

はじめに

アニオン交換ドーピング(AED)のドーパントとして頻繁に用いられる $\text{FeCl}_3/\text{LiTFSI}$ 系は高変換効率で高い電気伝導度を示すことが報告されている。しかし、空気中での安定性(寿命試験)に関しての詳細な報告は無かった。Jha ら¹⁾ポリマーに PDPP-4T 及び P3HT を用い酸化剤として FeCl_3 及び F4TCNQ を用いて AED 前後のポリマーの電気伝導度の経時変化を検討した。その結果、 FeCl_3 を酸化剤に用いるとドーピングの過程で生成する塩素ラジカルによる共役系の切断が劣化の原因であることを見出した。

1. 実験

ポリマーとしてはドナーアクセプター型の PDPP-4T 及び P3HT を用い、酸化剤としては FeCl_3 及び F4TCNQ を、AED 用のイオン液体として LiTFSI を用いた。イオン液体として LiTFSI を用いたのは、TFSI⁻はカチオンとの相互作用が弱くかつ酸化状態で安定であるからである。Figure 1 に用いた導電性ポリマー、ドーパント及びイオン液体の化学式を示した。

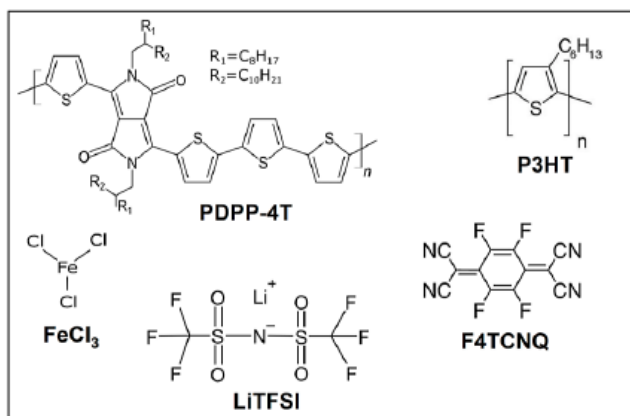


Figure 1. Molecular structures of PDPP-4T, P3HT, FeCl_3 , LiTFSI, and F4TCNQ.

2. FeCl_3 及び $\text{FeCl}_3/\text{LiTFSI}$ でドーピング後の PDPP-4T の寿命試験

PDPP-4T に FeCl_3 及び $\text{FeCl}_3/\text{LiTFSI}$ でドーピング後の電気伝導度の N_2 雰囲気及び空気中での経時変化を Figure 2 に示した。

- ① FeCl_3 に比較して AED ドーピング後の初期の電気伝導度が低い、その理由については明確な説明がない。
- ② FeCl_3 ドーピングではドーパントの FeCl_4^- が H_2O と反応して塩素ラジカルを生成し、このラジカルがポリマーの π 共役に付加することにより共役系が切断され電気伝導度の低下が起こる。 $\text{FeCl}_3/\text{LiTFSI}$ ドーピングで FeCl_4^- を TFSI⁻で置換することが可能であるが、効率は 100 %ではなく FeCl_4^- が系に残存する。さらに、イオン中和剤の TFSI⁻は親水性で H_2O 濃度を高める作用があり、 FeCl_4^- からの塩素ラジカルが増加し電気伝導度の低下を促進する。

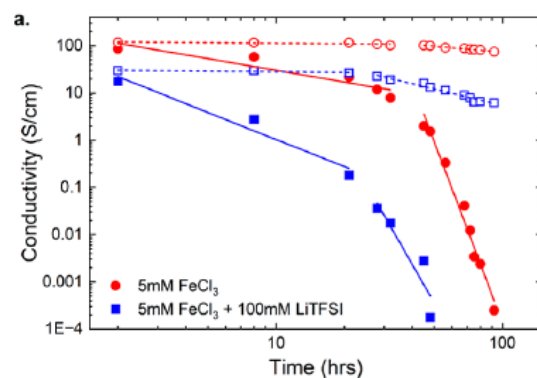


Figure 2. PDPP-4T w/and w/o AE (a) Four probe conductivity measurements of PDPP-4T doped with 5 mM FeCl_3 and 0 (red) and 100 mM (blue) LiTFSI over dedoping time (solid symbols for air and hollow symbols for N_2).

3. FeCl_3 、F4TCNQ 及び AED でドーピング後の P3HT の寿命試験

ポリマーを PDPP-4T から P3HT に替え FeCl_3 、TFSI 及び AED でドーピングした後の電気伝導度の経時変化を Figure 3 に示した。

- ① 酸化剤のみのドーパント系では FeCl_3 は F4TCNQ より高い初期の電気伝導度を示すが、劣化の程度は F4TCNQ 系より大きい。
- ② AED 後の P3HT を比較すると、 $\text{FeCl}_4/\text{LiTFSI}$ 系に比較して F4TCNQ/LiTFSI の方がより安定性が高い。 $\text{FeCl}_3/\text{LiTFSI}$ 系から生成する $\text{F4TCNQ}^{\cdot-}$ 及び TFSI が安定であるためである。

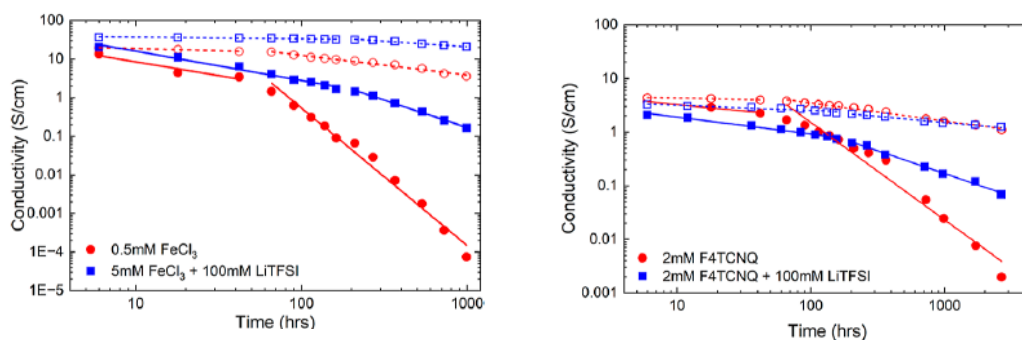


Figure 3. Four probe conductivity measurements of P3HT doped with 0.5 mM FeCl_3 (left) and 2 mM F4TCNQ(right) and 0 (red) and 100 mM (blue) LiTFSI over dedoping time (solid symbols for air and hollow symbols for N_2).

まとめ

劣化防止には AED が有効で FeCl_4^- を他のアニオンに交換する。本研究では FeCl_4^- を TFSI で交換したが変換効率が 100 % に達しなかったため電気伝導度の低下を十分に抑制することが出来なかった。また、TFSI のような親水性アニオンは H_2O を呼び込み僅かな FeCl_4^- が残っているだ

けで劣化が促進される。また、酸化剤を FeCl_3 から F4TCNQ に替えることも劣化抑制には有効である。によって P3HT の電気伝導度の低下を抑制できる。

文 献

¹⁾ M. Jha et al., Stability Study of Molecularly Doped Semiconducting Polymers、*J. Phys. Chem. C* 2024, **128**, 1258

以上

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