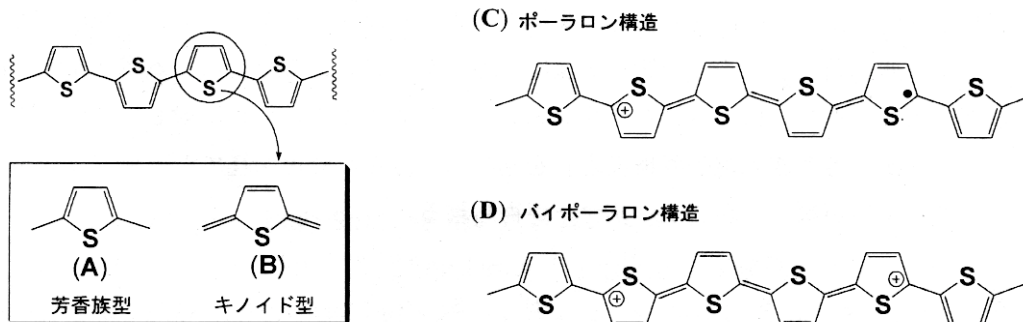


12 電解重合による導電性ポリマーの合成と エレクトロクロミック材料、リチウム二次電池への応用

(2) 導電性ポリマーのドーピングによる結合変化とバンド構造

ポリチオフェンやポリアニリンのようなポリマーは、ポリマー鎖の π 結合がすべて共役系を成し、全共役ポリマーと呼ばれている。低分子量の中性有機分子では、パウリの排他原理に従って、エネルギーの低い分子軌道から順番に2個ずつ電子が占有される（2つの電子はup spinとdown spinの対）。電子占有された一番エネルギーの高い軌道はHOMO、電子占有されていない一番エネルギーの低い分子軌道はLUMOと呼ばれる。この有機分子同士が無限に連なった中性の全共役ポリマーでは、低分子のHOMOがポリマーにおける価電子帯(valence band)、低分子のLUMOがポリマーにおける伝導帯(conduction band)を形成する。通常、全共役ポリマーは価電子帯のトップと伝導帯の底との間のエネルギー差(バンドギャップ)が広く、価電子帯は電子によって満たされ、伝導帯は空である。従って絶縁体になる(図1(a)のように)。このポリマーを酸化すれば価電子帯から電子が奪われるため、価電子帯に電子の非占有部分(ホール)が生じ(ホールが注入される)、また還元すれば伝導帯に電子が入る。よって、ポリマーの酸化または還元によって電導度が大幅に向上することが期待される。初期の導電性高分子の研究(1970年代後半)はこのような発想で行われた。しかし、無機半導体で見られる上記の考えは必ずしも有機ポリマーには当てはまらないことがわかってきた。

ポリチオフェンを例に、ポリマーの酸化によって電導性が発現するメカニズムを説明しよう。ポリチオフェンの構造は芳香族型(A)とキノイド型(B)が考えられ、前者の方がエネルギー的に安定である。芳香族型ポリチオフェンを一電子酸化すると、ポリマー鎖の一部にカチオン中心とラジカル中心(ラジカルカチオン)が生じてキノイド構造ができる。このラジカルカチオン部分をポーラロン(C)と呼ぶ。キノイド構造部分は、芳香族型よりも酸化と還元を受けやすくなり、さらに酸化されてバイポーラロン(D)と呼ばれるジカチオン状態ができる。



次に、ポリマーの酸化によるバンド構造の変化をエネルギー準位の変化で見よう。芳香族型ポリチオフェンはほぼ絶縁体である(図1(a))。これを一電子酸化してポーラロン構造を作ると、キノイド構造に由来するポーラロンレベルがバンドギャップ内に生じる(図1(b))。ポーラロンレベルは、価電子帯のトップ付近と伝導帯の底付近に生じ

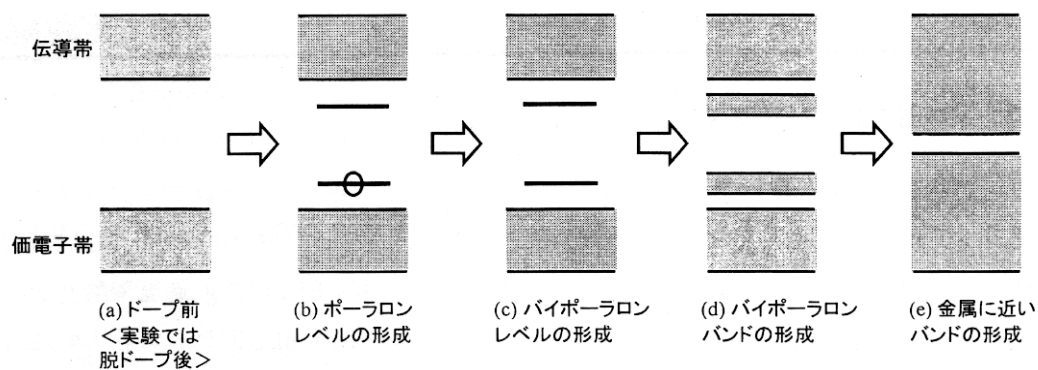


図1 アクセプタードーピングによるポリチオフェンのバンド構造の変化

た2つのレベルである。ポラロン構造は正電荷をもつので、対アニオンがポリマー中に入る。これをドーピングという（シリコンなどの真性半導体に不純物を入れることをドーピングと呼ぶのに倣って、この名称が付けられている）。ドーピングが進むとポリマー鎖の別の部分にさらなるポラロン構造ができるよりも、ポラロンの電子がもう1つ奪われる（酸化される）方がエネルギー的に有利なため、さらは一電子酸化が起ってバイポラロン（図1(c)）が形成される。これまでの過程が繰り返され、酸化とドーピングが進むと、一本のポリマー鎖中でバイポラロン構造が多数でき、それらが重なり合うようになる。これに伴って、価電子帯と伝導帯からバイポラロンレベルが供給されてバイポラロンバンドになり（図1(d)）、ついには価電子帯部分と伝導帯部分でそれらがほとんどつながって金属的なバンド構造になる（図1(e)）。

補足

物理の用語を化学の用語にすると、

ポラロン = ラジカルカチオン（やラジカルアニオン）← 1電子酸化（還元）

バイポラロン = ジカチオン（やジアニオン）← 2電子酸化（還元）

ポラロンやバイポラロンの共鳴構造を描こうとすると、キノイド構造が必要となる。

ドーピングする前は芳香族構造である。芳香族構造とキノイド構造とは構造もエネルギーも非等価である。ポリアセチレンが結合交替を起こして絶縁化していることの改善策としてポリチオフェンが提案された。その根拠は、芳香族構造の単結合と二重結合との間の結合交替がもともと小さい、つまり、どちらも1.5重結合性があるので、キノイド型構造とのエネルギー差を縮められるのではないかと、考えられたからである。実際にバンドギャップはポリアセチレンよりも狭くなり、そのためにバイポラロン準位がバンド化したときにギャップが狭くなったり重なったりなどして、金属的電導性を勝ち取るのに有利な状況を作り出している。

以上のように、このような共役ポリマーへのドーピングは、本来の絶縁体に対して金属的電導性をもたらすことに成功している。ときには銅や銀に匹敵する電導性を与える。それに対して、無機材料の不純物半導体へのドーピングは、あくまでも半導体の多様化にとどまっており、金属的電導体にはならない。その意味から、両方で使われるドーピングという言葉は、化学的にわずかに混ぜ物をするという面では共通であるが、引き起こされる物理についてはかなり異なった意味をもっている。

有機材料の最大の難点は、環境耐久性である。ラジカルは酸素に弱い、などによる。