

PEDOT:PSS を用いた熱電変換モジュールの信頼性および性能向上の研究

長南安紀¹, 久保海翔², 山口博之¹, 小宮山崇夫¹, 小谷光司¹¹ 秋田県立大学システム科学技術学部電子情報システム学科² 元秋田県立大学システム科学技術学部電子情報システム学科 (現 BEX (株))

熱電材料は、現在大気中に捨てられている排熱から直接発電することによって省エネルギーや独立電源としての利用が可能であり、温度勾配は自然や人工物の至るところに存在することから、近年、エネルギーハーベスティングの発電の候補として熱電発電が注目を集めている。エネルギーハーベスティングに用いられる熱電材料の温度領域は200℃以下であるが、その領域は大気に捨てられている排熱の80%以上を占めている。この温度領域への熱電材料として有機物熱電変換材料である PEDOT:PSS に注目し PEDOT:PSS 薄膜を用いた熱電発電モジュールを作製し評価を行った。電極部には Cu, Al, Ni を検討し PEDOT:PSS との密着性を評価した。Cu/PEDOT:PSS 接合部の密着性は大きく劣る一方、Ni/PEDOT:PSS 接合部は優れた密着性を示した。熱電発電モジュールには PEDOT:PSS 薄膜に垂直方向に温度差を与える物と面内方向に温度差方向を与えるモジュールを設計・作製しその性能を評価したところ 面内方向モジュールの性能は厚さ方向モジュールに比べ約4.7倍の性能を示した。

キーワード：熱電変換素子，エネルギーハーベスティング， PEDOT:PSS

現在、新しい再生可能エネルギーシステムの開発が急務となっており、その次世代の発電方法として熱電変換による発電が候補の一つとして注目されている。熱電変換とはゼーベック効果を利用し、熱(温度差)を直接電気エネルギーに変換するものであり、熱電変換素子による発電は材料によるエネルギー変換でありモジュールに駆動部分が無い。そのため小型化が容易であり、既存の工場や発電所、焼却炉、自動車の排気ガス等で排出されている大量の廃熱を利用し電気エネルギーとして回収することが可能である点で優れている。また、その機構上 CO₂ ガスを発生させない事から環境に優しい点も次世代のエネルギー技術として注目されている。大気中に捨てられている排熱の温度とその量に関して調査が新藤、中谷、大石より行われておりそれを図1に示す。図1より排熱温度によって発生源や排熱量は大きく異なっており、高温域に比べ低温域(~200℃)の排熱量は格段に大きく全体の80%以上である事が分かる。

このように 200℃以下の領域では大量の熱が排出されているにもかかわらず需要を満たす電力を得るに足る十分な温度差を確保できないためこれまで注目されて来なかった。しかしながら、近年、低温排熱による熱電変換発電が、変電所におけるコージェネレーション発電や、電子デバイスの省電力技術の大幅な向上によって微小なエネルギーを収穫(ハー

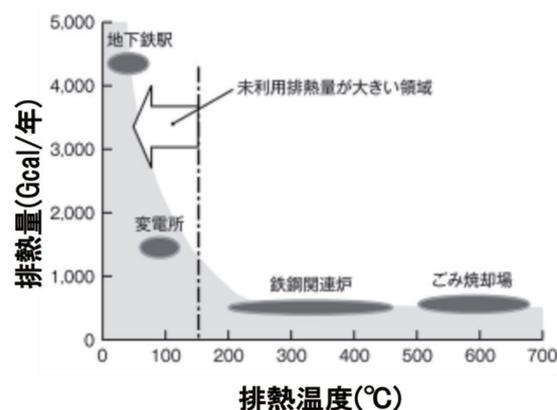


図1 排熱温度と年間排熱量

ベスト) して電力に変換するエネルギーハーベスティングとしての独立・自立電源としての実用化が見え始めたことから注目を集め始めている。

現在、低温領域のエネルギーハーベスティングのための熱電材料としては Bi-Te 系の熱電材料が用いられている。しかしながら、Bi, Te は共にレアメタルであり特に Te は埋蔵量が極端に乏しいため仮に低温領域の熱電材料の市場が大きく広がった場合でも、大量生産による量産効果は見込めず逆にコストが上がってしまうと考えられている。そこで現在 Bi-Te 系に変わる低温領域熱電材料として有機物熱電変換素子が注目されておりその中でも我々は PEDOT : PSS に着目し研究を行っている。PEDOT:PSS は成膜時にエチレングリコールを 3% 添加することにより電気伝導率の劇的な向上により $ZT=0.27$ を示している。PEDOT:PSS に関する研究の一つとして我々は、2015 年から 2016 年度にかけてフレキシブル基板としてポリイミドを用い、その上に PEDOT : PSS 薄膜を成膜した厚み方向に温度差を与える貼り付け型熱電変換モジュールを作製し評価を行ってきた。しかしながら薄膜の厚さ方向に温度差を付けるモジュールだったため、熱電発電素子の両端に温度差が付きにくく、また電極には Cu を用いたが図 2 に示すように時間と共に Cu/PEDOT:PSS 間で剥離が発生する問題が発生した。



図2 剥離が発生した熱電発電モジュールの断面模式図

そこで我々は本研究で、PEDOT : PSS との密着性が優れた電極の検討と厚み方向に比べより温度差をつけられると考えられる面内方向に温度差をつけるモジュールの設計することによる性能の向上を目的とした。

下部電極の検討

Cu 及び代替電極の作製

Cu 電極に代わって Al 電極及び Ni 電極の検討を行った。Cu 電極には予めポリイミド上に Cu 薄膜が形成されている基板を用いた。Al と Ni に関してはポリイミド基板のメタノール、アセトン、超純水の順番による超音波洗浄機での表面洗浄後、抵抗加熱蒸着法を用いて 真空度 $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 、印加電流 75A の条件で各々 $10 \text{mm} \times 10 \text{mm}$ となるよう成膜を行った。その後、キャスト法を用いて PEDOT:PSS 溶液を $60 \mu\text{L}$ 滴下し室温にて乾燥後 120°C , 30min の条件でアニール処理を行い薄膜を成膜した。

密着性評価

作製した熱電発電素子に関して、クロスカット試験による電極/PEDOT:PSS 間の密着性の評価を行った。その試験結果を図 3 に示す。

Cu 電極では 25 個中 20 個で剥離が発生し、Al 電極では 25 個中 11 個、Ni 電極では剥離が発生しなかった。この結果より Ni と PEDOT:PSS の密着性は良好であることが確かめられ、モジュール作製には Ni 電極を用いた。

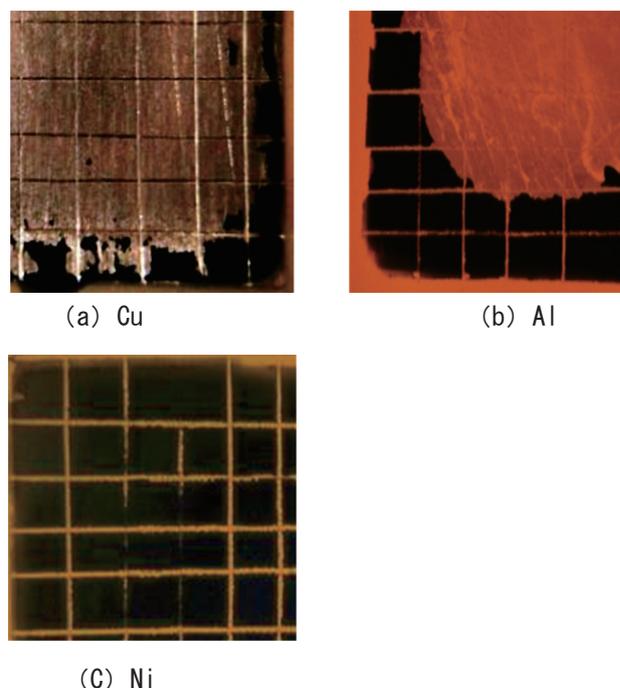


図3 クロスカット試験結果

モジュールの設計

厚さ方向モジュールの設計

図4に厚さ方向モジュールの平面および断面構造の模式図を示す。モジュールには PEDOT:PSS を用いた熱電発電素子を6個直列に接続する形となっている。熱電発電素子にはポリイミド基板にある Cu 上に電解めっきにより成膜した Ni 電極（下部電極）上に大きさ 10mm×10mm，厚さ約 10 μm の PEDOT:PSS 膜を成膜し作製した。その後各熱電発電素子は銀ペーストを用いて PEDOT:PSS の上端と次の熱電発電素子の Cu 電極を繋げる形で結線された。

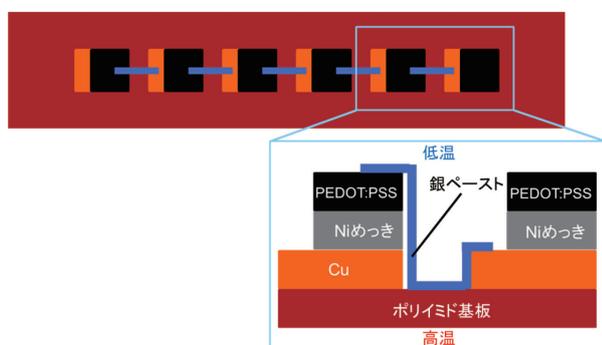


図4 厚さ方向モジュールの模式図

面内方向モジュールの設計

図5に面内方向モジュールの平面及び断面図を示す。6個の熱電発電素子を折り曲げ基板に接触させることで、熱電発電素子の温度差が面内方向に与えられるよう設計した。また各熱電発電素子の接続に関しては厚さ方向モジュールと同じ接続では電流の流れる向きが異なってしまうためそれを変更した。

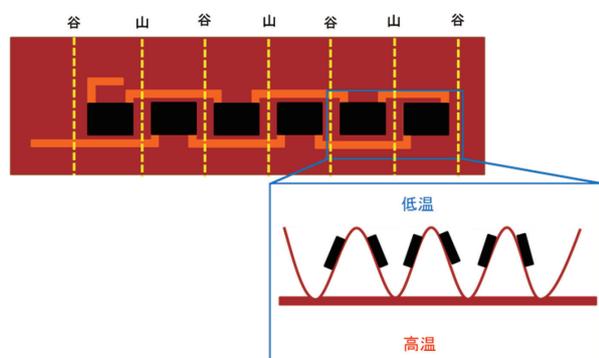


図5 面内方向モジュールの模式図

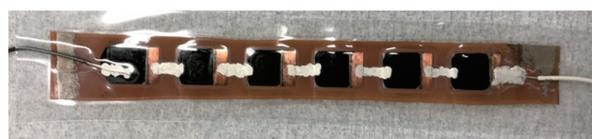
モジュールの作製

Cu 及び Ni 電極の形成

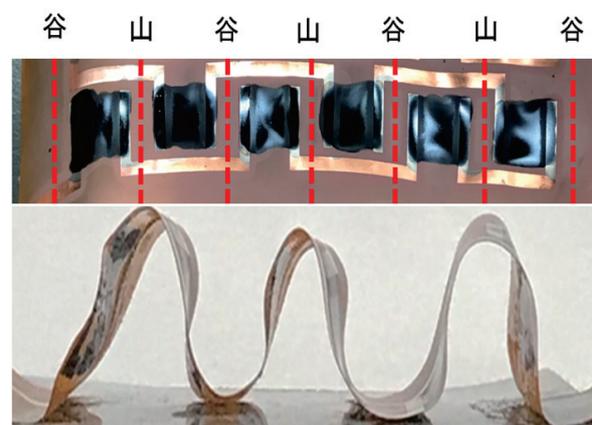
フレキシブル基板にポリイミドを用い Cu 電極の形成には予めフレキシブル基板の上に Cu が成膜されている基板をエッチング処理を施すことで形成した。次に、Cu 基板に電極を接続し 電解メッキ法にて Ni 膜を成膜した。めっき液には 硫酸ニッケル(II)六水和物 240g/L，塩化ニッケル(II)六水和物 240g/L，ホウ酸 30g/L，極板には Ni (99%，ニラコ製)を用いた。印加電流は 1A，10min の条件でメッキ処理を行った。

PEDOT:PSS 膜の形成

PEDOT:PSS 溶液には、PEDOT:PSS (Heraeus 社製，CLEVIOS PH 1000)を用いこれにエチレングリコール(和光純薬工業株式会社)を 3wt%添加した。その後 Ni 電極(10×10mm)に対して PEDOT:PSS 溶液 60 μL をキャスト法を用い滴下した。その後室温にて 3h ほど乾燥させたあと 120°C，30min の条件でアニール処理を行った。最後に各熱電発電素子の PEDOT 膜上部と隣接した Cu (下部電極)を Ag ペーストにて接続した。完成した厚さ方向モジュール及び面内方向モジュールを図6に示す。



(a) 厚さ方向モジュール



(b) 面内方向モジュール

図6 作製した熱電発電モジュール

出力電力測定

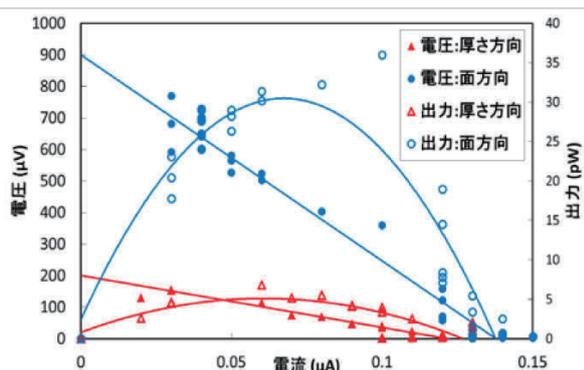


図7 熱電発電モジュールの出力測定

図7は高温部を90℃、低温部を空冷(室温)としたときの厚さ方向モジュールと面内方向モジュールの起電力及び出力電力を示す。厚さ方向モジュールの最大出力は最大6.84pWとなった一方面内方向モジュールは最大で32.2pWを示し約4.7倍の出力を示した。これら二種類のモジュールに使用したPEDOT:PSS素子の形状と数は等しいためこの出力の差は素子内の温度差に起因すると考えられる。

図8はサーモグラフィを用いて測定した厚さ方向モジュール(左)と面内方向モジュール(右)の温度分布を示す。厚さ方向モジュールは熱源とPEDOT:PSS素子の上部との温度差は数℃であった一方、面内方向モジュールのPEDOT:PSS素子で最も低温だった箇所でも約40℃であり厚さ方向モジュールに比べより大きい温度差を得ることが出来た。

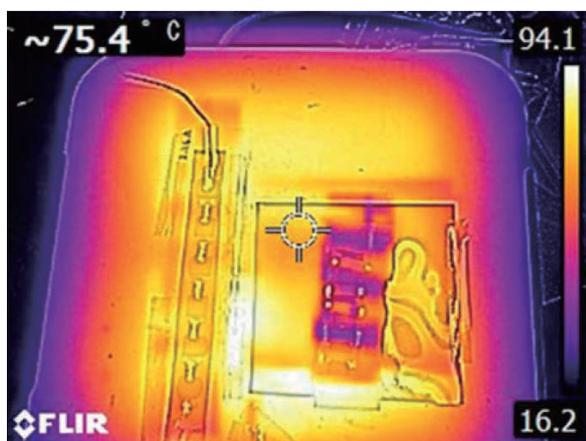


図8 サーモグラフィを用いた各モジュールの温度分布

結言

本研究では、貼り付け型熱電発電モジュールの信頼性向上を目的として、Cuに替わる電極としてAl及びNi行い評価した。またモジュールの性能向上を目的として、設計変更により厚さ方向に温度差をつけるモジュールから面内方向に温度差をつけるモジュールの検討を行った。得られた知見を以下に示す。

1. Cuに替わる電極としてNiの検討を行いクロスカット試験によって検討を行いNiが優れた密着性を持つことが分かった。
2. 同じ面積の熱電発電素子を用いて最大出力電力は厚さ方向モジュールの6.8pWから32.2pWへ約4.7倍の性能向上を示した。

文献

- 新藤尊彦, 中谷裕二郎, 大石高志 (2008). 「未利用エネルギーを有効に活用する熱電発電システム」『東芝レビュー』Vol.63, No.2, p7-10
- 竹内敬治 (2012). 「エネルギーハーベスティング技術」『電気評論11月号』p51-55
- Takumi Takano, Hiroyasu Masunaga, Akihiko Fujiwara et al (2012). PEDOT Nanocrystal in Highly Conductive PEDOT:PSS Polymer Films. *Macromolecules*, 2012, 45 (9), pp 3859-3865

〔平成30年6月30日受付〕
〔平成30年7月10日受理〕

Reliability and improved performance of a thermoelectric conversion module using PEDOT: PSS

Yasunori Chonan¹, Kaito Kubo², Hiroyuki Yamaguchi¹, Takao Komiyama¹, Koji Kotani¹

¹ *Department of Electronics and Information Systems, Faculty of Systems Science and Technology, Akita Prefectural University*

² *Former student of Department of Electronics and Information Systems, Faculty of Systems Science and Technology, Akita Prefectural University (presently at BEX CO., LTD.)*

Thermoelectric materials enable energy saving and independent power production by generating electricity from heat produced by untapped waste heat or unharnessed thermal energy. Natural and human-made settings contain temperature gradients and heat flow and offer opportunities of harvesting energy from the environment. In recent years, thermoelectric power generation has attracted attention as a new technology to produce power through the collection of energy from the surroundings. The operating temperatures of thermoelectric materials employed in energy harvesting range from RT to 200° C. This study examined the use of Ni and Al as candidates that could replace the Cu electrode. It was found that the adhesion of the Cu/PEDOT: PSS junction was poor, whereas the bond of the Ni/PEDOT: PSS junction was excellent. The researchers evaluated a thermoelectric power generation module yielding a temperature difference in the plane direction as well as a thermoelectric power generation module producing a temperature difference in the vertical direction to the PEDOTPSS thin film.

Keywords: Thermoelectric conversion element, energy harvesting, PEDOT: PSS