

ルイス酸の B(C₆F₅)₃ (BCF)と TCNQ 及びその誘導体との錯体が非常に強力な酸化作用を持ち、導電性高分子の p-型ドーパントとして有効であることは既に知られている¹⁾。Mansour らは F₄TCNQ-4BCF をドーブした P3HT で 5~6 S/cm の電気伝導度を得ている。ここでは Z.-Arteaga ら²⁾の研究を紹介する。延伸配向した P3HT に BCF と F₄TCNQ のブレンド物をドーピングして延伸方向の電気伝導度が 900 S/cm と高くかつ、熱安定性及び優れた P3HT を得ている。

1. P3HT の前処理及びドーピング方法

P3HT の延伸配向はガスアシストブレード塗工によった。BCF は強いルイス酸で F₄TCNQ と [F₄TCNQ・4BCF]-なる錯体を形成することが知られているが、本報告ではあえて BCF と F₄TCNQ との 10:1 wt/wt (5:1 mol/mol) のブレンド物をドーパントとして使用している。ドーピングは P3HT フィルムにドーピング溶液をスピン塗工あるいはブレード塗工し、その後熱処理した。

2. 実験結果と考察

① **Figure 1 b** に用いた P3HT のイオン化エネルギー及びドーパントの電子親和力を示した。BCF:F₄TCNQ の電子親和力(-6.1 eV)は P3HT のイオン化エネルギー(-5.0 eV)より深く P3HT から電子を取り込むことが可能である。**Figure 1 c** には 3 種類のドーパントを用いドーピング後の P3HT の電気伝導度の熱安定性を示した。BCF:F₄TCNQ ブレンド物でドーピングした P3HT の熱安定性が圧倒的に優れていることが分かる。

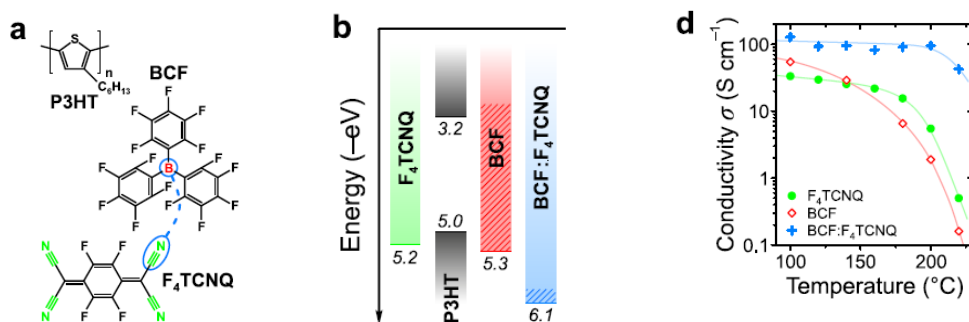


Figure 1. Illustration of P3HT doping with neat and Lewis-paired dopants. (a) Chemical structures of the principal materials used in this work and (b) the corresponding HOMO–LUMO levels of P3HT and LUMO levels of the dopants. For BCF and BCF:F₄TCNQ complex, the deepest-lying LUMO levels are given while the shaded areas indicate the spread of values reported in the literature. (c) Electrical conductivity of doped P3HT films after sequential annealing under N₂ atmosphere for 10 s at increasing temperatures.

② 最高の電気伝導度を得るための最適化

電気伝導度を極大化するために P3HT の延伸配向、ドーブ後の過剰のドーパントの溶媒抽出、熱処理温度の最適化などの手法を用い **Figure 2** に示す結果を得た。スペクトル解析からは BCF:F₄TCNQ 錯体が延伸配向した P3HT の分子鎖に直角方向に配列している結果を得ている。図では過剰のドーパントを溶媒抽出する際の溶媒の種類と延伸方向及び直角方向の電気伝導度を示した。1 回目の CH₃CN による溶媒抽出では延伸方向の電気伝導度は約 900 S/cm と高い。

一方、2 回及び 3 回と CH₃CN による溶媒抽出を繰り返すと電気伝導度は低下する傾向にある。

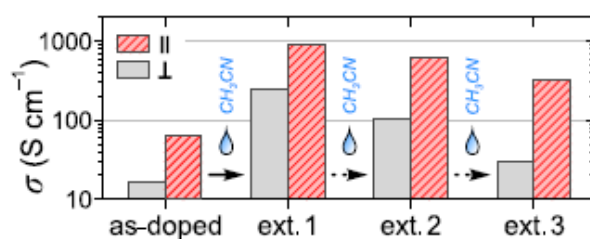


Figure 2. Electrical conductivity for blend-doped oriented P3HT films measured parallel and perpendicular to the chain orientation axis, showing data for the as-doped sample and following sequential extraction steps with acetonitrile (‘ext.’).

③ 100 °C-空気中でのドーパ P3HT の電気伝導度の経時変化

Figure 3 に上記の 3 種のドーパント及び FeCl₃ をドーパした P3HT 及び FeCl₃-LiTFSI を用いてアニオン交換して得られた LiTFSI ドープ P3HT の電気伝導度の経時変化を示した。DCF:F4TCNQ ドープ P3HT が他の系のいずれより優れた安定性を示すことが分かる。

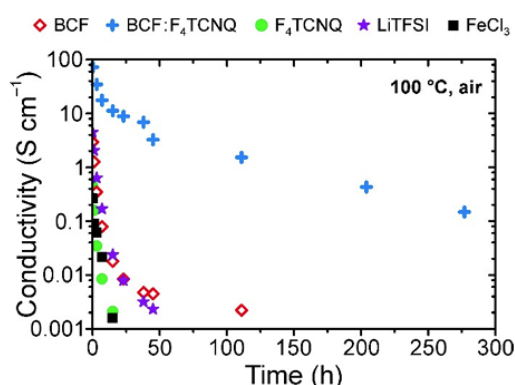


Figure 3. ‘Operational’ stability of doped P3HT films, showing electrical conductivity as a function of prolonged thermal annealing at 100 °C n air.

3. まとめ

サイズが大きくかつ強い結合エネルギーの BCF:F₄TCNQ 錯体は熱安定性を向上させるばかりでなく 900 S/cm という高い電気伝導度を示す。一方、大きなサイズのドーパントによるポリマーのマイクロ構造の破壊も起こるが、熱処理及び溶媒抽出などの後処理によりその影響を軽減することができる。

文 献

- ¹⁾ P. A. Albrecht et al., Increasing the oxidation power of TCNQ by coordination of B(C₆F₅)₃, *Chem. Commun.* 2022, **58**, 4958, E. H. Suh et al., Extremely electron-Withdrawing Lewis-Paired CN Groups for Organic p-Dopants, *Angw. Inter. Chem.* 2023, **62**, e202304245, A. E. Mansour et al., Coordination of Tetracyanoquinodimethane-Derivatives with Tris(pentafluorophenyl) borane Provides Stronger p-Dopants with Enhanced Stability, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2023, **15**, 46148
- ²⁾ O. Zapata-Arteaga et al., A Universal, Highly Stable Dopant System for Organic Semiconductors Based on Lewis-Paired Dopant Complexes, *ACS Energy Lett.* 2024, **9**, 3567

以上

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