Column82

2025年2月21日

前回の Column81 に続いてアニオン交換ドーピング(AED)の展開の第2報目として Chen ら¹⁾の 文献を紹介する。AED 後のドーピング率の幅広い範囲にわたって電気伝導度はドーパントイオン の大きさに依存しないこと及びドーパントはまずアモルファス領域にドーピングすることなどを明ら かにしている。

1. 用いた導電性ポリマーの種類とAED に用いたイオン液体の種類



2. AED:イオン液体濃度及び暴露時間が電気伝導度に及ぼす影響

PBTTT-TFO-系ではドーパントとなるイオン液体の濃度と共に電気伝導度は上昇するがイオン液体濃度が 0.03 mol/L 付近に閾値がありそれ以降は電気伝導度が急激に上昇する(Fig.1 e)。 AED 効率がイオン液体濃度に大きく依存することを示している。(f) 及び(g)にはドーパントの種類 を変えた場合の暴露時間による電気伝導度の変化を示した。この場合は用いた酸化剤 FeCl₃ 濃 度の 100 倍量のイオン液体を用いている。暴露時間と共に電気伝導度は上昇するが、約 50 秒後 には頭打ちとなる。



Figure 1. Characterization of ion exchange doped PBTTT. e^-g) the corresponding thin film conductivities for PBTTT-TFO⁻, PBTTT-TFSI⁻, and PBTTT-TFSM⁻, respectively, at different doping levels. To obtain different doping levels, exposure time to the dopant solution is varied for PBTTT-TFSI⁻ and PBTTT-TFSM⁻, while the concentration of dopant solution is varied for PBTTT-TFO⁻, to keep the doping conditions consistent with that for the preparation of multifunctional device samples. For PBTTT-TFSI⁻ and PBTTT-TFSM⁻, the doping solutions consisting of ion liquid/FeCl₃ were prepared at 100/1 \times 10⁻³ mol L⁻¹ concentrations in acetonitrile; and for PBTTT-TFO⁻, the exposure time was fixed at 60 s.

3. AED 後の導電性ポリマーの電気的性質

① イオンサイズの異なる 3 種類のドーパントを用いたいずれのポリマー系も AED 後は GIWAXS 解析から求めたパラクリスタル不規則性はドーピングにより低下する(Fig.2 b)。また、その変化の 程度はドーパントにより若干の差が認められ、ドーパントとして TFSIを用いたポリマー系で最も大きい。

② ラメラ間距離を表す d(100) は AED により大きくなり、イオンサイズのもっとも小さいTFO⁻が最 小の 22.8Åであり、それよりイオンサイズの大きい TFSI⁻及び TFSM⁻はいずれも 26.0Åである (**Fig.2 c**)。ドーパントが PBTTT のアルキル側鎖間に配位されていることが分かる。

③ $\pi - \pi$ 層間距離を表す d(0101) はドーピング後には3種類のドーパントのいずれも小さくなり、 TFO⁻, TFSI⁻及び TFSM⁻それぞれの $\pi - \pi$ 層間距離は 0.16, 0.18 及び 0.15 Å である(**Fig.2 c**)。ド ーピングによりポリマーの主鎖の平面性が向上していることが分かる。

④ 検討した3種類のドーパントを持ったポリマーの中では最も低いパラクリスタ不規則性を示す PBTTT-TFSI⁻が最も金属的なキャリア輸送特性を示した。

⑤ 100 S/cm 以下の低い電気伝導度の範囲ではドーパントは主にアモルファス領域にドーピング し、100 S/cm より高い電気伝導度の範囲では結晶性領域にドーピングが起こっている。イオンサ イズの小さい TFO-は AED 効率が高く、ドーピング率が低い段階でも結晶領域にドーピングが起 こる。



Figure 2. **b**) Plot of π -stacking paracrystallinity g π - π versus ion size as defined by the smallest principal moment of the ionic gyration tensor λ_x . **c**) Plot of stacking distances d(100), d(010), and d(001) along the lamellar stacking, π - π stacking and backbone direction, respectively, versus λ_x . All the films were prepared under the same condition optimized to obtain the maximum VdP conductivity for each counterion: 100×10^{23} mol L²¹ BMP-OTF/1 $\times 10^{23}$ mol L²¹ FeCl₃, 60s exposure time for PBTTT-TFO², 100×10^{23} mol L²¹ BMP-TFSI/1 $\times 10^{23}$ mol L²¹ FeCl₃, 300s exposure time for PBTTT-TFSI² and 100×10^{23} mol L²¹ DMPI-TFSM/1 $\times 10^{23}$ mol L²¹ FeCl₃, 300s exposure time for PBTTT-TFSI².

4. AED 前後のポリマー構造の変化

ここでは割愛したが熱電変換材料としての性能がドーパントのイオンサイズによりどのように変化 するか等の検討結果ともあわせて、Fig.3 のような AED によるポリマー構造の変化を提案している。 ① 100 S/cm 以下の低~中程度の電気伝導範囲のポリマー構造(Fig.3 の左図):酸化剤からの ドーパント(FeCl4)はアモルファス領域に残り、イオン液体からのドーパントは主にアモルファス領 域に存在し、少数がポリマーのアルキル基側鎖間に取り込まれる。また、ポリマー側鎖のアルキル 基間にはかなりの数のボイドが存在する。ポリマー主鎖の平面性は向上するものの 100%の平面 性はとらない。生成したポーラロンは主にアモルファス領域に存在し、結晶領域を結ぶタイ分子の 数も少ない。

② 100 S/cm 以上の高い電気伝導度範囲のポリマー構造(Fig.3 右図):

ポリマー主鎖の平面性がほぼ 100%に向上し、AED 後のドーパントはポリマー側鎖のアルキル 基がつくる空間の中に納まり高い結晶性を示す。一方、残存している若干の酸化剤由来のドーパ ントはアモルファス領域に存在する。ポーラロンは結晶領域に多数存在し結晶領域間を結ぶタイ 分子の数も多い。



Fig. 3 Illustration of film microstructure, dopant habitat, polaron delocalization and transport pathways in ion exchange doped PBTTT at low-to-intermediate conductivity ($< 100 \text{ S cm}^{-1}$, left panel) and high conductivity ($>100 \text{ S cm}^{-1}$, right panel) regimes. In both displayed doping regimes, the doping level is high enough that the polarons are delocalized over a distance greater than the distance between the ions.

おわりに

本報告のポイントをまとめると次の2点になる。

① 導電性ポリマーの電気伝導度の広い範囲にわたってイオンサイズの大きさが電気伝導度に 及ぼす影響は無視できる程度に小さい。このことは、荷電キャリアであるポーラロンの輸送特性が ドーパントのポテンシャル場に拘束されるという従来の考え方とはことなるものである。

② ドーパントはまずアモルファス領域に選択的にドーピングし次いで結晶領域にドーピングするという不均一ドーピングが起こっている。

これらの結果は幅広い範囲からドーパントを選択できるという AED 手法が導電性ポリマーの荷 電キャリアの輸送特性の解明に非常に有効な手段であることを示している。

文 献

¹⁾ C. Chen et al., Observation of Weak Counterion Size Dependence of Thermoelectric Transport in Ion Exchange Doped Conducting Polymers Across a Wide Range of onductivities., *Adv. Energy Mater.*, 2023, **13**, 2202797

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