

フレキシブル有機熱電変換材料の開発を目指した新規導電性高分子の開発

所属：広島大学大学院工学研究科応用化学専攻

助成対象者：今榮 一郎

概要

本研究では、フレキシブル有機熱電変換材料の実用化のために有益な材料設計指針を確立することを目的として、構造を制御した導電性高分子を開発し、その分子構造と熱電変換特性との相関を関連付けて解析した。また、無機熱電変換材料では電気伝導度およびゼーベック係数が材料内の電荷密度と強い相関があることが知られているが、有機熱電変換材料では現在も明らかになっていないことが多い。そこで、本研究では導電性高分子の電荷密度を電気化学的な手法で制御し、電荷密度と熱電変換特性との相関についても調査した。

abstract

In order to establish the design concept useful for the practical use of organic thermoelectric materials, novel conducting polymers with well-defined structures have been synthesized and their thermoelectric properties were investigated in relation to their chemical structures. Although it is known that electrical conductivities and Seebeck coefficients of inorganic thermoelectric materials are strongly related with their charge-carrier densities, such a relationship has not been clarified yet in the case of organic thermoelectric materials. Thus, we have also investigated the relationship between thermoelectric properties of conducting polymers and their oxidation levels.

研究内容

背景

世界で消費されるエネルギーのうち、約3分の2が未利用のまま排熱として地球環境に排出されている。この排熱の80%以上が200℃以下の中低温排熱エネルギーだが、この温度域の排熱は周囲との温度差が小さいために回収効率が低く十分な排熱回収が行えない。この排熱によって生成する熱エネルギーを電気エネルギーに変換（熱電変換）することができれば、電気依存性の高い現代社会に大いなる貢献ができる。

熱電変換技術は、物質の両端に温度差が加えられると、高温部から低温部に電荷が移動することにより（図1）、物質内に電位差（熱起電力）が生じる現象を利用して電気エネルギーを取り出す技術である。熱電エネルギー変換の

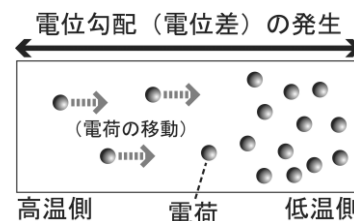


図1：熱起電力の発生機構

効率は、素子の内部抵抗を決める電気伝導度 σ 、温度差あたりの出力電圧を決めるゼーベック（Seebeck）係数 S 、および熱の流れに対して維持できる温度差を決める熱伝導率 κ に支配され、無次元性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ が大きいほど変換効率は向上し（ T は平均の作動温度）、 $ZT = 1$ が実用化のラインとされている。すなわち、優れた熱電変換特性を示すためには、（1）高い電気伝導性、（2）高い Seebeck 効果、（3）低い熱伝導性の3つの特徴を併せ持つ材料が望まれる。これまでに実用化できている熱電変換材料は無機化合物のみであるが、希少金属を使用するため、高価、重い、脆いといった問題点があるうえ、高い温度域では優れた変換特性を示すものの、200℃以下の温度域ではほとんど機能しないため中低温排熱の回収には適さない。また、テルルのような毒性の高い元素を用いることが多く、環境面での課題も残っている。一方、有機材料は、安価、軽量、柔軟、プリンタブル、低毒性といった特徴がある上、一般に熱伝導性が低い（ κ が小さい）ことから、有機系の熱電材料の開発に高い関心が集められている。しかし、有機系の熱電材料の歴史は浅く、 ZT 値も依然として低いため、実用化のためには更なる材料探索が求められる。

目的

本研究では、有機熱電変換材料の実用化のために有益な材料設計指針を確立することを目的として、構造を制御した導電性高分子を開発し、その分子構造と熱電変換特性との相

関を関連付けて解析した。また、無機熱電変換材料では電気伝導度およびゼーベック係数が材料内の電荷密度と強い相関があることが知られているが、有機熱電変換材料では現在も明らかになっていないことが多い。そこで、本研究では導電性高分子の電荷密度を電気化学的手法で制御し、電荷密度と熱電変換特性との相関についても調査した。

結果

(1) 分子構造制御したポリチオフェンの合成と物性

申請者は、これまでに側鎖にエチレンジオキシ基を有するチオフェン (3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) を部分的に含むオリゴチオフェンやポリチオフェンがその組成を反映した光学的、電気化学的、電気的性質を示すことを明らかにしている [1, 2]。そこで本研究では、EDOT と可溶性置換基を有するチオフェン (3-hexylthiophene, 3HT) を異なる組成比で有するポリチオフェンを合成し、その熱電変換特性を分子構造と関連付けて解析した。その結果、高分子組成の EDOT 分率が高いほど電気伝導性が向上する一方、3HT 分率が高いほど成形加工性に優れるとともにゼーベック係数が大きくなることを明らかにした。

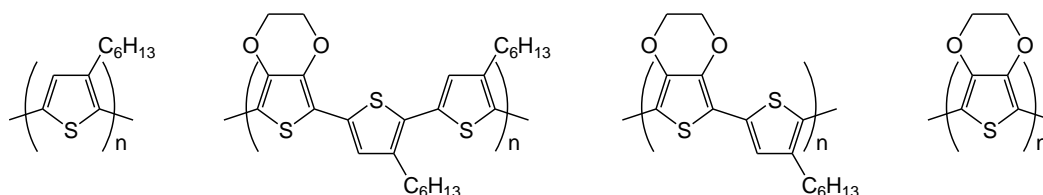


図 2 : 異なる EDOT/3HT 組成比を有するポリチオフェン

(2) 電気化学的手法を用いた導電性高分子の電荷密度制御と熱電変換特性との相関

申請者はポテンシャルステップクロノクーロメトリー (PSC 法) を用いてポリチオフェンに導入される電荷密度をドーパ率 (チオフェン 1 ユニットに対して注入された電荷の割合) という形で評価し、それぞれのドーパ率における電気伝導度をその場測定できる技術を確立している (図 3) [3, 4]。本研究では、この手法を応用し、ポリチオフェン膜の電気伝導度のみならず

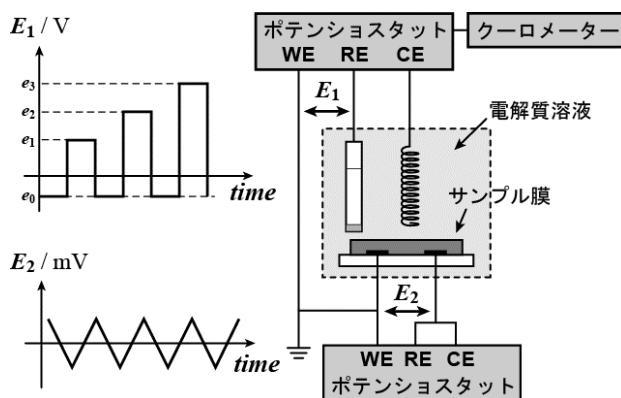


図 3 : PSC 測定のセットアップ

ゼーベック係数も測定することで、ポリチオフェン類の熱電変換特性とドーパ率との相関について解析することに成功した。

今後

(1) 分子構造制御した導電性高分子の熱電変換特性

これまではポリチオフェンの側鎖置換基の制御によって熱電変換特性を制御してきたが、今後は高い電荷移動度が期待できるドナー-アクセプター (D-A) 型高分子へと展開し、分子構造と熱電変換特性との相関を解明していく。

(2) ドーパ率制御した導電性高分子の熱電変換特性

これまでに確立した PSC 法によるドーパ率制御技術をより広範囲な導電性高分子へと拡張することで、本測定技術の汎用化を目指す。また、導電性高分子のみならずカーボンナノチューブや無機材料に PSC 法が適用可能かどうかについても調査する。

引用文献

- 1) Imae, Ichiro; Imabayashi, Saki; Komaguchi, Kenji; Tan, Zhifang; Ooyama, Yousuke; Harima, Yutaka, "Synthesis and electrical properties of novel oligothiophenes partially containing 3,4-ethylenedioxythiophenes", *RSC Adv.*, **4**(5), 2501-2508 (2014).
- 2) Imae, Ichiro; Ogino, Ryo; Tsuboi, Yoshiaki; Goto, Tatsunari; Komaguchi, Kenji; Harima, Yutaka, "Synthesis of EDOT-containing polythiophenes and their properties in relation to the composition ratio of EDOT", *RSC Adv.*, **5**(103), 84694-84702 (2015).
- 3) Imae, Ichiro; Tokita, Daisuke; Ooyama, Yousuke; Komaguchi, Kenji; Ohshita, Joji; Harima, Yutaka, "Oligothiophenes incorporated in a polysilsesquioxane network: application to tunable transparent conductive films", *J. Mater. Chem.*, **22**(32), 16407-16415 (2012).
- 4) Imae, Ichiro; Mashima, Takahiro; Sagawa, Hitoshi; Komaguchi, Kenji; Ooyama, Yousuke; Harima, Yutaka, "In situ conductivity measurements of polythiophene partially containing 3,4-ethylenedioxythiophene and 3-hexylthiophene", *J. Solid State Electrochem.*, **19**(1), 71-76 (2015).

本助成に関わる成果物

[論文発表]

- 1) Imae, Ichiro; Kumano, Masataka; Harima, Yutaka, “Molecular properties of thiophene-based donor–acceptor–donor small molecules with well-defined structures”, *Sci. Adv. Mater.*, in press (2018).

[口頭発表]

- 1) 今榮一郎, 石夢燕, 大山陽介, 播磨裕, “PEDOT:PSS の熱電変換特性のドーピング率依存性”, 日本化学会第98春季年会, 船橋市 (2018.3).
- 2) Imae, Ichiro, “Thermoelectric properties of regioregular poly(3-hexylthiophene) correlated with doping level”(招待講演), *2018 5th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2018)*, 北九州市 (2018.4).
- 3) 今榮一郎, 石夢燕, 大山陽介, 播磨裕, “酸化率を制御した PEDOT:PSS の熱電変換特性”, 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋市 (2018.9).
- 4) Imae, Ichiro, “Thermoelectric properties of conducting polymers correlated with their oxidation levels”(招待講演), *14th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XIV)*, 中国・広州 (2018.10).

[ポスター発表]

- 1) 今榮一郎, 赤澤亮介, 播磨裕, “アルキル置換ポリチオフェンの熱電変換特性におけるドーピング率依存性”, 第67回高分子学会年次大会, 名古屋市 (2018.5).
- 2) Imae, Ichiro; Akazawa, Ryosuke; Shi, Mengyan; Harima, Yutaka, “Seebeck coefficients of conducting polymers correlated with doping levels”, *2018 International Conference on Thermoelectrics (2018ICT)*, フランス・カーン (2018.7).

[その他]

該当なし