

PEDOT は分子間凝集力が非常に強く溶解する溶媒は存在せず、通常のポリマーのように GPC などでの分子量測定は不可能であるが、PEDOT 開発者である Bayer 社の研究者らは MALDI-TOF 質量分析などのいくつかの手法により、重合度は 6~18 程度と推定しているが、詳細なデータは開示されていない(A. Elschner et al., PEDOT CRC Press, 2011)。しかし、分子量は PEDOT の電気的性質に限らず機械的性質など多くの物性に影響を及ぼす数値であり、分子量を推定する方法について既知文献にどのように取り上げられているか考察した。ただし、直接的に分子量を測定することは困難であり、解析手法は相対的な値を求めるものと成らざるを得ない。

(1) マトリックス支援レーザー脱離イオン化法(Matrix Assisted Laser Desorption /Ionization : MALDI-MS)

化学酸化重合法で製造した PEDOT の分子量を MALDI-MS 法で測定した文献は見当たらないが、Zhang ら (Anal. Chem. 2015, 87, 3942) は、SDS を支持電解質とし、電気化学的方法により PEDOT を合成し、その分子量を MALDI-MS で測定している。検出量が最大なものは 3 量体及び 4 量体であり、5 量体以上のオリゴマーは確認できなかった。また、オリゴマーの末端にはカルボニル基が付加しており、このカルボニル基の存在により本来疎水性である PEDOT に親水性を付与していると結論付けている。

(2) 動的光散乱法(Dynamic Light Scattering : DLS)

Xie ら (ACS Appl. Mater. Interfaces 2012, 4, 4131) は、水媒体懸濁液中での PEDOT:PSS の粒径分布を DLS で測定し、平均粒径の大きなものほど分子量が大きいと考え、以下の(4)で考察する電気伝導度の温度依存性から求めた共役系の長さの違いの結果とも合わせ、平均粒径の大きな Clevis PH 1000 は粒径の小さい Clevis P より高分子量であると結論付けている。しかし、水媒体中での PEDOT:PSS の粒径は強力な攪拌などの機械的操作により小さくなること (A. Elschner et al., PEDOT CRC Press, 2011)、および DMSO などの極性有機溶媒の添加によっても小さくなることが知られている(G.-F. Wang et al., Nanoscale Rev. Lett. 2009, 4, 613)。従って、DLS による粒径測定の結果より PEDOT の分子量の大きさを判断するのは適当ではないと考えられる。

(3) スペクトルから求めた共役系の長さより分子量の大きさを推測

ラマンスペクトル又は可視光スペクトルから求めた共役系の相対的な長さから PEDOT の分子量の大小を論じるケースが多いが、共役系の長さで分子量が 1:1 で対応する訳ではないことに注意が必要である。

① ラマンスペクトル:1300-1600 cm^{-1} の $C_{\alpha}=C_{\beta}$ 伸縮

Fan ら (ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 11732)は、1440 cm^{-1} 付近の $C_{\alpha}=C_{\beta}$ 伸縮に基づく共役系の長さより PEDOT の分子量の大小を推定している。

② 可視光スペクトル:HOMO-LUMO 遷移に該当する 583 nm 付近の吸収位置

がある。Fu ら(J. Mater. Chem. C 2020, 8, 17185) は、APS を酸化剤として用いて得られた PEDOT:PSS を ethanediamine でアンドープした中性 PEDOT を用い、583 nm 付近の吸収からバンド

ギャップ(BG)の幅を求めている。BG の幅が小さい程共役系が長いとして分子量の相対的な大きさを推定している。重合条件を変えることにより5種の分子量の異なった PEDOT を合成し、分子量が大きくなるに従いドーピング率は 0.081 から 0.209 へまた、電気伝導度は 7.70×10^{-7} S/cm から 7.22×10^{-4} S/cm に増大するという結果を得ている。

(4) 電気伝導度の温度依存性が Variable Range Hopping (VRH)に該当することから、下式より

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{n+1}} \right]$$

T_0 を求め、 $T_0 = 16/k_B N(E_F) L_{\parallel} L_{\perp}^2$ より基板に対して平行方向及び垂直方向の共役系の長さ L_{\parallel} 及び L_{\perp} を求める方法

(2)で引用した Xia らは、Clevios P と Clevios PH1000 の電気伝導度の温度依存性の結果を VRH 式に適用し、上式より求めた共役系の長さの比較と DLS の結果より、Clevios 1000H の方が Clevios P より共役系が長く分子量が大きいとしている。また、共役系が長く分子量の大きい PH 1000 は P に比較して極性有機溶媒の添加により容易にフィブリル構造をとることが出来るとも考えている。しかし、Oh ら (ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 6954)は、Clevios P でも界面活性剤の Triton X-100 と MeOH で処理することにより約 900 S/cm と高い電気伝導度を持ったフィブリル状 PEDOT:PSS を得ている。従って、フィブリル状のモルフォロジーを形成する PH1000 の方が P より高分子量であるという結論にはならない。

(5) PEDOT を主鎖骨格に持つ溶媒に可溶性 PEDOT 誘導体の分子量から PEDOT の分子量を推定する方法

PEDOT の主鎖にスルホン酸基を持った水溶性の自己ドーブ型ポリマーは G.Zott ら (Macromol. Chem. Phys., 2002, 203, 1958) 及び Yano ら (Sci. Adv. 2019, 5, eaav9492)によって合成され、それぞれ 10 S/cm 及び 1,000 S/cm の電気伝導度を示す。水溶性であるので GPC での分子量測定が可能であり、いずれも平均重合度は約 8 であった。また、後者の 1,000 S/cm と高い電気伝導度を示す水溶性 PEDOT 誘導体は結晶性が 70%以上の高結晶性ポリマーである。

以上をまとめると、PEDOT の分子量は高々 10 程度のオリゴマーであるが、正確な数値は確定出来ない。ラマンスペクトルや可視光スペクトルから得られる共役系の相対的な長さに関する情報から、分子量の大小を議論することは妥当と言える。粒径の大きさやモルフォロジーから分子量を推定するのは適切ではない。

さて、PEDOT の分子量が高々 10 程度として、さらに分子量を上げるによりさらなる高導電化が期待できるのであろうか？ Rolland ら (2018, 2, 045605) は PEDOT:Tos 系について、PEDOT の重合度と移動度の関係を理論的に求めている。重合度が 9 程度までは重合度と共に移動度は指数関数的に上昇するが、それ以上の重合度では移動度の上昇割合は低下し、重合度が 12~15 付近で移動度はほぼ飽和する。Noriega ら (Nat. Mater., 2013, 12, 1038) は導電性高分子の移動度に与える分子量の影響はそれほど大きくなく、分子量の小さい分子鎖の集合体が形成するパラクリスタルとそれらを貫通する高分子量体が存在すれば、高分子量体がハイウェイのような役割を果たして高移動度が達成できるとしている。PEDOT に関してもこの考えが適用できるように思われるが、果たしてパラクリスタルを貫通する高分子量体が存在するのであろうか疑問が残る。

一方、PEDOT は何故高分子量にならないのか？という疑問も湧いてくる。PEDOT は完全な平

面構造とは言えないもの、平面性が非常に強く、分子間凝集力が強い。重合中にオリゴマーの段階でスタック構造を形成し、立体障害により酸化付加反応が阻害される可能性がある。また、(1)で述べたように、オリゴマーの末端にカルボニル基が生成し、付加反応が阻害されると考えることも出来る。

PEDOT に関しては導電機構も含めまだまだ未解決の問題が数多く残されており、研究対象として興味をそそられる物質である。

以上

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