

PEDOT の硫酸処理効果

PEDOT の高導電化については本コラムでも何度か取り上げてきた。今回は Gueye ら¹⁾による硫酸処理に関する系統的な研究報告を紹介する。39.1 mol%という高いドーピング量や 5,400 S/cm という高導電性など興味ある結果が報告されている。

PEDOT は一般的な化学酸化重合あるいは電気化学重合とは異なり、どちらと云うと気相重合に近い方法で合成している。酸化剤として Fe (III) (CF₃SO₃)₃, 重合速度抑制剤として PEG-PPG-PEG の 3 元ブロック共重合体及びモノマー(EDOT)からなるエタノール溶液をスピコート方でガラス基板上に塗布し 70 °C で乾燥後エタノールで洗滌する。このようにして得られた PEDOT を “PEDOT:OTf”, 上記のエタノール溶液に N-メチルピロリドン(NMP)を添加した場合には “PEDOT:OTf-NMP” とそれぞれ略記する。PEDOT:OTf 及び PEDOT:OTf-NMP のフィルムを硫酸水溶液(PH=1)に 30 分浸漬し、その後 120 °C で乾燥したものをそれぞれ “PEDOT:Sulf” 及び “PEDOT:Sulf-NMP” と略記する。

上記の重合の特徴は、PEG-PPG-PEG の 3 元ブロック共重合体は重合速度抑制剤を作用すると記されているが、Fabretto ら²⁾の気相重合法による PEDOT 合成の報告では、ブロック共重合体は酸化剤 (Fe(III)tosylate) の結晶化を防止し、重合系を液体状態に保持する役割があるとされている。いずれにしてもブロック共重合体は、重合速度の抑制剤及び酸化剤の結晶化防止剤の両方の役割をしていると考えられる。

1. PEDOT:OTf-NMP の特徴 : NMP の添加効果

EDOT:OTf-NMP の特徴、即ち NMP の添加効果であるが、を列挙すると以下の通りである。

- (1) NMP の添加により重合速度が低下することを確認している。同じく重合速度抑制剤としての PEG-PPG-PEG の添加とあいまってその効果が表れている。重合がゆっくりと進行することにより化学構造の規則性が上昇し、結晶性の向上に寄与している。
- (2) NMP の添加により電気伝導度は未添加系の 1,100 S/cm から 3,600 S/cm と 3 倍以上向上する(Figure 1)。
- (3) XPS より得られたドーピング率は 25.6 mol%で、NMP 未添加系の 27.8 mol%と良く一致している。
- (4) GIWAXS により結晶子サイズは 5 nm で、未添加系の 4 nm より大きく、また、ラメラ構造のサイズも 9 nm で、未添加系の 7.5 nm より増加している(Figure 4)。
- (5) HRTEM (high resolution TEM) 写真より、結晶ドメインがアモルファス領域に包まれた Core-Shell 構造を形成していることが分かる(Figure 2)。結晶ドメインの一辺の長さは約 6 nm で、この値は GIWAXS で得られた結晶子サイズの 5 nm と比較的良い一

致をしている。これを EDOT モノマーの大きさの 2.72 \AA で割ると 23 となり、結晶ドメインの一边は 23 個の EDOT モノマーに相当する。このことから、PEDOT の重合度は 23 前後と推定されるが、この値は従来 PEDOT:PSS などと推定されていた重合度の 10~15 よりやや大きい。

以上の結果から、NMP の添加により、EDOT の重合速度が低下し、生成する PEDOT の結晶性が向上し、高い電気伝導度が達成されることが考えられる。

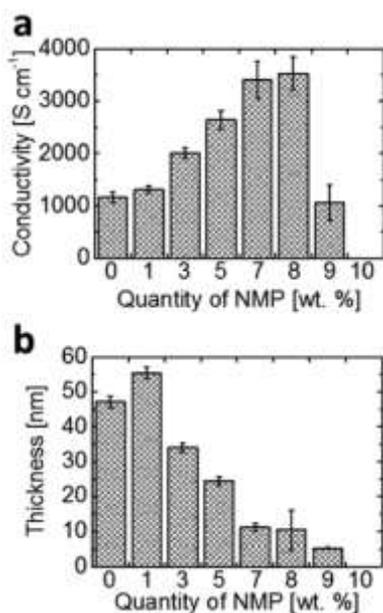


Figure 1. Electrical properties of the PEDOT materials. (a) Conductivity and (b) thickness of PEDOT:OTf-NMP thin films as a function of the quantity of NMP.

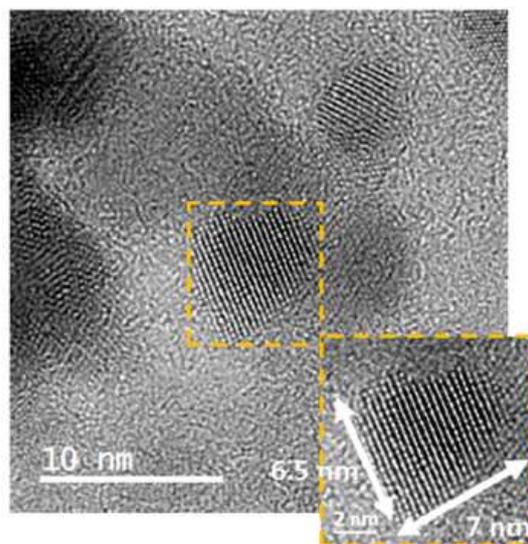


Figure 2 HRTEM image of PEDOT:OTf-NMP. Inset image is a magnification of the outlined square.

2. PEDOT:Sulf-NMP の特徴：硫酸処理の効果

PEDOT:Sulf-NMP の特徴、即ち PEDOT:OTf-NMP に対する硫酸処理の効果、は以下の通りである。

- (1) 電気伝導度は処理前の $3,600 \text{ S/cm}$ から $5,400 \text{ S/cm}$ と大幅に向上する (Figure 3)。PEDOT:PSS を硫酸処理したものの最高の電気伝導度³⁾である $4,380 \text{ S/cm}$ をも凌駕している。
- (2) ドーピング率は処理前の 25.6 mol\% より 39.1 mol\% と大幅に高くなっている。この値は PEDOT 系で報告されている最も高いドーピング率である。

- (3) イオン中和剤である CF_3SO_3^- イオンの大部分が HSO_4^- に置き換わっている。同様の結果は PEDOT:PSS 系でも報告されている。
- (4) 結晶及びラメラのサイズそれぞれ 5.5 nm 及びラメラ 10 nm で、未処理品の 5 nm 及び 9 nm と大差なく、硫酸処理による結晶性の向上は限定的である (Figure 4)。
- (5) 電気伝導度の温度依存性は金属的で、 $T = 0 \text{ K}$ でもゼロとはならず高い電気伝導度を保持している (Figure 3)。導電機構として Sheng が提案している fluctuation induced tunneling 機構が実験結果と良い一致をしているとし、その解析結果から PEDOT:Sulf-NMP の結晶領域での固有の電気伝導度は $88,000 \text{ S/cm}$ 程度と推定している。PEDOT:PSS の電気伝導度は $T = 0 \text{ K}$ でゼロとなり、熱活性型の variable-range-hopping 型の導電機構である。

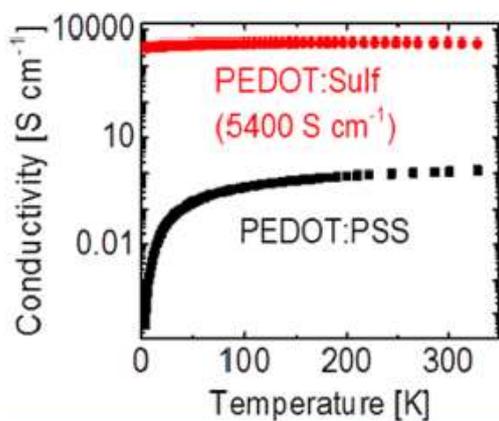


Figure 3 Temperature dependence of electrical conductivities of PEDOT:Sulf-NMP and PEDOT:PSS.

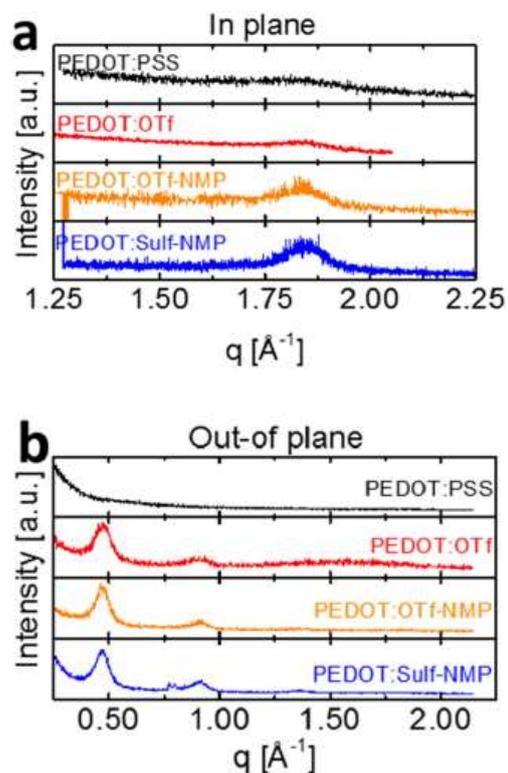


Figure 4. Structural characteristics of the PEDOT materials. (a) In-plane and (b) out-of plane synchrotron GIWAXS diffractograms of PEDOT:PSS,

3. NMP 以外の高沸点有機溶剤の添加効果

NMP 以外の重合速度抑制剤として DMSO や DMF も有効である (Figure 5)。これらの高

沸点有機溶媒はいずれも PEDOT:PSS 系に添加して相分離を促進し、高導電化に有効なものでもある。

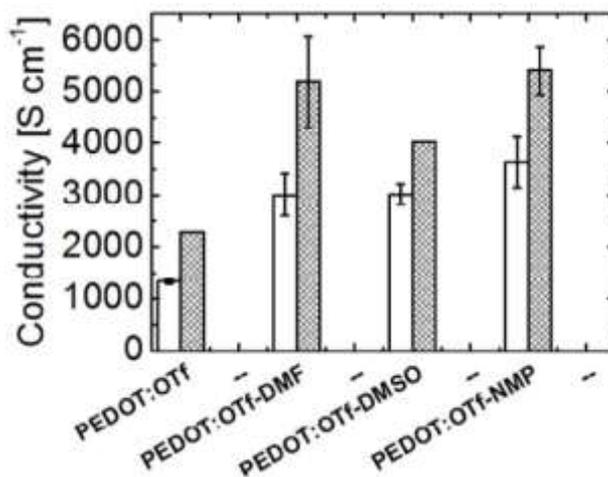


Figure 5. Room temperature conductivity of PEDOT:OTf and its derivatives before acid treatment (empty columns) and after acid treatment (filled columns).

参考文献

- ¹⁾ M. N. Gueye, A. Carella, N. Massonnet, E. Yvenou, S. Brenet, J. F.-Vincent, S. Pouget, F. Rieutord, H. Okuno, A. Benayad, R. Demadrille, and J.-P. Simonato, *Chem. Mater.*, 2016, 28, 3462
- ²⁾ M. V. Fabretto, D. R. Evans, M. Mueller, K. Zuber, P. H.-Talemi, R. D. Short, G. G. Wallace, and P. J. Murphy, *Chem. Mater.*, 2012, 24, 3998
- ³⁾ N. Kim, S. Kee, S. H. Lee, B. H. Lee, Y. H. Kahng, Y.-R. Jo, B.-J. Kim and K. Lee, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 2268