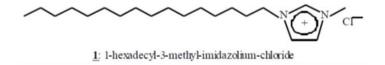
Column7

PEDOT/PSS へのイオン液体の添加効果

イオン液体は高いイオン伝導度、広い安定電位範囲、蒸気圧が実質的にゼロなどの従来の有機溶媒系電解液に比較して種々の利点を有していることから電気化学デバイス用材料として期待を集めている。このイオン液体はまた、導電性高分子との相性も良く、電解酸化重合の電解液として用いると良好な物性を持った膜が得られいまた、導電性高分子を電極とした二次電池20や高分子アクチュエータ30の電解液としても有効でサイクル寿命の向上が報告されている。

さらに、これらの電気化学デバイスばかりでなくイオン液体を PEDOT/PSS の水分散系 に添加して電気伝導度が向上した膜を製作製することができる。水分散系に 1.5 wt%の 1-butyl-3-,ethylimidazolium・BF4を添加した場合、未添加の際の電気伝導度 20 S/cm に対 し 136 S/cm と約 7 倍も高導電化できる4)。この場合膜中のイオン液体量は 62 wt%の高濃度 になっている(図1)。イオン液体の伝導度は高々10°2 S/cm であるから、イオン液体添加に よる高導電化には主に電子伝導が寄与していると考えられる。PEDOT/PSS へのイオン液 体の添加効果はこれだけではなく最近では、1-ethyl-3-methylimidazolium・BF4の添加に より電気伝導度が 2,084 S/cm と大幅に向上することが報告され、FOM が 239 と非常に高 い値を示すことから透明導電膜への応用が提案されている5 (図 2)。なお、透明導電膜の性 能指数(FOM;Figure of Merits)は直流電気伝導度と光学電気伝導度の比で表現され的、透 明導電膜として実用的なレベルである透過率 90%以上で表面抵抗 100Ω/□以下の場合に FOM は 35 である。高導電化の機構に関しては SEM 観察により検討が加えられ、イオン 液体の添加により金属的電気伝導度を示す PEDOT リッチな相と絶縁体である PSS 相の分 離が促進され、PEDOTリッチな相が繋がって導電パスが形成されやすくなるためと結論さ れている。しかし、何故イオン液体の添加により PEDOT リッチ相と PSS 相の分離が促進 されるのかについて明確な結論は得られていない。

イオン液体はカチオン成分のイミダゾリウム基などの置換基を工夫することにより室温 で液体状態を保持している溶融塩で、長鎖アルキル基を持った(1)と比較的短いアルキル基 を持つ(2)がある。





2: 1-butyl-3-methyl-imidazolium-tetrafluoroborate

化学構造が(1)のイオン液体は自己組織化によりミセル構造や液晶相を形成するが、短いアルキル基を持った(2)は低粘度で高いイオン伝導性を示すという特徴を持つが自己組織化作用はないが、PEDOT/PSS の高導電化に用いられるイオン液体は(2)の構造を持つものに限定されている。構造(2)のイオン液体と PEDOT/PSS との間に何らかの相互作用が働く考えることができるが、この相互作用を考えるにあたって、ゾルーゲル反応によるメソポーラスシリカ合成時に構造(2)のイオン液体がソフトテンプレートとして作用する現象が参考になる。イオン液体は図 3 に示すような水素結合を持った一種の超分子構造をとると考えられている7。

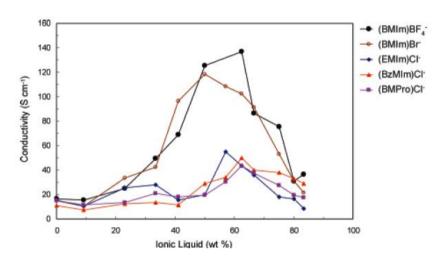


図1 イオン液体の添加が PEDOT/PSS の電気伝導度に及ぼす影響

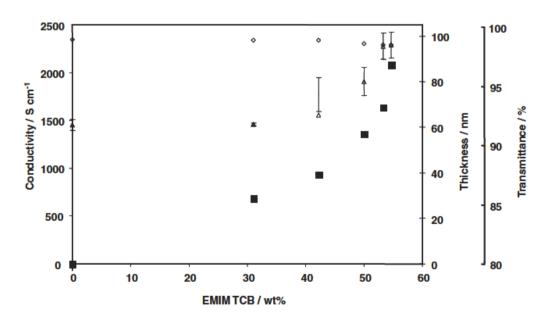


図2 EMIM TCB の添加が PEDOT/PSS の表面抵抗、膜厚および光透過率に及ぼす影響

シリカのシラノール基とイオ液体が水素結合を持ち一方、イミダゾリウムは 2 分子毎 π $-\pi$ スタック構造をとり、ブチル基は疎水相互作用により規則的に配列をする。この超分子構造を PEDOT/PSS に直接当てはめることはできないかも知れないが、PEDOT/PSS のフリーの PSS とイオン液体が水素結合をして同様な規則性を持ち、そのことが絶縁相を形成しているフリーの PSS を凝集させ PEDOT リッチ相との分離を促進しているという推定も可能である。

イオン液体の添加作用についての他の推定としては高分子電解質である PSS と界面活性 剤から形成されるラメラ構造の可能性もある。例えば、poly[2-(acrylamido)-2-methyl-1 -propane-sulfonate]と dimethyldihexadecyl ammomium からは図 4 のラメラ構造が形成 される8。

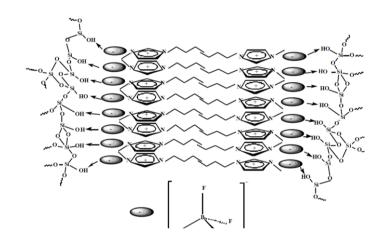


図3 化学構造(2)のイオン液体とシリカとの相互作用により生成する構造

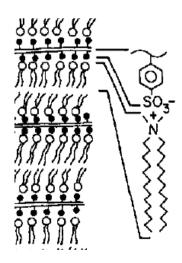


図4 PSS と界面活性剤から形成されるラメラ構造

<文献>

- 1) 渕上等、化学と工業、2004, 57, 605
- ²⁾ W. Lu et al., *Science*, 2002, *297*, 983
- ³⁾ J. Ding et al., *Chem. Mater.*, 2003, *15*, 2392
- 4) M. Döbbelin et al., Chem. Mater., 2007, 19, 2147
- ⁵⁾ C. Badre et al., Adv. Funct. Mater., 2012, 22, 2723
- 6) M. Vosgueritchian et al., Adv. Funct. Mater., 2012, 22, 421
- 7) Y. Zhou et al., Nano Lett., 2004, 4, 477
- 8) C. K. Ober et al., Adv. Mater., 1997, 9, 17

以上

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