

はじめに

アニオン交換ドーピングにより、化学的安定性に優れたアニオン(イオン中和剤)を導電性高分子に導入することにより、高導電かつ空气中での安定性が良好な P-型導電性高分子が得られるという Yamashita ら¹⁾の研究については Column50²⁾で紹介した。本 Column では同じ研究グループ³⁾によるカチオン交換ドーピングによる空气中での安定性に優れた N-型導電性高分子の製法に関する研究を紹介する。特に嵩高いカチオン種の導入が安定性向上に寄与していると推定している。以下にその概略を記す。

カチオン交換反応

ポリマーとして高性能な N-型ポリマーである P(NDI2OD-T2)を用い、還元剤としては IP が 4.1eV のコバルトセン (CoCP₂)を用いた。スピコートして作成した P(NDI2OD-T2)薄膜を CoCP₂ と有機カチオン塩を溶解したアセトニトリル溶液に浸漬し、カチオン交換ドーピングにより N-型ポリマーを製造している。P(NDI2OD-T2)及び使用した有機カチオン塩の化学式を Fig.1 a,b に示した。また、カチオン交換ドーピング反応の概念図を Fig.2 に示した。

実験結果

- (1) CoCP₂ をドーブした P(NDI2OD-T2)にカチオン交換ドーピングにより各種の安定カチオン種の導入が可能である。
- (2) CoCP₂ をドーブした P(NDI2OD-T2) 薄膜の電気伝導度は 10⁻⁸ S/cm あるがカチオン交換ドーピング後にはカチオン種の違いによらず 10⁻⁵ S/cm 程度の電気伝導度を示す。
- (3) カチオン交換ドーピングで dMesIM⁺を導入した P(NDI2OD-T2)/ dMesIM 比は 0.85 で、ドーピング率が非常に高いことが分かる。
- (4) カチオン種の種類によって結晶構造が異なる。この違いが電気伝導度や空气中での安定性に影響を及ぼす。特に dMesIM⁺を導入した P(NDI2OD-T2)は基板に平行方向に配向した π-π スタック構造で、空气中での安定性の向上に寄与している。
- (5) 空气中での安定性:還元剤として用いた(CoCP₂)は低い IP を示すものの、ドーピングして得られる N-型ポリマーの空气中での安定性は低いことが知られている。カチオン交換ドーピングにより各種の安定カチオン種を導入した P(NDI2OD-T2)は空气中での安定性が向上する。特に、dMesIM⁺の導入が効果的である(Fig.3)。

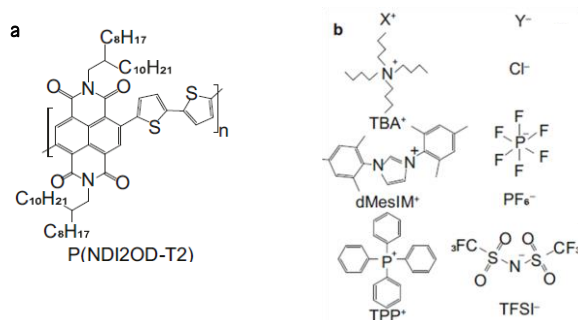


Fig.1 Chemical structures of the employed conjugated polymer and ionic compounds.

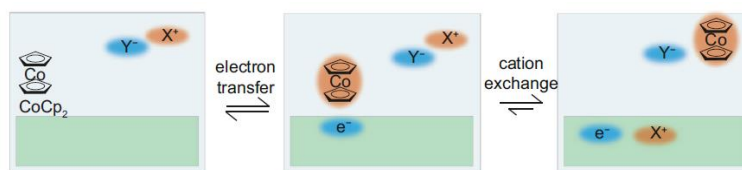


Fig.2 Illustration of the cation-exchange doping process.

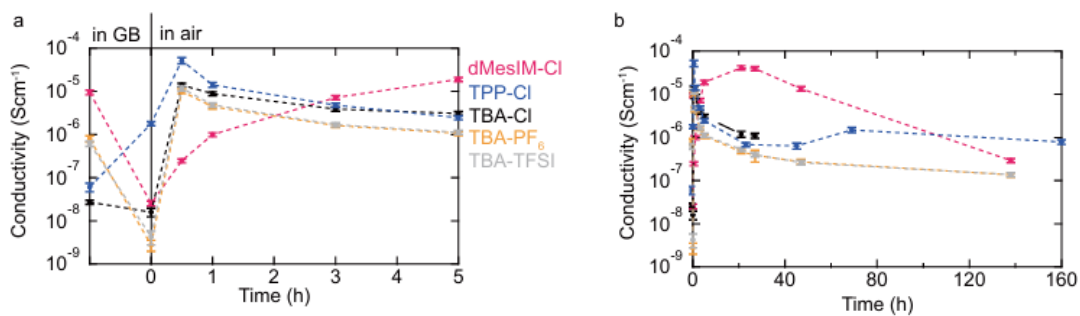


Fig. 3 Conductivity of doped P(NDI2OD-T2) thin films before and after storing in a humid condition. Names of employed salts are denoted, where the cation exchange doping with CoCp_2 were conducted. (a) Conductivity measured in a Ar-purged glove box (left) and ones measured in air. The x-axis shows the time stored in a humid condition of room temperature and 85% relative humidity. (b) Conductivity measured in air with a long timescale.

文献

- 1) Y. Yamashita et al., Efficient molecular doping of polymeric semiconductors driven by anion exchange, *Nature* 2019, **572**, 634
- 2) <https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/Column50.pdf>
- 3) Y. Yamashita et al., N-type molecular doping of a semicrystalline conjugated polymer through cation exchange, *Commun. Mater.* 204, **5**, 79

以上

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