

前稿の Column41 で PEDOT:PSS(PH1000)への極性有機溶媒添加による電気伝導度の向上にキャリア数の増加が貢献しているとする、一般的に考えられている PEDOT の上限のドーピング率である 33.3 mol%を越えてしまうことに関してのコメントを紹介した。本稿では気相法で作製した PEDOT/Tos (Tosylate)の場合には、電気化学的手法で測定するとドーピング率が 100%を超えること及び、その場合の構造について考察している文献①及び②より高ドーピング PEDOT について考察する。

文献①: R. Rudd et al., *J. Polym. Sci. B*, 2018, 56, 97

文献②: J. Rehmen et al., *ACS Omega* 2019, 4, 21818

(1) PEDOT/Tos の製造と履歴

文献①: 基板に Fe(III)Tos を溶解したブタノール溶液をディップ法で塗布・乾燥し、これに EDOT モノマーガスを接触させて PEDOT/Tos を製造した。酸化剤のブタノール溶液には、乾燥の際の酸化剤の結晶化を防止する目的で PEG/PPG/PEG のトリブロック共重合体を添加している。

文献②: 上記文献①と同じ気相重合法で製造しているが、トリブロック共重合体として PEG/PPG/PEG 以外に PEG/PMDS/PEG を用いている点のみが異なっている。

(2) ドーピング率の測定法

文献①: 電気化学的に NaNO_3 , LiClO_4 , $\text{Na}_2(\text{PhenylPO}_4)$, NaCl , and $\text{Na}(\text{Tos})$ を支持電解質としてレドックス反応を行い、XPSにより酸化反応後の PEDOT のドーピング率を測定した。

文献②: サイクリックボルタンメトリー(CV)法でレドックス反応を行わせ、酸化反応時の電気容量よりドーピング率を計算した。支持電解質には $(n\text{-Bu})_4\text{PF}_6$ を用いている。なお、気相重合直後の Pristine-PEDOT/Tos のドーピング率は XPS により求めた。

(3) 結果

文献①と文献②のドーパントの種類、ドーピング率及び電気伝導度の概要を表にまとめて示した。表の詳細を以下に説明する。

文献①: 電気化学的なレドックス反応に用いる支持電解質のアニオンに応じてドーパントの種類が異なってくるが、Pristine-PEDOT/Tos の Tos^- が 100% 交換していないため、ドーパントに Tos^- が含まれている。ドーピング率及び電気伝導度はドーパントの種類に大きく依存し、 $\text{ClO}_4^- + \text{Tos}^-$ が最も高いドーピング率と電気伝導度を与え、それぞれ 71 mol% 及び 2,750 S/cm である。一方、 $\text{Cl}^- + \text{Tos}^-$ は最もドーピング率が最も低く 36 mol% であるが、電気伝導度は 2,050 S/cm と比較的高い電気伝導度を示す。最も低い電気伝導度を示すドーパントの種類は $\text{PO}_4^- + \text{Tos}^-$ で 750 S/cm であるが、ドーピング率は 43 mol% である。 $\text{PO}_4^- + \text{Tos}^-$ を除き他の 4 種類のドーパントを用いた系では、ドーピング率と電気伝導度は正の相関にある。いずれのドーパント種でも通常考えられているドーピング率の上限 33.3 mol% (3 モノマー当たり 1 分子のドーパント) を上回る値になっている。特に、 $\text{ClO}_4^- + \text{Tos}^-$ では 71 mol% と上限値の 2 倍以上の高ドーピン

グ率を示す。このように高いドーピング率を示す要因として(a)過剰酸化反応によるポリマーの酸化劣化及び(b)残存 PEG/PPG/PEG とのドーパントと相互作用が考えられる。前者については適切な電位範囲での走査で、過剰酸化ではないことを確認している。後者の PEG/PPG/PEG とのドーパントとの相互作用に関しては、文献②でトリブロック共重合体を添加しない場合の方がより高いドーピング率を示すことから、その可能性は無いと考えることが出来る。

文献②: 上段は気相重合で得られた Pristine-PEDOT/Tos のドーピング率及び電気伝導度で、酸化剤溶液に PEG/PPG/PEG あるいは PEG/PDMS/PEG の添加の有無によって値に違いが出ている。トリブロック共重合体を添加しないで合成した場合には、ドーピング率は約 26 mol%で通常のドーピング率の上限の 33.3 mol%を下回っているが、PEG/PPG/PEG または PEG/PDMS/PEG を添加した場合のドーピング率はそれぞれ 48 mol%及び 40 mol%と 33.3 mol%より高い値を示す。これらの 3 つのケースではドーピング率と電気伝導度には正の相関があり、ドーピング率の最も高い PEG/PPG/PEG 添加系では電気伝導度が約 2,000 S/cm と高く、最もドーピング率の低いトリブロック共重合体の無添加系では約 10 S/cm と 2 桁も低くなる。なお、これらの Pristine-PEDOT/Tos のドーピング率は XPS で求めていることに注意する必要がある。

表の下段は気相重合法で得られた Pristine-PEDOT/Tos を CV 法でレドックス反応を行い、その時の酸化反応の電気容量より求めたドーピング率と四端子法で求めた電気伝導度である。CV は、支持電解質に $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ を用い、電位操作範囲は $-1.0\text{ V} \sim 1.0\text{ V}$ (vs. $\text{Ag}^{0/+}$) で過剰酸化反応が起きない領域である。ドーピング率は $\text{PEG/PPG/PEG} < \text{PEG/PDMS/PEG} < \text{無添加}$ の順であるが、電気伝導度はこの順序とは全く逆で、ドーピング率の最も低い PEG/PPG/PEG 添加系が最も高い電気伝導度を示し、文献①及び文献②の Pristine-PEDOT/Tos とは逆の傾向であった。特に、トリブロック共重合体を添加しない系の CV 後のドーピング率は 120 mol% という非常に高い値を示すものの、電気伝導度は 20 S/cm と低く、ドーピング率が 25 mol% と最も低い PEG/PPG/PEG 添加系の電気伝導度 2,000 S/cm の 100 分の 1 である。

(4) MD 及び DFT による構造推定

上記の実験結果から、気相重合法で得られた Pristine-PEDOT/Tos のドーピング率は、従来上限と考えられていた 33.3 mol%を上回り、特に CV 法による電気容量から求めた場合には、ドーピング率が 100 mol%に達する場合もあることが分かった。この実験結果の解釈に文献②では coarse grain molecular dynamics (MD)シミュレーション法及び density functional theory (DFT)計算によりドーピング率と PEDOT/Tos の構造を推定している。MD 及び DFT の詳細は文献②を参照して頂くとして、結論は以下の通りである。

通常の 3 モノマーに対して 1 分子のドーパントがドーピングする場合、ドーパントが $\pi-\pi$ 層間の外に配位することにより、層間の距離を短くしてキャリア移動を容易にしているのに対し、100 mol%のような高ドーピング率の PEDOT/Tos 系では $\pi-\pi$ 層間にインターカレートするためであると結論付けている。インターカレーションが起こっていることのエビデンスとして以下のことをあげている。

(i) インターカレーションすることにより $\pi-\pi$ 層間の距離が広がりキャリアの移動が困難になるので、ドーピング率と電気伝導度の負の相関が説明できる。

(ii) MD シミュレーションで求めたドーピング率の動径分布関数では、ドーピング率が増大するに従い $\pi-\pi$ スタックを示す強度が減少し、逆に層間化合物である π -Tos- π (PEDOT-Tos-PEDOT)が増大する。100 mol%ドーピングで $\pi-\pi$ 層間の強度は完全に消失する。

なお、文献①では MD simulation により、層間化合物を構成するのは平面構造を持った Tos^- や NO_3^- のみで、 ClO_4^- のような正四面体構造のアニオンは層間化合物を形成しないとしている。

(5) あとがき

高ドーピング率の解釈として、PEDOT 主鎖間へのドーパントのインターカレーションであると説明で一応の理解は出来るが、高ドーピング率は気相法重合で製造した PEDOT/Tos 系に限定されるのかまた、CV のような電気化学的レドックス反応に特有なものであるのか等幾つかの疑問は残る。Column41 で触れた PEDOT:PSS 系での高ドーピング率の可能性も含め、PEDOT の導電機構に関してはまだまだ未解明の点が多く、今後の研究に期待したい。

表 ドーピング率と電気伝導度の関係

	ドーパントの種類	ドーピング率 (mol%)	電気伝導度 (S/cm)	備 考
文献①	$\text{ClO}_4^- + \text{Tos}^-$ $\text{NO}_3^- + \text{Tos}^-$ Tos^- $\text{Cl}^- + \text{Tos}^-$ $\text{PO}_4^- + \text{Tos}^-$	36 ~ 71	750~2,750	(1) ドーピング率はXPSの波形解析より求めた。 (2) ドーピング率と電気伝導度はほぼ正の相関がある。
文献②	Tos^-	26~48	10~2,000	(1) 気相法で製造したpristine PEDOT/Tosで、共重合体の添加の有無及び種類そのによりドーピング率及び電気伝導度が異なる。 (2) ドーピング率はXPSの波形解析による。 (3) ドーピング率と電気伝導度は正の相関がある。
	$\text{PF}_6^- + \text{Tos}^-$	20 ~ 120	10 ~ 2,000	(1) ドーピング率はCVによる貯蔵電気容量より求めた。 (2) ドーピング率と電気伝導度はほぼ負の相関がある。

以上

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