

Column50, 57 及び 58 で紹介したアニオン交換ドーピング(AED)の技術を応用して新たな知見が得られている。本コラムを含め 3 回にわたりこの技術の展開を紹介する。第 1 回目の本 Column では Jacobs ら<sup>1)</sup>の研究を紹介する。AED により生成した高ドーピング率の導電性ポリマーの電気伝導度はドーパントのイオンサイズには依存せず、ポリマーのパラクリスタル不規則性に強く依存することを見出した。このことは、従来から主張されていたクーロン場によるキャリアのトラップの有無が電気伝導度を規定するという考えとは異なっていることを示唆している。

### 1. 用いた導電性ポリマー及びドーパントの種類

結晶性導電性ポリマーの 4 種類と AED 後にドーパントになるアニオンのサイズの異なる 6 種類のアニオンを持った塩を用いた(Fig.1 a,b)。アニオンのサイズは比較的小さい  $\text{PF}_6^-$  から大きなサイズの  $\text{BARf}^-$  まで幅広く選択している。

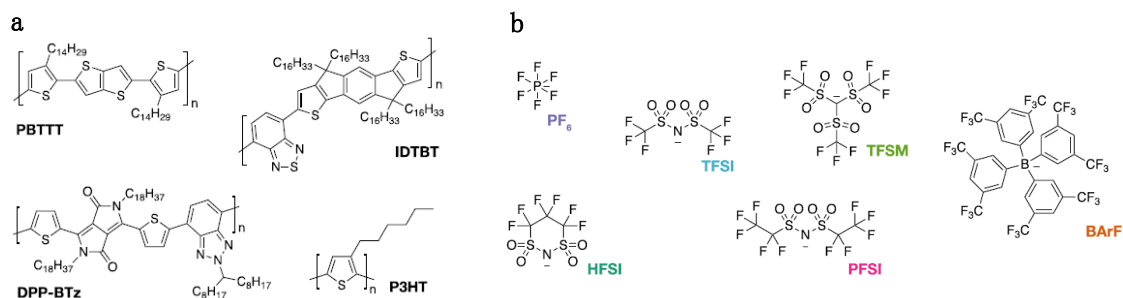


Fig.1 Structures of polymers (a) and dopant ions (b) studied here.

### 2. AED とドーピング率

AED は導電性ポリマー溶液に酸化力の高い  $\text{FeCl}_3$  (1mM) と 100 倍量の塩 (100mM) を添加して行った。AED 後のドーピング率 Table1 に示したが、測定法によって若干の違いがあるものの、総じて高いドーピング率を示す。特に PBTTT:TFSI 系ではほぼ 100%に近いドーピング率である。

Table 1. Carrier Densities Measured by XPS and QNMR

| polymer:ion  | doping time (s) | S 2p XPS           |                                   | $^{19}\text{F}$ QNMR |                                   |
|--------------|-----------------|--------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
|              |                 | molar doping ratio | $N$ ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) | molar doping ratio   | $N$ ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) |
| PBTTT:TFSI   | 100             | $0.915 \pm 0.030$  | $8.29 \pm 0.30$                   | $0.822 \pm 0.074$    | $7.45 \pm 0.67$                   |
| PBTTT:TFSI   | 300             | $0.976 \pm 0.026$  | $8.84 \pm 0.24$                   | $0.916 \pm 0.071$    | $8.31 \pm 0.64$                   |
| P3HT:HFSI    | 300             | $0.156 \pm 0.008$  | $6.45 \pm 0.33$                   |                      |                                   |
| DPP-BTz:HFSI | 300             | $0.571 \pm 0.059$  | $2.96 \pm 0.31$                   |                      |                                   |
| IDTBT:HFSI   | 300             | $0.805 \pm 0.063$  | $3.73 \pm 0.29$                   |                      |                                   |

### 3. 高ドーピング率 PBTTT 系の電気的特性

① PBTTT:TFSI 系においてドーパントである TFSI は PBTTT の側鎖アルキル基が形成する空間に存在する(Fig.2 c)。

② ドーパントのイオンサイズと電気伝導度、パラクリスタル不規則性( $g_{\pi-\pi}$ )及び  $\pi-\pi$  層間距離 ( $d_{010}$ ) をそれぞれ Fig. 2 e に示した。また、Fig.2 f にはパラクリスタル不規則性と電気伝導度の関係を示した。

パラクリスタルとは、近距離においては結晶格子に似た三次元の規則性をもつが、長距離では規則性がまったく存在しない。格子点の配置の乱れである。この格子の乱れをもった不完全結晶がパラクリスタルと呼ばれる<sup>2)</sup>。Jacobs らは下式を用いて  $\pi-\pi$  層のパラクリスタル不規則性( $g_{\pi-\pi}$ )を測定している。

$$g = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\Delta_q d_{hkl}}$$

$\Delta q$ :  $d_{hkl}$  回折ピークの半価幅、 $d_{hkl}$ :  $\pi-\pi$  層間距離

ADE 後の高ドーピング率の PBTTT のイオンサイズによらずに  $\pi-\pi$  層間距離は短くなり、電気伝導度は上昇する。即ち、電気伝導度とイオンサイズとの相関はない。一方、電気伝導度とパラクリスタル不規則性とは強い負の相関を示す。

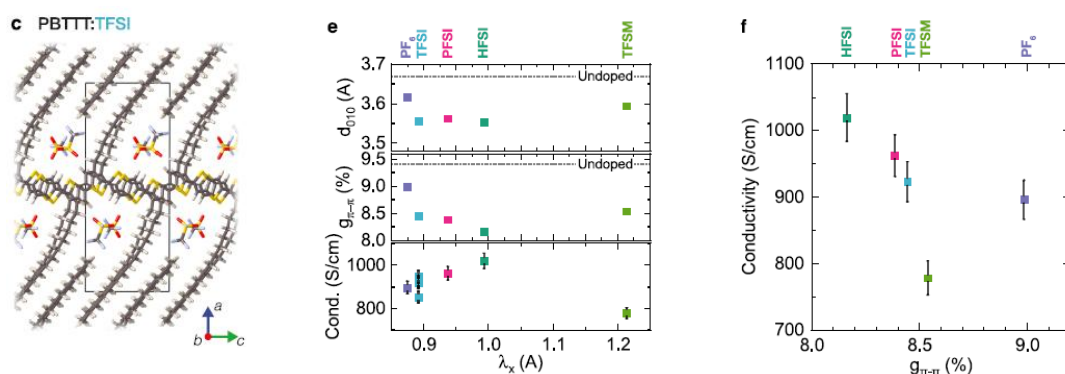


Fig.2 Ionic size effects in PBTTT. (c) Optimized structure PBTTT:TFSI at the 1:1 molar doping level. (e) Plot of  $\pi-\pi$  stacking distance (top),  $\pi-\pi$  paracrystallinity (middle), and electrical conductivity (bottom) vs the smallest principal moment of the ionic gyration tensor,  $\lambda_x$ . (f) Plot of electrical conductivity vs  $\pi-\pi$  paracrystallinity.

#### 4. PBTTT 以外の導電性ポリマーの電気伝導度とパラクリスタル不規則性との関係

PBTTT を含め主鎖骨格の異なる 4 種類の導電性ポリマーの AED 後の電気伝導度はパラクリスタル不規則性とは強い負の相関を示す。

#### < 結論 >

ドーピング後の導電性ポリマーの電気伝導度はドーパントイオンのクーロン場によるキャリアのトラップにより低く抑えられる傾向にあると一般的には考えられている。しかし、本報告は AED 後の高ドーピング状態での電気伝導度はドーパントのイオンサイズにはよらず、パラクリスタル不規則性に強く依存するという結果であり、このことはクーロン場がキャリア輸送を制限しているのではないことを示唆している。

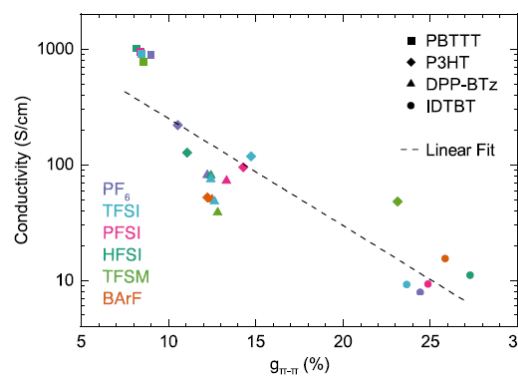


Fig.3 Effect of paracrystalline disorder on conductivity.  
Conductivity vs  $\pi$ -stacking paracrystallinity for four different polymers doped with different ions.

### <文 献>

- 1) I. E. Jacobs et al., Structural and Dynamic Disorder, Not Ionic Trapping, Controls Charge Transport in Highly Doped Conducting Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 3005
- 2) 笠井、日本結晶学会誌、1969, **11**, 140

以上

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