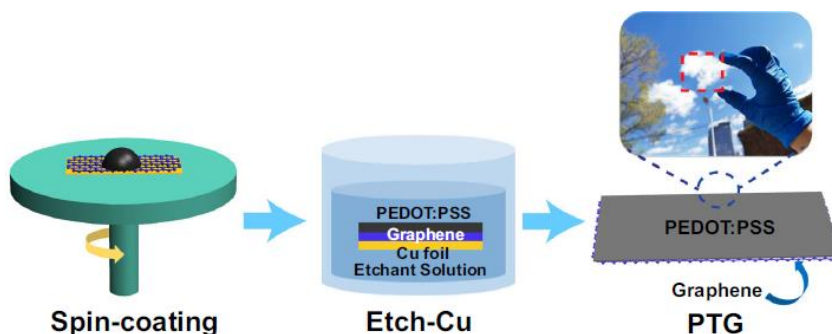


PEDOT:PSS の高導電化手法として  $\pi$  共役構造を持ったカーボン系材料との複合化が有効である。その一例として CNT とブレンドすることによる PEDOT:PSS の高導電化及び熱安定性の向上に関しては Column40<sup>1)</sup>で紹介した。本 Column ではグラフェンとの複合化による PEDOT:PSS の高導電化の研究<sup>2)</sup>を紹介する。この研究は皮膚密着性の良好な導電性薄膜の開発を目的としており、薄膜材料には高導電性、低価格、透明性、繰り返しに対する電気・機械的強靱性が要求されており、PEDOT:PSS とグラフェンとのコンポジットを検討している。グラフェンの単分子膜上に PEDOT:PSS を塗布することにより、4,142 S/cm と高い電気伝導度を持った柔軟性のある薄膜(膜厚: ~100 nm)を開発した。高導電化にはグラフェンと PEDOT:PSS との  $\pi$ - $\pi$  相互作用が大きな要因となっている。以下本研究の概略を紹介するがこの考えは PEDOT:PSS の高導電化手法としても応用範囲が広いと考えられる。

### 1. 薄膜製造法

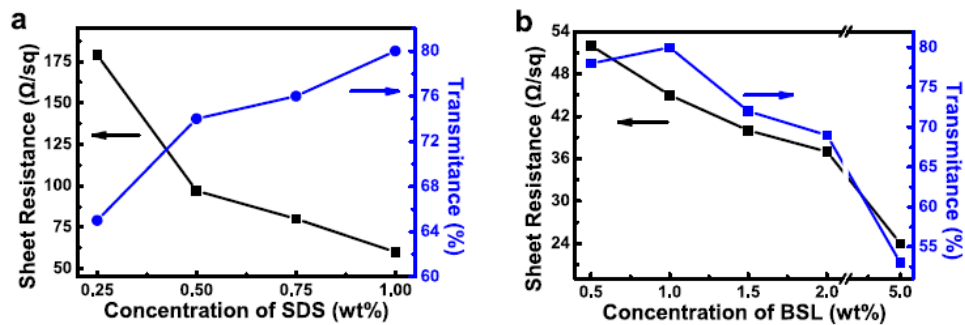
製造法を Fig. 1 に示した。Cu 基板を用いてその両面に CVD 法でグラフェンの単分子膜を作製し、その片面に PEDOT:PSS をスピコートして PEDOT:PSS/グラフェン(単分子膜)/Cu/グラフェン(単分子膜)を作る。次に Cu 基板をエッチング処理して除去し PEDOT:PSS/グラフェン(2分子膜)の高導電で透明性の良好なフィルム(PTG)を得る。



**Fig. 1** Schematic illustration of the fabrication process of the double-layer stacked structure of PEDOT:PSS/graphene. Inset is a transparent PTG held on a plastic substrate.

### 2. PTG の電氣的・光学的物性

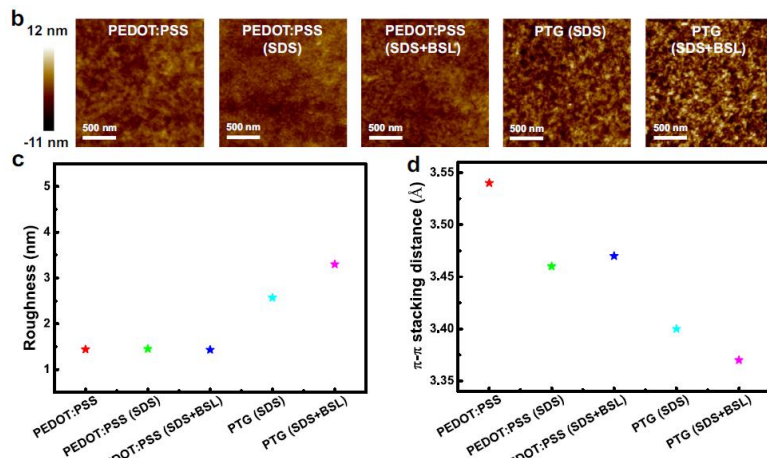
疎水性のグラフェンへの濡れ性改良剤として界面活性剤の SDS(sodium dodecyl sulfate)を及び、電気伝導度及び機械的強度の向上の目的でイオン液体 BSL(bis(trifluoromethane) sulfonimide lithium salt)を PEDOT:PSS に添加した。Fig. 2 にそれぞれの添加物の添加量と表面抵抗および 550 nm での光透過率との関係を示した。導電性及び透明性の観点からは SDS 及び BSL が各々 1wt% が好適な添加量で、PTG(膜厚= 約 80 nm)の電気伝導度 2,850 S/cm と高い。この値はグラフェンを用いない場合の PEDOT:PSS の電気伝導度 1,620 S/cm の約 2 倍であり、グラフェンとの複合化による相乗効果が認められる。



**Fig. 2** Optoelectronic performances of PTG. **a, b** Sheet resistance and transmittance (at  $\lambda = 550 \text{ nm}$ ) of PTG films at various SDS (**a**) and BSL (**b**, 1.0 wt% SDS) concentrations when forming PEDOT:PSS carrier layer.

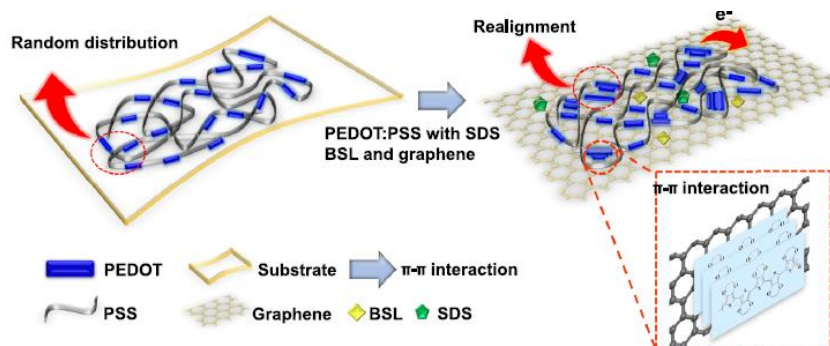
3. グラフェンとの複合化により得られた PEDOT:PSS の物性と導電機構  
分析手法別に結果をまとめた。

- (1) ラマン分光: PEDOT 鎖はコイル状ベンゾイド構造から直線状キノイド構造へ変化している。PEDOT:PSS とグラフェン間には強い  $\pi$ - $\pi$  相互作用が働き  $\pi$  電子の非局在化を促進し、PTG 薄膜のキャリア移動度を高めている。
- (2) UV-vis-NIR 分光:  $\pi$  電子の非局在化とバイポーラロンの生成が確認できる。
- (3) ESR: プリスチン PEDOT:PSS では局在化した荷電キャリアの強い吸収が観測されるのに対して PTG では ESR シグナル強度は減少する。即ち、荷電担体は局在化ポーラロン状態から非局在化したバイポーラロン状態に変化している。
- (4) GIWAXS: PEDOT の  $\pi$ - $\pi$  層間距離は 3.54 から 3.37 Å に短縮された。今までで報告されたなかでも最も短い (**Fig. 3 d**)。
- (5) AFM: 粒状からナノフィブリル状に変化し、表面の粗さは 2~3 倍粗くなっている (**Fig. 3 b,c**)。



**Fig. 3** Highly ordered PEDOT in PTGs. **b** AFM height images of various films. **c, d** Roughness (**c**) and  $\pi$ - $\pi$  stacking distances (**d**) of above films

以上の結果より、PTG の高導電化の機構を Fig.4 の模式図のように推定している。詳細は繰り返しになるので省略する。



**Fig. 4** Schematic illustration of the synergistic enhancement in electrical conductivity by  $\pi-\pi$  interaction and charge delocalization between graphene and PEDOT:PSS.

以上の結果から、 $\pi-\pi$  共役系を有する基板上に PEDOT:PSS をコーティングすることにより PEDOT:PSS の高導電化が可能となることが分かった。グラフェンのような 2 次元的な平面  $\pi$  共役系が必須であるのか、さらなる検討が必要とは思われるが、 $\pi$  共役系を有する高分子材料はカーボン系以外にも導電性高分子を筆頭に多くの候補が考えられる。パイ共役系高分子材料との複合化によりさらなる PEDOT:PSS の高導電化が可能となるのではないかな。

## 文 献

- 1) [Colum40](#):CNT との複合化による導電性高分子の高導電化
- 2) Y. Zhao et al., Ultra-conformal skin electrodes with synergistically enhanced conductivity for long-time and lowmotion artifact epidermal electrophysiology, *Nat. Commun.* 2021, **12**, 4880

以上

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