

Title	導電性高分子－絶縁性高分子複合体のパーコレーション臨界値近傍の電気伝導
Author(s)	殷, 暁紅; 吉野, 勝美; 山本, 秀雄 他
Citation	電気材料技術雑誌. 1995, 4, p. 14-20
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/81556
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

導電性高分子—絶縁性高分子複合体のパーコレーション 臨界値近傍の電気伝導

殷 暁紅、吉野 勝美

大阪大学工学部電子工学科
〒565 大阪府吹田市山田丘2-1

山本 秀雄、綿貫 俊郎、伊佐 功

日本カーリット株式会社 中央研究所
〒377 群馬県渋川市本田2470

中川 信一、足立 幹雄

関西電力株式会社 総合技術研究所
〒661 兵庫県尼崎市若王寺3

Electrical Conduction near Percolation Threshold in Conducting Polymer- Insulating Polymer Composite

Xiao Hong YIN, Katsumi YOSHINO

Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University,
Yamada-Oka, Suita, Osaka 565, Japan

Hideo YAMAMOTO, Toshiro WATANUKI, Isao ISA

Central Research Laboratory, Japan Carlit Co., Ltd.,
2470 Honda, Shibukawa, Gunma 377

Shinichi NAKAGAWA, Mikio ADACHI

Technical Research Center, The Kansai Electric Power Co., Inc.,
3 Nakoji, Amagasaki, Hyogo 661

New types of conductor-insulator composites are prepared in which conducting polymer coated insulating polymers (polyethylene in spheres, nylon 6 and nylon 66 in fibers) with well controlled size and shape are used as conductor and noncoated polyethylene spheres are used as insulator. The dependence of electrical conductivity on concentration of coated insulating polymers near the percolation threshold is studied in detail. The percolation threshold depends on the shape of the

coated insulating polymers but does not depend on the type of coated insulating polymers. The percolation threshold decreased with increasing length of coated fibers. In the composite made of polypyrrole coated polyethylene spheres and noncoated polyethylene spheres, the critical exponent t is evaluated to be 2.0 ± 0.2 . In the composite made of polypyrrole coated nylon fibers ($400 \mu\text{m}$, $800 \mu\text{m}$) and noncoated polyethylene spheres, larger value t (3.0 ± 0.4) is obtained. The dependence of conductivity on applied voltage is also studied.

キーワード：ポリピロール、導電性高分子、導電性高分子-絶縁性高分子複合体、パーコレーション

1. はじめに

導電性物質と絶縁性物質の複合体の電気的性質に関する研究が最近盛んに行われている。これまで、導電性物質としては、金属粒子とカーボンブラックが主に使用されてきた。一方、主鎖に共役系が高度に発達した導電性高分子は、ドーピングによってその導電率を任意に制御できる事が見出されて以来、種々の新しい機能応用の可能性が期待されている。¹⁾²⁾³⁾

導電性高分子と絶縁性高分子の複合化についてはいくつかの方法がある。例えば、電解重合法によって、絶縁性高分子中に導電性高分子を成長させる方法や、⁴⁾絶縁性高分子中に導電性高分子粉末を混合する、いわゆる練り込む方法等がある。しかし、実用化が進んでいない。最近、我々は新しい複合方法を提案した。即ち、表面を導電性高分子ポリピロールで薄くコーティングした絶縁性高分子粒子と未コーティング粒子を混合させ、複合体を作製する方法である。この方法では、コーティングする高分子粒子の形状とサイズが制御できる。また、コーティングする高分子粒子の濃度変化によって、複合体の導電率を絶縁域から金属域に転移させることができる、パーコレーション機構で説明できる事を明らかにした。

ここでは、パーコレーション臨界値付近でのポリピロールでコーティングしたファイバー状及び球状絶縁性高分子と未コーティングポリエチレン小球複合体の電気性質について説明する。

2. 実験方法

三種類の形状の絶縁性高分子、小球状のポリエチレン(直径 $10 \mu\text{m}$)、ファイバー状のナイロン6とナイロン66(直径 $16 \mu\text{m}$ 、長さ $400 \mu\text{m}$ 、 $600 \mu\text{m}$ 、 $800 \mu\text{m}$)を使用した。使用したファイバーの長さを光学顕微鏡によって測定し、その平均値に対する誤差が10%以下であることを確かめた。ポリエチレン

チレン小球とナイロンファイバーにポリピロールをコーティングする方法は既に報告したものと同様であるが、⁵⁾ここで再度簡単に述べる。

まず、塩化第二鉄六水和物の水溶液にポリエチレン小球あるいはナイロンファイバーを入れ、攪拌分散させた。これにピロール水溶液を添加し、数時間攪拌して濾別した。次に、水及びメタノールで十分くりかえして洗浄した後真空乾燥し、ポリピロールでコーティングしたナイロンファイバーとポリエチレン小球を得た。ポリピロールのコーティング膜の厚さは元素分析及び収量より、約 $0.02 \mu\text{m}$ と算出した。この方法で得たポリピロールは FeCl_3 ドーピング状態である。ポリピロールでコーティングしたポリエチレン小球及びナイロンファイバーと未コーティングしたポリエチレン小球をいろいろな割合で混合した後 130°C において $2,950 \text{ kg/cm}^2$ で約30分間加圧成形して試料を作製した。

導電率の測定は、高抵抗のものは二端子法を、低抵抗のものは四端子法を用いて行った。

3. 実験結果と考察

ポリピロールでコーティングした異なった長さのナイロンファイバーと未コーティングポリエチレン小球を、いろいろは割合で混合した複合体の導電率を測定した。図1は導電率のコーティングしたナイロン66ファイバー濃度依存性を示す。ファイバーの長さはそれぞれ $800 \mu\text{m}$ 、 $600 \mu\text{m}$ 、 $400 \mu\text{m}$ である。ナイロン6の場合も、図2に示す様に導電率の濃度依存性がナイロン66と似ている。この導電率のコーティングしたファイバーの濃度による極めて大きな変化は、パーコレーションモデルで説明できる。⁵⁾⁶⁾即ち、ある濃度以上で電極間に短絡導電路ができると考えることができる。パーコレーション臨界値はコーティングした絶縁性高分子の形状とサイズに依存するが、コーティングした絶縁性高分子の種類を依存しない。これはパーコレーションモデルと一致している。

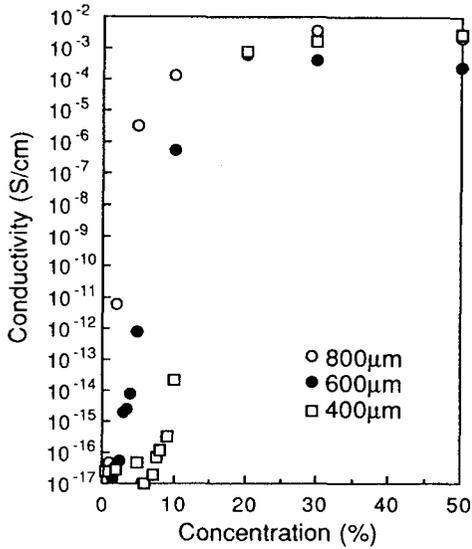


図1. ポリピロールでコーティングしたポリエチレン小球複合体の導電率のコーティングしたナイロン66ファイバー濃度依存性

Fig.1 Dependence of electrical conductivity of composites made of polypyrrole-coated nylon 66 fibers (with length of 800 μm, 600 μm and 400 μm, respectively) and noncoated polyethylene spheres on the concentration of coated nylon 66 fibers.

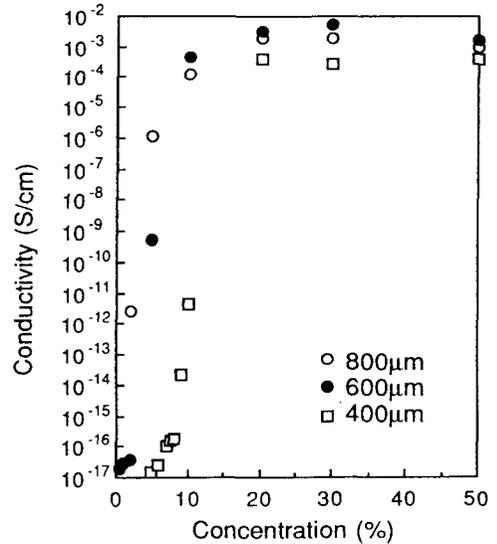


図2. ポリピロールでコーティングしたナイロン6ファイバー (長さ800 μm, 600 μm, 400 μm) と未コーティングポリエチレン小球複合体の導電率のコーティングしたナイロン66ファイバー濃度依存性

Fig.2 Dependence of electrical conductivity of composites made of polypyrrole-coated nylon 6 fibers (with length of 800 μm, 600 μm, and 400 μm, respectively) and noncoated polyethylene spheres on the concentration of coated nylon 6 fibers.

すなわち、パーコレーション臨界値以上の時、コーティングした高分子小体で試料両端間に導電通路が形成されるので、コーティングしたファイバーが長いほど、低濃度で導電通路が形成されやすい。

図3はパーコレーション臨界値とファイバー長さ l と直径 d の比、すなわち l/d の関係を示す。この図から、臨界値 P_c は $(1/d)$ の二乗の逆数に比例していることがわかった。即ち、

$$P_c \sim (1/d)^{-2} \quad (1)$$

となる。これは細長いファイバーに対しての理論関係と一致している。

さらに、パーコレーション臨界値付近の濃度で導電率の濃度 P 依存性を詳しく測定した。図4はポリピロールでコーティングしたポリエチレン小球と未コーティングポリエチレン小球複合体の導電率と換元体積比 $(P_c - P)/P_c$ の関係を示す。また、ポリピロールでコーティングした400 μmのナイロン66、800 μmのナイロン66、400 μmのナイロン6と未コーティングポリエチレン小球との複合体の換元体積比と導電率の関係をそれぞれ図5、6、7に示す。

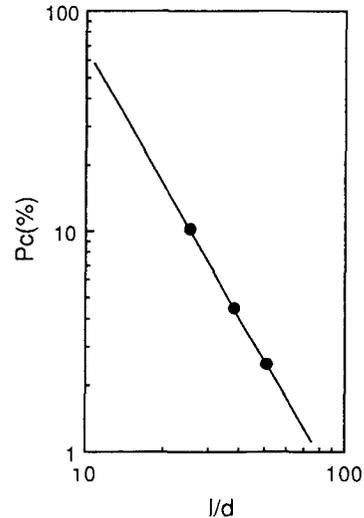


図3. パーコレーション臨界値とコーティングしたナイロンファイバーの長径比の関係

Fig.3 Percolation threshold as a function of the ratio of fiber length to the diameter of polypyrrole-coated nylon fibers.

これらの図から、

$$\sigma \sim [(Pc-P)/Pc]^t \quad (2)$$

なる関係式が成立することがわかる。ここで、 t は

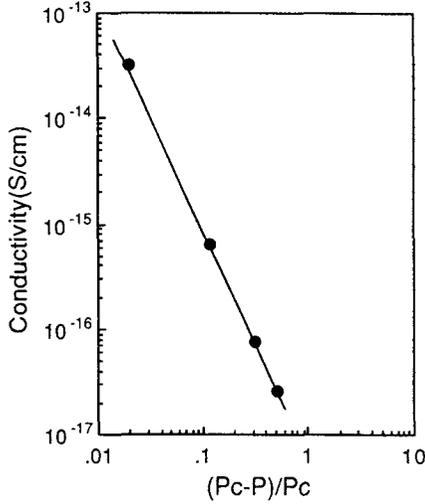


図4. 導電率とコーティングしたポリエチレン小球の換元体積比の両対数プロット

Fig.4 Logarithmic plot of the conductivity as a function of reduced volume fraction of the coated polyethylene sphere.

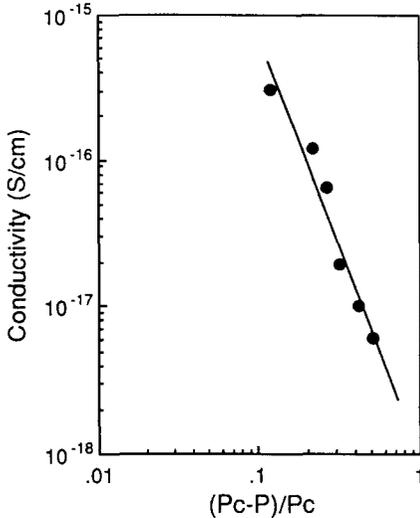


図5. 導電率とコーティングした長さ400 μ mのナイロン66ファイバーの換元体積比の両対数プロット

Fig.5 Logarithmic plot of the conductivity as a function of reduced volume fraction of the coated nylon 66 fiber with length of 400 μ m.

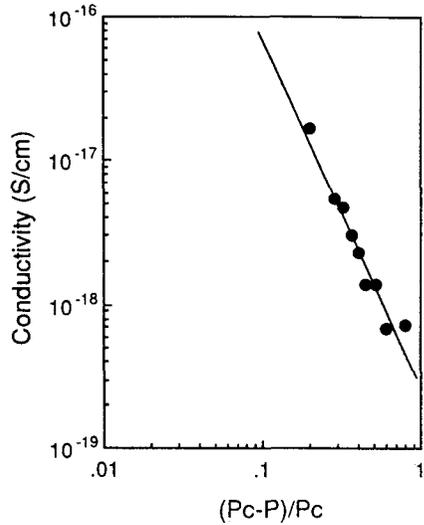


図6. 導電率とコーティングした長さ800 μ mのナイロン66ファイバーの換元体積比の両対数プロット

Fig.6 Logarithmic plot of the conductivity as a function of reduced volume fraction of the coated nylon 66 fiber with length of 800 μ m.

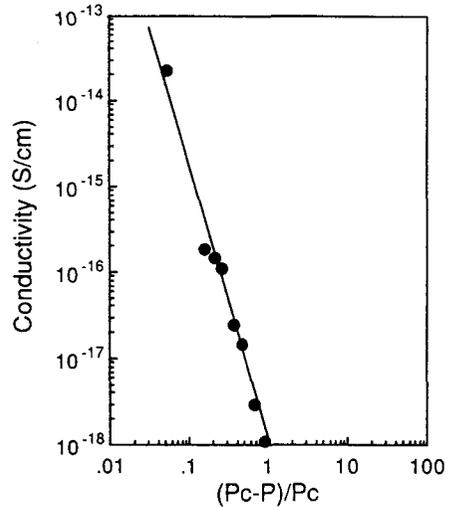


図7. 導電率とコーティングした長さ400 μ mのナイロン66ファイバーの換元体積比の両対数プロット

Fig.7 Logarithmic plot of the conductivity as a function of reduced volume fraction of the coated nylon 66 fiber with length of 400 μ m.

臨界指数である。

図4、5、6、7から求めた臨界数 t は表1に要約される。ポリピロールでコーティングしたポ

表1. 四種類の導電性高分子-絶縁性高分子複合体のパーコレーション臨界値 P_c と臨界指数 t

Table 1. Percolation threshold P_c and critical exponent t of four types of composites made of conducting polymer coated insulating polymer and noncoated insulating polymer.

coated insulating polymer	P_c	t
nylon66(400 μ m)	0.102	2.8
nylon66(800 μ m)	0.025	2.9
nylon6 (400 μ m)	0.095	3.4
polyethylene (sphere)	0.20	2.2

リエチレン小球と未コーティングポリエチレン小球複合体の臨界指数 t は 2.0 ± 0.2 と推算された。ポリピロールでコーティングしたナイロンファイバーと未コーティング小球複合体の臨界指数 t は大きい。さらに、長さ400 μ m、800 μ mのナイロンファイバー複合体の臨界指数 t は 3.0 ± 0.4 である。このことから、臨界指数 t も共通の定数ではなく、コーティングした絶縁性高分子小体の形状とサイズに関係すると推測される。

これまで、パーコレーション理論は種々検討され、臨界指数についても論じられてきた。例えば、三次元体の臨界指数は約2.0と報告され、我々の以前の結果と一致する。⁵⁾しかし、この結果はある限られた条件以外に成立しない、即ち、金属性小体が球状で、単一分散で電気的異方性がない限り成立する。以上の条件を満たさない場合の研究はまだ進んでいない。最近、サイズと形状が制御されない非球状カーボンブラック粒子と絶縁体の複合体に対して、臨界指数 t が共通ではないことが報告されている。例えば、I. Balberg⁷⁾らは棒状カーボンブラック複合体の臨界指数は $1.5 < t < 2.5$ と発表した。一方、F. Carmon⁸⁾らはファイバー状カーボンブラックとポリマー複合体の臨界指数は $t = 3.0 \pm 0.6$ と推算したが、我々の値 3.0 ± 0.4 とよく一致している。コーティングした絶縁物小体のサイズ、形状と臨界指数の関係はまだはっきりわかっていないが、今後更に検討する必要があると思われる。

図8はポリピロールでコーティングしたナイロン66ファイバー(600 μ m)と未コーティングポリエチ

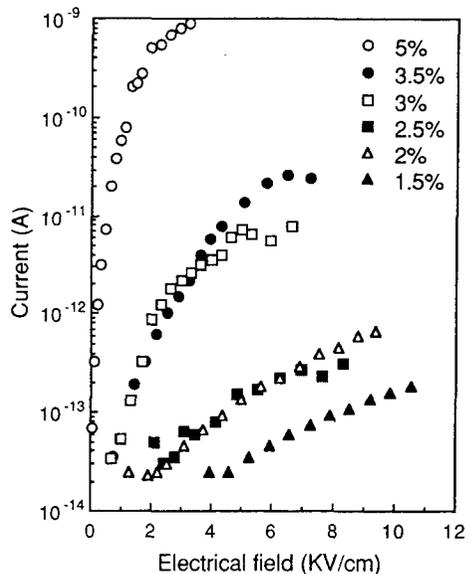


図8. コーティングした長さ600 μ mのナイロン66ファイバーと未コーティングポリエチレン小球複合体の電流の電圧依存性

Fig.8 Voltage dependence of the electrical conductivity of the polypyrrole-coated nylon 66 with length of 600 μ m and noncoated polyethylene sphere composites on the concentration of coated nylon 66 fiber.

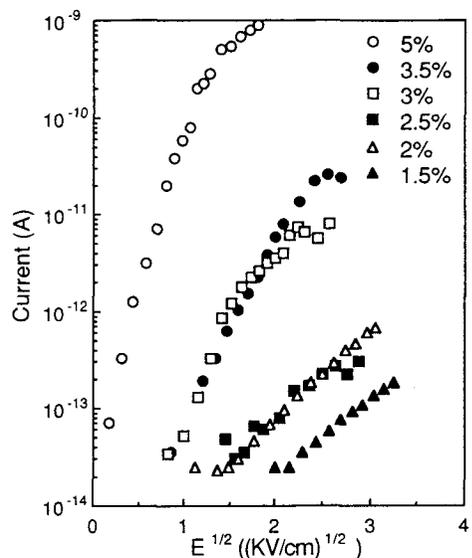


図9. コーティングした長さ600 μ mのナイロン66ファイバーと未コーティングポリエチレン小球複合体の $\text{Log}I$ 対 $E^{1/2}$ プロット

Fig.9 $\text{log}I$ vs $E^{1/2}$ plot for the data of Fig.8.

チレン小球複合体の電流と印加電圧の関係を示す。図から明らかな様に、複合体にながれる電流は印加電圧に比例せず、非線形に増大する。この非線形関係はショットキー効果 (Schottky 効果) 及びプルーレンケル効果 (Poole-Frenkel 効果) では説明できない。即ち、図 9 に示す様に、 $\log I$ vs $E^{1/2}$ 曲線から求めた誘電率は実際に測定した誘電率より小さい。例えば、濃度 3.5% の複合体に対して、実際に測定した誘電率は約 10 であり、図 9 から算出した誘電率は約 0.06 で、不合理な値である。この電流-電圧特性はトンネル効果と一致するかどうかを確認するために、電流-電圧特性の温度依存性を調べている。

4. 結 論

以上の結果は次の様に要約される。

- (1) 導電性高分子でコーティングした絶縁性高分子小体を導電体として、未コーティング絶縁性高分子小球を絶縁体として、新しい導電体-絶縁体複合体が作製された。導電性高分子でコーティングする絶縁性高分子小体の形状、サイズと濃度によって導電率は十桁以上の広い範囲でうまく制御できる。この導電体-絶縁体複合体の電気伝導はパーコレーションモデルで説明できるが、逆にこの複合体はパーコレーション問題を研究する新しい方法を提供した。
- (2) ポリピロールでコーティングした絶縁性高分子の濃度がパーコレーション臨界濃度を超えると、複合体の導電率は 10^{15} 倍も大きくなるが、パーコレーション臨界濃度はコーティングした材料の形状とサイズと関係あり、コーティングした材料の種類に依存しない。パーコレーション臨界濃度はコーティングした絶縁物小体の長さ l と径 d の比 l/d の二乗に比例する。
- (3) 臨界指数 t は共通ではなく、コーティングした絶縁体の形状と関係するが、その材料の種類と無関係である。絶縁性小体が球状の場合は臨界指数は約 2.0 ± 0.2 であり、ファイバー状の場合は約 3.0 ± 0.4 である。
- (4) パーコレーション近傍濃度の複合体の電流-電圧特性は低い電圧から非線形である。しかし、この電流-電圧特性はショットキー効果、プルーレンケル効果によっては説明できない。

参考文献

- 1) W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger; Phys. Rev. Lett. 42, (1979) 1698.
- 2) K. Yoshino, K. Kaneto and Y. Inuishi; Jpn. J. Appl. Phys. 1, (1983) L157.
- 3) K. Yoshino, R. Sugimoto, J. G. Rabe and W. F. Schmidt; Jpn. J. Appl. Phys. 24, (1985) L33.
- 4) O. Niwa and T. Tamamura; J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1984) 817.
- 5) K. Yoshino, X. H. Yin, S. Morita, Y. Nakanishi, S. Nakagawa, H. Yamamoto, T. Watanuki and I. Isao; Jpn. J. Appl. Phys. 36, (1993) 979.
- 6) X. H. Yin, K. Yoshino, H. Yamamoto, T. Watanuki, I. Isao, S. Nakagawa and M. Adachi; Jpn. J. Appl. Phys. 33, (1994) 3597.
- 7) I. Balberg and S. Bozowski; Solid State Commun. 44, (1982) 551.
- 8) F. Carmona, P. Prudhon and F. Barreau; Solid State Commun. 51, (1984) 255.

(平成 7 年 8 月 10 日受理)

殷 曉 紅



昭和 41 年 10 月 28 日生。平成元年 6 月中国西安交通大学大学院電気工学専攻修士課程修了。平成 5 年 4 月大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻博士後期課程入学。現在在学中。高分子複合体の電子物

性の研究に従事。

吉 野 勝 美



昭和 16 年 12 月 10 日生。39 年 3 月大阪大学工学部電気工学科卒業。44 年 3 月大阪大学大学院工学研究科博士課程終了。大阪大学工学部電気工学科助手、講師、助教授を経て、63 年大阪大学工学部電子工学科教授、現在に至る。工学博士。主に導電性高分子、光機性能性高分子、強誘電性液晶等の有機電子材料に関する研究に従事。

著 書：「高速液晶技術」(シーエムシー、1986)、「導電性高分子の基礎と応用」(アイビーシー、1988)、「電子・光機性能性高分子」(講談社、1989)、「分子とエレクトロニクス」(産業図書、1991)、「液晶とディスプレイ応用の基礎」(コロナ社、1994) 他 15 編。56 年応用物理学学会賞受賞。平成 2 年大阪科学賞受賞。電気学会、電子情報通信学会、日本物理学会、応用物理学学会、高分子学会、レーザー学会、日本材料学会各会員。



山本 秀雄

昭和29年3月22日生。52年東北大学工学部応用化学科卒業。同年日本カーリット株式会社入社。56～57年東京大学生研究員。触媒、導電性材料、機能性材料の研究に従事。日本化学会会員。



綿貫 俊郎

昭和32年4月26日生。55年群馬大学工学部応用化学科卒業。同年日本カーリット株式会社入社。有機合成、導電性材料の研究に従事。日本化学会会員。



伊佐 功

昭和18年10月12日生。42年3月北海道大学理学部卒業。同年住友化学入社。45年京都大学工学部受託研究生、46年日本カーリット入社現在に至る。工学博士。触媒化学、導電性有機材料などの研究に従事。平成2年度電気化学協会棚橋賞受賞、日本化学会、触媒学会、電子情報通信学会各会員。



中川 信一

昭和25年6月生。46年3月北九州工業専門学校卒業。同年4月、関西電力株式会社入社。地中線設計業務に従事。平成3年7月より電力ケーブルの研究に従事。電気学会会員。



足立 幹雄

昭和23年6月29日生。46年3月徳島大学工学部電気工学科卒業。同年4月、関西電力株式会社入社。現在総合技術研究所流通設備研究室主幹で、送電関係の研究に従事。