ポリチオフェン系導電性高分子の熱電特性に及ぼす還元剤の添加効果

Effect of Addition of Reduction Agent on Thermoelectric Properties of Conducting Polythiophene-Based Materials.

○外園昌弘 (山口東京理科大学), 阿武宏明 (山口東京理科大学), 北條信 (山口東京理科大学),
赤井光治 (山口大学), 戸嶋直樹 (山口東京理科大学)

Masahiro Hokazono, Tokyo University of Science, Yamaguchi, 1-1-1 Daigaku-dori, Sanyoonoda 756-0884
Hiroaki Anno, Tokyo University of Science, Yamaguchi, 1-1-1 Daigaku-dori, Sanyoonoda 756-0884
Makoto Hojo, Tokyo University of Science, Yamaguchi, 1-1-1 Daigaku-dori, Sanyoonoda 756-0884
Koji Akai, Yamaguchi University, 1677-1 Yoshida, Yamaguchi 753-8511
Naoki Toshima, Tokyo University of Science, Yamaguchi, 1-1-1 Daigaku-dori, Sanyoonoda 756-0884

Conducting polymers, such as polyaniline, polypyrrole, and polythiophene, have attracted the attention of researchers investigating suitable materials for use in thermoelectric applications involving environmental energy conversion, because conducting polymers are inexpensive, lightweight, and relatively harmless materials. Moreover, conducting polymers have several attractive features for use as thermoelectric materials because of the thermal conductivity much lower than that for inorganic thermoelectric materials as well as the relatively high electrical conductivity. We investigated the thermoelectric properties for poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT):polystyrene sulphonic acid (PSS) films and the effect of addition of tetrakis(dimethylamino)ethylene(TDAE) on thermoelectric properties of PEDOT:PSS films. We found that the dimensionless thermoelectric figure of merit ZT of PEDOT:PSS film was enhanced by TDAE addition.

Key Words: Conducting polymers, PEDOT:PSS, thermoelectric properties, reduction

1. はじめに

環境発電技術の一つとして熱電発電技術は期待できるが、その材料の構成元素には有害元素やレアメタルを含むものが多く、環境負荷およびコストの面で大きな課題がある。最近、環境発電への熱電応用の関心が高まっており、環境に低負荷な元素で構成される熱電発電材料の研究が活発化している。その中で、導電性高分子は毒性の低い元素からなり、資源量が豊富で加工性に優れており環境熱電発電材料として期待できる。しかし、従来の導電性高分子では、無機熱電材料の熱電性能と比較すると、その熱電性能は二桁程度低く、この物質の熱電性能を高めることが課題であった。ごく最近、ポリチオフェン系導電性高分子: poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT):polystyrene sulphonic acid (PSS)において、無機熱電材料と比較しても遜色のない無次元熱電性能指数 $ZT=0.42$ (RT) ⁽¹⁾が報告された。この他にもカーボンナノチューブやナノ粒子とのコンポジットにより高い熱電性能を持つ PEDOT 系の報告がある^(2,3)。これらは、有機物による熱電発電素子により、自然熱・環境温度差などの 100℃程度までの熱エネルギーを数十マイクロワット級の電力に変換できる可能性を示唆しており、これはセンサーなどの微小機器の電源応用に繋がることが考えられる。

PEDOT 系の熱電性能が高い理由として、2つが挙げられる。その一つは、PEDOT の結晶性が良く電気伝導率が高いにも関わらず、熱伝導率が非常に低いことである。もう一つは、PEDOT を還元し、酸化レベルをコントロールすることで、Seebeck 係数を高めることが出来ることである^(1,4)。しかし、PEDOT 系の高い熱電性能の報告は、薄膜(<200 nm)に限られている。我々は、熱電発電素子の実用上、薄膜(<200 nm)材料は適していないと考えている。これは薄膜の面に平衡方向に温度差が生じる素子形状では、内部抵抗が大きくなること、一方、薄膜の面に垂直方向に温度差が生じる素子形状では、温度差がほとんど得られず、電圧が小さいことが考えられるためである。この観点から、PEDOT 系熱電発電素子の開発において、微小機器の電源への応用に必要な数十マイクロ級の電力を得るためには、PEDOT 系材料の厚膜における高性

Fig. 1 Temperature dependence of Seebeck coefficient S for TDAE added PEDOT:PSS and PEDOT:PSS films

能な材料開発が重要であると考えている。そこで、今回膜厚が 3 μm の PEDOT:PSS 膜を作製し、その膜について酸化レベルの制御(キャリア濃度の制御)を還元剤: Tetrakis(dimethylamino)ethylene(TDAE)の添加により検討し、その熱電特性について調べた。

2. 実験方法

2-1 TDAE 添加処理した PEDOT:PSS の製膜 PEDOT:PSS 溶液 (H.C. Starck 社製) に対して体積比 5% のジメチルスルホキシドを加えた溶液を、石英基板にキャストし、大気中 40℃ で 15 h の乾燥後、さらに真空中 110℃ で 2 h の乾燥を行い膜厚 3 μm の PEDOT:PSS 膜を準備した。この膜について、TDAE 添加処理を TDAE と Ar の混合雰囲気ガス(2 Torr)により行った。

2-2 特性評価 室温における電気伝導率を 4 探針法により測定した。また、ゼーベック係数と 4 端子法による電気伝導率を RT~383 K の温度範囲で測定した。

Fig. 2 Temperature dependence of electrical conductivity σ for TDAE added PEDOT:PSS and PEDOT:PSS films

3. 結果と考察

Fig. 1 は, TDAE 添加処理および未添加処理の PEDOT:PSS 膜の Seebeck 係数の温度依存性である。TDAE 添加処理および未添加処理の PEDOT:PSS 膜の Seebeck 係数の符号は, 正であり, p 型伝導(キャリアは正孔)である。未添加処理膜の Seebeck 係数の値は室温で約 $16 \mu\text{V/K}$ であり, 温度上昇とともに僅かに増加する。TDAE 添加処理した PEDOT:PSS 膜の Seebeck 係数は未添加処理膜と比較して大きいことが分かる。これは TDAE 添加処理により PEDOT:PSS 膜が還元され正孔濃度が低下したためと考えられる。したがって, TDAE 添加は PEDOT:PSS 膜の還元効果があると考えられる。

Fig.2 は TDAE 添加処理および未添加処理の PEDOT:PSS 膜の電気伝導率の温度依存性である。未添加処理の PEDOT:PSS 膜の電気伝導率は室温で約 1400 S/cm であり, 温度上昇とともに僅かに減少する。この室温における高い電気伝導率の要因は, PEDOT が π スタック構造を形成するためキャリア(正孔)移動度が高いことが考えられる。TDAE 添加処理した PEDOT:PSS 膜の電気伝導率は未添加膜と比較して低下する。この低下は, TDAE 添加による PEDOT:PSS 膜の還元効果により正孔濃度の低下したためと理解できる。

TDAE 添加処理した PEDOT:PSS 膜の熱電性能を評価するため, 膜の熱伝導率を $0.2^{(3)} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と仮定して無次元熱電性能指数 $ZT (= S^2 \sigma T / \kappa)$ を見積もった。ここで S は Seebeck 係数, σ は電気伝導率, T は絶対温度, κ は熱伝導率である。Fig.3 に TDAE 添加処理および未添加処理の PEDOT:PSS 膜の無次元熱電性能指数 ZT の温度依存性を示す。TDAE 添加処理した PEDOT:PSS 膜は未添加処理膜と比較しての ZT が高いことが分かる。その値は, 最大で $ZT = 0.15$ at 400 K である。この原因は, TDAE 添加により PEDOT:PSS 膜が還元され, 膜のキャリア(正孔)濃度が調整されたためと考えられる。これより TDAE 添加処理は PEDOT:PSS 膜の熱電性能を向上させる有効な手法であることがわかった。

4. まとめ

導電性高分子 PEDOT:PSS 膜の熱電特性に及ぼす還元剤(TDAE)添加効果について調べた。TDAE の添加により PEDOT:PSS 膜の Seebeck 係数は増加し, 電気伝導率は減少する。この変化は, TDAE の添加により PEDOT:PSS 膜が還元され, 膜中の伝導キャリアである正孔濃度が低下したためと解釈できる。この結果, 膜のキャリア(正孔)濃度が調整され, 無次元熱電性能指数 $ZT = 0.15$ at 400 K が得られた。これらより, 還元剤(TDAE)の添加処理は, PEDOT:PSS 膜の還元効果があり, その効果によって酸化レベルをコントロールするこ

Fig. 3 Temperature dependence of dimensionless thermoelectric figure of merit ZT for TDAE added PEDOT:PSS and PEDOT:PSS films

とで熱電性能が向上することがわかった。

有機熱電材料における性能向上ためには, 無機熱電材料と比較して 1 桁低い Seebeck 係数を高めることが課題であるが, 還元剤を用いた酸化レベルのコントロール(キャリア濃度の最適化)は Seebeck 係数を高める一つの手法であり, 有機熱電性能材料の性能向上に有効である。

現在, 熱電性能の高い膜について, 有機熱電発電素子の開発を進めており, 室温と 100°C 程度の温度差発電によって数十マイクロワット級の電力に変換できる素子の開発を目指している。

5. 謝辞

本研究は, 文部科学省「地域イノベーション戦略支援プログラム (グローバル型)」やまぐちグリーン部材クラスターの支援を受けた。

引用文献

- (1) G.-H. Kim et al., Nature Mater. **12** (2013)719.
- (2) C. Bounioux, et al., Energy Environ. Sci. **6** (2013)918.
- (3) N. Toshima et al., J. Electron. Mater. **42** (2013)1882.
- (4) O. Bubnova, et al., Nature Mater. **10** (2011) 429.