Column63

PEDOT:PSS の化学架橋と電気伝導度

2023 年 9 月 7 日

数ある導電性高分子のでも PEDOT:PSS は電気伝導度が高く、長期安定性に優れているなどの利点を有しており strechable electronics, bioelectronics, electrochemical devices などへの応用が見込める材料であるが、これらの用途には柔軟性を付与する必要がある。その一つの方策として、架橋構造の導入がある。しかし、一般的に架橋構造の形成と電気伝導度は trade-off の関係にある。(glycidyloxypropyl)trimethoxysilane(GOPS)は PEDOPT:PSS の架橋剤として幅広く用いられているが、電気伝導度は GOPS の添加量と共に低下する[1)](図 2)。GOPS はフリーの-PSSH と反応して架橋構造を生成するが、モルフォロジー変化が起き、電気伝導度が低下すると考えられている。なお、ドーピング率の低下は認められない。

この trade-off の関係を打ち破った架橋剤が divinylslfone(DVS)である[2)](図 2)。DVS の添加により架橋構造が形成されるが～700 S/cm と高い電気伝導度は保持される。DVS は用いた EDOT:PSS(PH 1000)の添加剤と推定される ethyleneglycol(EG)のようなアルコール類と反応していると考えられる。即ち、DVS とアルコールと反応によって生成した架橋構造ポリマーと PEDOT:PSS の相互侵入型網目構造(IPN)を持ったブレンド物と推定される。さらに、PEDOT:PSS に積極的に EG を添加して DVS を用いて架橋構造を導入して機械的物性を改良し、ヘルスモニタリングに応用した例も報告されている[3)]。架橋剤として DVS を用いることにより～700 S/cm の架橋 PEDOT:PSS が得られるが、電気化学デバイスなどの電極として使用するにはさらなる高導電化が要求される。

Zheng ら[4)]は polyethyleneglycol(PEG)主鎖の両末端にメタクリレートを付加させた(PEGMA)を架橋剤として用い、光重合により IPN を形成させた後 MeOH 処理することにより,pristinePEDOT:PSS の電気伝導度 0.03 S/cm を 525 S/cm に向上させている。架橋剤として用いた PEGMA はいわゆるスクリーニング効果による高導電化作用も有しており、PEDOT:PSS の結晶性の向上も確認されている。さらにPEGMAの主鎖は柔軟な PEG であり柔軟性付与剤としても機能している。Jiang ら[5)]はこの研究をさらに発展させて図 2 に示す化合物(PR-PEGMA)を合成し、PEDOT:PSS への添加効果を検討している。光重合により IPN を形成した後硫酸で処理することにより架橋構造を有しながら～2700 S/cm と高い電気伝導度え示す。さらに、100%延伸後には～6,000 S/cm という電気伝導度を示した。高導電化の因子として①フリーの PSS の除去、②モルフォロジー変化は元の粒状から繊維状に変化、③結晶性向上が挙げられている。

以上、PEDOT:PSS 自体に架橋構造を導入すると電気伝導度の低下は免れないが、架橋剤と組み合わせた IPN 構造の導入により、高い電気伝導度を保持しかつ高延伸性を有する PEDOT:PSS の製造が可能となる。また、用いる架橋剤の種類によっては電気伝導度をさらに向上させることが可能である。なお、ここで取り上げた文献 1)及び 2)を除いてはタイトルが示すように PEDOT:PSS の高導電化を目的としたものではなく、生体モニタリングなど bioelectronics に関するデバイス構築を

目指した文献であることを申し添えておく。

図 1　GOPS および DVS の化学式

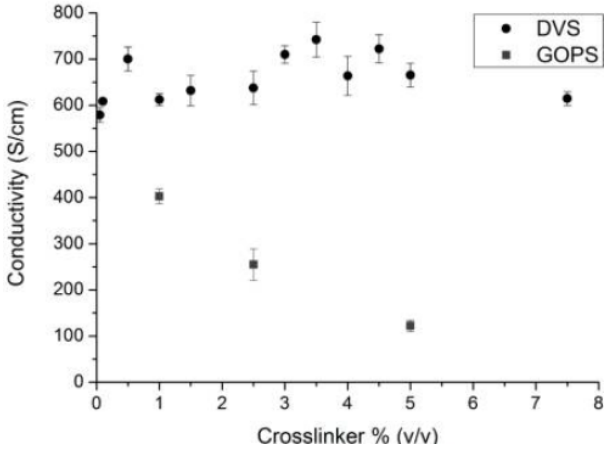

図 2　GOPS 及び DVS の添加量と電気伝導度

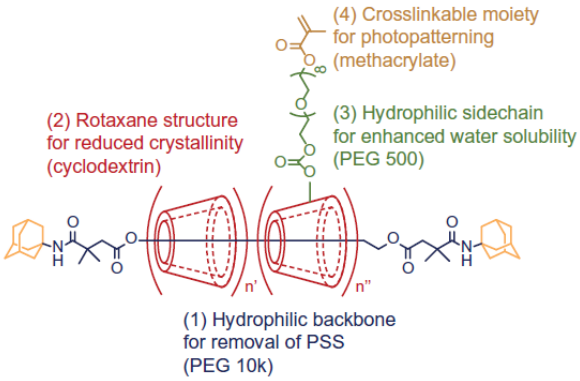

図 3　PR-PEGMA の化学式と各ブロックの役割

文　　献

[1] A. Håkansson et al., Effect of (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane (GOPS) on the electrical properties of PEDOT:PSS films, *J. Polym. Sci. B* 2017, 55, 814
[2] D. mantione et al., Low-Temperature Cross-Linking of PEDOT:PSS Films Using Divinylsulfone, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 18254
[3] I. Agua et al., DVS-Crosslinked PEDOT:PSS Free-Standing and Textile Electrodes toward Wearable Health Monitoring, *Adv. Mater. Technol.* 2018, 3, 1700322
[4] Y.-Q. Zheng et al., Monolithic optical microlithography of high-density elastic circuits., *Science* 2021, 373, 88
[5] Y. Jiang et al., Topological supramolecular network enabled high-conductivity, stretchable organic bioelectronics, *Science* 2022, 375, 1411

以上

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