16a-C7-5

ゾルーゲル法により作製した導電性高分子／シリカガラス複合膜

Conductive polymer/silica glass composite films prepared by sol-gel process

兵庫県立大院工 [1]，大阪工大院工 [2]　○小野田 光 宣 [1]，　大 澤 利 幸 [2]
Univ. of Hyogo [1], Osaka Insti. of Tech.[2],　○Mitsuyoshi Onoda[1], Toshiyukio Ohsawa[2]
Email: onoda@eng.u-hyogo.ac.jp or ss-syu02@eng.u-hyogo.ac.jp

1. まえがき

性質の異なる 2 種類以上の材料を何らかの方法で混ぜたり，組み合わせたり，あるいは接合したりして単独の材料の場合の欠点を補ったり，また，これによりそれぞれの単独材料では得られない特性を得ようとする技術を**複合**と言う。

Sol-Gel 法は溶液から出発し，Sol を経て溶液を Gel に変えることによって材料を合成する方法である。ドイツの Dislich[1)]が，1970 年代初頭，通常は 1500 ℃程度まで温度をあげなければ作れない耐熱ガラス（例えば，pyrex）を 650 ℃の低温で金属 alkoxide（R-O$^-$）から作って見せた。ガラスやセラミックの低温合成法として注目され，1980 年代に有機－無機ハイブリッドが加わるに及んでこの方法は化学工業を含む広範囲の材料研究者の注目の的となり，電子光機能，熱機能，機械機能，化学機能はもとより，生体機能を有する材料への応用も盛んになっている。一方，組織制御，自己組織化など基礎研究もめざましく進展し，Sol-Gel 法は基礎，応用の両面で大きな拡がりを見せることとなった。

酸化物を合成する新しい手法として Sol-Gel 法が提案されている。この手法は，金属 alkoxide（R-O$^-$）の加水分解とこれに引き続く重縮合により，ガラス，セラミックなどの金属酸化物を作製する方法である。Sol-Gel 法は低温で反応が進行すること，出発物質が有機物であることなどの特徴があり，有機材料（有機染料，有機顔料，高分子など）と組み合わせて反応を行うことで，新規な有機－無機複合体を作製できる。

2. 導電性高分子／シリカガラス複合膜の作製

Sol-Gel 法によるガラスの作製は，35%塩酸 0.2 g，エタノール 10 ml，水 10 ml, tetraethoxysilan（$Si(OC_2H_5)_4$）8 g からなるガラス調整液を加水分解することにより行った。導電性高分子との複合化は，次の二つの方法により行った。

【method I】

可溶性導電性高分子とガラスゾル溶液を混合する方法で，poly(2,5-diethoxyaniline), PDEOANI を化学重合し，ガラス調整液に PDEOANI の 5 wt%N-methylpyrrolidone 溶液 10 ml を混合し，室温で 4 日間放置した。

【method II】

ガラス調整液に $FeCl_3$, 0.2 g と *N*,*N*-dimethylformamide, 2 ml, を溶解してガラスゾルとした。4 日間室温で放置し，$FeCl_3$ を含むガラスゲルを作製した。この Gel を pyrrole の 5 wt/%エタノール溶液に 1 日浸漬して pyrrole が均一に重合したことを確認したのち，Gel をエタノールで十分洗浄して残留 $FeCl_3$ を除去した。自然乾燥して polypyrrole, PPy／Silica glass 複合膜を作製した。

3. 導電性高分子／シリカガラス複合膜

Sol-Gel ガラスは酸，水，金属 alkoxide の三成分のバランスによってガラス化領域が決定される。また，高沸点溶媒の添加により，ガラスの微細化（ひび割れ）を防ぐことができる。すなわち, Sol から Gel そしてガラスへと反応が進むにつれて Gel は収縮し，亀裂が生じ易くなりガラスは微細化する。これを防ぐため，本実験では Sol-Gel 法の条件として，次のように処理した。

- Polyethylene Glycol や *N*,*N*-dimethylformamide などの高沸点溶媒を添加する。
- 溶媒の揮発を比較的遅くする（条件を 0.1 ml/cm^2・日以下になるように制御する。）。

このような処理をすることで, 10 mm×10 mm×1 mm 程度のガラスブロックが得られた。

3.1 PPy／シリカガラス複合膜の導電性

PPy／シリカガラス複合膜の導電率は室温で 10^{-7}~10^{-6} S/cm 程度であり，ドープした通常の PPy 膜の導電率に比べて 7 桁ほど低い。これは, PPy が絶縁性ガラス中に分散しており，ドーパント量も少なく，導電性の通路が形成できていないことによる。PPy／シリカガラス複合膜の電流－電圧特性は，Fig.1 に示すように hysteresis が認められ非線形特性を示す。

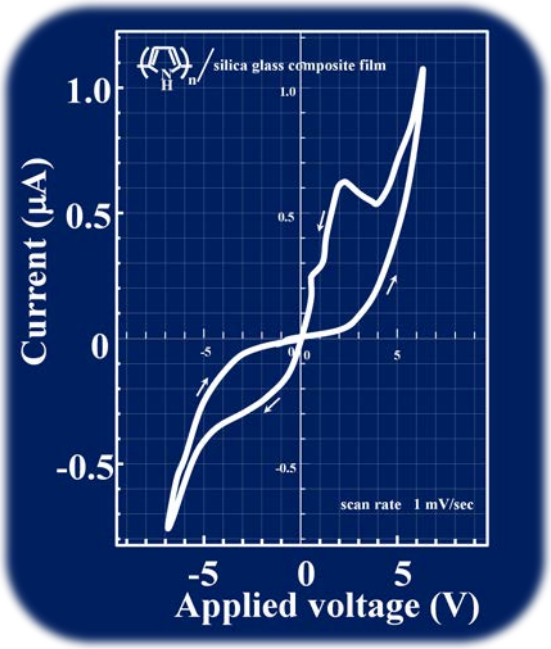

Fig. 1. Current-voltage characteristics of PPy/glass composite film.

4. 導電性高分子／シリカガラス複合膜の作製

新規材料開発を目的として, Sol-Gel 法を用いた導電性高分子／シリカガラス複合膜の作製法について述べた。

＜参考文献＞
1) Helmut Dislich, “New routes to multicomponent oxide glasses”, Angewandte Chemie International Edition in English, Volume 10, Issue 6 (1971) pp.363-434.

© 2013 年　応用物理学会