

学位論文

高分子複合膜を用いる湿度および炭酸ガスセンサの
開発に関する研究

平成12年1月

物質工学専攻

椎木 弘

第1章 序 論 1

参考文献

第2章 ポリアニリンとポリビニルアルコールとの複合化
およびその複合膜の電気伝導度の湿度による影響 8

2. 1 緒 言 8

2. 2 実 験 10

2. 2. 1 試 料 10

2. 2. 2 PAnの化学重合とPAn/PVA複合膜の作製 10

2. 2. 3 可変湿度条件下での電気伝導度測定 10

2. 2. 4 PAnおよびPAn/PVA複合膜の分光学的測定 12

2. 3 結果および考察 13

2. 3. 1 PAnおよびPAn/PVA複合膜の分光学的特性 13

2. 3. 2 PAn/PVA複合膜の電気伝導度の湿度依存性 19

2. 3. 3 PAn/PVA複合膜の乾湿応答における共存ガスの影響 26

2. 4 結 言 38

参考文献

第3章 種々のアニリン誘導体高分子を用いた複合膜の
湿度センシング 41

3. 1 緒 言 41

3. 2 実 験 42

3. 2. 1 試 料 42

3. 2. 2 アニリン誘導体高分子の化学重合と複合膜の作製 42

3. 2. 3 アニリン誘導体高分子および複合膜の分光学的測定 42

3. 2. 4 アニリン誘導体高分子/PVA複合膜の熱分析 43

3. 3 結果および考察 44

3. 3. 1	アニリン誘導体高分子の表面構造解析	44
3. 3. 2	アニリン誘導体高分子/PVA複合膜による 湿度センシング特性	49
3. 3. 3	湿度変化を伴う複合膜の分光学的観察	57
3. 3. 4	アニリン誘導体高分子/PVA複合膜の熱特性	59
3. 4	結 言	67

参考文献

第4章	吸湿性の異なる絶縁性高分子を用いた複合膜による 湿度センシング	70
-----	------------------------------------	----

4. 1	諸 言	70
4. 2	実 験	71
4. 2. 1	試 料	71
4. 2. 2	種々の絶縁性高分子を用いた複合膜の作製	71
4. 2. 3	複合膜の走査型トンネル顕微鏡による表面観察	69
4. 3	結果および考察	74
4. 3. 1	絶縁性高分子の熱特性と吸湿性	74
4. 3. 2	複合膜の湿度センシング特性	82
4. 3. 3	複合膜の熱特性	86
4. 4	結 言	95

参考文献

第5章	自己ドーピングポリアニリンを用いた複合膜の 湿度センシング	97
-----	----------------------------------	----

5. 1	諸 言	97
5. 2	実 験	100
5. 2. 1	試 料	
5. 2. 2	PANAの化学重合と複合膜の作製	100

5. 2. 3	PANAおよびPANA/PVA複合膜の熱分析	100
5. 3	結果および考察	102
5. 3. 1	PANAの熱特性	102
5. 3. 2	PANA/PVA複合膜のセンシング特性	109
5. 3. 3	PANA/PVA複合膜の熱的性質	113
5. 3. 4	SA-PANA/PVAのセンシング特性	116
5. 4	結 言	122

参考文献

第6章	塩基型ポリアニリン複合膜を用いる 炭酸ガスセンサの開発	125
-----	--------------------------------	-----

6. 1	緒 言	125
6. 2	実 験	127
6. 2. 1	試 料	127
6. 2. 2	塩基型PAn/PVA複合膜の作製	127
6. 2. 3	可変炭酸ガス濃度条件下での電気伝導度測定	127
6. 3	結果および考察	
6. 3. 1	塩基型PAn/PVA複合膜の乾湿応答	130
6. 3. 2	塩基型PAn/PVA複合膜による炭酸ガスセンシング	135
6. 4	結 言	145

参考文献

第7章	総 括	148
-----	-----	-----

謝 辞

論文目録

要 旨

第1章 序 論

1962年に世界で初めて、我が国でZnOを用いた炭化水素ガスセンサが開発されて以来 [1] , ガス漏れ警報器にSnO₂を用いた可燃性ガスセンサが使用されるようになり, 自動車のコンピュータ制御化に伴い空燃比調節にジルコニア酸素センサ, 家電製品にセラミックや高分子を使用した湿度センサが用いられるようになった [2] . このころから, ガスセンサの重要性が社会的に認められ, ガスセンシングに関わる研究に益々拍車がかかった(Table 1-1).

ガス種の認識は, 分子量や赤外吸収など分子が固有する物理的な特性を計測すれば確実である. しかし, このような物理的手法を用いるセンシングには, 測定環境を選ぶ, 高価である, 大がかりな装置が必要であるなど多くの問題がある. これに対して, ガス分子は固体表面に吸着, あるいは反応する性質を有しており, これを利用して, 吸着, 化学反応, 電極反応などを起こさせ, その特性の違いからガス分子を識別する認識法が提案された. このような化学的特性はガス分子固有の性質ではないが, 材料の種類やその他の条件により特定ガス分子の検知は可能である [3] .

湿度とは空気中に含まれる水蒸気の割合であるが, その計測方法は様々である. 現在, 汎用している湿度センサには, 毛髪や高分子フィルムを利用する機械的センサ, 乾湿球湿度計, 水分の赤外線やマイクロ波の吸収を利用するセンサなど, 物理的, 化学的現象が利用されている. 最も用いられている方式がセンサ素子の電気抵抗や静電容量の変化を利用するものであるが, これらは, セラミック材料 [4] , そして高分子材料 [5-8] を使用したものに大別できる.

セラミック材料, 特にアルミナを主成分に用いたものの特徴として, ヒステリシスは±3%RH(0~60℃), 測定温度範囲が広い(-10~100℃), 耐環境性, 応答性, そして測定湿度範囲(15~95%RH)が広いことなどが, 短所として加熱

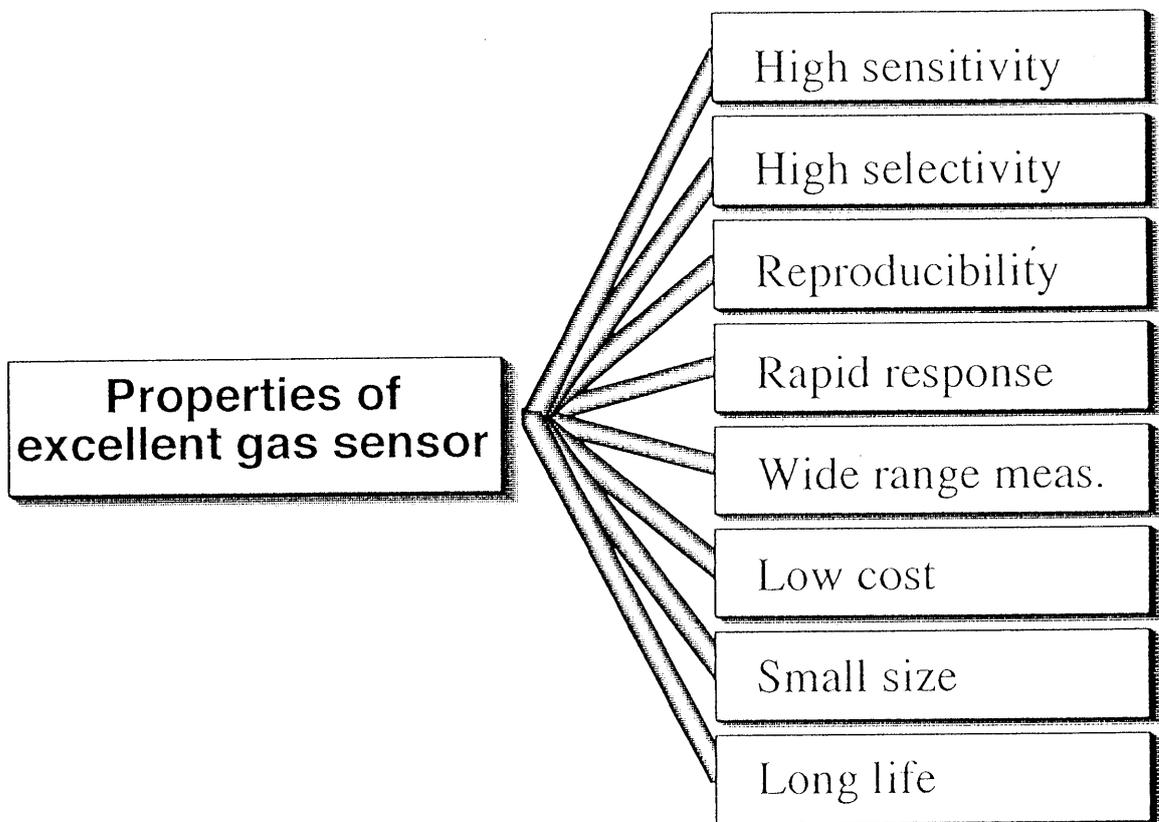
Table 1-1 Application of sensors in various fields

産業分野	ターゲット	使用目的
民生機器	温度, 湿度, 結露, ガス, 酸欠, 光, 磁気, 液面, 流量, 重量, 圧力, 振動, 汚れ, 赤外線	便利, 快適 機能向上 安全, 省エネ
自動車	温度, 湿度, 結露, ガス, 液面, 流量, トルク, 圧力, 車速, 方位, 振動, 回転数	便利, 快適 機能向上 排ガス規制 安全, 省エネ
工業計測	温度, 湿度, 結露, ガス, pH, 光, 磁気, 液面, 流量, 濁度, 重量, 圧力, 振動, 形状, 赤外線, 成分,	自動・省力化 安全, 省エネ 公害防止
防災・防犯	温度, 湿度, ガス, けむり, 炎, 圧力, 振動, 赤外線, 漏水, 重量	安全 災害, 盗難防止
健康・医療	温度, 湿度, ガス, 放射線, 光, 磁気, 液面, 血流, 重量, 血圧, 赤外線, 身長, 体重	障害, 高齢者対策 遠隔診断・モニタ 人工臓器の制御
農林・水産	温度, 湿度, ガス, 霜, 日射, pH, 成分, 形状, 重量, 超音波, 赤外線	飼育施設 生鮮保存
海洋・気象	温度, 湿度, 風向, 風力, 気圧, 雨量, 塩分, 潮位, 波高, 日照, 濁度	無人観測

クリーニングが必要であり、高価であることが挙げられる。一方、電解質(LiCl)の吸湿性と電気抵抗の変化を利用する湿度センサは、1938年にDunmoreによって考案されたが[9]、1980年代に入ると高分子電解質を用いるセンサが実用化された。例えば、感湿膜としてポリビニルアルコールと吸湿性の強いポリスチレンスルホン酸塩を架橋したもの[5,6]や第4級アンモニウム塩を疎水性モノマーと共重合したもの[7]などが挙げられる。これらの特徴として、 10^3 Hzの高周波においてインピーダンスに湿度依存性が見られ($10^3\sim 10^7\Omega$ の範囲で3~5桁の変化)、ヒステリシスが少なく($\pm 3\%RH$)、迅速な応答(60~90s, $76\rightleftharpoons 32\%RH$)を示した。また、安価である、そして再生を必要としないなど、良好なセンシング材料として使用されている。しかし、測定湿度範囲が狭い(30~90%RH)などの問題を有している。

近年の目覚ましい技術の進歩は、工業、農林畜産業など生活環境を取りまく様々な分野において制限を生じさせ、工業ではIC、LSIや磁気ヘッドなどの電子部品に低湿度環境、植物の発芽・成育には高湿度が必要とされ、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、より精度の高い湿度制御が不可欠になってきている。そのため、湿度センサの性能の更なる向上が望まれている(Scheme1-1) [10]。

代表的な導電性高分子の一つであるポリアニリン(PAn)はその電氣的性質が酸化状態やドーピングレベル(またはpH)によって可変であり(Fig. 1-1) [11]、現在までに、二次電池、表示素子、マイクロモーターやバイオセンサなど、その応用について極めて多くの報告がされている [12]。ガスセンサへの応用についても同様に1980年代後半から急増している。しかし、ほとんどの報告がPAn単体を用いたものであり、センシング材料としての最適化はその形状の加工性においてのみであり、化学的性質を付加する目的での複合化はほとんど試みられていない。



Scheme 1-1 Properties of excellent gas sensor.

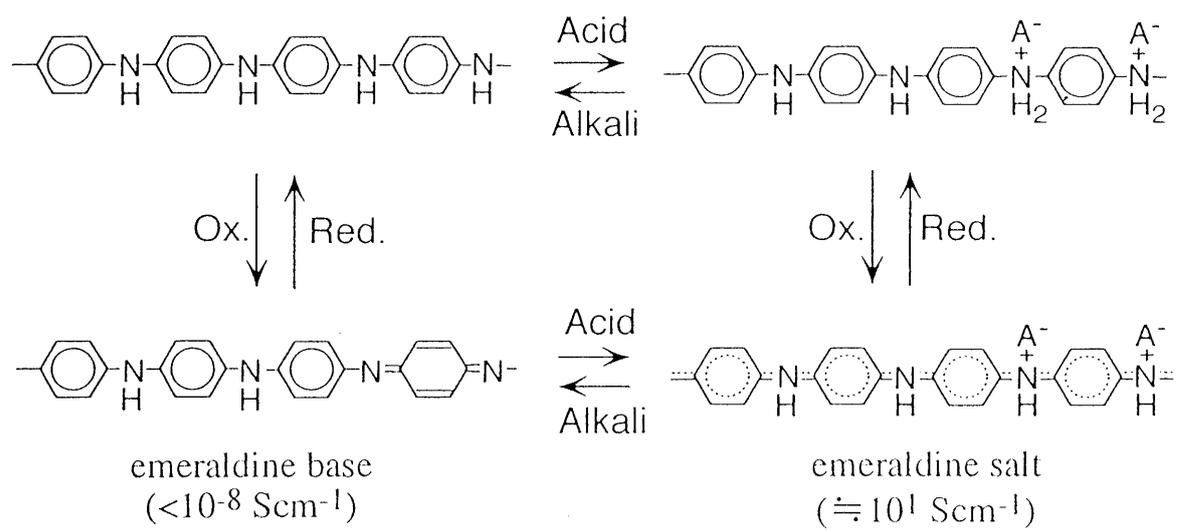


Fig. 1-1 The structure of polyaniline.

本研究は、PAnまたはその誘導体と親水性を有する絶縁性高分子から成る複合膜を作製し、湿度および炭酸ガスセンサの開発を目指したものである。

第2章では、サイズの大きなドーパントを取り込むことで可溶化したPAnとポリビニルアルコール(PVA)から成る複合膜の湿度応答性を調べ、センシング特性の最適化という観点から複合膜の混合比など、その作製法について検討した。さらに、複合膜の湿度応答性に与える共存ガスの影響など調べた。

第3章では、湿度センシング特性の最適化という観点から種々の導電性高分子を複合膜に適用し、それらの湿度応答性や分光学的、熱的性質などを比較検討した。

第4章では、絶縁性高分子の吸湿性が複合膜のセンシング特性に与える影響を調べる目的で、種々の絶縁性高分子を複合膜に適用し、それらの湿度応答性や熱的性質などを比較した。

第5章では、自己ドーピングポリアニリンの熱特性を詳細に調べ、複合膜の湿度センシング特性の向上を目指した。

第6章では、自己ドーピングポリアニリンを熱処理することで得られる塩基型のポリアニリンを複合膜に適用し、室温で作動可能な炭酸ガスセンサとしての応用を検討した。

参考文献

- [1] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi and M. Nagatani, *Anal. Chem.*, 34, 1502 (1962).
- [2] T. Seiyama, *Chemical Sensor Technology Vol.1*, Kodansha(1988), p1.
- [3] 清山哲郎, 化学センサ, 共立出版(1985) p16.
- [4] 村井保秀, 伊東貞寿, 深津忠泰, センサ技術, 4, 99 (1984).
- [5] 実吉秀治, 陣田章仁, 杉原孝志, 枅川正也, シャープ技報, 22, 51 (1982).
- [6] 実吉秀治, 枅川正也, センサ活用技術, 工業調査会編 (1984) p26.
- [7] 坂東勝正, 前橋康裕, センサ技術, 3, 50 (1983).
- [8] 角田照夫, センサ技術, 9, 56 (1989).
- [9] F. W. Dunmore, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 20, 723 (1938).
- [10] 椎木 弘, 中山雅晴, 小倉興太郎, 日本化学会誌, 12, 847 (1997).
- [11] J. -C. Chiang, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 13, 193 (1986).
- [12] 緒方直哉編, 導電性高分子, 講談社(1990).

第2章 ポリアニリンとポリビニルアルコールとの複合化 およびその複合膜の電気伝導度の湿度による影響

2.1 緒言

ポリアニリン(PAn)やポリピロール(PPy)は電気的性質が酸化状態やドーピングレベル(またはpH)によって可変であることから、その応用について極めて多くの報告がされており、ガスセンサへの適用についても1980年代後半から急増している [1] .

Nylander [2] らは、モノマーを含む塩酸水溶液中に濾紙を浸して H_2O_2 を酸化剤として化学重合によりコートしたPPy素子の抵抗が、アンモニアガスの濃度に依存することを見出し、そのアンモニアセンサへの応用を提案した。1987年にGustafssonら [3] が、ITO電極上に電気化学的に調製したPPy膜の電気伝導度がアンモニア濃度に依存することを確認し、分光学的手法によりそのメカニズムを解明した [4] . また、Doganらが1993年に電気化学的に調製したPAn/ポリビスフェノールAカーボネート複合膜 [5] , 1995年にPPy/ポリアミド複合膜 [6] を用いるアンモニアガス検知について報告した。これらの複合膜による応答は純粋なポリマー(PAnやPPy)と比較して応答感度が大きく、再現性があることがわかった。これは、複合化することで膜の機械的強度が増加したためとされている。

水蒸気の検知、すなわち湿度センサについては、MacDiarmid [7] らがエメラルジン塩構造のポリアニリン(PAn)の電気伝導度が湿度に依存することを見出したのがはじめである。化学重合によって作製したエメラルジン塩酸塩の圧縮ペレットの電気伝導度は約4Torr(23%RH at 20°C)では $1Scm^{-1}$ 、真空にすると約 $0.3Scm^{-1}$ に減少した。また、90%応答時間は水蒸気にさらしたときでは約20分、脱気時では10時間であった。このような電気伝導度の湿度依存性はプロトン交換により発現すると報告されている [8] . 1993年、Hwangら [9]

は金くし型電極上にdodecylsulfate(DS)をドーブしたPPyを析出させ、NaDS/水系で還元したPPy⁰(Na⁺DS⁻)のイオン伝導度が、ポリマーに吸収された水分量に依存することを見出し、湿度センサへの応用を報告している。

これらのことから、疎水的な性質を有するPAnの湿度センサとしての特性の改質、特に水分子への選択性と機械的強度を付与することによる再現性の向上を目的として、親水性であるポリビニルアルコール(PVA)との複合化を行った。また、両者の混合比と湿度応答性との関係を詳細に調べ、センシング特性の最適化を試みた。

2. 2 実 験

2. 2. 1 試 料

本研究ではすべて特級試薬(和光純薬工業)を用い, 特別な精製を行わずそのまま使用した. 水は蒸留水製造装置(GS-200, ADVANTEC)で蒸留したものを使用した. 窒素ガス(純度99.99%, 岩谷瓦斯)を真空系および測定セル内に導入する際, 液体窒素でトラップして不要成分を除去した.

2. 2. 2 PAnの化学重合とPAn/PVA複合膜の作製

ポリアニリン(PAn)の化学重合はSuzhenら [10] の方法に基づいて行った. 0.15 Mのアニリンを含む0.1 Mの*p*-トルエンスルホン酸水溶液 100 mLに, 酸化剤として0.15 M過硫酸アンモニウム100 mLを加え, 8時間室温で攪拌した. 濾過ののち0.1 M *p*-トルエンスルホン酸水溶液 300 mLで3回洗浄して減圧にて乾燥した. こうして得られたポリマーをDMSOに溶解して濾過により不溶成分を除去した.

精秤したPVA(平均分子量22000;けん化度86-90mol%)を0.1 g採取してDMSO(5 mL)に溶解させ約30分間攪拌した. PVAがDMSOに完全に溶解したのを確認した後, PAn(0.001g/5mLDMSO)との重量比がPAn : PVA=1 : 3になるように採取して(0.15ml), 均一になるまで約30分間攪拌した. この複合溶液を白金くし型電極上に展開し, 約3時間真空乾燥して複合膜電極を得た.

2. 2. 3 可変湿度条件下での電気伝導度測定

所定の雰囲気の前製はFig.2-1に示す真空系を用いて行った [11]. まず, ナス型フラスコ(1)に蒸留水を入れて, 室温にて減圧しながら溶存ガス成分を除去した. このようにして脱気した水の蒸気圧を利用して加湿, 排気することで

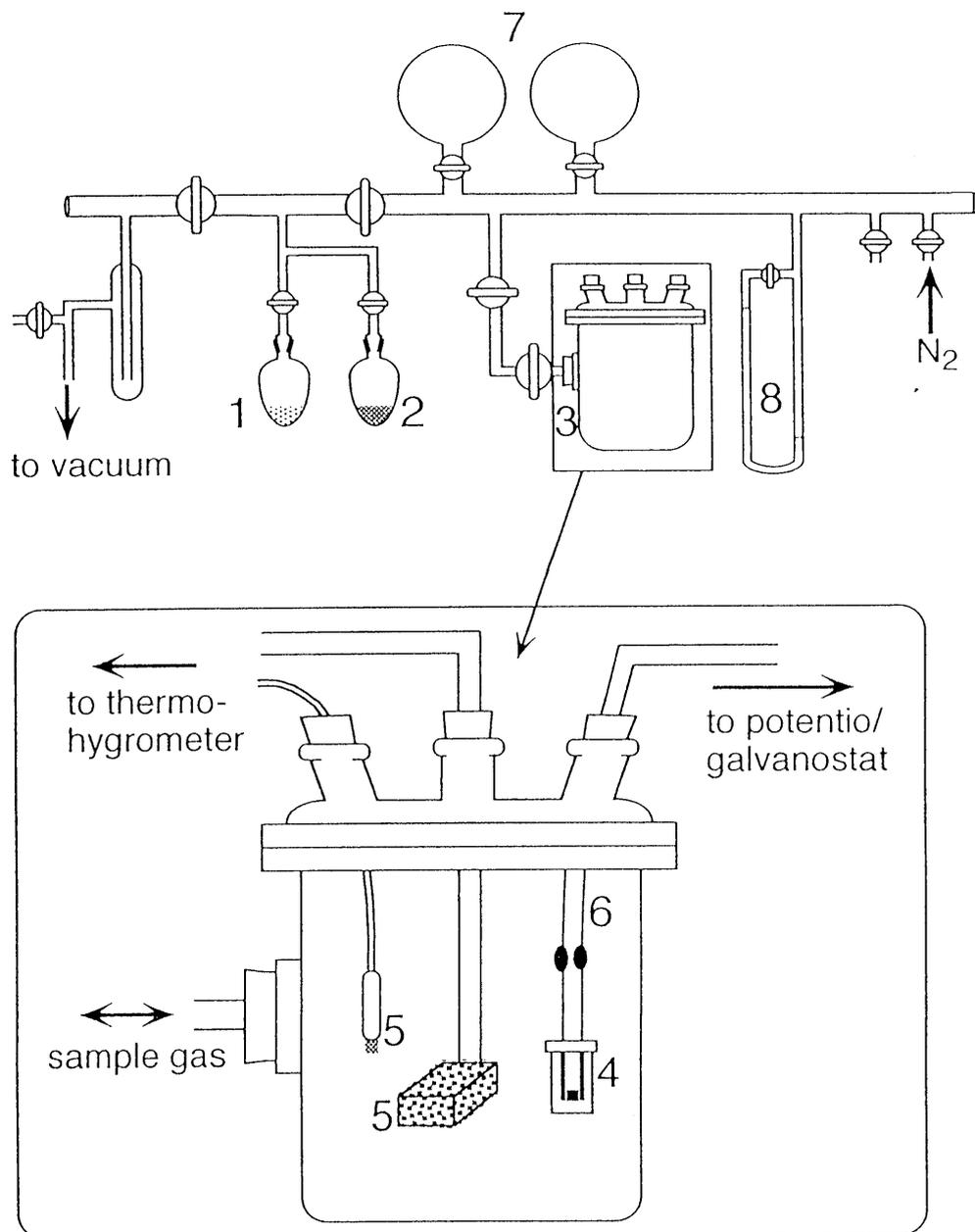


Fig. 2-1 Schematic diagram of apparatus for conductivity measurements; 1 water, 2. gas trap, 3. cell, 4. Pt comb shaped electrode, 5. thermo-hygrometer probe, 6. lead wire, 7. balloon, 8. manometer.

除湿した。また、共存ガスとして揮発性溶媒を用いるときはナス型フラスコ(2)を用いて同様に導入した。いずれの場合も、窒素ガスを導入することで系内を一気圧にした。

2. 2. 2で作製した高分子複合膜電極(BAS社)をセル(3)にセットして、POTENSIO/GALVANOSTAT HA-501(北斗電工)にリードを接続する直流2端子法により電気伝導度を測定した。

$$\sigma = L / dw \times i / v \quad (1)$$

ここで*i*は端子間電流(A)，*v*は端子間電圧(V)，*L*は端子間距離(0.2cm)，*d*は試料の膜厚(10^{-5} cm)，*w*は試料と白金くし型電極の白金部分との接触幅(0.075 cm)である [12] 。

2. 2. 4 PAnおよびPAn/PVA複合膜の分光学的測定

導電性高分子および複合膜のIR測定はFTIR-8100M(島津製作所)により行った。導電性高分子については、ポリマー粉末をKBrと混合して圧縮する、KBrペレット法により行った。湿度変化による*in situ* FTIR測定はFTIR 8100Mに第2試料ユニットSSU8000M(島津製作所)を接続したものを使用した。複合膜をキャストしたステンレス基板を98%RHに調整したデシケータの中に約10時間放置した。これをシリコン透過窓を備えたセルにセットし、反射吸収法により*in situ*で測定した。IR測定中、セル内はN₂ガスを一定流量で導入することで98%RHから12%RHまで徐々に変化させた [11,13] 。

UV-vis測定はUV 2200(島津製作所)により行った。0.002gのPAnをDMSO(5 mL)に溶かし、超音波(約10分)の後、石英セルに移して測定した。この溶液を試料室から取り出してサンプル瓶に移し替え、PVA粉末(0.002 g毎)を添加した。再度超音波により溶解させ、セルに移して測定した。

2. 3 結果および考察

2. 3. 1 PAnおよびPAn/PVA複合膜の分光学的特性

PAnは一般にほとんどの溶媒に不溶であるが、分子サイズの大きなドーパントアニオンを取り込ませることでポリマー鎖間の相互作用を弱め、塊状に凝集したポリマー粒子を分散させ可溶化する方法が報告されている [10] . そこで、*p*-トルエンスルホン酸(pTSA)のドーパントアニオンとしての適用を試みた。Fig.2-2(a)は合成直後のFTIRスペクトルである。1,4-置換芳香族は1625-1430 cm^{-1} に吸収を持っており、1600, 1500 cm^{-1} はそれぞれ、キノイド(Q), ベンゼノイド(B)型のC-C環伸縮振動に帰属される [13-16] . 1310, 1250 cm^{-1} は芳香族アミンのC-Nの伸縮振動, 815 cm^{-1} はポリアニリンがアニリンの1,4-(パラ)置換結合を有することを示すベンゼン環の面外変角振動に帰属される [15,16] . このPAnをDMSOに溶解し、濾過により不溶成分を除去して再結晶させたスペクトル(Fig.2-3(b))には、スペクトル(a)に加えて、1,4-置換結合を有するpTSAの存在を示す(ベンゼン環の面内変角振動) 1220, 1160, 1030, 1010 cm^{-1} の吸収の生成, スルホン酸のS=O伸縮振動またはC-S伸縮振動を示す1160, 1030, 744, 690 cm^{-1} の吸収が観察されたことから [15-17] , pTSAをドーパントとして取り込んでいるPAnのみがDMSOに可溶であることが示唆された(溶解度 0.6 g L^{-1}). また、スペクトル(a), (b)は、QとBの相対強度比がほぼ等しく、 $\text{B-N}^+\text{H}=\text{Q}$ の存在を表す1145 cm^{-1} の吸収が観察されたことから、得られたPAnがエメラルジン塩構造であることを示している [13-16] .

可溶性PAnとPVAおよび複合膜のFTIRスペクトルをFig.2-3に示す。PVA(c)には3300(O-H伸縮), 1319(O-H変角) cm^{-1} の吸収とビニル基に帰属される2960(C-C逆対称伸縮), 2890(C-C対称伸縮), 1732(C=O伸縮), 1430(C-H変角), 1250(C-O-C伸縮) cm^{-1} などの吸収が観測される [18] . 複

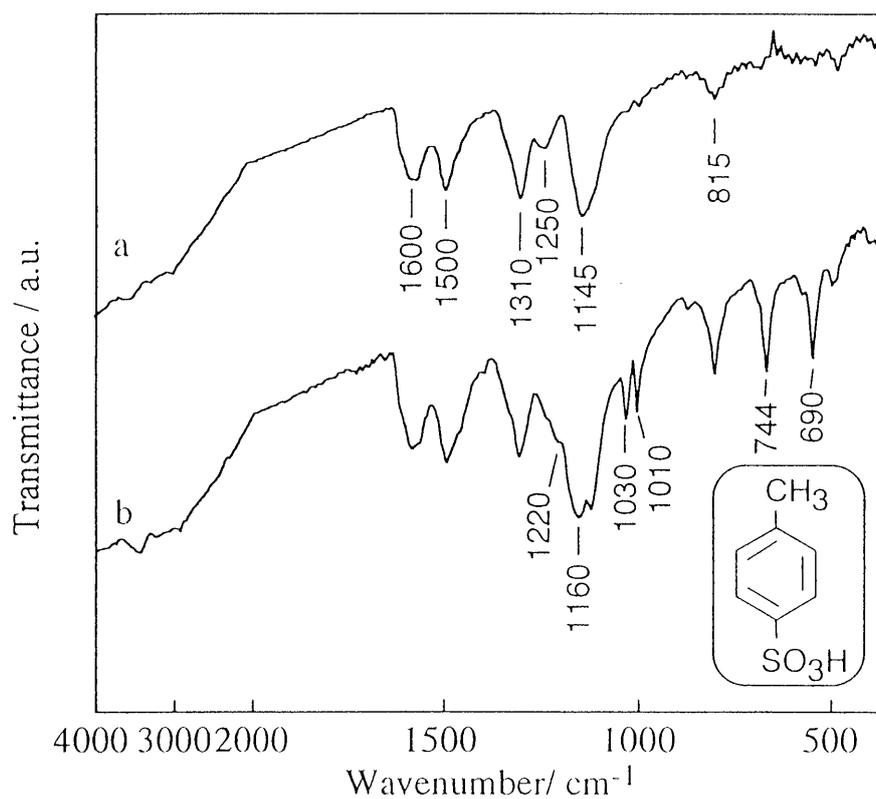


Fig. 2-2 FTIR spectra of the residue(a) and the recrystallized PAN from the filtrate(b) after the PAN was immersed in DMSO.

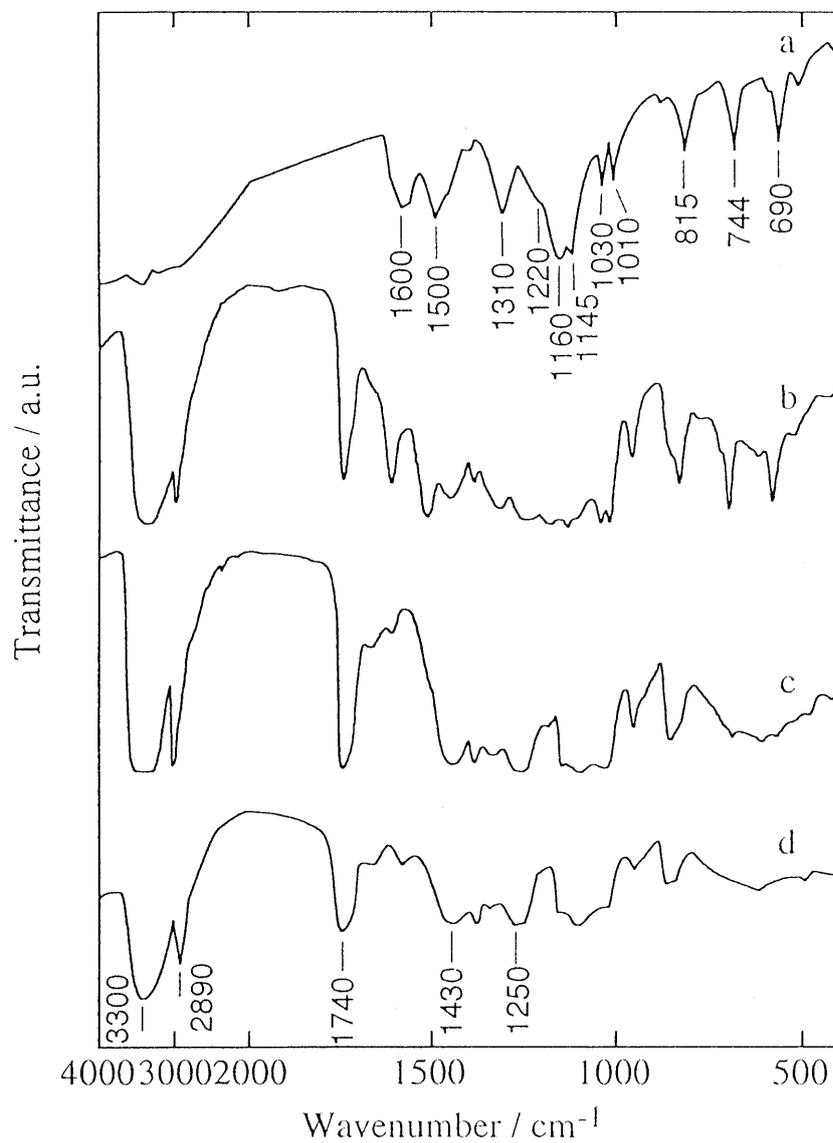


Fig. 2-3 FTIR spectra of PAN (a), PAN/PVA composites (b, c) and PVA (d). The weight percentage of PAN in the composites were 50 (b) and 14 (c).

合膜のスペクトル(b)は全ての波数領域についてPAnとPVAのスペクトルの加算であり、新たなピークは観測されなかった。これは複合膜内のPAnとPVAの間に新たな化学結合が生じていないことを示している。

同様にしてUV測定を行った(Fig.2-4)。0.002g PAnを含むDMSO溶液(5 mL)は緑色であった(100 wt% PAn)。このときのスペクトル(1)には450と830 nmに吸収ピークが観測され、それぞれ、局在したポーラロン(=N⁺·H⁻)、非局在したポーラロンの存在を示しており、典型的な導電構造のPAnのスペクトルに一致した [19]。この溶液にPVA粉末を0.002 g添加してもほとんど変化は見られない(スペクトル(2): 50 wt% PAn)。しかし、さらにPVAを添加すると、これら2つの吸収が徐々に減少し、630 nmの吸収が増大した。0.012 g以上PVAを添加すると、450と830 nmの吸収は完全に消失し、630 nmの吸収のみが観測された(スペクトル(7): 14.3 wt% PAn)。このとき溶液は青色であった。630 nmはキノイド環による吸収で、塩基型PAnに見られる典型的なピークである。したがって、PVA添加の過程で、塩型のPAnが徐々に塩基型に転換され、最終的には完全に塩基型(絶縁状態)になることを示している。

室温度(50 %RH)において、PVAにPAnを添加したときの電気伝導度を測定した(Fig.2-5)。複合膜の電気伝導度は14.3 wt% (PAn)を臨界点としてなだらかに上昇し、約50 wt%でPAnとほぼ同等の電気伝導度を示した。これはパーコレーション挙動と呼ばれる二次相転移である。微粒子状の導電性物質を絶縁性高分子中に添加して分散させると、導電性物質の添加量がある点を越えたところから導電率は急激に増大することが知られており、複合膜における導電性物質の連鎖形成によるものと考えられている [13,20]。このようなパーコレーションモデルでは、導電性物質と絶縁性物質が全くランダムに存在している場合、複合膜の電気伝導度を決定する因子は導電性物質の比率だけになる。しかし、PVAマトリックス中において、PAnは比率に応じて構造変化することがわ

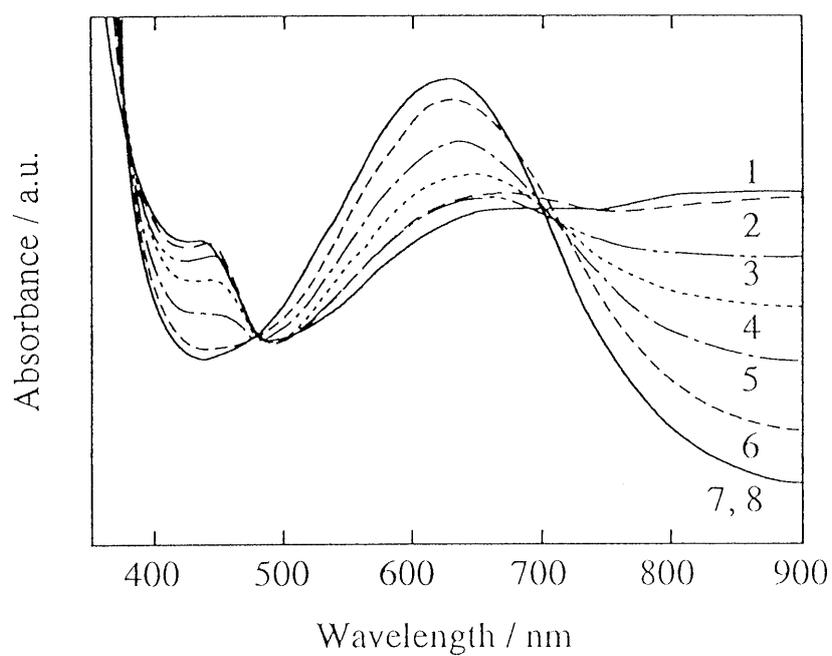


Fig. 2-4 Change in UV absorption spectra of 3.6×10^{-2} wt% DMSO solution of pTSA-doped PAN(0.02 g) on the addition of PVA : 1, 0 wt%; 2, 50.0 wt%; 3, 66.7 wt%; 4, 75.0 wt%; 5, 80.0 wt%; 6, 83.3 wt%; 7, 85.7 wt%; 8, 87.5 wt%.

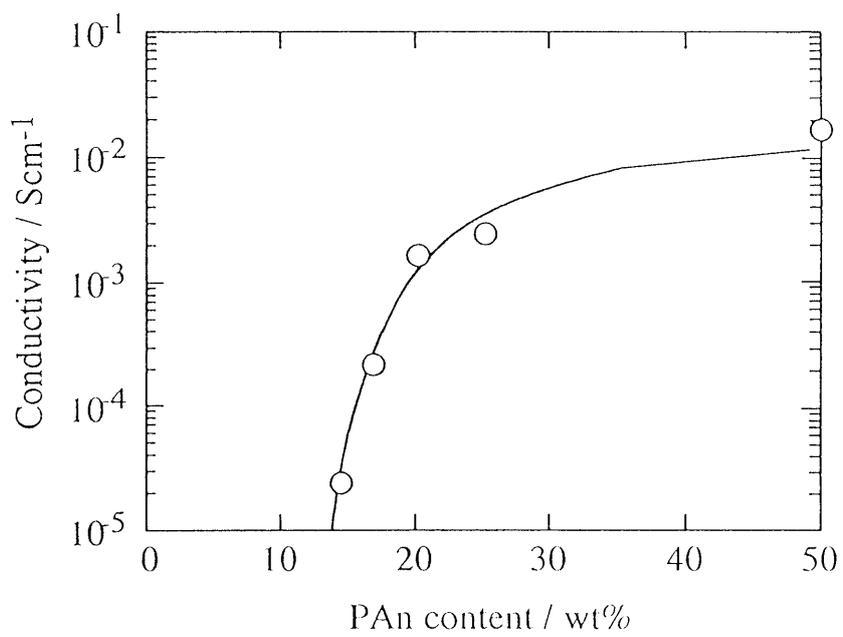


Fig. 2-5 Dependence of electrical conductivity of the PAn/PVA composite on the PAn content at 25 °C, 55 %RH.

かった(Fig.2-4). すなわち, Fig.2-5に示されるパーコレーション曲線は導電性物質(PAn)のマトリックス中における比率による物理的な導電経路の形成だけでなく, PAnの化学的(電氣的)性質の変化を含むことになる. これは, 分光学的, 電気化学的測定結果において(Fig.2-4, 2-5), 両者の結果が14wt%付近をしきい値として変化していることから支持される.

2. 3. 2 PAn/PVA複合膜の電気伝導度の湿度依存性

2. 3. 1で作製した様々な混合比のPAn/PVAについて0から100%RHまでの変化に対する電気伝導度変化を調べた(Fig.2-6, 2-7). PAnのみ(a)では電気伝導度変化は1桁に満たない. これは, MacDiarmid [7] らの報告と一致する. 複合膜のPAn含量が減少するのに伴い(Fig.2-6 (b)-(d)), すなわちPVA含量が増大すると, 電気伝導度の変化幅は次第に増加した. これは, 疎水性のPAnに親水性PVAを添加することで, 周囲の湿分との馴染みが生じることを意味している. そしてPAn含量が25 wt%のとき, 3.0×10^{-5} から 0.2 Scm^{-1} まで直線的な変化を示した(相関係数=0.995) [13,14]. さらにPAn含量を減少させる(Fig.2-7)と直線性は示すものの全体的に低い電気伝導度領域にシフトした. これは, PVA含量の増大に伴う複合膜の導電性の低下に起因する. また, 25 wt% PAn/PVAについて繰り返し測定を行ったところ(Fig.2-8), 加湿および除湿過程においてヒステリシスは存在しなかった.

混合比の異なる複合膜の応答時間特性を調べた(Fig.2-9). PAn含量はそれぞれ50(a), 25(b), 14(c) wt%で49-59%RHにおいて行った. 加湿過程では, いずれの場合も1分以内と迅速であったが, 除湿過程ではそれぞれ3, 5, 10分とPVA含量が増加するにつれ応答が遅くなった. これは, 親水性PVA含量の増加に伴い, 複合膜からの水分子の脱離が困難になることを示している.

これらの結果から, 複合化に際してPVAがPAnの電気伝導度の湿度依存性

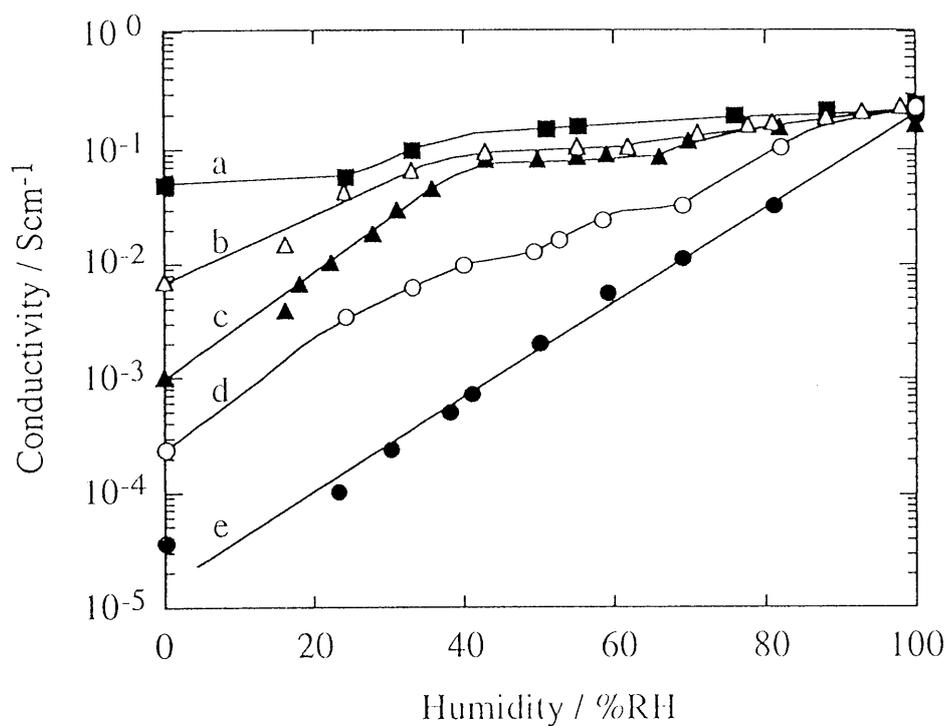


Fig. 2-6 Dependence of the electrical conductivity of the PAn/PVA composites on relative humidity at 25°C. The content of PAn in the composites was varied; 100(a), 88(b), 80(c), 50(d), 25(e) wt%.

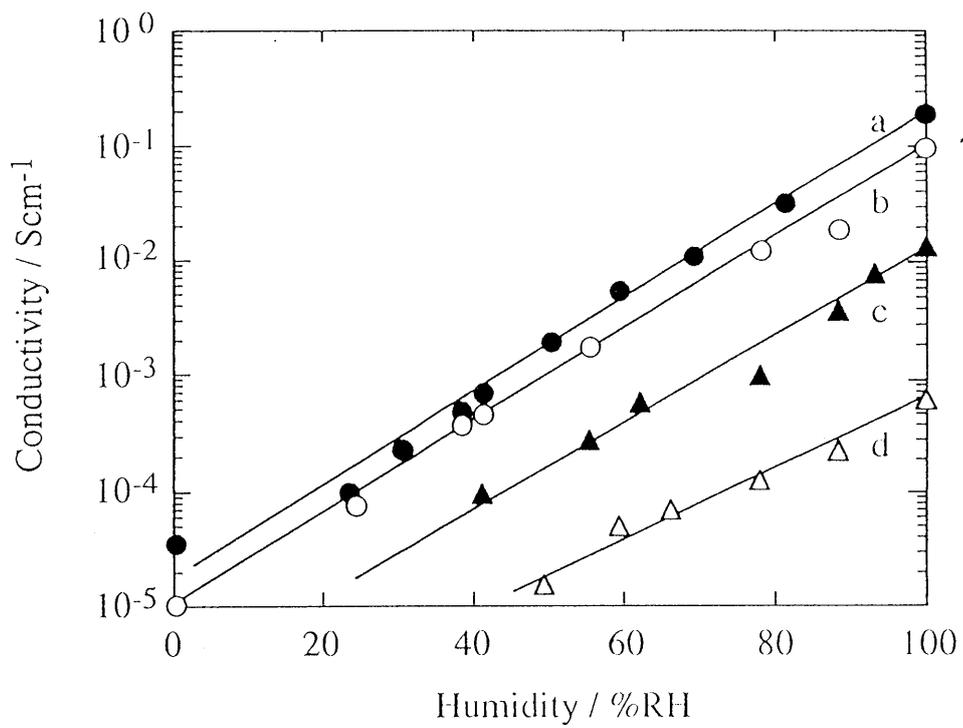


Fig. 2-7 Dependence of the electrical conductivity of the PAN/PVA composite on relative humidity at 25°C. The content of PAN in the composites was varied; 25(a), 20(b), 17 (c), 14(d) wt%.

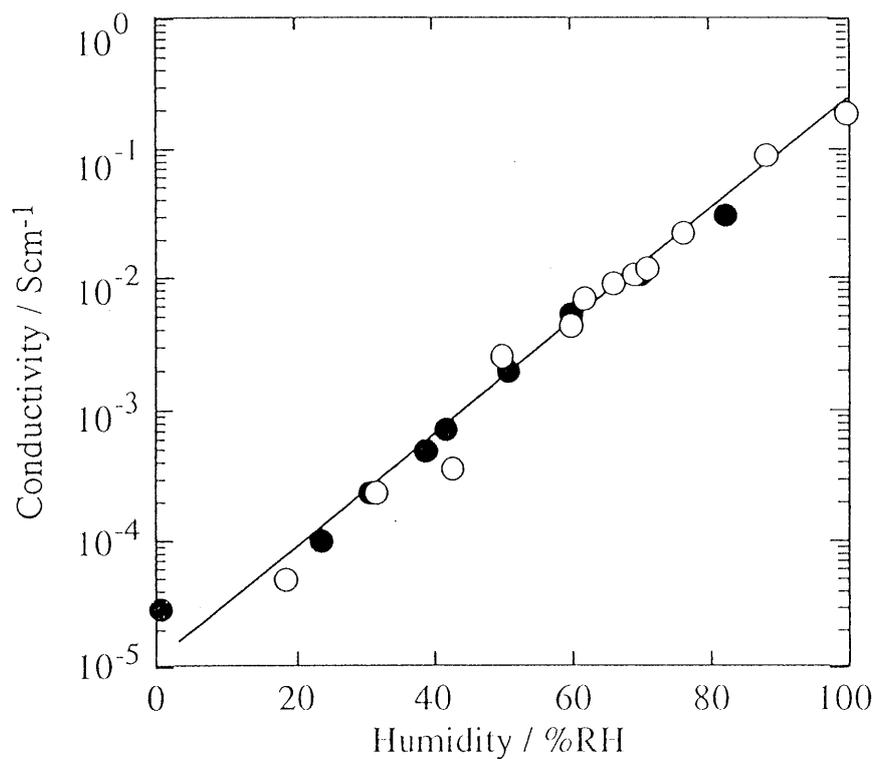


Fig. 2-8 Dependence of electrical conductivity of the PAN/PVA composite on the relative humidity at the moistening(○) and desiccating(●) stages. The weight percentage of PAN in the composite was 25. The thickness of the cast film on the microelectrode was 0.1 μm.

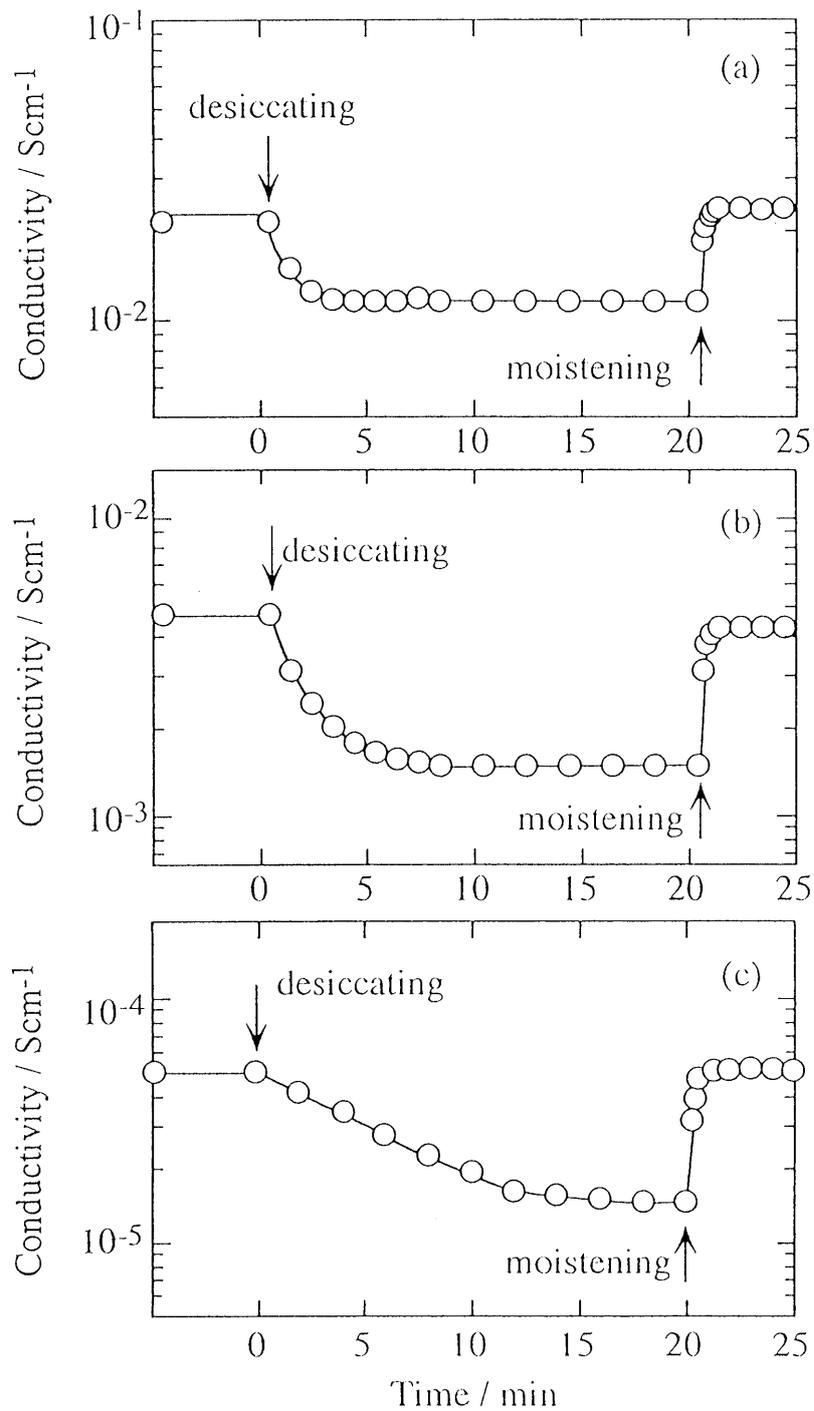


Fig. 2-9 Response of the PAN/PVA composites for the humidity change from 59 to 49 %RH. The weight percentage of PAN in composite was 50(a), 25(b), 14(c).

にもたらず特性として、疎水的性質の強いPAnへの親水性の付与、適度なPVA(中性)の添加によるPAnの絶縁化が挙げられる。また、上記の結果からPAn含量が25 wt%の複合膜の湿度応答性が最も優れていると考えられる [13]。

一般に報告されている高分子を用いた湿度センシングデバイスは、ほとんどの場合、高分子電解質を使用したもので、膜内に取り込まれる湿分の増加に伴い可動するイオン濃度が増加し、そのイオン伝導度を検出するというものである [21-23]。こういった方式のセンサには交流法が用いられるのが常である。直流法では、長時間電圧(または電流)を印加すると分極に伴い電極反応が生じ、結果的に応答(素子)に劣化またはヒステリシスが生じるためである。特に可動イオンとしてハロゲンイオン(Cl⁻)を使用した場合、電極の色が変化することが知られている。そこで、PVAにKCl(a)、H₂SO₄(b)をそれぞれ20wt%添加した感湿膜を作製し、その電気伝導度の湿度依存性について検討した (Fig.2-10)。それぞれ約8から95%RHまでの加湿、除湿サイクルにおいて、(a)では10⁻⁴から10⁻² Scm⁻¹まで、(b)では10⁻⁵から10⁻² Scm⁻¹まで約2、3桁の変化を示すが、両者に直線性は見られない。KClを含むPVA膜(a)では、サイクルを重ねると(2ndサイクル)、ヒステリシスが見られた。また実験終了後、膜の表面は白い粉末で覆われており、KClが表面に析出した様子が観察された。このため、さらにサイクルを重ねると、ヒステリシスがしだいに増大し、応答(素子)の劣化が進むことが容易に予測される。また、H₂SO₄を含むPVA膜(b)は、2ndサイクルにおいてヒステリシスは消失したが、電気伝導度変化は1stサイクルよりも1桁減少した(10⁻⁴~10⁻² Scm⁻¹)。

ポリアニリンを用いた複合膜によるセンシングにおいては直流法であっても、応答に劣化は見られず、大きな電気伝導度変化を示し(10⁻⁵から10⁻¹ Scm⁻¹)、ヒステリシスが見られないことなどから、上述したイオン伝導のみではこの電気伝導度変化は説明できない。そこで、この複合膜の乾湿機構を調べる目的で、

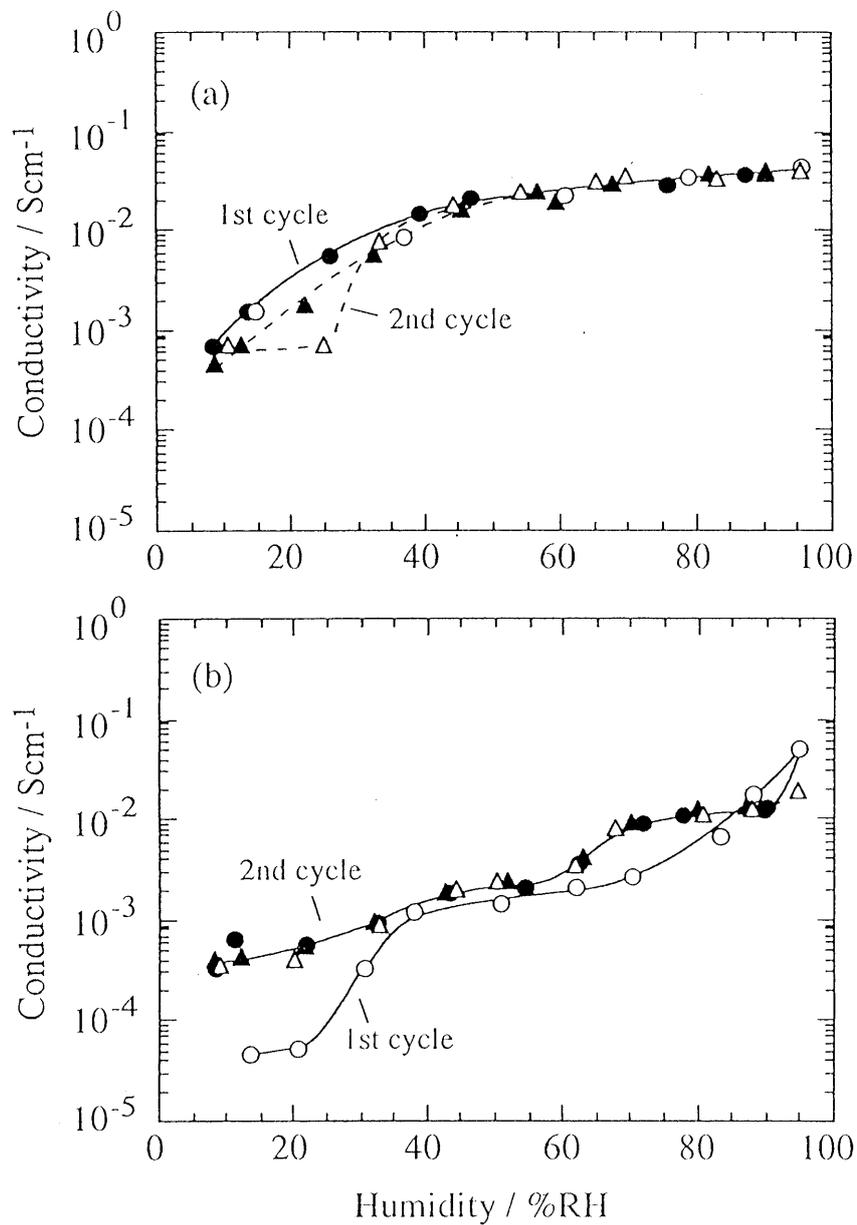


Fig. 2-10 Dependence of electrical conductivity of the PVA film incorporated with KCl(a), H_2SO_4 (b) on the relative humidity at the moistening(\circ, \triangle) and desiccating(\bullet, \blacktriangle) stages. The weight percentage of KCl and H_2SO_4 in the PVA film was 20. The thickness of the cast film on the microelectrode was $0.1\mu\text{m}$.

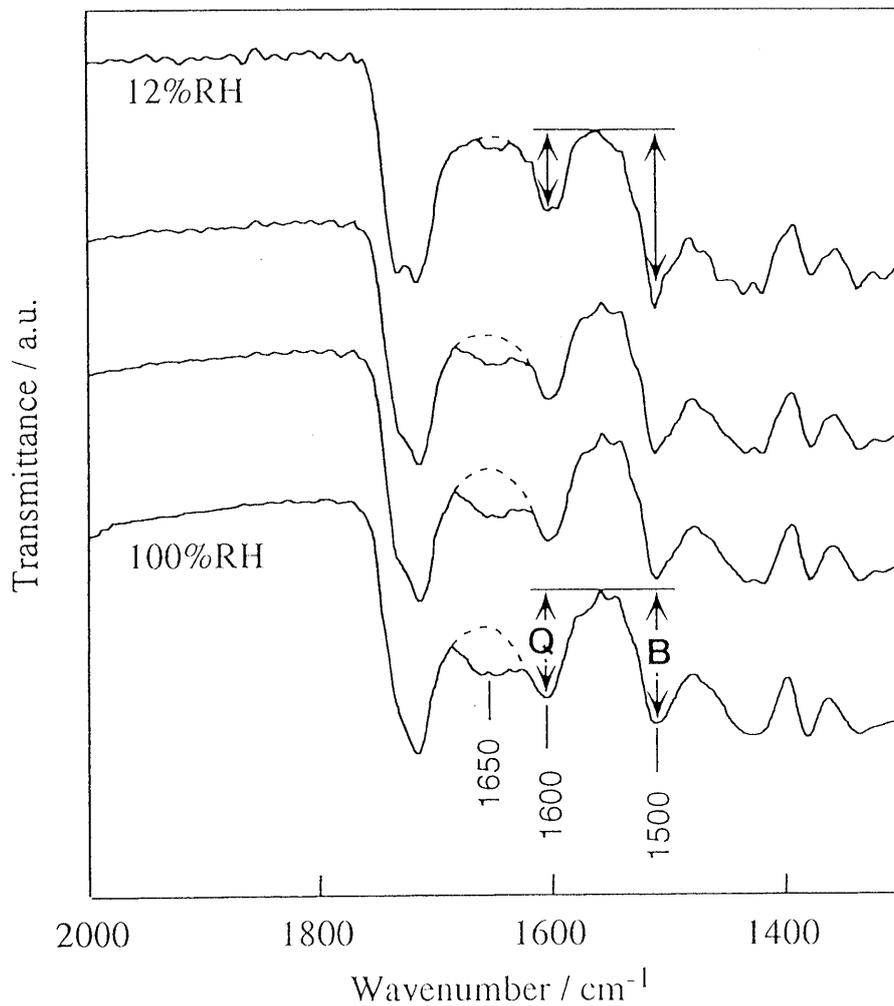


Fig. 2-11 In situ FTIR spectra of PAn/PVA composite subjected to various humidities from 100 to 12%RH. The weight percentage of PAn in the composite was 25. (thickness, 40 μ m) The measurement was first performed on a sample that had previously stood for 10 h in a atmosphere of 98 % humidity, and repeatedly until the atmospheric humidity became 12 %.

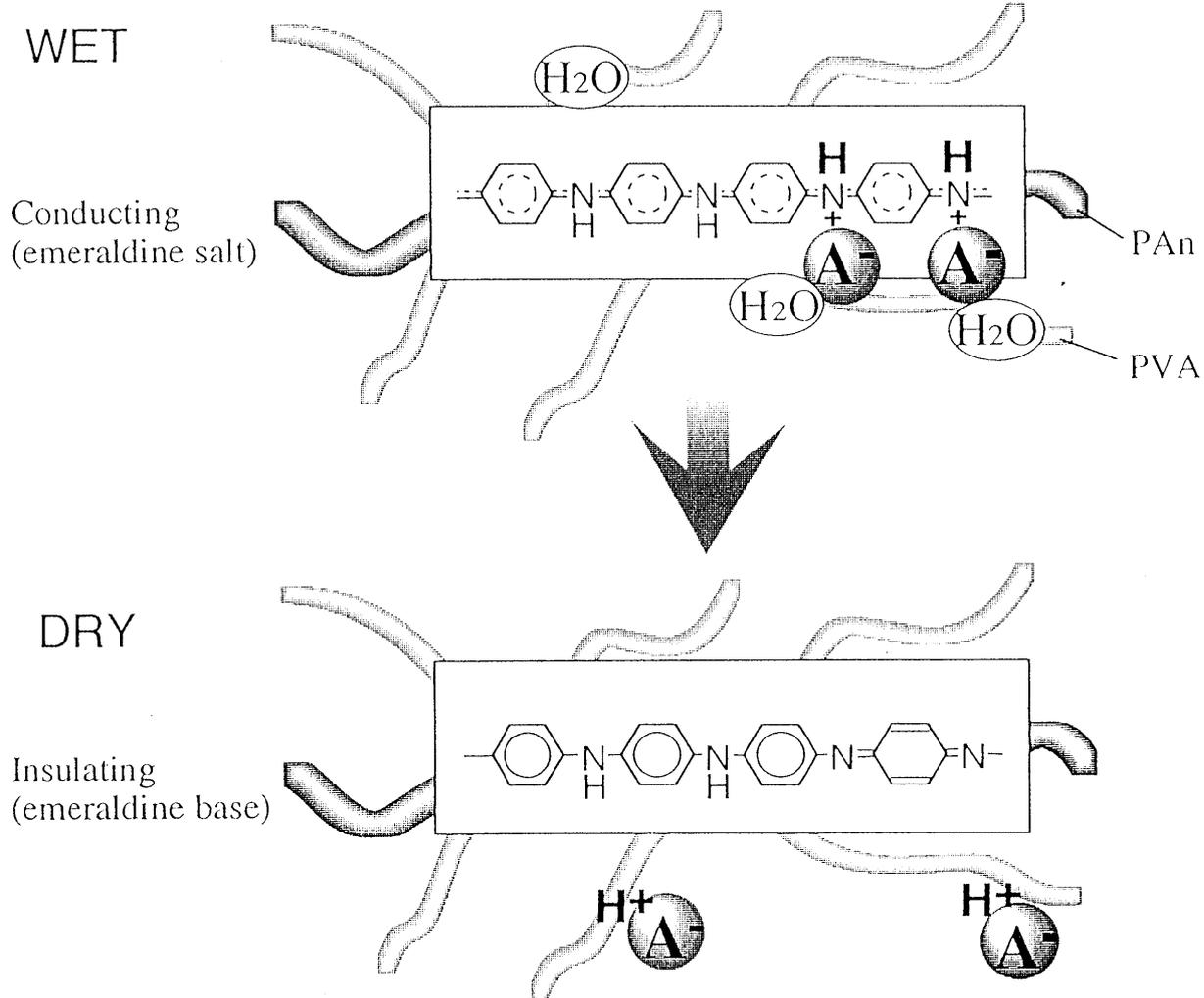


Fig. 2-12 Schematic representation for the salt-base transition of PAn in the composite.

湿度変化に伴う構造変化をFTIRを用い *in situ* で追跡した(Fig.2-11). 複合膜をキャストしたステンレス板を100 %RHの密閉容器に一昼夜保持した後に測定セルに設置し, 乾燥窒素を流すことで湿度を12 %RHまで減少させた. 1650 cm^{-1} 付近に中心を持つブロードな吸収は水のO-H変角に帰属され, 複合膜からの湿分の除去を示している. $1500, 1600\text{ cm}^{-1}$ の吸収はそれぞれPAnのベンゼノイド(B), キノイド(Q)環(伸縮振動)に帰属される. この2つの吸収の相対強度比は, 高湿度ではほぼ等しいが, 低湿度ではベンゼノイド環の強度が比較的大きくなった. 一般的に, 導電状態であるエメラルジン塩構造のPAnは電子状態が非局在化したセミキノイド構造をとるため, 両者の強度比はほぼ等しくなる. 一方, 絶縁状態であるエメラルジン塩基では電子状態が局在化した構造になり, ベンゼノイド環の強度が比較的強くなる. このような構造変化は, Fig.2-12に示すスキームによって説明することができる. まず, 高湿度ではPVAが周囲の湿分を複合膜中に保持する. このとき酸(HA)はPAn近傍の水に存在し, PAnはドーピングされ導電状態(salt型)になっている. 周囲の湿度を減少させると, 複合膜からの水分子の除去に伴い酸がPVA側へ移動して脱ドーブされ, 結果的にPAnはbase型になる. このとき複合膜の電気伝導度は低下する. このような複合膜内でのsalt-base遷移反応により発現するPAnのドーピングレベルの変化により, 湿度変化に伴う複合膜の示す電気伝導度変化が説明できる [13,14].

2. 3. 3 PAn/PVA複合膜の乾湿応答における共存ガスの影響

2. 3. 2において, 最も良好な湿度応答性を示した25wt% PAn/PVA複合膜について, 乾湿応答に与える共存ガスの影響を検討した. Fig.2-13にアンモニア(a), 塩化水素(b)を含む雰囲気下での乾湿応答を示す. また, 共存ガスのない場合の応答を点線で示す. それぞれ0 %RHにおいて各種ガスを導入した時点から0分とした. 15000 ppmアンモニアガスを導入した後, 7分経過した辺りから

複合膜の電気伝導度は急激に減少した。これは、強塩基性のアンモニアが複合膜表面に吸着し、引き続いて複合膜内に浸透する収着過程を示しているものと考えられる。すなわち、アンモニアが複合膜表面に吸着して(この場合、複合膜内のPAnの構造に影響を及ぼさない)、これが膜内に浸透することで0%RHにおいても存在しているsalt型のPAnが脱ドーブされ、結果的に複合膜中のbase型のPAn濃度が増加したことによるものと理解される。更に、13分後、周囲の雰囲気気を18 %RHに調節すると、電気伝導度は急激な増加を示したが、共存ガスの存在しない場合(点線)の値よりも低いところで定常値に達した。再び、0 %RHに戻すと電気伝導度は徐々に減少し、初期値より低い定常値を示した。これらのことから、強塩基性のアンモニアガスの複合膜への収着により、複合膜内におけるsalt-base遷移がbase側へシフトしていると考えられる [24]。

一方、複合膜を酸性ガスである塩化水素(4000 ppm)を含む水蒸気にさらすと、電気伝導度は大きく増加した(Fig.2-13(b))。再び、湿度を0 %RHに戻しても電気伝導度は初期値に回復しなかった。これは、複合膜内のsalt-base遷移がsalt側へシフトし、乾燥状態においてもbase側への移行が困難なためである。このように、酸性、塩基性の強いガスの導入により複合膜中のPAnの構造に大きな影響を与えることが分かった。しかし、複合膜の乾湿応答に対する共存ガスの影響はここに示した濃度(アンモニアでは15000 ppm, 塩化水素では4000 ppm)以下ではほとんど見られなかった [24]。

Fig.2-14は塩化水素を含む水蒸気にさらした複合膜について湿度依存性を調べたものである。1stサイクル測定(Fig.2-8)終了後に、塩化水素を含む水蒸気にさらし(Fig.2-12(b))、その後、一定時間真空乾燥した後、再び加湿と除湿を繰り返した結果がFig.2-14の2nd~4thである。この図から分かるように、複合膜の電気伝導度は3rd測定まで直線性を示し、測定回数を重ねるごとに電気伝導度は増加した。これは、複合膜表面に吸着した塩化水素が水分子による

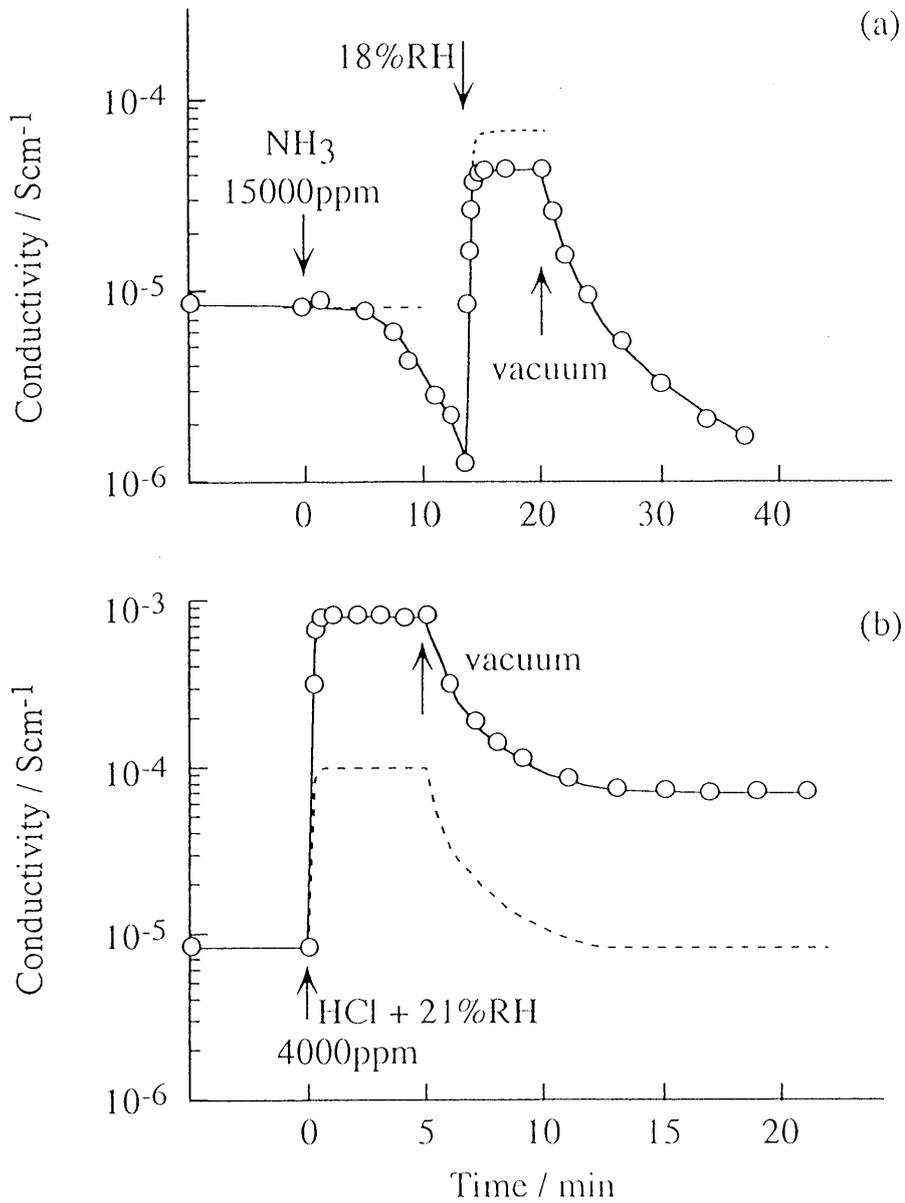


Fig. 2-13 Response of conductivity of the PAn/PVA composite upon the humidity change from 0 to about 20%RH in the coexistence of NH_3 (a) or HCl(b) gases.

salt-base遷移の過程で徐々に膜内に浸透することでPAnにドーパントとして取り込まれ、その結果、複合膜においてsalt型のPAn濃度が増加するためである。また、4th測定の60 %RHより高湿度側では、湿度依存性はほとんど見られなかった。これは、PAnが完全に酸でドーパされたことを意味している。このことは、複合膜の電気伝導度が一般に報告されている完全ドーパ型のPAnの電気伝導度 ($\sim 10 \text{ Scm}^{-1}$) とほぼ一致したことから理解される [24-26]。

同様にアルコール、THF、ヘキサンなどの有機分子ガスの乾湿応答への影響について調べた。0分においてアルコール蒸気{メタノール25000 ppm(a)、エタノール18000 ppm(b)}導入後、電気伝導度は徐々に上昇したが、水蒸気を導入するとそれぞれ水蒸気のみ電気伝導度(点線)に漸近した(Fig.2-15)。すなわち、アルコール蒸気は水蒸気と同様に作用するが、エタノールの寄与は水蒸気存在下では無視できるほど小さいことを示している。しかし、メタノールの場合、水蒸気導入後の電気伝導度は僅かに水の場合よりも高い定常値を示した。加えて、エタノール導入後の電気伝導度は約90分で定常値に達するのに対して、メタノールの場合ではわずか10分で定常状態に達した。このように、メタノールを導入したとき複合膜は水分子を認識したかのような電気伝導度変化を示す。これは、メタノールが親水性であり、分子サイズの点でも水のそれと大きく相違しないことによるものであろう [24]。

一方、THF(10000 ppm)、ヘキサン(7500 ppm)蒸気導入後、いずれも電気伝導度変化はほとんど見られないが、水蒸気を導入すると異なる応答を示した。THFの場合(Fig.2-16(a))、水蒸気導入とともに電気伝導度は急激に増加したが、時間経過とともに徐々に減少し定常値に達した。このことは次のように理解される。まず、複合膜表面に吸着した親水性のTHFにより局部的に水分子の吸着が促進される。ある程度の時間経過の後、周囲の湿度との平衡水分のみが複合膜内に均一に拡散して複合膜の電気伝導度は徐々に定常値に達する。逆に、疎

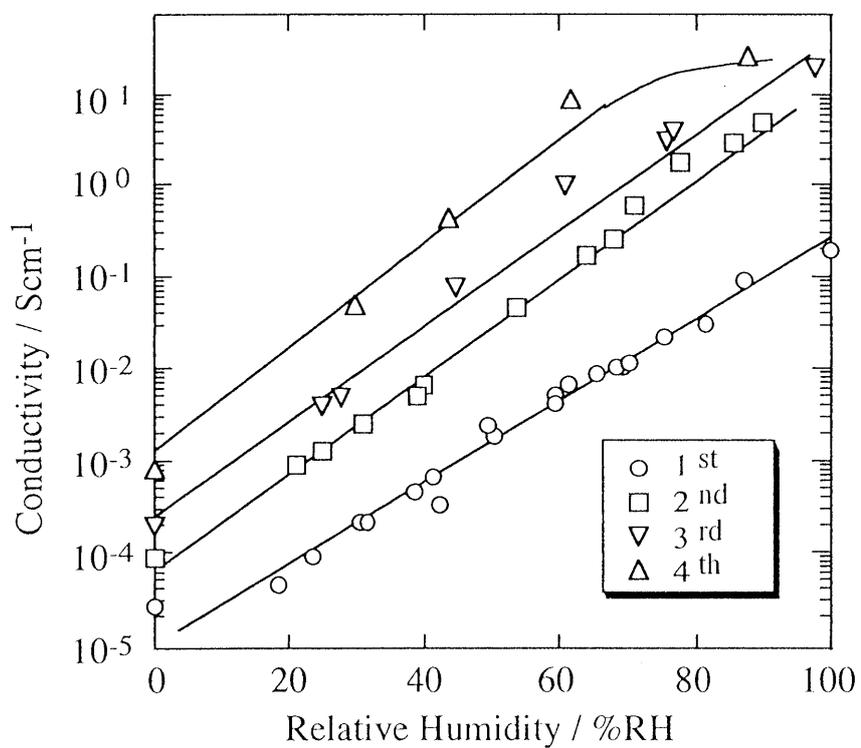


Fig. 2-14 Dependence of the electrical conductivity of the PAN/PVA composite on relative humidity at 25 °C. 2nd, 3rd and 4th measurements of electrical conductivity were performed after the exposure to HCl vapor.

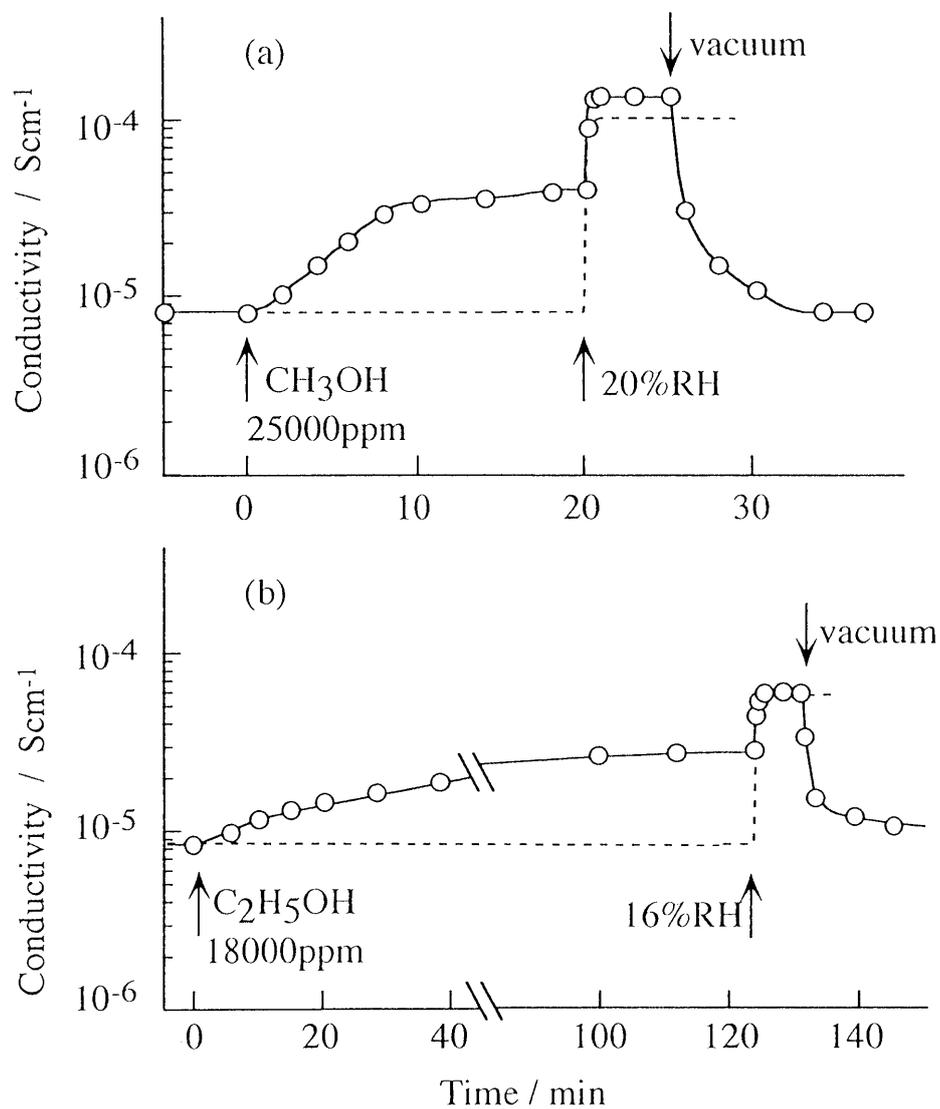


Fig. 2-15 Response of electrical conductivity of the PAN/PVA composite upon the humidity change from 0 to about 20 %RH in the coexistence of methanol(a) or ethanol(b) vapors.

水性のヘキサン(Fig.2-16(b))が複合膜表面に吸着すると、水分子の吸着を阻害する。そのため、水分子の複合膜内への均一な拡散が困難となり、複合膜の電気伝導度は高湿度雰囲気にしても緩やかな上昇を示す。また、Fig.2-17に示すように、水蒸気を導入した後に有機分子ガスを導入しても乾湿応答に全く影響を示さなかった。したがって、THFやヘキサンはFig.2-18のように水分子の吸着過程にのみ影響するものと考えられる。すなわち、複合膜表面に吸着した有機分子ガスが親水性又は疎水性を有することで、水分子の吸着を促進または、阻害する。しかし、ある程度時間が経過すると、周囲の湿度との平衡水分のみが複合膜内に均一に拡散し、複合膜の電気伝導度は定常値に達する [24]。

ここに示した濃度(メタノール 25000, エタノール 18000, THF 10000, ヘキサン 7500 ppm)以下では、複合膜の乾湿応答にほとんど影響しなかった。

以上、様々な共存ガスの複合膜の乾湿応答に与える影響を示したが、実際の環境において共存するこれらのガス濃度はここで検討したものよりはるかに低い値である。環境において許容されるガス濃度(ppm)は次のとおりである：アンモニア, 50；塩化水素, 5；メタノール, 200；エタノール, 1000；THF, 200；ヘキサン, 100 [27]。このことは、高分子複合膜が通常的环境においてこれらの共存ガスの影響をほとんど受けることなく、乾湿応答することを示すものである。したがって、この複合膜は通常的环境における湿度センシングデバイスとして十分応用できるものと思われる。

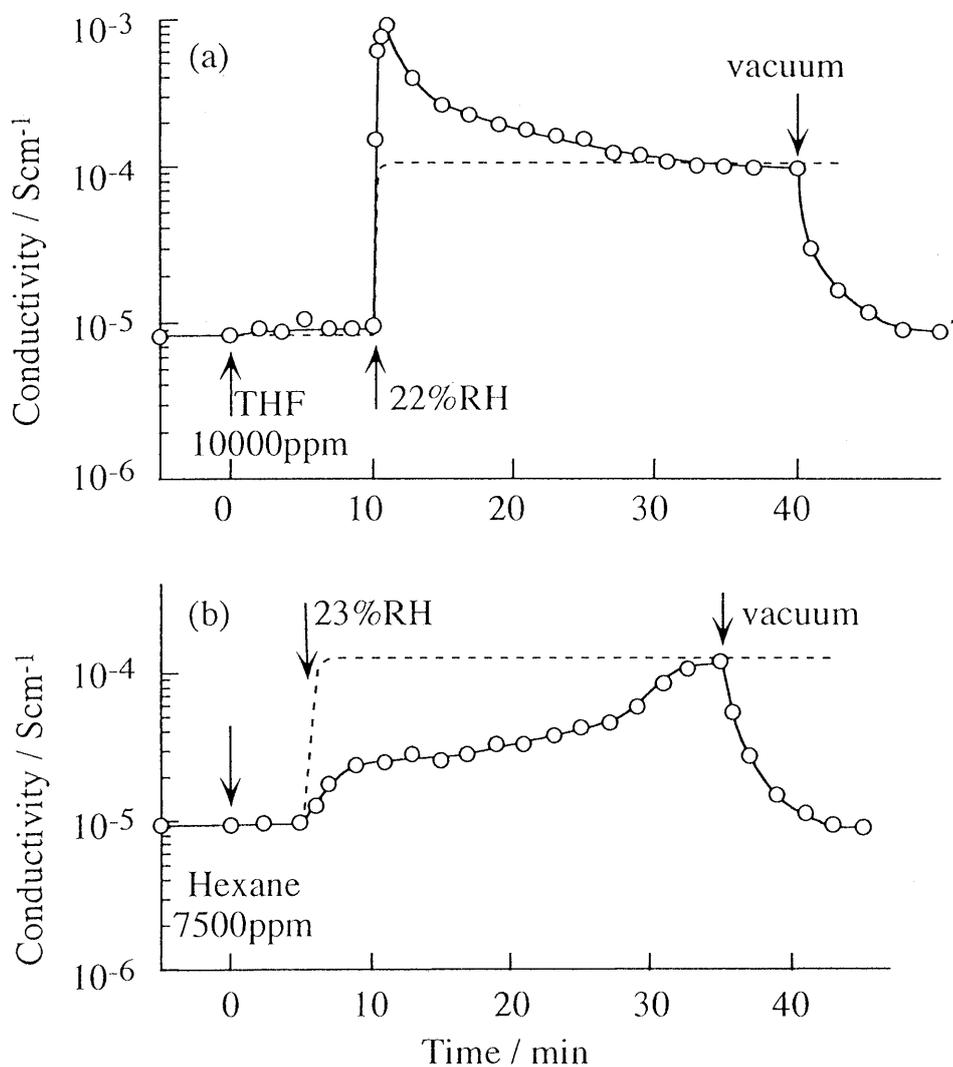


Fig. 2-16 Response of electrical conductivity of the PAn/PVA composite upon the humidity change from 0 to about 20 %RH in the coexistence of tetrahydrofuran(THF) (a) or hexane(b) vapors.

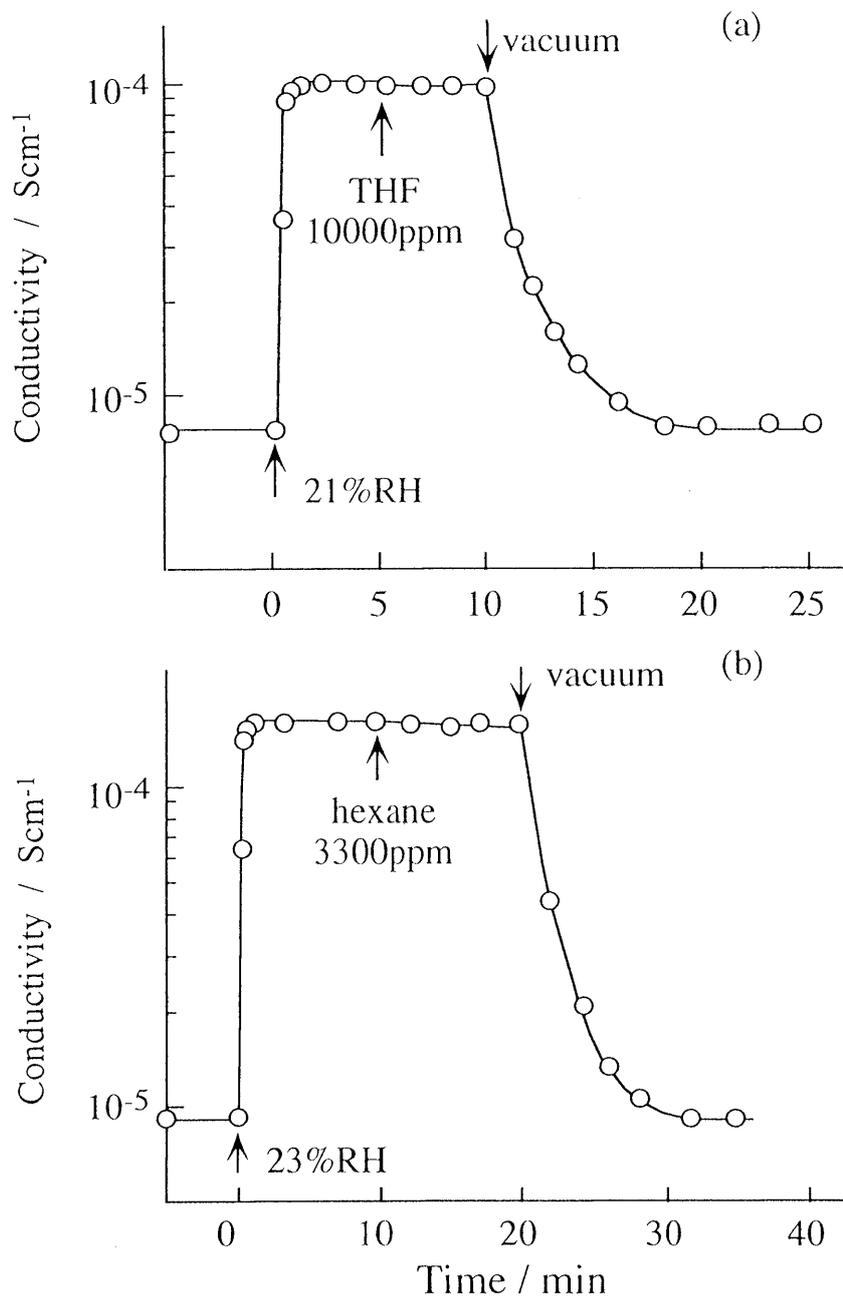


Fig. 2-17 Effect of the coexistence gases, THF(a) or hexane (b), on the electrical conductivity of the composite film under the humidity about 20 %RH. Gases were introduced at the point indicated by the arrow.

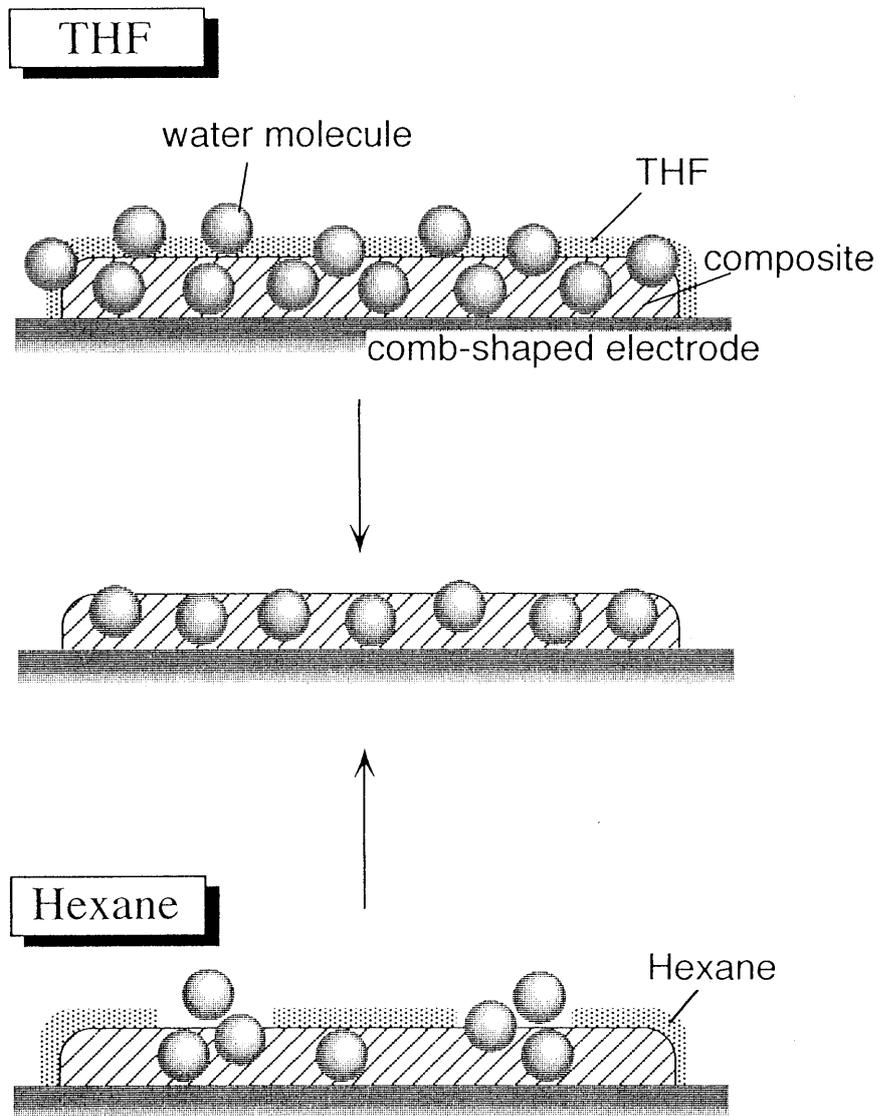


Fig. 2-18 Schematic diagram of the composite film in the atmosphere with water vapor and coexisting gases

2. 4 結 言

PAn/PVA複合膜の電気伝導度は14.3 wt%(PAn)をしきい値とするパーコレーション挙動を示した。

25 wt% PAnを含む複合膜の電気伝導度は0から100 %RHの広い湿度領域で、 3.0×10^{-5} から 0.2 Scm^{-1} まで直線的な変化を示した(相関係数=0.995)。さらに、加湿及び除湿過程においてヒステリシスは存在しなかった。

複合膜の応答時間は、加湿過程では1分以内と迅速であったが、除湿過程ではPVA含量が増加するにつれ応答が遅くなった。

複合膜の乾湿応答性は、湿度変化に伴うPAnのsalt-base遷移反応により発現する。

高分子複合膜の湿度応答性は、通常の雰囲気において、様々なガスの影響を全く受けないことが分かった。

参考文献

- [1] 緒方直哉編, 導電性高分子, 講談社(1990).
- [2] C. Nylander, M. Armgarth, I. Lundstrom, *Chemical Sensors Proc. of the international meeting on chemical sensors*, 203(1983).
- [3] G. Gustafsson, I. Lundstrom, *Synth. Met.*, 21, 203 (1987).
- [4] G. Gustafsson, I. Lundstrom, B. Liedberg, C. R. Wu, O. Inganas, O. Wennerstrom, *Synth. Met.*, 31, 163 (1989).
- [5] S. Dogan , U. Akbulut and L. Toppare, *Synth Met.*, 60, 27(1993).
- [6] F. Selampinar, L. Toppare, U. Akbulut et al., *Synth Met.*, 68, 109 (1995).
- [7] M. Nechtschein, C. Santier, J. P. Travers, J. Chroboczek, A. Alix, *Synth. Met.*, 18, 311 (1987).
- [8] M. Angelopoulos, A. Ray, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 21, 21 (1987).
- [9] L. S. Hwang, J. M. Ko, H. W. Rhee and C. Y. Kim, *Synth. Met.*, 55-57, 3671(1993).
- [10] S. Li, Y. Cao, Z. Xue, *Synth. Met.*, 20, 141(1987).
- [11] 才野貴之, 修士論文, p.14 (1998) .
- [12] 吉村 進, 導電性ポリマー, 共立出版(1987) p27.
- [13] K. Ogura, T. Saino, M. Nakayama, H. Shiigi, *J. Mater. Chem.*, 7, 2363 (1997).
- [14] H. Shiigi, R. C. Patil, M. Nakayama, T. Tonosaki and K. Ogura, Recent Research Developments in Electrochemistry, Transworld Research Network, 2 (1999) part II, p217.
- [15] Z. Ping., *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, 92, 1053 (1996).

- [16] H. Neugebauer, A. Neckel, N. S. Sariciftci, H. Kuzmany, *Synth. Met.*, 29, E185 (1989).
- [17] 堀口 博, 赤外吸光図総覧, 三共出版 (1973).
- [18] 山浦和男, 松澤秀二, ポリビニルアルコール 高分子刊行会, (1991).
- [19] M. Inoue, R. E. Navarro, M. B. Inoue, *Synth. Met.*, 30, 199 (1988).
- [20] H. L. Wang, L. Toppare, J. E. Fernandez, *Macromolecules*, 23, 1053, (1990).
- [21] 実吉秀治, 栞川正也, センサ活用技術, 工業調査会 (1984) p26.
- [22] 坂東勝正, 前橋康裕, センサ技術, 3, 50 (1983).
- [23] 角田照夫, センサ技術, 9, 56 (1989).
- [24] 椎木 弘, 中山雅晴, 小倉興太郎, 分析化学, 48(8), 751 (1999).
- [25] 吉村 進, 導電性ポリマー, 共立出版 (1987), p5.
- [26] W. R. Salaneck, I. Lundstrom, Wu-Song Huang, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 13, 291 (1986).
- [27] 後藤 稠, 池田正之, 原 一郎, 産業中毒便覧, 医歯薬出版, (1977), p1380.

第3章 種々のアニリン誘導体高分子を用いた複合膜の湿度センシング

3.1 緒言

ポリアニリン(PAn)の湿度センサへの適用については, MacDiarmid [1] によって報告されており, "エメラルジン塩酸塩の電気伝導度が湿度に依存する"というものであった. 化学重合によって作製したエメラルジン塩酸塩の圧縮ペレットの電気伝導度は, 約4 Torr (23 %RH at 20°C)では 1 Scm^{-1} , 真空にすると約 0.3 Scm^{-1} に減少する(1桁未満). また, 90%応答時間は水蒸気にさらしたときでは約20分, 脱気時では10時間であり, 実用の面から考えるとその適用範囲は非常に限られ, 実際には困難であると考えられる. しかし, 物質としてのPAnは, その再現性や長期安定性などから湿度センサへの応用において非常に興味深い物質である.

圧縮ペレット型のセンサ端子は疎水性のPAnの湿分との馴染みをさらに悪化させているように思われる. しかし, PAnは溶媒にほとんど不溶であることから, このような形式を採らねばならなかった. 近年では, 第2章のように大きなサイズのドーパント分子を取り込ませることで可溶化したり [2], 溶媒に可溶なアニリン誘導体高分子などにより加工性は向上した [3]. 可溶化することで, その形状はスピンコート, ディップコート法そしてキャスト法によって薄膜化できたり, 他の物質との複合体が容易に作製することが可能になった.

本章ではDMSOに可溶な種々のアニリン誘導体高分子(ポリ(*o*-フェニレンジアミン)(PoPD), ポリ(*o*-アミノフェノール)(PoAP), ポリ(*m*-フェニレンジアミン)(PmPD), そしてポリ(*o*-トルイジン)(PoTD))を調製して複合膜を作製し, それぞれの湿度センシング特性を調べた. また, 湿度変化に伴う分光学的, 熱的性質をフーリエ変換赤外分光型(FTIR)および熱分解/質量分析計(TG/MS)を用いて詳細に調べ, 比較した.

3. 2 実 験

3. 2. 1 試 料

本研究ではすべて特級試薬(和光純薬工業)を用い, 特別な精製を行わずそのまま使用した. 水は蒸留水製造装置(GS-200, ADVANTEC)で蒸留したものを使用した. 窒素ガス(純度99.99%, 岩谷瓦斯)を真空系および測定セル内に導入する際, 液体窒素でトラップして不要成分を除去した. また熱分解/質量分析測定(TG/MS)ではキャリアガスとして超高純度Heガス(99.9999%, テイサン(株))を使用した.

3. 2. 2 アニリン誘導体高分子の化学重合と複合膜の作製

50 mMのアニリン誘導体を含む0.1 Mの硫酸水溶液 200 mLに酸化剤として0.1 M過硫酸アンモニウム200 mLを加え, 48時間室温で攪拌した. 濾過ののち0.1 M硫酸水溶液 300 mLで3回洗浄して減圧にて乾燥した. このようにして得られたポリマー(0.01 g)をDMSO(5 mL)に溶解した [4-6] .

精秤したPVA(0.01 g)をDMSO(5 mL)に溶融させ約30分間攪拌した. PVAがDMSOに完全に溶解したのを確認した後, 一定の比率(=1/4)になるようにアニリン誘導体高分子/DMSO溶液と混合して(0.004g/2mL PVA), 均一になるまで約30分間攪拌した. この複合DMSO溶液(2.5mL)をマイクロシリンジで1.5 μ L採取し, 白金くし型電極上に展開し, 約3時間真空乾燥することで複合膜を得た.

3. 2. 3 アニリン誘導体高分子および複合膜の分光学的測定

アニリン誘導体高分子の分光学的測定については2. 2. 4と同様の方法で行った.

複合膜をキャストしたステンレス基板を98%RHに調整したデシケータの中に約10時間放置した。これをシリコン透過窓を備えたセルにセットし、反射吸収法により *in situ* で測定した。IR測定中、セル内はN₂ガスを一定流量で導入することで98から7.5%RHまで徐々に変化させた。

SEM観察は各導電性高分子粉末を導電性カーボンテープで測定ステージに接着してSEM-S2300(日立製作所)により行った。

3. 2. 4 アニリン誘導体高分子/PVA複合膜の熱分析

熱的測定は熱分解/質量分析計システム220(TG/DTA-MS)(セイコー電子/JEOL)を用いて、室温から500℃まで昇温速度5℃ min⁻¹、キャリアガス流速100mLmin⁻¹で行った。導電性高分子とPVAはそれぞれ粉末で、各複合膜は一度フィルムにしたものを小さく刻んで測定した。試料はそれぞれ真空乾燥の後、試料室に挿入してキャリアガスをパージすることでさらに乾燥させ、重量変化が見られなくなるまで待った。これを正確な試料の重量とした。こうして得られた試料を各湿度雰囲気(10, 30, 50, 98%RH)に調整した恒湿セルの中に入れ、約10時間後に取り出して試料室に装着して測定を開始した。

3. 3 結果および考察

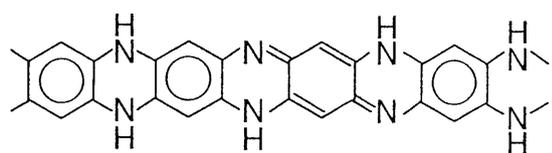
3. 3. 1 アニリン誘導体高分子の表面構造解析

化学重合によって得られたアニリン誘導体高分子，ポリ(*o*-フェニレンジアミン)(PoPD)，ポリ(*o*-アミノフェノール)(PoAP)，ポリ(*m*-フェニレンジアミン)(PmPD)そしてポリ(*o*-トルイジン)(PoTD)の構造(塩基型)およびSEM写真をそれぞれFig.3-1と3-2に示す．PoPD(Fig.3-2a)は，そのラダー構造(Fig.3-1)を支持する針状粒子として観察された [7,8]．PoAPも同様にラダー状に生長すると考えられるが(Fig.3-1)，水酸基を有するため水素結合し，粒子同士が塊状に凝集するものと考えられる(Fig.3-2b) [9-11]．PmPD(c)，PoTD(d)については樹枝状に生長している様子が観察された．また，その粒子サイズはPoPD，PoAPと比較して大きく，それぞれの溶解度に反映されている(Table3-1)．

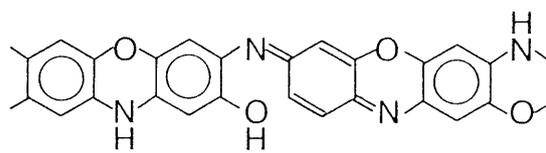
各アニリン誘導体高分子のFTIRスペクトルをFig.3-3に示した．PoPDのスペクトル(a)には3400，3200 cm^{-1} にそれぞれ -NH_2 ， >NH のN-H伸縮，1625 cm^{-1} にC=N伸縮(キノイド環)，1510 cm^{-1} にベンゼンの環伸縮振動に帰属される吸収が見られた．さらに，1250 cm^{-1} にC-N伸縮，1030 cm^{-1} にオルト位に置換基を持つベンゼン環に帰属される吸収，1180，1100 cm^{-1} にドーパントアニオン(HSO_4^- のS=O伸縮)に帰属されるピークが観測された [12,13]．

PoAPのスペクトル(b)には3250 cm^{-1} に自身がオルト位に置換したO-H伸縮振動，1410，1380 cm^{-1} にフェノールのC-O伸縮，O-H変角振動に起因する吸収が観察された．また1200 cm^{-1} にフェノールエーテルの =C-O-C= に帰属される逆対称伸縮振動が観察されたことから，PoAPはPoPDと同様にラダー構造であると考えられる(Fig.3-1) [9-11]．

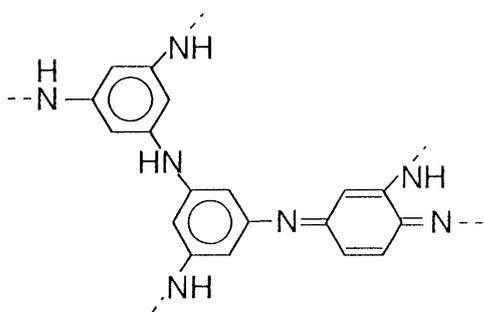
PmPDのスペクトル(c)には1060，990 cm^{-1} にメタ配向性ベンゼン環の吸



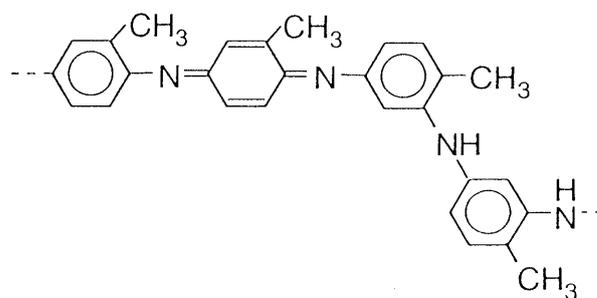
Poly(*o*-phenylenediamine)(PoPD)



Poly(*o*-aminophenol)(PoAP)

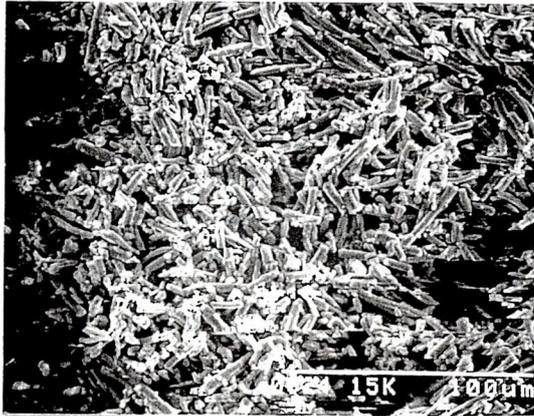


Poly(*m*-phenylenediamine)(PmPD)

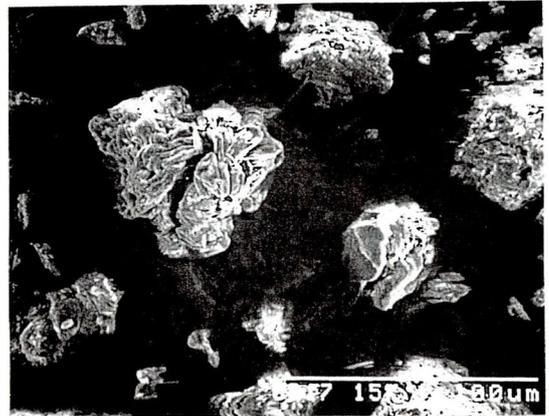


Poly(*o*-toluidine)(PoTD)

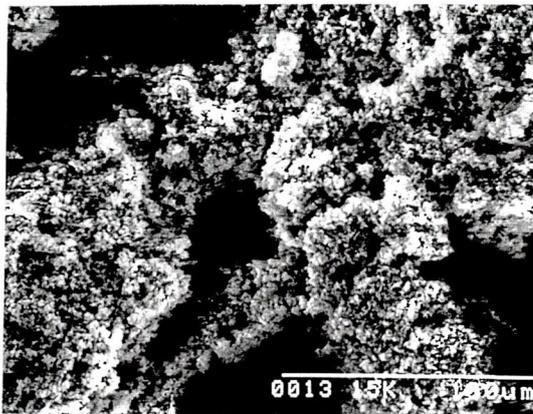
Fig. 3-1 Structures of polyaniline derivatives.



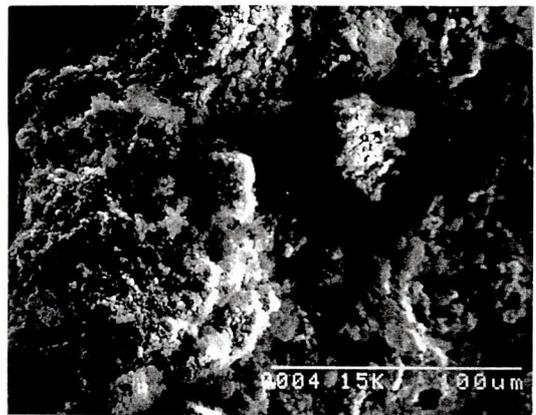
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3-2 Scanning electron micrograph of powdery polyaniline derivatives: PoPD (a), PoAP (b), PmPD (c), PoTD (d).

Table 3-1 Solubilities of chemically synthesized conducting polymers for DMSO^{a)}

Conducting polymer	Solubility(g/L ⁻¹)
Poly (<i>o</i> -phenylenediamine)	28.3
Poly (<i>o</i> -aminophenol)	33.8
Poly (<i>m</i> -phenylenediamine)	6.3
Poly (<i>o</i> -toluidine)	14.0

a) At room temperature; 25 °C

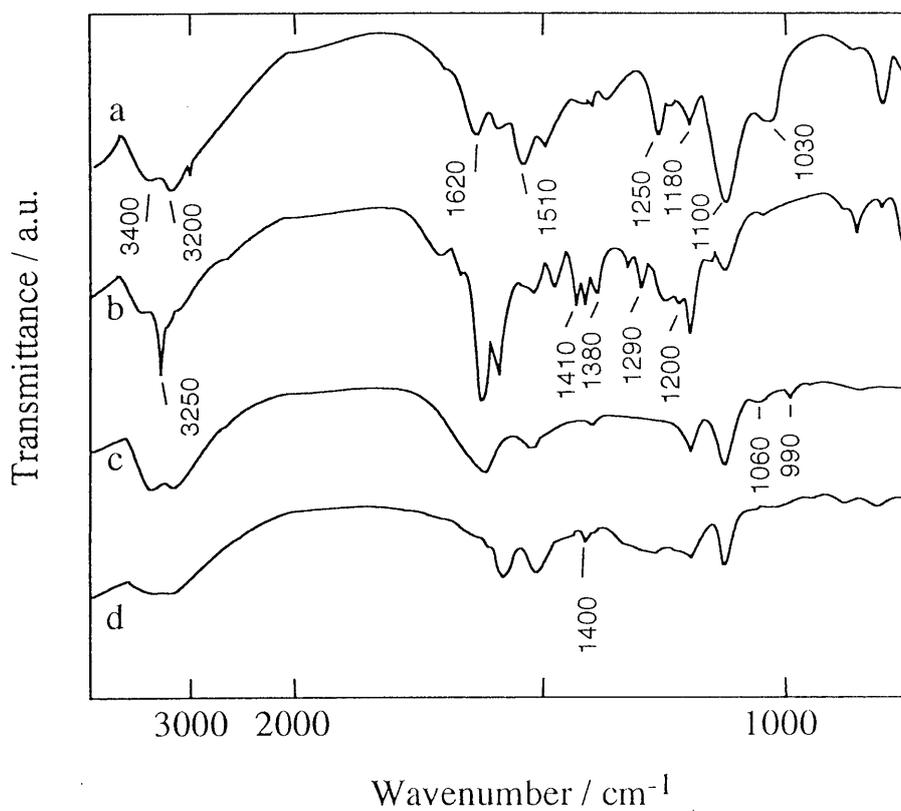


Fig. 3-3 FTIR spectra of the chemical synthesized conducting polymers: PoPD(a), PoAP(b), PmPD(c), PoTD(d).

収が新たに観察された [13,14] . PoTDのスペクトル(d)には 1420 cm^{-1} にメチル基の逆対称変角振動が観測された [13,14] .

3. 3. 2 アニリン誘導体高分子/PVA複合膜による湿度センシング特性

各アニリン誘導体高分子のみの電気伝導度変化をFig.3-4に示す. それぞれ, 約10から100 %RHの湿度領域において2から4桁の電気伝導度変化を示したが, 加湿と除湿の間に大きなヒステリシスが見られた. PoPD(a)はFig.2-6で見られたPAnの電気伝導度変化に類似した変化を示した [1,15] . PoAP(b)は自身が水酸基を有するため湿分との馴染みが良く, プロトン交換による電気伝導性が周囲の湿分に大きく影響を受ける様子が観察された [16] . PmPD(c)およびPoTD(d)についてはPoAP(b)と同等の電気伝導度変化が見られた. これは, PmPDおよびPoTDが樹枝状に生長しており (Fig.3-2), 細孔構造を有しているため, 多孔性セラミックを用いた湿度センサと同様, その表面効果により周囲の湿分に敏感であるものと考えられる.

アニリン誘導体のみでは親水性が乏しい, 電気伝導度変化が小さい, 可逆性に欠けることから, 親水性(水分子への選択性)と機械的強度を付与することでの再現性の向上を目的として, PVAとの複合化を試みた.

室温湿度(40 %RH)において, PVAにPoPDを添加したときの電気伝導度を測定した(Fig.3-5). 複合膜の電気伝導度はPoPDが11.1 wt%を臨界点としてただらかに上昇し, 約50 wt%でPoPDとほぼ同等の電気伝導度を示した. このパーコレーション曲線から, 適度な電気伝導度を持つ, PoPD含量が20 wt%の複合膜について以下の実験を行った. PoPD/PVA複合膜の湿度に対する電気伝導度変化をFig.3-6(a)に示す. 12%から94%RHまでの加湿および除湿に対して 2.5×10^{-4} から $1.3 \times 10^{-1}\text{ Scm}^{-1}$ まで直線的に変化した. PoAP/PVA(b)では13から99%RHまでの変化に対して 1.5×10^{-5} から 1.4 Scm^{-1} まで約5桁にわたる直線

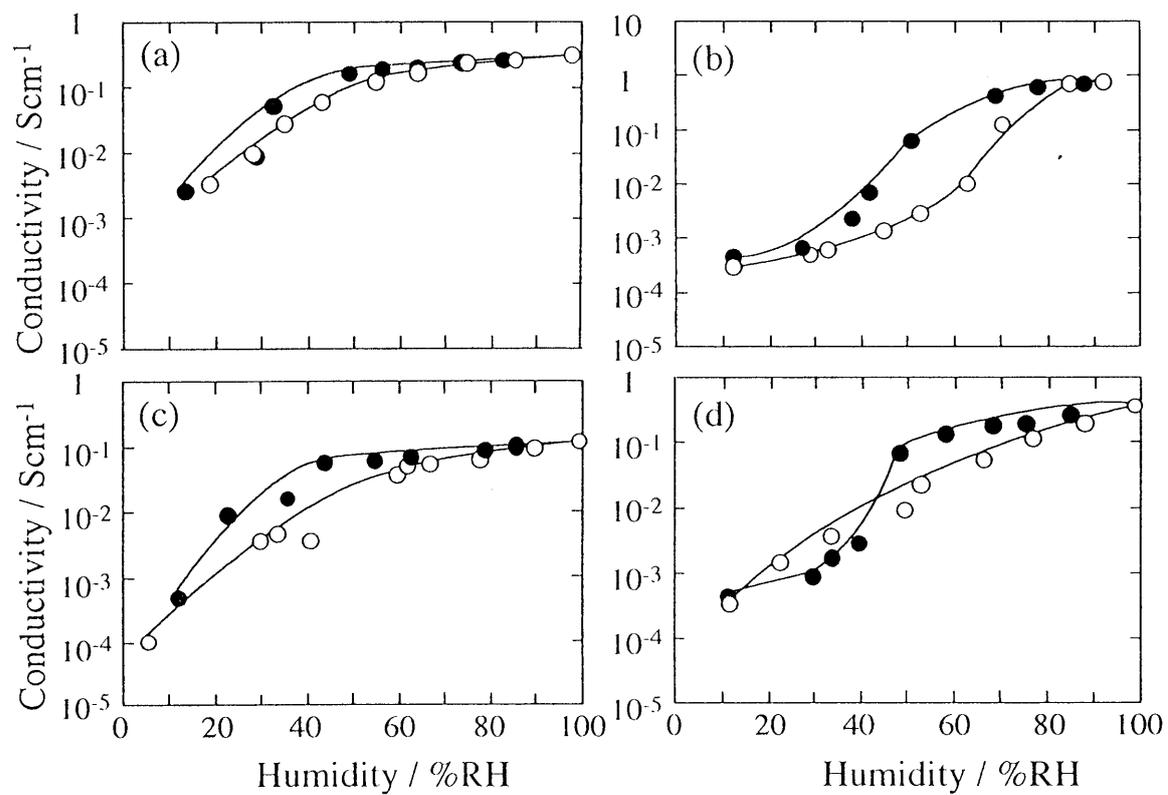


Fig. 3-4 Dependence of electrical conductivity of PAN derivatives in the moistening(\circ) and desiccating(\bullet) stages: PoPD (a), PoAP (b), PmPD (c), PoTD (d). The thickness of the film cast on the microelectrode was $0.1\mu\text{m}$.

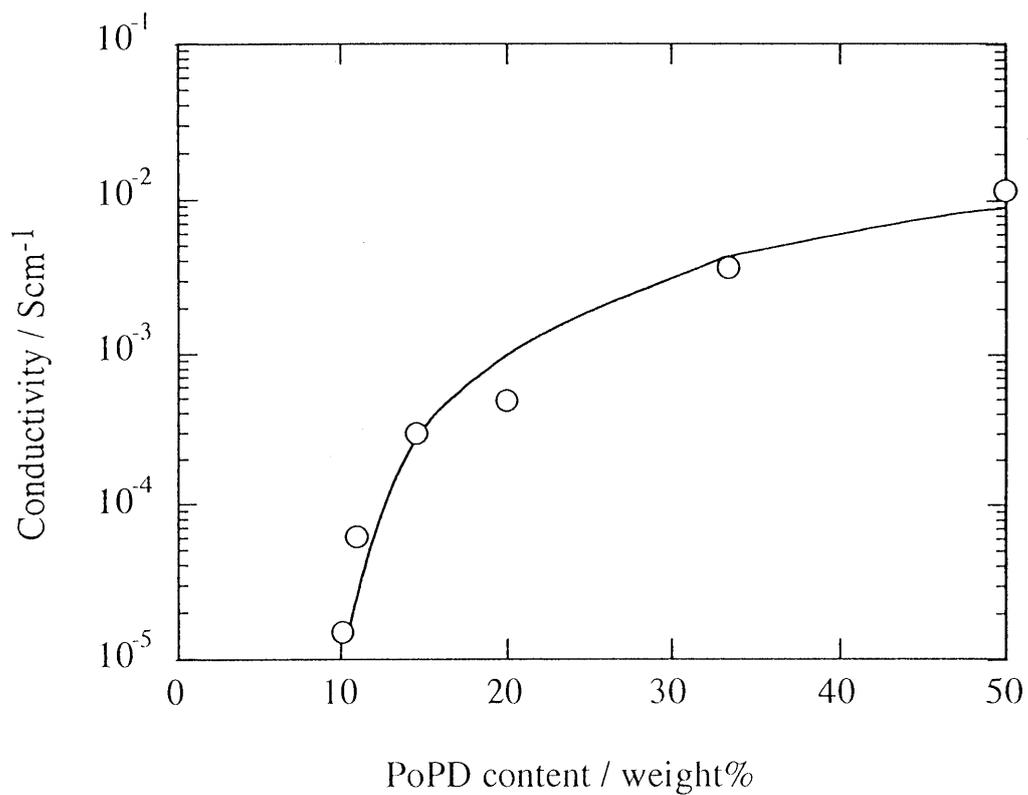


Fig. 3-5 Dependence of the electrical conductivity of the PoPD/PVA composite on PoPD content at 40%RH, 25°C.

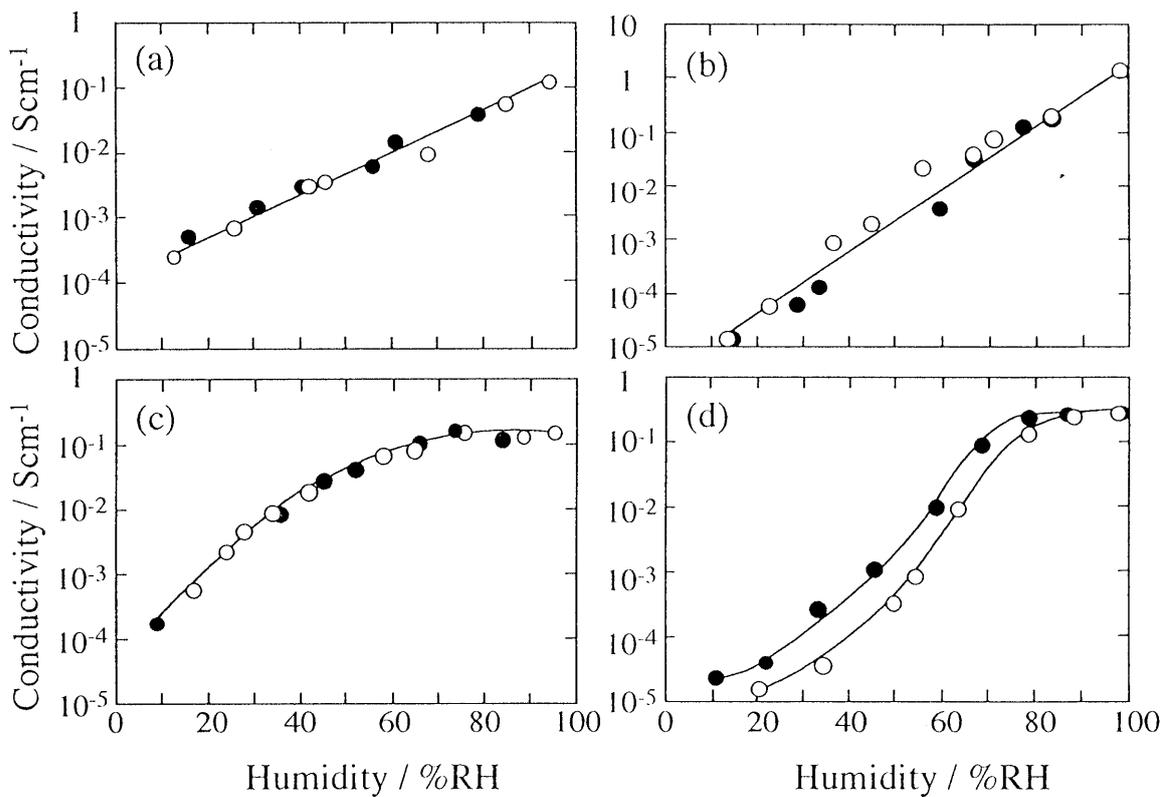


Fig. 3-6 Dependence of electrical conductivity of composite films in the moistening(○) and desiccating(●) stages: PoPD/PVA(a), PoAP/PVA(b), PmPD/PVA(c), PoTD/PVA(d). The weight percentage of PAN was always 20. The thickness of the film cast on the electrode was 0.1 μ m.

的な変化が見られ、ヒステリシスは観察されなかった。Fig.3-6(c)および(d)に示すPmPD/PVA, PoTD/PVAでは、直線的な変化は見られず、PoTDではヒステリシスが観察された。このようなヒステリシスの存在は、複合膜への水の吸脱着とそれに伴う電気伝導度変化が不可逆的であることを意味している。この原因としてTable3-1に示すDMSOへの溶解度が挙げられる [17]。PoPD(28.3 gL⁻¹), PoAP(33.8)はDMSOへの溶解度が高いため、PVAと複合膜内部で均一に混合されているが、PmPD(6.3 gL⁻¹)およびPoTD(14.0)は溶解度が低くPVAとの相溶性が悪いため複合膜中で不均一に分散している。そのため複合膜における水の分布が一様でないと考えられる(Fig.3-7)。このことはPmPD/PVAとPmPDの電気伝導度挙動が非常に似ており、複合膜においてもPmPDの性質が色濃く残っているということからも示唆される。

Fig.3-8, 3-9に複合膜と導電性高分子のみの湿度変化に対する電気伝導度-時間関係を示す。複合膜の低湿度(約10%RH)から高湿度(約100%RH)への応答時間は約1~2秒であった。また高湿度から低湿度への応答はPmPDの場合を除いて、複合膜では1分から3分で両過程において迅速な応答が見られた。導電性高分子のみの場合は低湿度から高湿度で10秒から20秒と複合膜と比べて応答が遅く、高湿度から低湿度へはPoAP, PoTDを除いて(15~20分), 3分から4分であった。また、電気伝導度は3回の繰り返しの間、それぞれ一定であった。

導電性高分子への水分子の吸脱着はMacDiarmidらがPANについて報告した機構による [1]。両過程において吸湿過程では、水分子が導電性PAN粒子間の抵抗を大幅に減少(90%)させ、粒子内に水が拡散する(20分)。脱湿過程では粒子内から水の脱離が始まり、粒子間に拡散するような過程による。そのため吸湿過程よりも脱湿過程(10時間)の方が大幅に応答が遅くなる。彼らの結果に対して両過程での応答がかなり迅速であるが、サンプルの形状(MacDiarmidらは圧縮してペレット状にしているのに対してキャスト法による薄膜化(0.1 μm))

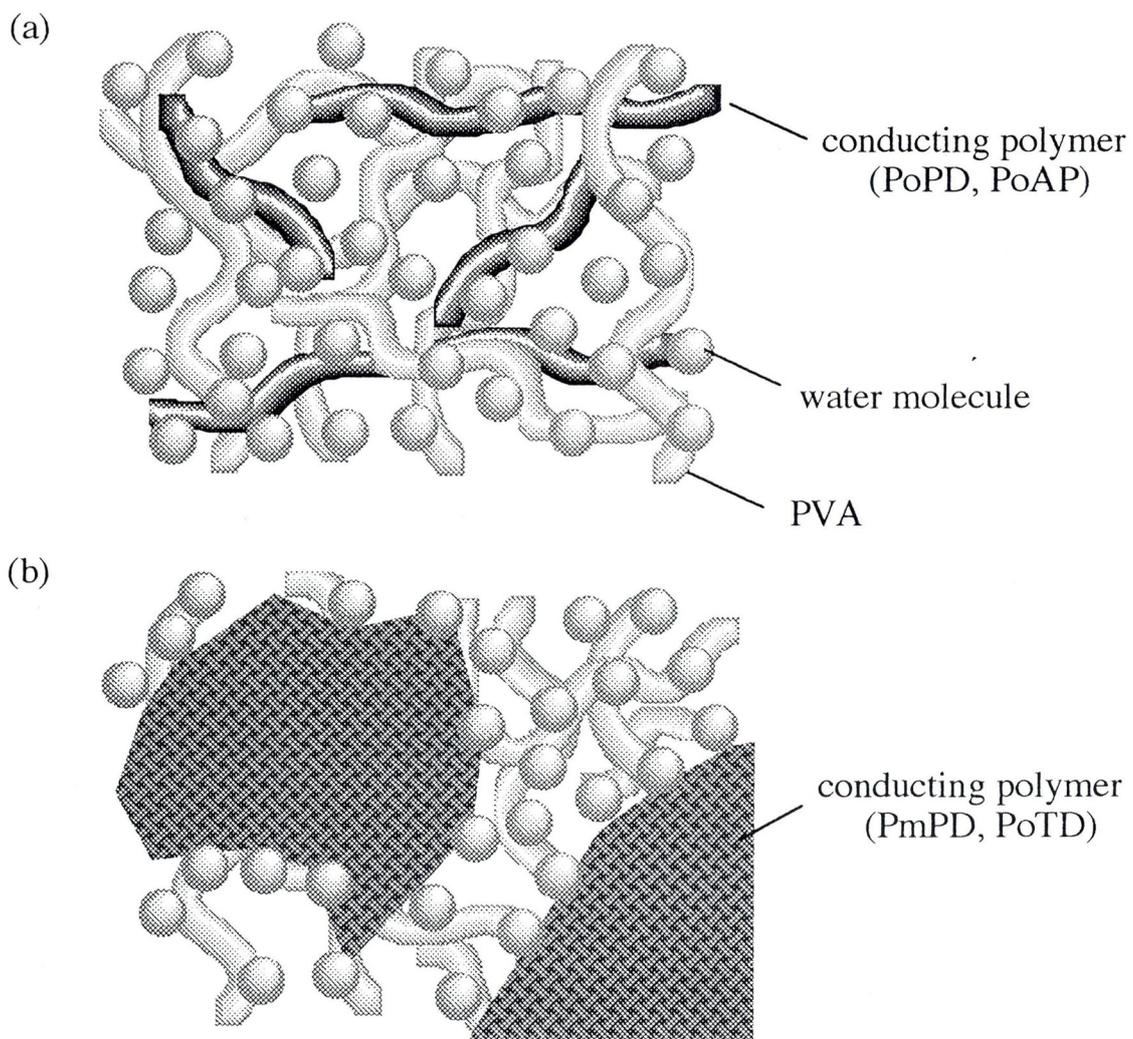


Fig. 3-7 Schematic diagram of the existence of sorped water molecules in the composite films: PoPD/PVA, PoAP/PVA(a) and PmPD/PVA, PoTD/PVA(b).

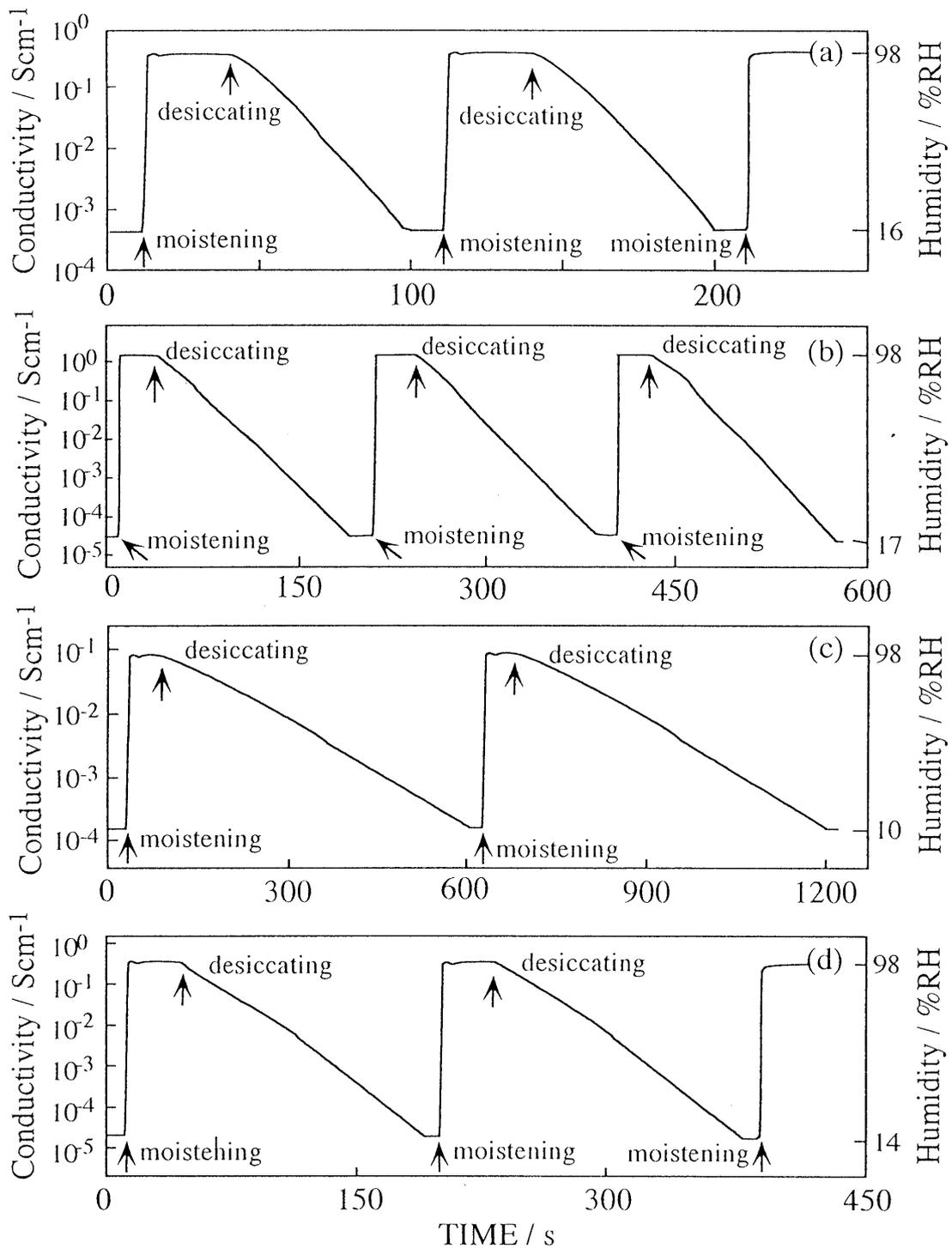


Fig. 3-8 Conductivity of the PAn derivatives/PVA composites and relative humidity as a function of time. Desiccating and moistening processes were begun at the arrow. PoPD/PVA(a), PoAP/PVA(b), PmPD/PVA(c), PoTD/PVA(d).

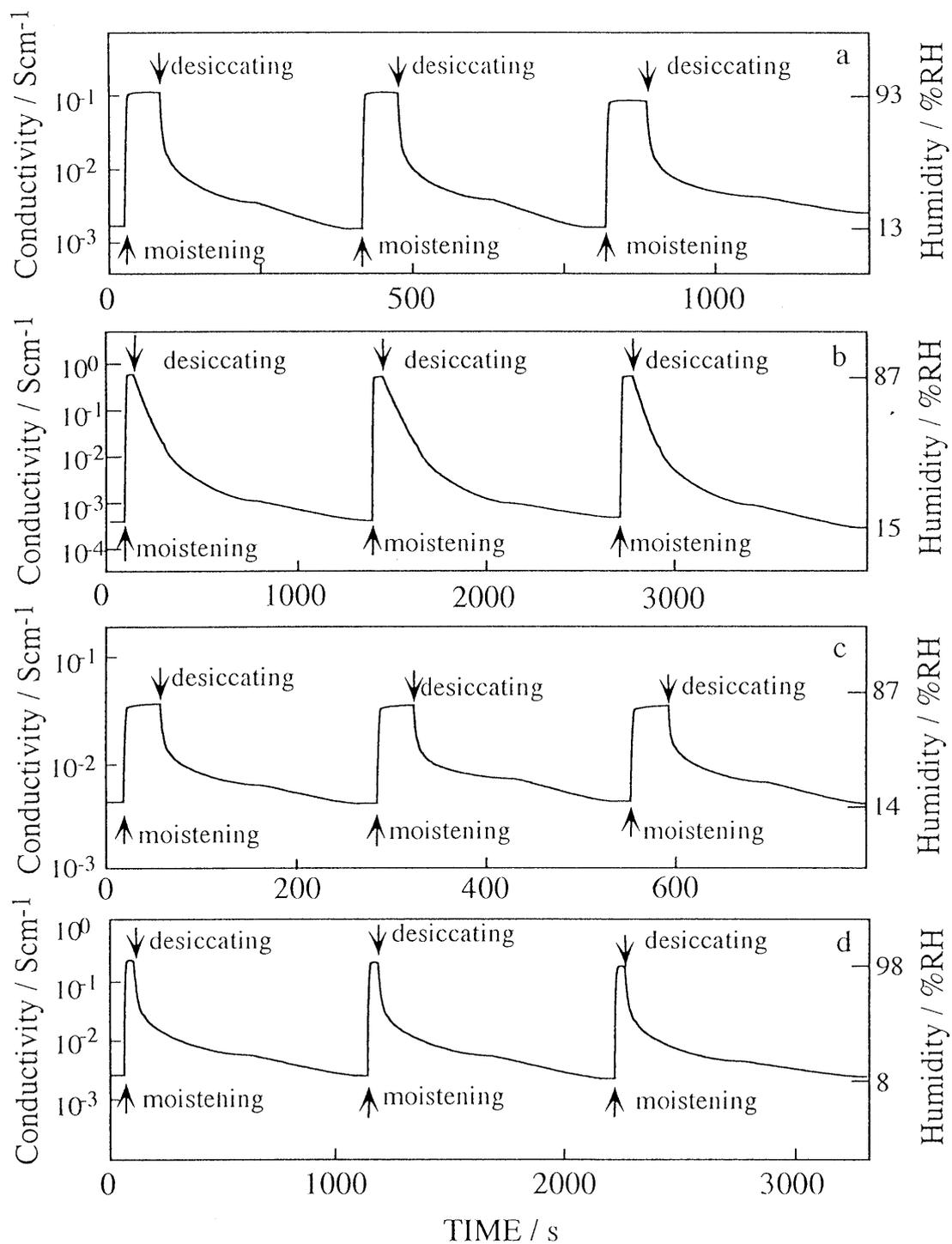


Fig. 3-9 Conductivity of the PAN derivatives and relative humidity as a function of time. Desiccating and moistening processes were begun at the arrow. PoPD (a), PoAP (b), PmPD (c), PoTD (d).

とPVAの添加による親水性の付与に起因するものと考えられる。また、PVAの親水性のため迅速な応答が得られた吸湿過程に対して除湿では複合膜からの水の脱離が困難である様子が観察される。

3. 3. 3 湿度変化を伴う複合膜の分光学的観察

種々のアニリン誘導体高分子から成る複合膜を98%RHに保持して8%まで変化させた。そのときの複合膜の構造変化をFTIRにより*in situ*で追跡した。

Fig.3-10に示すPoPD/PVA(a), PoAP/PVA(b)には, 98%RHで3600, 3200 cm^{-1} の水のO-H伸縮振動による吸収が湿度減少に伴い減少し [13,18], $-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$ 基の吸収(3400, 3200)が現れた [19]。これは湿度の減少に伴って複合膜から水が脱離することを示しており, 1650 cm^{-1} (O-H伸縮振動)の減少でも確認される [13,18]。湿度減少に伴い, 2200 cm^{-1} の芳香族イミン塩($>\text{C}=\text{N}^+\text{H}-$)のC=N伸縮振動による吸収が減少, 同時に塩基型イミンの1625 cm^{-1} (C=N伸縮振動)の吸収の増大が観察された [19,20]。

Fig.3-10(c)(d)に示すPmPD/PVAおよびPoTD/PVAのスペクトルには, 3600, 3200と1650 cm^{-1} の水に起因するピークの減少は確認されたが非常に小さく, 2200 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{N}^+\text{H}-$ のC=N伸縮振動)の吸収の減少はPoPD/PVA(a), PoAP/PVA(b)と比較して小さいものであった。また, 1715 cm^{-1} はPVAの残留酢酸 $\text{CH}_3\text{COO}-$ のC=O伸縮振動の吸収によるものである [18]。

これらの結果から, PoPD/PVA, PoAP/PVAの電気伝導度の示す湿度依存性は, 湿度が減少するにつれ, 導電性を持つsalt構造($>\text{C}=\text{N}^+\text{H}-$)のPoPD(またはPoAP)が脱プロトン化され, 絶縁性のbase構造($>\text{C}=\text{N}-$)に遷移する, salt-base遷移反応(Fig.2-11)に基づくものと考えられる [9,15]。

一方, PmPD/PVA, PoTD/PVAでは, そのスペクトルが示すようにsalt-base遷移が容易に行われていないことがわかる。この原因として, 導電性

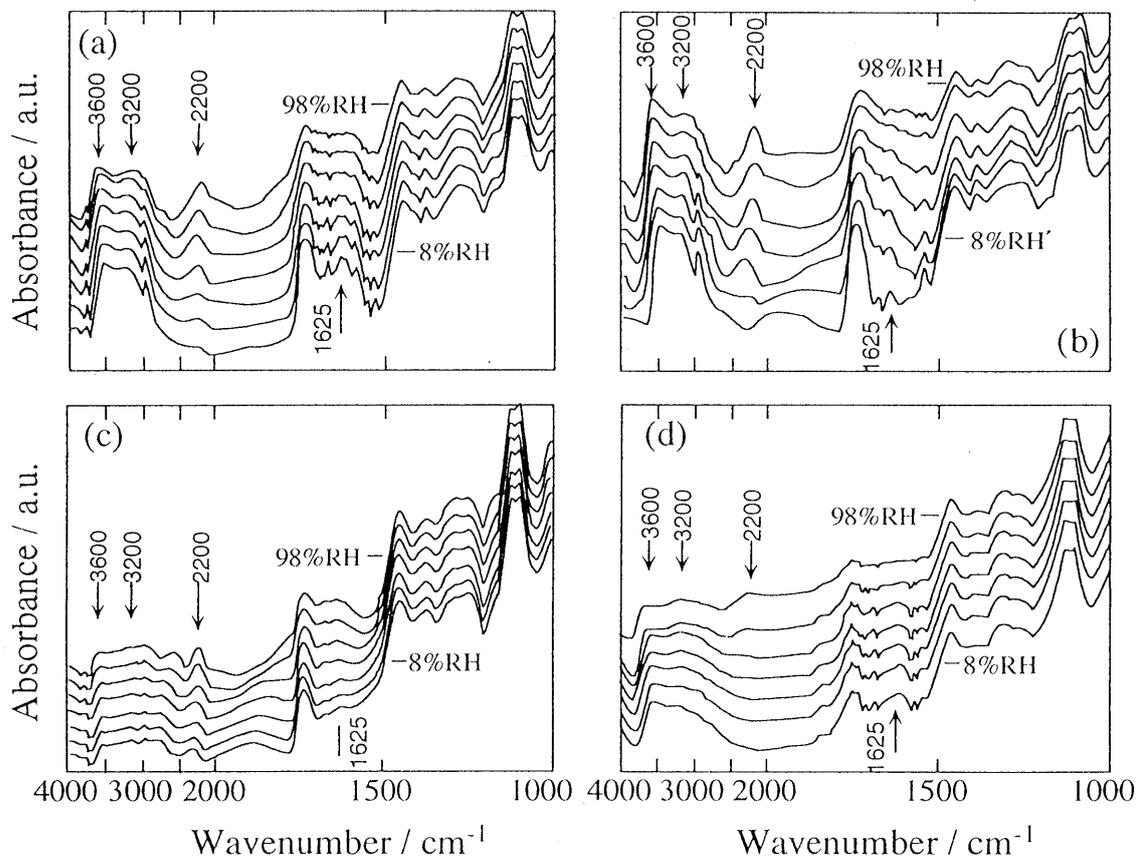


Fig. 3-10 *In situ* FTIR spectra of PoPD/PVA(a), PoAP/PVA(b), PmPD/PVA(c) and PoTD/PVA(d) composites (thickness, 40 μ m) under various humidities. The measurement was first performed on a sample that had previously stood for 10 h in a atmosphere of 98 %RH, and repeatedly until the atmospheric humidity became 8 %.

高分子のDMSOへの溶解度が挙げられる。PoPD, PoAPはDMSOへの溶解度が高いため、PVAとの相溶性が大きく複合膜内部で均一に混合されており、その結果salt-base遷移が一様に行われる。しかし、PmPD, PoTDはDMSOへの溶解度が低いことから、PVAとの相溶性が悪く複合膜中に均一に分散しておらず、salt-base遷移が一様に行われていないものと考えられる。

3. 3. 4 アニリン誘導体高分子/PVA複合膜の熱特性

98, 50, 30, 10 %RHに保持したPVAのTG曲線をFig.3-11に示す。室温から約130℃に見られる大きな減量は水($m/z=18$)の脱離によるものである(t_{60})。98 %RHのときは55.6%, 10 %RHでは3.0%と湿度に依存したことから、雰囲気との平衡水分に帰属される [17,21,22]。130から200℃付近までは湿度に依存しないことから、強く吸着している水の減量(約2%)と考えられる [17,21,22]。250℃以上では幅広い質量領域にピークが見られることから、PVAの分解が起こっている様子がわかる(t_{300})。

PoPD/PVAのTG曲線をFig.3-12(a)に示す。約50から100℃までと100℃から170℃付近までの領域ではマススペクトル(t_{60} , t_{130})から水が脱離していることがわかった。前者は雰囲気との平衡水分であり、98%RHのときは54.2%, 10%RHのときは4.6%の減量を示し、湿度に大きく依存した。後者の減量は複合膜に強く吸着している水分であると考えられる。170℃から260℃の領域の減量は、マススペクトル(t_{245})からドーパントアニオン HSO_4^- の分解による($m/z=96$ (SO_4), 80 (SO_3), 64 (SO_2))ものであることがわかった。98%RHのときは11.9%, 10%RHのときは16.9%の減量を示した。260℃付近からPoPD, PVA主鎖の分解が始まる(t_{390})。

PoAP/PVAの場合(Fig.3-12(b)), 50から110℃の領域(t_{70}), 110から290℃の領域(t_{150})は水の脱離とドーパントアニオンの分解による減量であることが

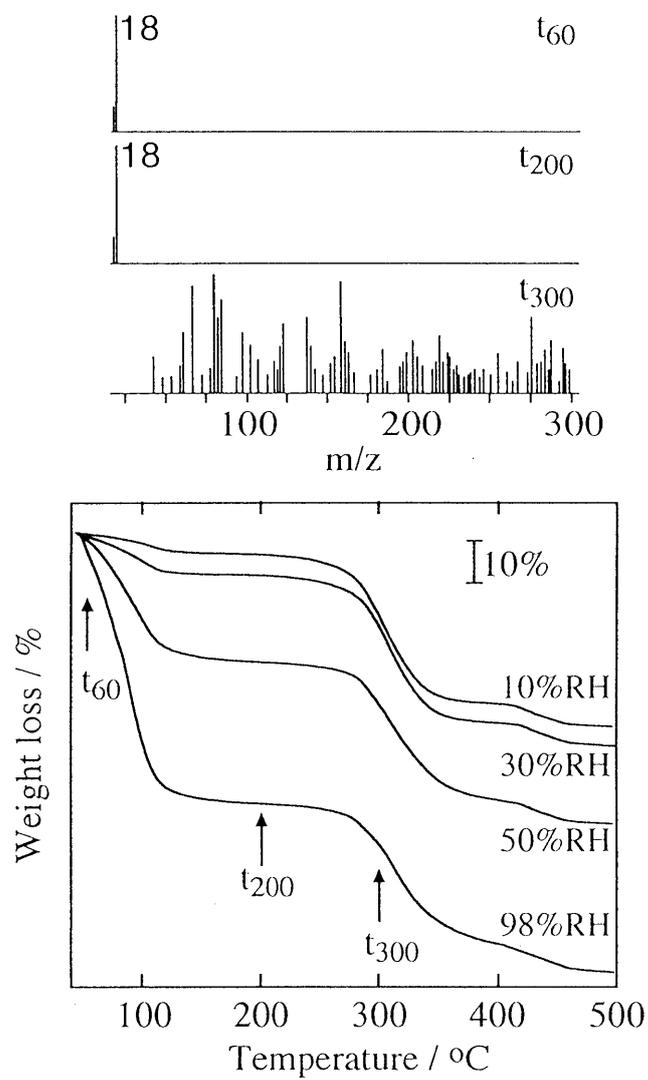


Fig. 3-11 TG/MS spectra of the PVA. Temperature was changed from 50 to 500 $^{\circ}\text{C}$ at the programmed heating rate of 5 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. Initial humidity of the PVA film: 10, 30, 50, 98 %RH.

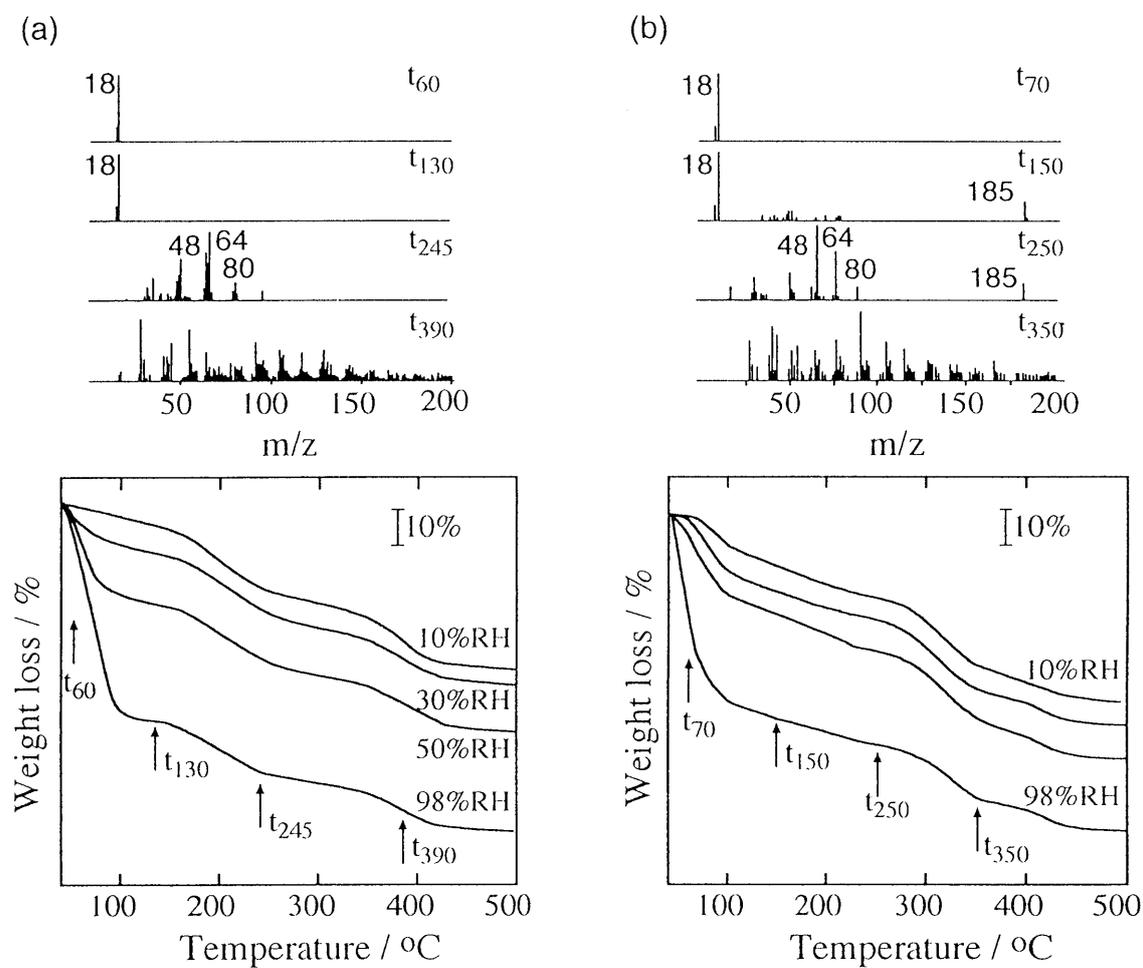


Fig. 3-12 TG/MS spectra of the PoPD/PVA(a) and PoAP/PVA(b) composites. Temperature was changed from 50 to 500 °C at the programmed heating rate of 5 °Cmin⁻¹. Initial humidity of the composite: 10, 30, 50, 98 %RH.

わかった。50から110℃までは雰囲気との平衡水分であり、98%RHのとき46.9%、10%RHのときは8.2%の減量を示し、PoPD/PVAと同様大きく湿度に依存した。110から290℃までは強く吸着している水分とドーパントアニオン(HSO_4^-)の分解による減量である。98%RHのときは12.7%、10%RHでは15.6%の減量を示した。強く吸着している水の減量は湿度に依存しないことから、 HSO_4^- の分解が湿度に依存すると考えられる。290℃以降の減量はマスペクトル(t_{350})から、PoAPおよびPVA主鎖の分解に帰属される。

PmPD/PVA(Fig.3-13(a))の50から90℃までの領域は、マスペクトル(t_{70})から水の脱離による減量で雰囲気との平衡水分であり、98%RHのとき31.3%、10%RHのときは1.5%の減量を示した。この領域の減量の湿度依存性はPoPD/PVAやPoAP/PVAより小さい。90から200℃の領域は t_{150} から HSO_4^- の分解による減量であることがわかった。98%RHのときは14.6%、10%RHでは12.7%の減量を示した。200から250℃の減量は t_{250} から HSO_4^- の分解と300℃より高温では t_{400} よりPmPDおよびPVA主鎖の分解による減量が見られた。90から250℃までの2つの領域の HSO_4^- による減量は、ほとんど湿度に依存しなかった。

PoTD/PVA(Fig.3-13(b))では50から90℃で周囲の湿度との平衡水分による減量が見られ、98%RHのときは30.6%、10%RHのときは0.8%の減量を示した。PmPD/PVAと同様、湿度への依存性は小さい。90から230℃の領域は HSO_4^- による減量で、98%RHのときは13.4%、10%RHのときは15.0%の減量、230から300℃の領域の HSO_4^- の分解による減量は、98%RHのときは11.4%、10%RHのときは10.7%の減量を示し、ほとんど湿度に依存しなかった。

これらの結果から、PoPD/PVAの HSO_4^- の分解による減量は湿度に依存し、98%RHから10%RHまで11.9、14.5、14.9、16.9%と湿度が減少するにつれその減量は大きくなった。これはFig.2-11に示すように、低湿度ではPoPDが

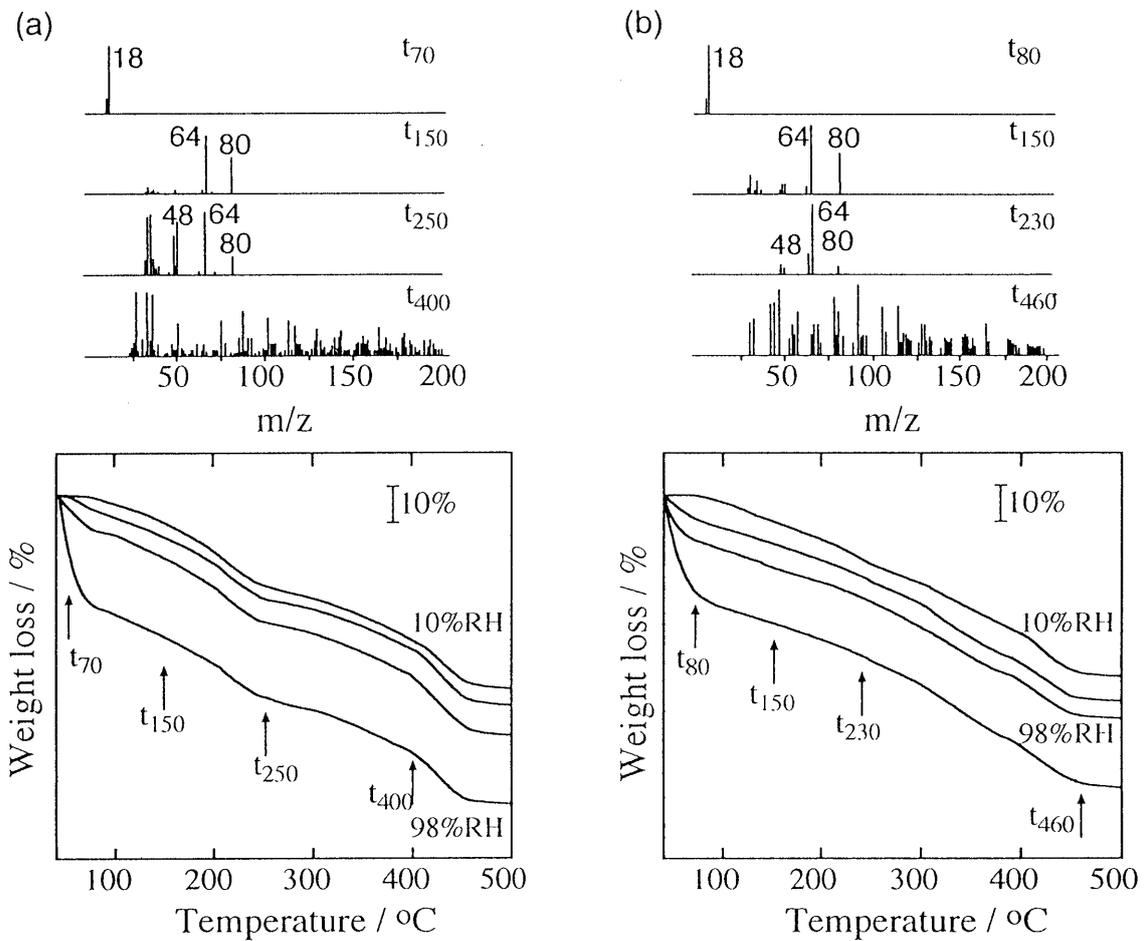


Fig. 3-13 TG/MS spectra of the PmPD/PVA(a) and PoTD/PVA(b) composites. Temperature was changed from 50 to 500 °C at the programmed heating rate of 5 °Cmin⁻¹. Initial humidity of the composite: 10, 30, 50, 98 %RH.

base構造になり HSO_4^- が遊離し、その結果分解しやすくなるためと考えられる。この傾向はPoAP/PVAにも現れており、98%RHから10%RHまで11.2, 13.7, 13.9, 14.2%のように湿度依存性が見られた。しかし、PmPDおよびPoTDの場合、このような傾向は見られなかった。

PoPD, PoAPの複合膜の98%RHにおける平衡水分の減量はPVAのみの場合とほぼ等しく、54.2, 46.9%であった。しかし、PmPDおよびPoTDでは31.3, 30.6%と抑えられている。これは、Fig.3-7に示すように、PmPD, PoTDは複合膜内において不均一に分散しているため、水の分布が一様でなく、結果的にPVAの吸湿性が阻害されることに起因している。

PoPD/PVA, PoAP/PVAおよびPVAには強く吸着している水の存在が確認されたにも関わらず、PmPD/PVA, PoTD/PVAにはほとんど観察されない(非常に少量である)。このことは、前者ではポリマー鎖同士が良く混合されており、強く相互作用して水を保持することが可能であるが、後者は不均一に混合されており、相互作用がほとんどないことを意味している。PoAP/PVAはこの水を285℃の高温域まで保持することからPoAPとPVAが非常に強く相互作用していることが示唆される。

これらのTG/MS測定の結果の比較から、強く吸着した水の存在が湿度変化に伴う導電性高分子の構造変化(salt-base遷移)に密接に関係していると考えられる [17,21,22]。Fig.3-14で高湿度雰囲気においては、親水性のPVAにより雰囲気の水分子が複合膜内に収着する。このときPoPD(またはPoAP)はsalt構造である。しかし、湿度が減少するにつれて、複合膜から水分子(弱く吸着した水)が脱着する。これに伴ってプロトン酸(H_2SO_4)は弱く吸着した水に溶け込み、弱く吸着した水の導電性高分子(疎水性)から親水性のPVAの方への移動に伴って移動し、低湿度ではPVAに強く吸着した水分子にトラップされる。このとき、PoPDはsalt構造からbase構造に遷移する。このため湿度減少の過

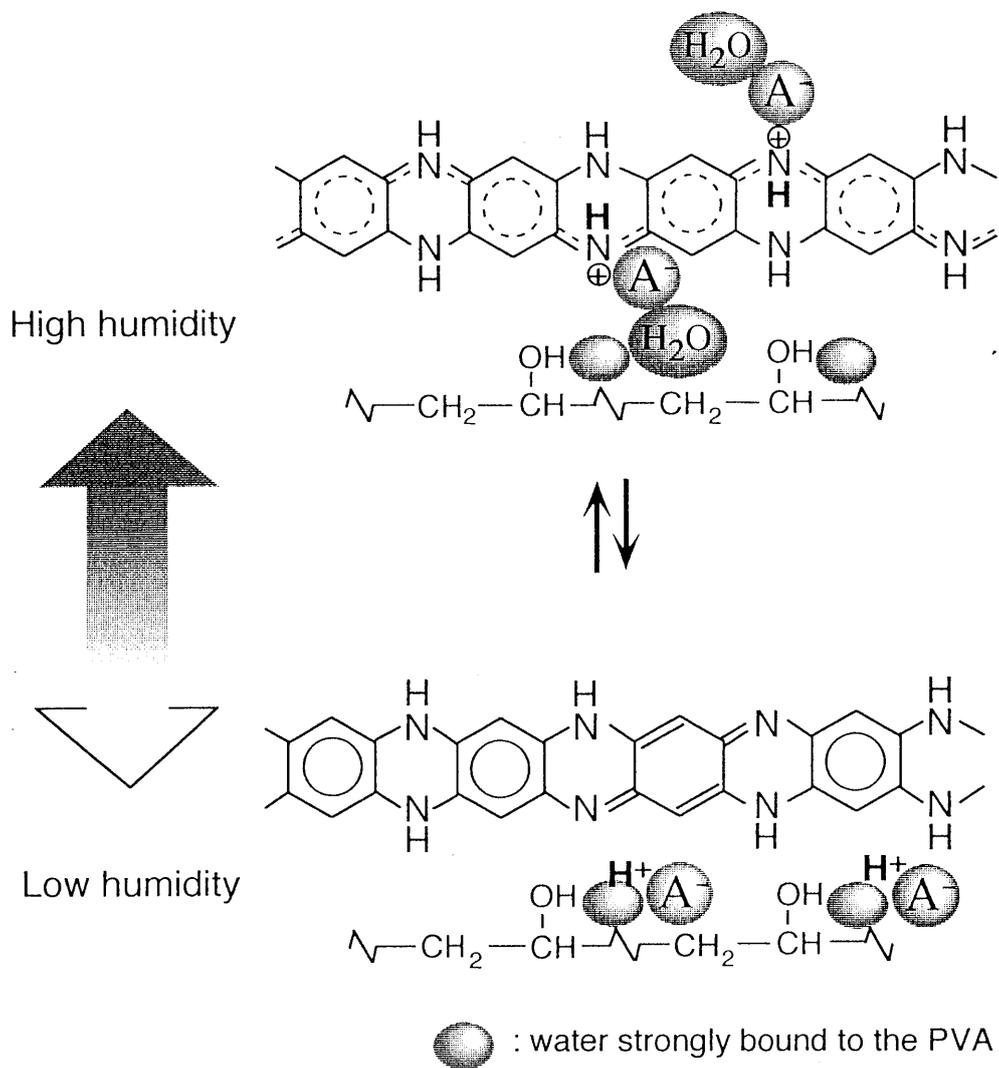


Fig. 3-14 Schematic representation for the salt-base transition of PoAP in the composite.

程において絶縁型PoPDが増大し、複合膜の電気伝導度は低下する。このように、強く吸着した水分子は湿度変化に伴う導電性高分子のsalt-base遷移反応の場を提供するという重要な働きをしている。一方、PmPDおよびPoTDの場合、不均一な複合膜の形成が強く吸着した水分子の存在を制限するため、salt-base遷移反応が容易に進行しない。ここで見られる複合膜の湿度応答性は、アニリン誘導体高分子が持つプロトン交換に基づいている。

強く吸着した水をほとんど持たない複合膜(PmPDおよびPoTD/PVA)では90℃付近から既に HSO_4^- の分解が起こっている。これは、湿度減少に伴うsalt-base遷移の過程で、PoPDやPoAPの複合膜では脱ドープして強く吸着した水に保護される酸が、PmPDやPoTDでは強く吸着した水の量が少ないために膜内にランダムに存在しており、複合膜からの分解脱離が容易になるためと考えられる。

3. 4 結 言

PoPD/PVA, PoAP/PVAの電気伝導度は雰囲気湿度に対して直線的に変化し、約10%RHから98%RHの湿度変化に対してヒステリシスは見られず、約4~5桁の変化が見られたが、PmPD/PVA, PoTD/PVAには直線性は見られず、PmPD, PoTDのみの電気伝導度変化に似た挙動を示した。

PoPDおよびPoAP複合膜の示す電気伝導度挙動は、複合膜中のPoPDおよびPoAPの水の脱着によるsalt-base遷移に起因する。これは複合膜中の水が脱離することによって、 $>C=N^+H$ -(salt構造)が脱プロトン化され $>C=N$ -(base構造)に遷移するというもので、FTIR測定の結果から支持された。また、PmPD/PVA, PoTD/PVAについては、salt-base遷移が一様に行われていない。

複合膜には2種類の水が存在しており、そのひとつである雰囲気湿度との平衡水分の減量がPoPD/PVA; PoAP/PVAではPVAとほぼ等しいのに対して、PmPD/PVA, PoTD/PVAでは30%程度に抑えられている。一方、100℃以上でも複合膜に存在する強く吸着した水分子は、湿度変化に伴う導電性高分子のsalt-base遷移反応の場を提供するという重要な働きをしており、この水の含量が小さいPmPDやPoTDの複合膜では電気伝導度に直線的な変化は見られない。

参考文献

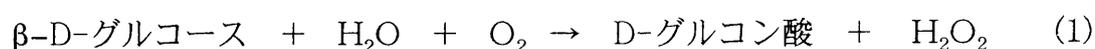
- [1] M. Angelopoulos, A. Ray, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 21, 21 (1987).
- [2] K. Ogura, R. C. Patil, H. Shiigi, M. Nakayama and T. Tonosaki *J. Mater. Chem.*, communicated.
- [3] K. Ogura, M. Kokura, J. Yano, H. Shiigi, *Electrochim. Acta*, 40, 2707 (1995).
- [4] K. Ogura, K. Kokura, M. Nakayama, *J. Electrochem. Soc.*, 142, L152 (1996).
- [5] K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama, K. Kuratani, *DENKI KAGAKU* (Presently *Electrochemistry*), 64, 1327 (1996).
- [6] K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2925 (1996).
- [7] J. Yano, A. Shimoyama, T. Nagaoka, K. Ogura, *DENKI KAGAKU* (Presently *Electrochemistry*), 60, 1101 (1992).
- [8] X. Lin, H. Zhang, *Electrochim. Acta*, 41, 2019 (1996).
- [9] 椎木 弘, 中山雅晴, 小倉興太郎, 日本化学会誌, 12, 847 (1997).
- [10] R. I. Tucceri, C. Barbero, J. J. Silber, L. Sereno, *Electrochim. Acta*, 42, 919(1997).
- [11] S. Kunimura, T. Ohsaka, N. Oyama, *Macromolecules*, 21, 894 (1988).
- [12] J. Tang, X. Jing, B. Wang, F. Wang, *Synth. Met.*, 24, 231 (1988).
- [13] L.J.Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall (1975), p.107.
- [14] 中西香爾, P. H. Solomon, 赤外線吸収スペクトル, 南江堂 (1960).

- [15] K. Ogura, T. Saino, M. Nakayama, H. Shiigi, *J. Mater. Chem.*, 7, 2363 (1997).
- [16] M. Nechtschein, C. Santier, J. P. Travers, J. Chroboczek, A. Alix, *Synth. Met.*, 18, 311 (1987).
- [17] K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama, A. Fujii, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 3351(1998).
- [18] 山浦和男, 松澤秀二, ポリビニルアルコール 高分子刊行会, (1991).
- [19] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, 2nd ed, John Wiley & Sons, Chichester, (1994), p.74.
- [20] Z. Ping., *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, 92, 1053 (1996).
- [21] H. Shiigi, R. C. Patil, M. Nakayama, T. Tonosaki, K. Ogura, *Recent Research Developments in Electrochemistry*, 2 (1999) part II, p217.
- [22] H. Shiigi, A. Fujii, M. Nakayama and K. Ogura, *Chemical Sensors IV, Proceedings Volume 99-23*, 168 (1999).

第4章 吸湿性の異なる絶縁性高分子を用いた複合膜による湿度センシング

4.1 諸言

化学センサの受感部において選択的捕捉機能(レセプター機能)と信号変換機能(トランスデューサ機能)の二つの機能が必要である [1] . バイオセンサでは, この二つの機能が分離している. 例えば, グルコースオキシダーゼを酸化酵素としたグルコースセンサの場合, レセプター部で選択的に促進される目的物質(β -D-グルコース)の反応(式(1))によって発生する分子を電気化学系により計測(O_2 の還元電流)することで達成される [2] .



一方, 半導体式ガスセンサなどではこの二つの機能が一体化し, 直接電流または電圧に変換される仕組みになっている [1] . また, 我々が開発した高分子複合膜を用いる湿度センサの場合 [3-7] , 導電性および吸湿性の2種のポリマーの組み合わせから成っており, 複合膜が二つの性質を有している. 複合膜内にはsalt-base平衡が存在し, 複合膜に吸着した湿分に応じてこの平衡が傾く仕組みになっており(トランスデューサ機能), 複合膜における水分子の選択的捕捉は吸湿性高分子による. 前章では, アニリン誘導体高分子, ポリ(*o*-アミノフェノール)のPVA複合膜の良好な湿度センシング特性が明らかになった. そこで, 第5章では複合膜のレセプター機能の最適化を目的として, 幾つかの絶縁性高分子を複合膜に適用し, それらの吸湿性が複合膜の乾湿応答に与える影響を調べた.

4. 2 実 験

4. 2. 1 試 料

本研究ではすべて特級試薬(和光純薬工業)を用い、特別な精製を行わずそのまま使用した。水は蒸留水製造装置(GS-200, ADVANTEC)で蒸留したものを使用した。窒素ガス(純度99.99%, 岩谷瓦斯)を真空系および測定セル内に導入する際、液体窒素でトラップして不要成分を除去した。また熱分解/質量分析測定(TG/MS)ではキャリアガスとして超高純度Heガス(99.9999%, テイサン(株))を使用した。

4. 2. 2 種々の絶縁性高分子を用いた複合膜の作製

本研究で使用した絶縁性高分子の構造とその吸湿度をTable4-1に示す。ポリビニルアルコール(PVA), ポリビニルピロリドン(PVP), ポリアクリル酸(PAA), ポリエチレンオキシド(PEO)およびポリメタクリル酸メチル(PMMA), 0.01gをそれぞれDMSO(5 mL)に溶解し、約30分間攪拌した。完全に溶解したのを確認した後、0.004g/2mL採取し、3. 2. 2で作製したPoAP(0.01g)をDMSO 5 mLに溶解させたPoAP/DMSO溶液と混合し、均一になるまで約30分間攪拌した。この複合DMSO溶液1.5 μ Lをシリンジで白金くし型電極に展開し、約3時間真空乾燥することでPoAPを20 wt%含む複合膜を作製した [8-10]。

4. 2. 3 複合膜の走査型トンネル顕微鏡による表面観察

STM測定は、nanoscope II (Digital Instrument 社)を使用し、探針にはPt/Ir tipを用いた。バイアス電圧は29.9mV, トンネル電流は2nA, スキャン速度は1.93Hzであった。

PoAP/PVP, PoAP/PEOのDMSO溶液(0.01g PoAP/0.04g PVP, PEO in

Table 4-1 Hygroscopic property of insulating polymers

Polymer	Structure	Water (g) / polymer (g) ^{a)}
PAA	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}})_n$	3.0
PVA	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}})_n$	1.4
PVP	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}}{\text{CH}})_n$	1.3
PEO	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$	0.70
PMMA	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}})_n$	0.23

a) The amount (gram) of water that was absorbed by 1 g of insulating polymers in an atmosphere of 98 %RH for 10 h.

15mL DMSO)をそれぞれ150 μ L採取して、ステンレス基板 (約1.5 cm²) にキャストした。約2日間室温で真空乾燥してDMSOを除去した。膜厚は、それぞれ20 μ m(PoAP/PVP)と13 μ m(PoAP/PEO)であった。

複合膜を室温湿度(25 $^{\circ}$ C, 46%RH)でそのまま測定した(加湿)。続いて、複合膜を湿度98%RHに調節したデシケータ中に約1日保管した。これを取り出しステージにセットして、室温湿度(25 $^{\circ}$ C, 46%RH)で測定した(除湿)。

4. 3 結果および考察

4. 3. 1 絶縁性高分子の熱特性と吸湿性

98, 60, 30, 10%RHの各湿度に保持したときのポリビニルピロリドン(PVP)のTG曲線をFig.4-1(a)に, 分解種の帰属をTable 4-2に示す. 50から110℃の領域に見られる減量はマススペクトル(t_{55})から水に帰属され, 湿度に依存することから雰囲気との平衡水分, 110から200℃付近までは湿度に依存せず, 高温まで見られることから強く吸着している水(t_{150})の脱離によるものである. 200から350℃, そして350℃以降ではマススペクトル(t_{205} , t_{430})にピロリドン($m/z=85$)およびビニルピロリドン(111)とそれらのフラグメントピーク(C_3H_5 , CH_2CH_2CO , $(CH_2)_4N$: $m/z=41$, 56, 70)が観測されることからPVPの側鎖, 続いて主鎖の分解が起こっている. また, 最終的なPVPの減量は97.5%であった.

Fig.4-1(b), Table 4-2に, ポリアクリル酸(PAA)のTG曲線と分解種の帰属を示す. 50から120℃, 120から200℃までの領域は, それぞれ雰囲気との平衡水分(t_{75})と強く吸着した水(t_{150})による減量である. 200から320℃までは, マススペクトル(t_{245})に $m/z=18$, 44と僅かに $m/z=28$ にピークが見られることから, 強く吸着した水の脱離と側鎖($-COOH$)同士が水素結合により二量体を形成した部分からの H_2O の脱水反応($m/z=18$), $m/z=28$, 44は側鎖($-COOH$)からの CO , CO_2 の脱離によるものである [11,12]. 320℃以上では, マススペクトル(t_{420})に $m/z=44$ と41(C_3H_5), 55(C_4H_7), 69(C_5H_9)など多数のフラグメントピークが観測されたことから [13], 側鎖の分解およびPAA主鎖の分解による減量であることが考えられる. 最終的なPAAの減量は86.8%であった.

同様に, 各湿度に保持したポリエチレンオキシド(PEO)のTG曲線をFig.4-2(a)に分解種の帰属をTable 4-3に示す. 50から120℃付近の領域に見ら

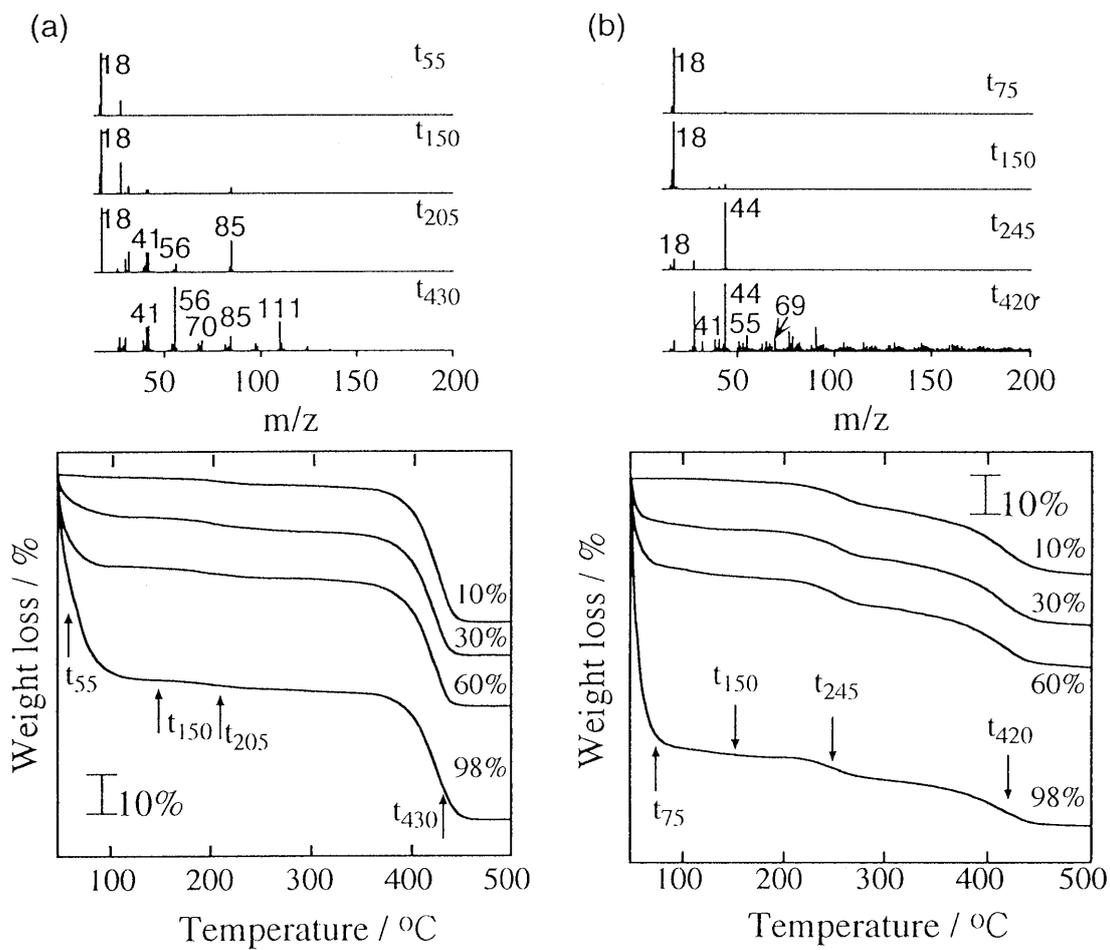
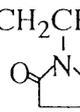


Fig. 4-1 TG/MS spectra of the PVP(a) and PAA(b). Temperature was changed from 50 to 500 °C at the programmed heating rate of 5 °Cmin⁻¹. Initial humidity of the film: 10, 30, 60, 98%RH.

Table 4-2 Details about different fragments for the PVP and PAA

Insulating polymer	m/z	Decomposed fragment
PVP	41	C_3H_5
	56	CH_2CH_2CO
	70	$(CH_2)_4N$
	85	
	111	CH_2CH 
PAA	41	C_3H_5
	44	CO_2
	55	C_4H_7
	69	C_5H_9

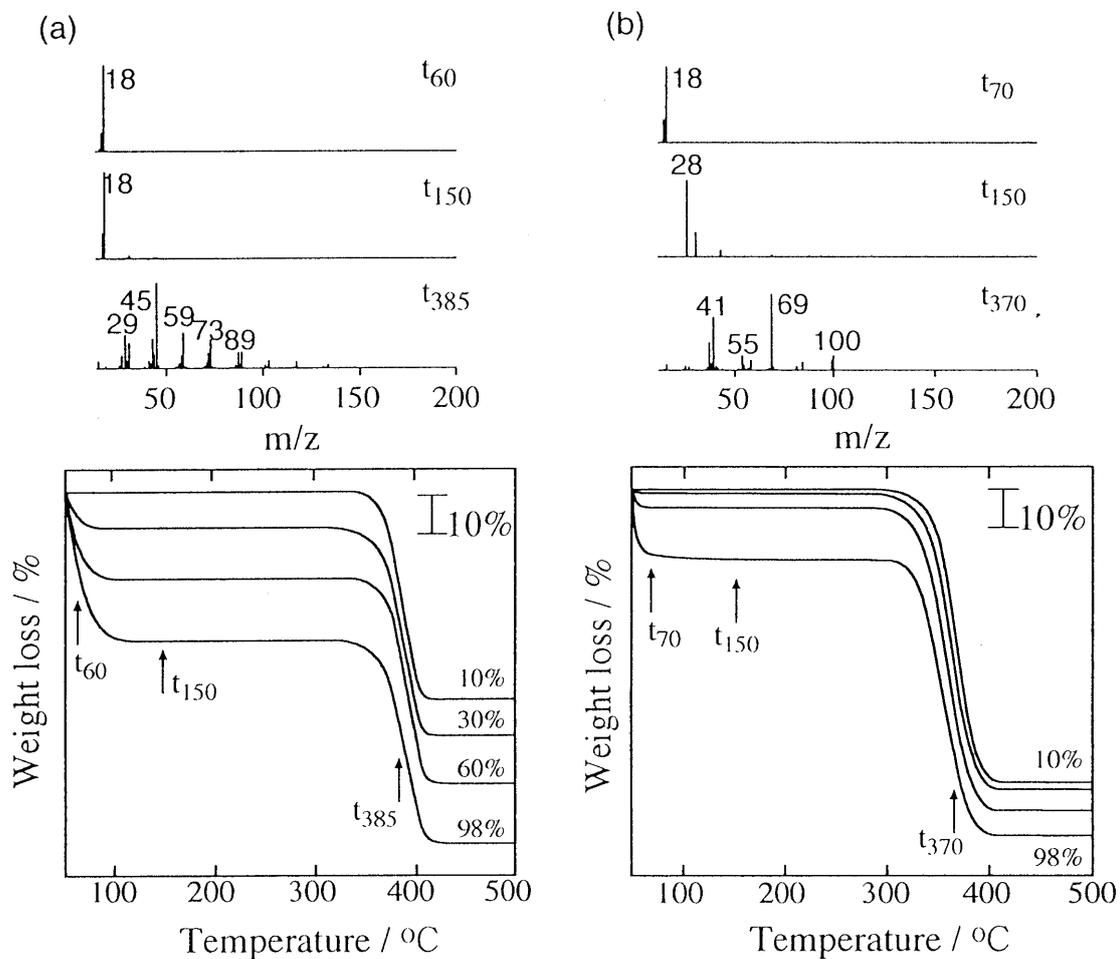


Fig. 4-2 TG/MS spectra of the PEO(a) and PMMA(b). Temperature was changed from 50 to 500 °C at the programmed heating rate of 5 °Cmin⁻¹. Initial humidity of the film: 10, 30, 60, 98%RH.

Table 4-3 Details about different fragments for the PEO and PMMA

Insulating polymer	m/z	Decomposed fragment
PEO	29	C_2H_5
	45	C_2H_5O
	59	$C_2H_5OCH_2$
	73	$C_2H_5OCH_2CH_2$
	89	$C_2H_5O(CH_2)_2O$
PMMA	41	C_3H_5
	69	C_4H_5O
	100	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_2-CH \\ \\ COOCH_3 \end{array}$

れる減量は、マスペクトル($m/z=18$; t_{70})と湿度に依存することから雰囲気との平衡水分の脱離によるものである。120から200℃で見られる僅かな減量は強く吸着している水の脱離による(t_{150})。200℃以上の領域はマスペクトル(t_{385})に、 $m/z=29(C_2H_5)$, $45(C_2H_5O)$, $59(C_2H_5OCH_2)$, $73(C_2H_5OCH_2CH_2)$, $89(C_2H_5O(CH_2)_2O)$ といった熱分解種のフラグメントピークが見られることからPEOの分解による減量である [13]。また、PEOの最終的な減量は99.3%であった。

ポリメタクリル酸メチル(PMMA)のTG曲線では(Fig.4-2(b))、他と同様、50から110℃までに平衡水分による減量が観察された。しかし、110から300℃までの領域で、強く吸着している水の減量がほとんど観測されなかった(t_{150})。300℃以降の領域にはメタクリル酸メチル($m/z=100$)とそのフラグメント(C_3H_5 , C_3H_3O , C_4H_5O : $m/z=41, 55, 69$)に起因する減量が見られた(t_{370}) [13]。最終的なPMMAの減量は99.7%であった。

98, 10%RHの湿度に保持した時のPoAPのTG/MSをFig.4-3に分解種の帰属をTable4-4に示した。110℃までの減量はマスペクトル(t_{70})より水($m/z=18$)、250℃まではマスペクトル(t_{230})よりドーパントアニオン(HSO_4^-)の分解種(SO_2 ; $m/z=64$)とPoAPの二量体($m/z=185$)、PoAP主鎖の分解(C_4H_3 , C_6H_6 , $C_6H_5NH_2$; $m/z=51, 78, 93$) [13]、250℃以降は引き続きPoAP主鎖の分解に帰属された。最終的なPoAPの減量は約81%であった。

各絶縁性高分子の雰囲気との平衡水分の脱離による減量は、98%RHではPAAは75.9%、PVPは57.1%、PEOおよびPMMAではそれぞれ41.5%と19.4%であった。これらの値から算出した吸湿度をTable4-1に記す。PAAが最も高い吸湿性をもち、次いでPVP、PEOの順に低くなり、最も低いものはPMMAであった。また、PoAPの平衡水分の脱離による減量は12.2%であった(98 %RH)。本来、ポリアニリン(PAn)などの導電性高分子は疎水的な構造をしているため

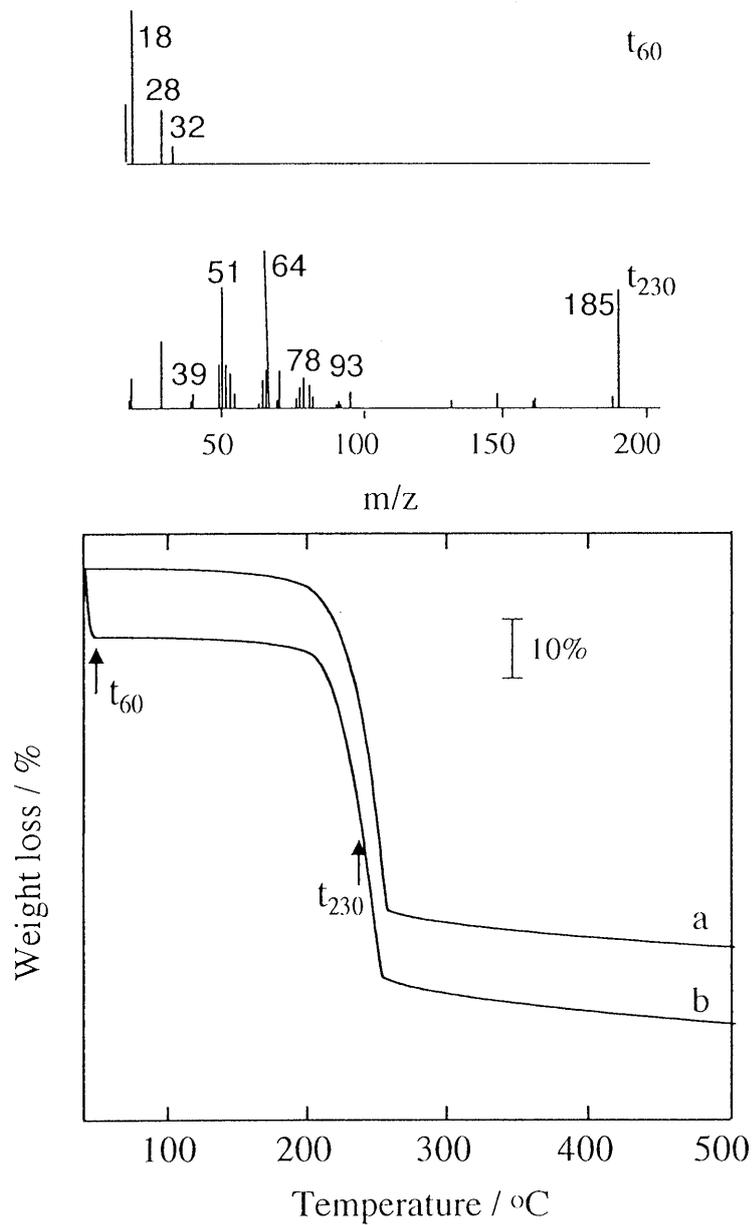
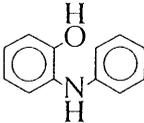


Fig. 4-3 TG/MS spectra of PoAP. Temperature was changed from 50 to 500 $^{\circ}\text{C}$ at the programmed heating rate of 5 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. Initial humidity of PoAP: 10 (a), 98 (b) %RH.

Table 4-4 Details about different fragments for the PoAP

m/z	Decomposed fragment
39	C ₃ H ₃
51	C ₄ H ₃
64	SO ₂
78	C ₆ H ₆
93	C ₆ H ₅ NH ₂
185	

吸湿性をほとんど有していない。しかし、PoAPは水酸基(-OH)を持つため、その吸湿性はPAnや他のアニリン誘導体高分子に比べて高いことを示している。

4. 3. 2 複合膜の湿度センシング特性

PoAPとPEOおよびPVPを複合化させたときの電気伝導度変化を示す(Fig.4-4)。湿度は40, 70 %RHでそれぞれ一定にした。PoAP含量が7.5, 16.5 wt%以上でPEO, PVPの電気伝導度は上昇し、それぞれ16.5, 25.0 wt%以降一定の値を示す。Table4-1からもわかるように、PEOとPVPとでは明らかに構造が異なり、PVPはかさ高い構造を有するため、PEOよりもPoAP添加による導電経路形成が困難であることがわかった。また、いずれの湿度においてもパーコレーションしきい値に変化は見られないが、電気伝導度は湿度に依存した。そこで、各絶縁性高分子を用いた複合膜の湿度応答性を調べた。

PoAPを20 wt%含有するPVP(a), PAA(b), PEO(c)およびPMMA(d)の各複合膜の湿度に対する電気伝導度測定の結果をFig.4-5, 4-6に示す。PoAP/PVP(a)では、12から98%RHまでの加湿、そして19%RHまでの除湿に対して(1stサイクル)ヒステリシスは見られず、 2.4×10^{-5} から 0.8 Scm^{-1} までの5桁にわたり直線的に変化した。再び加湿、除湿を繰り返しても(2ndサイクル)、1stサイクルの直線と一致した。PoAP/PAA(b)は、1st, 2ndサイクルともに12%RHから70%RHまでは 1.5×10^{-4} から 0.8 Scm^{-1} まで4桁の直線的な変化が見られたが、70%RH以降は湿度に対する依存性は見られず一定の値を示した。

PEOの複合膜(c)は、12から98 %RHまで加湿、引き続き19 %RHまでの除湿において、除湿過程では直線的に減少したが、加湿過程での増加は直線的ではなく、この2つの過程の間にヒステリシスが見られた。しかし、2ndサイクル(Fig.4-6(b))には、加湿、除湿過程においてヒステリシスは見られず、4桁(7.7×10^{-5} から 1.1 Scm^{-1})の直線的な変化を示した。PoAP/PMMA(d)にも

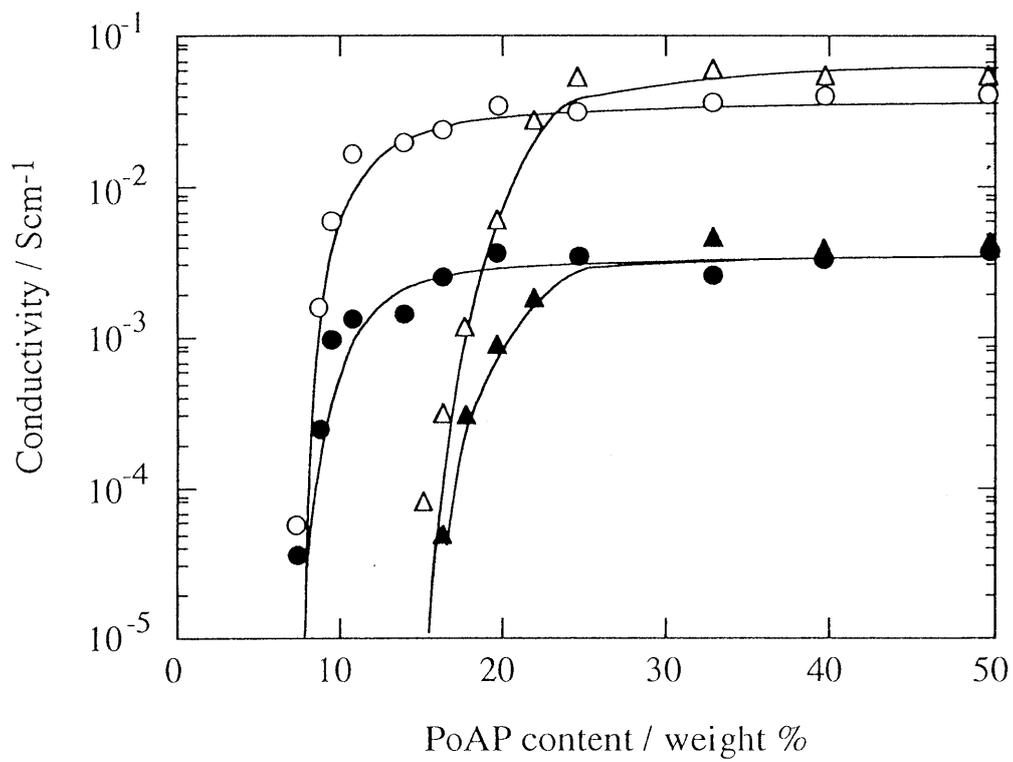


Fig. 4-4 Dependence of electrical conductivity of the PoAP/PVP (Δ, \blacktriangle) and PoAP/PEO (\circ, \bullet) composites on the PoAP content. Humidity, 40% (\bullet, \blacktriangle); 70% (\circ, Δ). Temperature, 24 °C.

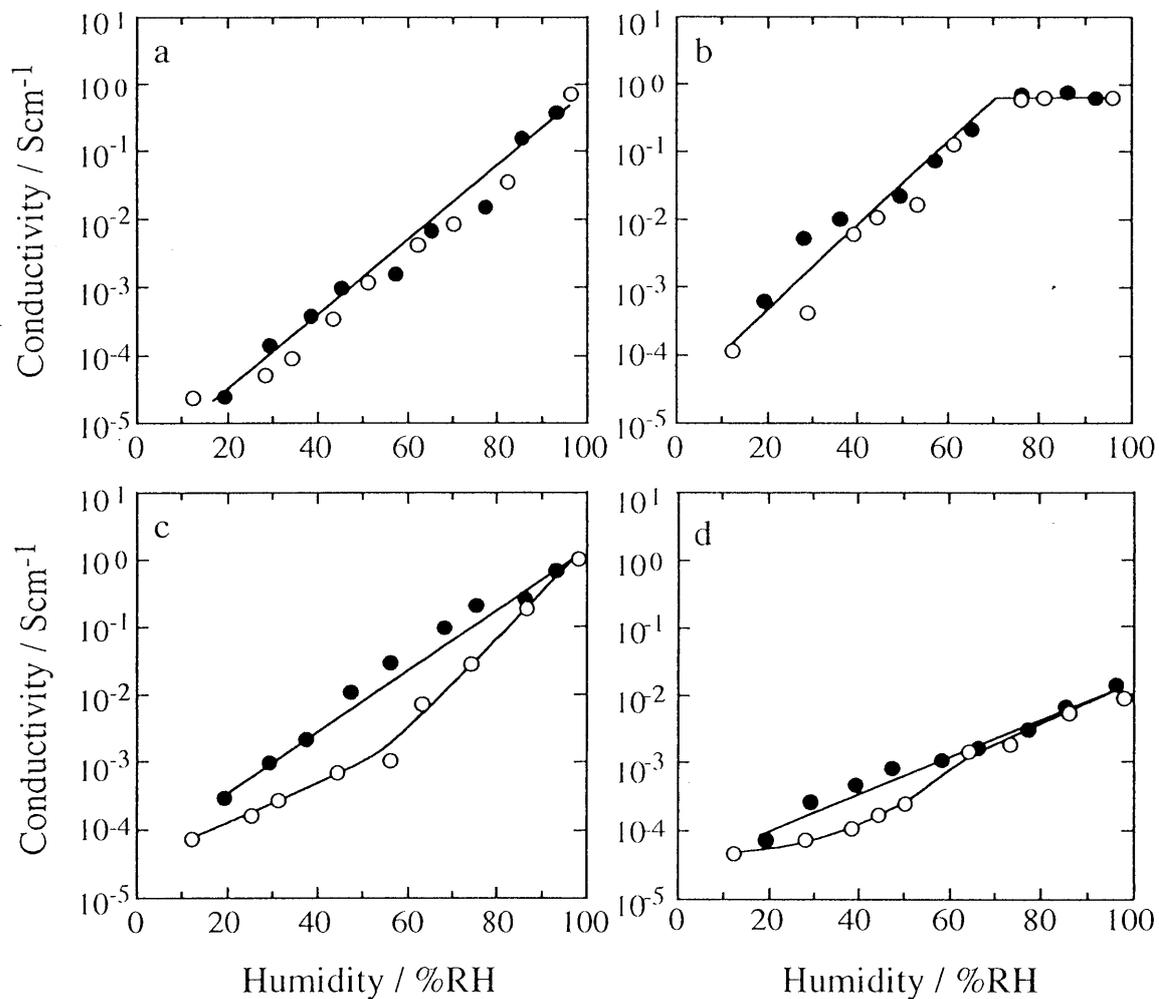


Fig. 4-5 Dependence of electrical conductivity of the composites (20wt% PoAP + 80wt% PVP(a), PAA(b), PEO(c) or PMMA(d)) on the relative humidity at 24°C. The curves were measured at the moistening (○) and desiccating (●) stages on the first run.

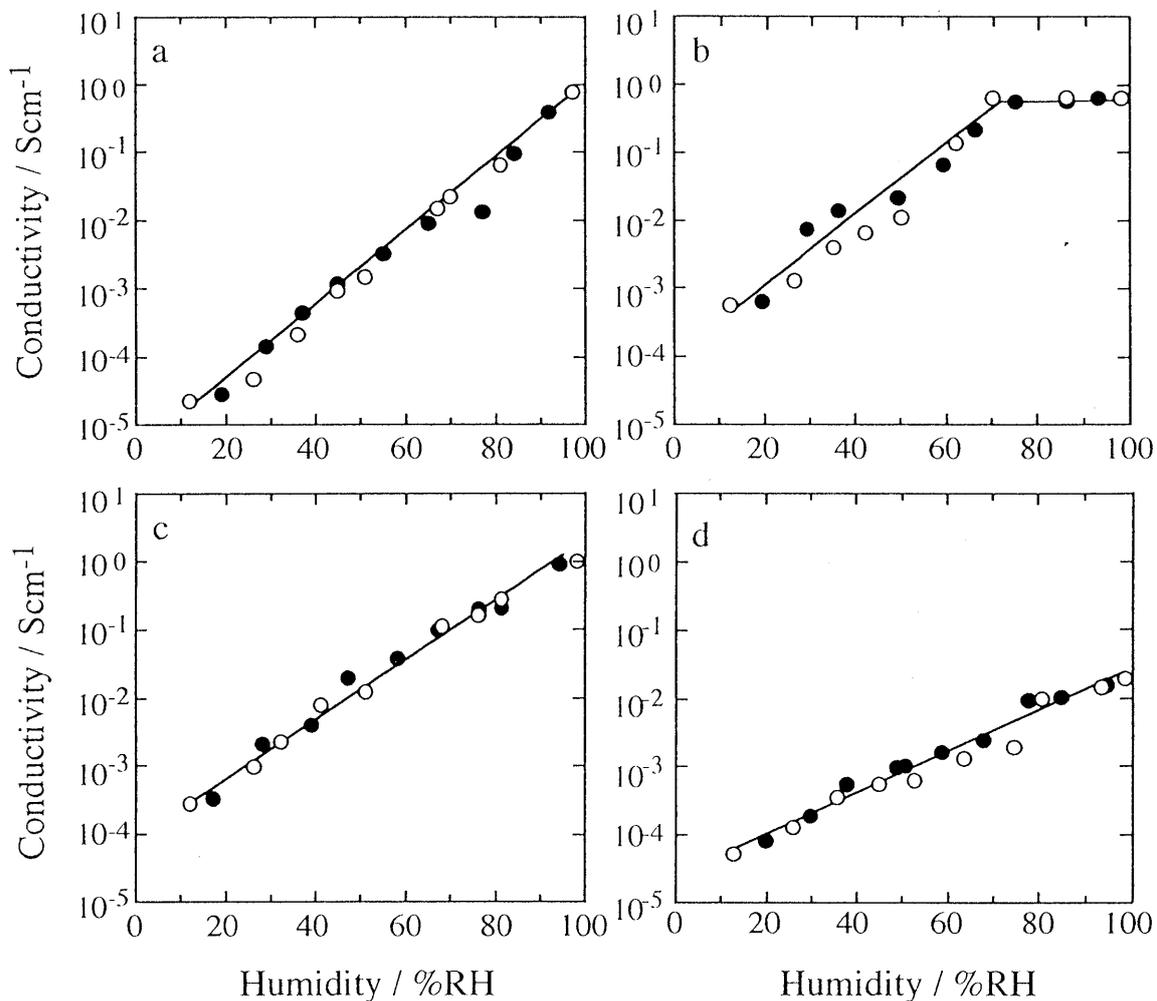


Fig. 4-6 Dependence of electrical conductivity of the composites (20wt% PoAP + 80wt% PVP(a), PAA(b), PEO(c) or PMMA(d)) on the relative humidity at 24°C. The curves were measured at the moistening (○) and desiccating (●) stages on the second run.

PoAP/PEO同様，1stサイクルにヒステリシスが見られたが，2ndサイクルにはヒステリシスは見られなかった．しかし，その電気伝導度変化は 4.8×10^{-5} から $1.4 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ までの3桁にとどまった．

以上の結果よりPEOとPMMAの複合膜は1stサイクルにヒステリシスを示した．一方，PVPとPAAには両サイクルにヒステリシスは見られなかった．

PoAP/PVPの場合，加湿(Fig.4-7a)過程で得られたSTM像には，46%RHにおける複合膜の導電領域に相当する白い領域がはっきりと見られる [14] ．また，高湿度(98%RH)にした後，再び46%RHにしても白い部分の面積はほぼ等しいものであった (Fig.4-7b)．これは，複合膜の導電状態が加湿，除湿の両過程において46%RHでほぼ等しく，ヒステリシスがないことを意味している．一方，PoAP/PEOの加湿(Fig.4-8a)において導電性を示す白い領域がはっきりと見られず，中間的な導電状態を示す灰色部が断続的に見られる．しかし，除湿過程の46%RHでは白い領域がはっきりと観察できた(Fig.4-8b)．すなわち，加湿では複合膜中のPoAPが僅かにしか導電化されておらず，不連続なため，複合膜としての電気伝導度は低く，一方，除湿過程では導電化された部分が顕著であり，連続的であるため，複合膜の電気伝導度は加湿過程と比較して高いことを示している．したがって，この場合ヒステリシスが生じる [8] ．

4. 3. 3 複合膜の熱的特性

98, 60, 30, 10%RHの各湿度に保持したPoAP/PVPのTG曲線をFig.4-9 (a)に示す．室温から110℃付近までと110から190℃付近の領域の減量はそれぞれのマススペクトル(t_{70} , t_{155})から水の脱離によるもので，前者は湿度に依存することから雰囲気との平衡水分，後者は湿度に依存せず，高温で観察されることから強く吸着した水に帰属される．190から390℃付近までの減量は，ドーパントアニオン(HSO_4^-)およびPoAPの分解とPVPの側鎖の脱離および分解によ

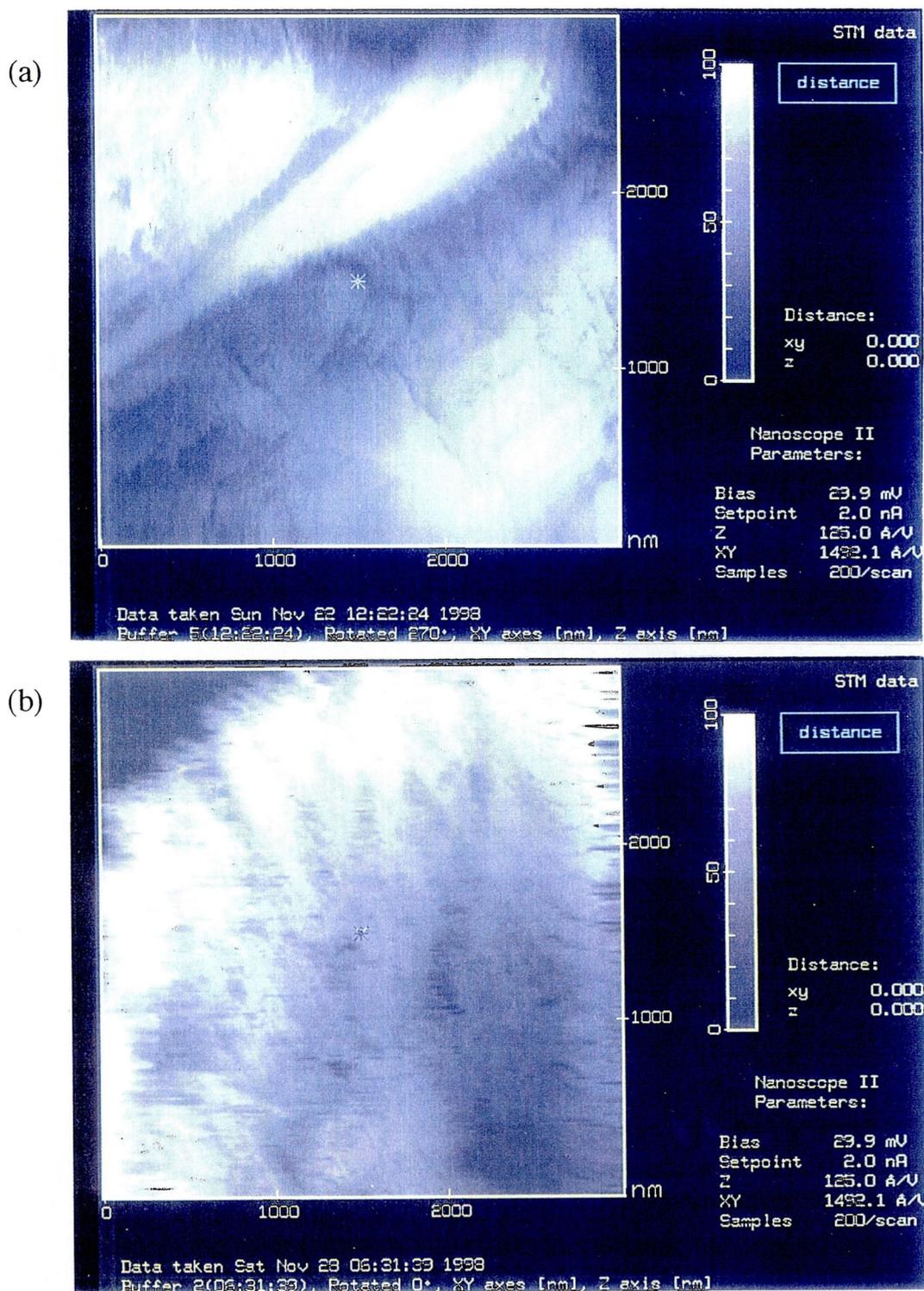


Fig. 4-7 STM images of the PoAP(20wt%)/PVP composite. The sample was sufficiently exposed to the atmosphere lower than 5% humidity(a) or higher than 95%(b) at least for one day, and both STM measurements were performed at the humidity of 46%RH at 24°C.

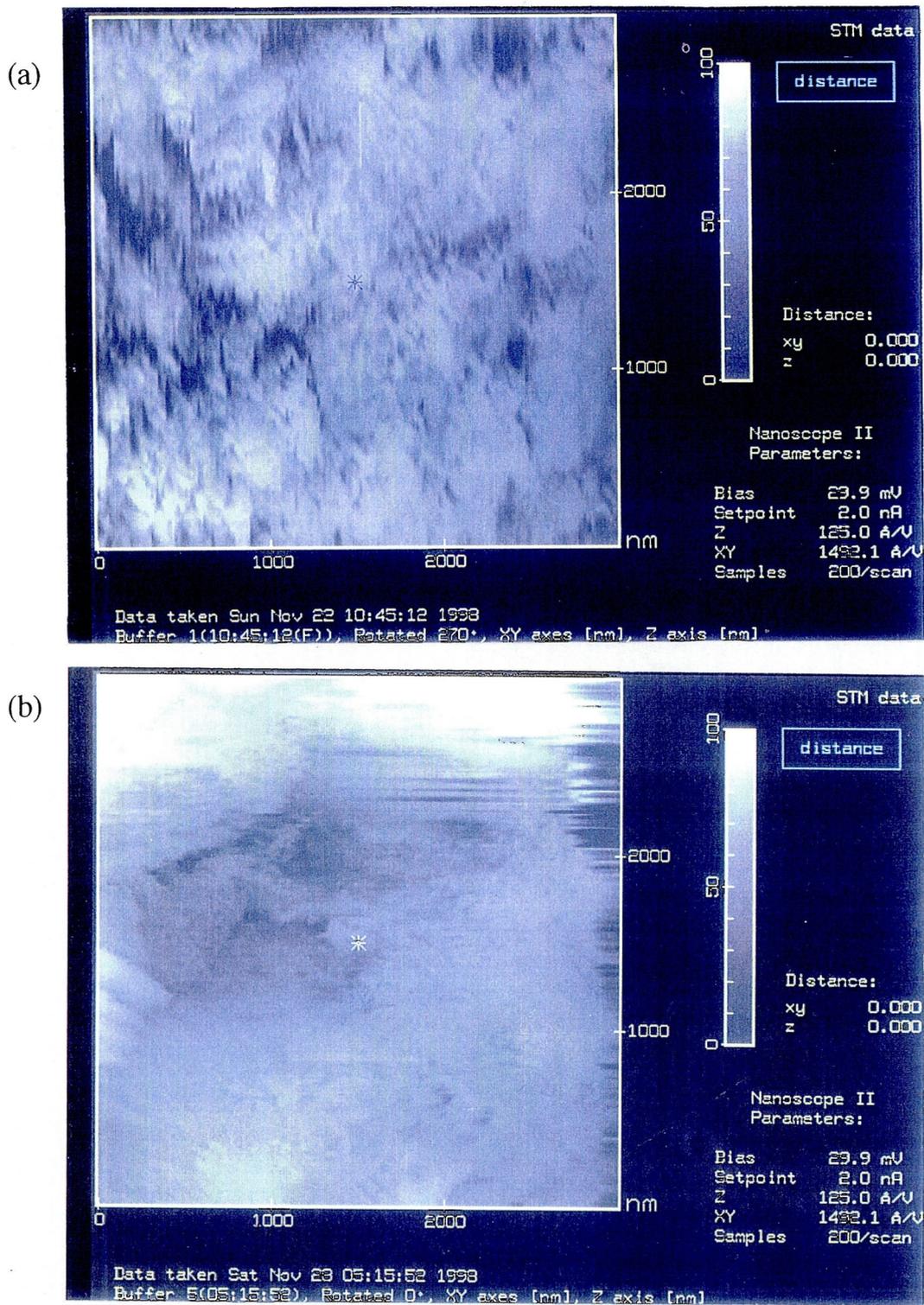


Fig. 4-8 STM images of the PoAP (20wt%)/PEO composite. The sample was sufficiently exposed to the atmosphere lower than 5% humidity(a) or higher than 95%(b) at least for one day, and both STM measurements were performed at the humidity of 46% at 24°C.

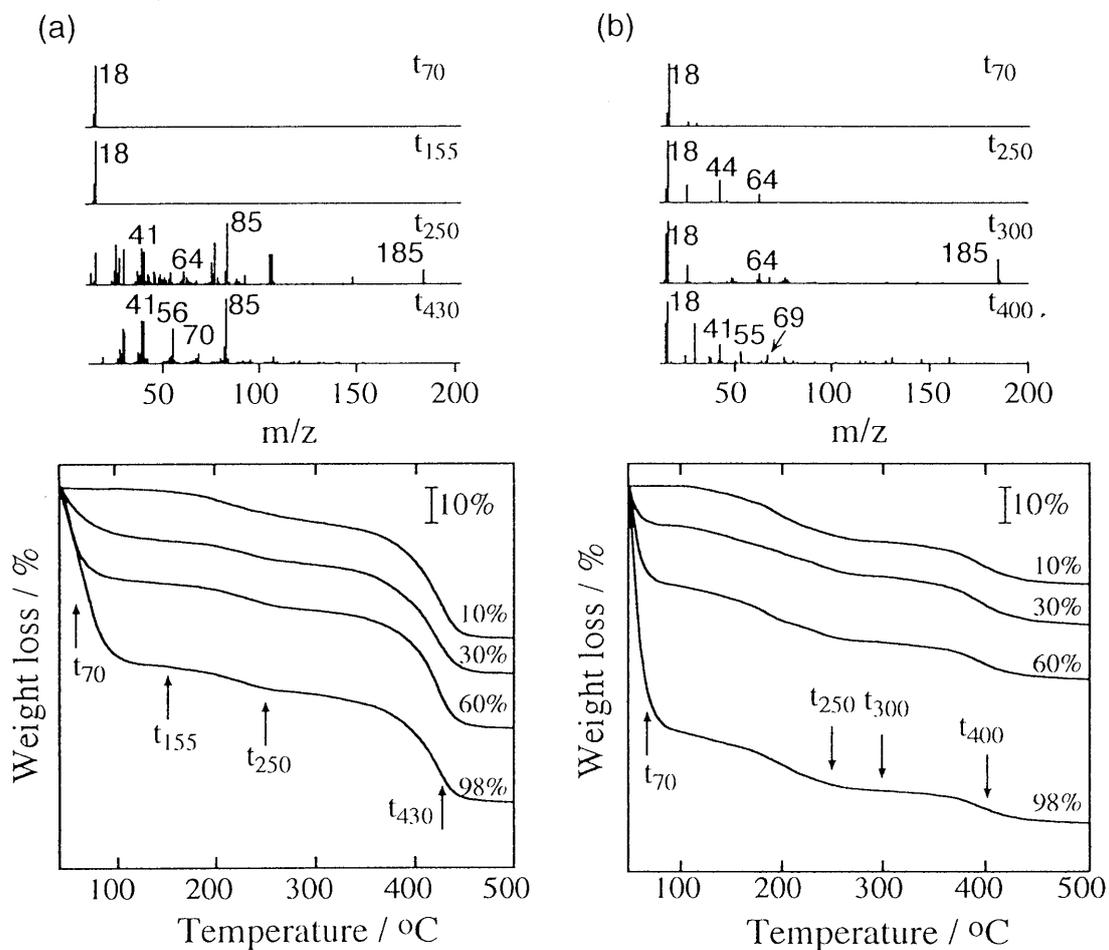


Fig. 4-9 TG/MS spectra of the PoAP/PVP(a) and PoAP/PAA(b) (20/80wt%) composites. Temperature was changed from 50 to 500 °C at the programmed heating rate of 5 °Cmin⁻¹. Initial humidity of the composite: 10, 30, 60, 98%RH.

る減量(t_{250}), 390°C以降ではPVPの分解による減量(t_{430})が見られた。

PoAP/PAA(Fig.4-9(b))では100°C付近までの領域に、雰囲気との平衡水分による減量が見られた(t_{70})。100から270°Cでは強く吸着している水に加えて、ドーパント HSO_4^- とPAAの側鎖(-COOH)の分解脱離による減量が観察された(t_{250})。270から350°Cまでの領域には HSO_4^- とPoAPの分解、そして350°C以降ではオリゴマーおよびPAA主鎖の分解による減量がそれぞれ観察された(t_{400})。

PoAP/PEOのTG曲線をFig.4-10(a)に示す。110°Cまで平衡水分による減量が見られ(t_{60})、続いて200°Cまでは強く吸着した水である(t_{150})。200から350°C付近まではドーパントとPoAPの分解種および二量体のピークが見られることからPoAPの分解による減量である(t_{245})。また、350°C以上ではPEOの分解が起こっている。

Fig.4-10(b)のPoAP/PMMAでは平衡水分(t_{70})の減量を示す100°Cまでの領域に引き続き、強く吸着した水の減量はほとんど見られなかった(~200°C)。200から300°CまでドーパントおよびPoAPの分解、300°C以上の温度領域はPMMAの分解による減量である。

いずれの複合膜も約100°Cまでに見られる減量は湿度に依存しており、引き続き見られる水の減量は湿度に依存しなかった。98%RHでの前者の水の減量はPoAP/PAAで69.0%, PoAP/PVPでは51.7%, PoAP/PEOとPoAP/PMMAではそれぞれ、41.3, 27.5%であり、吸湿性が高い絶縁性高分子を用いた複合膜ほど雰囲気との平衡水分を多く保持していた。また、後者の強く吸着している水の減量もPoAP/PAAで6.8%, PoAP/PVPでは3.4%, PoAP/PEOとPoAP/PMMAではそれぞれ、1.3%, 0.6%と平衡水分と同じ傾向が見られ、絶縁性高分子の吸湿性に依存する結果が得られた(Table 4-5)。

吸湿性の大きいPVP, PAAの複合膜のTG曲線は、全体的に傾きを持ったなだらかな曲線であり、PoAPと絶縁性高分子との間に強い相互作用が存在し

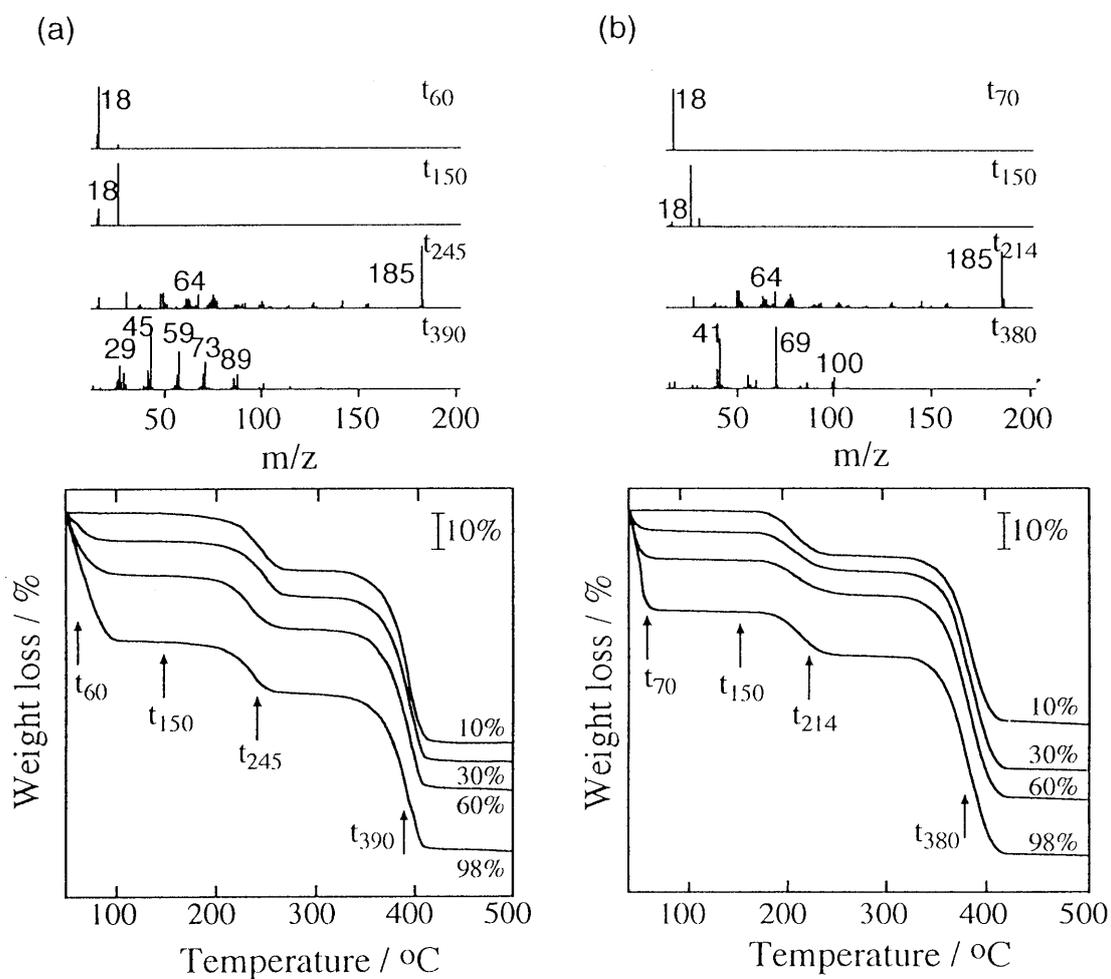


Fig. 4-10 TG/MS spectra of the PoAP/PEO(a) and PoAP/PMMA(b) (20/80wt%) composite. Temperature was changed from 50 to 500°C at the programmed heating rate of 5 °Cmin⁻¹. Initial humidity of the composite: 10, 30, 60, 98%RH.

Table 4-5 Amounts of the weakly and strongly bound water for the four composites^{a)}

Composite	Temperature / °C	Weakly bound water Weight loss / %	Temperature / °C	Strongly bound water Weight loss / %
PoAP/PAA	~100	69.0	100-190	6.8
PoAP/PVP	~100	51.7	100-270	3.4
PoAP/PEO	~110	41.3	110-200	1.3
PoAP/PMMA	~100	27.5	100-200	0.6

a) Humidity; 98%RH

ていることが示唆された。このため、強く吸着した水分子を大量に保持することができる。しかし、吸湿性の低いPEO、PMMAのTG曲線はPoAPとPEOもしくはPMMAのそれぞれのTG曲線の単なる足し合わせであり、両者の間にはほとんど相互作用が存在しないものと考えられる [8-10]。したがって、強く吸着した水が少量しか存在しない。

Table4-1,4-5に記すようにPEOとPMMAの吸湿性はPAAやPVPと比較して低く、強く吸着した水はわずかに見られただけであった。第3章で述べたが、この強く吸着した水は低湿度状態でPoAPから脱ドーピングされたアニオン(HSO_4^-)を保持する役割を持ち、湿度変化に伴うsalt-base遷移反応の場を提供すると考えられている(Fig.3-13) [7,9]。したがって、この水の含量が少ないPEOやPMMAの複合膜では、低湿度では酸が複合膜中にランダムに存在しているため、PoAPへのドーピングが円滑に行われず、1stサイクルの加湿過程において電気伝導度が低く抑えられている。しかし、一旦高湿度になると平衡水分が強く吸着した水と同様に働くため、除湿過程においては直線的に変化する。2ndサイクル以降では、複合膜に残っている雰囲気との平衡水分が親水基付近に存在し、強く吸着した水と同様に働くためヒステリシスが観察されないものと考えられる(Fig.4-11)。また、PMMAは吸湿性が低く、高湿度においてもPoAPがsalt構造になるのに十分な平衡水分を集められないために、電気伝導度変化が抑制される(Fig.4-5, 6(d))。逆に、PAAでは吸湿性が非常に高いため、70%RHにおいて既に全てのPoAPがsalt構造になっており、電気伝導度は飽和に達している(Fig.4-5, 6(b))。

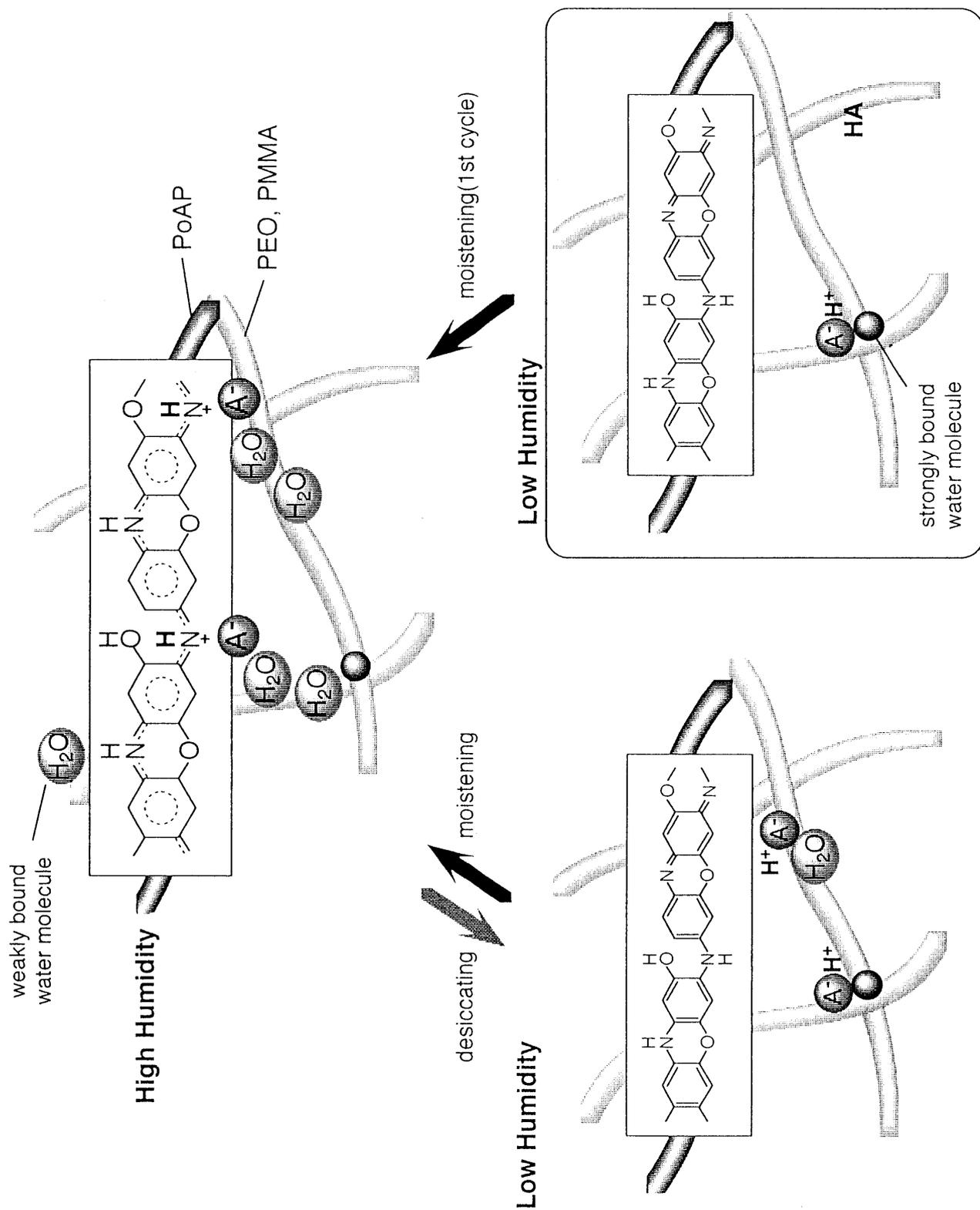


Fig. 4-11 Schematic representation for the salt-base transition of PoAP in the PoAP/PEO and PoAP/PMMA composites.

4. 4 結 言

各絶縁性高分子の熱分析からそれらの持つ吸湿性が判明し、PAA>PVP>PEO>PMMAの順であった。また、各複合膜に吸着する雰囲気との平衡水分の量および強く吸着している水の量は、絶縁性高分子の吸湿性に依存することがわかった。さらに、吸湿性の高いPVPおよびPAAの複合膜は、そのTG曲線が全体的になだらかであることから、PoAPとの間の強い相互作用のため強く吸着している水の量が多く、逆に、吸湿性の低いものはそのTG曲線がPoAPとの単なる足し合わせであることからPoAPとの間の相互作用が非常に小さく、強く吸着している水の量が少ないことがわかった。

各複合膜の電気伝導度変化は絶縁性高分子の吸湿性に応じて特徴的な挙動を示した。PVPやPAAの複合膜は、1stサイクル、2ndサイクルを通してその電気伝導度変化にヒステリシスは見られなかったが、吸湿性が低いPEO、PMMAの複合膜は1stサイクルにおいてヒステリシスが観測された。これは、膜内に強く吸着している水の欠如によるPoAPのsalt-base遷移の停滞によるものである。

参考文献

- [1] 清山哲郎, 化学センサ, 共立出版(1985) p16.
- [2] 藤嶋 昭, 相澤益男, 井上 徹, 電気化学測定法(上) 技報堂(1984) p240.
- [3] K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama, K. Kuratani, *DENKI KAGAKU* (Presently *Electrochemistry*), 64, 1327 (1996).
- [4] K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2925 (1996).
- [5] K. Ogura, T. Saino, M. Nakayama, H. Shiigi, *J. Mater. Chem.*, 7, 2363 (1997).
- [6] 椎木 弘, 中山雅晴, 小倉興太郎, 日本化学会誌, 12, 847 (1997).
- [7] K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama, A. Fujii, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 3351 (1998).
- [8] K. Ogura, A. Fujii, H. Shiigi, M. Nakayama, T. Tonosaki, *J. Electrochem. Soc.*, in press.
- [9] H. Shiigi, R. C. Patil, M. Nakayama, T. Tonosaki, K. Ogura, Recent Research Developments in Electrochemistry, 2 (1999) part II, p217.
- [10] H. Shiigi, A. Fujii, M. Nakayama and K. Ogura, Chemical Sensors IV, Proceedings Volume 99-23, 168 (1999).
- [11] 椎木 弘, 小川章広, 中山雅晴, 小倉興太郎, *J. Spectrom. Soc. Jpn.*, 46, 353 (1998).
- [12] 中村亦夫, 水溶性高分子, 化学工業社(1973) p109.
- [13] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 4th ed., John Wiley & Sons, (1983) p43.
- [14] S. A. Chen, G. W. Hwang, *Polymer*, 38(13),3333(1997).

第5章 自己ドーピングポリアニリンを用いた複合膜の 湿度センシング

5.1 諸言

代表的な導電性高分子であるポリアニリンは電荷移動ドーピングだけでなく、プロトン化レベルの変化によっても電氣的性質を可逆的に制御できる。中間的な酸化状態のポリアニリンの塩基構造、即ちエメラルジン塩基は塩酸などの外部ドーパントにより導電化され(エメラルジン塩(Fig.5-1a)), 逆にアンモニア塩基性雰囲気下では絶縁体になる。このことはポリアニリンの電氣的な性質がpHによって直接影響を受けることを意味しており、多くの溶媒に不溶である点と共に、その応用性がかなり制限される原因にもなっている。この問題を克服するために、YueとEpsteinはポリアニリンのオルト位にスルホン酸基を導入することによって、最初のプロトン酸自己ドーピング型の可溶性導電性高分子を合成し、その電気伝導度が広範囲にわたってpHに依存しないことを発見した [1]。同様に、本研究における試料であるポリアントラニル酸(PANA)は、オルト位にカルボキシル基をもつ自己ドーピング型導電性高分子の一つである(Fig.5-1b)。PANAは対応するモノマー、すなわちアントラニル酸モノマーをポリアニリンと同様の方法で化学重合することにより容易に合成できるという点で、先に述べたスルホン酸自己ドーピング型のポリアニリンよりも有利である [2]。また、外部プロトン酸ドーピング型の導電性高分子の場合は、その電気伝導度の熱に対する性質はプロトン酸の熱特性に依存し、ポリマー自身はかなり高温(350℃)まで安定であるが [3]、ポリアントラニル酸の場合はドーパントがポリマーの一部になっており、その脱離はポリマーの分解を引き起こすため外部プロトン酸ドーピング型の導電性高分子に比べ複雑な熱特性を示し、電氣的性質に対して大きな影響を与えることが予想される [4]。本研究では、加熱し

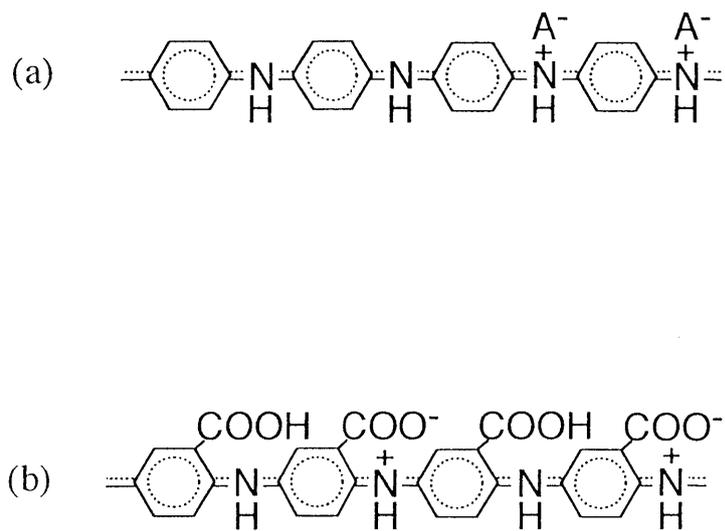


Fig. 5-1 The structures of polyaniline(a) and self-doped PAn(b) .

たポリアントラニル酸の構造変化をフーリエ変換赤外分光(FTIR)法により解析すると共に、熱分解/質量分析(TG/MS)法を昇温下でオンライン追跡し、電気伝導度との関係を考察した。また、アニリン誘導体高分子と絶縁性ポリビニルアルコール(PVA)から成る複合膜の電気伝導度が雰囲気湿度変化に鋭敏に応答することから [5-7] , PANAとPVAとの複合膜の電気伝導度の湿度依存性について検討した。ポリアニリンの特徴は不溶性、高導電性、PANAについては可溶性、低導電性である。このことから、PANAを出発ポリマーとする、可溶性で高導電性を示すポリアニリンの作製を試み、その複合膜の湿度応答性を同様に調べた。

5. 2. 実験

5. 2. 1 試料

本研究ではすべて特級試薬(和光純薬工業)を用い、特別な精製を行わずそのまま使用した。水は蒸留水製造装置(GS-200, ADVANTEC)で蒸留したものを使用した。窒素ガス(純度99.99%, 岩谷瓦斯)を真空系および測定セル内に導入する際、液体窒素でトラップして不要成分を除去した。また、ポリアントラニル酸(PANA)の熱処理および熱分解/質量分析(TG/MS)ではキャリアガスとして超高純度Heガス(99.9999%, テイサン(株))を使用した。

5. 2. 2 PANAの化学重合と複合膜の作製

ポリアントラニル酸(PANA)はモノマー50 mMを含む0.1M 硫酸水溶液200 mLに酸化剤として0.2 M 過硫酸アンモニウム/硫酸水溶液100 mLを徐々に混合し、室温で48時間攪拌して合成した。その後吸引ろ過し、さらに約300mLの0.1M 硫酸水溶液で3回洗浄した。こうして得られた粉末を約3日間十分に真空乾燥することによってPANA粉末試料とした。PANAはジメチルスルホキシド(DMSO)に完全に溶解した(32.0 gL^{-1}) [9]。PANA(0.01g)/DMSO (10 mL)溶液1 mLと6 mLのPVA(0.01g/10 mL)溶液を混合して均一な複合溶液を得た(14.3 wt% PANA)。これを、マイクロシリンジで1.5 μL 取り、白金くし型電極に展開し、真空乾燥によってDMSOを除去した。こうして、膜厚約0.1 μm の複合膜電極が得られた [10]。

5. 2. 3 PANAおよびPANA/PVA複合膜の熱分析

熱分解/質量分析計システム220(TG/DTA-MS)(セイコー電子/JEOL)を用いて、試料の熱重量曲線を測定すると共に、質量スペクトルにより熱分解化学

種のキャラクタリゼーションを行った。試料は、PANAの場合は粉末で、複合膜の場合は一度フィルムにしたものを細く刻んで使用した。これらの試料をTG/MS分析装置の試料部に装着し、ヘリウムガスで雰囲気的水分による減量が見られなくなるまで乾燥し、乾燥試料として約7 mg秤り取った。測定は、流量 100 mLmin^{-1} のヘリウムガス雰囲気下、室温から 500°C まで昇温速度 $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で行った。また、5. 2. 2の方法で作製したPANA粉末試料をヘリウムガス雰囲気で150, 200, 250°C で2時間保持して熱処理した [9,10] .

5. 3 結果および考察

5. 3. 1 PANAの熱特性

PANA粉末を室温から250℃までの各温度で2時間保持することで熱処理した試料のFTIRスペクトルをFig.5-2に示す。室温でのスペクトル(a)に見られる1690, 1450 cm^{-1} の吸収は、それぞれC=O伸縮, C-O伸縮振動に帰属することができ、-COOHが存在することを示す。また、1570, 1380 cm^{-1} の吸収は-COO⁻の対称ならびに非対称振動モードに帰属される [8,9]。よって、PANAのカルボキシル基が2つの状態で存在することが示唆される。一方、1600, 1510, 1250 cm^{-1} のピークは化学的に合成したエメラルジン塩構造のポリアニリンのスペクトルと良い一致を示す [4,11]。1600, 1510 cm^{-1} の吸収はポリマー主鎖のキノイド, ベンゼノイドの環伸縮振動にそれぞれ帰属され、1250 cm^{-1} のブロードな吸収は環境の異なるC-N伸縮振動の寄与である。2種のカルボキシル基による4本の吸収(-COOH: 1690, 1450, -COO⁻: 1570, 1380 cm^{-1})は、いずれも150℃から高温になるほど小さくなっており、カルボキシル基が分解していることが推察される。250℃ではほぼポリマー主鎖のみに起因したスペクトルになった。

Fig.5-3にPANAのTG曲線を示す。曲線は主に3つの減少ステップから成り、最初は室温から130℃付近まで緩やかに減少し、次に130℃から350℃まで30.1%の減量が観察され、さらに、350℃より高温で緩やかに分解した。t₈₅においてm/z 18はH₂Oに帰属され、1stステップではPANAに吸着した水分が徐々に脱離し、沸点以上で完全に消失したと考えられる。スペクトルt₂₀₀も1つの分解化学種によるもので、m/z 44はCO₂に対応する。Fig.5-2においてカルボキシル基の減少が見られた温度領域と良く一致していることから、このシグナルはPANAのアニリンのカルボキシル置換基が分解脱離した結果と理解され

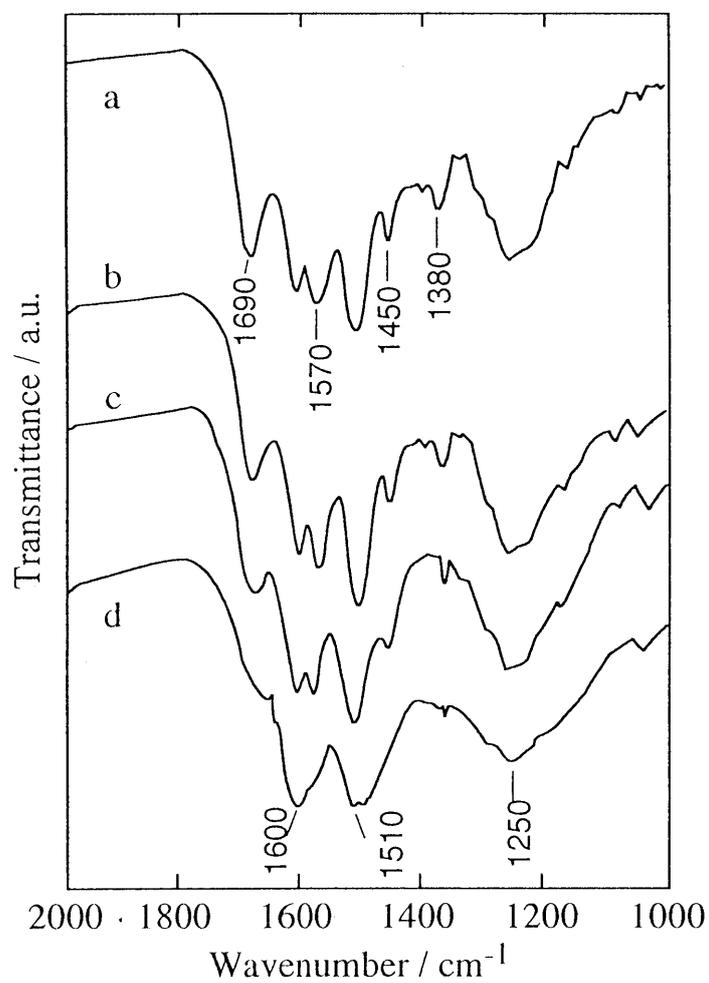


Fig. 5-2 FTIR spectra of PANA(a) and heat-treated PANAs(b~d) in the transmission mode as KBr tablets. The treatment temperature of PANA: 150(b), 200(c), 250(d) °C.

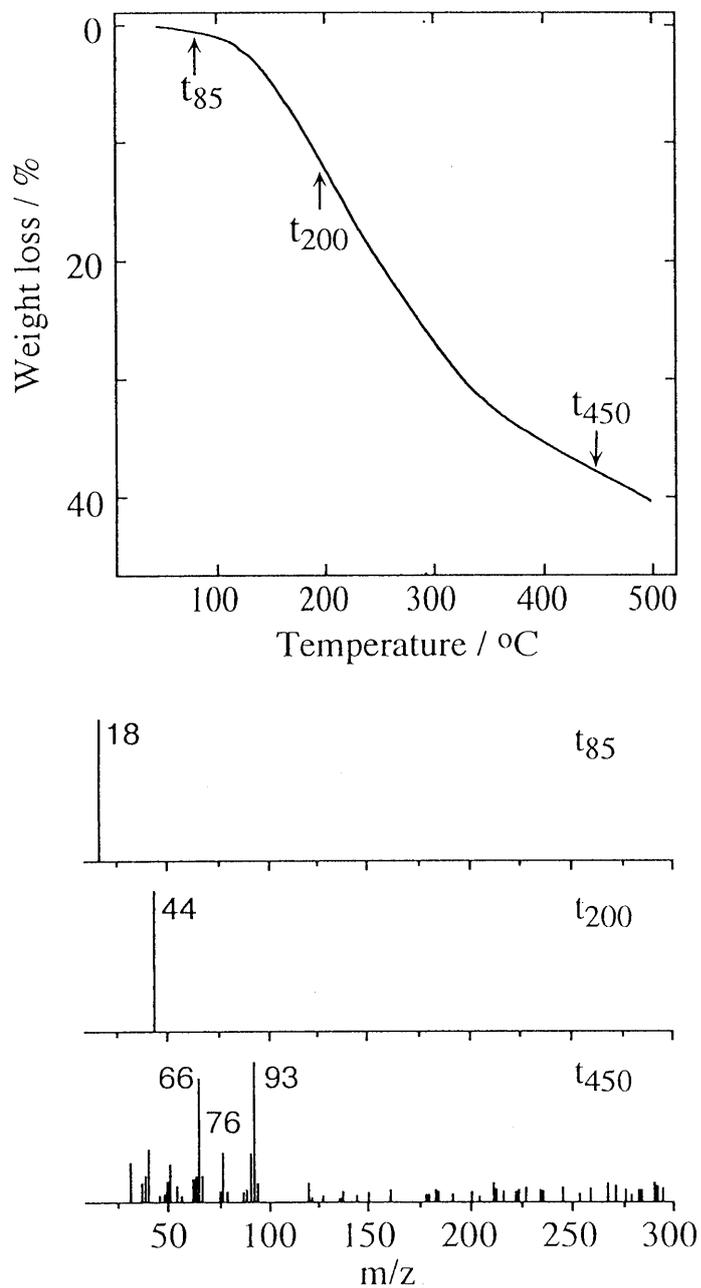


Fig. 5-3 TG/MS spectra of PANA. Temperature was changed from 50 to 500 °C at the programmed heating rate of 5 °C min⁻¹. MS spectra were taken at three different temperatures(85, 200, 450 °C).

る [9,10] . カルボキシル基の分解によるCO₂の生成は350℃付近まで続いた. スペクトルt₄₅₀では幅広いm/z 範囲に多数のシグナルが観察され, 3rdステップでは2ndステップのカルボキシル基の脱離に引き続き, PANA主鎖が分解したと考えられる. この分解開始温度はポリアニリンのTG測定において報告されている値とほぼ一致した [3] .

PANA中のカルボキシル基の分解脱離挙動に注目し, m/z 44のMSクロマトグラムを温度の関数として示した(Fig.5-4). Fig.5-3の2ndステップと同様にピークは100℃を越えたあたりから変化し, 220℃まで増大した. 220℃以上の減少は残存するカルボキシル基そのものが減少したためと考えられる. ピーク強度が温度とともに増大する過程において, 170℃付近で顕著なショルダーが観察された. これはカルボキシル基からCO₂への分解が2段階で起こることを意味しており, カルボキシル基が2種類の状態で存在することが示唆される. この結果はFTIRの結果(Fig.5-2)と同じであり, 1つが-COOHとして, もう1つが-COO⁻として存在する. つまり, 前者がフリーな置換基として存在し, 後者が主鎖の正電荷と相互作用することによって自己ドープ構造を形成しているものに対応すると考えられる(Fig.5-5) [9,10] .

各温度で処理したPANAの電気伝導度をTable5-1に示す. 150℃で処理したPANAでは未熱処理のものとほぼ一致した値(~10⁻² S cm⁻¹)を示した. さらに, 150℃より高温になると温度が上昇するにつれ電気伝導度は減少し, 300℃では10⁻⁵ S cm⁻¹まで絶縁化した. この値は弱酸性領域中で平衡に達したエメラルジン塩基に対して報告されている値とほぼ同等である [12] . したがって, 150℃より高温ではPANAの自己ドープ構造が壊れることによってPANAの電気伝導性が低下し, 最終的に絶縁性の塩基型ポリアニリンに変化すると考えられ, Fig.5-5に示す構造変化が示唆される.

既に述べたように, PANAの電気伝導度は室温と150℃とでほぼ同じであ

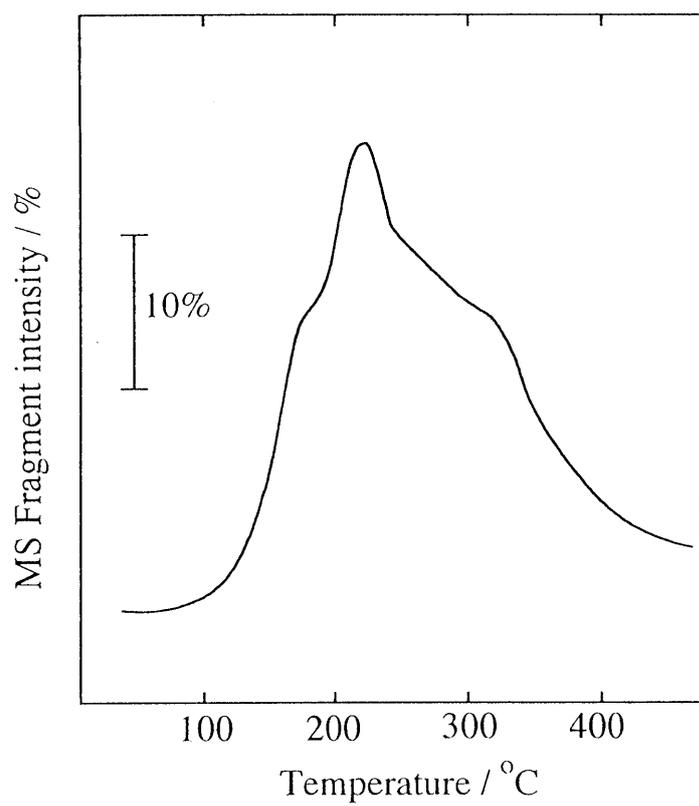


Fig. 5-4 MS fragment intensity for the peak at $m/z=44$.

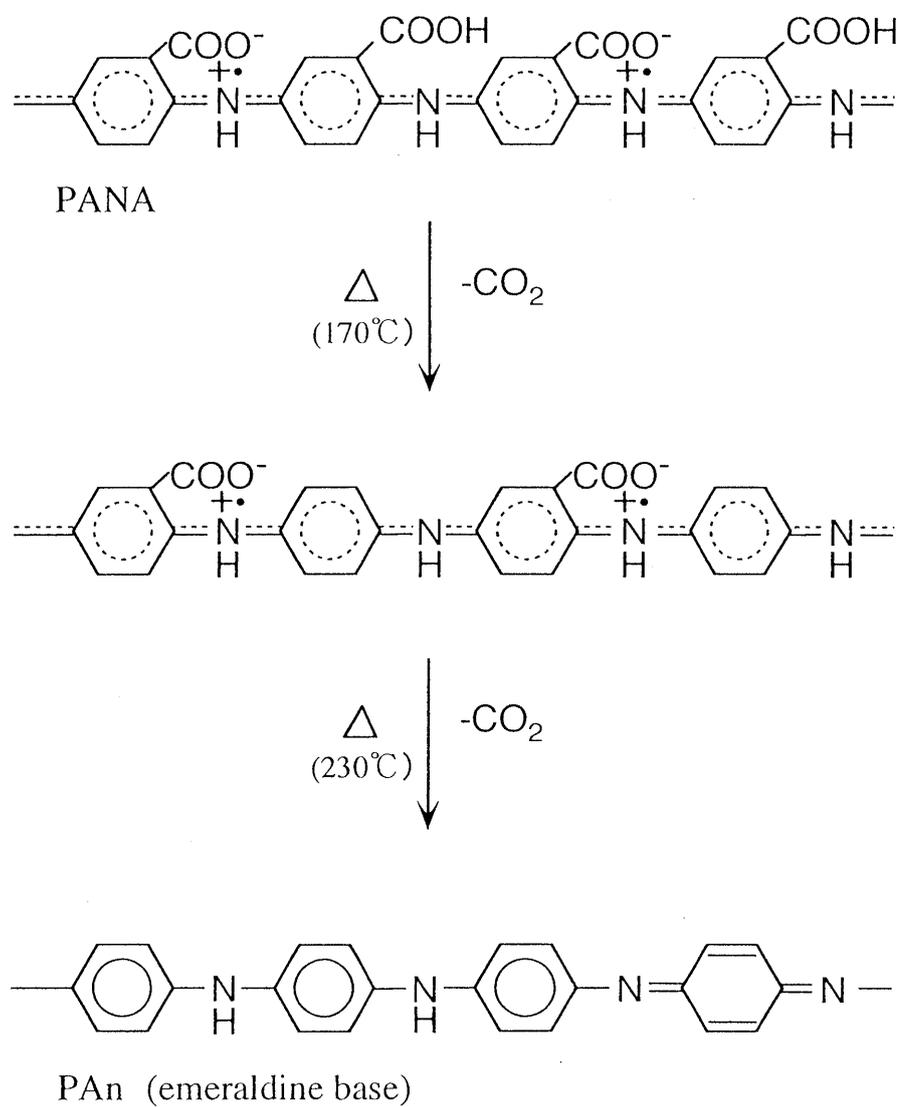


Fig. 5-5 Structural change of PANA with the heat-treatment.

Table 5-1 Solubility and electrical conductivity of PANA, heat-treated PANA and PANA-SA^{a)}

Polymers	Solubility / g L ⁻¹	Conductivity / S cm ⁻¹
PANA ^{b)}	32.0	3.5×10^{-2}
heat-treated PANA		
at 150 °C	31.2	1.7×10^{-2}
200	26.9	2.3×10^{-3}
250	18.4	3.8×10^{-4}
300	8.4	5.3×10^{-5}
PANA-SA ^{c)}	15.0	6.2

a) Solubility was measured in DMSO, and the electrical conductivity under a constant relative humidity of 30%.

b) Poly (anthranilic acid)

c) Poly (anthranilic acid) externally doped with sulfuric acid. PANA powders were first heat-treated at 250 °C, and then dispersed in 0.1 M H₂SO₄ solution.

るのに対し、200℃以上では温度が上昇するのに伴って減少した。このことは、150℃付近で分解するカルボキシル基がポリマーの電気伝導性に寄与していないことを意味している。したがって、Fig.5-5に示すように、PANAの加熱過程において置換カルボキシル基のうちフリーな状態で存在するもの(-COOH)が先に分解し(≒約170℃)、Fig.5-4においてショルダーの見られた170℃より高温で自己ドーピング構造を形成しているもの(-COO⁻)、すなわちドーパントとして寄与しているものが徐々に分解すると考えられる [9]。

5. 3. 2 PANA/PVA複合膜のセンシング特性

未熱処理PANAの重量分率とPANA/PVAの電気伝導度との関係をFig.5-6に示す。未熱処理PANA/PVAの電気伝導度は11 wt%を臨界点としてゆるやかに上昇し、33 wt%でPANAとほぼ同等の電気伝導度を示した(パーコレーション挙動)。ここで未熱処理PANAを用いてPVAとの混合比を変化させて複合化し、相対湿度に対して電気伝導度を測定した結果をFig.5-7に示す。PANA含量が25wt%の複合膜(a)はPANAのみに一致する電気伝導度変化を示した。11wt%(c)では直線的な変化は見られるが、全体的に低い電気伝導度を示し、湿度範囲が狭い(20~98%RH)。14 wt%の複合膜(b)については、8%から98%RHの湿度変化において直線的な変化を示し、ヒステリシスは見られなかった。これは、PVA添加による絶縁性と親水性の付与により発現するもので、Fig.2-6, 2-7の傾向と一致するものである。したがって、これより以下の実験では、14 wt% PANAの複合膜を使用することにした。未熱処理PANAおよびそれぞれ150, 200, 250℃で熱処理したPANAとPVAの複合膜の電気伝導度を相対湿度に対してプロットしたものをFig.5-8に示す。未熱処理PANA/PVA (a)は8から98%RHの湿度変化に対して、 3×10^{-5} から 0.5 Scm^{-1} まで約5桁にわたる直線的な変化を示した。150℃で処理したPANAによる複合膜(b)においても同様の

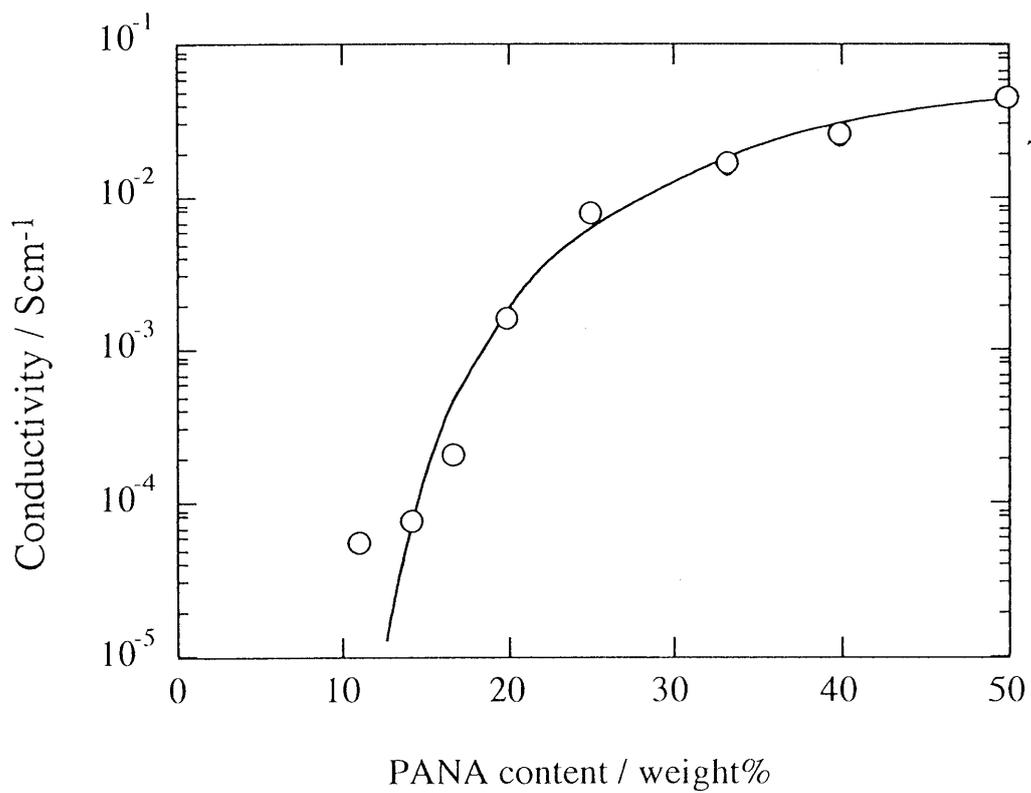


Fig. 5-6 Dependence of the electrical conductivity of the PANA/PVA on PANA content. Relative Humidity : 37%

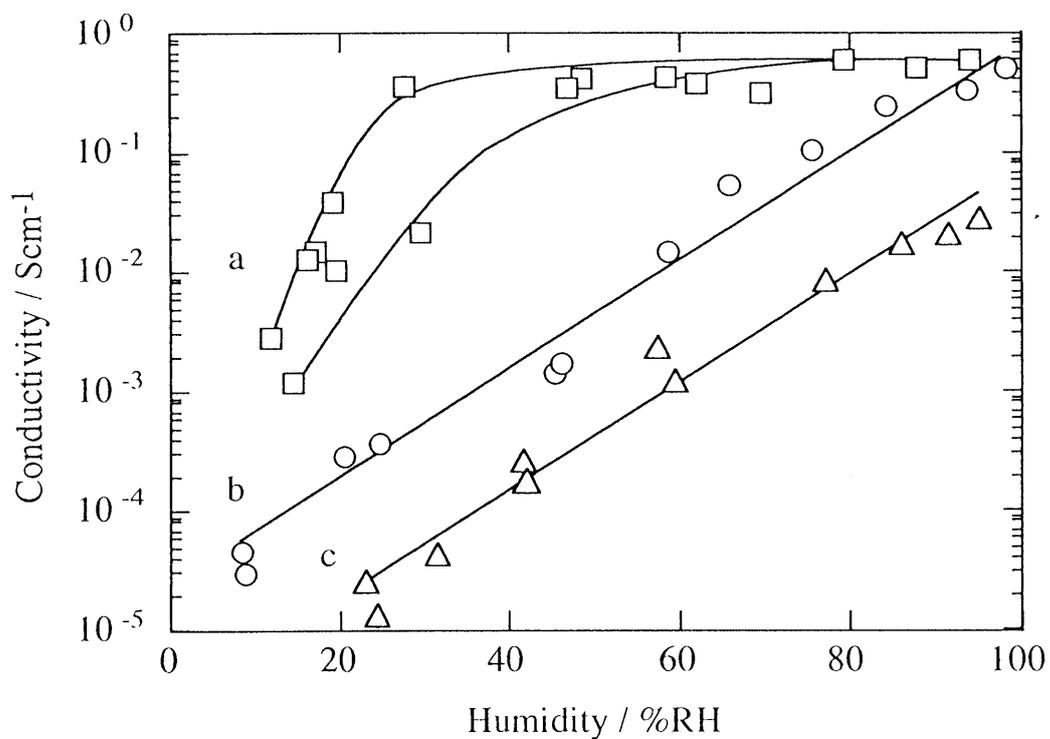


Fig. 5-7 Dependence of the electrical conductivity of the PANA/PVA composite on relative humidity at 25°C. The content of PANA in the composite films was varied; 25(a), 14(b), 11(c) wt%.

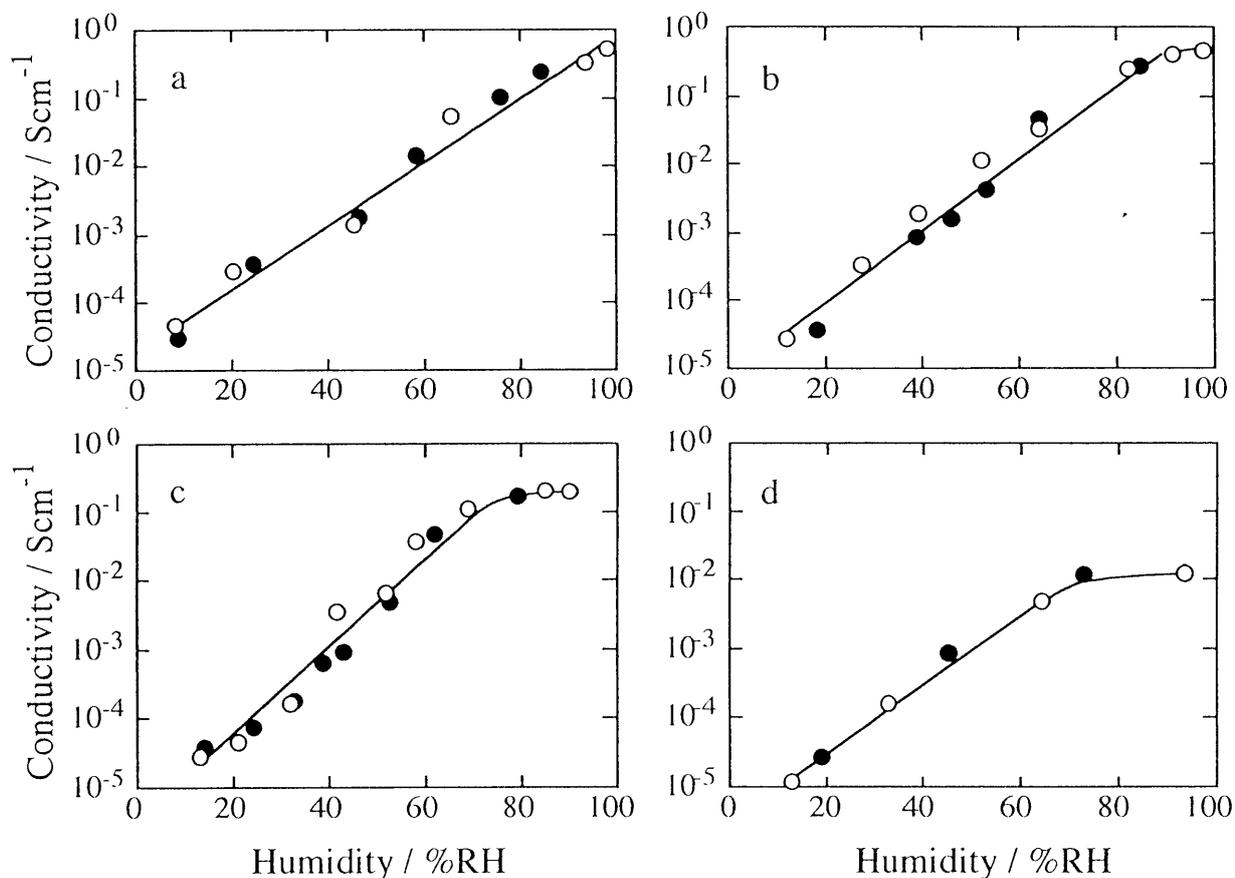


Fig. 5-8 Dependence of electrical conductivity of PANA/PVA(a) and heat-treated PANAs/PVA(b~d) composites on the relative humidity at the moistening(\circ) and desiccating(\bullet) stages at 25°C . The treatment temperature of PANA:150(b), 200(c), 250(d) $^\circ\text{C}$. The weight percentage of PANA and heat-treated PANAs in the composite was always 14.3. The thickness of the cast film on the microelectrode was $0.1\mu\text{m}$.

結果が得られた。一方、200(c), 250(d)°Cで熱処理した複合膜では、それぞれ75, 65%RHより高い湿度において湿度依存性はほとんど見られなかった。これは、熱処理することによってPANAの自己ドーパントであるカルボキシル基(-COO⁻)が分解し、複合膜中においてドーパント濃度が減少するため、高湿度側においてもsalt型のPANA濃度が低いことに起因する [10]。

5. 3. 3 PANA/PVA複合膜の熱的性質

各湿度に保持した未熱処理PANA/PVAのTG/MS測定を行った(Fig.5-9)。MSスペクトル t_{85} から、室温から120°C付近までの領域に見られる減量は水($m/z=18$)に帰属され、複合膜に吸着した周囲の湿度との平衡水分の脱離によるものである。120から210°Cまでの領域に見られる減量は水($m/z=18$)とCO₂($m/z=44$)に帰属され、複合膜に強く吸着した水の脱離とPANAのフリーなカルボキシル基の分解脱離に起因するものと考えられる。この領域では、8%RHに保持した複合膜(a)における減量は16.9%，98%RH(d)では12.3%であり、湿度への依存を示している。この領域に含まれる強く吸着した水の脱離による減量(3.4%)は湿度に依存しない [13,14]。したがって、この領域での重量減少の湿度依存性はPANAのフリーなカルボキシル基の分解脱離によるものである。これは、アニリン誘導体高分子複合膜同様 [13,14]，PANA/PVAの電気伝導度の湿度依存性はsalt-base遷移反応により発現することを示唆する(Fig.5-10)。すなわち、高湿度に保持した場合、PANAはsalt型になっており、カルボキシル基(-COO⁻)は骨格のN原子と強く相互作用している。一方、低湿度では脱ドーパされbase型になっておりフリーなカルボキシル基として存在しているため、高湿度と比較して、この領域での減量は大きい(8.9% at 98%RH, 13.5% at 8%RH) [10]。また、300°Cまでは自己ドーピング構造を形成するカルボキシル基の分解、以降、PANA, PVAの主鎖が分解する。

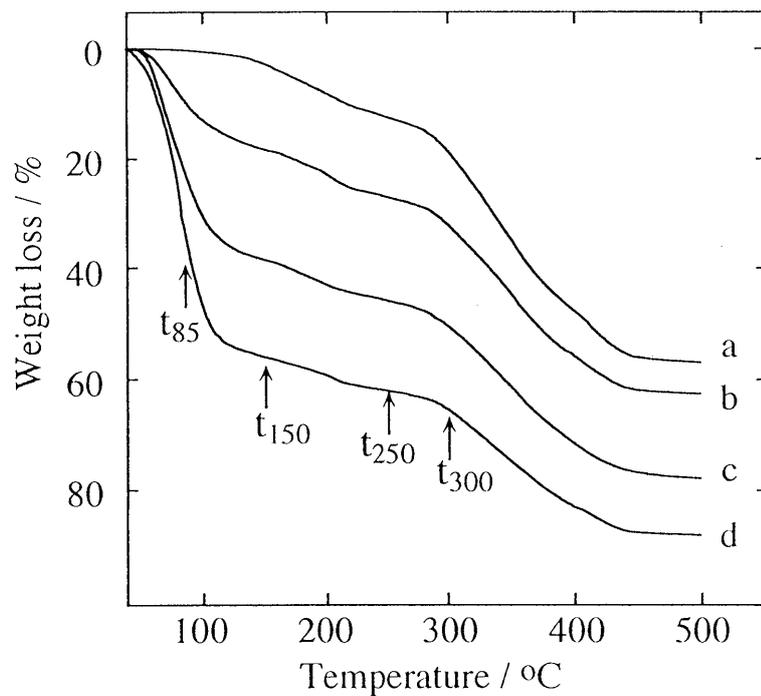


Fig. 5-9 TG/MS spectra of the PANA/PVA composite. Initial humidity of the composite: (a)8, (b)30, (c)60, (d)98%RH. MS spectra were taken at four different temperatures (85, 150, 250, 300 °C).

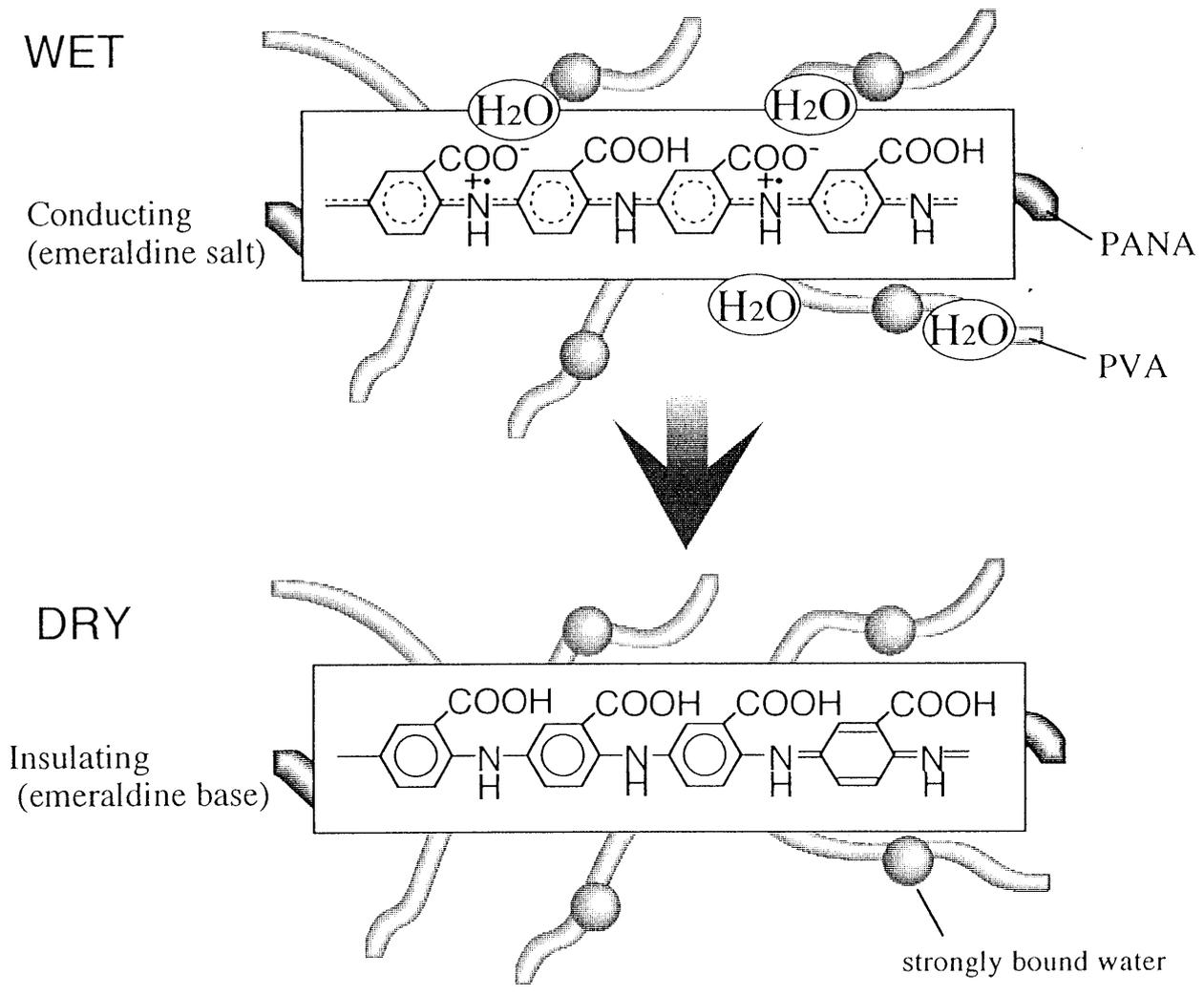


Fig. 5-10 Schemetic representation for the salt-base transition of PANA in the composite

5. 3. 4 SA-PANA/PVAのセンシング特性

PANAを250℃で熱処理して得られた塩基型PAnを0.1 M硫酸水溶液に分散して再ドープを試みた。Fig.5-11はこのときのFTIR測定の結果である。250℃で処理したPANAはFig.5-5で示すような構造(塩基型PAn)を示唆するスペクトルが得られた(a)。硫酸水溶液に分散した後のスペクトル(b)には(a)に加えて、1180, 1080 cm^{-1} に新たな吸収が確認された。これらはそれぞれS=O伸縮振動に帰属され、硫酸イオンの存在を示唆するものである [15]。Fig.5-12は未熱処理(a)、250℃処理(b)および硫酸に分散した後(c)のUVスペクトルである。スペクトル(a)の390 nm付近に見られるポーラロンの吸収は熱処理後小さくなり、これに伴って550 nm付近の吸収の増大が観察され、FTIRの結果同様、塩基型PAnの構造を支持する結果を示した(スペクトル(b))。しかし、スペクトル(c)には、再び340 nmにポーラロンと新たに非局在化したポーラロンの存在を示す830 nmの吸収が現れた [16]。このときの電気伝導度が6.2 Scm^{-1} と通常の塩型のPAnについて報告されている値と一致したことから(Table 5-1) [17]、250℃で処理した後、硫酸水溶液中に分散させたPANAは塩型のPAnになっていることが示唆された。塩型PAn/PVAの電気伝導度を相対湿度に対して測定した結果をFig.5-13に示す。19.0から91.0%RHの湿度変化において 4.2×10^{-5} から10.5 Scm^{-1} まで約6桁にわたる直線的な変化を示し、加湿、除湿におけるヒステリシスは見られなかった。

塩型PAn/PVAのTG曲線をFig.5-14に示す。約50から120℃までの領域ではマススペクトル(t_{75})から水の脱離による減量が示唆され、湿度に依存していることから、雰囲気との平衡水分による減量である。120から300℃までの領域の減量は、マススペクトル(t_{150})から強く吸着した水の脱離とドーパントアニオン HSO_4^- の分解による($m/z=80(\text{SO}_3)$, $64(\text{SO}_2)$, $48(\text{SO})$)ものである。また、98%RHのときは15.5%、10%RHのときは17.5%の明らかな湿度依存性を示し

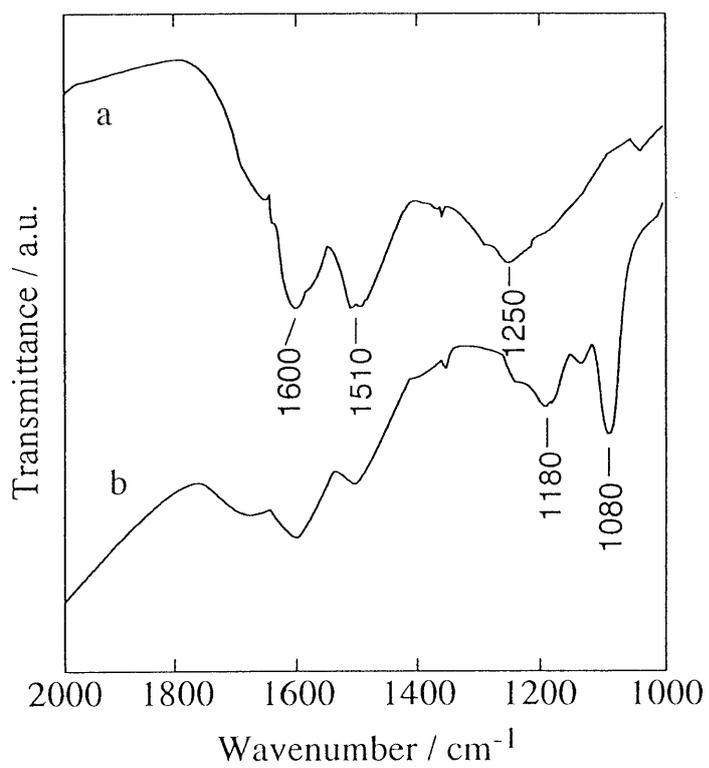


Fig. 5-11 FTIR spectra of heat-treated PANA at 250°C(a), PANA-SA(b) in the transmission mode as KBr tablets.

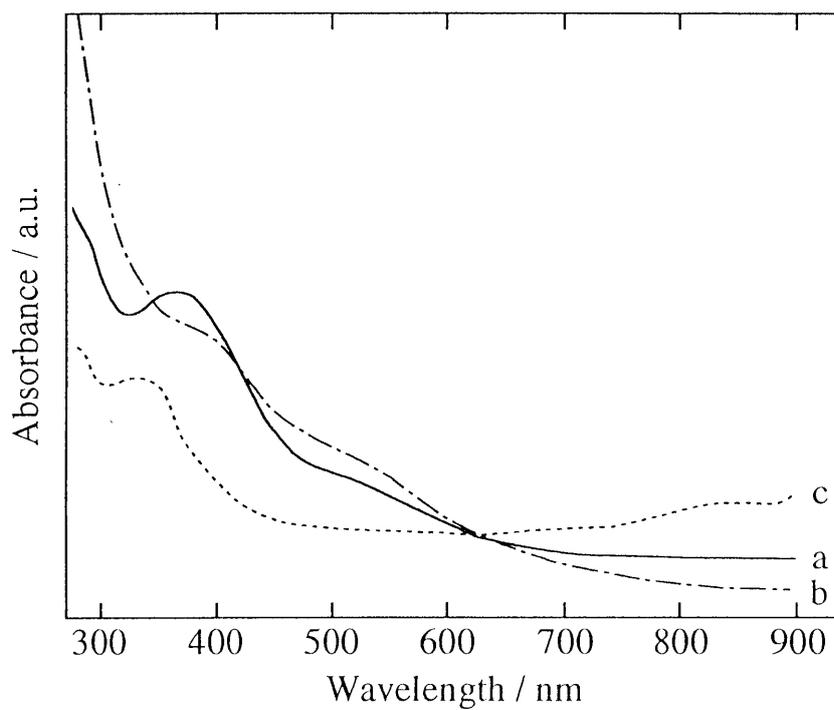


Fig. 5-12 UV-vis spectra at room temperature of PANA (a), heat-treated PANA at 250 °C(b) , and PANA-SA(c) in DMSO.

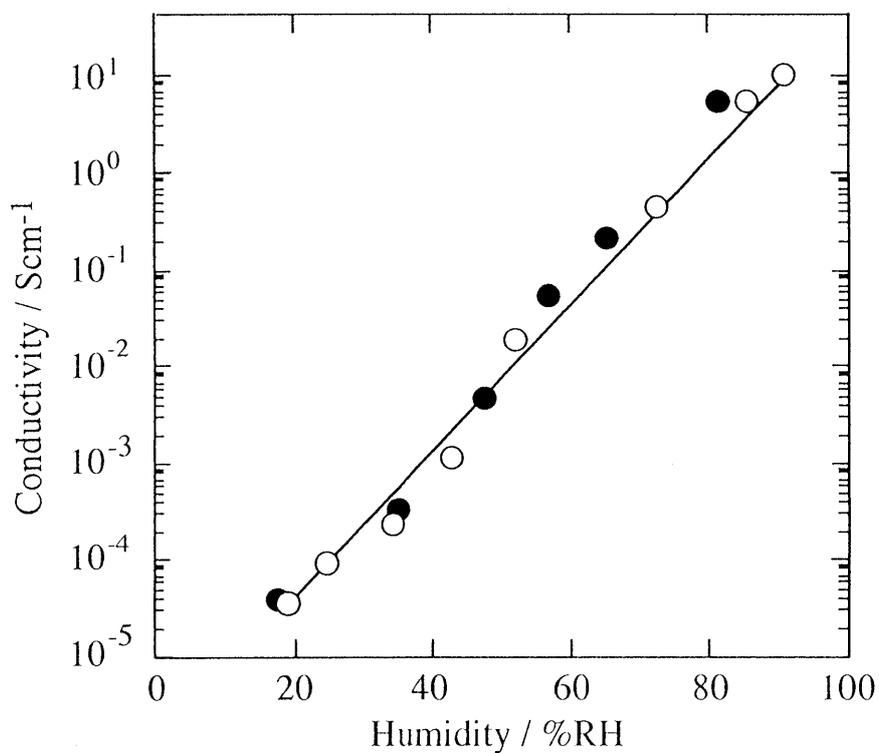


Fig. 5-13 Dependence of electrical conductivity of the PANA-SA/PVA composite on the relative humidity at the moistening (○) and desiccating (●) stages at 25°C. The weight% of PANA-SA in the composite was 14.3. The thickness of the cast film on the microelectrode was 0.1 μm.

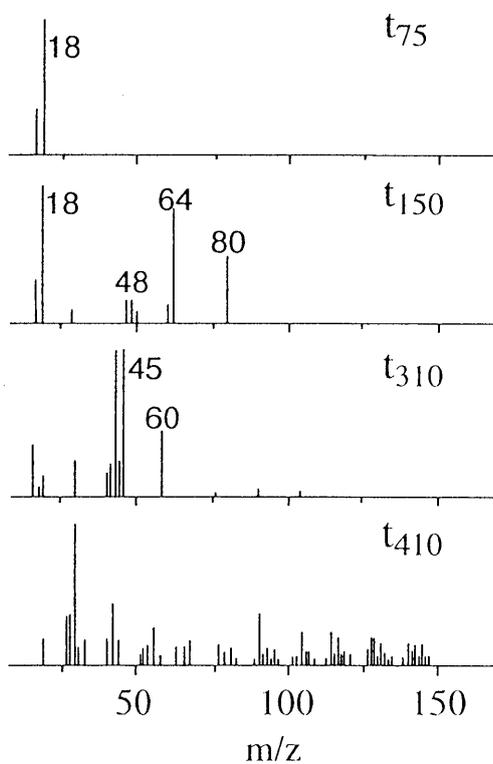
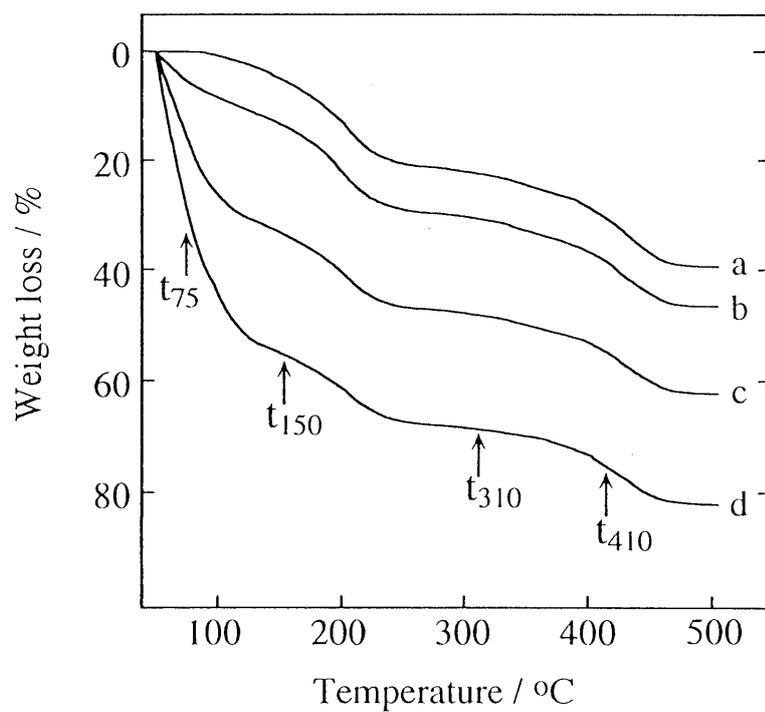


Fig. 5-14 TG/MS spectra of the PANA-SA/PVA composite. Initial humidity of the composite: (a)8, (b)30, (c)60, (d)98%RH. MS spectra were taken at four different temperatures (75, 150, 310, 410 °C).

た. 300℃付近からPAn, PVA主鎖の分解が始まる(t_{310} , t_{410}). このドーパントアニオンによる減量の湿度依存性はアニリン誘導体高分子による複合膜に対して提案されているsalt-base遷移反応により説明できる. すなわち高湿度ではアニオンはドーパントとしてPAnに取り込まれており分解脱離し難いが, 低湿度では強く吸着した水にとどまっており, この水の脱離に伴って分解脱離する.

未熱処理PANA/PVA(約4桁)と比較して, この塩型PAn/PVAは湿度に対する感度が非常に高くなった(約6桁). このように, 可溶性を有するPAnに高電導性を付与することで, 湿度センシングにおいて最適な導電性高分子および複合膜を作製することができたと言える [10].

5. 4 結 言

PANAのカルボキシル基は二つの状態($-\text{COO}^-$, $-\text{COOH}$)で存在している.

未熱処理PANA/PVAの電気伝導度は幅広い湿度領域において直線的に変化し, その湿度応答はsalt-base遷移反応に基づいている.

PANAを 250°C で熱処理した後, 硫酸でドーピングすることで可溶性PAnを得ることができ, 電気伝導度は通常の塩型PAnと同等であった.

可溶性PAnとPVAとの複合膜は, 幅広い湿度領域において約6桁もの直線的な変化を示した. これは, PANAの持つ可溶性を残したまま高導電性を付与することができたことに基づく.

参考文献

- [1] J. Yue, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 2800 (1990).
- [2] H. S. O. Chan, S. C. Ng, W. S. Sin, K. L. Tan, B. T. G. Tan, *Macromolecules.*, 25, 6029 (1992).
- [3] H. S. O. Chan, S. C. Ng, S. H. Seow, W. S. Sim, T. G. A. Hor, *Thermal Anal.*, 39, 177 (1993).
- [4] N. Toshima, H. Yan, Y. Gotoh, *Chem. Lett.*, 2229 (1994).
- [5] K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2925 (1996).
- [6] K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama, K. Kuratani, *DENKI KAGAKU* (Presently *Electrochemistry*), 64, 1327 (1996).
- [7] 椎木 弘, 中山雅晴, 小倉興太郎, 日本化学会誌, 12, 847 (1997).
- [8] L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of ComplexMolecules", 3rd ed. Chapman and Hall, London (1975), p183.
- [9] 椎木 弘, 小川章広, 中山雅晴, 小倉興太郎, *J. Spectrom. Soc. Jpn.*, 46, 353 (1998).
- [10] K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama, A. Ogawa, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 37, 4458 (1999).
- [11] I. Harada, Y. Furukawa, F. Ueda, *Stnth.Met.*, 29, E303 (1989).
- [12] J.-C. Chiang, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 13, 193 (1986).
- [13] K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama, A. Fujii, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 3351(1998).
- [14] K. Ogura, A. Fujii, H. Shiigi, M. Nakayama, T. Tonosaki, *J. Electrochem. Soc.*, in press.
- [15] 堀口 博, 赤外吸光図総覧, 三共出版(1973), p373.

[16] M. Inoue, R. E. Navarro, M. B. Inoue, *Synth. Met.*, 30, 199 (1988).

[17] 吉村 進, 導電性高分子, 共立出版(1987) p5.

第6章 塩基型ポリアニリン複合膜を用いる 炭酸ガスセンサの開発

6.1 緒言

元来CO₂は無害なガスであり、その連続検知についてはあまり検討されておらず、センサにより検知不可能なガス種の一つとして認知されてきた。しかし、室内環境の計測、植物栽培、鮮度の維持や火災報知器の向上、さらには近年世界中の注目を集めている地球環境問題との関連で大気中に存在するCO₂ガスの連続監視システムなど、CO₂ガスセンサの開発が切望されている。1984年にGauthierら [1] がK₂CO₃を用いたCO₂ガスセンサについて報告して以来、固体電解質型センサが最も多く検討されてきた [2-8]。固体電解質中の可動イオンは一種に限られるので、この形式のセンサは一般にガス選択性が非常に高いことが知られている。YamazoeらはNa₂CO₃とBaCO₃の2成分電極を有するNASICON(Na₃Zr₂Si₂PO₁₂)を用いて [2-4]、NaritaらはLi₂CO₃、Li₂PO₄とAl₂O₃から成る固体電解質を用いて水蒸気に影響されない素子を作製した [5]。Kuwataら [7,8] は様々なアルカリ金属イオン導電体を用いてセンサを作製し、それらの良好なセンシング特性を報告している。また、BaTiO₃などの金属酸化物(半導体)を用いた研究も発展しており、近年ではIshiharaら [9] やHaeuslerら [10] によって精力的に研究されている。しかし、こういった固体電解質型や金属酸化物複合型などの形式では、感度を得るために非常に高い操作温度(>400℃)が必要とされる。したがって、近年ではポリマーフィルムを用いて、CO₂吸着に伴う電流、または重量変化(QCM法)を記録することで室温で気体中のCO₂濃度が計測できるシステムなどが検討されている [11,12]。しかし、通常の雰囲気に含まれる湿分によってCO₂吸着が妨害され、特にQCM法では装置が大掛かりで、測定環境が限定されるなど多くの問題を抱えている。

第6章では、ポリアントラニル酸(PANA)を熱処理することによって得られる塩基型のポリアニリン(PAn)とポリビニルアルコール(PVA)との複合膜を用いて、室温で測定可能なCO₂ガスセンサの開発を試みた。

6. 2 実 験

6. 2. 1 試 料

本研究ではすべて特級試薬(和光純薬工業)を用い、特別な精製を行わずそのまま使用した。水は蒸留水製造装置(GS-200, ADVANTEC)で蒸留したものを使用した。窒素ガス(純度99.99%, 岩谷瓦斯)を真空系および測定セル内に導入する際、液体窒素でトラップして不要成分を除去した。また、ポリアントラニル酸の熱処理および熱分解/質量分析(TG/MS)ではキャリアガスとして超高純度Heガス(99.9999%, テイサン(株))を使用した。

6. 2. 2 塩基型PAn/PVA複合膜の作製

ポリアントラニル酸(PANA)はモノマー50 mMを含む0.1M 硫酸水溶液200 mLに酸化剤として0.2 M 過硫酸アンモニウム/硫酸水溶液100mLを徐々に混合し、室温で48時間攪拌することにより合成した。その後吸引ろ過し、さらに約300mLの0.1M 硫酸水溶液で3回洗浄した。こうして得られた粉末を約3日間十分に真空乾燥した。PANA粉末をヘリウムガス雰囲気中で280℃で8時間保持して熱処理した。280℃で8時間熱処理したPANAのDMSOへの溶解度は 3.0 gL^{-1} であった。これを5. 2. 2と同様の方法でPVAとの複合膜を作製した。PANA (0.01g)をDMSO(10 mL)に溶解し、この溶液をPVA(0.006g)/DMSOと所定の重量比(1 : 6)になるように採取して混合し、均一な複合溶液を得た(14.3 wt% PANA)。これを、白金くし型電極にキャストし、真空によってDMSOを除去した。こうして、膜厚約 $0.1 \mu\text{m}$ の複合膜電極が得られた。

6. 2. 3 可変炭酸ガス濃度条件下での電気伝導度測定

湿度および CO_2 ガス濃度調整はFig.6-1に示す系を用いて行った。湿度は測

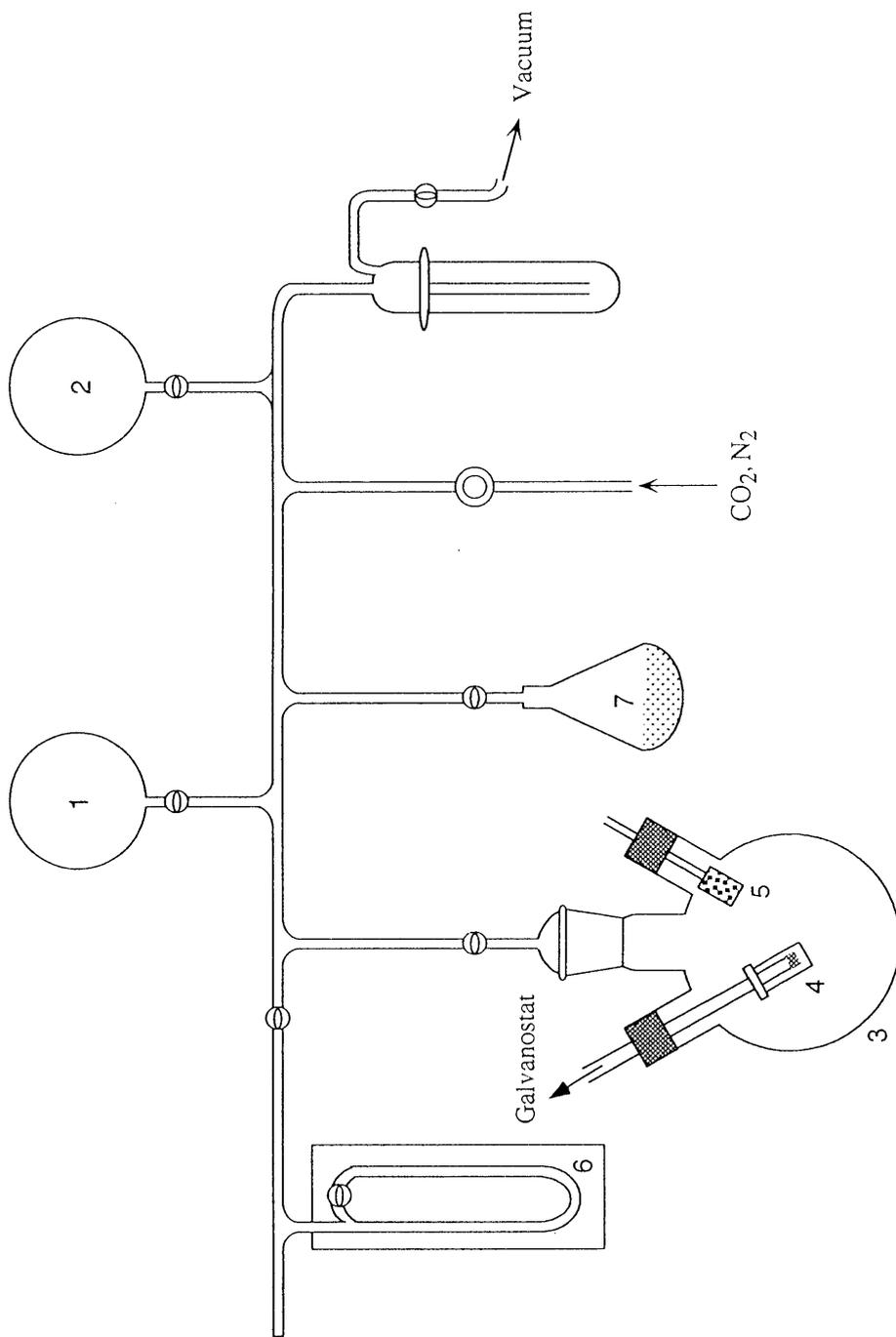


Fig. 6-1 Schematic diagram of apparatus for CO₂ sensing; 1, 2. balloon, 3. measuring cell, 4. Pt comb shaped electrode, 5. thermo-hygrometer probe, 6. manometer, 7. water for control of humidity .

定セル(3)内にセットしたデジタル温湿度計(5)(神栄株)を用いて確認した。なす型フラスコ(7)中の蒸留水の溶存ガス種を除去するため、真空にして脱気する操作を繰り返した。セル内の湿度は、真空状態にした後、なす型フラスコ内の水蒸気を定量導入することで調整した。一方、セル内の湿度の下降は真空ポンプで排気し水蒸気分圧を減少させることで調節した。また、いずれの場合も不要成分を液体窒素によりトラップした窒素ガスを導入してセル内を1気圧にした。

CO₂ガス濃度は系内を真空にした後、マノメータ読みによりバルーン1に定量のCO₂(1%)を導入し、窒素ガスで希釈(1気圧)することによってCO₂サンプルガスとした。バルーン2には同様の方法で、5~100%のCO₂サンプルガスを貯蔵した。

真空にした系に、マノメータ読みにより湿分を導入、同じくバルーン(1または2)のコックを開きCO₂ガスを導入する。さらに、液体窒素を通した窒素ガスを導入してセル内を1気圧にして、系内の雰囲気を作製した。応答時間測定では、バルーンのコックを解放することで、サンプルガスが系内に導入される。このとき、マノメータ読みにより系内の炭酸ガス濃度、湿度計で湿度を知ることができる。

6. 2. 2の方法で作製した複合膜電極(BAS社)をセル(3)にセットして、POTENSIO/GALVANOSTAT HA-501(北斗電工)にリードを接続する直流2端子法により電気伝導度を測定した。

6. 3 結果および考察

6. 3. 1 塩基型PAn/PVA複合膜の乾湿応答

未熱処理PANAおよび200, 250℃の各温度で2h熱処理したPANAと280℃で8h熱処理したPANAのFTIRスペクトルをFig.6-2に示す. 未熱処理PANAのスペクトル(a)に見られる1690(C=O伸縮振動), 1450(C-O伸縮振動) cm^{-1} の吸収はカルボキシル基(-COOH)の存在を示している. また, 1570, 1380 cm^{-1} はカルボキシレート(-COO⁻)の対称ならびに非対称振動に帰属することができる [12,13]. つまり, 自己ドーパントとして存在しているカルボキシル基(-COO⁻)とそうでないもの(-COOH)とが存在しており, これらの吸収は処理温度の上昇とともに著しく減少している(Fig.6-2(b)(c)). 1600, 1500 cm^{-1} はそれぞれポリマー主鎖のキノイド, ベンゼノイドの環伸縮振動に帰属することができ, 1250 cm^{-1} のブロードな吸収はC-N伸縮振動に帰属することができる [14,15]. 280℃で8h熱処理したPANAのスペクトル(d)では先に述べた二種類のカルボキシル基に関する吸収はほぼ消失し, 通常の塩基型のPAnのFTIRスペクトルと非常に良く似ており, このとき, 著しい電気伝導度の減少も見られることから(Table 6-1), PANAが塩基構造のポリアニリンに転換されていることを示している(Fig.6-3) [14].

未熱処理PANAおよび280℃で8h熱処理したPANAとPVAの複合膜の相対湿度に対する電気伝導度をプロットした(Fig.6-4). なお, ここで用いた複合膜はPANA含量14 wt%から成る. 未熱処理PANA/PVAの電気伝導度は, 8から98%RHの湿度変化に対して 3×10^{-5} から 0.5 Scm^{-1} まで約5桁にわたる直線的な変化を示した(Δ, \blacktriangle). この湿度依存性については, 第5章で触れているが, 既に報告しているsalt-base遷移反応によるものである [16,17]. 一方, 280℃で8h熱処理したPANA/PVA(\circ, \bullet)は, 約10から100%RHまで変化は見られ

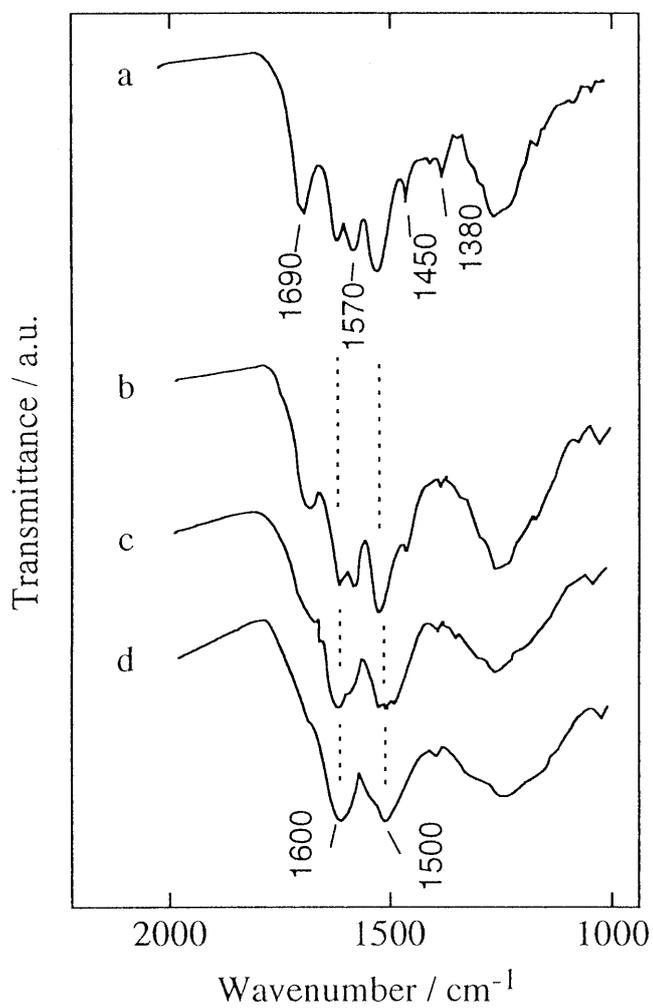


Fig. 6-2 FTIR spectra of PANA before(a) and after the heat treated at 200(b), 250 °C for 2h(c) and at 280 °C for 8h(d).

Table 6-1 The electrical conductivities of PANA with and without the heat treatment

Treatment	Electrical conductivity ^{a)} / Scm^{-1}
as prepared	3.5×10^{-2}
150°C for 2 h	1.7×10^{-2}
200°C for 2 h	2.3×10^{-3}
250°C for 2 h	3.8×10^{-4}
280°C for 2 h	5.1×10^{-5}
280°C for 8 h	3.1×10^{-5}

a) The electrical conductivities were measured at 30%RH.

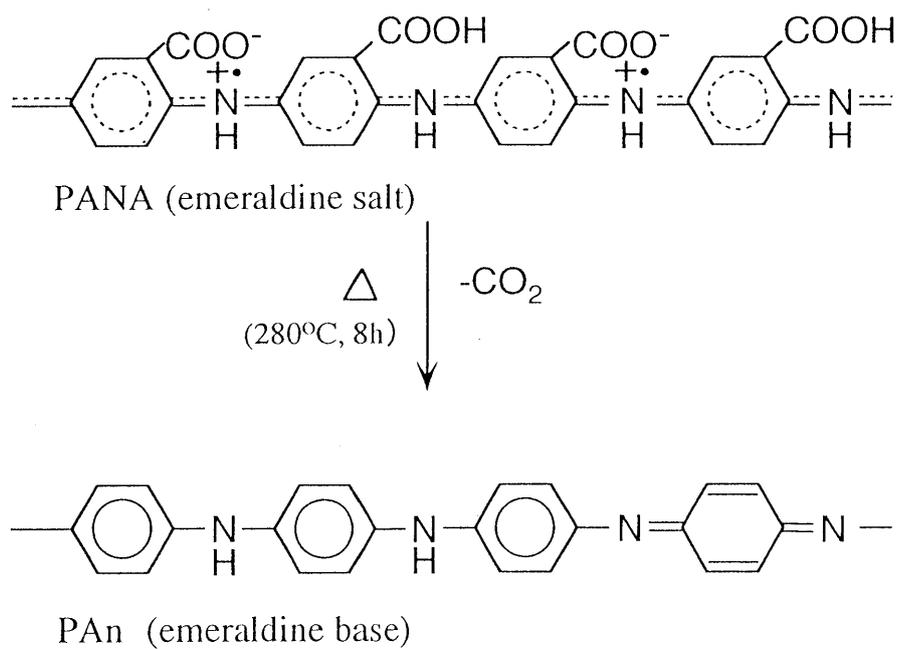


Fig. 6-3 Structural change of PANA with heat-treatment.

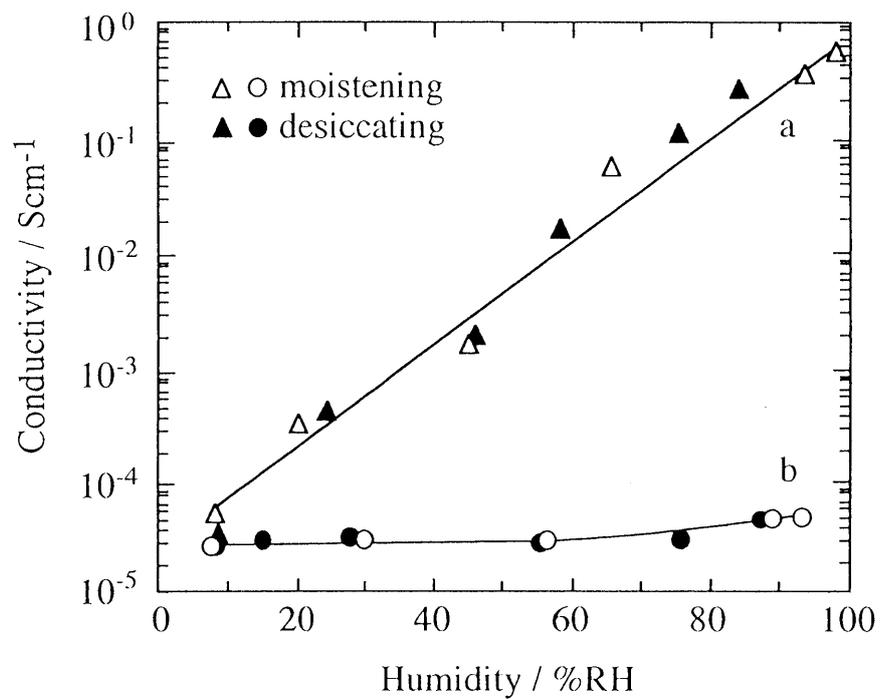


Fig.6-4 Humidity-dependence of the conductivity of the composites at 25 °C. The composites consist of PVA and PANA without(a) and with the treatment at 280 °C for 8h(b).

なかった。これは、熱処理によりすべてのカルボキシル基が脱離してPANAが塩基型PAnになっているため、湿度変化に伴うsalt-base遷移反応が全く起こらないことを意味している [17]。

6. 3. 2 塩基型PAn/PVA複合膜の炭酸ガスセンシング

未熱処理および250, 280℃で2h熱処理したPANAと280℃で8h熱処理して得られた塩基型PAnのPVAとの複合膜の電気伝導度変化をCO₂濃度に対して示す(Fig.6-5)。なお、湿度はすべて30±2%RHに設定した。未熱処理(a)では50から10⁴ ppmまでのCO₂ガス濃度に対し、ほとんど変化は見られなかった。しかし、250(b), 280(c)℃と処理温度を上昇させるにつれて傾きが大きくなった。さらに、塩基型PAn(d)の複合膜は50から10⁴ ppmまでのCO₂ガス濃度に対し、6×10⁻⁵から6×10⁻³ Scm⁻¹の約2桁にわたる直線的な変化を示した。すなわち、処理温度が高く、処理時間が長いPANAを使用した複合膜ほどCO₂ガスへの応答感度が高くなることを意味している。また、複合膜(d)についてCO₂濃度を徐々に減少させても増加させたときの直線と一致した変化を示し、CO₂濃度の増加、減少の過程にヒステリシスがないことを示す(Fig.6-6)。

複合膜の応答時間特性をFig.6-7に示した。CO₂(3000 ppm)とH₂O(34%RH)の混合気体から成る試料ガスを導入した時の90%応答時間は、挿入時で1.4s、脱気時6.0sであった。また、2回の試行において同様の結果が得られ、高い再現性を有していることが示唆された。

この複合膜を用いて、20から100%RHまでの各湿度における電気伝導度のCO₂ガス濃度依存性を調べた(Fig.6-8)。なお、湿度はすべての測定でそれぞれほぼ一定(±2%RH)に保った。20, 30%RHでは直線的な変化が見られた。50%RH以上では直線的な変化は見られたものの、それぞれの電気伝導度が約7×10⁻³ Scm⁻¹付近で一定に達した。また、湿度が高くなるほど複合膜の電気伝導

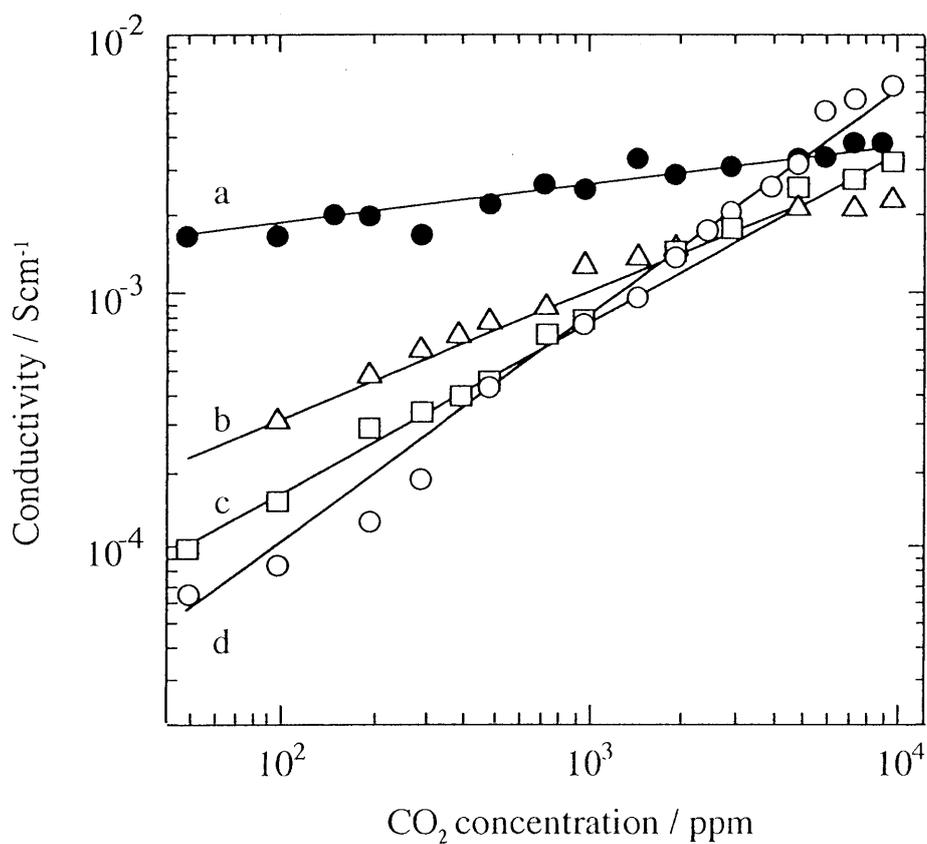


Fig. 6-5 Dependence of the conductivity of PANA/PVA composites on the CO₂ concentration. The PANA was not treated(a) and treated at 250 °C for 2h(b), at 280°C for 2h(c), and at 280°C for 8h(d). The environmental humidity was 30%RH.

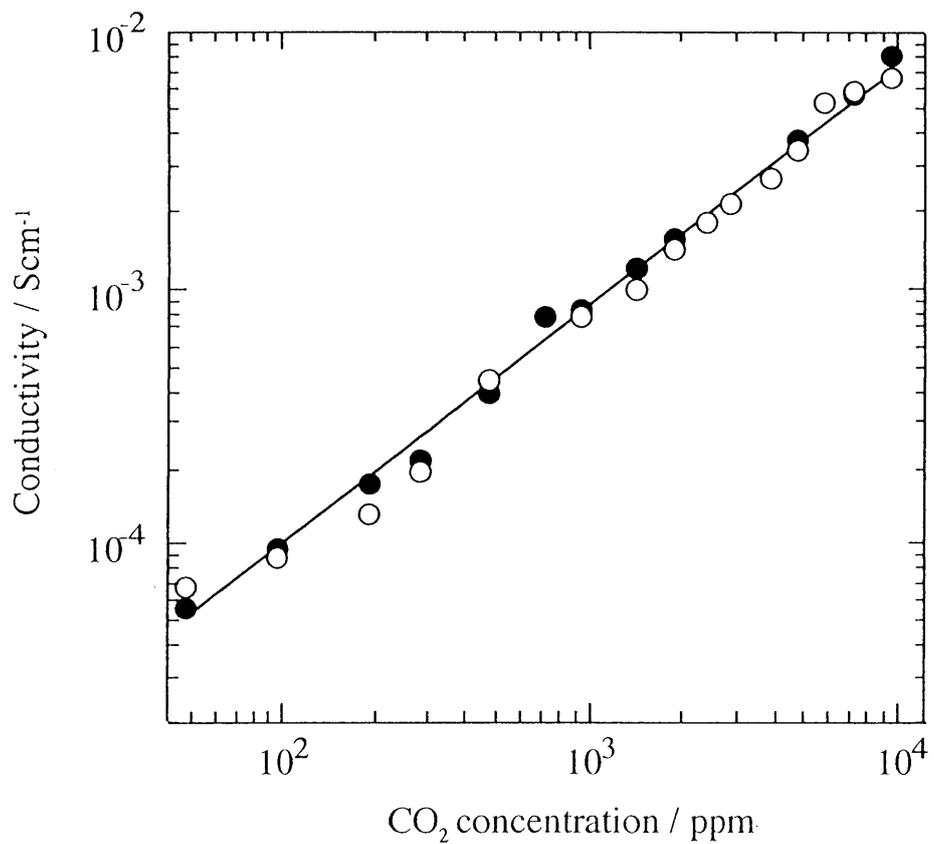


Fig. 6-6 Dependence of the conductivity of PANA/PVA composite on the CO₂ concentration. The PANA was treated at 280 °C for 8h. The environmental humidity was 30%RH. Increasing (○), decreasing (●).

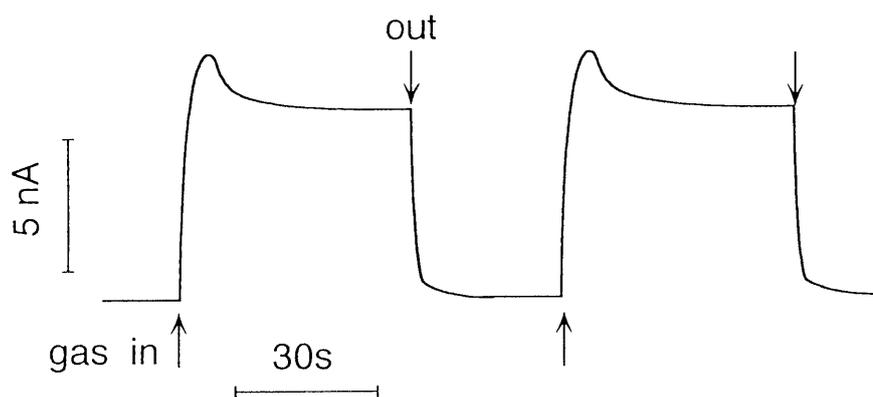


Fig. 6-7 Response of the PANA/PVA composite to CO_2 (3000 ppm) + H_2O (34 %RH at 27.0 °C) and to dynamic pumping. The PANA was treated at 280 °C for 8h.

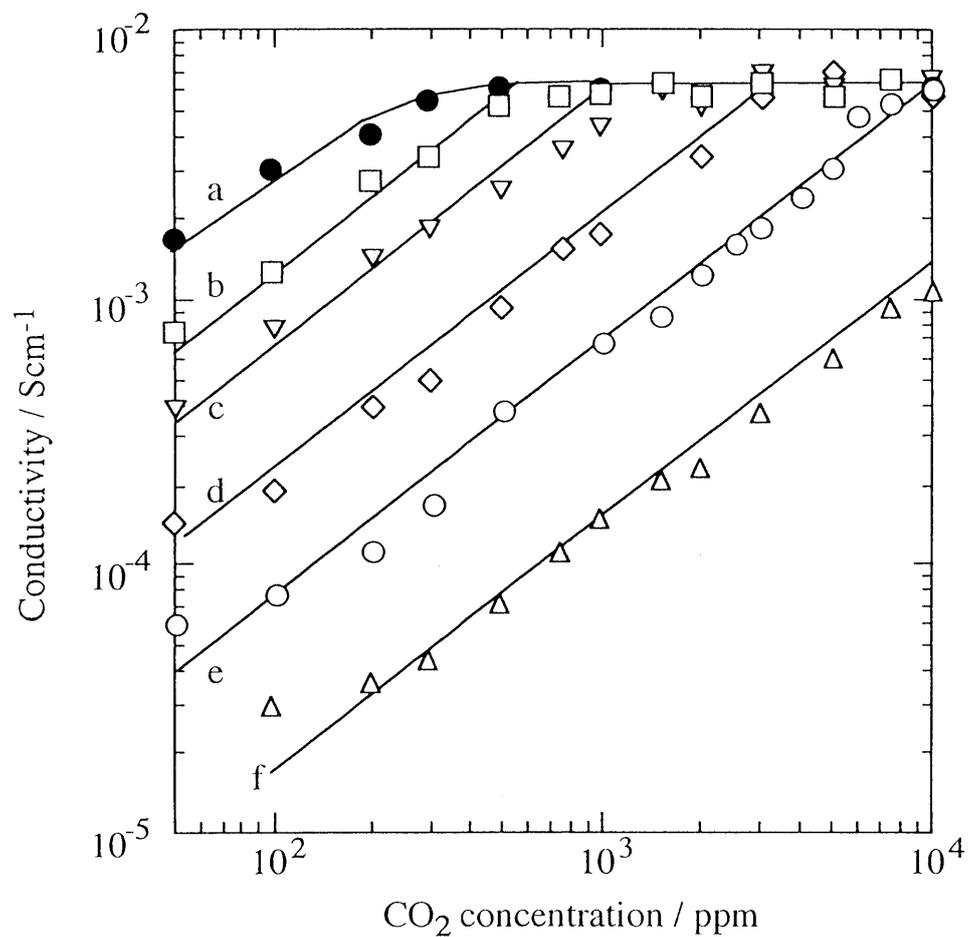


Fig. 6-8 Dependence of the electrical conductivity of the PANA /PVA composite on the CO₂ concentration under the humidities of 100(a), 90(b), 70(c), 50(d), 30(e) and 20(f) %RH at 25°C. PANA was heat-treated at 280°C for 8h.

度は高くなるが、傾きは各湿度においてほぼ等しい。

以上の結果から、塩基型PAn/PVA複合膜の示すCO₂ガス応答性はFig.6-9に示すスキームを用いて説明できる。

複合膜に外部からのCO₂が吸着し、周囲の湿度に応じて複合膜に存在する水分に溶解する。このとき、複合膜内には解離平衡($K_1=10^{-6.35}$, $K_2=10^{-10.33}$)の存



在が予測されるが、複合膜内はほぼ中性であるため第一解離($\text{p}K_1=6.35$)が主に進行すると考えられる。このとき生じる炭酸水素イオン(HCO_3^-)が塩基型PAnにドーピングされ、導電化するものと考えられる [18] .

複合膜中のPAn, PVA組成比を変化させたときのCO₂応答性について検討した。塩基型PAn含量が100 wt%(PAnのみ)ではCO₂ガスへの応答が見られなかった($<10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$)。これは、PVAが存在しないため膜内に水がほとんど存在せず、炭酸水素イオン(HCO_3^-)が生成しないためと考えられる。PAn含量が75 wt%のとき、100から25000 ppmのCO₂濃度に対して 6.9×10^{-4} から $3.6 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ まで直線的な変化を示した(Fig.6-10(a))。PAnを50 wt%(b)にしたところ、僅かに傾きが大きくなり、33 wt%(c)にすると 3.6×10^{-4} から $6.3 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ までの変化を示し、さらに傾きは大きくなった。PAn含量を25(d), 14(e), 11(f) wt%と減少させると、傾きはしだいに大きくなり、CO₂ガスに対する応答感度の増大が観察された。これは親水性PVAの増加に伴い水分が複合膜内部に多く存在するため、Fig.6-9の平衡($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$)が右辺にずれ、炭酸水素イオン(HCO_3^-)が生成しやすくなるためと考えられる。また、25(d), 14(e), 11(f) wt%では、それぞれ10⁴, 3000, 1000 ppmで電気伝導度が一定になっており、複合膜中におけるドーパントの取り込み能(空サイト量)がPAn含量の減少に伴って減少している様子が観察された。このときの電気伝

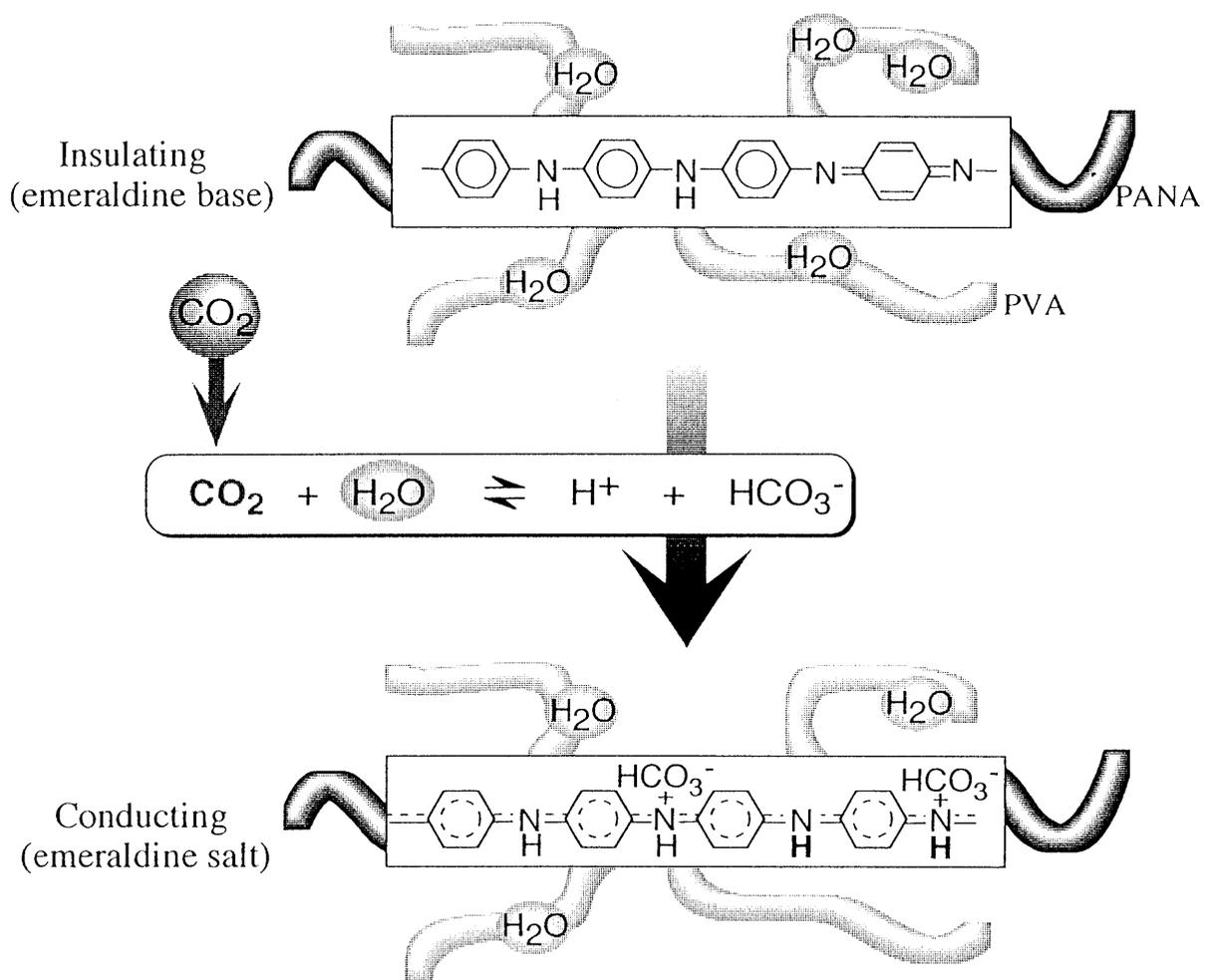


Fig. 6-9 Schematic representation for the mechanism of CO_2 sensing.

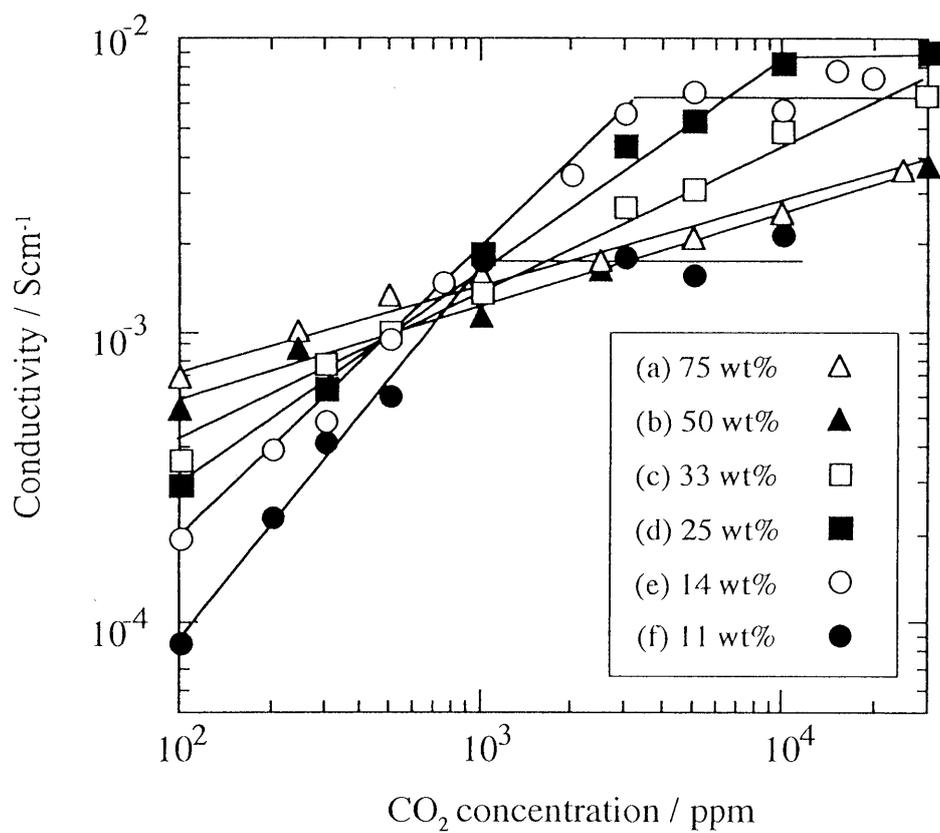


Fig. 6-10 Dependence of the CO₂ response of PANA/PVA composites under the humidity of 50%RH at 25°C. The content of PANA in the composite was changed; 75(a), 50(b), 33(c), 25(d), 14(e) and 11(f) wt%.

導度もまたPAn含量の減少に伴って 9.0×10^{-3} , 7.5×10^{-3} , $2.2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ と減少した。これは、 CO_2 ガス存在下における複合膜中の導電性物質(塩型PAn)含量が低下するためで、特に、PAn含量が絶縁マトリックス中での導電物質の連鎖形成における臨界点(すなわちパーコレーションしきい値)付近に相当していることから、 CO_2 ガスへの応答性が複合膜の組成に大きく依存している様子が観察される。

PAn含量を75 wt%したときの複合膜の CO_2 ガス応答を調べた(Fig.6-11)。なお、湿度はすべての測定で、それぞれほぼ一定($\pm 2\% \text{ RH}$)に保った。30 %RHでは100 ppmから100 % CO_2 までの幅広い濃度範囲で、 1.4×10^{-4} から $3.0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ まで約1桁の直線的な変化を示した。50 %RHにすると 6.9×10^{-4} から $1.1 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ まで直線的に変化した。70%RHでは約 10^4 ppmまで直線的な変化が見られるが、それ以降100%まで一定値($4.0 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$)を示した。このような複合膜の CO_2 応答性はFig.6-9により説明可能で、Fig.6-8の傾向に一致するものである。 CO_2 ガスへの応答感度はFig.6-8(約2桁)と比較して低い(約1桁)のものであったが、100 ppmから100 %までの幅広い CO_2 濃度範囲でのセンシングが可能である。これらの結果から、室温で作動することに加えて、使用雰囲気、目的に応じて複合膜の組成を変えることでセンシング特性を最適化することが可能であり、他の方式によるセンシングに比べ非常に有利である。

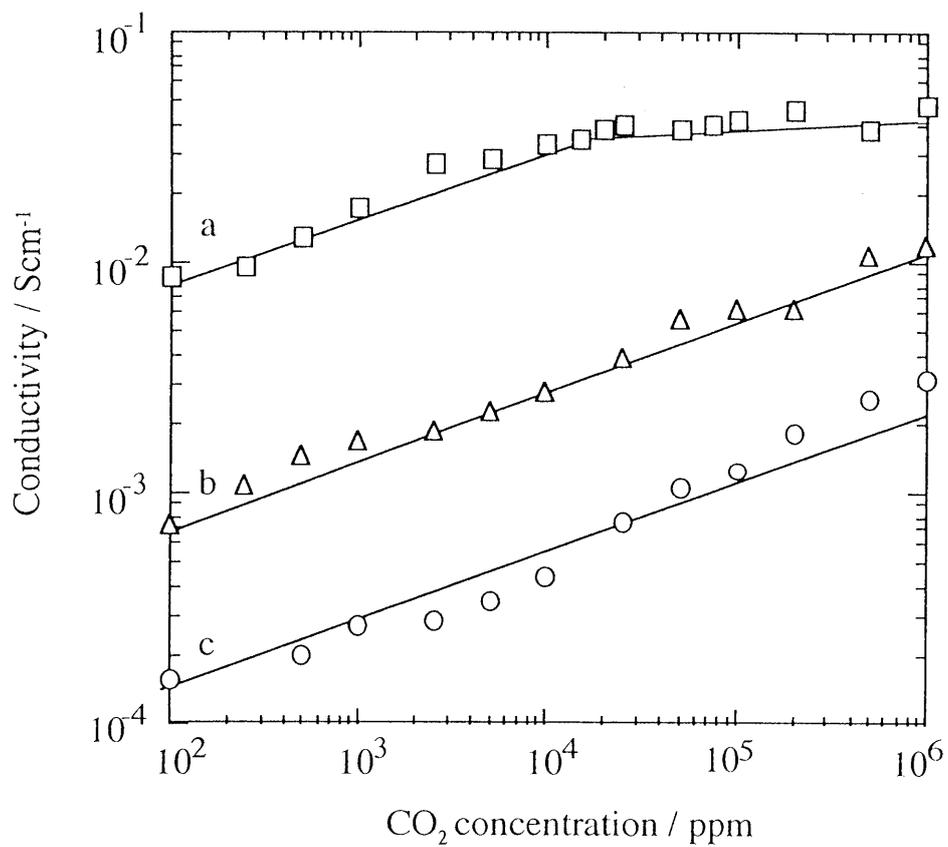


Fig. 6-11 Dependence of the electrical conductivity of PANA/PVA composite on the CO₂ concentration under the humidities of 70(a), 50(b) and 30(c) %RH at 25 °C. The composite was composed of 75wt%PANA and 25wt%PVA. The PANA was treated at 280 °C for 8h.

6. 4 結 言

自己ドーブポリアニリンの一つであるPANAを280℃で8時間熱処理すると塩基型PAnになる。塩基型PAnから成る複合膜のCO₂応答は、室温で50ppmから1%までのCO₂濃度範囲において直線的に変化する。また、CO₂濃度の増加、減少の過程にヒステリシスは無い。

複合膜のCO₂への応答感度は、高温で長時間熱処理したPANAを用いたものほど高くなり、280℃で8時間熱処理して得られた塩基型PAnで最大となる。これは、熱処理PANAが塩基型PAnに近づく過程で空のサイトの増加に起因している。

複合膜のCO₂への応答は、複合膜中の湿分にCO₂が溶解することで生じた炭酸水素イオンHCO₃⁻(CO₂ + H₂O ⇌ (H₂CO₃) ⇌ H⁺ + HCO₃⁻)が塩基型PAnに取り込まれ導電化する(ドーブする)ことによる。

CO₂(3000 ppm)とH₂O(34 %RH)の混合気体を導入したときの90%応答時間は1.4s、脱気時で6.0sであり、2回の試行において同様の結果が得られたことから、高い再現性を有する。

複合膜のCO₂応答性はPAn含量に依存する。PAn含量を減少させるにつれて、傾きはしだいに大きくなり、CO₂ガスへの応答感度が増大した。これはPVA含量の増加に伴い水分が複合膜内部に多く存在し、炭酸水素イオン(HCO₃⁻)濃度が増加し、導電型PAnが増大するためである。

75wt%PAnを含む複合膜は100ppmから100%のCO₂濃度に対して直線的な変化を示す。

参考文献

- [1] R. Cote, C. W. Bale, M. Gauthier, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 63 (1984).
- [2] N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu, N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1384 (1992).
- [3] N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu, N. Yamazoe, *Sens. and Act. B*, 9, 165 (1992).
- [4] N. Yamazoe, S. Hosohara, T. Fukuda, K. Isono, N. Miura, *Sens. and Act. B*, 34, 361 (1996).
- [5] H. Narita, Z. Yi. Can, J. Mizusaki, H. Tagawa, *Solid State Ionics*, 79, 346 (1995).
- [6] G. M. Kale, A. J. Davidson, D. J. Fray, *Solid State Ionics*, 86-88, 1107 (1996).
- [7] 桑田茂樹, 塩崎雪乃, 水関美由紀, 山崎愛, 中山亨, 定岡芳彦, 新居浜高専紀要, 33, 111 (1997).
- [8] 中山亨, 桑田茂樹, 佐藤峰夫, 坂本政臣, 定岡芳彦, 日本セラミック協会, 105, 225 (1997).
- [9] T. Ishihara, K. Kometani, Y. Nishi, Y. Takita, *Sens. and Act. B*, 28, 49 (1995).
- [10] A. Haeusler, J-U Meyer, *Sens. and Act. B*, 34, 388 (1996).
- [11] Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, H. Yokouchi and K. Tamai, *Mater. Chem. and Phys.*, 42 (1995) 73.
- [12] R. Zhou, S. Vaihinger, K. E. Geckeler, W. Gopel, *Sens. and Act. B*, 18-19, 415 (1994).

- [13] 椎木 弘, 小川章広, 中山雅晴, 小倉興太郎, *J. Spectrom. Soc. Jpn.*, 46, 353 (1998).
- [14] 堀口 博, 赤外吸光図総覧, 三共出版 (1973), p373.
- [15] N. Toshima, H. Yan, Y. Gotoh, M. Ishiwatari, *Chem. Lett.*, 2229 (1994).
- [16] J. Tang, X. Jing, B. Wang, *Synth. Met.*, 24, 231 (1988).
- [17] K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama, A. Ogawa, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, 37, 4458 (1999).
- [18] K. Ogura and H. Shiigi, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2, 478(1999).

第7章 総括

本研究は、PAnまたはその誘導体と吸湿性を有する絶縁性高分子から成る高分子複合膜の湿度および炭酸ガスセンサへの適用を目指したものである。

各章において得られた知見を以下に示す。

第2章では、pTSAをドーパントとして取り込んだPAn25wt%を含むPVA複合膜の電気伝導度は0から100%RHの湿度変化に対して、 3.0×10^{-5} から 0.2 Scm^{-1} まで直線的な変化を示し(相関係数=0.995)、加湿及び除湿過程においてヒステリシスは見られず、実際の環境において共存する様々なガスには全く影響を受けないことから、高分子複合膜が良好な湿度センシング特性を有することがわかった。

第3章では、PoPD/PVA、PoAP/PVAの電気伝導度は雰囲気湿度に対して直線的に変化し、約10%RHから98%RHの湿度変化に対して約4~5桁の変化が見られ、複合膜における導電性高分子の最適化が達成された。また、PoPDおよびPoAP複合膜の示す湿度応答性は、水の脱着に伴うPoPDおよびPoAPのsalt-base遷移反応に起因する。また、複合膜には2種の水、雰囲気との平衡水分と強く吸着した水が存在し、後者は湿度変化に伴う導電性高分子のsalt-base遷移反応の場を提供する。PmPD/PVA、PoTD/PVAについては、この水が少量であるためsalt-base遷移反応が一様に進行しない。

第4章では、複合膜の乾湿応答における絶縁性高分子の吸湿性が与える影響について調べた結果、複合膜に吸着する雰囲気との平衡水分の量および強く吸着している水の量は、絶縁性高分子の吸湿性に依存することがわかった。PVP、PAAの複合膜のTG曲線がなだらかであることから、複合膜中における強い相互作用のため強く吸着している水の量が多く、逆に、PEOおよびPMMA複合膜では、TG曲線が単なる足し合わせとして観察されることから、相互作用

が非常に小さく、強く吸着している水の量が非常に少ないことが示唆された。各複合膜の乾湿応答は絶縁性高分子の吸湿性に応じて特徴的な挙動を示した。PVPやPAAの複合膜は、1stサイクル、2ndサイクルを通じてヒステリシスは見られなかったが、吸湿性が低いPEO、PMMAの複合膜は1stサイクルにおいてヒステリシスが観測された。このヒステリシスの原因は、強く吸着している水の欠如によるPoAPのsalt-base遷移の停滞に基づいている。

第5章では自己ドーピングポリアニリンを用いる複合膜のセンシング特性について検討したが、未熱処理PANA/PVAの電気伝導度は幅広い湿度領域において直線的に変化し、その湿度応答性がsalt-base遷移反応に基づくことがわかった。PANAを250℃で熱処理した後、硫酸でドーピングすることで高導電性を持つ可溶性PAnを得ることができた。電気伝導度は通常の塩型PAnと同等であった。このPAnとPVAとの複合膜は、幅広い湿度領域において約6桁もの直線的な変化を示し、非常に高感度な湿度測定が可能になった。

第6章では、塩基型PAnとPVAから成る複合膜を用いて室温で作動可能な炭酸ガスセンサの開発を試みた。複合膜のCO₂への応答感度は、高温で長時間熱処理したPANAを用いたものほど高くなり、280℃で8時間熱処理して得られた塩基型PAnで最大となる。これは、熱処理PANAが塩基型PAnに近づく過程での空サイトの増加に起因している。また、CO₂濃度の増加、減少の過程にヒステリシスはない。

CO₂の塩基型PAnへの応答は、湿度に対応して複合膜中に存在する水分にCO₂が溶解することで生じた炭酸水素イオンHCO₃⁻(CO₂ + H₂O ⇌ (H₂CO₃) ⇌ H⁺ + HCO₃⁻)が塩基型に取り込まれ、導電化することに基づく。

CO₂(3000 ppm)とH₂O(34 %RH)の混合気体を導入したときの90%応答時間は1.4s、脱気時で6.0sであり、2回の試行において同様の結果が得られたことから、高い再現性を有する。

以上のように，高分子複合膜を用いる湿度および炭酸ガスセンサは室温において極めて良好なセンシング特性を示した。

謝 辞

本研究は、山口大学大学院 理工学研究科 物質工学専攻教授 小倉興太郎先生
の御指導のもとに行ったものです。終始変わらぬ御指導、御鞭撻を賜りましたこ
とを深く感謝致します。

また、有益な御助言、御指導を頂きました、長岡 勉助教授、中山雅晴助手、
外崎 剛技官に深く感謝致します。

本論文作成にあたり、貴重な御意見、御指導頂きました、山口大学大学院
理工学研究科 物質工学専攻 松崎浩司教授、大石 勉教授、森田昌行教授に心よ
り感謝致します。

実験に関する有益な御助言を頂きました中尾秀信博士、Raul. C. Patil博士
遠藤宣隆博士に深く感謝します。

共同実験者として御助力頂きました小倉光博氏、才野貴之氏、末竹浩志氏、
藤井明博氏、黒田(小川)章広氏、國分健晃氏、大穂隆博氏に心から感謝致します。

最後になりましたが中岡晃一氏をはじめとする分子反応化学研究室の在学生
および卒業生のみなさんに深く感謝します。

論文目録

(a)査読のある雑誌等

- (1) K. Ogura, M. Kokura, J. Yano and H. Shiigi
「Spectroscopic and Scanning Tunneling Microscopic Characterization of Virgin and Recast Films of Electrochemically Prepared Poly(*o*-phenylenediamine)」
Electrochim. Acta, **40**(17), 2707-2714 (1995).
- (2) K. Ogura, H. Shiigi and M. Nakayama
「A New Humidity Sensor Using the Composite Film Derived from Poly(*o*-phenylenediamine) and Poly(vinyl alcohol)」
J. Electrochem. Soc., **143**(9), 2925-2930 (1996).
- (3) K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama and K. Kuratani
「Characterization of the Composite Film Prepared from Chemically Synthesized Poly(*o*-phenylenediamine) and Poly(vinyl alcohol) and the Application to a Humidity Sensor」
DENKI KAGAKU(Presently *Electrochemistry*), **64**(12), 1327-1333 (1996).
- (4) 椎木 弘, 中山雅晴, 小倉興太郎
「ポリ(*o*-アミノフェノール)/ポリ(ビニルアルコール)複合膜の電気伝導度の湿度依存性」
日本化学会誌, **12**, 847-850 (1997).
- (5) K. Ogura, T. Saino, M. Nakayama and H. Shiigi
「The humidity dependence of the electrical conductivity of a soluble polyaniline-poly(vinyl alcohol) composite film」
J. Mater. Chem., **7**(12), 2363-2366 (1997).
- (6) 椎木 弘, 小川章広, 中山雅晴, 小倉興太郎
「自己ドーピングポリアニリンの電気伝導率の熱処理による変化」
J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., **46**(4), 353-356 (1998).
- (7) K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama and A. Fujii
「Thermogravimetric/Mass and Infrared Spectroscopic Properties and Humidity Sensitivity of Polyaniline Derivatives/Polyvinyl Alcohol Composites」
J. Electrochem. Soc., **145**(10), 3351-3357 (1998).
- (8) 椎木 弘, 中山雅晴, 小倉興太郎
「可溶性ポリアニリン/ポリ(ビニルアルコール)複合膜を用いる湿度センシングにおける共存ガスの影響」
BUNSEKI KAGAKU, **48**(8), 751-756(1999).
- (9) K. Ogura and H. Shiigi
「A CO₂-Sensing Composite Film Consisting of Base-type Polyaniline and Poly(vinyl alcohol)」
Electrochemical and Solid-State Letters, **2**, 478-480(1999).

- (10) H. Shiigi, R. C. Patil, M. Nakayama, T. Tonosaki and K. Ogura
「Composites of Polyaniline and Its Derivatives with Insulating Polymers : Promising Materials for Humidity Sensing」
Recent Research Developments in Electrochemistry, Transworld Research Network, 2 (1999) Part II, 217-227.
- (11) K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama, A. Ogawa
「Thermal Properties of Poly(anthranilic acid)(PANA) and Humidity-Sensitive Composites Derived from Heat-Treated PANA and Poly(vinyl alcohol)」
J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 37, 4458-4465(1999).
- (12) K. Ogura, A. Fujii, H. Shiigi, M. Nakayama and T. Tonosaki
「Effect of Hygroscopicity of Insulating Unit of Conducting/Insulating Polymer Composites on their Response to Relative Humidity」
J. Electrochem. Soc., (印刷中)
- (13) K. Ogura, R. C. Patil, H. Shiigi, M. Nakayama and T. Tonosaki
「Response of Protonic Acid-Doped Poly(*o*-anisidine)/Poly(vinyl alcohol) Composites to Relative Humidity and Role of Dopant Anions」
J. Mater. Chem., (提出中)

b)査読のある国際会議の会議録や雑誌等

- (1) H. Shiigi, A. Fujii, M. Nakayama and K. Ogura
「Humidity Sensitivity of Various Composites Derived from Conducting and Insulating Polymers」
Chemical Sensors IV, Proceedings Volume 99-23, 168-177(1999).

参考論文

a)査読のある雑誌等

- (1) R. C. Patil, S. M. Ahmed, H. Shiigi, M. Nakayama and K. Ogura
「Investigation of some Physicochemical Properties of Camphor Sulfonic Acid(CSA)-Doped Poly (*o*-anisidine)(PoAN) and CSA-Doped PoAN/ABS Composites」
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 37, 4596-4604(1999).

学位論文の要旨

学位論文題目：高分子複合膜を用いる湿度および炭酸ガスセンサの開発に関する研究

専攻名：物質工学専攻 物質反応工学大講座

申請者：椎木 弘

湿度制御はエアコン、精密機器や食品の品質管理などの様々な分野において不可欠である。しかしながら、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、大きなヒステリシスが存在するなど満足するものではない。本研究は、このような問題を解決し、優れたセンシング材料の開発を目的としたものである。

ポリアニリン(PAn)の電気伝導度は水蒸気圧に依存することが知られている。しかしながら、その疎水的な性質がもたらす電気伝導度変化は非常に小さく(約1桁)、良好なセンシング材料とは言い難い。そこで、PAnおよびPAn誘導体を親水性のポリビニルアルコール(PVA)と複合化することでこの問題の解決を試みた。これらの複合膜は湿度センシングにおいて重要な電気伝導性と親水性を有している。複合膜のセンシング特性は電気伝導度測定により調べ、フーリエ変換赤外分光法(FTIR)や熱分解/質量分析法(TG/MS)による測定の結果から感湿メカニズムを明らかにした。

PAn/PVAの電気伝導度は、約10から100%RHまでの湿度においてヒステリシスは見られず、直線的な変化を示した。この複合膜の優れた湿度応答性は、湿度変化に伴うPAnのsalt-base遷移に基づいて説明される。また、塩化水素、アンモニア、メタノールやヘキサンなどのガス共存下においても、この複合膜による湿度センシングは影響を受けないことがわかった。

さらに、複合膜の湿度センシング特性における導電性高分子の影響を調べるために、ポリ(*o*-フェニレンジアミン)(PoPD)、ポリ(*o*-アミノフェノール)(PoAP)、ポリ(*m*-フェニレンジアミン)(PmPD)やポリ(*o*-トルイジン)(PoTD)などのアニリン誘導体高分子についてPVAとの複合膜を作製した。PoPD/PVAおよびPoAP/PVAはそれぞれ4、5桁にわたる直線的な変化を示した。このとき、加湿、除湿の両過程の間にヒステリシスは存在しない。しかし、PmPDやPoTDを用いた複合膜では直線的な変化は見られず、大きなヒステ

リシスが見られた。これらのセンシング特性の相違を熱分解/質量分析(TG/MS)により明らかにした。TG/MSの結果より、PoPD/PVAおよびPoAP/PVAは、60℃で脱離する弱く吸着した水分子と130℃以上で脱離する強く吸着した水分子の2種類の水を有することがわかった。弱く吸着した水分子は周囲の湿度に依存し、強く吸着した水分子は周囲の湿度には依存しない。一方、PmPD/PVAおよびPoTD/PVAにはこの強く吸着した水分子はほとんど認められなかった。PoPD/PVAおよびPoAP/PVAに見られる電気伝導度の直線的な湿度依存性は、この強く吸着した水の含量に関係するものと考えられる。湿度減少の過程で、導電性高分子から遊離したプロトン酸はPVAの水酸基近傍の強く吸着した水の方へ移動する。逆に、加湿過程では、弱く吸着した水に溶解し、導電性高分子の方へ拡散して取り込まれる。このように導電性高分子のドーピングレベルが周囲の湿度に直接依存するものと考えられる。

幾つかの絶縁性高分子を複合膜に適用し、絶縁性高分子の吸湿性が複合膜の湿度センシング特性に与える影響について詳細に検討した。絶縁性高分子としてポリアクリル酸(PAA)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリエチレンオキシド(PEO)、そしてポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用いた。吸湿性の高い絶縁性高分子を用いた複合膜(PoAP/PAA, PoAP/PVP)では湿度に対して約4桁にわたる直線的な変化が見られた。しかし、PoAP/PEOやPoAP/PMMAなどの吸湿性の低い絶縁性高分子との複合膜の電気伝導度には加湿と除湿の間にヒステリシスが存在した。これは、複合膜中における強く吸着した水の含量に起因するものである。

近年、CO₂は有害物質として注目されている。炭酸ガスセンサについては既に多くの報告があるが、非常に高価、大型であったり、非常に高温(>300℃)を必要とするため、炭酸ガスの連続検知には適していない。そこで、本研究では塩基型PAnから成る複合膜を用いて、室温で作動可能な炭酸ガスセンサの開発を試みた。炭酸ガス濃度が50から10⁴ ppmまで変化するとき、複合膜の電気伝導度は10⁻⁵から6×10⁻³ Scm⁻¹まで2桁にわたり直線的に変化し、室温において、高い選択性、再現性を示した。炭酸ガスの存在下では、炭酸ガスが複合膜に保持されている水(周囲との平衡水分)に溶解して炭酸水素イオン(HCO₃⁻)を生じる(CO₂ + H₂O ⇌ H⁺ + HCO₃⁻)。このとき、塩基型PAnは炭酸水素イオンを取り込み塩型となるため、複合膜は導電状態になる。

Studies on Humidity and CO₂ Sensors Derived from Polymer Composites

Material Engineering course

Hiroshi SHIIGI

The control of humidity is necessary in variety of fields such as air conditioning systems, electric manufacture, quality control for foods and so on. Although, several commercial humidity sensors are available in the market, they are very far from satisfactory since response of humidity is valid only in a limited range and a large hysteresis is often involved in the measurement. In order to obtain the suitable material for a humidity sensor, we have made attempts to solve these problems in the present work.

It has been reported earlier that the conductivity of polyaniline(PAn) increases with an increase of water vapor pressure. However, the change in the conductivity of pure PAn due to its hydrophobic property, was found to be rather small (one order of magnitude), and therefore PAn alone cannot be a suitable candidate as a sensing material for humidity. Therefore, we have decided to prepare composite films of PAn and its derivatives with insulating polymer like poly(vinyl alcohol)(PVA). These composites are especially advantageous since they possess both the properties of electrical conductivity and hydrophilicity which is found to be important to yield a linear response of conductivity as a function of humidity. The sensing property of the composites was measured with the help of electrical conductivity measurements. The results obtained from fourier transform infrared (FTIR) and thermogravimetric /mass (TG/MS) analysis were used to support the proposed humidity sensing mechanism.

The conductivity of the PAn/PVA was found to be linearly related with the atmospheric humidity in the range of 10 to 100%RH without any hysteresis. The excellent behaviour of this composite towards humidity is explained on the basis of salt-base transition of PAn and this transformation as a function of humidity has been monitored by *in situ* FTIR analysis. It is worth mentioning here that these composites response selectively to humidity and the effect of coexisting gases like HCl, NH₃, MeOH and hexane hardly affects the sensing property.

Furthermore, to investigate influence of nature of conducting polymer on sensing properties, we have prepared series of PVA composites containing different PAn derivatives, particularly poly(*o*-phenylenediamine)(PoPD), poly(*o*-aminophenol)(PoAP) poly(*m*-phenylenediamine)(PmPD) and poly(*o*-toluidine)(PoTD). The PoPD/PVA and PoAP/PVA exhibit linear dependence of conductivity (about 4 and 5 orders of magnitude) as a function of atmospheric humidity without any hysteresis. On the other hand, the conductivities of PmPD/PVA and PoTD/PVA show nonlinear dependence on

humidity accompanied by hysteresis in the measurement. The differences in the humidity sensing property of these composites have been elucidated with the help of TG/MS studies. The TG/MS analysis reveals presence of two types of water molecules, i.e. weakly bound water (expels out at 60 °C) and strongly bound water (loses at more than 130 °C) in the PoPD/PVA and PoAP/PVA. The weakly bound water was found to be considerably dependent on the initial humidity. On the other hand, the strongly bound water hardly seems to be affected by the humidity. The nonlinear behavior of PmPD/PVA and PoTD/PVA has been attributed to lesser amount of strongly bound water in these composites. The linear dependence of the conductivity on the humidity found for the PoPD/PVA and PoAP/PVA seems to be related to the existence of the strongly bound water. This can be concisely explained as follows: during desiccating stage, the protonic acid expelled from the conducting polymer may take refuge in the water strongly bound around the -OH unit in PVA, and conversely the acid may dissolve in the weakly bound water and diffuse toward the conducting polymer in the moistening stage. Thus, the doping level of the conducting polymer varies directly with the humidity, resulting into change in the conductivity.

The effect of hygroscopicity of insulating polymers, like poly(vinyl pyrrolidone)(PVP), poly (acrylic acid)(PAA), poly(ethylene oxide)(PEO), and poly (methyl methacrylate)(PMMA), on their responses to humidity has been also investigated. The conductivity of the PoAP/PVP and PoAP/PAA which were composed of highly hygroscopic insulating polymers, was found to be proportional to humidity covering more than four orders of magnitude. Contrary to this, a hysteresis in the change of conductivity was observed for the PoAP/PEO and PoAP/PMMA and it is attributed to lesser amount of strongly bound water in the composite.

Recently, considerable attention has been given to CO₂ being a noxious substance. Number of commercial CO₂ sensors are available for CO₂ sensing however these are expensive and unportable which makes them unsuitable for routine operation of CO₂ detection. Moreover, some CO₂ sensors require an operation at high temperature (at least 300 °C) to follow a rapid change in concentration of CO₂ rendering the CO₂ sensing at ordinary temperature difficult. In the present work, we have found that the composite film of base-type PAN with PVA serves well as a CO₂ sensor at room temperature. The conductivity of the composite film was found to be proportional to a wide range CO₂ concentration (50~10⁴ ppm) covering 2 orders of magnitude (10⁻⁵~6 × 10⁻³ Scm⁻¹). This sensing element responds to CO₂ with high sensitivity and sufficient reproducibility at room temperature. The mechanism of CO₂ sensing was based on formation of the carbonate ion formed by the hydrolysis of CO₂ ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$) which dopes conducting polymer as a protonic acid and the base-type PAN (insulator) is transformed to the salt-type (conductor), leading to show observed in conductivity of the composite film.