

アニオン交換ドーピングの展開(4)

アニオン交換ドーピング(AED)の展開の第4回目として Guchait ら¹⁾の文献を紹介する。延伸した P3HT を用いて段階的にドーパント濃度を増加させることにより、AED が起こる濃度の閾値を決めると同時にドーパント濃度により結晶領域及びアモルファス領域への選択的なドーピングが可能との知見を得ている。さらに、AED により TFSI が高ドーブした P3HT は 3000 S/cm の高い電気伝導度を持ちかつ耐熱性も良好であることを見出している。

1. P3HT の熱延伸法及び AED 方法

AED を行う場合に FeCl_3 を酸化剤として用いているケースが多いが、得られるドーブポリマーの安定性が悪いので、ここでは安定性の高い F_4TCNQ を酸化剤として用いドーパントの F_4TCNQ を TFSI で置き換える方法を採用している。P3HT フィルムは ODCB (オルトジクロロベンゼン) に溶解し 154°C に加熱したガラス基板の上にドクターブレードで展開して作成した (下図の b: Step1)。AED は n-BA (n-ブチルアセテート) に溶解した $\text{F}_4\text{TCNQ}:\text{LiTFSI}$ (1:5 重量比) (以下では $[\text{F}_4\text{TCNQ}]$ と記す) の濃度を段階的に増加させながら (ICAED: incremental concentration anion exchange doping) 電気伝導度の変化及びドーパントが結晶領域及びアモルファス領域のいずれに存在しているかを解析した (b: Step2)。

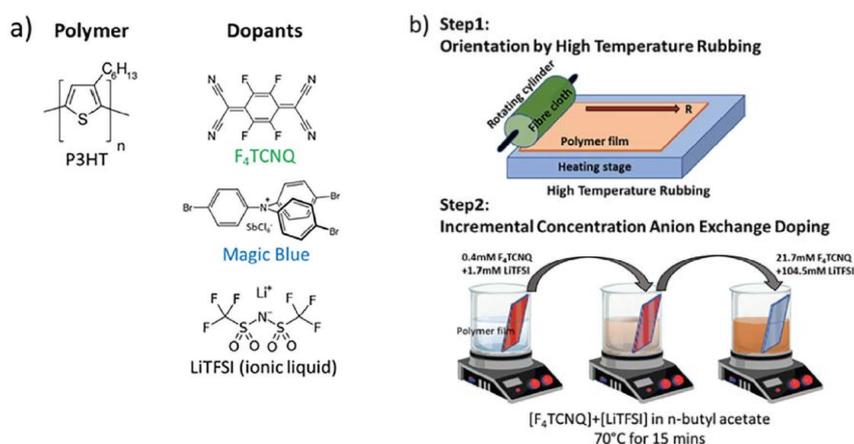


Figure 1. a) Chemical structures of polymer and dopants used in this study. b) Method to prepare oriented and doped P3HT films in two steps: alignment by high-T rubbing and doping using the incremental concentration anion exchange method.

2. $[\text{F}_4\text{TCNQ}]$ 濃度と選択的ドーピングとの関係

UV-Vis-NIR, FTIR 及び TEM の解析により次の結果を得ている。 $[\text{F}_4\text{TCNQ}]$ が 3.6 mM 以下の低濃度では AED は起らず F_4TCNQ が P3HT の結晶領域のみにドーブし、アモルファス領域にはドーブしない。濃度が 3.6 mM を越えると AED が起こり、結晶領域の F_4TCNQ は TFSI に置き変わる。結晶領域の TFSI が飽和するとアモルファス領域に拡散する。Figure2 にこのドーピング機構を模式的に示した。

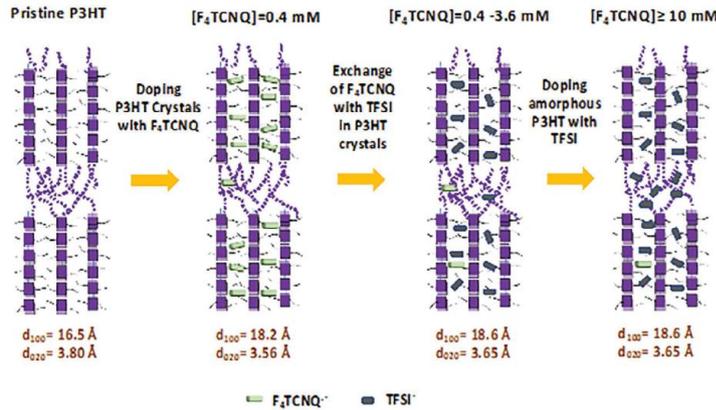


Figure 2. Schematic illustration of the anion exchange doping mechanism as a function of increasing concentration in solution of F₄TCNQ/LiTFSI.

3. TFSIドーピング P3HT の電気伝導度の安定性

まず、[F₄TCNQ]濃度が P3HT の電気伝導度を与える影響を Figure3 に示した。[F₄TCNQ]濃度の増加と共に P3HT の延伸方向及び直角方向のいずれの電気伝導度も上昇するが約 10mM 付近で両方向ともに頭打ちとなる。延伸方向は 3000 S/cm オーダーの高い電気伝導度を示す。

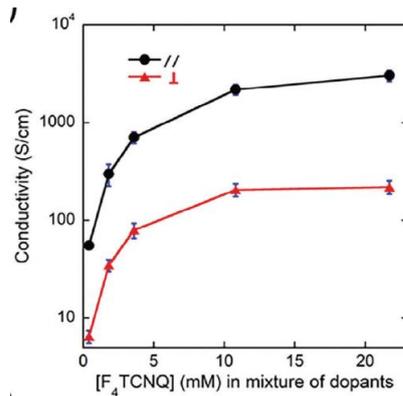


Figure 3. Evolution of anisotropic charge conductivity as a function of the concentration of F₄TCNQ in the blend with LiTFSI (1:5 ratio in n-BA) measured parallel and perpendicular to the rubbing direction.

安定性の比較のために高い電気伝導度を示す Magic Blue (MB)をドーパントとして用い、濃度を段階に増加させてドーピングを行った。MBドーピング後の P3HT は 3000 S/cm オーダーの高い電気伝導度を示すが安定性に難があり、グローブボックス中でも 30 日以内にその電気伝導度を消失した。一方、AED により TFSIをドーピングした P3HT は同じ条件で 56 日経過後も初期値の 40 %を維持し、安定性が優れていることを示した (Figure 4)。

この安定性の違いは次のように説明される。TFSIは結晶及びアモルファスの両領域に存在するが、まず安定性の低いアモルファス領域からの脱ドーピングが起こり、結晶領域の TFSIは簡単に

は脱ドーピングしない。一方、MBドーピングの場合にはドーパントであるMBは結晶とアモルファスの境界に集合しており、より脱ドーピングしやすく電気伝導度の低下が起こる。

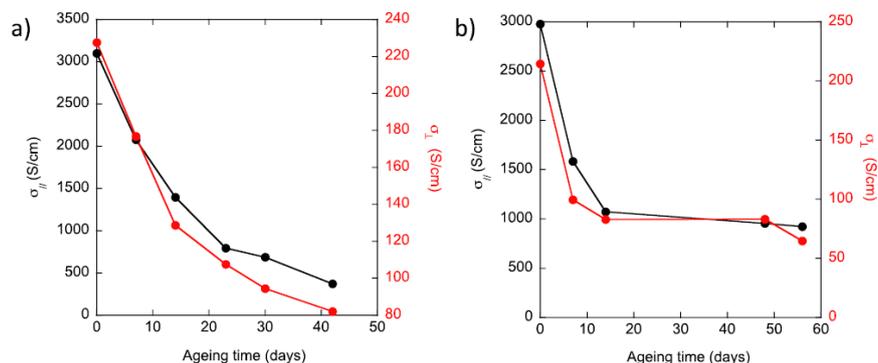


Figure 4. Evolution of the charge conductivity measured parallel (black dots) and perpendicular (red dots) to the chain direction upon ageing (inert atmosphere in the dark) of an oriented P3HT film doped with **a)** magic blue and **b)** TFSI by using ICAED.

文献

- ¹⁾ S. Guchait et al., Phase-Selective Doping of Oriented Regioregular Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) Controls Stability of Thermoelectric Properties, *Adv. Funct. Mater.*, 2024, **14**, 2404411

以上

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