

イオン液体の添加による PEDOT の結晶構造変化

イオン液体の加により PEDOT:PSS の電気伝導度が大幅に向上すること及び添加による高次構造の変化については Column7 及び 27 で紹介した。ここでは、気相重合法で合成したパラトルエンスルホン酸がドーブした PEDOT [PEDOT(PTS)]を P 系イオン液体 (triisobutylmethylphosphonium tosylate :P₁₄₄₄) (Figure 1.) に浸漬すると、PEDOT の結晶構造変化が起きるとい報告¹⁾を紹介する。PEDOT は分子平面性が高く、分子間凝集力が大きく、結晶構造は容易に変化しないと考えられている。しかし、P₁₄₄₄/H₂O に浸漬すると、P₁₄₄₄ のカチオン成分が PEDOT の結晶層間にインターカレートし、ラメラ層間の距離を 1.2 Å 広げる。結果を下記に要約した。

- (1) P₁₄₄₄/H₂O に浸漬した場合、PEDOT(PTS)の膜厚は最大 40%、PEDOT(PTS):PEG では最大 98%膨張する。H₂O のみでは高々20%の膨張である (Figure2.)。
- (2) P₁₄₄₄/H₂O に浸漬後の PEDOT(PTS)フィルムの電気伝導度の変化はごくわずかで、PEDOT:PSS 系にみられるようなイオン液体添加による電気伝導度の向上は観測されない。
- (3) シンクロトロン放射 X線回折から、イオン液体浸漬により d₁₀₀ が 1.2 Å 大きくなる。この値は丁度 P₁₄₄₄ と PTS のイオン半径の差に等しい。さらに、浸漬後は d₁₀₀ 及び d₀₂₀ の局在長はいずれも短くなっており、フィルムの膨張及び規則性の低下が示唆される。これらの結果より、P₁₄₄₄/H₂O に浸漬することにより、P₁₄₄₄ のカチオン成分は PEDOT(PTS)にインターカレーションした構造をとっている (Figure 3.)。

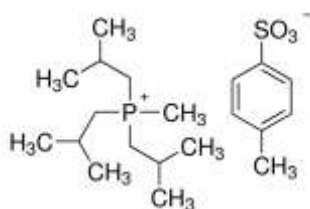


Figure 1. triisobutylmethylphosphonium tosylate (P1444PTS)

前述したように PEDOT の分子間凝集力は数多い導電性高分子の中でも最も大きく、そのため溶媒には不溶と考えられていた。しかし、ある種のイオン液体により、その結晶構造が容易に変わるとの本報告は、従来の PEDOT の概念を根本から変えるもので、非常に興味ある結果である。

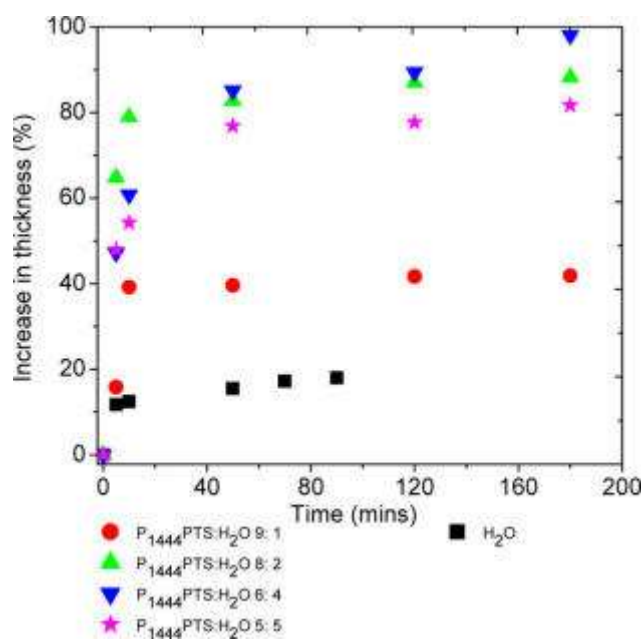


Figure 2. Increase in thickness of PEDOT(PTS):PEG films as a function of time in different concentrations of ionic liquids.

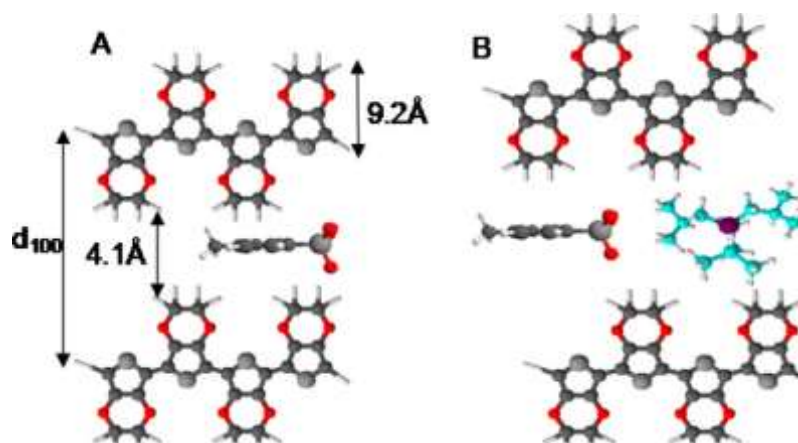


Figure 3. Schematic diagram of the intercalation of P₁₄₄₄PTS inside PEDOT(PTS) crystallites; (A) schematic structure of PEDOT(PTS) without IL and (B) with P₁₄₄₄PTS.

参考文献

- ¹⁾ V. Armel, J. Rivnay, G. Malliaras, and B. W.-Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 11309