

有機系熱電材料の現状と今後の展開

(産総研ゼロエミッション国際共同研究センター) ○石田 敬雄

Current Status and Future Prospect of Organic Thermoelectric Materials (Global Zero-emission Research Center-AIST) ○Takao Ishida

Keywords : Thermoelectric Conversion; Conducting Polymer; Unused Heat

1. はじめに

導電性高分子やカーボンナノチューブ (CNT) が新規な熱電材料として注目を浴びてから 10 年ほどの時間が経過した。無機の熱電材料と比較して炭素など軽元素主体でかつ焼結を使わず、低温プロセスで塗るだけで素子形成まで可能となるところに有機系材料の利点がある。今回の講演では特に導電性高分子を中心にした有機系熱電材料の現状について話をしたい。

2. 有機熱電材料の性能向上の歴史

熱電材料の性能は、温度差 1 K 当たりの熱起電力であるゼーベック係数(S)、材料の導電率(σ)、熱伝導率(κ)を組み合わせた次の式で表される。

$$PF=S^2\sigma \quad (1)$$

$$ZT=S^2\sigma T/\kappa \quad (2)$$

(1)はパワーファクター(PF) と呼ばれ、温度差 1 K あたりの発電量であり、(2)は無次元性能指数 (ZT) と呼ぶ。ZT もしくは Z が大きくなるほど熱電変換性能は大きくなる。2007 年に戸嶋らが導電性高分子 polyphenylene vinylene で ZT~0.1 を報告したのが[1]導電性高分子が室温近傍での熱電材料として使える可能性を示した最初のデータといえよう。それ以降、徐々に導電性高分子熱電に多くの研究者が参入してきた。有機高分子の中でも比較的高い熱電性能が報告されているのは poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) などの PEDOT 系材料である。2011 年にスウェーデンから PEDOT:(トルエンスルホン酸塩 tos と略す)で、324 $\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ という高い PF が報告された[2]。筆者らは PEDOT/PSS が高い吸湿性を持つことに着眼し、膜中に十分な水分を供給した場合に PEDOT/PSS の導電性を損なうことなくゼーベック係数が高くなることを確認した[3]。90%以上の高湿度環境ではゼーベック係数が最大 65 $\mu\text{V}/\text{K}$ 、PF~355 $\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ という当時としては有機系材料としては高い熱電性能となった。

PEDOT 系材料に関してはさらに材料性能が向上し、2021 年にはダイコートによって得られた高結晶化・高導電性の PEDOT/PSS で 7000 S/cm の高導電率によって PF~800 $\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ を超えるレベルまで来ている[4]。さらに導電性が高い poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene (PBTBT) 系ではダイコート法と適

切なキャリアドーピングによって、導電性高分子単独としては驚異的な $2000 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ を超える PF が報告された[5]。

3. 導電性高分子による熱電モジュール作製

有機系材料による熱電モジュールの作製・評価も進んできた。10年前に比べて性能もかなり上がってきており、大規模発電用途にはまだ難しいものの、熱流センサーやIoT センサー用電源には十分なりえる可能性が示されつつある。例えば産総研では小型フィン型モジュールで50Kの温度差で $24 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ($0.24 \text{W}/\text{m}^2$) の出力密度を達成した[6]。現在その性能はさらに向上しており、無線発信も可能なレベルに達し、IoT センサー用電源としての可能性は示せた[7]。しかし現段階では有機系材料のモジュールの発電能力を考えると無機熱電モジュールにはまだはるかに及ばない。例えばビスマステルル系材料を使った無機熱電モジュールで 100°C 以下の熱を使い、温度差 91°C という条件で発電させた場合には $820 \text{W}/\text{m}^2$ の発電能力が得られている[8]。有機系熱電モジュールの性能が無機系に比べて低い理由として、材料性能でなく、有機系材料と電極材料との界面抵抗が無機材料のそれに比べて非常に高いことが考えられる。よって有機系熱電変換の研究においてもモジュール化を目指した上での電極材料の選択や界面抵抗を下げる研究が進むことが必要であろう。

参考文献

1. Y. Hiroshige, M. Ookawa and N. Toshima Synth. Met. 157 467(2007).
2. O. Bubnova et al., Nat. Mater. **10** (2011) 429.
3. Q. Wei, et al., Appl. Phys. Exp **7**. 031601 (2014)
4. A. C. Hinckley et al., Adv. Electron. Mat. **7** 2001190(2021).
5. V. Vijayakumar et al., Adv. Energy. Mat. **9** 1900266 (2019).
6. M. Mukaida, Q. Wei and T. Ishida Synthetic Metals **225**, 64 (2017).
7. M. Mukaida, K. Kirihara, Q. Wei ACS Appl. Energy Mater. **2**, 6973 (2019).
8. パナソニック社プレスリリース
<https://news.panasonic.com/jp/press/data/2014/04/jn140415-5/jn140415-5.html>