

まえがき

p-型導電性高分子に関しては各種のドーピング手法を用いることにより安定性を向上させた高導電ポリマーの開発が進んでいる。一方、n-型導電性高分子に関してはドーピング手法が限定されていることもあり p-型に比較して開発が遅れている。Kuang ら¹⁾はグリコール型の側鎖を導入してドーパントを取り込みやすくしたポリマーにカチオン交換ドーピングを行うことにより安定性が改良された高導電な n-型導電性高分子の開発に成功しているため、ここで紹介する。

結果と考察

1. 導電性高分子の種類とカチオン交換ドーピングに用いたイオン液体

Fig.1 に示した 2 種類の π 共役系高分子を用いた。いずれも側鎖にエチレングリコールオリゴマーを導入して溶媒可溶性とドーパントとの相溶性を高めている。酸化剤としては通常用いられる tetrakis- (dimethylamino)ethylene (TDAE)を用い、カチオン交換ドーピング用のイオン液体として Fig.1 に示したものをを用いている。

2. TDAE の気相ドーピングとカチオン交換ドーピング

スピコート法で作製したフィルムに TDAE を気相でドーピングし次いで、カチオン交換ドーピングを行った。カチオン交換ドーピング後は残存イオンを除去する後処理を行った。

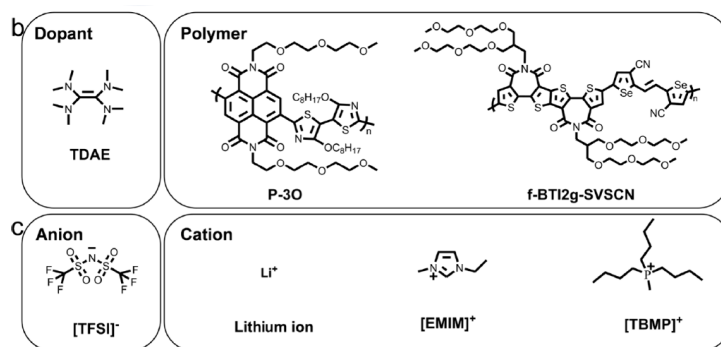


Fig. 1. The chemical structures of (b) dopant TDAE, polymer P-3O, and f-BTI2g-SVSCN, and (c) selected anion and cations used for cation exchange (dissolved in ACN).

3. カチオン交換ドーピングの確認

- ① Fig.2 の挿入図に示すように P-3O のラマンスペクトルの I_{1305}/I_{1326} 比はドーピング電位と共に増加することからドーピング率と相関がある。 I_{1305}/I_{1326} 比は Pristine < TDAE < Li⁺ < EMIM⁺ < TBP⁺ の順に増加し、TBP⁺が最も高いドーピング率を示す (Fig.2)。
- ② TDAE を気相ドーピングした P-3O フィルムの FT-IR は 1622 cm⁻¹ 付近に特性吸収を持つが、カチオン交換したものはいずれもこの特性吸収が消失し、カチオン交換がほぼ 100%進行していることを示している。
- ③ f-BTI2g-SVSCN のカチオン交換効率は低く、特に TBMP⁺に対しては顕著である。f-BTI2g-SVSCN の結晶性がより高くかつ、側鎖がバルキーなため嵩高い TBMP⁺の侵入が阻害されるため考えられる。

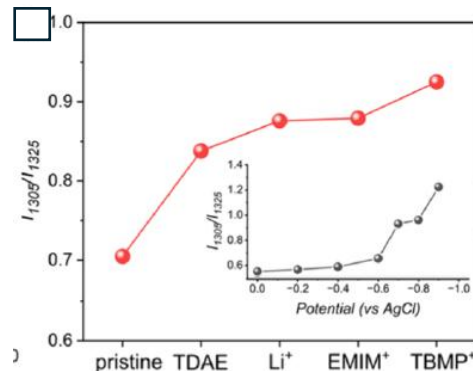


Fig. 2. variation of Raman peak ratio I1305/I1325 (the inset figure is the relative intensity change of I1305/I1325 with the increasing doping potential versus AgCl),

4. カチオン交換ドーピング後のポリマーの電気伝導度

- ① P-3O に対するカチオン交換後の電気伝導度は Li^+ , EMIM^+ 及び TBMP^+ のそれぞれのカチオンに対して 2.2, 5.6 及び 7.9 S/cm で、TDAE の気相ドーピングの電気伝導度の 0.5 S/cm を上回っている (Fig. 3a)。カチオン交換した TBMP^+ の電気伝導度の向上はキャリア数と移動度の向上及び低いエネルギーバリアーのためである (Fig. 3 b, c)。因みに、カチオン交換 TBMP^+ の移動度は $4.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ と他のカチオン Li^+ (2.4×10^{-2}) 及び EMIM^+ (3.7×10^{-2}) の値を上回っている。
- ② f-BTI2g-SVSCN に対するカチオン交換後の電気伝導度は Li^+ , EMIM^+ 及び TBMP^+ のそれぞれに対して 24.0, 25.9 及び 7.0 S/cm で P-3O の場合と同様に TDAE の気相ドーピングの電気伝導度の 0.5 S/cm を上回っている。特に、 EMIM^+ の場合に 25.9 S/cm と最も高い電気伝導度を示す。

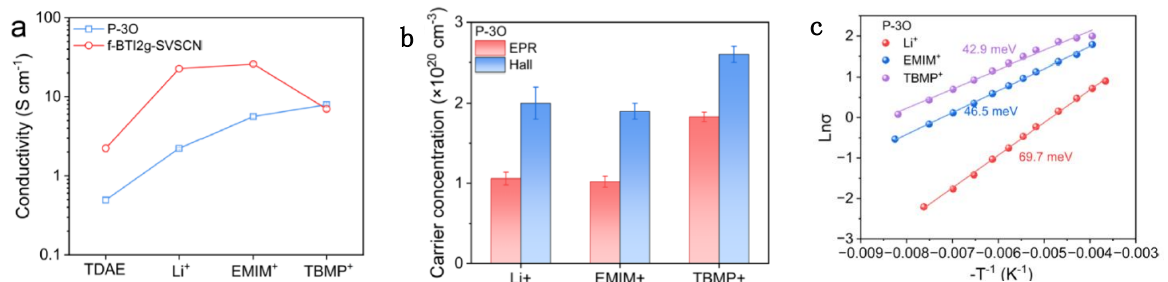


Fig. 3. (a) Four-probe electrical conductivity, (b) calculated carrier concentration, which were detected by EPR and FastHall, and (c) temperature-dependent electrical conductivity of Li^+ , EMIM^+ , and TBMP^+ exchanged P-3O films.

5. カチオン交換ドーピング後のポリマーの安定性

多くの n-型導電性高分子は電気伝導度の安定性に問題があった。TDAE ドープ P-3O の電気伝導度は不活性雰囲気でも急激に低下するが、カチオン交換後にはいずれのカチオンであっても電気伝導度の低下は大幅に抑制される (Fig. 4a)。また、いずれのカチオンでも不活性雰囲気中では 20 時間後の光学スペクトルに変化は認められなかった。一方、f-BTI2g-SVSCN ポリマーのカチオン交換後の安定性は P-3O に認められたような顕著な向上は認められず、カチオン交換効率の低いことがその要因と考えられる (Fig. 4e)。

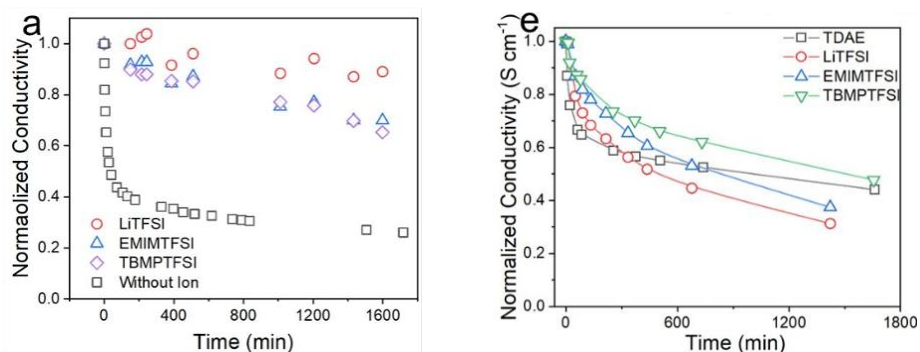


Fig. 4. (a) The change of electrical conductivity of TDAE doped and cation-exchange doped P-3O with different standing time in an inert atmosphere. (e) The change of electrical conductivity of TDAE doped and cation-exchange doped f-BTI2g-SVSCN.

6. カチオン交換ドーピングによるポリマーの構造変化

① P-3O ポリマーのカチオン交換後の π - π 層間距離は Li^+ 、EMIM $^+$ 及びTBMP $^+$ のそれぞれに対して4.44 to 4.49 及び4.54 Åであった。一方、f-BTI2g-SVSCN ポリマーに対しては π - π 層間距離は Li^+ 、EMIM $^+$ 及びTBMP $^+$ のそれぞれに対して3.72、3.70 及び3.68 Åとほぼ同一の値を示す。

② Column81 で紹介した Sirringhaus らの p-型ポリマーに対するアニオン交換ドーピングに関する報告で、アニオン交換後のポリマーの電気伝導度はポリマーのパラクリスタリニティー(g)と負の相関があることを紹介した。即ちアニオン交換後の結晶構造の乱れが大きいとポリマーの電気伝導度は低下する。一方、本研究では Fig.5b に示すように、P-3O 及び f-BTI2g-SVSCN のカチオン交換後の電気伝導度と g との間には明確な相関が認められない。このことは本研究に用いたグリコール(glycolated)側鎖を持った n-型ポリマーに対しては、電気物性の変化が主に π - π 層間の乱れに依存するという考えが当てはまらない可能性がある。

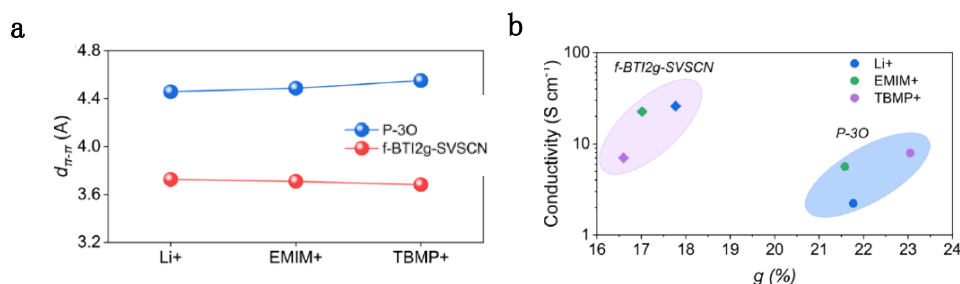


Fig. 5. (a) lamellar packing space of Li^+ , EMIM $^+$, and TBMP $^+$ exchanged P-3O and f-BTI2g-SVSCN. (b) Relationship between electrical conductivity and paracrystallinity.

文 献

¹⁾ Y. Kuang et al., Cation-Exchange Doping of n-Type Conjugated Polymers Entailing Glycolated Side Chains, *Macromolecules* 2025, **58**, 11378

以上

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