導電性高分子ナノファイバー凍結乾燥体の熱電変換特性

Thermoelectric Properties of Freeze-drying Fabric of Conducting Polymer Nanofibers

農工大院工 [1] ○下村 武史，(M1) 岡田 直樹 [1]，兼橋 真二 [1]

Tokyo Univ. Agri. & Technol. [1], °Takeshi Shimomura[1], Naoki Okada[1], Shinji Kanehashi

E-mail: simo@cc.tuat.ac.jp

【緒言】

導電性高分子の熱電変換材料の探索はこれまで主に薄膜ベースで実施されてきた。特に、ポリ(3,4–エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT)系高分子の薄膜における最近の研究では、目を見張る性能向上が報告されており、無機材料にも迫る高い性能が報告されている。しかし、実際のデバイスでの利用を考えたときに、薄膜では、例え熱伝導率が十分に小さい材料だったとしても、膜両面の温度差を維持することは困難であり、高い熱電変換性能を有する材料でも、その性能を発揮することはできないのではないだろうか。本研究では、既往研究においてそのマットが熱電性能をもつことが示されたポリ(3–ヘキシルチオフェン) (P3HT)ナノファイバー[1)]を、凍結乾燥することによって厚手で空隙を多く含む凍結乾燥体を作製し、その熱電変換特性を評価することを目的とした。

【実験】

P3HT とポリスチレン (PS)を適当な溶媒に溶解後徐冷し、ナノファイバーを析出させた。それを液体窒素で予備凍結し、その後凍結乾燥を行い、バルクな凍結乾燥体を得た。得られた凍結乾燥体はヨウ素を用いて気相ドープ後、P3HT と PS の割合を変えることによるゼーベック係数、導電率、熱伝導率の変化を調査した。

【結果・考察】

P3HT 単体の凍結乾燥試料は綿状の外観をしており、静電気で周囲に付着する扱いの困難なものであったが、PS を混合することで形状が安定し、強度が増したため扱いが容易になった。SEM 像から、PS のリーフの中に葉脈状の構造を確認することができる。この葉脈状の構造は PS 単体では観察されないことから、PS のリーフにナノファイバーの葉脈が張り巡らされたような構造をしていることが示唆される。

凍結乾燥体では導電性高分子の密度は著しく小さいため、導電率はドーピングを行っても大きいとは言えない。最大でも 10^{-1} S/cm 程度であった。一方、ゼーベック係数は PS を混合したものでは、十分に大きな値を得ることができた。その値は PS 未混合のもの(どちらも凍結乾燥は行ったもの)と比べて 10 倍～10000 倍に向上した。これまで一部の低分子においては、巨大ゼーベック効果の発現が報告されている [2)]が、高分子においても同程度の大きなゼーベック効果が得られることが明らかとなった。

また、導電率を制御してゼーベック係数を測定すると、得られる PF は極大値をもつ放物線を描くことが分かった(Fig.2)。凍結乾燥体は嵩高く、ポリマー分率が低い構造のため熱伝導率は低いものとなった。以上の値から算出される無次元性能指数 *ZT* の値は 6.6×10^{-2} となり、現時点で報告されている P3HT の *ZT* の中では大きな部類に属する値であった。

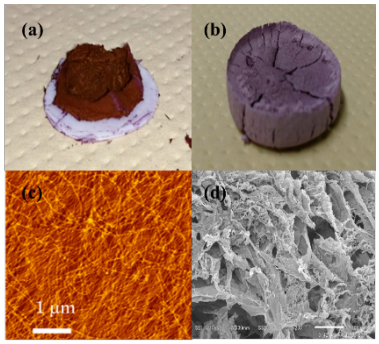

Fig.1 (a) Freeze-drying sample, (b) Freeze-drying sample (PS composited), (c) AFM image of P3HT nanofiber, (d) SEM image of freeze-drying sample.

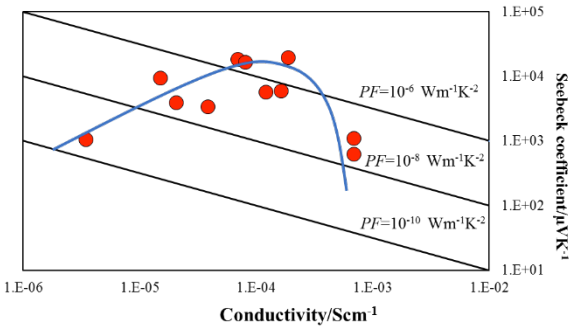

Fig.2 The relationship between Seebeck coefficient and conductivity (P3HT:PS=1:15).

【参考文献】

1)S. Hiura, *et al*. *Materials*. **34**, 468-475(2017).
2)M. Nakamura *et al*, *Appl*. *Phys*. *Express*, **8**, 121301(2015).