

Yamashita ら¹⁾は、ノドープ状態の PBTTT フィルムを酸化剤(F4TCNQ)/イオン液体からなる溶液に浸漬することによりイオン液体のアニオンが付加したドーブ状態の高導電PBTTTを作製することに成功し、この反応を”アニオン交換ドーピング”と呼んでいる(図 1)。従来の p-型ドーピング法では高ドーピング率を達成するためにはアクセプター(ドーパント)の電子親和力が CP のイオン化ポテンシャルと同等或いはそれ以上である必要があった。しかし、電子親和力を高めると化学的安定性が低下しがちであり、利用できるドーパント種が限定されていた。アニオン交換ドーピングはこの欠点を解消した方法で、アクセプターの役割をする酸化剤とイオン中和剤とを切り離したことである。このことにより、アニオン種を持ったイオン中和剤の選択範囲が大幅に広がった。また、アニオン交換ドーピングにより高ドーピング率かつ高導電であるばかりでなく、熱安定性も改良された高導電 CP を得ることが出来る。以下にその具体例を示す。

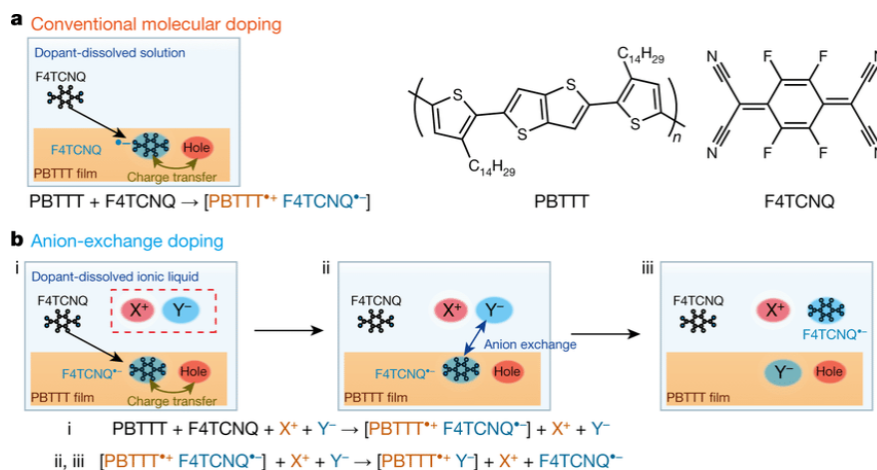


図 1 従来の化学ドーピング(a)とアニオン交換ドーピング(b)のメカニズムの違い

CPとしてノドープの PBTTT を使い、スピンコート法で得られたフィルムを F4TCNQ をイオン液体に溶解した溶液に浸漬し、その後フィルムを乾燥して高ドーピング率で高導電性の PBTTT を得る。用いたイオン液体($\text{X}^+ \text{Y}^-$)は X^+ が 8 種類、 Y^- が 6 種類であり、アニオン交換が最も高効率で起こるのは嵩高さが小さなカチオンと大きなアニオンとの組み合わせである Li-TFSI であった(図 2)。交換効率にはイオン液体のイオンのサイズと形が重要な役割を果たしており、半経験的な Hard and Soft Acid and Base (HSAB)則とも良く合致している。なお、PBTTT フィルムをイオン液体に浸漬してもドーピングは起こらない。

イオン液体として Li-TFSI 及び EMIM-TFSI を用いてアニオン交換して得られる高導電 PBTTT の電気伝導度はそれぞれ 620 S/cm 及び 440 S/cm であり、F4TCNQ のみで得られるドーブ

PBTTT のそれぞれ 2.4 倍および 1.7 倍であった。また、キャリア密度及び移動度はそれぞれ $1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 及び $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高い値を示す。

一方、Jacobs ら²⁾は同じ PBTTT を FeCl_3 (酸化剤) / イオン液体 (BMP-TFSI) で処理した場合のアニオン交換ドーピングについて詳細な検討を行い、アニオン交換効率が 99% 以上で電気伝導度が 1000 S/cm 以上の高導電 PBTTT を得ている。キャリア密度は $5.8 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ で、PBTTT モノマー 1.5 分子当たり 1 個のキャリアが生成していることになる。なお、酸化剤はポリマーを酸化するに十分な酸化力を有する反面、ポリマーのマイクロ構造を破壊しないこと及び電荷移動の形成によるトラッピングを抑制するに十分な嵩高さをもっていることが必要であるとしている。

高導電化が達成できた要因の一つは溶媒にアセトニトリル (AN) を用いていることである。イオン交換を効率よく進めるためにはイオン液体の濃度を高くする必要があり、高い誘電定数を有する AN は高濃度溶液を作製するのに好適である。また、AN は電解質の会合を抑制して FeCl_3 のドーピング能力を飛躍的に高めている。一方、TFSI アニオンがイオン交換ドーピングに適しているのは①疎水性であること、②強い酸化状態でも安定である及び③ほとんどのカチオンと弱い相互作用を持つといった特性を有しているためである。

Jacobs ら³⁾はさらにこのドーピング法の検討を進め、4 種類の CP と 6 種類のイオン中和剤の組み合わせ (図 2) について検討し、電気伝導度は paracrystalline disorder に強く依存する一方、イオンの大きさとの相関は低いことを見出している。このことは伝導がイオン中和剤とのクーロン相互作用によるトラップによって規制されるという従来の考え方とは異なり、高導電化には構造の規則の最大化が必須であると結論付けている。

Huang ら⁴⁾は加熱ラビング処理して二色比が 15 以上の高度に延伸配向した PBTTT を用い、 FeCl_3 /BMP-TFSI によるアニオン交換ドーピング法により電気伝導度が 4345 S/cm の高導電 PBTTT を得ている。

まとめ

PEDOT:PSS の合成行程中に酸化剤のドーパントが PSS-とアニオン交換しているのもここで言うアニオン交換ドーピングに相当すると思われるが、ここで紹介したアニオン交換ドーピングはノンドーパの CP を酸化剤/イオン液体で処理して高ドーピング率な高導電 CP を製造することに特長がある。この手法の PBTTT 以外の CP への適用や高ドーパ CP の環境安定性及び耐久性など今後の検討課題は多いもの、CP のさらなる高導電化への新しいアプローチ法であることは間違いなく、今後の展開に期待したい。

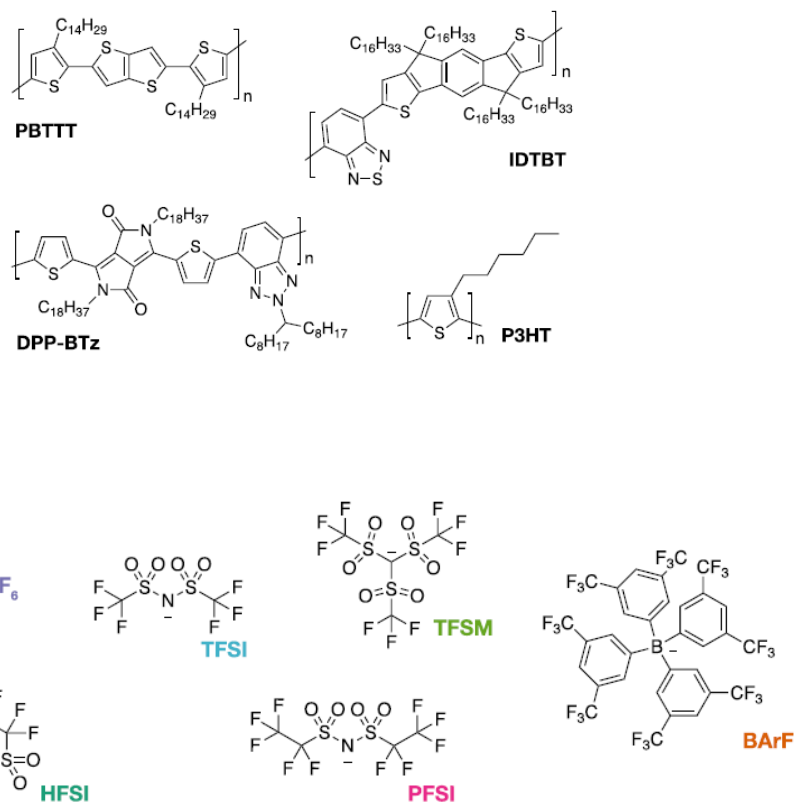


図 2 Jacobs³⁾らが用いた CP 及びアニオンの種類

文 献

- ¹⁾ Y. Yamashita et al., *Nature* 2019, 572, 634
- ²⁾ I. E. Jacobs et al., *Adv. Mater.*, 2022, 34, 2102988
- ³⁾ I. E. Jacobs et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144, 3005
- ⁴⁾ Y. Huang et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2021, 119, 111903

以上

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