ゾル-ゲル法を用いたポリピロール-シリカガラス複合膜の 作製とその電気化学的性質

正員 小野田 光 宣 (姫路工大)
正員 松 田 哲 郎 (姫路工大)
正員 中 山 博 史 (姫路工大)

Preparation of Polypyrrole-Silica Glass Composite Films Using Sol-Gel Process and its Electrochemical Properties

Mitsuyoshi Onoda, Member, Tetsuro Matsuda, Member, Hiroshi Nakayama, Member (Himeji Institute of Technology)

Polypyrrole (PPy)-silica glass composite films were prepared by carrying out the electrochemical polymerization of PPy simultaneously with the synthesis of silica glass by using the sol-gel processing and its electrochemical doping properties have been investigated by cyclic voltammetry. These films could be electrochemically easily doped and the undoped and doped states were yellow and blue in color, respectively. The redox process of PPy-silica glass has been gradually activated by repeating the electrochemical doping-undoping cycles. It was found that dopant anions in the PPy-silica glass composite film could be exchanged relatively easily with electrolyte anions in acetonitrile solution by potential sweeping. However, dopant anions in the PPy film could not be easily exchanged in acetonitrile solution. Finally, application of this new type of PPy-silica glass composite film to the ionic sensor which responds to specific ions has also been proposed.

キーワード：電気化学的重合法，ゾル-ゲル法，ポリピロール-シリカガラス複合膜，学習効果，イオンセンサ

1. ま え が き

最近、 π 共役電子構造を有する導電性高分子の合成、物性、応用に関する研究が目覚ましい勢いで進展している。導電性高分子にアクセプタ（電子受容性化合物）あるいはドナー（電子供与性化合物）をドーピングすると、導電率は絶縁体領域から半導体、金属領域まで広範囲に制御でき、これに伴って光学的、磁氣的、熱的性質なども激変し、非常に興味深い特性を示すことから極めて注目されている。更に、ドーパントの出し入れによってこれらの性質を可逆的に変化させることも可能で、この得意な性質を利用した種々の新しい機能応用が提案されている⁽¹⁾。導電性高分子を機能応用する場合、優れた電氣的・光学的・機械的性質などを有していると同時に、周囲環境に対して安定でしかも加工性を備えていることが肝要である。これまで数多くの導電性高分子が合成されているが、図1に示す分子構造のポリピロール (PPy) はドーピング状態が最も安定で、比較的高い導電率を有し、環境安定性に優れていることから非常に注目されている導電性高分子材料の一つであり、電気化学的重合法、触媒を用いる化学重合法など色々な作製法が提案されている⁽²⁾。

一般に PPy など、ほとんどの導電性高分子は主鎖骨格が剛直で柔軟性に乏しく、しかも強い分子鎖間相互作用を有する場合が多いので、ポリ (3-アルキルチオフェン) など一部のものを除き、溶解性、熔融性に乏しく加工面では大きな制約があった⁽³⁾。しかし、導電性高分子の加工性、機械的性質、環境安定性などを改善する方法の一つとして、絶縁性高分子-導電性高分子複合体を作製することが提案されており、PPy 複合膜は安定性、柔軟性などの点で優れた性質を有するため非常に興味をもたれている⁽⁴⁾。

一方、酸化物を合成する新しい手法としてゾル-ゲル法が提案されている。この手法は、金属アルコキシドの加水分解とこれに引き続く重縮合により、ガラス、セラミックスなどの金属酸化物を作製する方法である⁽⁵⁾。ゾル-ゲル法は低温で反応が進行すること、出発物質が有機物であることなどの特徴があり、有機高分子と組み合わせて反応を行うことで、新しいタイプの有機-無機複合体を作製できる⁽⁶⁾。

著者らは、このような観点からゾル-ゲル法によるシリカガラスの合成と併行してピロールの電気化学的重合を行ったところ、比較的容易に導電性の PPy-シリカガラス複合膜を作製できることを報告した⁽⁷⁾。

図 1 ポリピロール (PPy) の分子構造
Fig. 1. Molecular structure of polypyrrole (PPy).

本論文では、PPy-シリカガラス複合膜の電気化学的性質を調べた結果、ドーピング-脱ドーピング過程を繰り返すことにより酸化-還元反応は徐々に活性化され、一種の学習効果としての側面を有していることが明らかになったので報告する。更に、PPy-シリカガラス複合膜で観測された学習効果を利用したイオンセンサが原理的に可能であることも提案する。

2. 試料および実験方法

電気化学的重合に用いたピロールモノマは真空蒸留した後、遮光した窒素雰囲気下に保存した。電解質はテトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロライド (Bu_4NCl)、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムテトラフルオロボレート (Bu_4NBF_4)、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェート (Bu_4NPF_6)、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムパークロレート (Bu_4NClO_4) およびテトラ-*n*-ブチルアンモニウム *p*-トルエンスルホン酸 ($\text{Bu}_4\text{Np-TS}$) で、再結晶した後、十分乾燥して使用した。PPy-シリカガラス複合膜は、〈3・1〉節で述べるようにゾル-ゲル法を用いたシリカガラスの合成と併行して PPy の電気化学的重合を行うことにより作製した。また、PPy-シリカガラス複合膜のドーピング効果を PPy 膜と比較するため、PPy 膜も電気化学的重合法により作製した。

サイクリックボルタンメトリーの実験は任意関数発生器 (北斗電工, HB-105) を装着したポテンシオスタット (北斗電工, HA-303) を使用し、インジウム-スズ酸化物 (ITO) をコートしたガラス基板上に作製した PPy-シリカガラス複合膜を作用極、白金 (Pt) を対向電極、そして銀 (Ag) を参照電極とした三電極電気化学セルを用い、窒素雰囲気下で行った。電位の走引速度は 15 mV/s とし、アセトニトリル溶液に種々の電解質を 0.25 mol/l の濃度に調整した電解液を用いた。

ドーピングに伴う光学吸収スペクトルの変化はスペクトロメータ (Hitachi, U-3410) を用いて測定した。また、導電率の測定は直流四端子法により行い、X 線マイクロアナライザ (日本電子, TN-442 J) を用いて試料の表面観察および元素分析を行った。

3. 実験結果および検討

〈3・1〉 PPy-シリカガラス複合膜の作製 電気化学的重合はクーロンメータを装備したポテンシオスタットを用い、ITO をコートしたガラス基板を作用極、対向電極

図 2 PPy 膜および PPy-シリカガラス複合膜の SEM 写真
Fig. 2. SEM photos of PPy film and PPy-silica composite film.

に Pt そして Ag を参照電極とした三電極電気化学セル中で実施した。PPy 膜を作製するための重合液は溶媒に水を用いピロール (1 mol/l)、*p*-トルエンスルホン酸ナトリウム (*p*-TSNa, 1 mol/l) を溶解したもので、PPy-シリカガラス複合膜を作製する重合液には、更にテトラエトキシシラン [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 8 g]、35% 塩酸 (0.2 g)、エタノール (10 ml) およびシリカガラスのひび割れ防止用に N, N-ジメチルホルムアミド (2 ml) を溶解した。重合は 2.3 V (対 Ag/Ag^+) の一定電圧を作用極に印加し、所定の電荷量を電極間に通過させ、面積 3 cm^2 の ITO 基板上に厚さ $1 \mu\text{m}$ の PPy 膜および複合膜を作製した。作製した試料を水およびアセトニトリルで十分洗浄した後、 150°C 、 10^{-4} Torr 程度の真空中で約 10 時間熱処理して、目的とする PPy-シリカガラス複合膜および PPy 膜を得た。これら試料には、重合時に用いた電解質の *p*-トルエンスルホン酸イオン (p-TS^-) が取り込まれており、青色を呈していた。

作製した PPy-シリカガラス複合膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を図 2 に示す。同図には比較のため PPy 膜表面の SEM 写真も示している。PPy 膜表面には細かい筋目の縮みよった多くのしわが認められる。このようなしわ状の紋様は電気化学的に重合して得た多くの導電性高分子でしばしが認められ、重合時に取り込んだドーパントや溶媒分子の出入りが関与しているものと考えられる⁽⁸⁾。

一方、複合膜表面には PPy 膜で見られたしわ状の紋様は観測されず、微小な突起が数多く認められ、比較的滑らかな表面を有している。複合膜作製に用いた $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の加水分解によって形成されたシラノール $\text{Si}(\text{OH})_4$ は、弱酸性を示し、極性が大きく、反応性に極めて富んでいるため、様々な分子を吸着したり、結合することが知られている⁽⁹⁾。従って、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ にピロールが吸着しながら重合が進行していると考えられ、表面モルホロジーが PPy 膜と大きく異なっているものと推察される。

PPy 膜および PPy-シリカガラス複合膜の元素分析を、X 線マイクロアナライザを用いて行った結果をそれぞれ図 3(a), (b) に示す。PPy 膜のスペクトルにはドーパント (p-TS^-) の存在を示す S のピークが約 2.31 keV 付近

図3 PPy膜およびPPy-シリカガラス複合膜のX線マイクロアナライザスペクトル
Fig. 3. X-ray microanalyzer spectra of PPy film (a) and PPy-silica glass composite film (b).

に認められる。一方、(b)図に示す複合膜のスペクトルにはPPy膜と同様に約2.31 keV付近にp-TS⁻によるSのピークが認められる以外に、約1.74 keV付近にシリカガラスの存在を示唆するSiのピークが明瞭に現れ、PPy-シリカガラス複合膜が形成されていると考えられる。電気化学的重合法によるPPy-シリカガラス複合膜の形成過程には、次の(1)式および(2)式に示す二つの反応が同時に起こっていると考えられ、Si(OH)₄に吸着したピロールが電気化学的に重合し、Si(OH)₄のゾル-ゲル過程が徐々に進行すると思われる。

〈3・2〉 PPy-シリカガラス複合膜のドーピング特性

導電性高分子において最も特徴的な性質はドーピング効果である。図4(a)、(b)は0.25 mol/lのBu₄NBF₄を溶解したアセトニトリル溶液を用いて観測したPPy膜およびPPy-シリカガラス複合膜のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。PPy膜、複合膜とも可逆な酸化-還

図4 PPy膜およびPPy-シリカガラス複合膜のサイクリックボルタモグラム
Fig. 4. Cyclic voltammograms of PPy film (a) and PPy-silica glass composite film (b).

元反応(レドックス反応)が観測され、BF₄⁻アニオンのドーピングしきい値はどちらも約-0.7 V(対Ag/Ag⁺)付近にあり、ドーピング状態で青色、脱ドーピング状態で黄色を呈した。また、クーロン効率も90%以上を示し、電気化学的可逆性が高いことを示唆している。しかし、PPy-シリカガラス複合膜のCVはPPy膜のそれとは大きく異なっている。すなわち、(a)図に示すようにPPy膜のCVは酸化波の電流ピークが約-0.2 V(対Ag/Ag⁺)に認められ、約-0.3 V(対Ag/Ag⁺)付近には還元波のピークが現れ、レドックス反応を数回繰り返した後、飽和している。一方、PPy-シリカガラス複合膜のCVは比較的にブロードで、酸化波が約0.1 V(対Ag/Ag⁺)付近に認められ、還元波のピークは0 V(対Ag/Ag⁺)付近に観測される。更に、レドックス反応を繰り返すにつれて電流値は全体的に徐々に大きくなり、やがて飽和する。

このようにPPy-シリカガラス複合膜では、電気化学的なドーピング-脱ドーピング過程を繰り返すことで電流が徐々に活性化される特異な現象が観測される。

図5は図4の実験終了後観測したPPy膜およびPPy-シリカガラス複合膜の導電率の温度依存性を示す。導電率の活性化エネルギーはPPy膜および複合膜とも約0.01 eV程度で、熱活性型の伝導を示す。また、PPy膜の導電率は複合膜のそれに比べて約2桁大きい値を示している。これは図4に示すCV特性から明らかのように、PPy膜の酸化-還元電流は複合膜のそれに比べて全体的に大きいことから、レドックス反応の過程で取り込まれた電解質アニオン(BF₄⁻)の量が異なっていることに起因していると考えられる。

一般に導電性高分子の電導率を支配する要因としては、キャリア濃度、キャリア移動度のみならず、それらの移動過程を明らかにすることが重要である。キャリアの移動過程は分子鎖内伝導、分子鎖間伝導、粒子間あるいはフィブリル間伝導の影響を受ける。本実験では、ドーピング状態のPPy膜および複合膜とも熱活性型伝導を示すことから、PPyの構造欠陥や分子鎖間伝導、あるいは粒子間伝導が

キャリアの輸送を支配していると考えられる。

図6は0.25 mol/lの Bu_4NBF_4 を溶解したアセトニトリル溶液中でレドックス反応を多数回繰り返した後、種々の電位を印加して観測したPPy-シリカガラス複合膜の吸収スペクトルの変化を示す。複合膜に -0.9 V (対 Ag/Ag^+)を印加した場合、黄色を呈し中性状態で1約3.2 eV付近に帯間吸収によると考えられるピークが認められ、吸収端から禁止帯幅は約2.7 eVと評価され、PPy膜のそれと一致している。ドーピング電位が高くなるにつれて帯間吸収は抑制され、新たに低エネルギー側に二つのピークが認められる。このようなスペクトル変化は BF_4^- が複合膜にドーピングされることにより、ポーラロン、バイポーラロンが形成されていることを示し、禁止帯内準位は約1.0および2.3 eVと求まる。

上述したようにPPy膜と同様、PPy-シリカガラス複合膜でも電気化学的なドーピングが可能で、可逆な色変化が観測される。しかし、PPy-シリカガラス複合膜のレドックス反応には、PPy膜では認められない特異な活性化現象が観測された。PPy膜のレドックス反応は重合時に取り込まれたドーパントや電解質の種類に依存するが、電解質アニオンの大きさには関係しないことが報告されている⁽¹⁰⁾。本実験では、重合時にPPy-シリカガラス複合膜に取り込まれた p-TS^- が電気化学的なドーブ脱ドーブ過程で BF_4^- アニオンと徐々に交換されていることが考えられる。

図6は0.25 mol/lの Bu_4NBF_4 を溶解したアセトニトリル溶液中でレドックス反応を多数回繰り返した後、種々の電位を印加して観測したPPy-シリカガラス複合膜の吸収スペクトルの変化を示す。複合膜に -0.9 V (対 Ag/Ag^+)を印加した場合、黄色を呈し中性状態で1約3.2 eV付近に帯間吸収によると考えられるピークが認められ、吸収端から禁止帯幅は約2.7 eVと評価され、PPy膜のそれと一致している。ドーピング電位が高くなるにつれて帯間吸収は抑制され、新たに低エネルギー側に二つのピークが認められる。このようなスペクトル変化は BF_4^- が複合膜にドーピングされることにより、ポーラロン、バイポーラロンが形成されていることを示し、禁止帯内準位は約1.0および2.3 eVと求まる。

〈3・3〉 種々の電解液中におけるPPy-シリカガラス複合膜の電気化学的挙動

〈3・2〉節で述べたように、PPy-シリカガラス複合膜はレドックス反応を繰り返すことにより徐々に活性化され、電流値は徐々に大きくなり、やがて飽和する。この現象には重合時に取り込まれたドーパントイオンの大きさとドーピングに用いた電解質アニオンの大きさの違いが大きく関与していると推論される。この様相を更に明確にするため、電解質アニオンのイオン半径の異なる種々の電解質を溶解した電解液を用いて複合膜の電気化学的挙動を調べた。使用した電解質アニオン p-TS^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- および Cl^- のイオン半径は、それぞれ9.8, 6.2, 5.9, 5.3, 3.3 Åである。

本実験では、〈3・1〉節で述べた重合液の電解質を、 Bu_4NBF_4 (1 mol/l) に換えて作製したPPy-シリカガラス複合膜を用いた。作製した複合膜のドーピング特性、表面観察などの基礎物性は、重合時に用いた電解質に関係なく〈3・2〉節で述べた特性と同様であった。

図7は種々の電解質を含むアセトニトリル溶液中で観測したPPy-シリカガラス複合膜のCVを示す。電解質アニオンの種類に関係なく、酸化-還元電流は電位走引を繰り返すことにより全体的に徐々に増加している。しかし、酸

図5 PPy膜およびPPy-シリカガラス複合膜の導電率の温度依存性

Fig. 5. Temperature dependence of electrical conductivity in PPy film and PPy-silica glass composite film.

図6 ドーピングによるPPy-シリカガラス複合膜の吸収スペクトルの変化

Fig. 6. Optical absorption spectral change of PPy-silica glass composite film.

図7 種々の電解質を溶解したアセトニトリル溶液中で観測したPPy-シリカガラス複合膜のサイクリックボルタモグラム

Fig. 7. Cyclic voltammograms of PPy-silica glass composite film in acetonitrile solutions containing various electrolytes.

化-還元電流が飽和するまでのレドックス反応の繰返し回数は、電解質アニオンの大きさが大きくなるにつれて少なくなっている。従って、電解質アニオンの大きさが活性化現象を引き起こすのに重要な役割をしていると考えられる。このような電気化学的挙動は PPy-シリカガラス複合膜の特徴であり、PPy 膜では観測されなかった。

CV が飽和するのに要するレドックス反応の繰返し回数と δ_r [ドーパント (BF_4^-) のイオン半径から電解質アニオンのイオン半径を引いた値] の関係を図 8 に示す。PPy 膜では、 δ_r に関係なくレドックス反応は数回で飽和するが、PPy-シリカガラス複合膜の CV が飽和するまでの回数は δ_r に大きく依存し、 δ_r が大きくなるにつれて急激に増加している。

このような実験から、PPy-シリカガラス複合膜のレドックス反応過程で電解質アニオンの移動が起こり、酸化-還元電流は電解質アニオンの拡散係数に比例することが考えられ、この拡散係数は電解質アニオンの大きさに依存し、複合膜の PPy 層の浸透膨潤圧に比例すると思われる。このような観点から、PPy-シリカガラス複合膜の脱ドーピングの速度を電位ステップクロノアンペロメトリー法により調べた。すなわち、所定の電位でドーピング後、電位をステップ状に変化させて脱ドーピングしたとき流れる電流 i は、経過時間の $-1/2$ 乗にほぼ比例した。このことは、複合膜の脱ドーピングが拡散過程に律速され、次式のコットレルの式が適用できることを示唆している⁽¹¹⁾。

$$i = \pi^{-1/2} S C F D^{1/2} t^{-1/2} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 S , C , F , D および t はそれぞれ電極面積 (cm^2)、電解質アニオンのドーピング量 (mol/l)、ファラデー定数 ($9.6485 \times 10^4 \text{ C/mol}$)、電解質アニオンの見掛けの拡散係数 (cm^2/s) および経過時間 (s) である。従って、 $i-t^{-1/2}$ プロットの傾きから拡散係数を決定することが可能である。

図 9 に種々の電解質を含む電解液を用いて評価した PPy-シリカガラス複合膜の拡散係数と、酸化-還元反応の繰返し回数の関係を示す。拡散係数は繰返し回数の増加とともに徐々に増加し、電解質アニオンの大きさが小さいほど拡散係数は大きく、一定値を示すのに要する繰返し回数も多くなっている。なお、PPy 膜の拡散係数は電解質の大きさ、繰返し回数に関係なく約 $2 \sim 4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ と評価された。また、PPy-シリカガラス複合膜の拡散係数が PPy 膜のそれより約 $2 \sim 3$ 桁小さいのは、複合膜はシリカガラスと PPy とが結合したネットワークを形成していると考えられるため、レドックス過程で電解質アニオンが結合点で散乱されるためと思われる。

PPy-シリカガラス複合膜で観測された特異な電気化学的挙動の起源については、明確には決定できないが、著者らは現時点での次のように推測している。レドックス反応を行う過程で、重合時に取り込まれたドーパント (BF_4^-) が重要な働きをする。しかし、電解液に含まれている電解質アニオンが電位走引を繰り返すことでレドックス反応に

図 8 PPy-シリカガラス複合膜におけるレドックス反応の繰返し回数と δ_r の関係

Fig. 8. Relation between the number of cycles of the redox process and δ_r in PPy-silica glass composite film.

図 9 PPy-シリカガラス複合膜における拡散係数とレドックス反応の繰返し回数の関係

Fig. 9. Relation between the diffusion coefficient and the number of cycles of the redox process in PPy-silica glass composite film.

徐々に関与すると考えられる。更に、複合膜に取り込まれている BF_4^- が占有している空間と電解質アニオンの大きさが拡散係数に直接影響を及ぼすことが期待される。すなわち、図 8 に示した活性化現象は、複合膜に取り込まれている不活性なドーパント (BF_4^-) が電位走引を繰り返すにつれて電解液中の活性な電解質アニオンと徐々に交換されるために観測されると結論される。

このようなレドックス反応により複合膜の表面モルフォロジーは著しく変化する。図 10 は種々の電解液中でレドックス反応を繰り返した後、PPy 膜および PPy-シリカガラス複合膜表面を観察した SEM 写真を示す。PPy 膜表面は電解質アニオンの種類に関係なく、多くのしわが観測され、図 2 に示した PPy 膜作製直後の表面状態と同様である。しかし、〈3・1〉節で述べたように、複合膜表面は作製直後、微小な突起が数多く認められ、比較的滑らかな表面を有していたが、レドックス反応を繰り返すことにより表面の突起は明りょうとなり、イオン半径の大きな電解質アニオンを用いるほど大きくなっている。複合膜で酸化-還元反応を繰り返すことにより、表面モルフォロジーに大きな変化が認められるのは、電解質アニオンの交換過程に起因しているものと考えられる。

図 10 レドックス反応を繰り返した後の PPy 膜および PPy-シリカガラス複合膜の SEM 写真
Fig. 10 SEM photos of PPy film and PPy-silica composite film after repeating of the redox process.

このような活性化現象が PPy 膜で観測されないのは、恐らくアセトニトリルを溶媒とした電解液中では、レドックス反応の過程で溶媒分子も取り込んで PPy 膜は収縮しており、電解質アニオンの交換が起こりにくくなっていると考えられる。一方、複合膜ではシリカガラスと PPy のネットワークを形成しているため、PPy の収縮が抑制されていることが期待される。

ここで述べたレドックス反応の繰返しに伴う拡散係数の増大は一種の学習効果と考えられ、電気化学的 FET などの機能応用が期待される⁽¹²⁾。

〈3・4〉 PPy-シリカガラス複合膜の機能応用 既に、導電性高分子を用いた二次電池やコンデンサが実用化され、導電性高分子を電子素子へ機能応用する研究が広く行われている。本実験で明らかになった PPy-シリカガラス複合膜の電気化学的性質はある種の学習効果と解釈され、酸化-還元電流が飽和するまでの回数は電解質アニオンの大きさに依存するので、原理的にはイオンセンサへの応用が可能である。このような観点から、イオン半径の異なる 3 種類の電解質 (Bu_4NCl , Bu_4NPF_6 , Bu_4NClO_4) をアセトニトリルに溶解した電解液中で、重合時に BF_4^- をドーパントとして取り込んでいる PPy-シリカガラス複合膜を用いて電気化学的挙動を調べた。

図 11 は電解質全体の濃度を 0.25 mol/l とし、 Bu_4NPF_6

図 11 3 種類の電解質を溶解したアセトニトリル溶液中で観測した PPy-シリカガラス複合膜のサイクリックボルタモグラム

Fig. 11. Cyclic voltammograms of PPy-silica glass composite film in an acetonitrile solution containing three kinds of electrolyte.

図 12 PPy-シリカガラス複合膜におけるレドックス反応の繰返し回数と Bu_4NCl 濃度の関係

Fig. 12. Relation between the number of cycles of the redox process and the concentration of Bu_4NCl in PPy-silica glass composite film.

の濃度を 0.1 mol/l に固定して、 Bu_4NCl および Bu_4NClO_4 のモル比を変えて観測した複合膜の CV を示す。同図から明らかなように、電解質の組成比によりレドックス反応が飽和するまでの繰返し回数が異なっており、 Bu_4NCl の濃度が減少するにつれて回数は少なくなっている。

図 12 は酸化-還元電流が飽和するまでの回数と電解液中の Bu_4NCl の濃度の関係を示す。 Cl^- の濃度が増すにつれて繰返し回数は階段状に増加している。図 8 で述べたように、 Cl^- , PF_6^- , ClO_4^- 電解質アニオンをドーピングする場合、レドックス反応が飽和するまでの回数はそれぞれ 60~65 回、28~32 回および 19~20 回を要する。すなわち、 Bu_4NCl の濃度が約 0.025 mol/l 以下で ClO_4^- アニオンを、約 0.1 mol/l 以上の Bu_4NCl 濃度になると Cl^- アニオンを認識している。更に、 Bu_4NCl の濃度が約 $0.05 \sim 0.075 \text{ mol/l}$ の範囲の繰返し回数は PF_6^- アニオンの存在を示唆している。

このように PPy-シリカガラス複合膜は、特定のイオンに応答するイオンセンサとしての機能応用の可能性を秘めているが、感度、寿命、溶媒の効果などについては更に検討が必要である。

4. あとがき

本実験では、ゾル-ゲル法を用いたシリカガラスの合成と併行してPPyの電気化学的重合を行うことで、PPy-シリカガラス複合膜を作製し、その電気化学的なドーピング-脱ドーピング過程をPPy膜と比較しながら調べた。結果を要約すると次のことが明らかになった。

(1) PPy-シリカガラス複合膜は電気化学的なドーピングが可能で、これに伴い吸収スペクトルが大きく変化する。

(2) PPy-シリカガラス複合膜のレドックス過程は、電気化学的なドーピング-脱ドーピングを繰り返すことにより徐々に活性化され、最終的に飽和する。この現象はドーピング-脱ドーピングの繰返しで、電解質アニオンの拡散係数が徐々に増大することに起因している。

(3) PPy-シリカガラス複合膜は電位走引を繰り返すことにより、重合時に取り込まれたドーパントと電解質アニオンが比較的容易に交換され、酸化-還元電流が飽和するまでの繰返し回数は、電解質アニオンの大きさが小さくなるにつれて増加する。

(4) PPy-シリカガラス複合膜で認められた活性化現象は、一種の学習効果と考えられ、イオンセンサへの応用を提案した。

(平成8年2月15日受付, 同8年4月12日再受付)

文 献

- (1) 吉野勝美編著: 電子・光機能性高分子, p. 227 (平元) 講談社サイエンティフィック
- (2) 吉野勝美・小野田光宣: 高分子エレクトロニクス, p. 153 (平8) コロナ社
- (3) K. Yoshino, S. Nakajima, M. Fujii & R. Sugimoto: "Conducting Polymer Fiber Prepared by Melt-Spinning Method from Fusible Polythiophene Derivatives", *Polym. Commun.*, **28**, 309 (1987)
- (4) Y. A. Dubitsky & B. A. Zhubanov: "Polypyrrole-Poly(vinyl chloride) and Polypyrrole-Cellulose Acetate Conducting Composite Films by Opposite-Diffusion Polymerization", *Synth. Met.*, **53**, 303 (1993)
- (5) 作花済夫: ゾル-ゲル法の化学, p. 32 (昭63) アグネ承風社
- (6) T. Ohsawa, M. Onoda, S. Morita & K. Yoshino: "Preparation of Glass-Conducting Composite by Sol-Gel Method and Its Property", *Japan J. Appl. Phys.*, **30**, L1593 (1991)

- (7) 森竹・松田・小野田・中山: 「PPy-シリカガラス複合膜の表面観察と物性」, 通信学会技術研報, OME-3 (平5)
- (8) V.-T. Truong: "Thermal Degradation of Polypyrrole: Effect of Temperature and Film Thickness", *Synth. Met.*, **52**, 33 (1992)
- (9) R. Pascual, M. Sayer, C.V.R. Vasant Kumar & L. Zou: "Rapid Thermal Processing of Zirconia Thin Films Produced by The Sol-Gel Method", *J. Appl. Phys.*, **70**, 2348 (1991)
- (10) T. Osaka, K. Naoi & S. Ogino: "Effect of Polymerization Anion on Electrochemical Properties of Polypyrrole and on Li/LiClO₄/Polypyrrole Battery Performance", *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1071 (1988)
- (11) 藤嶋 昭・相澤益男・井上 徹: 電気化学測定法(上), p. 136 (平元) 技報堂出版
- (12) 吉野勝美: 分子とエレクトロニクス, p. 128 (平3) 産業図書

小野田 光 宣 (正員) 1951年8月19日生。1977年3月姫路工業大学大学院工学研究科修士課程修了。1979年4月同大学電気工学教室助手を経て、現在、同大学助教授。1994～95年ペンシルバニア大学客員研究員。工学博士。主として、絶縁性および導電性高分子の機能応用と電子・光物性に関する研究に従事。電子情報通信学会、応用物理学会、日本物理学会、高分子学会会員。

松 田 哲 郎 (正員) 1935年7月3日生。1958年3月姫路工業大学電気工学科卒業。1960年4月同大学電気工学教室助手、講師を経て、現在、同大学電子工学教室助教授。工学博士。主として、無機半導体の表面処理と電子物性に関する研究に従事。日本物理学会、応用物理学会、日本真空協会会員。

中 山 博 史 (正員) 1943年3月14日生。1965年3月姫路工業大学電気工学科卒業。1965年4月同大学電気工学教室助手、講師、助教授を経て、現在、同大学教授。工学博士。主として、気体放電現象に関する研究に従事。応用物理学会、高分子学会会員。