

導電性高分子の空気中での安定性

ドーピングして延伸されたポリアセチレンは $50,000 \text{ S/cm}$ と銅並みの高い電気伝導度を持つことが報告されたのは 1990 年¹⁾と非常に古いが、空気中での安定性に問題ありとされ工業的な有用性に乏しいとされ忘れ去れていた。そのため現在導電性高分子を扱っている研究者でもポリアセチレンそのものを見た人は少ないのではないか。幸い、筆者の手元には 25 年前に試験管に封入したポリアセチレンがある。写真に見るように今でも作製当初の金属光沢を維持している。このサンプルはいわゆる白川法で作成される多孔質なアルミホイル上のもとは異なり、トルエン溶媒を含んだゲル状のものに高圧をかけて作成した非多孔質なポリアセチレンである。このサンプルはノンドーピング状態のシス体リッチなものであったが、室温に 25 年も放置されていたのでほぼ 100%トランス体に変化していると考えられるが、金属光沢を示すことから酸化劣化は殆ど起こっていないと推定される。無酸素に近い状態であるとはいえ 25 年もの長期にわたり作製当初の物性を維持をしているのは驚きである。

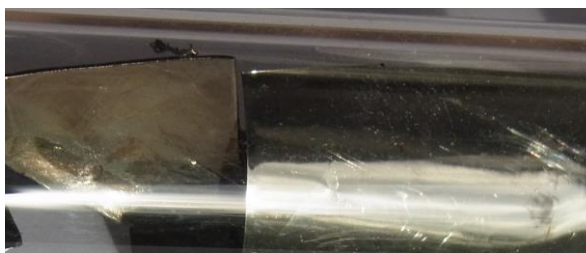


写真 金属光沢を持ったポリアセチレン

導電性高分子は一般的に空気中での安定性に問題があり研究の初期には実用面での応用に疑問が投げかけられていたが、研究の進展とともに安定性が改良された多数の p-型導電性高分子が合成されるようになってきた²⁾。一方、n-型のものについても改良が重ねられ、最近では $0.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高い移動度を示しかつ空気中での安定性が大幅に改良されかつ、有機溶媒に可溶性な n-型導電性高分子である P(NDI2OD-T2)のようなものも報告されるようになってきている³⁾。導電性高分子の空気中での安定性を決定している因子には(1)導電性高分子のイオン化ポテンシャルあるいは電子親和力に関連した LUMO および HOMO 準位および、(2)酸素や水などの拡散速度に関連した化学構造およびモルフォロジーが考えられる。(2)に関しては例えば結晶性や高密度の向上などによる方法が考えれる。一方、(1)の対策としては、ドナーとして働く p-型導電性高分子ではイオン化ポテンシャルを高める即ち HOMO 準位を下げるにより安定化すると考えられ、その目安は約 -5eV である (図)。一方、アクセプターとして働く n-型ではアニオンラジカルがより安定になる必要があるので LUMO 準位ができるだけ低い方が望ましくその目安は約 -4 eV である。図にはいくつかの p-型および n-型の導電性高分子およびフラーレンを図示したがいずれの導電性高分子の HOMO および LUMO 準位はこれらの範囲に入っている。因みに空気中で非常に不安定とされているポリアセチレン (トランス体) の HOMO 準位は約 -4.8eV である。

なお、ここで議論している空気中での安定性はノンドーピング状態での安定性であり、ドー

ドープ状態での安定性とは異なっている。例えばアクセプタードープでドープされた導電性高分子は酸化状態にあり、その安定性は還元されやすさに左右されるからである。ドープ状態の導電性高分子の安定性については別途考察する予定である。

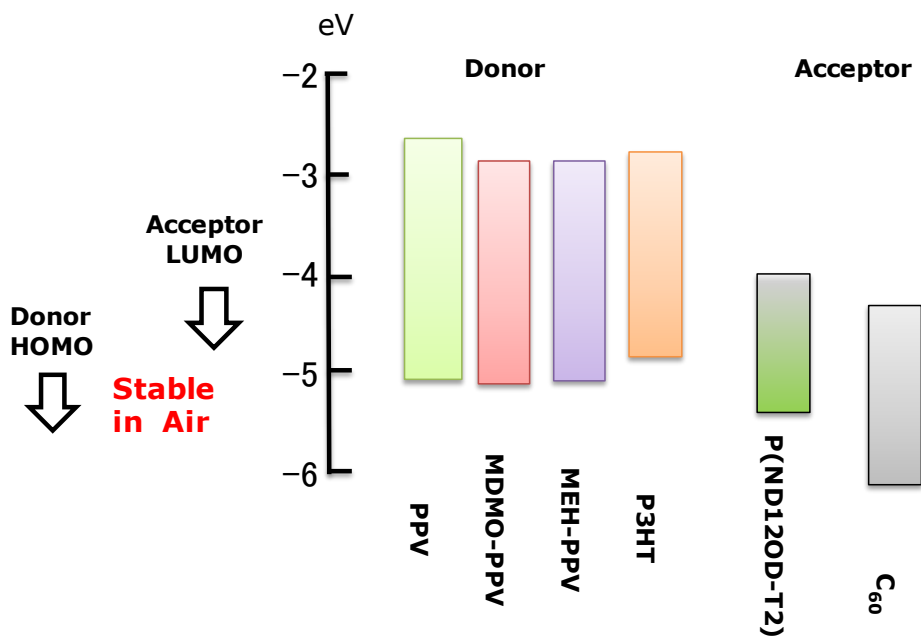


図 導電性高分子の HOMO,LUMO 準位と空気中での安定性

<文献>

- 1) J. Tsukamoto et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, 29, 125
- 2) G. Lu et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 7670
- 3) H. Yan et al., *nature* 2009, 457, 679