

P3HT ナノファイバー凍結乾燥体のキャリア種と熱電性能の相関

(農工大院・工) ○磯彩香、佐藤康平、下村武史
(山梨大院・工) 勝又まさ代、佐藤哲也

【緒言】背景として、廃熱を有効活用することのできる技術として熱電変換が注目されている。これは様々な形で身近に存在するエネルギーを電力に変換するというもので、今後増え続けるとされているウェアラブルデバイスやIoT家電の電源として期待されている。有機熱電変換の材料である導電性高分子(P3HT)ナノファイバーの凍結乾燥体は熱電材料の性能を評価する1つの指標であるゼーベック係数が理論予想を超える巨大な値を示すことが明らかとなっている。本研究では巨大なゼーベック係数を発現する要因を明らかにするため、キャリア密度とキャリア移動度に着目し、熱電物性に加えてESRによる磁気物性の評価を実施した。

【実験方法】*p*-XyleneにP3HTとPSを加え、加熱、攪拌を行い徐冷することで、P3HTのナノファイバー化とPSのコンポジットを行った。その溶液を液体窒素で予備冷凍し、凍結乾燥機を用いて凍結乾燥を行った。得られた凍結乾燥体をドーパントであるDBSAを溶解させた*t*-butyl alcoholに浸漬させ、再び液体窒素で予備冷凍、凍結乾燥機で凍結乾燥をすることで、凍結乾燥体の構造収縮を起こすことなくドーピングを行うことができた。ドーパント濃度を変化させることでドーピングの進行を制御し、サンプルの導電率やゼーベック係数、ESRの測定を行い、ドーピング状態の変化や熱電特性に寄与する性質を調査した。

【結果】ESR測定はスピンをもたない素励起であるバイポーラロンは検出せず、スピンを有する素励起であるポーラロンのみを検出する。また、ドーピングの初期段階ではポーラロンが優先的に生成することに着目し、エリオット機構を仮定することで、測定した導電率との関係式からキャリアの移動度を算出した。この移動度を活用して全体のキャリア数に対するスピン密度を算出した。ドーピングにより電荷数が増える一方でポーラロンのバイポーラロンに対する比率は減少することが確認できた。しかし、ゼーベック係数との相関は見られなかった。また、温度により補正したスペクトル強度と温度の関係から、スピン密度に温度依存性がないことが確認された。すなわち、ポーラロン、バイポーラロンという素励起の状態というよりは、むしろバンドを形成し、パウリ常磁性をもつことが示唆された。ゼーベック係数には状態密度のフェルミ面近傍におけるエネルギー微分値が寄与するとされている。しかし、P3HTナノファイバー凍結乾燥体においてはバイポーラロンバンドが形成しているため、ゼーベック係数は単独の素励起の状態密度の特徴によらず、移動度の影響を強く受けると考えられる。

今後はドーパント種によってゼーベック係数の挙動が異なることに着目し、ドーパント種によるキャリア種と移動度の機構を解析する。

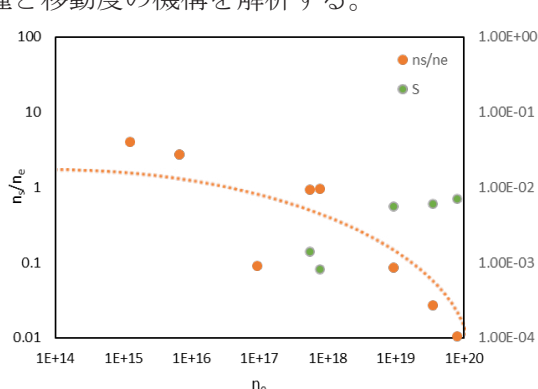


図1 キャリア総数に対するポーラロンの割合とゼーベック係数の関係

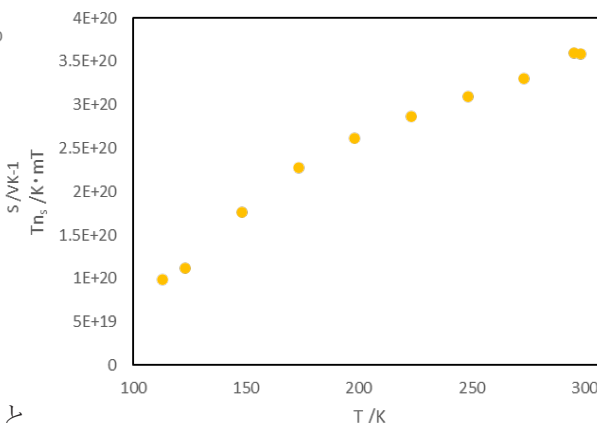


図2 ESR スペクトル強度と温度依存性

Correlation between thermoelectric properties and carrier species of P3HT nanofiber cryogel,
Ayaka ISO, Kohei SATO, Takeshi SHIMOMURA: Graduate School of Tokyo University of
Agriculture and Technology, Tetsuya SATO, and Masayo KATSUMATA: Graduate School of
University of Yamanashi, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Nakacho,
Koganei-shi, Tokyo 184-0011, Japan,
Tel: 042-388-7051, Fax: 042-388-7051, E-mail: s222029t@st.go.tuat.ac.jp