連載 高分子科学最近の進歩

導電性高分子

山本　隆一
Takakazu Yamamoto, 東京工業大学資源化学研究所

1. はじめに

強くて軽くて電気を通すポリマーは，昔から高分子科学者にとって大きな夢であった．π 共役分子中の π 電子が π 共役鎖に沿って非局在化していることはよく知られているので，π 共役高分子について導電性物質を得ようとする試みが以前よりなされてきた[1),2)]．特に1977年ヨウ素でドープされたフィルム状のポリ(アセチレン)が高い導電率を示すことが発表されて以来[3a)]急激にこの分野の研究が活発になってきた．ここ十数年来の研究において行われた進歩としては，①銅，銀のオーダーの導電性を示すポリマーが得られている，②化学的に安定でかつ可溶または可融の導電性ポリマーが得られている，③バッテリー，エレクトロクロミズム材料などへの新用途の可能性が期待されるようになっており一部は実用化されている，④理論的解析，新合成法などでの進歩が行われているなどがある．以下，これらについて述べる．

2. 高導電性および新導電性高分子と新重合法

Ziegler-Natta 触媒によるアセチレンの重合において，触媒を熱熟成すると，生成ポリ(アセチレン)フィルムはヨウ素ドーピング後に高い導電性をもち，このフィルムは7.7倍にも延伸でき，延伸後 10^5 Scm^{-1} と銅，銀と同じオーダーの導電率を示すようになると報告されている[4)]．また，従来トランス型に異性化しやすく構造的に不安定であるとされたシス型ポリ(アセチレン)が，熟成 Ziegler-Natta 触媒を用いると比較的安定な状態で得られることが報告されている[3b)]．電解法で合成したポリ(チオフェン)，ポリ(ピロール)についても，フィルムの延伸による導電率の増加の効果は大きい．ポリ(ピロール)の場合，2.2倍に延伸され，延伸前は 300 Scm^{-1} であった導電率が 1,000 Scm^{-1} に増大した[5)]．ポリ(チオフェン)の場合には1.5倍の延伸で導電率は 60 Scm^{-1} から 170 Scm^{-1} となった．また，高温ドーピングにより 10^3 Scm^{-1} の導電率が得られた[6)]．また，アセチレンを液晶中に形成させた触媒により重合させて，配向高導電性高分子を得る工夫がなされている[7)]．ポリ(3-メチルチオフェン)の場合，電解重合により得られる膜厚 3,000 Åの薄膜は 2,000 Scm^{-1} の導電率を示す[8)]．

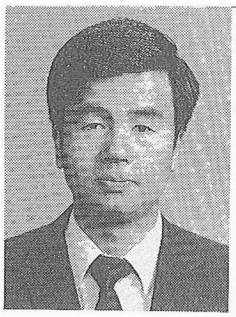
新しい主鎖構造を有する導電性高分子については，次の観点から研究が行われており，また，それに関して新重合法が展開されている．以下に報告例を示す．

導電性高分子の溶解性を増加させる目的で，側鎖にアルキル基，スルホン酸基などを導入したポリマーが合成されている．

R＝alkyl[9)], OCH_3, $-(CH_2)_n-SO_3Na$ etc.

Z＝NH(ポリ(ピロール)またはポリ(2,5-ピロリレン))
Z＝S(ポリ(チオフェン)またはポリ(2,5-チエニレン))

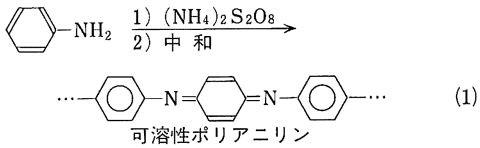
R が電子供与性のアルコキシ基の場合，p型ドープ状態が安定であり，一年間空気中に放置してもほとんど導電率は変化しない．また，3-アルキルチオフェンまたは3-アルキル-2-クロロチオフェンを $FeCl_3$, $AlCl_3$ により縮合させ，分子量25万，溶解度 200 g・l^{-1}，延伸度5，導電率 2×10^2 Scm^{-1} の導電性ポリマーが得られている[10)]．ポリ(ピロール)，ポリ(チオフェン)について，R を長鎖アルキル基とした場合に得られる可溶性の導電性高分子[9)]が一般的に注目されて



山本隆一　東京工業大学資源化学研究所（227 横浜市緑区長津田町4259）教授，工博
1966年東工大理工学部化学工学科卒，1971年大学院博士課程修了．1986年より東工大資源研教授．専門は金属錯体化学，高分子化学．
<趣味>室内ゲーム（囲碁など），散歩

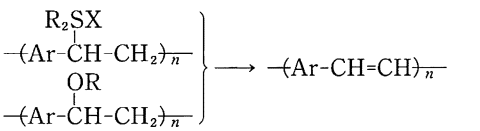
Electrically Conducting Polymer

いる．さらに，アニリンをピロ硫酸アンモニウムで酸化することにより可溶性のポリ(アニリン）が得られている[11a]．オルト位に OCH_3 基を有する可溶性ポリ(アニリン）(導電率＝3 Scm^{-1}) も報告されている[11b]．



(1)

チオフェン，ピロールに適当な長鎖置換基を導入しLB 膜を形成，重合させ配向した導電性フィルムを得る試みがなされている[12]．下式で表わされる可溶性ポリマーを熱処理，酸処理することによりポリ(アリレンビニレン）が得られ，ヨウ素ドーピングによって 10^2～10^3 の導電率を示す[13]．



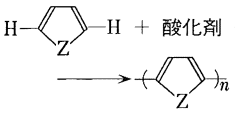
(2)

n 型導電性ポリマーとしては，ポリ(2,5-ピリジンジイル）が報告されている．このポリマーは2,5-ジブロモピリジンのゼロ価ニッケル錯体による脱ハロゲン化重合や電解還元重合によって得られる．そして，AsF_5, BF_3 などのルイス酸とは付加体を形成するが，その付加体は絶縁性である．これらのルイス酸が N のローンペアと相互作用し，主鎖 π 電子系にほとんど影響しないためであると考えられる．一方，このポリマーは Na によるドーピングにより導電化される．ポリ(2,5-ピリジンジイル）はギ酸溶液中で $\rho_v=0.33$ と極限値（理論的極限値は1/3）の偏光解消度を示し，剛直な直鎖状構造を有している．

これらのポリマーのほか，アントラセン骨格をもつものや，ポリ(*p*-フェニレンキシリデン）やシクロファンのポリマー[15]など多くの新しい π 共役導電性高分子が得られている．また，ドーパントの工夫も多く行われており，芳香族スルホン酸やカルボン酸のアニオン種がドーパントとして用いられている．ポリ(ピロール）とカルボン酸アニオンとの組合せの場合には，ポリマーの導電率はカルボン酸の *pKa* 値が増大するにつれて減少する傾向を示す．

$Ar\text{-}SO_3^-$, $RCOO^-$

ピロール，チオフェンのポリマーについては，実用上の観点から，酸化剤を用いる酸化重合の研究例が多く報告されている[16]．宮田らが以前示したように，酸化剤を汎用ポリマー中に分散して得られる汎用ポリマーとポリ(ピロール）の複合体は，しばしば無色で可視部の光を相当程度透過させる性質をもっている．ポリ(ジアセチレン）類，芳香族化合物の熱処理によって得られる一次元グラファイト，置換基を有するポリ(アセチレン）について引続き研究が行われている[17]．また，π 共役導電性高分子を他の汎用ポリマー，高分子イオン導電体，無機化合物と複合化させる研究が行われている[18]．



(3)

3. 導電性高分子の応用への展開

2. で述べたように，多くの π 共役導電性ポリマーの合成が進められ，すでに知られていたものと併せると相当の品ぞろえが行われている．成形可能で，機械的強度が大きくて，高い化学性をもち，かつ高導電性と導電率の安定性，信頼性があり，安価に生産できるといった条件のすべてを満たす導電性ポリマーの開発については，まだ今後の課題である．しかし，今までの開発によって品ぞろえされた導電性ポリマーは，これらのいくつかの条件を満たしており，それらのポリマーの個性を生かした応用が展開されている．

導電性ポリマーが，以下のように応用されることが基礎研究で示され，一部は工業化されている．

a）電気伝導材料（電極）
b）ポリマーバッテリー
c）エレクトロクロミック材料
d）トランジスターおよびダイオード
e）太陽電池
f）非線形光学材料
g）センサーなど

以下，各々について概説する．

a） 電極材料

π 共役導電性ポリマーについて，電極材料，静電気防止材料としての用途に向けての研究が進められている．π 共役導電性ポリマーの場合には，導電性複合体に比べて，分子レベルで均質な導電性材料が得られる．例えば，図1に示すように，電解コンデンサーはアルミニウムの表面に形成させた Al_2O_3 を絶縁層とするものであるが，コンデンサー容量を大きくするために，表面層には μm オーダーの凹凸がつけられている．そして，この凹凸の内部に入り込める電極としては，高安定性をもつポリ(ピロール）が優れている[19]．

前述のように，酸化剤を含む汎用ポリマー中に導電

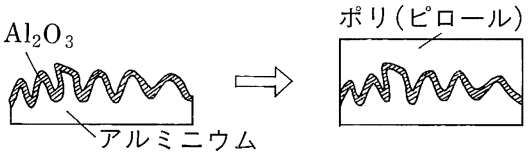


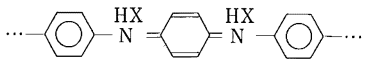
図 1　ポリ(ピロール) を電極とする電解コンデンサー

性高分子を合成させ，これを電極，静電気防止材とする研究が進められている．また，ポリ(イソチアナフテン)[20] は，ドープ状態で可視部にほとんど吸収をもたないので，透明電極として期待されている．

b), c)　ポリマーバッテリー，エレクトロクロミック材料

π 共役導電性ポリマーは電子の出し入れのできる「電子の貯蔵庫」である．ポリマーから電子が取り出されたもの (p 型ドープ) は当然に酸化力を有し，しかも導電性を有するので良い正極材料となる．ポリマーに電子を与えて還元したもの (n 型ドープ) は逆に還元力を有するので負極材料となるが，還元状態が必ずしも安定でないことなどから，π 共役導電性ポリマーを負極材料とする研究例は限られている．

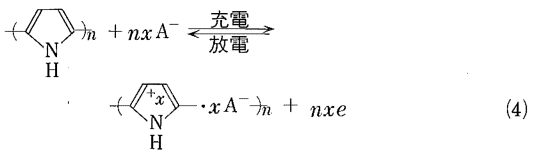
ポリマーバッテリーは，主にリチウムを負極活物質に，ポリマーを正極活物質に用いるリチウム 2 次電池として研究の焦点が当てられ[21),22)]，ポリ(アニリン) を用いるものは工業化されている[23)]．ポリ(アニリン) の場合，(1)式の右辺で生成した π 共役ポリマーは酸と塩を形成した状態で，窒素原子上の正荷電が分子鎖中に非局在化することにより導電性をもつようになる．



通常の π 共役導電性ポリマーを用いる場合には，充放電反応は例えばポリ(ピロール) を電極材料とする場合には以下のように書ける．

すなわち，充電時には正極よりポリマー中に正電荷が流れ込み，この正電荷を電気的に中性化するために，電解液中のアニオン種 A^- が正極側へ移動する．(4)，(6)式中の x はドープ率とよばれる．x を大きくするとモノマー単位当たり多くのエネルギーが貯えられるわけであるが，x の値が大きくなるにつけてポリマーの不安定性も増大する．通常 x の最大値はポリ(アセチレン) で 0.12，ポリ(2,5-チエニレン) などの複素 5 員環ポリマーで 0.3～0.35，ポリ(アニリン) で 0.5 と，一つの 2 重結合当たり 0.12～0.17 個の電子を取り出すことができる．

正極反応：



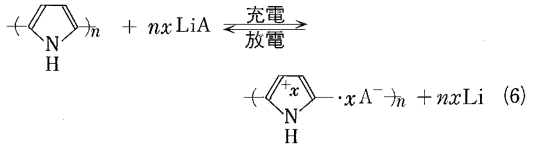
(4)

(A^-はClO_4^-，BF_4^-などのアニオン)

負極反応：

$$nxLi^+ + nxe \underset{\text{放電}}{\overset{\text{充電}}{\rightleftharpoons}} nxLi \quad (5)$$

＋



(6)

π 共役導電性ポリマーは上記の酸化・還元に伴って電子状態を変化させ，その色を変化させる．この酸化・還元を電気化学的に行わせるとき，この変色現象をエレクトロクロミズムとよぶ．ポリ(2,5-チエニレン)，ポリ(アニリン) については，酸化剤 (p-ドープ)，還元剤 (中性) で下記の色を示し，各々表示材や調光材料への応用に向けて研究が進められている．

	酸化側	還元側
ポリ(2,5-チエニレン)	青	赤
ポリ(アニリン)	青	淡黄

d)　トランジスターおよびダイオード

半導体の正，負両極間に流れる電流は，電子または正孔 (ホール) によって担われている．トランジスターのうち電界効果型トランジスターとよばれるものについては，正，負両極間の通電部に外部絶縁層 (ゲート) から電圧をかけることにより，電子，正孔の流れ (電流値) をコントロールするものである．このようにして，電流の on-off などを行うことができ，シリコンなどの無機半導体を用いて作製されている．そして，同様の電界効果型トランジスターがポリ(チオフェン) などの π 共役導電性ポリマーを用いて作製可能なことが示されている[24)]．また，p 型導電性ポリマーと n 型導電性ポリマーの接合がダイオード特性を示し，これらの導電性ポリマーと金属の接合がショットキー接合を示すことが報告されている．

また，最近チオフェンのオリゴマー類がこのような半導体としての特性を示し，比較的大きなキャリアー

移動度を与えることが報告されている[25].

e), f) 太陽電池，非線形光学材料

p型ポリ(アセチレン) とn型シリコンの接合が太陽電池として機能することは以前より報告されている．最近，ポリ(チオフェン) と GaAs の接合が10%以上の高い修正エネルギー変換効率を与えることが報告されている[26].

分子鎖に沿った π 共役系を有する分子には非線形光学現象を起こすものがあり，注目されている．導電性ポリマーもその非線形光学材料としての応用が期待されている[27]．導電性ポリマーについては，入射光(レーザー光) の2倍音の光 $2\nu_0$ がサンプルから出る2次の非線形現象よりも，3倍音の光 $3\nu_0$ がサンプルから出てくる3次の非線形現象の方がより広範に研究されている．例えば，ポリ(ジアセチレン) について，3次の非線形現象が詳しく研究されており[27]，ポリ(2,5-チエニレン) についても報告されている[28].

上に述べたもののほか，酵素と π 共役高分子を複合化してセンサー機能を示す物質を得る試みなども行われている．今後，研究者のますます多くの智恵を集めることにより，導電性高分子の応用範囲が広がってゆくことが期待されている．

文　献

1) J.E. Koton, 土田英俊訳: 高分子有機半導体, 昭晃堂 (1972)

2) 三川　礼, 艸林成和: 高分子半導体, 講談社サイエンティフィク (1977)

3a) H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1977); b) 笠井隆則, 赤木和夫, 白川英樹: *Polym. Prepr. Jpn.*, **38**, 625 (1989)

4) H. Naarman: *Synth. Metals.*, **17**, 223 (1987); H. Naarman, N. Theophilon, *ibid.*, **22**, 1 (1987)

5) M. Ogasawara, K. Funahashi, T. Demura, T. Hagiwara, K. Iwata: *Synth. Metals*, **14**, 61 (1986)

6) M. Satoh, K. Imanishi, Y. Yasuda, R. Tsushima, H. Yamasaki, S. Aoki, K. Yoshino: *Synth. Metals*, **30**, in press (1989)

7) K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara, H. Shirakawa: *Chem. Lett.*, 1141 (1984); *idem*: *Synth. Metals*, **14**, 199 (1986)

8) J. Roncali, A. Yassar, F. Garnier: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 581 (1988)

9a) T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto: *USP*, 4521589 (1985); b) *Chem. Ind.*, 301 (1982); c) M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama: *Synth. Metals*, **18**, 229 (1987); *Makromol. Chem.*, **188**, 1763 (1987); d) D. Delabouglise, J. Roncali, M. Lemaire, F. Garnier: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 475 (1989); e) M.R. Bryce, A. Chissel, D. Parker, P. Kathirgamanthan: *ibid.*, 466 (1987); f) K. Yoshino, *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **27**, 311 (1988)

10) 堀田　収, 曽我眞守, 園田信雄: *Polym. Prepr.*, **37**, 3351 (1988)

11a) 阿部正男, 秋月伸也, 樋口浩之: *Polym. Prepr.*, **38**, 638 (1989); b) M. McInnes, B.L. Funt: *Synth. Metals*, **25**, 235 (1988)

12) T. Iyoda, M. Ando, T. Kaneko, A. Ohtani, T. Shimizu, K. Honda: *Langmuir*, **3**, 1169 (1987)

13) 村田英幸, 筒井哲夫, 斎藤省吾: *Polym. Prepr.*, **38**, 613 (1989)

14) T. Yamamoto, T. Ito, K. Sanechika: *Synth. Metals*, **25**, 103 (1988)

15) S. Mizogami, S. Yoshimura: *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A25**, 601 (1988)

16) S. Rapi, V. Bocchi, G.P. Gardini: *Synth. Metals*, **24**, 217 (1988); 宮田清蔵, ら: 第38回高分子討論会, 4G-02 (1989)

17) 吉村　進: 導電性ポリマー, 共立出版 (1987); 最新高分子材料・技術総覧 (石川欣造編), 産業技術サービスセンター (1988)

18) O. Niwa, M. Kikuchi, T. Tamaura: *Macromolecules*, **20**, 749 (1987); M. Watanabe, K. Tadano, K. Sanui, N. Ogata: *Chem. Lett.*, 1239 (1987); M. Kaneko, K. Takahashi, E. Tsuchida: *J. Electroanal. Chem.*, **227**, 255 (1987)

19) 伊佐　功: 導電性高分子材料開発・応用研究会資料 CP, 5-1 (1989) 大阪科学技術センター

20) M. Kobayashi, N. Colaneri, M. Boysel, F. Wudl, A. Heeger: *J. Chem. Phys.*, **82**, 5717 (1985)

21) 金藤敬一: 固体物理, **17**, 753 (1982)

22) 松永　孜: 日化第56春季年会, 特 1104 (1988)

23) 大福英治: 機能材料, **8**, 17 (1988)

24) A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando: *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1210 (1986); S. Chao, M.S. Wrighton: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2197 (1987)

25) F. Garnier: *IUPAC Internat. Symp.* (June, 1989, Seoul) Preprints, p 357

26) F. Ganier, G. Horowitz: *Synth. Metals*, **18**, 693 (1987)

27) 中西八郎: 高分子, **38**, 350 (1989)

28) T. Wada, T. Sugiyama, H. Sasabe: *IUPAC Internat. Symp.* (June, 1989, Seoul) Preprints, p. 251