し小さいが, これは電圧測定前に短絡して電流を流したためではないかと思われる。

第 11 図は温度を階段状に変化したときの Al-PET-Au 系の短絡電流を示す。段階的に温度を上げていく

符号は上方の金属の下方の金属に対する電位の符号を示す。
各数値は第 8 図の 5 分値である。

第 9 図 各種 M_1 -PET- M_2 系の 15°C における開放電圧 $V_0(\text{V})$

Fig. 9. Open-circuit voltages at for various M_1 -PET- M_2 systems.

実験において, 温度一定の区間では I_s は時間に対して近似的にはほぼ一定であるがわずかに減衰する。これを詳細にみると, 各温度一定区間において, 短絡電流は第 12 図に示すように温度が所定の温度になってからの経過時間とともに近似的に指数関数的に減衰する。しかし, その減衰時定数 τ は第 13 図に示すよう

第 10 図 Al-PET-Au 系の開放電圧の温度特性
Fig. 10. Open-circuit voltage for Al-PET-Au system as a function of temperature.

第 11 図 階段状に温度変化したときの Al-PET-Au 系の短絡電流

Fig. 11. Short-circuit current for Al-PET-Au system during the step variation of temperature.

に、最も短い 150°C の場合でも約 3 時間半となり非常に長い。一方、温度を段階的に下降していくときには、各温度一定区間で短絡電流は時間とともに緩かに上昇し、温度を段階的に上昇していくときに得た値に近づく。また、第 11 図で温度が時間的に変化している区間では、短絡電流は温度が時間的に上昇するとき ($dT/dt > 0$) には増大し、温度が時間的に下降するとき ($dT/dt < 0$) には減少するが、短絡電流の方向は dT/dt の符号に依存しなく、常に PET 中を Al から Au へ流れる向きである。

(測定は低温から高温へ行なった)

第 12 図 Al-PET-Au 系の等温短絡電流の時間変化

Fig. 12. Time variation of isothermal short-circuit currents for Al-PET-Au system. (Measurements were made from low temperature to high temperature).

(測定は低温から高温へ行なった)

第 13 図 Al-PET-Au 系の等温短絡電流の減衰時定数の温度変化

Fig. 13. Temperature variation of decay time constants of isothermal short-circuit currents for Al-PET-Au system. (Measurements were made from low temperature to high temperature).

各種 M_1 -PET- M_2 系について第 2 表の I_s と V_o の値から求めた 150°C での V_o/I_s は $0.86 \sim 2.5 \times 10^9 \Omega$ であった。Au-PET-Au 系に外部電圧 9V を印加して求めた 150°C における試料の抵抗 R は $1.4 \times 10^9 \Omega$ であった。この値は第 2 表から求めた V_o/I_s の値とは非常に近い。このことから、 M_1 -PET- M_2 系は電気的には PET および M_1 と M_2 の組合せで決まる起電力 E と PET のみで決まる抵抗 R との直列回路で近似的に表わすことができる。起電力 E の大きさは開放電圧 V_o の大きさに等しい。第 10 図に例示したよ

うに、 V_0 は約 120°C 以上では温度による変化は小さく、ほぼ一定である。一方、 I_s の温度依存性は大きく、その活性化エネルギー U_s は M_1 と M_2 の組合せによってほとんど変化しなく $1.9 \pm 0.2 \text{ eV}$ であり、ここで使用した PET の抵抗の活性化エネルギー U_R ($\approx 2.1 \text{ eV}$) にはほぼ等しい。このことも上述のように M_1 -PET- M_2 系が E と R との直列回路で等価的に表わすことができることを支持している。

5. 考 察

以上の結果をまとめると、 M_1 -PET- M_2 系では高温領域で起電力 E が生じ、その大きさおよび方向は Cu と Au の組合せを除いて PET および M_1 と M_2 の組合せで決まり、約 120°C 以上では温度に対して一定であることがわかった。また系を短絡すると短絡電流 I_s が流れ、その向きは E によって決まり、また I_s は PET フィルムだけで決まる抵抗 R で E を除した値に近く、 I_s の活性化エネルギー U_s は抵抗の活性化エネルギー U_R にはほぼ等しいことが見いだされた。

次に、この起電力の起源について考察する。高分子フィルムを金属電極間にはさんだ M -Polymer- M 構造の試料を特別な処理を行わずに単に短絡して温度を上昇するとき、電流が流れる現象は種々報告されている。その原因として考えられるものを列挙すると第 3 表のようになる。その中で従来報告されたものは熱電性⁽⁴⁾および焦電性⁽⁵⁾に基づくものである。本実験の場合、電流の方向は Cu と Au の組合せを除いて電極金属により決まるので、この電流は熱電的原因によるものではない。高分子の焦電性にはエレクトレットの非可逆的な脱分極現象も含めた広義の焦電性と分極(特に配向した自発分極)の可逆的温度変化に基づく狭義の焦電性とが考えられている⁽⁵⁾。狭義の焦電性と

して分極されたポリビニリデンフルオライドでその可能性が報告されている。このときには、その機構から加熱時と冷却時の電流の方向は逆になると考えられ、これは本実験の場合と異なる。また特別な処理をしていない本実験の場合、エレクトレットのような脱分極に基づくものとは考え難い。ただし、一般に PET フィルムは延伸されており、延伸によって双極子が配向した PET の脱分極電流が報告されている⁽⁶⁾。しかし、この分極は 130°C まで加熱すると消滅するので、本実験で見いだされた電流の原因ではない。次に、金属と誘電体を接触させたとき金属と誘電体の仕事関数の相違に基づき、熱平衡状態では界面付近に空間電荷を生じる。この空間電荷の場所的分布は表面準位や誘電体中のトラップに依存し温度によって変化する可能性がある。この空間電荷の温度変化が二つの電極で異なれば過渡的な電流として観測されるであろう。しかしながら、この電流は現象的には狭義の焦電性による電流と類似し、加熱時と冷却時とはその方向は反転すると考えられ、本実験の場合と異なる。圧電性物質は熱的ひずみの時間的変化に基づく電流を示す可能性があり、2 次の焦電性⁽⁷⁾として知られており、この機構は第 3 表には一応挙げてあるが、ここでは関係がないと思われる。このように本実験で見いだされた起電力や短絡電流は、従来考えられていたような高分子の熱電性、焦電性や圧電性とは関係がないものと思われる。これらは、以下に述べるように電極金属と PET の界面における化学反応に基づく電池の起電力によるものと考えられる。

もし、PET がイオン伝導性であれば PET を異種の金属 (M_1, M_2) ではさみ、それらを導線 (M_0) で接続した系は第 14 図に示すように一種のガルバニ電池を形成し、起電力を発生すると考えられる⁽⁸⁾。

PET の電気伝導については多数の報告⁽⁹⁾⁻⁽¹⁸⁾がなされているが、それがイオン性が電子性かについては不明な点が多い。しかしながら、導電率の圧力依存性⁽¹³⁾、結晶化度依存性⁽¹⁰⁾や不純物による変化⁽¹³⁾などから、少なくともガラス転移点以上の高温領域で低電界領域ではイオン性伝導が支配的と考えられる。本実験はこの場合に相当し、このことは第 14 図の考え方を支持している。

M_1, M_2 : 電極金属
 M_0 : リード線金属
 P : イオン伝導性高分子

第 14 図 高分子ガルバニ電池

Fig. 14. Galvanic cell consisting of polymer.

第 3 表 高分子の自発電流の可能な機構
 Table 3. Possible mechanisms for spontaneous current in polymers.

分 類	自発電流に必要な条件	機 構
(イ) 熱電的性質 ⁽⁴⁾	温度差	熱起電力
(ロ) 焦電的性質 ⁽⁵⁾	温度の時間的変化*	配向した自発分極の温度変化……狭義** 脱分極(双極子空間電荷) } ……広義**
(ハ) 圧電的性質	ひずみの時間的変化*	ひずみの変化による分極の変化
(ニ) 電気化学的性質	金属と高分子の接触	電池反応による起電力

*: 時間的変化がなくても緩和過程によって過渡的に流れることはある。

** : この分類は文献(5)による。

第9図に示した開放電圧は Ag と Au および Cu と Au の組合せを除いて標準電極電位の順序に一致している。一般に標準電極電位の低い金属は酸化されやすく、 M_1 -PET- M_2 系では一種の酸化還元反応が生じているものと思われる。第9図で Cu と Au の組合せに方向性がないことおよび Ag と Au の組合せが例外なのは Cu, Ag および Au が水素に対してイオン化傾向が小さいことと関係があるかもしれない。これらの電池反応には電極金属がイオン化して PET に溶解するとか、PET 中のイオンが電極金属と反応するか、PET 中のプロトンが酸化されて水素ガスを発生するなどの反応が含まれていると思われる。しかし、PET 中のイオンにはプロトン⁽¹²⁾とか触媒残渣から供給されたイオン⁽¹³⁾などが考えられているが、まだ十分明らかでないこともあり、電池反応の実態は現在明白でなく検討中である。

次に同種の金属ではさんだ Au-PET-Au 系では、 I_s の大きさおよび方向は試料ごとに異なるが、その活性化エネルギーは導電率の活性化エネルギーにほぼ等しく、温度による変化の小さい起電力が発生しているものと思われる。この起電力の起源は不明であるが、蒸着時の PET の表面層の変化が関係しているかもしれない。また、発生起電力の小さい Cu と Au の組合せの I_s の方向に再現性がないのは、Au と Au の組合せにおいて発生する起電力と関連しているものと思われる。

6. む す び

ポリエチレンテレフタレート (PET) を二つの異種金属 (M_1, M_2) ではさんで導線 (M_0) を接続した M_0 - M_1 -PET- M_2 - M_0 系は、ガラス転移点以上に高温領域で一種のガルバニ電池を形成し、電池反応による起電力を発生し、この系を短絡すると電流が流れることが見いだされた。

この現象は最近盛んになった熱刺激電流の高温領域の解析にあたって注意されるべきである。また、高分子の伝導電流の測定に際し、高々数 V であるこの電池の起電力は普通印加される外部電圧に比して小さく、その大きさは問題にならないが、この電池反応は電極と高分子の界面付近の状態を変化させるので、こ

の点に注意する必要がある。現状では電池反応の詳細は不明であるが、この現象は高分子イオン伝導の物性解析の一つの手段として更に発展されることが期待される。

一方、単に高分子を金属ではさむだけで起電力が生じることは興味があり、電源を自蔵したセンサなどとしての応用の可能性を検討している。高温領域でプロトン伝導の可能性が示されているナイロン 6, ナイロン 66, ポリエチレンオキシドやイオン伝導性である可塑性塩化ビニルなどでも PET と同様の結果が得られ⁽¹¹⁾、現在室温でも最大 10^{-9} A/cm² 程度の短絡電流が見いだされている。これらについては別に報告する予定である。

最後に、有益なご教示をいただいた本学応用化学科山本治助教授ならびに試料をご提供いただいた東レ(株)名古屋、滋賀事業場の諸氏に感謝します。なお、本研究の一部は文部省科研費の援助によって行なわれた。

(昭和50年4月10日受付, 同50年10月28日再受付)

文 献

- (1) 例えば、日野・山下: 電気学会論文誌 95-A, 79 (昭 50)
- (2) 西尾・中村・沢・家田: 昭 49 電気四学会東海支部連合大 81
- (3) M. Ieda, G. Sawa, S. Nakamura & Y. Nishio: J. Appl. Phys. 46, 2796 (1975)
- (4) J.H. Ranicar & R.J. Fleming: J. Polymer Sci. 10, 1979 (1972)
- (5) 村山: 高分子学会静電気分科会講座講演要旨集 p. 43 (昭 50-3)
- (6) E. Sacher: J. Macromol. Sci.-Phys. B (4), 2, 449 (1970)
- (7) 山香: 応用物理 43, 153 (昭 49-2)
- (8) 玉虫: 電気化学 (昭 42) 東京化学同人
- (9) Y. Inuishi & D. A. Power: J. Appl. Phys. 28, 1017 (1957)
- (10) L.E. Amborski: J. Polymer Sci. 62, 331 (1962)
- (11) S. Saito, H. Sasabe, T. Nakajima & K. Yoda: *ibid.* A-2, 6, 1297 (1966)
- (12) E. Sacher: J. Macromol. Sci. B (4), 2, 441 (1970)
- (13) H. Sasabe, K. Sawamura, S. Saito & K. Yoda: Polymer J. 2 (4), 518 (1971)
- (14) G. Lengyel: J. Appl. Phys. 37, 807 (1966)
- (15) A.C. Lilly, Jr. & J.R. McDowell: *ibid.* 39, 141 (1968)
- (16) E.H. Martin & J. Hirsh: Solid State Commun. 7, 783 (1969)
- (17) D.M. Taylor & T.J. Lewis: J. Phys. D 4, 1346 (1971)
- (18) F.S. Smith & C. Scott: Brit. J. Appl. Phys. 17, 1149 (1966)
- (19) 沢・西尾・中村・家田: 高分子学会電気物性研究会資料 (昭 50-3)