

イオン液体の添加による水分散 PEDOT:PSS の構造変化

イオン液体は高いイオン伝導度、広い電位範囲、実質的にゼロの蒸気圧、難燃性などの特長を有し、電池やキャパシタなどの電気化学デバイスの電解液として広く検討されている。

このようにイオン液体は興味ある特性を持つが、このイオン液体を PEDOT:PSS の水分散液に添加すると、得られるフィルムの電気伝導度が大幅に向上することは既に 2007 年に Döbbelin¹⁾らにより報告されている。PEDOT:PSS として Baytron P-V4 を用い、イオン液体として 1-butyl-3-methyl- imidazolium tetrafluoroborate を添加して、136 S/cm と高い電気伝導度を持ったフィルムを得ている。無添加の場合の 14 S/cm の約 10 倍である。さらに、2012 年になると、Badre²⁾らは高導電グレードの PH 1000 を用い、水分散液に 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate (EMIM TCB)を添加し、スピコートして作製したフィルムを 120 °C で熱処理し、2,500 S/cm と非常に高い電気伝導度を達成している。このフィルムは 200 nm 以下の膜厚では透明性も 98 % と良好で、透明導電膜の ITO を代替できるレベルである。

今回はこのように PEDOT:PSS の電気伝導向上に対して特異的な効果を発揮するイオン液体 (EMIM TCB)の添加による、PEDOT:PSS (PH 1000)の水分散媒中での構造変化を動的散乱 (DLS)、小角中性子散乱 (SANS)および小角 X 線散乱 (SAXS)を用いて解析した Murphy³⁾らの結果を紹介する。解析方法の詳細は文献を参照して頂くとして、結論は次のようなものである。

- (1) EMIM TCB を添加する前の PEDOT:PSS は、通常の高分子電解質と同様に、300 nm 以上の径からなる緩やかな網状のミクロゲルを形成している (Figure 1. (a))。
- (2) EMIM TCB を添加すると、EMIM と TCB の強いイオン結合が解離し、カチオンの EMIM は PSS と錯体を形成し、PSS は中性となる。その結果、PEDOT:PSS のミクロゲル構造は大きく変化し、Figure 2. (b) に示すように、一部は径が 42 nm 以下の EMIM と PSS の錯体からなる緩くホールドした状態を形成し、他は比較的延伸した構造を持つ。
- (3) EMIM TCB の替りに、静電相互作用を中和する NaCl を添加した場合には、EMIM TCB 系とは異なり、SANS の変化は小さく、ミクロ構造には大きな変化はなかった。この結果から、PEDOT:PSS は通常の高分子電解質系とは異なっていることが分かる。
- (4) PEDOT:PSS の高導電化に有効な添加剤として多用されている DMSO を添加した場合、EMIM TCB 添加系と比較して SANS の変化は非常に小さかった。このことから、DMSO 添加系と EMIM TCB 添加系の高導電化のメカニズムは異なると推定している。

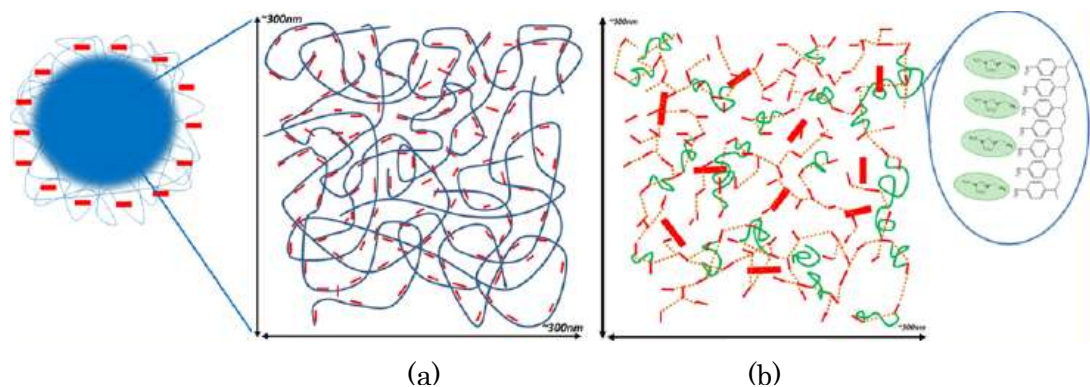


Figure 1. Figure 10. Illustration summarizing the multilength scale structural model of PEDOT:PSS with EMIM:TCB. (a) At length scales ≥ 300 nm, the pure PEDOT:PSS solution is a dispersion of electrostatically stabilized microgels. (b) How the PEDOT:dPSS structure appears under the dPSS contrast match conditions, giving rise to a scaling relationship of a branched network structure. (d) Interaction of the EMIM cation with dPSS in the contrast matched condition gives rise to two discrete scaling behaviors in SANS; a compact chain mesh at larger length scales and a semiflexible swollen chain at smaller length scales.

なお、PH 1000 の水分散系での構造に関する、上記の Murphy らの結果は Takano ら⁴⁾のものとは大きく異なっている。Takano らも同じく水分散媒中での PH 1000 の構造を SAXS で解析し、コアの PEDOT をシェルの PSS が被覆したコア-シェル構造を形成し、コアの PEDOT は 5 nm 程度の長径を有するラグビーボール状であるとしている (Figure 2)。

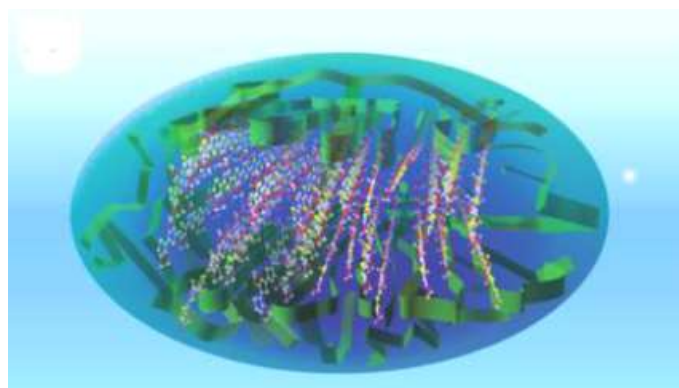


Figure 2. Proposed structural model of a PEDOT:PSS micelle. PEDOT is not oriented in the core.

参考文献

- ¹⁾ M. Döbbelin, R. Marcilla, M. Salsamendi, C. P. Gonzalo, J. A. Pomposo, and D. Mecerreyes *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2147
- ²⁾ C. Badre, L. Marquant, A. M. Alsayed, and L. A. Hough, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 2723
- ³⁾ R. J. Murphy, K. M. Weigandt, D. Uhrig, A. Alsadyed, C. Badre, L. Hough, and M. Muthukumar, *Macromolecules* **2015**, 48, 8989
- ⁴⁾ T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, and T. Sasaki, *Macromolecules* **2012**, 45, 3859