Column86

カチオン交換ドーピングの展開(1)

カチオン交換ドーピング(CED:cation exchange doping)の展開として Xiong ら¹⁾の研究を紹介す る。本研究は CED 法によって、高いドーピング効率でエネルギー不規則性が低くかつ電気伝導 度が 200 S/cm の n-型導電性ポリマーを得ている。一般的にドーピングによってポリマーの規則 性が低下するが、本研究では MD 法などによって多数のカチオン種とポリマーとの分子間の非共 有結合相互作用(NCIs:non-covalent interactions)を計算し、規則性を低下させない最適な化学 構造を持ったカチオン種を見出し、実験結果と一致していることを確認している。NCIs としては静 電的相互作用、クーロン相互作用及びワンデルワールス力の 3 種が考慮されている。NCIs はカ チオンの挿入位置(docking position)及びその分布を規定しているので、ドーピング効率、ポリマ ー主鎖の平面性及びクーロンポテンシャルの井戸の形に実質的な影響を与える。

1. MD 法等によるカチオン種のスクリーニング

使用したカチオン種と計算より得られた NCIs 値を Fig.1 に示した。アルキル及び芳香族の長鎖 カチオンの代表としてそれぞれ MtBA⁺ 及び HPy⁺を選択した。アルキル基を持った MtBA⁺のよう なカチオンがより大きな NCIs を持ち、ポリマー鎖との相溶性がより高いことが分かる。また、芳香環 を持ったカチオンの方が同じ長さの側鎖を持ったアルキルカチオンより NCIs が大きい。



Fig. 1 Focuses on the analysis of NCIs between the polymer and counterions. The insert provides information about the relationship between DFT-calculated interaction energy and the number of atoms in the counterions.

2. CED 後のカチオンがポリマーの電気伝導度に及ぼす影響

CED にはイオン液体に 0.6 wt% の還元剤を溶解させたものを用いた。また、イオン液体のアニ オンとしては一般的に他の塩よりも良好な特性を示す bis(trifluoromeththylsulfonyl)imide (TFSI-) を用いた。使用した導電性ポリマー、還元剤及びイオン液体の化学式を Fig.2 に示した。 Fig.3 には CED 後の導電性ポリマーP(PzDPP-2FT)の電気伝導度に及ぼすカチオン種の影響に ついての実験結果である。還元剤としてはカチオンの種類によらずに CoCp2 の方が TDAE よりも 高い電気伝導度を示す。CoCp2 の方が TDAE より還元力が強いことによる。高い電気伝導度を示 す芳香族カチオン種 BPy+, HPy+及び OPy+はいずれも大きな NCIs 値を持ち、MD 法等とのシミ ューレーション結果と良く一致している。また、カチオンの大きさ及びアルキル鎖の長さと電気伝導 度の間には相関が認められない(このことは他の多くの文献でも言及されている:筆者)。



Fig. 2 Chemical structures of the polymers (P(PzDPP-2FT), oFBDPPV & N2200), n-dopants (TDAE & CoCp2), and the alkyl, imidazole, and pyridine cations used for this study.



Fig. 3 Comparison of the electrical conductivities of the ion-exchange doped P(PzDPP-2FT) films.

2. カチオン種がパラクリスタリニティー(g)、ホール移動度及び活性化エネルギーに及ぼす影響 ① 導電性ポリマーの電気伝導度はパラクリスタリニティー(結晶の揺らぎ)と密接な関係があると されてきた。しかし、本研究の CED によって P(PzDPP-2FT)のカチオン種を変化させた場合、gと 電気伝導度の間には相関が認められない(Fig.4a)。

② ホール移動度は MTBA⁺(BMIM⁺(HPy⁺の順に大きくなり、HPy⁺のホール移動度(0.53 cm²/Vs)は MTBA⁺(0.21 cm²/Vs)の2倍以上も高い。キャリア数に関しては HPy⁺(9.37×10²⁰/cm³)と BMIM⁺(6.02×10²⁰/cm³)は MTBA⁺(9.13×10¹⁹/cm³)より約1桁大きい。この結果は HPy+カチオンを用いると CED の効率が高くかつポリマー中でのエネルギー不規則性が低いというシミュレーション結果とも一致している。

本研究により、CED はポリマーのミクロ構造を破壊しないこと及びアルキル側鎖と芳香環を持った HPy+のようなカチオンが CED によりポリマーに挿入されることにより。ポリマーのミクロ構造の不規則性が改善され電気伝導度が向上することが実験結果及びシミュレーションより明らかになった。



Fig. 4 (a) Conductivity vs. $\pi - \pi$ stacking paracrystallinity of the P(PzDPP-2FT) film exchange-doped with various cations. (b) Hall mobility of the exchange-doped P(PzDPP-2FT) with threecations. (c) Charge carrier concentration determined by AC-Hall measurement and estimated using XPS and EPR analysis

文 献

¹⁾ M. Xiong et al., Counterion docking: a general approach to reducing energetic disorder in doped polymeric semiconductors, *Nature Communications* 2024, **15**, 4972

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