

アニオン交換ドーピングの展開 (6)
～タイ分子の添加による導電性ポリマーの高導電化～

はじめに

導電性ポリマーの導電機構におけるタイ分子の重要性については既に Column44 で紹介した。しかし、多くの文献は移動度の向上について言及しているのみで、電気伝導度が向上するとした報告は筆者の知る限りでは無かった。本 Column で紹介する Zhu ら¹⁾の報告はアニオン交換ドーピング(AED)とタイ分子との組み合わせによりゼーベック係数を低下させることなく電気伝導度が 4810 S/cm の PBTTT を得ている。AED を選択した理由は①ドーピング率がほぼ 100 %である、②ポリマーのマイクロ構造を大きく変えることなく高結晶性を保持できるなどの特徴があることによる。ここでは電気伝導度の向上にのみ絞って紹介する。

1. 実験

用いた PBTTT-C12 (以下 PBTTT という) 及びイオン液体の化学式を Figure 1 に示した。PBTTT は予めブレードコーティングにより延伸操作を加えたものであり、シェアー速度及び基板温度の最適化を行った。ドーピングには AED では定番の FeCl_3 /BMP:TFSI 系を用いた。PBTTT には数平均分子量 28KD (P1) と 35KD (P2) を用い、分子量分布はそれぞれ 1.45 及び 1.68 とほぼ同一である。

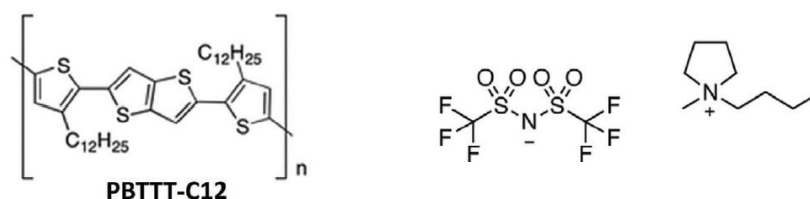


Figure 1. Chemical structures of PBTTT-C12 and ionic liquid (BMP-TFSI).

2. 結果と考察

① Figure2 に P1, P2 それぞれ単独及びブレンド品の電気伝導度とブレンド mol 比との関係を示した。P1 及び P2 単独ではそれぞれ 1650 S/cm 及び 3170 S/cm と比較的高い電気伝導度を示す。ブレンド品では P2 の添加量の増加と共に電気伝導度は上昇し、添加量 17.1 mol% で最大の 4810 S/cm を示す。その後は P2 の増加と共に電気伝導度は低下し、添加量 35 mol% 付近で一定値に達する。P1, P2 及びブレンド品のいずれもドーピング率に大きな差はなくモノマー 1 分子に対して約 1 分子の TFSI が存在している。

② パラクリスタリニティー($g_{\pi-\pi}$)は $\pi-\pi$ 層間距離の乱れの程度を定量的に表すが、ドーブした P1, P2 及びブレンド品の 3 者ではその差は少なくいずれも 6.3 %～7.1% の範囲にあり、ドーブ状態でも高い構造規則性を保持していることを示している。

③ 4D 走査透過電子顕微鏡等の観測から、P1 フィルムには結晶領域を貫通するタイ分子が存在しないこと及びブレンド品には領域を貫通するタイ分子が存在し結晶領域の境界の幅を小さくしていることが分かる。

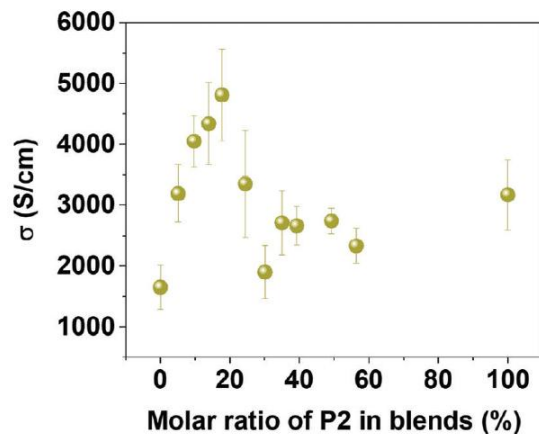


Figure 2. Aligned ribbon phase PBTTT model system for studying the effect of controlled incorporation of tie chains on conductivity: Dependence of the electrical conductivity of the blend films on the molar ratio of P2.

3. 機構の模式図

上記の結果を踏まえて P1 フィルム及びブレンド品について Figure 3 のスキームを提案している。低分子量の P1 フィルム(左図)では結晶領域間を貫通するタイ分子は存在せず、荷電粒子は領域間の境界をホッピングして移動する必要がある。一方、高分子の P2 をブレンドした場合(右図)領域間を貫通するタイ分子(赤色)が存在し、キャリア移動が容易となる。また、P1 及びブレンド品双方にヘアピン状の分子(左図:緑色、右図:黄色)が存在している。Figure 2 で P2 の添加量が 35 mol% 以上では電気伝導度が頭打ちになる理由として、タイ分子にならずにヘアピン状にホールドするためとしている。

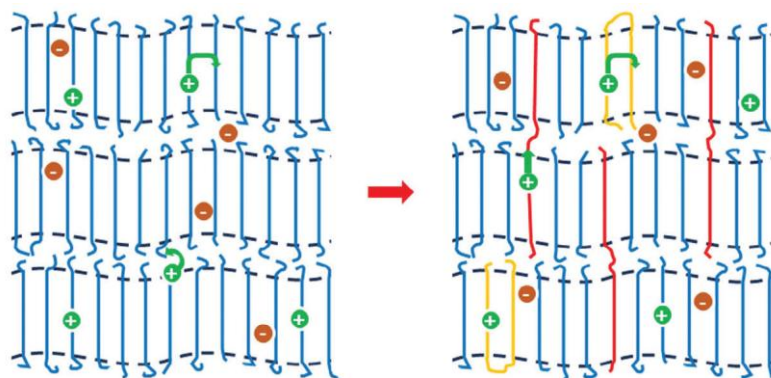


Figure 3. Schematic of the aligned ribbon-phase with a single, low molecular weight component (left) and with a blend of two components of different molecular weight. Tie chains are illustrated in red and hairpin chain folds in orange.

文 献

¹⁾ W. Zhu et al., Enhancing the Conductivity and Thermoelectric Performance of Semicrystalline Conducting Polymers through Controlled Tie Chain Incorporation, *Adv. Mater.* 2024, **36**, 2310480

以上

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