

有機半導体(OSCs:導電性高分子)にまた新しいドーピング法が開発された。Jin ら<sup>1)</sup>はアクリジニウム誘導体(光触媒)/有機塩(イオン中和剤:筆者注)/酸素(弱い酸化剤)の存在下で 455 nm の光を照射することにより導電性高分子のドーピングが触媒的に起こることを見出した。従来知られている化学的あるいは電気化学的ドーピング方法とは全く異なる方法であり、用いる導電性高分子の種類によっては 3,000 S/cm という高い電気伝導度を示す。以下にこの報文の概略を記す。なお、報文中で用いられる化合物の化学式を Fig.1 に示した。

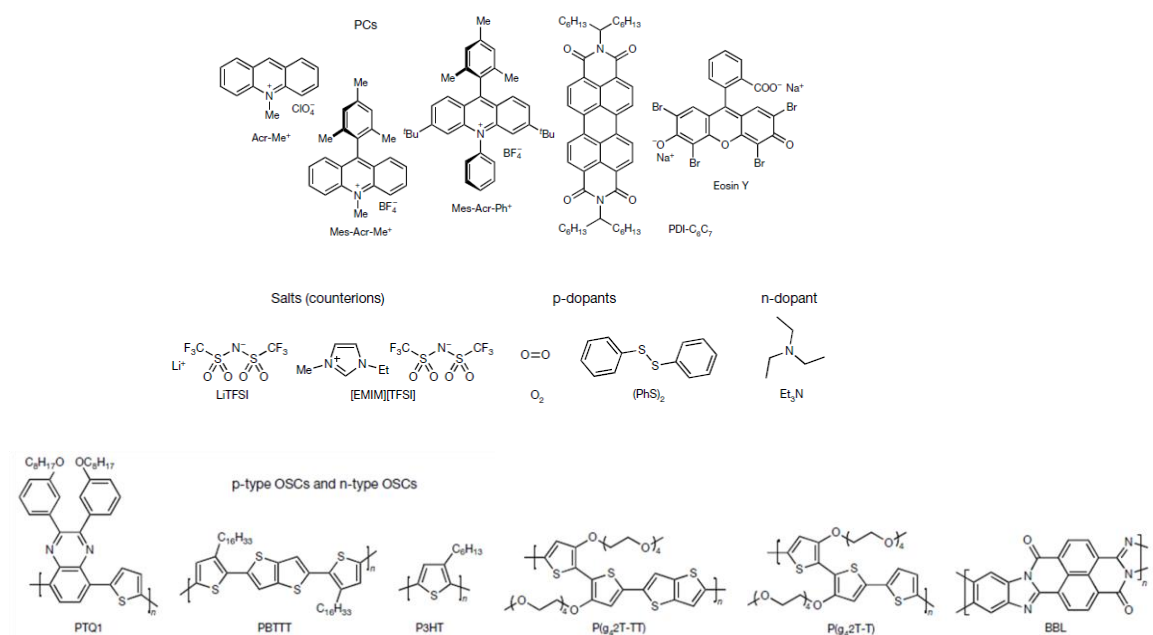


Fig.1 Chemical structures of the PCs, weak dopants, salts (counterions) and OSCs .

### 1. PBTTT の光触媒 p-型ドーピング

(1) 触媒の  $\text{Acr-Me}^+$  と  $\text{LiTFSI}$  を溶解した溶液に PBTTT (不溶) を浸漬させ、酸素存在下 455nm の青色光を照射する。PC を添加し照射した系のみがドーピングが起こり約 1,000 S/cm という高い電気伝導度を示し(Fig.2)、30 日間後もこの電気伝導度を維持する。照射時間、照射強度及び波長がドーピングに大きく影響する。

(2) 光ドーピングを行った後に残存溶液を回収しその中にアンドープ PBTTT 薄膜を浸漬して再度光ドーピングを行うことが可能で、この系で光ドーピングが触媒的に進行していることが分かる。

(3) 光ドーピング後にイオン中和剤の TFSI は側鎖領域に局在化し、 $\pi-\pi$  層間距離は減少し、ラメラ構造はより発達する。また、PBTTT 薄膜内での TFSI は膜厚方向にも均一に分布しており、ドーピングが薄膜全体に起こっていることが分かる。

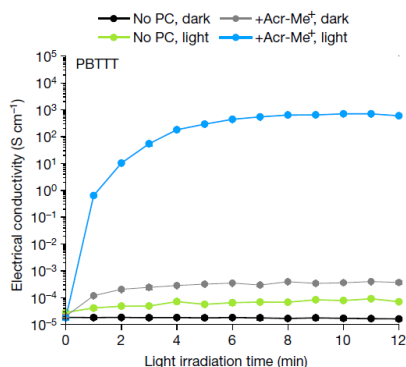


Fig.2 Electrical conductivity of undoped and photocatalytically doped PBT TT films demonstrates that photocatalytic doping can happen only when both acridinium derivatives and light are present.

## 2. 光触媒ドーピングの他の p-型導電性高分子への適用

(1) 基底状態ではすべてのアクリジニウム誘導体は 3.6~4.2 eV と小さな電子親和力(EA)を示し、イオン化ポテンシャルが 4.3~5.3 eV を持つ導電性高分子には熱力学的にはドーピングは起らない。しかし、光励起されたアクリジニウム誘導体の励起状態での EA\*は 5.9~6.9 eV と推定され、導電性高分子からアクリジニウムへの電子移動(ドーピング)が可能となる。

(2) P(g42T-T), P(g42T-TT), gDPP-g2T 及び PBT TT の全ての p-型導電性高分子は酸素存在下 5 つ全てのアクリジニウム誘導体を用いて光ドーピングが可能であった。その中でもイオン化ポテンシャルが 4.3 eV と最も低い P(g42T-T)が最も高い電気伝導度 3,000 S/cm を示す(Fig.3)。また、結晶性に関しても、他のドーピング法(F4TCNQ vacuum doping、F4TCNQ/LiTFSI ion-exchange doping)と比較してもより高かった。

(3) 光触媒ドーピングによる導電性高分子の電気伝導度の向上は導電性高分子のイオン化ポテンシャルとアクリジニウム誘導体の光励起後の EA\*とのエネルギー差に依存し、エネルギー差が小さくなるに従い電気伝導度の上昇幅は増大する。

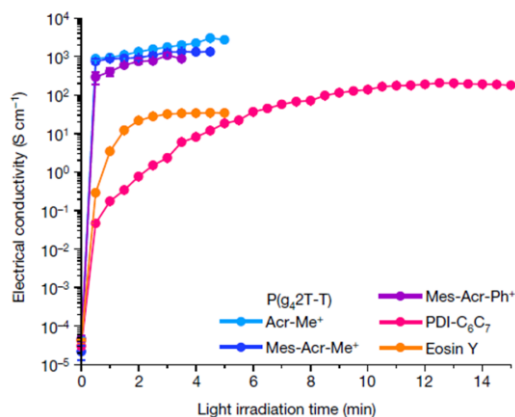


Fig.3 Electrical conductivity of P(g42T-T) photocatalytically doped by different acridinium derivatives in air.

### 3. 光触媒 n-型ドーピング及び p-型・n-型同時ドーピング

- (1) 光あるいはアクリジニウム誘導体がない場合、Et<sub>3</sub>N は n-型 BBL に僅かにドーピングする。しかし、光とアクリジニウム誘導体の存在下では強い n-型ポーラロン吸収 (400 nm, 720 nm 及び 865 nm) が現れ、電気伝導度もアンドープ状態の 10<sup>-5</sup> S/cm から 1 S/cm と 5 桁以上向上する。
- (2) Et<sub>3</sub>N を小さいイオン化ポテンシャルの P(g42T-T) に替えることにより、P(g42T-T) の p-型ドーピングと BBL の n-型ドーピングを同時に行うことも可能である。

### 4. 光触媒ドーピング機構

繰り返しになるがここで紹介した光ドーピングは触媒的に進行しその概念図が Fig.4 のように示されるが、詳細は割愛する。ポイントは以下の 2 点である。

- (1) Photo-induced electron transfer (PET) 過程は PC の励起状態によって支配される。電子は主に導電性高分子の基底状態から PC の励起状態へ移行する。
- (2) PET 過程は PC の光励起のみが必要とされ、PC は空気中で再生産されるので、触媒的な酸化サイクルが閉じられる。

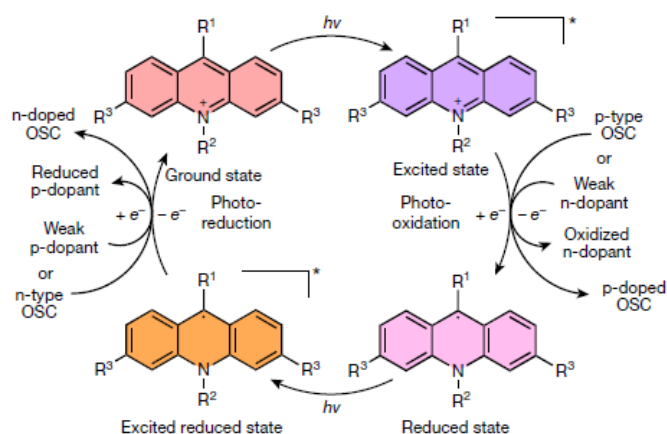


Fig.4 Proposed photocatalytic oxidation or p-doping (right) and reduction or n-doping (left) cycle.

### 文献

- <sup>1)</sup> W. Jin et al., Photocatalytic doping of organic semiconductors, *Nature*, 2024, doi.org/10.1038/s41586-024-07400-5

以上

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