

はじめに

導電性高分子(π 共役系高分子)のドーピング方法は大きく分けて化学ドーピング、電気化学ドーピング及び気相ドーピングがあるが、いずれの方法であっても目的とした機能を持った導電性高分子の作製にはドーピングの効率を高めることが要求される。しかし、一般的にドーパント自身の凝集によって導電パスが制限されたりまた、電荷移動によるキャリアのトラップによりドーピング効率は低下しがちである。また、高導電化にはキャリア数を増やすためにドーパント濃度を高める必要があるが、大量のドーパントの導入はポリマーのナノ構造を破壊して結晶性を低下させる。その結果、移動度が低下するため高導電化を達成できない。これらの問題点を解消する手段の一つとして、1分子のドーパントから2つのキャリアが発生するダブルドーピング法が注目されている。従来から2量体などを用いて多電子受容体ドーパントは知られているが、これらの方法ではドーパントが非常に嵩高くなり、ポリマーのナノ構造の破壊などにより電気伝導度の高い導電性高分子を得ることは難しかった¹⁾。

Kiefer ら²⁾ドーパントと π 共役系高分子それぞれの種類を適切に選択することにより、1分子のドーパントが π 共役系高分子から2電子を引き抜く p-型ダブルドーピングに成功した。本コラムではこの Kiefer らのダブルドーピングの研究を中心に最近の動向を紹介する。

(1) p-型のダブルドーピングが起こる条件

π 共役系ポリマーのイオン化エネルギー(IE^0)とドーパントの電子親和力(EA^0)の間に $EA^0 > IE^0$ の関係が成立すれば、ポリマーの電子がドーパントにより引き抜かれ、ポリマー側にはポーラロンが生成し、ドーパントはアニオンとなる。これが通常のドーピングであるがさらに、生成したドーパントアニオンの電子親和力(EA^-)と IE^0 の間にやはり $EA^- > IE^0$ の関係が成立すれば、ポリマーからさらに電子が引き抜かれダブルドーピングが起こり、ドーパントアニオンはジアニオンとなる。

(2) π 共役系高分子として p(g42T-TT)(構造式は Fig.1 を参照)を選択した理由

前記したようにダブルドーピングにはポリマーの IE^0 が出来るだけ小さいものが好ましく、bithiophene-thienothiophene 共重合体は 5eV より比較的小さい IE^0 を示す。また、オリゴエチレングリコールを側鎖に付けることにより有機溶媒への溶解性が向上すると同時に、チオフェン環に直結した酸素原子の電子供与性により IE^0 がさらに低下する。また、この側鎖は分子性ドーパントとの相溶性が特に良好であり、ポリマー中での拡散が容易になると同時に、熱安定性も向上する。Dong ら³⁾はチオフェン環に直結した酸素原子を介してオリゴエチレングリコールを側鎖に付けることにより、ポリマーの熱安定性が向上することを報告している。

(3) ドーパントとして F4TCNQ を選択した理由

F4TCNQは電子受容性が非常に高く、 π 共役系ポリマーへのドーパントとしてもっとも使用されているものの一つである。F4TCNQのジアニオンの電荷移動錯体も実際に報告されており、ダブルドーピングに適したドーパントと考えられる。

(4) 実験結果と考察

比較として π 共役系ポリマーとして P(a2T-TT)及 pBTTT を、ドーパントして F6TECQ 及び F2TCNQ を用いた。それぞれの化学式、イオン化エネルギー及び電子親和力は Fig.1 に示した。なお、ダブルドーピングが起こっていることは UV-vis 及び FTIR などのスペクトル解析により行っている。ドーパントアニオンの電子親和力(EA^-)が π 共役系ポリマーのイオン化エネルギー(IE^0)より小さい組み合わせではダブルドーピングが起こりドーパントのジアニオンが生成する。一方、 $EA^- < IE^0$ の組み合わせでは p(a2T-TT)/F6TCNQ の組み合わせを除いてダブルドーピングは起こらない。p(a2T-TT)/F6TCNQ 系では $EA^- < IE^0$ にも拘わらずダブルドーピングが起る理由として、ポリマーの誘電率や電荷移動などの他の因子が影響するためと推定している。

F4TCNQの添加量と電気伝導度の関係を Fig.2 に示した。ドーパント量が 40 mol%まではドーピング量の増加と共に電気伝導度は向上し、40mol%では 100 S/cm と高い電気伝導度を示す。この値は気相ドーピング法で得られるものと同程度である。なお、50 mol%で電気伝導度が低下するのはポリマーのナノ構造の一部が破壊されたためとしている。

Fig.3 には p(g42T-TT)へのF4TCNQのドーピング量と F4TCNQ のジアニオン、アニオンおよび中性のそれぞれの生成量の関係を示した。F4TCNQ の 10 mol%のドーピングでは 90%以上がジアニオンとして存在し、その絶対量は F4TCNQ のドーピング量が増加してもほぼ一定である。一方、アニオンおよび中性の F4TCNQ の絶対量はドーピング量と共に増加する。ジアニオンの絶対量がドーピング量に無関係であることは、10mol%以上ではジアニオンが生成する空間が十分確保されないことがその原因と考えられる。10mol%ドーピングでは 5 モノマーユニット当たり1個の正電荷生成し、30mol%では 3 モノマーユニット当たり1個の正電荷が生成していることになる。なお、Fig.3 の右縦軸にゼーベック係数であるが、ドーパント量の増加と共に係数が減少しており、キャリア数がドーパント量と共に増加していることを示している。また、同図にはドーパントとして一価のアニオンである $Li^+F4TCNQ^-$ のドーピング量と電気伝導度及びゼーベック係数との相関も示した。中性の F4TCNQ を用いた場合と同様な傾向を示す。 $Li^+F4TCNQ^-$ を 10mol%添加した場合にはジアニオンの生成割合は 98%であった。

UV-vis スペクトル解析よりキャリア密度は $2-4 \times 10^{20}/cm^3$ で移動度は 10mol%ドーピングで $0.06 cm^2/V \cdot s$ 、40mol%では $2 cm^2/V \cdot s$ と推定している。高ドーピング量になるほど移動度が向上しているのはドーピングにより $\pi-\pi$ 層間距離が短くなっていることによる。

(5) ドーピング後のドーパント(F4TCNQ)の存在位置

GIWAX, DFT 及び FTIR よりドーパントは結晶領域及び非晶領域のいずれでも側鎖間に存在し、ドナーとアクセプター間の距離は約 6.5 Å と長く、電荷の分離が非常に高い効率で起こっているこ

と分かる。また、ドーピング前のナノ構造はドーピング後も維持されており、ドーパントの挿入による構造破壊も起こらないことから高い電気伝導度を示す理由である。なお、Fig.4 に示したものはDFT の計算に用いたモデルである。

あとがき

ダブルドーピングに関しては同じグループが π 共役系ポリマーP(g₄2T-T)とドーパント Mo(tfd-COCF₃)₃ なる系でも起こることを報告している⁴⁾。用いたポリマーの $IE^0 = 4.7\text{eV}$ と小さく一方、ドーパントの $EA^0 = 5.5\text{eV}$ でかつ $EA^- = 4.9\text{eV}$ であり、 $IE^0 < EA^0$, EA^- が成立し、ダブルドーピングの条件を満たしている。今後はダブルドーピングを起こす π 共役系ポリマーとドーパントの組み合わせが多数報告されるものと考えられる。ダブルドーピングにより高ドーピング率、高効率及び高移動度の3条件を満足する系の開発により導電性高分子のさらなる高導電化が可能となる。また、二次電池のエネルギー密度の向上など電気化学デバイスの高機能化にも貢献することが期待できる。

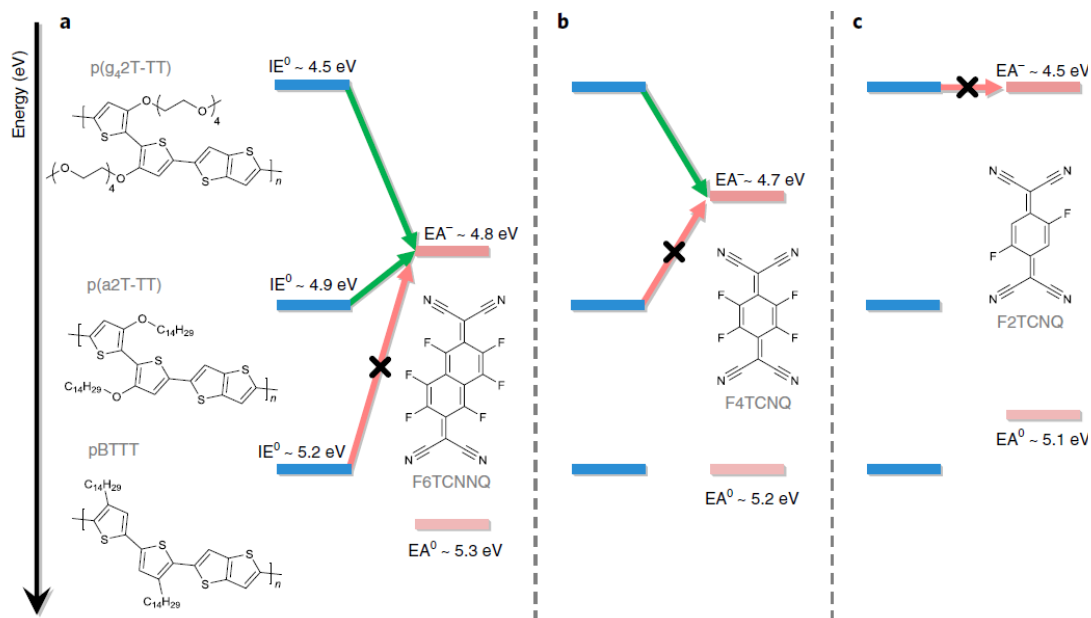


Fig.1 Energy diagram summarizing the formation of dopant dianions. a–c, Doping of p(g₄2T-TT), p(a₂T-TT) and pBTTT with F₆TCNNQ (a), F₄TCNQ (b) and F₂TCNQ (c); IE^0 of the polymers as well as EA^0 and EA^- of the dopants were measured with cyclic voltammetry. Green (red) arrows indicate where electron transfer from the polymer to the dopant anion is observed (absent).

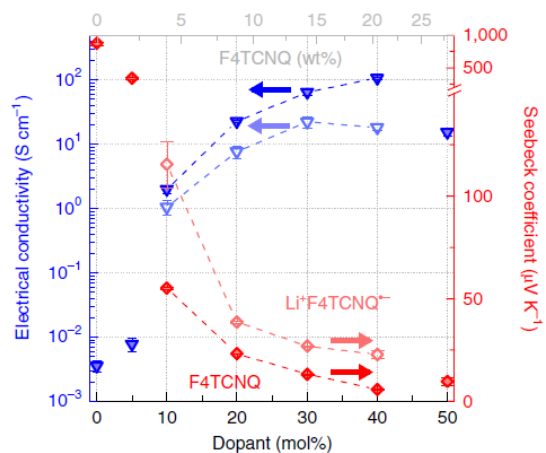


Fig.2 Electrical conductivity and Seebeck coefficient of p(g42T-TT) doped with various amounts of F4TCNQ and $\text{Li}^+\text{F4TCNQ}^-$.

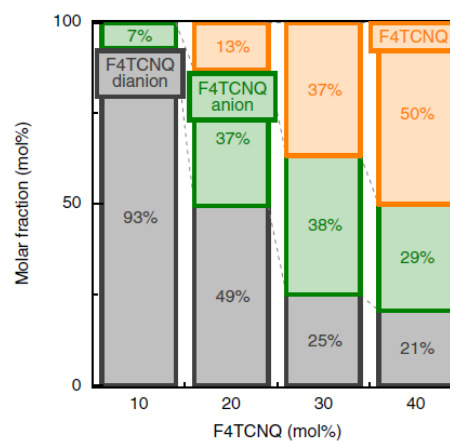


Fig.3 Amount of neutral, anionic and dianionic F4TCNQ in doped p(g42T-TT) films. The corresponding molar fractions of neutral F4TCNQ, anion and dianion.

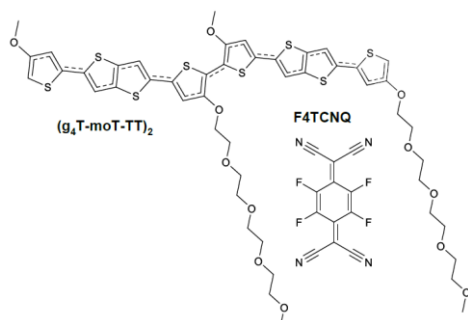


Fig.4 Structure of (g4T-moT-TT)₂ dimer used for DFT calculation and F4TCNQ.

文 献

- ¹⁾ G. Krauss et al., *Macromol. Rapid Commun.*, 2021, 42, 2100443
- ²⁾ D. Kiefer et al., *Nature Mater.* 2019, 18, 149
- ³⁾ B. X. Dong et al., *Chem. Mater.* 2021, 33, 741
- ⁴⁾ E. Jarsvall et al., *Chem. Mater.* 2022, 34, 5673

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