

PEDOT:PSS を用いた有機熱電モジュールの設計及び計測

システム科学技術学部 電子情報システム学科

1年 岩間 航

指導教員 システム科学技術学部 電子情報システム学科

助教 長南 安紀

指導補助 4年 久保 海翔

1. 序論

我々の身の回りは熱エネルギーであふれている。さらにどのようなエネルギーも最後には熱エネルギーに変化する。

一方、我々の生活の中において、電気エネルギーは切り離すことができない存在である。今現在この電気を一番発電しているのは火力発電である。しかしこれは化石燃料を燃やし水蒸気を大量に発生させタービンを回し電力を生み出している。つまり、熱エネルギーで水を水蒸気に変換することで運動エネルギーにしてから電気エネルギーに変換している。このことは、タービンを回すのに必要な運動エネルギーを生み出す際の熱エネルギーの差分は電気を生み出すことができないことを表している。

したがって、熱エネルギーから直接電気エネルギーに変換することができるならば、どれほど効率的であるだろうか。それを可能にできるのが熱電材料である。[1]

熱電材料は熱エネルギーによって発生する温度差からゼーベック効果により電気エネルギーを生み出すことができる材料である。そして、現在熱電材料は、身の回りの環境にある熱源を利用し、乾電池に代用できる自立型の電源として応用が期待されている。

更に、熱電材料が生み出すことができる電力は mV から μ V 単位のものである。つまり我々の身の回りに存在する 100V 電源に

接続されている機械を動作させるには明らかに少ないが、小規模の電力でも機能する機器ならば利用することができる。[2]

そして、日常生活の中から生まれる微少な熱を含めた様々なエネルギーを収集することができれば、それらの機器を稼働させるための電気エネルギーに変換することができる。

最終的な利用目的としてはウェアラブルの体温での発電で身につけるだけで気温との温度差で生み出された電力で機能する機器に組み込まれることである。

本研究の目的は、有機熱電材料 PEDOT:PSS を用いてそのモジュールの設計と作成と性能調査を行うことである。有機熱電材料の最大の特徴は柔軟性に富んでいることで、様々な装置に合わせて曲げることができる。

2. 原理

熱電材料は無機物と有機物の 2 種類存在するが、今回の研究で使用するのは有機熱電材料の PEDOT:PSS (図 2.1) である。本来有機物は導電することはできない。それは分子内で電子が自由に移動できる軌道が点在または存在しないためである。しかしこの有機物質 (PEDOT) は共役二重結合から導電性を持つ。

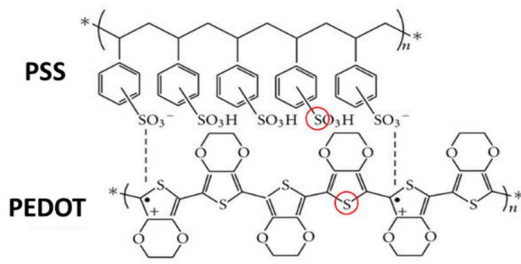


図 2.1 PEDOT : PSS 分子式

共役二重結合

図 2.1 の示すように PEDOT 内では主鎖の C どうしが 1 重結合と 2 重結合が交互に連続して存在している。しかし、これは実際の電子が動くことができる軌道を示しているものではない。この二重結合に関与する電子の軌道は図 2.2 に示す様に p 軌道、sp² 軌道が存在し、その一つは sp² 軌道どうしが電子を共有することで成り立つ σ 結合である。もう一つは p 軌道どうしが横腹をくっつけるようにして存在する π 結合である。共役二重結合はこれらの一重結合と二重結合が交互に存在することで p 軌道どうしの結合が主鎖の C 原子に沿って存在するため π 結合が一カ所にとどまらず分子全体に拡散している。[3][4]そのため電子がその軌道を通ることができ、導電性を持つことを可能にしている。

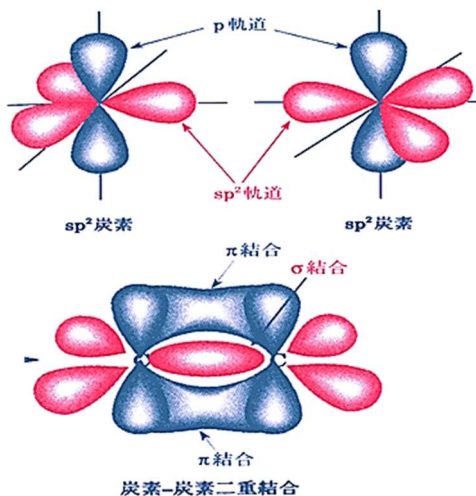


図 2.2 電子の軌道

ゼーベック効果

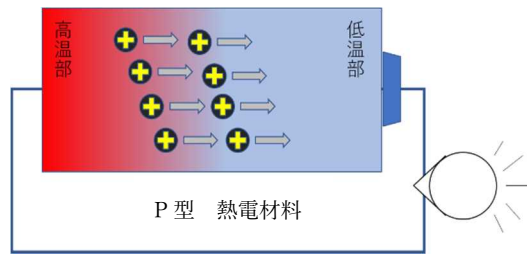


図 2.3 P 型半導体のゼーベック効果

熱電材料は半導体と同じく p 型、n 型の 2 つに種類が分かれる。PEDOT:PSS は温度が高い方から低い方へ正孔(正の電荷を持った孔)が拡散することによって電流が発生する p 型半導体素子である。このため温度差に比例した電圧を取り出すことができる。[5]

$$\text{ゼーベック係数 } S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

3. 実験方法

i) モジュールの設計

図 3.1 は作製したモジュールの横の断面図である。PEDOT:PSS を上下の電極で挟んであり、下部電極の部分高温にすることで矢印の方向に電流が発生する。

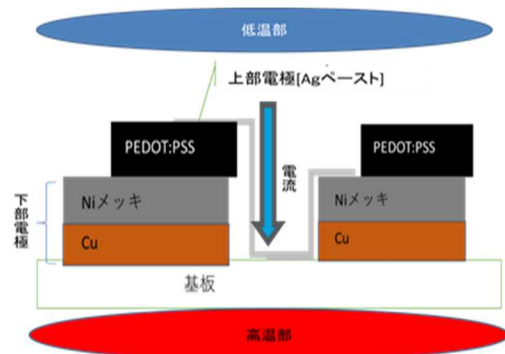


図 3.1 モジュールの横の断面図

ii) 作製手順

①下部電極(Cu)の作製

下部電極の一部分の Cu を露出させるための作業をした。感光基板を 1 ~ 3 分露光

をし、レジストを崩れやすくした。30～40℃の現像液で不要な部分のCuを露出させ、その後40～50℃のエッチング液で10～15分程度、基板を揺らしながら露出したCu部分を溶かした。その後、露光を再度行い、現像液でCuを露出させた。

② Cu表面の洗浄とNiメッキ

次に、Cuを露出させた基板を洗浄した。超蒸留水10分、メタノール10分、アセトン10分、アセトン10分、メタノール10分、超蒸留水10分の順に洗浄作業をした。その後、洗浄したCu電極にNiメッキを施した。

③ PEDOT:PSSの滴下

PEDOT:PSSにエチレングリコールの様な高沸点溶媒を数%滴下し分散させると電気伝導性が飛躍的に向上する。[6]本研究ではエチレングリコールを3%滴下したものを使用する。

エチレングリコールを混合させたPEDOT:PSS溶液を滴下する。滴下量は面積 2cm^2 に $100\mu\text{L}$ とした。その後半日から1日かけて乾燥させた。乾燥させたものを 120°C に加熱したホットプレートで30分アニールした。

④ 上部電極の作製

最後にそれぞれを銀ペーストで上部のPEDOT:PSSと下部電極をつなげた。完成したモジュールをラミネートし破損しにくくした。完成したモジュールは図3.2である。

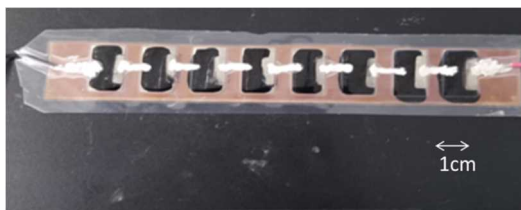


図 3.2 完成したモジュール

iii) モジュールの性能測定

図4のようにモジュールの上部に保冷剤が3つ入ったボウル、下部にホットプレートを設置した。その後ホットプレート、ボウルそれぞれとモジュールとの間に熱電対の端子を差し込んだ。

① ゼーベック係数の測定

この状態で下部のプレートの温度を変化させそのときに生じた起電力を記録した。熱電対での温度を記録し、約 10°C の温度差ごとに測定をした。

② 出力測定

下部と上部の温度差を一定に保った状態(下部の温度 40°C 、上部の温度 0°C 、約 150mV)で負荷抵抗を 3Ω から 510Ω まで徐々に負荷抵抗を上昇させ電圧降下を発生させ、そのときに生じた電流を測定した。

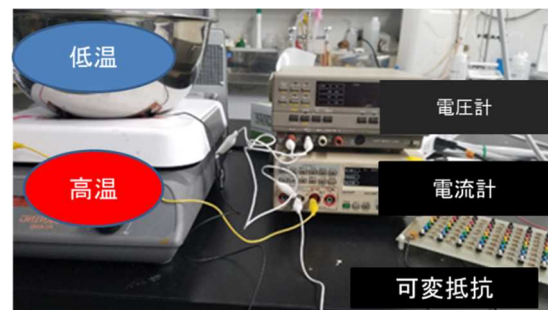


図 4 出力測定の機器の配置

4. 実験結果と考察

モジュールの製作

本実験の最大の難所は測定を行うことではなく、モジュールの作製時のアニール処理で、NiメッキがCuから剥離してしまったことであった。そのため測定を行うことができないモジュールの方が多かった。このことの原因は様々なものが考えられた。一つはCu表面の洗浄が不十分だったこと、一つは滴下量が少なくPEDOT:PSS

膜が薄く、はがれやすくなってしまったこと。また、正方形でなく長方形で下部電極を設計したことなどが考えられた。

また、滴下量を少なくしたことで下部電極より漏れ出す溶液はなくなったがそれにより、上部電極と下部電極が短絡し流れた電流が下部電極を通り、PEDOT:PSSが発電した起電力が大きくならなかつたと思われる。

モジュールの性能測定

①の結果をグラフにすると図5の様になる。この傾きからゼーベック係数を求めると $0.34 \text{ mV}/\text{K}$ となった。

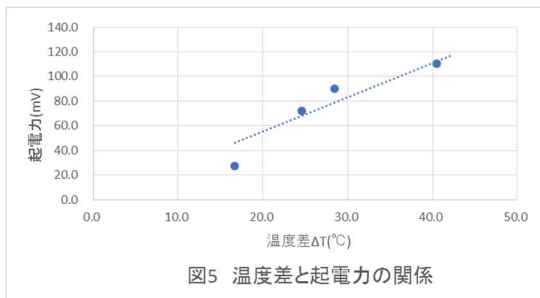


図5 温度差と起電力の関係

②の結果からグラフを求めると図6、図7の様になる。

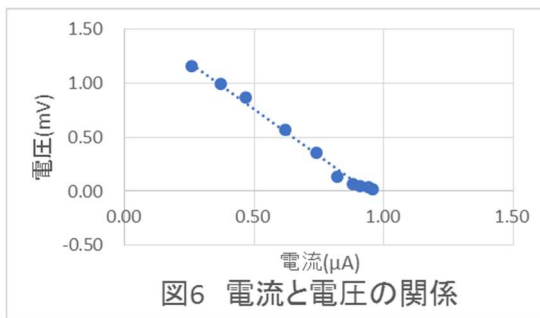


図6 電流と電圧の関係

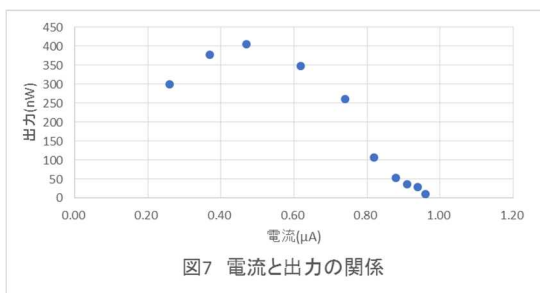


図7 電流と出力の関係

図7より、今回作成したモジュールでは

40°Cの温度差で 200 Ωの抵抗の時 0.47 μAで 400 nWの出力が測定できた。

また、①、②の測定の際に使用した熱電対では上下間で熱の移動が激しいため数値が安定しなかつたが、図5~7から大きな影響は出ていないことがわかつた。

また、②の測定で求めることができた図7は放物線を描いているためその温度差においてどのような回路(抵抗)につないだときに、このモジュールが最も仕事ができる値が求められることができる。

5. 結論

今回の研究において、モジュールを1つ完成させて、その性能測定をするという研究は成功することができた。これを日常生活、誰も気にしないようなところから生まれる熱を電力として取り出し無駄を省くことができる。

6. 参考文献

- [1]「熱あるところに“熱電”あり」
- [2]「エネルギーハーベスティング身の周りの微笑エネルギーから電気を創る“環境発電”」 竹内敬治/篠原真毅 著
- [3]「たしなむ物理工学」 志村 史夫 著
- [4]HP 化学屋の呟き 軌道の混成
- [5]「学士論文 PEDOT:PSSを用いた貼り付け型の熱電変換モジュールの製作および電界印加による特性向上」 武蔵 優努 著
- [6]「PEDOT:PSSの階層構造と電気伝導性向上のメカニズム」 奥崎 秀 著