

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25888025

研究課題名(和文) Studies on the thermoelectric properties of PEDOT:PSS

研究課題名(英文) Studies on the thermoelectric properties of PEDOT:PSS

研究代表者

衛 慶碩 (Wei, Qingshuo)

独立行政法人産業技術総合研究所・材料・化学領域 ナノ材料研究部門・研究員

研究者番号：30709564

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新たに開発した測定方法を用いて、薄膜の面内および断面の両方向の熱電特性測定した。PEDOT:PSS薄膜は、電気伝導度および熱伝導率においては大きな異方性を示し、ゼーベック係数においてはほとんど異方性を示さなかった。キャリア伝導機構および熱伝導機構に異方性が生じるのは、PEDOT:PSS薄膜が導電性PEDOTナノ結晶と絶縁性PSSが層状に形成されたものであるため、断面方向においては伝導性が低くなることに起因すると考えられる。本研究により、有機熱電材料の性能指数の評価は、方向をそろえた測定値を用いることが重要であるとわかった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we reported general methods for studying the thermoelectric properties of a polymer film in both the in-plane and through-plane directions. The bench-mark PEDOT:PSS films have highly anisotropic carrier transport properties and thermal conductivity. The anisotropic carrier transport properties and thermal conductivity can be explained by the lamellar structure of the PEDOT:PSS films where the PEDOT nanocrystals could be isolated by the insulating PSS in the through-plane direction. This study highlights the parameters for figure-of-merit calculation in organic thermoelectric materials must be obtained on the same direction.

研究分野：応用化学

キーワード：有機半導体 熱電変換 異方性

1. 研究開始当初の背景

製造時の低コスト性、フレキシビリティおよび大面積化が容易なことから、この20年の間に、LED、太陽電池、薄膜トランジスタの分野において有機材料が有望と考えられるようになった。その物理的特性、並びに化学的特性が、有機導電材料の発展に伴い広範囲にわたって調べられた結果、半導体の用途における、有機材料の優位性も明らかになってきた。最近の例としては、熱を直接電気に変換できる熱電材料への応用である。

熱電材料においては、ゼーベック係数、電気伝導度および熱伝導率が重要なパラメータである。すでにいくつかの研究グループからは、有機半導体の熱電特性が優れており、無機の熱電材料の特性に近づいてきていると報告されている。

2. 研究の目的

有機材料を、ミリスケールの緻密なバルク状で作製することは困難であるため、有機熱電材料の特性評価は、薄膜の膜面方向のゼーベック係数、膜面方向の電気伝導度、膜断面方向の熱伝導率を測定して評価する。一方、有機材料では、膜形成時の分子配向性のため、構造異方性を有する膜が得られる。構造異方性があるならば、熱電特性にも異方性が生じることが予想されるが、有機熱電材料の特性異方性に関する研究はほとんど例がない。それは、薄膜断面方向の4端子法電気伝導度測定、薄膜断面方向のゼーベック係数測定数、並びに膜面方向の熱伝導率測定が困難だからである。本研究では、有機熱電材料の熱伝導機構、並びにキャリア伝導機構を明らかにし、有機熱電材料の特性を向上させるために、薄膜の面内および断面の両方向の熱電特性について、精密に測定することを目標とする。

3. 研究の方法

同軸4端子法による膜断面方向の電気伝導度測定手法を設計した。図1aに示すように、外側の電極が電流導入端子であり、内側の電極が電圧測定端子である。すべての電極は銅製であり、金メッキが施されている(図1b参照)。

膜面方向の熱拡散係数を直接測定することは困難なため、大面積のPEDOT:PSS自立薄膜を作製し、均一幅に切断したものを緻密に巻き取ることで円盤状にし、フラッシュ分析法による面方向特性評価用試料とした。模式図及び写真を図2に示す。膜厚 $\sim 30\ \mu\text{m}$ のPEDOT:PSS自立薄膜を、基材にPDMSを用い面積 $15 \times 20\text{cm}$ で作製した。それを 3.5mm 幅のリボン状に切断し、緻密に巻き取ることで、直径 1cm の円盤状試料を作製した。

4. 研究成果

PEDOT:PSS薄膜は、電気伝導度および熱伝導率においては大きな異方性を示し、ゼーベック係数においてはほとんど異方性を示

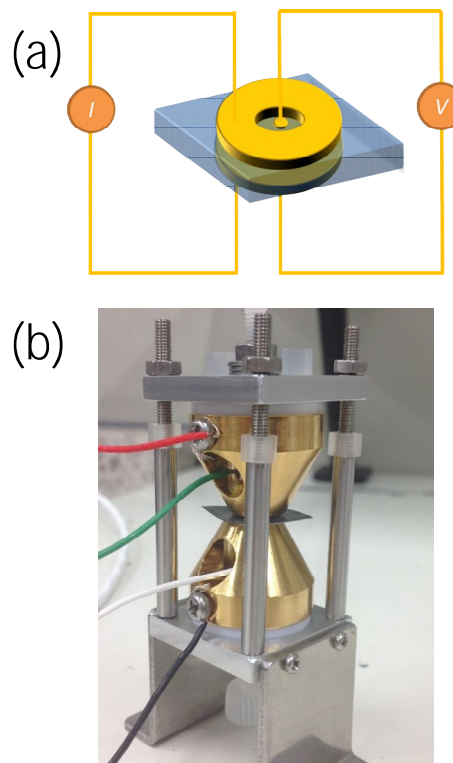


図1. 膜断面方向4端子電気伝導度測定用装置の概念図(a)および写真(b).

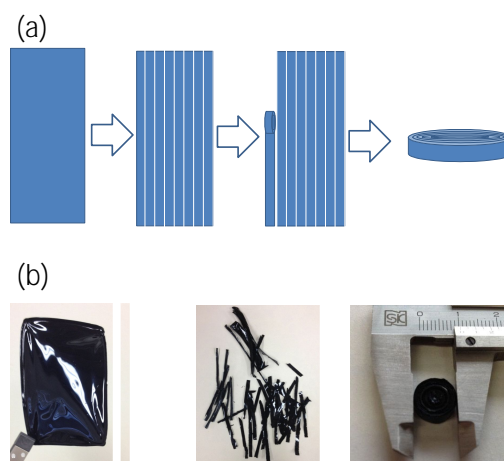


図2. 膜面方向熱拡散係数測定用試料の作製模式図および写真.

さなかった。図3に示すように、面方向の電気伝導度は測定温度の上昇とともにわずかに減少するが、断面方向の電気伝導度は、値自体が小さく、また温度とともに増大することがわかる。断面方向の電気伝導機構は、キャリアのホッピングによると思われる。断面方向の熱拡散係数は、この測定温度範囲ではほとんど変化せず、面方向の熱拡散係数は、値自体が大きく、また温度とともにわずかに増大した。

得られた値から計算された室温における熱電性能指数は、面方向で約 8.4×10^{-3} 、断面

方向で約 1.6×10^{-3} であった。従来の評価法である、面方向の電気伝導度、面方向のゼーベック係数、そして断面方向の熱伝導率から計算される性能指数は 0.05 となるが、この値は特性の過大評価につながることに注意しなければならない。キャリア伝導機構および熱伝導機構に異方性が生じるのは、PEDOT:PSS 薄膜が導電性 PEDOT ナノ結晶と絶縁性 PSS が層状に形成されたものであるため、断面方向においては伝導性が低くなることに起因すると考えられる。本研究により、有機熱電材料の性能指数の評価は、方向をそろえた測定値を用いることが重要であるとわかった。

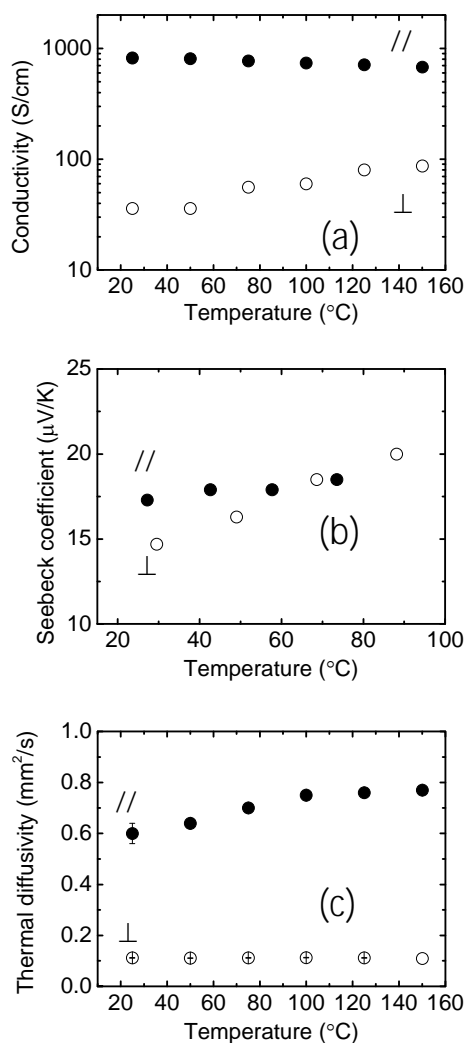


図 3. PEDOT:PSS 膜膜面方向 (//) 及び膜断面方向 (⊥) の熱電特性と温度の関係, (a) 電気伝導度, (b)ゼーベック係数, (c)熱拡散係数.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1. Q.S. Wei, M. Mukaida, K. Kirihara, Y. Naitoh and T. Ishida, "Recent Progress on PEDOT-Based Thermoelectric Materials", *Materials*, 査読有, 2015, 8, 732.
2. Q.S. Wei, Y. Sugihara, T. Tanabe, M. Mukaida, K. Kirihara, Y. Naitoh and T. Ishida, *Polymer*, 査読有, 2015, 66, 38-42.
3. Q.S. Wei, M. Mukaida, K. Kirihara, and T. Ishida, "Experimental Studies on the Anisotropic Thermoelectric Properties of Conducting Polymer Films", *ACS Macro Lett.*, 査読有, 2014, 3, 948-952.
4. Q.S. Wei, M. Mukaida, K. Kirihara, Y. Naitoh and T. Ishida, "Thermoelectric power enhancement of PEDOT: PSS in high-humidity conditions", *Appl. Phys. Express*, 査読有, 2014, 7, 031601.

〔学会発表〕(計 3 件)

1. Q.S. Wei, M. Mukaida, K. Kirihara, and T. Ishida, "Studies on the Anisotropic Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS films", The 20th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronic 2014, 2014/9/22, Chengdu, China.
2. Q.S. Wei, M. Mukaida, K. Kirihara, and T. Ishida, "Morphology, Composition and Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS films", CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry and Functional Materials 2013, 2013/12/16, 東京大学
3. Q.S. Wei, M. Mukaida, K. Kirihara, Y. Naitoh and T. Ishida, "Studies on the thermoelectric properties on PEDOT/PSS", MRS Fall Meeting 2013, 2013/12/04, Boston, MA, USA.

〔図書〕(計 0 件)

該当なし

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

該当なし

取得状況 (計 0 件)

該当なし

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

衛 慶碩 (Wei Qingshuo)

研究者番号 : 30709564

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者
該当なし