

導電性高分子とカーボンナノチューブ(CNT)は $\pi - \pi$ 共役相互作用を持つことから、両者の複合化については多くの報告がある。今回は、複合化により導電性高分子及びCNTそれぞれの電気伝導度よりも大幅に高い電気伝導度を示す例を取り上げ、そのメカニズムについて考察する。導電性高分子の具体例としてポリアニリン(PANI)と PEDOT:PSS を取り上げる。

Wu ら<sup>1)</sup>は PANI と単層 CNT(SWCNT)とを複合化することにより電気伝導度が 4,000 S/cm まで向上することを報告している。PANI 系で 4,000 S/cm という高い電気伝導度は、筆者の知る限りでは最高の値である。用いた PANI は通常の水系での化学酸化重合により作製したものを脱ドーブし次いで、カンファー (樟脳) スルホン酸(CSA)をドーブした CSA-PANI である。既に、CSA-PANI は Pristine-PANI に比較して高結晶性で高導電性 ( $\sigma \sim 300$  S/cm) であることは知られている<sup>2)</sup>。複合体は、CSA-PANI を m-クレゾール溶液に溶解し、この溶液に SWCNT を添加して製造している。CSA-PANI/SWCNT は SWCNT ( $\sigma \sim 300$  S/cm) の添加量が 50 wt%で最大の電気伝導度 3,500 S/cm を示し、それ以上 SWCNT を添加すると電気伝導度は減少する (Fig.1 の左の縦軸) 3,500 S/cm という電気伝導度は用いた CSA-PANI 及び SWCNT のいずれよりも大幅に高い値である。また、PANI の分子量を最適化することにより 4,000 S/cm の電気伝導度を持った複合体の製造にも成功している。なお、得られた複合体は PANI 単独系と比較して柔軟性がありかつ、空気中での耐久性が大幅に改善されている。なお、この報告には通常行われる SWCNT の超音波による分散に関する記述はなく、SWCNT がバンドル (束) になっている可能性もあるが、ここでは SWCNT の分散は良好と考える。

Hu ら<sup>3)</sup>は PEDOT:PSS (PH 1000)と MWCNT とを複合化することにより 3,200 S/cm の電気伝導度を持った複合体を報告している。複合体は、予め酸処理して表面に親水性を持たせた MWCNT を DMSO 中に分散させたものに PEDOT:PSS を添加し、超音波処理をして作製している。この場合も、MWCNT の添加量が約 0.5 wt%で最大の電気伝導度 3,200 S/cm を示し、それ以上の添加量では電気伝導度は低下する (Fig.2 の右の縦軸)。また、この複合体中で SWCNT は直線状に伸び切った形状を示し、PEDOT:PSS 単独系に比較して、熱安定性が大幅に改善される。

以上の 2 例の共通点は最大の電気伝導度を与える最適な CNT の添加量が存在することと、その電気伝導度は用いている導電性高分子及び CNT それぞれの電気伝導度の 5 倍～10 倍のもの高い電気伝導度を示すことである。一方、CNT の最適な添加量については大きな違いがあり、PANI 系で 50 wt%、PEDOT:PSS 系では 0.5 wt%である。ただここで断っておかなければならないのは、Hu らの電気伝導度の値は表面抵抗率と試料の膜厚か

ら換算した値である。この方法は膜内の組成が一定でかつ、2次元的なキャリア移動の場合には適用できるが、組成分布があつたり、キャリア移動が3次元的である場合には、正確な電気伝導度の値を導き出せないと考えられるが、ここでは報告通りの値を用いる。

なお、電気伝導度はキャリア数とキャリアの移動度の積で表される。キャリア数はドーピング率に比例するが、導電性高分子の場合、ドーピング率は高々33mol % (モノマー3個当たり1個)程度であり、この値が大幅に増大することはない(酸化が起るため)。従って、電気伝導度の大幅な向上に寄与する最大の要因はキャリア移動度の増大である。

ここでは、2例を比較しながら、最適なCNT添加量での複合体の電気伝導度が用いる材料の電気伝導度を大幅に上回るのかについて考察するが、まず初めにパーコレーション理論の適用の可否について考えてみる。

導電性高分子の導電機構についてしばしばパーコレーション理論が適用される。この理論は絶縁体であるポリオレフィンなどのポリマーにカーボンブラックなどの導電性フィラーを添加した場合、フィラーの添加量がある値(閾値)で急激に電気伝導度が上昇する現象に適用されている理論である。導電性高分子を金属領域と絶縁領域の混合物を考え、パーコレーション理論が適用されるケースも多々ある。ただ、この理論ではある添加量で電気伝導度の上昇は頭打ちになり、その電気伝導度が用いたフィラーのそれを越えることはなく、ここで取り上げてた2例とは異なる挙動を示す。従って、パーコレーション理論の適用は適当ではない。

CSA-PANI/SWCNT系の報告で提案されている考えは以下の通りである。CSA-PANIはm-クレゾールに溶解しているので、 $\pi$ - $\pi$ 共役相互作用によりCNT表面を被覆している。被覆CSA-PANIは結晶性の向上(XRDで確認している)、coil状からextended coilへの変化等が起こり、CSA-PANIそのもののキャリア移動度が大幅に向上し、複合体の高い電気伝導度を与える。最適なCNTの添加量の存在は、CNTの添加量が大幅に多くなるとCNTの表面を被覆するのに十分なPANIが不足し、電気伝導度の低い(移動度の低い)CNT表面が露出し、複合体の移動度を低下させるためと説明されている。

CSA-PANIはクレゾールに溶解しているので、CNT表面に $\pi$ - $\pi$ 相互作用により強く吸着してCNT表面を被覆していることは容易に想像できる(SEMなどで確認はしていないが)。このことを前提とすると、高導電性のフィラー(高導電なCSA-PANIで被覆されたCNT)が比較的低い電気伝導度を持ったPANIマトリックスに分散している状態と考えられる。当然のことながら、このフィラーは高いアスペクト比を有することになる。一般的に高アスペクト比のフィラーの場合には、非常に低い閾値を示すことが知られており、最適な添加量として50 wt%と高い値が要求されるとは考えられずらく、別の考えが必要と思われる。前記したように、SWCNTの分散が不十分で大きなバンドル(束)として存在しているとすると、50 wt%という高い最適な添加量も納得できる。

一方、HuらのPEDOT:PSS及びMWCNTは水及びDMSOに分散している系であり、CSA-

PANI/MWCNT 系とは異なり MWCNT が PEDOT:PSS によって被覆されていない (SEM 観察により確認されている)。PEDOT:PSS/MWCNT 系ではスピコート法によりフィルムが作製されており、遠心力の作用により MWCNT は直線状に延伸された状態で分散しているのが SEM によって観察されている。報告では導電機構について言及していないが、直線状の MWCNT が PEDOT:PSS の金属的領域 (金属的な高い電気伝導度を持った微結晶領域) 間を繋ぐタイ分子の役割をして高いキャリア移動度を達成し、それが電気伝導度の大幅な向上につながっていると考えることができる。

ここで取り上げた 2 例により、導電性高分子と CNT との複合化により、用いた導電性高分子及び CNT それぞれの電気伝導度より大幅に高い電気伝導度を示しさらに、耐久性や耐熱性も大幅に向上することが分かる。複合体の製造法のさらなる最適化により一層の物性の向上が期待できる。

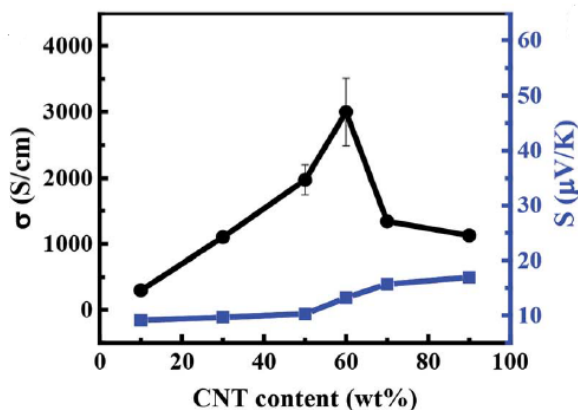


Fig. 1 The electrical conductivity and Seebeck coefficient values of the SWCNT /PANI composites as a function of the SWCNT concentration

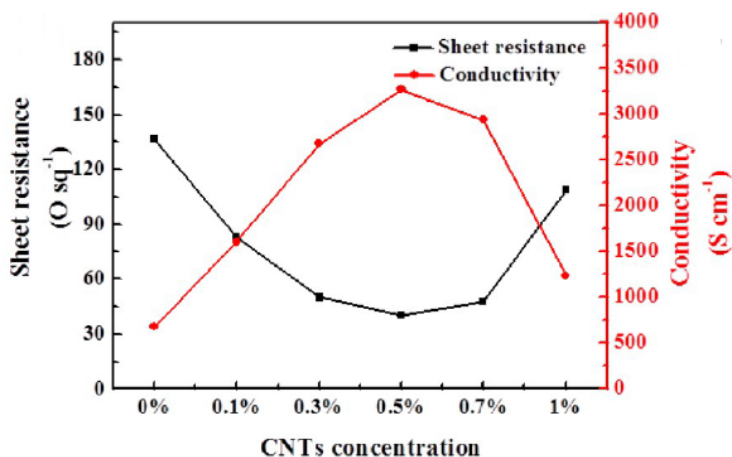


Fig. 2. Electrical properties of PEDOT:PSS films with different CNTs concentration

## 文 献

- 1) R. Wu, H. Yuan, C. Liu, J.-L. Lan, X. Yang, and Y.-H. Lin, Flexible PANI/SWCNT thermoelectric films with ultrahigh electrical conductivity, *RSC Adv.* 2018, 8, 26011
- 2) A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, The concept of secondary doping as applied to polyaniline, *Synth. Met.*, 1994, 65, 103
- 3) X. Hu, L. Chen, Y. Zhang, Q. Hu, J. Yang, and Y. Chen, Large-Scale Flexible and Highly Conductive Carbon Transparent Electrodes via Roll-to-Roll Process and Its High Performance Lab-Scale Indium Tin Oxide-Free Polymer Solar Cells, *Chem Mater.* 2014, 26, 6293