

未利用熱エネルギーの活用に向けた 種々の基材上へ形成可能な有機系熱電材料の開発

名古屋工業大学 工学研究科
岸 直希

1. テーマ設定の背景

我々の日常生活や製造業の現場などでは、手をかざすと温かい箇所や、熱くて触れない箇所などがある。そこには熱的なエネルギーが存在しているが、その多くは未利用のままで特に活用されていない。そこで最近ではこの未利用熱を利用する技術が注目されている。未利用熱の活用方法の一つとして熱電発電がある。熱電発電は、材料の両端に温度差が加わると起電力が生じるゼーベック効果に基づいており、温度差を形成できれば直接電力を得ることができる発電方法である。

熱電発電に用いる熱電材料として、有機系熱電材料が注目されている。有機系熱電材料は広く研究されている無機系熱電材料と比べ熱電特性は低い点や使用できる温度が低いことが短所となるが、フレキシブル性が高く折り曲げられること(図1)、また作製プロセスにおいて有機系熱電材料溶液を用いたウェットプロセスにより形成でき、大面積成膜が容易、複雑な形状の上にも形成可能などが長所となる。そのため、例えば、ウェアラブル素子用の電源など有機系熱電材料の良さを生かす応用への展開が期待されている。

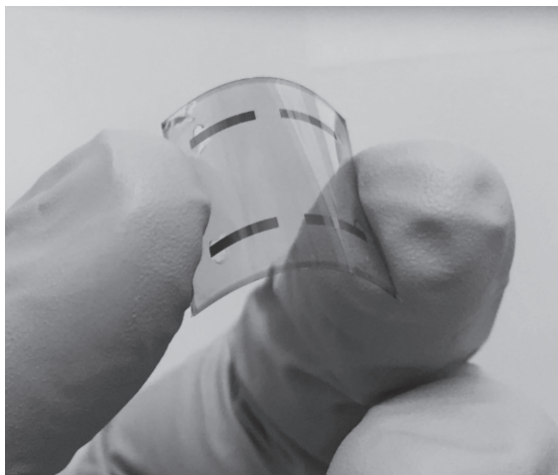


図1 フレキシブル基材上に形成した有機系熱電材料薄膜

2. 素形材分野との関連性

上述の通り、有機系熱電材料は多くの場合有機系熱電材料を溶液試料とし、基材の表面にコーティングし、熱処理により溶媒を揮発させ形成する。試料形態としては、基材表面に形成された膜状が一般的である。そのため有機系熱電材料は素形材の一つと考えることができる。

素形材としての課題は、例えばその形成について課題がある。有機系熱電材料はウェットプロセスにより形成であるが、その膜の均一性は基材の種類に依存する。筆者らは基材の種類を問わず、種々の基材に対して形成が可能な有機系熱電材料の開発を行っており、本稿ではこれまでに得られた成果について紹介をする。

3. 研究開発の成果

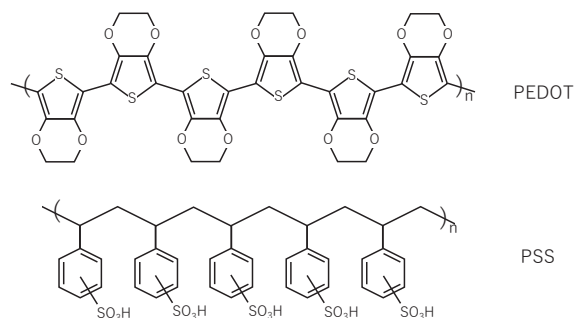


図2 PEDOT:PSSの構造

代表的な有機系熱電材料としてポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)(図2)がある。PEDOT:PSS試料は水分散液の形で得ることができ、スピンコートなどのウェットプロセスにより基材の表面に膜形成をすることが可能である。しかしながら、上述の通り、基材の種類によっては均一な成膜が困難な場合がある。これはPEDOT:PSS水分散液が基材表面ではじかれるこ

とが原因であり、均一な成膜を得るためには PEDOT:PSS水分散液の基材に対する濡れ性を高める必要がある。筆者らは濡れ性を高める手段として PEDOT:PSS水分散液に界面活性剤を混合した。図3に PEDOT:PSS水分散液の基材に対する接触角を示す。濡れ性が高い場合、接触角が小さくなる。例えばホウケイ酸ガラスは濡れ性が低く、PEDOT:PSS水分散液を用いてホウケイ酸ガラスにスピコートを行っても基板表面ではじかれ膜を得ることは困難であった。しかしながら PEDOT:PSS水分散液に界面活性剤を混合することにより接触角を小さくすることができる。図3 (a) の通りホウケイ酸ガラス、PETともに接触角が小さく濡れ性が改善され、また図3 (b) の通りスピコートにおいて均一な薄膜を得ることに成功している。

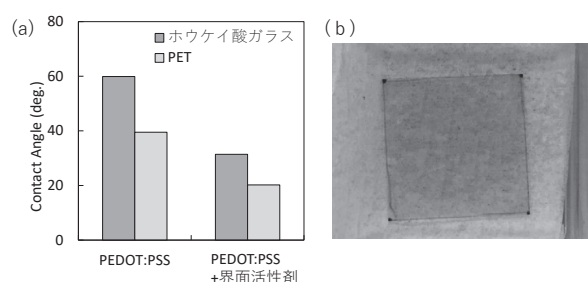


図3 (a) PEDOT:PSS水分散液の基材に対する接触角、
(b) ホウケイ酸ガラス上に形成した界面活性剤を導入したPEDOT:PSS薄膜

筆者らはさらに界面活性剤の種類によっては、その混合が PEDOT:PSS の熱電特性を高めることも見出した。表1に界面活性剤を導入した PEDOT:PSS 膜の熱電特性を閉める。ゼーベック係数は界面活性剤の導入により小さくなったが、導電率が2桁程度向上した。これは界面活性剤の導入により PEDOT:PSS の結晶品質が向上したためと思われる。この導電率の向上に伴い熱電特性を示すパワーファクターも2桁ほど工場が見られた。以上のように界面活性剤の導入は種々の基材に対する PEDOT:PSS の成膜性を向上させ、さらに熱電特性も同時に改善する手法として期待できる。

表1 熱電特性の比較

試料	ゼーベック係数 (μVK^{-1})	導電率 (Scm^{-1})	パワーファクター ($\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
PEDOT:PSS	17.8	0.61	0.019
PEDOT:PSS +界面活性剤	13.1	70	1.2

4. 訴求点

上述の通り有機系熱電材料の素形材としての課題として種々の基材に対する成膜性を挙げた。その解決手法として、界面活性剤の導入を挙げ、種々の基材に対する PEDOT:PSS の成膜性を向上させられることを示した。さらに界面活性剤種類を探索することにより、成膜性だけでなく熱電特性も同時に改善できることを報告した。本手法が有機系熱電材料研究における今後の更なる発展に貢献できることを祈っている。

参考文献

- 1) N. Kishi, Y. Kondo, H. Kunieda, S. Hibi, Y. Sawada “Enhancement of thermoelectric properties of PEDOT:PSS thin films by addition of anionic surfactants” Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol.29 (2018) pp.4030-4034.
- 2) S. Hossain, Y. Yamamoto, N. Kishi “Tuning the mechanical and thermoelectric properties of Self-Standing stretchable PEDOT:PSS/SDBS films” Journal of Applied Polymer Science, vol.141 (2024) pp.e55713 1-13.
- 3) S. Hossain, Y. Yamamoto, S. Baba, S. Sakai, N. Kishi “Role of anionic surfactant addition in improving thermoelectric properties of PEDOT:PSS free-standing films” Journal of Polymer Research, accepted.