

PEDOT:PSS と CNT との複合化により電気伝導度が 3,200 S/cm に上昇しかつ、耐熱性も向上するという報告については Column40<sup>1)</sup>で紹介した。本 Column では SWCNT と PEDOT:PSS とを 2 次ドーパントの DMSO などの極性有機溶媒の存在下で高速攪拌することにより 4,717 S/cm の高い電気伝導度を得ている Zhang ら<sup>2)</sup>の研究を紹介する。著者らはこのステップを High velocity non-solvent turbulent secondary doping (HNTD)と呼んで、通常の二次ドーパントの添加方法 (direct addition : DA)と区別している。この研究の主目的は高性能な熱電変換材料の開発であるが、ここでは高導電化に着目して紹介する。

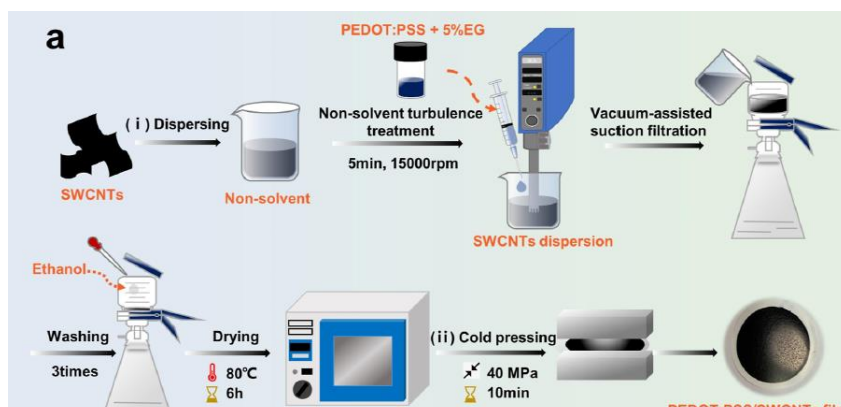
### 1. PEDOT:PSS/二次ドーパント系への HNTD 法の適用

二次ドーパントとして DMSO, DMF 及び EG を選択し、PEDOT:PSS(PH1000)/二次ドーパント系に対して HNTD 法を適用した。Fig.1 に HNTD 法の概要を示した。PEDOT:PSS は 5%の EG で前処理されその後多量の 2 次ドーパントの存在下で高速攪拌(15,000 rpm) 処理される。その後は通常行われる後処理で最後に冷間加圧成型して最終製品を得る。その結果、二次ドーパントとして DMSO を用いたケースで 2,211 S/cm という高い電気伝導度を達成した。DA 法で得られる最高の電気伝導度は約 1,000 S/cm であるからその約 2 倍も高導電化出来たことになる(Fig.2 a)。高導電化の要因は以下の通り。

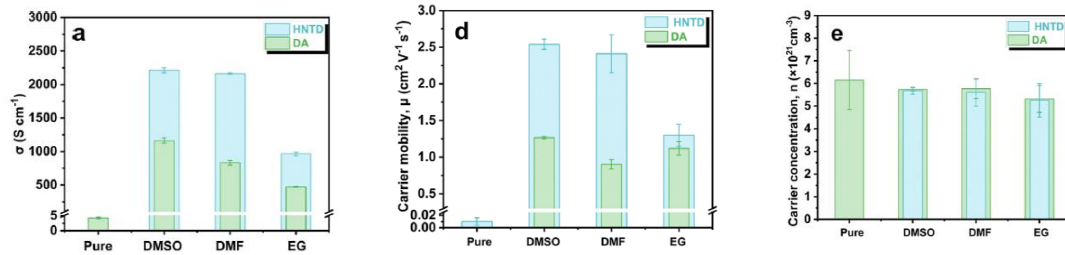
(1) DA 法に比較して大量の 2 次ドーパントを使用しているので PEDOT:PSS のコロイド粒子との接触面積が大きくなり、高速攪拌時にせん断力により粒子表面の PSS が除去され粒状からフレーク状に変化する。また、断面観察からは PEDOT:PSS の配向が認められる。DA ではこのような形態変化及び配向は認められない。

(2) キャリア濃度は DA 法と大きな差は認められないが、移動度に関しては HNTD 法の方が大きく向上している(Fig.2 d,e)。

(3) d-スペースは DMSO を用いた場合に最も小さく、ラメラ構造の規則性が高い。このことは DMSO の場合に最も高い電気伝導度を示すことと一致している(Fig.2 a)。一方、EG を用いた場合には  $\pi$ - $\pi$  スタック間の距離(d-spacing)は最も大きく変化する。EG 濃度の増加と共に d-spacing は大きくなり、EG 濃度 90 wt%では 3.99 Å にもなる。溶媒粘度が高くなると同じ攪拌速度であっても PSS の除去率の低下につながっていることが分かる。



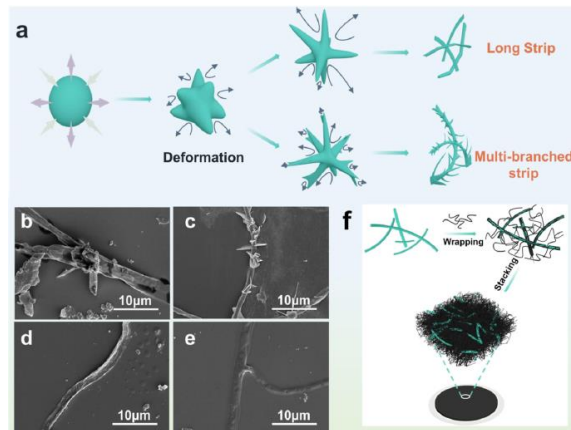
**Fig.1.** Schematic diagram of the preparation procedures for PEDOT:PSS/SWCNT films as well as pure PEDOT:PSS films.



**Fig.2.** (a)  $\sigma$ , (d)  $\mu$ , and (e)  $n$  of the PEDOT:PSS films prepared by the HNTD and DA methods in DMSO, DMF, and EG (the content of the secondary dopants is 10 wt %).

## 2. PEDOT/二次ドーパント/SWCNT 系への HNTD 法の適用

SWCNT を添加しない系で得られる PEDOT:PSS の形態はフレーク状であったが、SWCNT 共存下では、2 次ドーパントに DMF を用いた場合には Long Strip、DMSO の場合には Multi-Branched Strip である(**Fig.3 a~e**)。用いた SWCNT は紙状の形状を有しているが、DMSO 中で SWCNT の 30wt% の添加によりコンポジットの電気伝導度は 4,717 S/cm に向上する(**Fig.4**)。用いた SWCNT の電気伝導度についての記載はないが、90wt% の添加で電気伝導度が 3,000 S/cm 以下に低下していることより HNTD 法での高速攪拌の効果が認められる。



**Fig.3.** (a) Morphology change process of long strip and multi-branched strip PEDOT:PSS colloids. SEM images of (b,c) multi-branched strip and (d,e) long strip PEDOT:PSS colloid in solution. (f) Schematic diagram of SWCNTs and the long strip PEDOT:PSS composite structure.

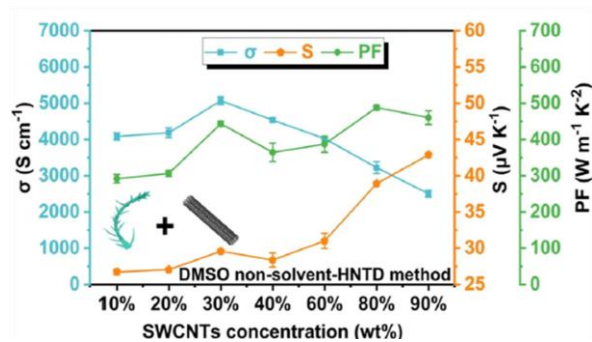


Fig.4. TE properties of PEDOT:PSS/SWCNT films prepared by the HNTD method in DMSO.

### 文献

- 1) CNT との複合化による導電性高分子の高導電化、2015年5月16日、  
<https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/Column/Column40.pdf>
- 2) M. Zhang et al., Highly Electrical Conductive PEDOT:PSS/SWCNT Flexible Thermoelectric Films Fabricated by a High-Velocity Non-solvent Turbulent Secondary Doping Approach, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2023, **15**, 10947

以上

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