

## [研究助成 (B)]

# 高曲率空間を用いた分子配向制御による 超高出力有機フレキシブル熱電材料の創成

Development of ultra-high power organic flexible thermoelectric materials  
by controlling molecular orientation using high curvature space

2191902



研究代表者

東京都市大学  
理工学部 機械工学科

教授 藤間 卓也

## [研究の目的]

熱電発電は、エネルギー・ハーベスティングを担うテクノロジーとして注目を集めており、特に MEMS などの小型機械の発達によって普及が進む IoT やウェアラブルデバイスに向けた独立電源として期待されている。中でも有機熱電材料は、そのフレキシビリティや軽量性等から需要が高いが、従来は発電出力が小さく、実用化には課題も多い。

申請者は近年、独自に開発したナノ多孔質層を持つガラスや繊維材料上への PEDOT（導電性高分子）の高純度合成に成功し先行研究より高導電性のフレキシブル透明膜を実現したが、これが従来の有機熱電材料に比べて2桁大きな熱起電力を発生することも見出した。そこで本研究では、この特異的に大きな出力のメカニズムを解明し、その発電特性を制御可能とすることを目的とした。

## [研究の内容、成果]

## 1. 成膜形態評価

本研究では図1(a)に示すような、可撓性を有し安価に入手可能なフェルトへの PEDOT 成膜を行う。図1(b)には PEDOT 成膜後の試料外観を示す。これらより、マクロスケールに

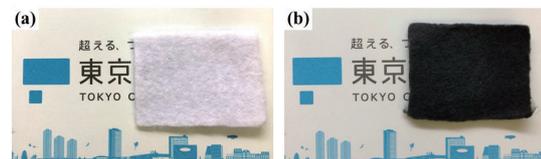


図1 試料作製処理 (a) 前 (b) 後の外観

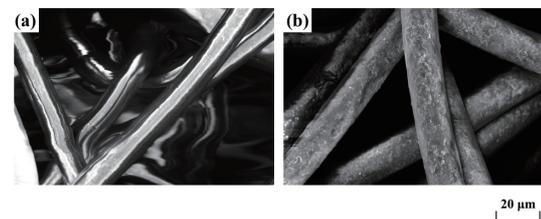


図2 試料作製処理 (a) 前 (b) 後の微視観察結果

おいてはフェルトに対して高い均一性で PEDOT 膜が形成されていることが示された。

また、走査型電子顕微鏡 (SEM) による、試料処理前後の微視的観察結果を図2に示す。これより、合成された PEDOT はフェルトの繊維表面に対して、均一かつ曲面に沿って成膜されていることが確認された。

## 2. 熱電性能評価

本研究では面積抵抗率測定による導電性評価と、熱起電力測定による発電性能評価を行った。

図3に示す通り、本研究試料と、それと同じ重合条件で担持基材のみ板ガラスとした試料の面積抵抗率はほぼ同等であり、周波数の高い領

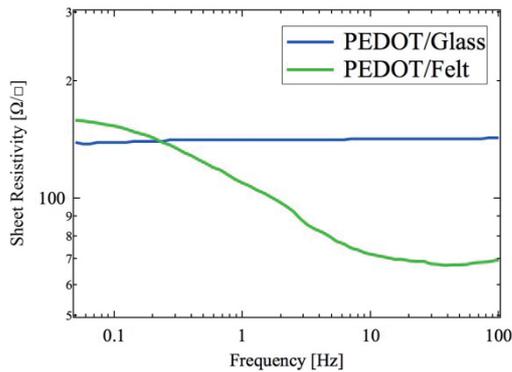


図3 面積抵抗率スペクトル

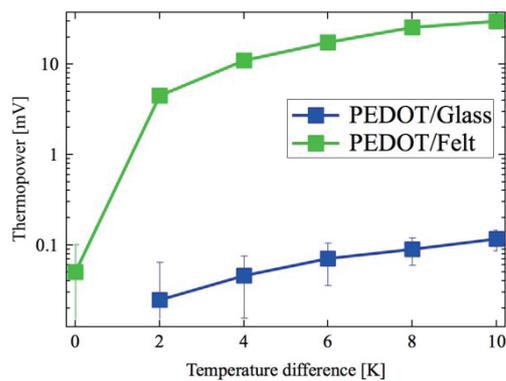


図4 熱起電力の温度差依存性

域ではガラス基板材を上回る導電性をしめした。

図4に本研究試料と板ガラスに成膜した試料における、熱起電力の温度差依存性を示す。本研究試料の方が、2桁程度大きい熱起電力を発生した。この巨大な熱起電力の発生原因について、PEDOT分子の状態の観点からメカニズムを解明しようと試みた。

### 3. 分子配向評価

繊維表面に担持されたPEDOT分子鎖の配向状態を調べるため、繊維表面において顕微ラマン分光スペクトルを繊維方向および周方向に分けて測定した(図5)。

図5に示すように、炭素の二重結合はフェルト繊維に対して周方向の強度が高いことが確認された。対して、炭素の単結合は平行方向の強度が高いことが確認された。以上のことから、PEDOT鎖はフェルト繊維に対して周方向に配向されていることが示唆された。

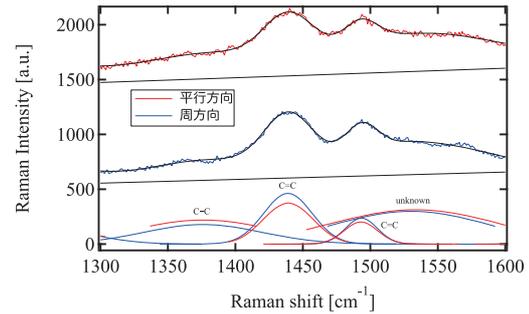
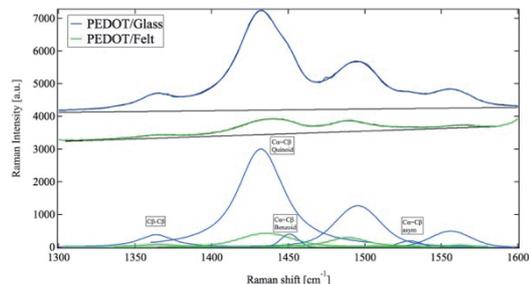


図5 繊維担持PEDOTの偏光ラマンスペクトル

### 4. 分子歪み評価

図6にガラスおよびフェルトを担持材とした試料のラマン散乱スペクトルとそのピーク分離解析結果を示す。

図6のラマン散乱測定結果において、フェルト担持試料はガラス板担持試料と異なる波数にピークを持つことが示された。このピークシフトは、PEDOT分子鎖中の各結合において、引張(低波数シフト)および圧縮(高波数シフト)がかかっていることを示しており、繊維上に担持されたPEDOTに分子歪が導入されていることが示唆された。



測定されたラマンスペクトル(図中上部)は、ガウス関数を用いて各振動モードに対応する散乱ピーク(同下部)に分離した

図6 担持材によるラマン散乱スペクトルの違い

### 5. 結論

本研究では基板にフェルト基板を用い、繊維曲面上へPEDOTを担持したことで得られた非常に大きな熱起電力の発生メカニズムを実験的に検討した。その結果、曲面上に配向して担持されたPEDOT分子鎖に分子歪が導入されている事が示され、この分子歪によるPEDOTのエネルギーバンド構造の変化が大きな熱起電

力の原因となったことが示唆された。

[今後の研究の方向, 課題]

本研究によって示唆された, 分子歪による PEDOT のエネルギーバンド構造変化による巨大熱起電力発生を, 第一原理計算を用いて理論的に裏づけたい。また, 研究応用として, 他の

導電性高分子への分子歪み導入による発電性能向上, 実用化に向けた発電モジュールの検討を行う。

[成果の発表, 論文等]

- [1] 特許出願準備中
- [2] Materials Research Meeting 2021 発表予定