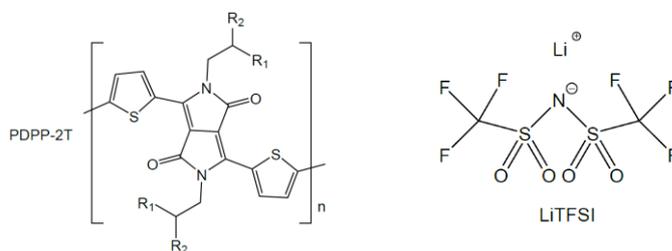


アニオン交換ドーピング(Anion Exchange Doping : AED)については Column50 で紹介したが、その機構については Soft-Hard 則あるいは濃度差などが考えられるが、Murrey ら (*J. Phys. Chem. Lett.* 2021, 12, 1284) は同じドーパントを用いても導電性高分子のイオン化エネルギー (IE)の違いによって AED の効率が大きく異なることを報告している。そのメカニズムを等温平衡モデル (Isothermal Equilibrium Model) を用い説明している。以下にその要旨を紹介する。

IE の異なる導電性高分子として P3HT 及び poly[3-(2,2-bithien-5-yl)-2,5-bis(2-hexyldecyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione-6,5-diyl] (PDPP-2T) の 2 種類を用い、ドーパントとしては FeCl_3 をまた、AED の試薬として LiTFSI を用い FeCl_3^- と TFSI $^-$ とのアニオン交換反応を検討した。



等温平衡モデルとして式(1)及び(2)を考え、Table 1 に示す結果を得ている。 K_I 及び K_{II} はそれぞれ式(1)および式(2)の平衡定数で、 ΔG_I° 及び ΔG_{II}° は対応した自由エネルギーの変化分である。また、AED 前後のドーピングレベル及び電気伝導度の結果を Table2 に示した。

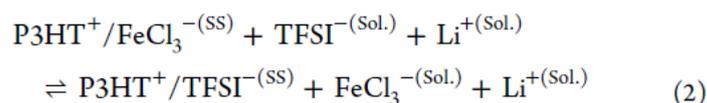
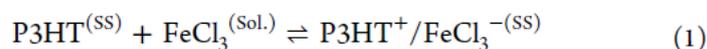


Table 1 IE, K and ΔG of P3HT and PDPP-2T

	IE(eV)	K_I (/M)	K_{II} (/M)	ΔG_I° (eV)	ΔG_{II}° (eV)
P3HT	5.0	971	0.2	-0.177	0.04
PDPP-2T	5.4	9.41	2.92	-0.058	-0.028

	Saturated Doping Level (%)	σ max (S/cm).	Max. Hole Density (Holes/cm ³)	Remarks
P3HT	AED : 63 % \rightarrow 79 % (50% TFSI ⁻ , 50 % FeCl ₃)	AED : 140 \rightarrow 80	8.5×10^{20}	AED is nonspontaneous
PDDP-2T	AED : 4.3 % \rightarrow ~100% (> 90 % TFSI ⁻)	AED : $< 10^{-3}$ \rightarrow 10.7	8.2×10^{20}	AED is spontaneous

(1) Table 1 の $\Delta G_{\text{H}}^{\circ}$ に着目すると P3HT の場合は 0.04 eV と正であるが、PDDP-2T に対しては -0.028 eV とマイナスであることより、P3HT に対する AED は非自発的であるのに対して、PDDP-2T に対しては自発的な AED であることが分かる。

(2) 上記の結果は AED 前後のドーピングレベル及び電気伝導度にも反映されている (Table 2)。ドーピングレベルに関しては、P3HT に対しては AED により向上しているものの、AED 後のドーパント種は TFSI⁻ と FeCl₃ がそれぞれ 50 % である。一方、PDDP-2T の場合には AED により 4.3 % から 100 % と大きく向上しかつ、ドーパント種も 90% 以上が TFSI⁻ になる。電気伝導度については P3HT の AED 前後ではほぼ変化がないが、PDDP-2T では AED により 5 桁以上向上する。

以上の結果より、AED はドーピング効率を大幅に向上させる有力な手段であることが分かる。

以上

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