

二次ドーピングとその熱電性能

(農工大院・工) ○柳島直哉、兼橋真二、(農工大院・BASE) 荻野賢司、

(農工大院・工) 下村武史

【緒言】

有機熱電変換材料において最も優れた熱電性能を示す poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) において、超臨界二酸化炭素 (ScCO₂)中に溶け込んだメタノールが二次ドーパントとして働き導電率が向上することが報告されている¹⁾。本研究ではこれに着想を得て、従来の液体処理では収縮してしまうため二次ドーピングが困難であった PEDOT:PSS 凍結乾燥体に上記処理を行うことで、温度差維持に重要な厚みをもつ凍結乾燥体の構造を維持したまま、二次ドーピングを施し導電率を向上することを目的とした。

【実験方法】

PEDOT:PSS 水分散液(Clevios PH500) 4 mL を液体窒素で予備凍結させた後、-80 °C, 10 Pa で凍結乾燥した。その後、得られた凍結乾燥体に対してメタノール浸漬処理(浸漬処理)、またはメタノール/ ScCO₂ 処理(超臨界処理)により二次ドーピングを施した。浸漬処理では PEDOT:PSS 凍結乾燥体サンプルを液体状態のメタノールに浸漬した。超臨界処理では压力容器の中で 0.5 mL の液体メタノールを ScCO₂ (50 °C, 25 MPa)に溶け込ませた均一相の雰囲気下にサンプルを所定時間静置することで実施した。これらの処理方法や処理時間の違いによる構造の変化および導電率等の熱電性能を調査した。

【結果・考察】

Fig.1 (処理前の密度を 1 とした)から、超臨界処理の方が密度増加すなわち収縮を抑制できることが分かった。これは、超臨界処理後、乾燥時に残存する液体メタノール量が少なく、表面張力による収縮を抑制できたためと考える。また Table 1 から分かるとおり、ドーピング法や時間によらず導電率は未処理から 4 桁向上し熱電性能 ZT は 3 桁向上した。以上のことから

超臨界処理によって構造を維持しながら熱電性能を大幅に向上できることが示された。

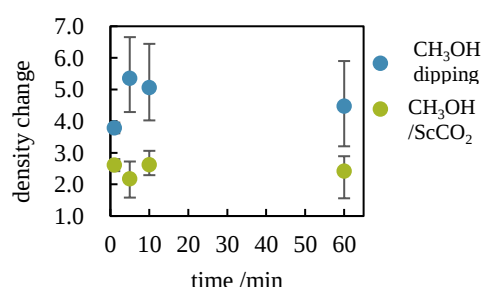


Fig. 1 Secondary doping time for freeze-dried PEDOT:PSS and changes of density

Table 1 Secondary doping for freeze-dried PEDOT:PSS and its thermoelectricity.

secondary doping	time /min	electrical conductivity /S cm ⁻¹	Seebeck coefficient /μV K ⁻¹	PF/W m ⁻¹ K ⁻²	ZT
pristine	0	2.06×10 ⁻⁴	13.0	2.68×10 ⁻¹³	3.54×10 ⁻⁸
CH ₃ OH dipping	5	2.76	9.7	2.68×10 ⁻⁹	1.93×10 ⁻⁵
CH ₃ OH dipping	60	7.98	20.3	1.62×10 ⁻⁸	1.19×10 ⁻⁴
CH ₃ OH/ScCO ₂	5	2.35	10.6	2.48×10 ⁻⁹	2.31×10 ⁻⁵
CH ₃ OH/ScCO ₂	60	2.23	17.9	4.00×10 ⁻⁹	3.68×10 ⁻⁵

【文献】 1) 秋田大学, 導電性高分子の被膜方法, 特開 WO2008/155879A1 (24.12.2008).

Secondary doping for PEDOT:PSS using supercritical CO₂ and its thermoelectricity

Naoya YANAGISHIMA¹, Shinji KANEHASHI¹, Kenji OGINO², Takeshi SHIMOMURA¹ (¹Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, ²Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Nakacho, Koganei-Shi 184-8588, JAPAN)

Tel: +81-4-2388-7051, Fax: +81-4-2388-7051, E-mail:simo@cc.tuat.ac.jp