



Studies of conductive poly (3-substituted thiophene) films

佐藤, 正昭

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

1989-03-17

(Date of Publication)

2007-09-26

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙1270

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2001270>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・（本籍）	佐藤正昭（大阪府）
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博ろ第14号
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位授与の日付	平成元年3月17日
学位論文題目	Studies of Conductive Poly (3-substituted thiophene) Films (導電性ポリ(3-置換チオフェン)類フィルムの研究)
審査委員	主査 教授 世良 明 教授 芦田 道夫 教授 中前 勝彦

論文内容の要旨

高分子は、軽量且つ優れた力学的性質を有するため様々な分野で用いられているが、その電気伝導度は極めて低く、絶縁物としての利用に限られていた。1977年にポリアセチレンフィルムにヨウ素等のドーピングを行うことにより、その電気伝導度が500 S/cmに至ることが見出されて以来、導電性高分子に関して活発に研究がなされてきた。

これまで、ポリ(p-フェニレン)、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン等の数多くの高分子が合成され、ドーピングによって導電性が発現すること、及び興味ある諸性質が報告されている。しかし、ポリマーの化学的構造と諸性質の関係を述べるには、それらの化学的構造が異なり過ぎている。一方、それらの導電性高分子の合成法としては、化学的重合方法の他に電解重合法がある。電解重合法は、合成された高分子がフィルムで得られること、及びそのフィルムがドーピング状態、つまり酸化状態で得られることから、化学的重合で得られた高分子に対して行われる導電性発現のためのドーピング操作が不必要であるという利点を有している。

従って、本研究では、3-位に置換基を有するチオフェン類を電解重合することによって、興味ある諸性質を有するポリチオフェン類フィルムを得、且つその化学構造と諸性質の関係を明らかにすることを目的とした。また、それらのポリマーの分光学的及び電気化学的な測定より、ポリマーの電子構造を推測し、導電機構についても言及した。

第一章では、本研究の背景として、これまでの導電性高分子の合成の歴史と現状、及びBredas等によって提案されている芳香族系高分子のバイポーラロンバンド生成による導電性の発現機構について概説し、本研究の目的と概要について述べた。

第二章では、最初に、3-メチルチオフェンの電解重合条件について詳細に検討した。炭酸プロ

ビレン中、Et₄NPF₆を電解質として最適条件下で合成したポリ(3-メチルチオフェン)(PMT)フィルムは、これまで電解重合で得られた高分子の中で最も高い電導度、510 S/cm、を有していた。また、その最適重合条件にて合成されたポリチオフェン(PT)、ポリ(3-エチルチオフェン)(PET)フィルムは、それぞれ、190、270 S/cmの高い電導度を有していた。

これらのフィルムを電気化学的に還元し、得た中性フィルムの赤外スペクトルを測定したところ、PMT⁰とPET⁰はチオフェン環の2,5位にて規則正しく結合しているが、PT⁰は2,5位以外の結合による吸収が観測され、部分的に不規則な構造を有していることがわかった。酸化状態及び中性状態のフィルムの電子顕微鏡写真は、PT及びPT⁰の表面により多くのくぼみ、または粒状突起が見られ、このことはPT⁰の不規則構造に起因するものと考えた。

ポリマーのサイクリックボルタモグラムは、酸化電位がPMT⁰ < PT⁰ < PET⁰の順に高くなることを示し、また中性フィルムの吸収スペクトルは、 $\pi-\pi^*$ 遷移による吸収位置がPMT⁰ < PT⁰ < PET⁰の順に高エネルギー側にシフトすることを示していた。これらのポリマーの順序は、置換基の電子的及び立体的効果とPT⁰の不規則構造によって説明付けることができた。

PTの電気化学的なドーピングによる吸収スペクトル変化は、Bredas等が述べたようにバイポーラロンのバンド形成によるポリマーの電子構造の変化として解釈し得るが、PMTやPETの吸収スペクトル変化は、そのバイポーラロン理論と一部合致しなかった。

第三章では、置換基の効果をより明らかにするためにポリ(3-ブチルチオフェン)(PBUT)とポリ(3-ベンジルチオフェン)(PBZT)を合成し、第一章で述べたPMT、PETとの比較をサイクリックボルタモグラム、吸収スペクトルを用いて行った。

PBUTとPBZTの電導度は、110、13 S/cmであり、電解還元後の中性フィルムの赤外スペクトルは、PBUT⁰、PBZT⁰いずれもチオフェン環の2,5位で結合していることを示していた。

PBZTのサイクリックボルタモグラムは、ポリ(3-アルキルチオフェン)類のものと比較してピークが鋭く、またドーピングによる吸収スペクトル変化は、 $\pi-\pi^*$ の吸収位置がドーピング過程の最終段階までシフトしなかった。これらの結果から、PBZTの価電子帯及び伝導帯はバンド幅が狭く、そのためバイポーラロンレベルがバンドのエッジ部から生ずるのでなく、バンド全体から生成していると考察した。

よりかさ高い置換基を有するポリ(3-アルキルチオフェン)は、ドーピング状態においてより低い電導度を、中性状態においてより高い酸化電位を示すことがわかった。

ドーピングによる吸収スペクトル変化の測定において、いずれのポリ(3-アルキルチオフェン)類もドーピングの進行に伴って、 $\pi-\pi^*$ 遷移によるピークがブルーシフトするにもかかわらず、バイポーラロンによるピークは、シフトしなかった。また、ポリ(3-アルキルチオフェン)類やPBZTにおいて、その置換基がかさ高くなるに従って、 $\pi-\pi^*$ 遷移によるピーク位置は、高エネルギー側にシフトするが、ドーピングの中間段階におけるバイポーラロンによるピーク位置は、いずれのポリマーにおいても、ほぼ同じであった。これらは、バイポーラロンによるピーク位置が $\pi-\pi^*$ 遷移によるピーク位置に依存しないことを示しており、ドーピングにより形成されたバイ

ポーラロン状態が共役ポリマー鎖中で局在化しているものと考えた。さらに、ポリチオフェン類がドーピングの低い段階から、かなりの電導度を有していることを勘案すると、導電機構における電荷移動は、Bredas等が述べているようにバンド中でのキャリアの伝播によるのではなく、バイポーロンレベル間のホッピングによるものと考えた。

第四章では、3位に長鎖のアルキル基を有するポリ(3-ヘキシルチオフェン)(PHT)、ポリ(3-オクチルチオフェン)(POT)、ポリ(3-ドデシルチオフェン)(PDDT)、ポリ(3-オクタデシルチオフェン)、ポリ(3-エイコシルチオフェン)を合成した。これらのポリマーの電導度は、95~11 S/cmであり、中性フィルムの赤外スペクトルは、いずれもチオフェン環の2,5位で結合していることを示していた。

PHT、POT、PDDTは、空気中で安定且つ、かなりの電導度を有するはじめての可溶性導電性高分子であった。PHT^o、POT^oとPDDT^oは、蒸気圧浸透圧法により重合度を直接求めることができ、それぞれの値は230、140、90であった。化学重合法によって合成されたPT^oの重合度が約14であることから、電解重合法は高重合度の共役系ポリマーを得る優れた方法であることが明らかになった。

PDDTフィルムのサイクリックボルタモグラムは、2本の酸化、還元ピークを示したが、酸化状態のPDDTの溶液からキャストされたフィルムのもは、それぞれ1本しか示さなかった。その2本の酸化還元ピークは、異なった共役長から成る2つのポリマーの部分のドーピングに起因するものと考えた。

酸化状態のPDDT溶液の吸収スペクトルは、溶液中においても酸化状態を保ち、バイポーロンレベルによるピークが認められた。その溶液とフィルムの吸収スペクトルの比較より、溶液中においてPDDTの酸化状態の部分が固体中でのようにリジッドであり、中性部位がフレキシブルであると考察した。また、溶液中における吸収ピーク位置が濃度に依存しないことから、溶液中のPDDTは会合状態になく、単分散していると結論づけた。

第五章では、3位に主鎖と共役し得る置換基を有するポリ(3-フェニルチオフェン)(PPT)、ポリ[3-(4'-メトキシフェニル)チオフェン](PMPT)、ポリ[3-(4'-トリフルオロメチルフェニル)チオフェン](PFPT)を合成し、その諸性質を検討した。

PPT、PMPT、PFPTの電導度は、それぞれ140、40、0.018 S/cmであった。これまでのポリ(3-置換チオフェン)類の電導度とドーパント濃度の関係より、100 S/cm以上の電導度を有するポリチオフェン類のドーパント濃度は、モノマー単位当たり0.17~0.19個であると思われる。

中性のポリ(3-アリールチオフェン)類の赤外スペクトルは、いずれもチオフェン環の2,5位で結合していることを示していた。

ポリ(3-アリールチオフェン)類のサイクリックボルタモグラムは、酸化電位がPMPT^o < PPT^o < PFPT^oの順に高くなることを示しており、この順序は、置換基の電子的効果によって説明し得た。また、PPTは、陽極活性のみならず陰極活性も有しており、その陰極活性度は、これまで知られていたPT活性度の3倍も高い値を示した。

中性のフィルムの吸収スペクトルは、PPT^o、PMPT^o、PFPT^oが2.21、2.26、2.30eVと他のポリ(3-置換チオフェン)類の値と比較して、かなり小さな値であり、アリアル基が主鎖と共役していることを示していた。また、PPTのPF₆⁻ドーピングによる吸収スペクトル変化は、ドーピングの初期段階においてポーラロンレベルによる吸収を示した。さらに、Et₄N⁺ドーピングによる吸収スペクトル変化は、ドーピングが進につれ $\pi-\pi^*$ 遷移によるピークがレッドシフトし、Et₄N⁺ドーピングによって生じるポーラロンやバイポーラロンレベルが価電子帯と伝導帯のエッジ部から生ずるのではないことを示していた。

第六章では、得られた成果をまとめて要約した。

論文審査の結果の要旨

高分子物質は、その電気伝導度がきわめて低く絶縁物として知られているが1977年にポリアセチレンフィルムにヨウ素をドーピングすることによりその電気伝導度が500S/cmになることが知られてより、導電性高分子の研究が活発に行なわれるに至った。導電性高分子合成法には、化学的重合と電解重合とがある。電解重合法は、合成された高分子がフィルムで得られ、またそのフィルムがドーピング状態、すなわち酸化状態で得られるという特徴がある。

本論文では、3-位に置換基を有するチオフェン類を電解重合することによりポリチオフェン類のフィルムを合成し、その化学構造と諸物性の関係を明らかにした。また、それらのポリマーの分光学的、電気化学的研究からポリマーの電子状態を推定し、導電機構についても論じたものである。

本論文は6章よりなるが、第1章ではその序論を述べ、第2章では3-アルキルチオフェンの電解重合を検討した。生成したポリ(3-メチルチオフェン) [PMT] フィルムは、これまで電解重合で得られた高分子の中で最も高い電導度、510S/cmを、またポリチオフェン [PT]、ポリ(3-エチルチオフェン) [PET] はそれぞれ190、270S/cmの高い電導度を示した。これ等のフィルムを電気化学的に還元(脱ドー)した中性フィルムの赤外スペクトルの検討より、PMTとPETはチオフェン環の2,5-位で規則正しく重合したポリマーであるが、PTは2,5-位以外の位置でも結合が生成している不規則ポリマーであることが判明した。PTの電気化学的ドーピングによる吸収スペクトル変化から、その導電機構がBredasの述べたバイポーラロンバンド形成によるものとして解釈できるが、PMTやPETの吸収スペクトル変化はバイポーラロン機構では説明できないものであった。

第3章では、置換基の効果を解明するためにポリ(3-ブチルチオフェン) [PBT]、ポリ(3-ベンジルチオフェン) [PBZT] を合成し、その電導度を110、13S/cmであると決定した。この両者のドーピングによる吸収スペクトル変化は、いずれもドーピングにより $\pi-\pi^*$ 遷移ピークがブルーシフトするにも拘わらず、バイポーラロンに起因するピークはシフトを示さなかった。興味あることに、これらのポリマーではドーピングにより形成されたバイポーラロン状態が共役ポ

リマー中で局在化しているものと考えられ、導電機構における電荷移動はBredasの機構のようにバンド内でのキャリア伝播によるものでなく、バイポーラロンレベル間のホッピング機構によるものであるとの新しい解釈を与えた。

第4章では、3-位に長鎖のアルキル基を有するポリ(3-ヘキシルチオフェン) [PHT]、ポリ(3-オクチルチオフェン) [POT]、ポリ(3-ドデシルチオフェン) [PDDT] を合成し、それらが95-11 S/cmの電導度を示すこと、またそれらが可溶性の導電性高分子で直接に溶液法で重合度(それぞれ230、140、90)を測定できることを示した。化学重合法により合成したPTの重合度が14であることを考えると、電解重合法は高重合度の導電性高分子合成にきわめて優れた方法であることが明らかになった。

酸化状態のPDDT溶液、及びフィルム状態の吸収スペクトルの比較から、溶液状態ではPDDTの酸化部分はフィルム中と同じくリジッドであるが、中性部分はフレキシブルであると推定された。また、吸収スペクトルの濃度依存性がないことから、溶液中のPDDTは単分子分散しているものと考えられた。

第5章では、3-位に主鎖と共役できる置換基を有するポリ(3-フェニルチオフェン) [PPT]、ポリ(3-(4'-メトキシフェニル)チオフェン) [PMPT]、及びポリ(3-(4'-トリフルオロメチルフェニル)チオフェン) [PFPT] を合成し、それぞれ物性を検討したところ、電導度は140、40、0.018 S/cmであり、またPPTは陽極活性のみならず陰極活性でもあること、またその陰極活性は従来の導電性ポリマーの3倍にも達し、電極酸化-還元が繰り返し可能であることを発見した。中性のフィルムの吸収スペクトルは、アリル基が主鎖と共役していることを示し、またドーピングが進むにしたがって $\pi-\pi^*$ 遷移によるピークがレッドシフトしていることから、ドーピングにより生成するバイポーラロンレベルの生成機構を推論した。

なお、第6章は、以上の成果のまとめと結論の部である。

以上のように、本論文は3-置換チオフェンをモノマーとする導電性高分子を電解重合により合成し、1) PMTにおいて510 S/cmという高い電気伝導性を有するポリマーの合成に成功し、2) 赤外スペクトルの測定から各種ポリ(3-置換チオフェン)の化学構造の決定を行ない、3) 吸収スペクトル及びCVの検討から導電機構がある場合にはホッピング機構に変わりうることを示し、4) さらに長鎖置換基の3-位への導入によって可溶性導電性ポリマーの合成に成功するとともに、その溶液状態での物性の検討など、極めて興味ある結果を得ていて、導電性高分子の化学の分野に貢献するところが大きい。

よって、本論文提出者佐藤正昭は理学博士の学位を得る資格があるものと認める。