

PEDOT 系の熱電性能の向上に関しては多くの報告がなされている。それらのなかでも PEDOT:Tos が最も大きな  $PF$  を示す<sup>1)</sup>。しかし、高導電 PEDOT:Tos の合成には主に気相法が用いられ製造法としては高コストであった<sup>2)</sup>。Park ら<sup>3)</sup>は出発化合物に PEDOT:PSS を選択し、溶液プロセスによる強酸処理及び気相での塩基処理により PEDOT:Tos を凌駕した  $PF$  を得ているので紹介する。なお、本報告では PEDOT リッチ領域の結晶性やタイ分子などのマイクロ構造が導電機構及び熱電性能に及ぼす影響について詳細な検討がなされている。これらの結果は PEDOT 系のさらなる高性能化に有益な情報となる。

### 1. PEDOT:PSS を出発化合物として溶液プロセスによる強酸処理

PEDOT:PSS はポリマーのマイクロ粒子が水溶媒に分散した状態で市販されており、実質的に溶液法での製膜が可能である。PEDOT:PSS の高導電化の手法は数多く提案されているが、ここではトリフルオロメタンスルホン酸(TFSA、 $PK_a = -14.7$ )処理が選択された。PEDOT:PSS 膜を TFSA に浸漬することにより電気伝導度 ( $\sigma$ ) が 3,600 S/cm の高結晶性ポリマーが得られた。

- ① PEDOT:PSS の PSS の一部が TFSA の  $CF_3SO_3^-$  に置換している。結果の概略は以下の通り。
- ② TFSA 処理によりポーラロン及びバイポーラロンのいずれの吸収強度が増大し、キャリア数の増加が確認できる。
- ③ TSA 処理により、ラメラ構造及び  $\pi$ - $\pi$  スタック層間構造の増大による結晶性の向上と繊維状モルフォロジーの形成が認められ、PEDOT 鎖の延伸が起こっており、移動度の向上及びそれに伴う  $PF$  の増大が期待できる。

### 2. PEDOT:PSS-TFSA の気相での Tetrakis(dimethylamino)ethylene (TDAE) による脱ドーピング

高  $PF$  のためには TFSA 処理で得られた高結晶性を維持しながら最適のドーピング量(キャリア数)を決める必要がある。脱ドーピング剤としては PSS との相溶性が良好な TDAE を脱ドーピング剤としかつ、気相で脱ドーピングを行った。結果の概略は以下の通り。

- ① TEDA の処理時間と共に  $\sigma$  は低下し、ゼベック係数 ( $\alpha$ ) は増加するが、いずれも処理時間 7 分に閾値を持つ(Fig.1-d)。
- ② TEDA の処理時間 7 分で最大の  $PF$  値 534  $\mu W/mK$  が得られた。この時の  $\sigma$  は 1289 S/cm であった(Fig.1-e)。

### 3. 実験で得られた $PF$ 値の理論値からの乖離

Fig.2 に電気伝導度と  $\alpha$  及び  $PF$  との関係を示した。黒丸は実験値で赤色の実線及び破線が Kang-Snyder (K-S) 導電機構モデルの曲線である。 $\sigma$  及び  $PF$  の実験値はいずれも TEDA 処理時間 7 分を境に導電機構モデルから乖離してくる。ちなみに K-S モデルから求められる  $PF$  の最大値は 863  $\mu W/mk$  (星印) で、実験で求めた最大値 534  $\mu W/mK$  とはかなりの差がある。この差について詳細な検討がなされているがここでは省略させて頂く。結論は TEDA の処理時間 7 分を境に PEDOT リッチ領域間を結ぶタイ分子の構造が TEDA 処理前の平面性が高く剛直なキノイド構造から平面性が低く柔軟性のあるベンゾイド構造に変化しているためと結論付けている(Fig.3)。

この結論はより温和な脱ドーピング処理によりタイ分子の構造規則性が維持できればさらに大きな  $PF$  を持った熱電材料の開発の可能性を示唆している。なお、紹介した文献の熱電性能を既知文献のものと比較して表に示した。

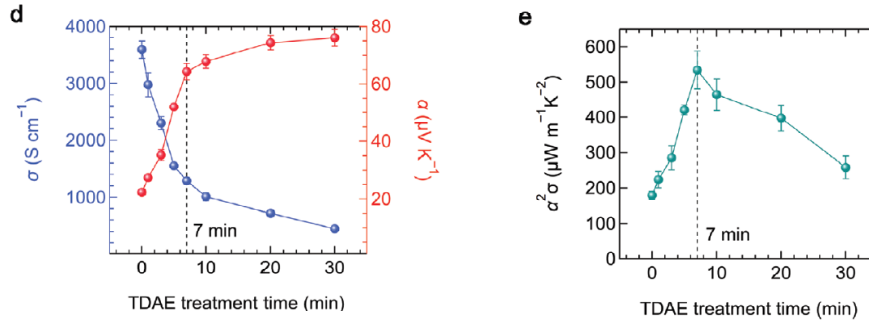


Fig. 1 Thermoelectric and structural properties of TDAE-treated PEDOT:PSS-TFSA films. d)  $\sigma$ ,  $\alpha$ , and e) PF as a function of the TDAE-treatment time.

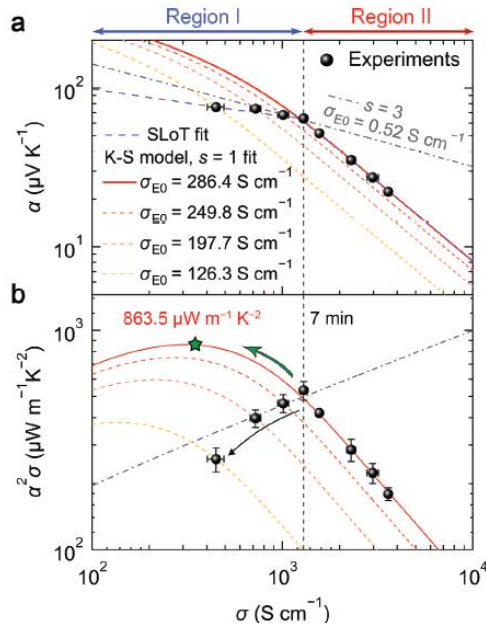


Fig. 2 Seebeck coefficient and power factor of the TDAE-treated PEDOT:PSS-TFSA films as a function of electrical conductivity. a) The  $\alpha$ - $\sigma$  and b)  $\alpha^2 \sigma$ - $\sigma$  relations of the films are obtained by fitting experimental data to the SLoT and K-S models with various  $\sigma_{E0}$  and  $s$ . The vertical line represents the transition point at which the power law of the  $\alpha$ - $\sigma$  changes. The power factor begins to decline after seven minutes of dedoping, failing to achieve the theoretical maximum indicated by the starshape marker.



Fig. 3 Schematic illustration depicting the change in structural connectivity by tie-chain torsion in PEDOT:PSS after 7-min duration of de-doping. The tie-chain torsion degrades the charge transport between crystalline domains.

表 PEDOT 系の熱電性能の比較

文献番号	出発物質	合成法	脱ドーピング 処理前の $\sigma$ (S/cm)	脱ドーピング後の値		
				$S$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$PF$ ( $\mu\text{W/mK}^2$ )	$ZT$
3)	PEDOT:PSS	溶液法	3,600	64	534	
1)	PEDOT · Tos	化学重合	300	40	38	0.25
2)	PEDOT · Tos	気相重合	1,500	(55)*		

(\*) : 脱ドーピング処理なし

## 文献

- 1) O. Bubnova et al., Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Nature Mater.* 2011, **10**, 429
- 2) O. Bubnova et al., Semi-metallic polymers, *Nature Mater.* 2014, **13**, 190
- 3) J. Park et al., High Thermoelectric Performance in Solution-Processed Semicrystalline PEDOT:PSS Films by Strong Acid-Base Treatment: Limitations and Potential, *Adv. Sci.*, 2-14, **11**, 2308368

HPトップへ <https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/>