

高分子複合膜を用いる新規ガスセンサ

椎木 弘 (理工学・小倉興太郎)

研究の目的

近年、精密電子部品の製造プロセスや食品の品質管理などの産業においてだけでなく、ビル空調や家庭用エアコンなど快適な生活を営む上でも湿度制御が不可欠になっている。しかしながら、現在市販されている湿度センサは、測定可能な湿度範囲が狭い、感度が低い、ヒステリシスが存在するなど十分に満足するものでない。このような従来の湿度センサの持つ問題を解決し、優れたセンシング材料の開発を目指す。我々は、導電性高分子と絶縁性高分子から成る複合膜の直流抵抗が周囲の湿度に鋭敏に反応することを既に見出しているが、本研究では①複合膜の乾湿応答を交流インピーダンス法により解析し、センシング機構を解明する、②複合膜作製時の膜厚や混合比の最適条件の決定などについて検討した。

研究成果

導電性ポリ(o-フェニレンジアミン)(PoPD)と吸湿性を有するポリビニルアルコール(PVA)から成る複合膜に交流インピーダンス測定を適用した。各湿度において得られたNyquistプロットをFig.1に示す。24%RHでは高周波数に半円のみが観察された。70%RHまでの湿度上昇において、この半円は小さくなり、さらに低周波数側に別の半円が生成し始めた。高周波数の半円は複合膜の抵抗(R_{film})と容量成分(C_{film})、低周波数側の半円は界面の電荷移動(R_{ct})と電気二重層の容量成分(C_{dl})に対応していると考えられ、Schemeの等価回路Aにより表すことができる。70%RH以上では高周波数の半円はさらに小さくなり、低周波数側に新たに45°の傾きを持つ直線が現れた。これは、PVAからPoPDへのプロトン酸の拡散に対応するものと考えられ、複合膜はWarburgインピーダンス(W)を含んだ等価回路Bにより表わされる。以上よりNyquistプロットの結果は、複合膜のsalt-base遷移反応に

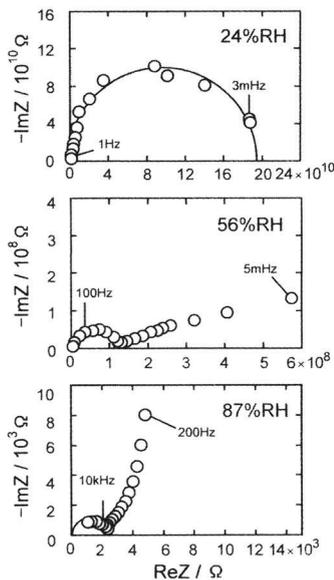
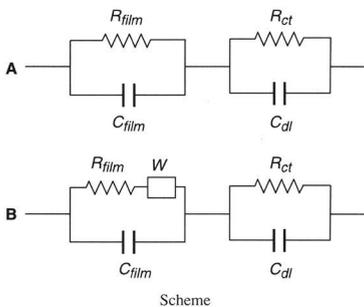


Fig.1 Nyquist plots for PoPD (20wt%)/PVA (80wt%) composite at 24,56,87%RH at 25 °C.



Scheme

より説明することができる。すなわち、低湿度ではPoPDがbase型(絶縁性)のため複合膜のR_{film}が大きく、湿度上昇に伴いPVAから拡散してきたプロトン酸を取り込みsalt型PoPD(導電性)に転換され、R_{film}が小さくなる。

複合膜のR_{film}および直流抵抗(R'_{dc})の湿度依存性をFig.2に示す。膜厚は25(△,▲)、50nm(○,●)とした。R_{film}(実線)およびR'_{dc}(破線)の対数は約20から100%RHにおいてそれぞれ9、6桁におよぶ直線的な変化を示した。膜厚が増すとR_{film}、R'_{dc}の値はそれぞれ減少したが、直線の傾きは膜厚に無関係でほぼ等しくなった。また、高湿度ではR_{film}とR'_{dc}の差が顕著になるが、これは容量成分のR'_{dc}への寄与によるものである。

複合膜のPoPDとPVAの混合比がR_{film}とR'_{dc}の湿度依存性に与える影響について調べた(Fig.3)。PoPDとPVA比(wt%/wt%)が20/80(○,●)および16.6/83.4(△,▲)のいずれにおいてもR_{film}(実線)とR'_{dc}(破線)は直線的に変化

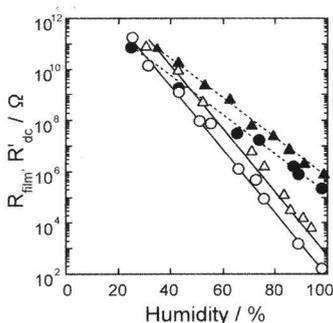


Fig.2 Dependence of electrical resistance of PoPD (20wt%)/PVA (80wt%) on the relative humidity. The measurements were performed by the ac and dc methods. The thickness of the films were 25nm and 50nm.

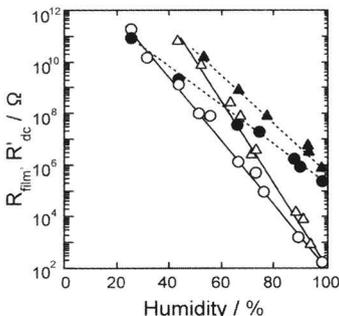


Fig.3 Dependence of electrical resistance of PoPD (20wt%)/PVA (80wt%) and PoPD (16.6wt%)/PVA (83.4 wt%) on the relative humidity. The measurements were performed by the ac and dc methods. The thickness of the film was 50nm.

し、95%RHにおけるR_{film}とR'_{dc}は混合比に影響を受けなかった。低湿度ではPVA含量が多いほど抵抗値は高くなった。これは、PVAの親水性に基づくもので、PoPD側の水分子がPVAに移動しやすく、それに伴うPoPDの脱ドーブ反応が促進されるためである。

産業技術への貢献

交流インピーダンス法を用いた高分子複合膜の抵抗(R_{film})の測定により、さらに精度の高い湿度センシングが可能になった。

研究発表

- 1) 特許願平8-3848
- 2) K. Ogura, H. Shiigi, and M. Nakayama, J. Electrochem. Soc., 143, 2925-2930 (1996).
- 3) 椎木 弘, 中山雅晴, 小倉興太郎, 日本化学会誌, 12, 847-850 (1997).
- 4) K. Ogura, T. Saino, M. Nakayama and H. Shiigi, J. Mater. Chem., 7, 2363-2366 (1997).
- 5) K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama and A. Fujii, J. Electrochem. Soc., 145, 3351-3357 (1998).
- 6) 椎木 弘, 中山雅晴, 小倉興太郎, BUNSEKI KAGAKU, 48, 751-756 (1999).
- 7) K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama and A. Ogawa, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 37, 4458-4465 (1999).
- 8) H. Shiigi, R. C. Patil, M. Nakayama, T. Tonosaki and K. Ogura, Recent Res. Devel. Electrochem., 2, 217-227 (1999).
- 9) K. Ogura, T. Tonosaki, and H. Shiigi, J. Electrochem. Soc., (in press).
- 10) K. Ogura, and H. Shiigi, Electrified Polymer / Solution Interface, ACS, (in press).

連絡先

電話 0836-85-9221 (直通)
FAX 0836-32-2886 (直通)
E-mail: ogura@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp