Column10

PEDOT およびアルキル置換体のドープ状態での空気中での安定性

ノンドープ状態の導電性高分子の空気中での安定性については HOMO および LUMO 準位と関連つけられることを Column9 でコメントした。p-型導電性高分子のドープ状態即ち酸化状態での空気中での安定性の指標は何であろうか？本コラムでは PEDOT とアルキル置換した PEDOT 誘導体の空気中での安定性について考えてみる。

ドープされた状態での空気中での安定性は酸化状態の還元されやすさと関係していると考えられる。還元されやすさはレドックス電位と関係しているので、空気中での安定性はレドックス電位と関係づけられる。ポリマーのレドックス電位が高いということは酸化されづらく、酸化状態にあるものは還元されやすい。即ち、ドープ状態のものの空気中での安定性は悪い。一方、レドックス電位が低いことは、酸化されやすく、酸化状態のものは還元されづらい。即ち、空気中での安定性が良いと言える。

Table には PEDOT とアルキル置換された PEDOT 誘導体のそれぞれのレドック電位を一覧で示した[1)]。C_6 以上のアルキル基で置換された PEDOT 誘導体はいずれもそのレドックス電位が PEDOT より高くなっている。このことは、メチル基以上の炭素数を持つアルキル基置換された PEDOT 誘導体はドーピング後の空気中での安定性は PEDOT に劣ることを示している。無置換の PEDOT のレドックス電位は-0.60 eV と比較的低く、酸化されづらいものの、ドープ状態での空気中での安定性は良好であることを示し、実験結果とも合致している。メチル置換 PEDOT 誘導体は空気中での安定性は良好であるが、電気伝導度は 300 S/cm と PEDOT の 600 S/cm には及ばずまた、有機溶媒に対する溶解性は低いと推定される。一方、C_6 以上のアルキル置換 PEDOT 誘導体は有機溶媒への溶解性が良好で電気伝導度も PEDOT より高いものもあるが、空気中での安定性は非常に低下する。

ドープ状態の空気中での安定性、電気伝導度および有機溶媒に対する溶解性 3 点およびモノマーコストなどを総合的に考え無置換の PEDOT が工業的には採用されることになったのではと推定される。

TABLE

Properties of Alkyl-EDOTs (Acetonitrile + 0.1 M Bu_4NClO_4)

PEDOT Derivative	Conductivity[a] (S/cm)	Redox Potential (V)	Absorption Maximum[b] (nm)
PEDOT	650	–0.6	610
PEDOT-CH_3	300	–0.8	590
PEDOT-C_6H_{13}	200	–0.45	650
PEDOT-$C_{10}H_{21}$	550	–0.4	650
PEDOT-$C_{14}H_{29}$	850	–0.35	650

Source: Data from L. Groenendaal, G. Zotti and F. Jonas, 2001, *Synth Met* 118 (1–3):105–109.

[a] Maximum *in situ* conductivity σ (oxidized form).

[b] Neutral form.

＜文献＞

[1] A. Elschner et al., *PEDOT*, CRC Press (2011)

以上

HP のトップへ：http://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/