

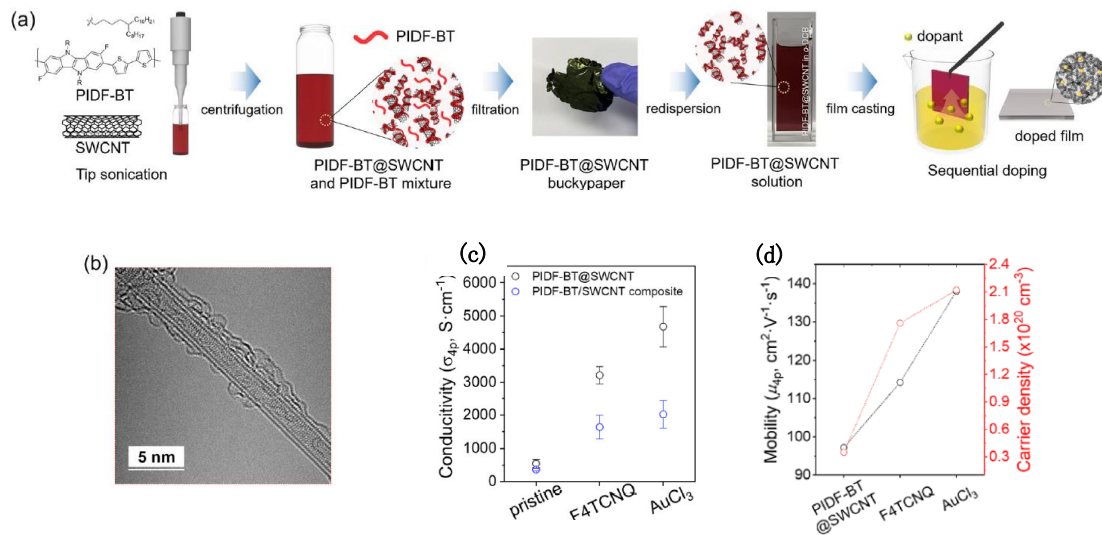
CNT との複合化により PEDOT:PSS の高導電化に関しては Column40<sup>1)</sup>と Column75<sup>2)</sup>で既に紹介した。ここでは導電性高分子を SWCNT に被覆することにより 5,200 S/cm 以上の高導電化が可能であるとする Choi ら<sup>3)</sup>の研究について紹介する。本研究の特徴はキャリア生成と生成したキャリア移動をそれぞれ導電性高分子及び SWCNT とに分離したことにある。即ち、ドーピング性能の良好な導電性高分子のドーピングにより多数のキャリアを発生させ、それらのキャリアを高移動度な SWCNT に移動させることにより高移動度及び高導電を達成している。以下に本研究の概略を紹介する。

用いた導電性高分子の PIDF-BT(化学式は Fig.1 a)は良好なドーピング性能を示す indoloindole (IDID) 構造を有し、SWCNT は  $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と高い移動度を示す。SWCNT を PIDF-BT で被覆し次いで、 $\text{F}_4\text{TCNQ}$  や  $\text{AuCl}_3$  のようなドーパントで処理することにより複合体の PIDF-BT@SWCNT を得る(Fig.1 a)。得られた PIDF-BT@SWCNT は SWCNT を核として PIDF-BT で均一に被覆されている(fig.1 b)。なお、PIDF-BT と SWCNT の重量比は 69:31 であった。

PIDF-BT@SWCNT は以下の特長を有する。

- ① 溶媒中での分散性が非常に良好である。
- ②  $\text{AuCl}_3$  ドーピング後は 5,200 S/cm 以上の高い電気伝導度を示す(Fig.1 c)。通常の複合体である PIDF-BT/SWCNT の電気伝導度はノンドープ状態では 367 S/cm、 $\text{F}_4\text{TCNQ}$  及び  $\text{AuCl}_3$  のドーピング後はそれぞれ 1,635 S/cm、2,024 S/cm で、PIDF-BT@SWCNT の方が通常の複合体より 2~3 倍高い電気伝導度を示す。
- ③  $\text{AuCl}_3$  ドーピングの移動度は  $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上と非常に高い(Fig.1 d)。ノンドープでは  $97.2 \text{ cm}^2/\text{vs}$  であるが  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  及び  $\text{AuCl}_3$  ドープ後はそれぞれ  $114.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $138.00 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に向上する。得られた電気伝導度及び移動度からキャリア数を算出した。ノンドープ状態では  $0.35 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  で  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  及び  $\text{AuCl}_3$  ドープ後はそれぞれ  $1.76 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 、 $2.12 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  であった。ドーピングによってキャリア数は増加するが、 $\text{AuCl}_3$  の方がドーピング効率が高い。
- ④ ドーピング後の PIDF-BT@SWCNT の空気中での安定性は良好である。例えば、ノンドープの PIDF-BT@SWCNT の電気伝導度は空気中 1260 時間後には初期の 33 %に低下する。一方、 $\text{F}_4\text{TCNO}$  をドープしたコンポジットでは同じ時間空気中に放置しても初期値の 76 %を保持している。安定性向上についての明確な理由は不明であるが、PIDF-BT のドーピングによって生成したキャリアが SWCNT へ移行する際のエネルギー障壁に関係していると思われる。障壁エネルギーが小さければドーピングで生成したキャリアは SWCNT へ移行され、そのキャリアは被覆された PIDF-BT によって酸素及び水分の影響を低減される。

以上述べたように  $\text{AuCl}_3$  ドープ後の PIDF-BT@SWCNT は高移動度でかつ高導電であるが、そのポイントは  $\text{AuCl}_3$  のドーピングによる PIDF-BT 内で生成した多数キャリアが SWCNT への素早く移動することにある。移動の際のエネルギー障壁は移動度の温度依存性のアレニウスプロットから算出できる。ノンドープの PIDF-BT@SWCNT では 17.88 meV、 $\text{F}_4\text{TCNQ}$  及び  $\text{AuCl}_3$  でドーピングした場合にはそれぞれ 10.37 meV 及び 7.85 meV である。一方、 $25^\circ\text{C}$  の格子振動のエネルギーは 26 meV であるので、いずれのケースでもキャリアの移行は可能である。



**Fig.1.** **a)** Chemical structures of poly[2-([2,2'-bithiophen]-5-yl)-3,8-difluoro-5,10-bis(5-octylpentadecyl)-5,10-dihydroindolo[3,2-b]indole] (PIDF-BT) and a schematic of PIDF-BT@single-walled carbon nanotube (SWCNT) preparation including molecular doping processes. **b)** Representative transmission electron microscopy image of PIDF-BT@SWCNT, **c)** electrical conductivities obtained with a four-pointed electrode and **d)** mobility extracted from the ISD-VG and carrier density calculated with conductivity.

## 文献

- 1) Column40, CNT との複合化による導電性高分子の高導電化(1)、  
<https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/Column/Column40.pdf>
- 2) Column75, SWCNT との複合化による PEDOT:PSS の高導電化(2)、  
<https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/Column75.pdf>
- 3) D. E. Choi et al., Sequential Doping of Carbon Nanotube Wrapped by Conjugated Polymer for Highly Conductive Platform and Thermoelectric Application, *Small Struct.* 2024, **5**, 2300321

以上

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