

p-型用のドーパントは出来るだけ電子親和力が大きい方が好ましいが、そのようなドーパント及びドーピング後のポリマーの多くは化学的に不安定である。最近、この課題を克服する多くの提案がなされているが、アニオン交換ドーピングはその代表的な手法の一つである。本コラムでは Pan ら¹⁾ の coupled reaction を利用したドーピング法に関する研究について紹介する。通常の方法ではドーピング不可能なドーパントであっても、ある種の添加剤を加えることによりドーピングが高効率で起こり、ポリマーの電気伝導度を 3~7 桁上昇させることが可能となる。ポイントは、Gibbs の自由エネルギー (ΔG) が正である反応にある種の添加剤を加えることにより負にすることにある。

ポリマーとして DPP4T、ドーパントである酸化剤として TEMPO 及びその誘導体、添加剤としてルイス酸を用いている。ここではドーパントとして TEMPO(D1)及びルイス酸として BCF(A1)を用いて系に絞って紹介する。

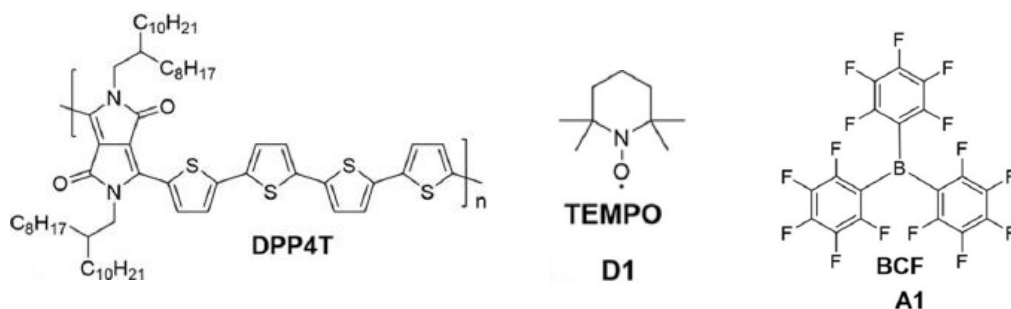
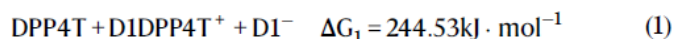


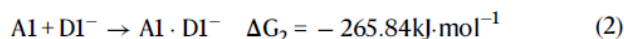
Figure 1. Chemical structures of polymers(DPP4T), dopants(D1), and additive(A1)

Figure 2.(a) に示すようにドーパント(D1)及び添加剤(A1)のいずれの EA は DPP4T の IP より小さく Marcus 理論に従えばいずれの化合物でもドーピングは起らない。D1 単独では電気伝導度は $<10^{-6}$ S/cm と非常に低いレベルに止まっている (Figure 2.(b))。一方、ルイス酸である A1 は H_2O との反応生成物がドーピング作用を持つことが知られており、若干の p-型ドーピングが起こるものの得られたドーピング後のポリマーの電気伝導度は約 0.2 S/cm と低い。D1 と A1 を併用することにより電気伝導度は 15.5 S/cm にまで上昇する。

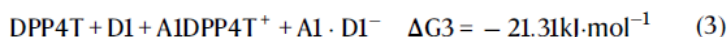
Pan らは密度汎関数理論(DFT) により下記の式(1)~(3)の Gibbs の自由エネルギーを求めた。Figure 2 (c)でドーパント(D1)のみでの DPP4T へのドーピング反応に対応した ΔG_1 は式(1)より 244.53 kJ/mol と算出される。



上記の系に添加剤のルイス酸である BCF(A1)を添加した系では、A1 は $D1^-$ と反応し式(2)により ΔG_2 は -265.84 KJ/mol と算出される。



その結果、全反応は式(3)で表され ΔG_3 は -21.31 KJ/mol となり、Gibbs の自由エネルギーはマイナスとなり、ドーピング反応が高効率で起こる。



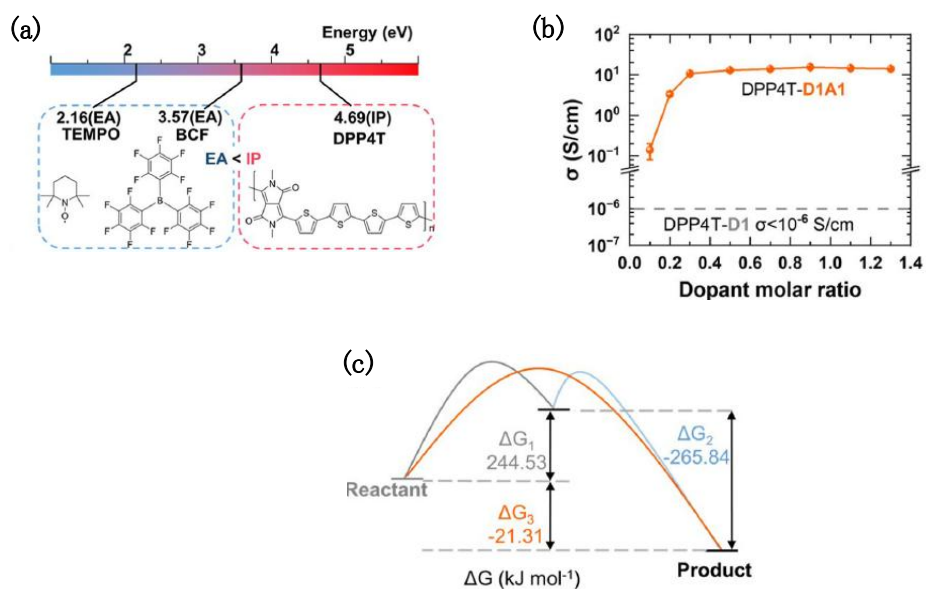


Figure 2. Coupled reaction doping of DPP4T-D1A1. (a) Comparison of EA values of dopant D1 and additive A1 with IP value of DPP4T. (b) Electric conductivity. (c) Calculated Gibbs free energy change (ΔG) in coupled reaction doping process of DPP4T-D1A1.

文 献

¹⁾ J. Pan et al., Efficient molecular doping of polymeric semiconductors improved by coupled reaction

以上

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