

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
広島大学 大学院先進理工系科学研究科	准教授	今榮 一郎

研究テーマ

未利用熱回収に適した有機熱電変換材料の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

世界で消費される一次エネルギーのうち、約3分の2が未利用のまま排熱として地球環境に棄てられている。この排熱の80%以上が200℃以下の中低温排熱エネルギーであるが、この温度域の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利用が行えない。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直接変換（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。

熱電変換とは、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）、物質内に電位差が生じる現象（ゼーベック効果）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係数（ S ）、熱の流れに対して維持できる温度差を決める熱伝導度（ κ ）に支配され（ T は平均の作動温度）、これらの因子から導かれる無次元性能指数（ ZT 、式（1））が大きい材料ほど熱電変換性能に秀でているということを意味する。すなわち、優れた熱電変換性能を示す（高い ZT 値を有する）には、「高い電気伝導性」、「高いゼーベック効果」、「低い熱伝導性」の3つの特徴を併せ持つ材料が望まれ、実用化のためには ZT 値が1以上（ $ZT \geq 1$ ）という目標値が掲げられている。

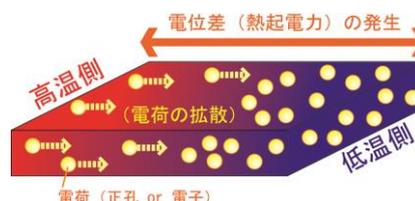


図1：ゼーベック効果の模式図

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1)$$

これまでに実用化されている熱電変換材料は無機化合物が一般的であったが、重い、脆い、希少金属を使用するため高価といった問題点がある。また、高い温度域では優れた変換特性を示すものの、200℃以下の温度域で機能するのはビスマステルライド（ Bi_2Te_3 ）のような毒性の高い物質しかなく、上述した中低温温度域の排熱回収技術への応用という観点での明確な材料設計指針が確立できていない。

これに対し、最近、導電性高分子が有機化合物でありながら熱電変換材料として機能することが見出され、産官学の多くの研究者から高い関心を集めている。導電性高分子は、安価、軽量、フレキシブル、プリンタブルという加工面での特徴に加え、200℃以下の温度域でも発電できることや、熱伝導度が無機材料よりも1桁以上低いという熱電変換特性における長所も有している。しかし、これまでの熱電変換材料として検討されている導電性高分子は、ポリアニリン（PANI）やポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)（PEDOT）、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)（P3HT）といった市販で容易に入手できる化合物に限定されており（図2）、簡単に調査できるという利点はあるものの、これらの周辺（複合材料など）領域の材料開発しか調査できず、どのような分子構造を有する導電性高分子が優れた熱電変換特性を有するのかが分からないため、有機熱電変換材料開発に関する研究に限界が生じ始めている。

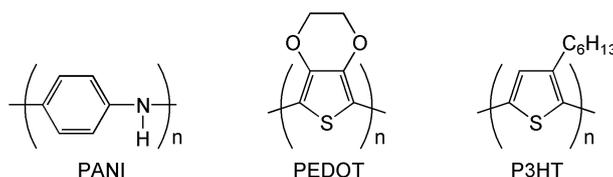


図2：PANI、PEDOTおよびP3HTの化学構造

導電性高分子は、有機高分子であるがゆえに有機合成化学的な手法で容易に分子構造制御ができる。また、分子構造によって電気特性が大きく変化することが知られている。しかし、導電性高分子の熱電変換材料としての開発研究の歴史が浅いため、分子構造と熱電変換特性との相関を調査した研究例はほとんどない。

以上のような経緯から、有機熱電変換材料の高性能化に向けた有益な分子設計指針を確立することを目的として、申請者は分子構造を精密に制御した導電性高分子の熱電変換特性（電気伝導度、ゼーベック係数、熱伝導度）を測定し、分子構造が熱電変換特性に及ぼす影響を調査している。

この一連の研究の中で、本申請課題では導電性高分子の母骨格としてポリチオフェン、置換基として高い電気伝導度が期待できるアルコキシ基を選び、置換基の導入率が熱電変換特性に及ぼす影響について調査した。具体的には表1に示すようなアルコキシ基を異なる割合で導入した新規ポリチオフェン類を合成し、アルコキシ基の導入率と熱電変換特性との相関を解析した。また、比較のため、ヘキシル基を有するポリチオフェン（表1、X=CH₂）も合成した。

表1：本研究で合成したポリチオフェン誘導体

化合物名 (X = O)	P3PT4	P3PT4c	P3PT3	P3PT2	P3PT3e
化合物名 (X = CH ₂)	P3HT4	P3HT4c	P3HT3	P3HT2	P3HT3e
チオフェン環 ^{a)}	4	3.5	3	2	3
酸素原子 ^{b)}	2	2	2	2	4
アルコキシ基 導入率 ^{c)}	50	57	67	100	133

a) 主鎖を構成するチオフェン環の数(チエノチオフェンは1.5個としてカウント)、b) アルコキシ基として導入された酸素原子の数、c) (酸素原子の数)÷(チオフェン環の数)

2. 研究成果および考察

3-ブロモチオフェン (3Br-1T) を出発原料とし、アルコールとナトリウムから調製したナトリウムアルコキシドを臭化銅 (Cu(I)Br) 触媒存在下で反応し、3-アルコキシチオフェン (3A-1T) を合成した。3A-1TをN-ブロモスクシンイミド (NBS) を用いて臭素化し、2-ブロモ-3-アルコキシチオフェン (2Br3A-1T) を合成した。続いて、2等量の2Br3A-1Tをビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)クロリド (PdCl₂(PhCN)₂) とフッ化カリウム (KF) および硝酸銀 (AgNO₃) により脱水素縮合することでアルコキシ基を有するビチオフェンユニット (DBrDA-2T) を合成した。

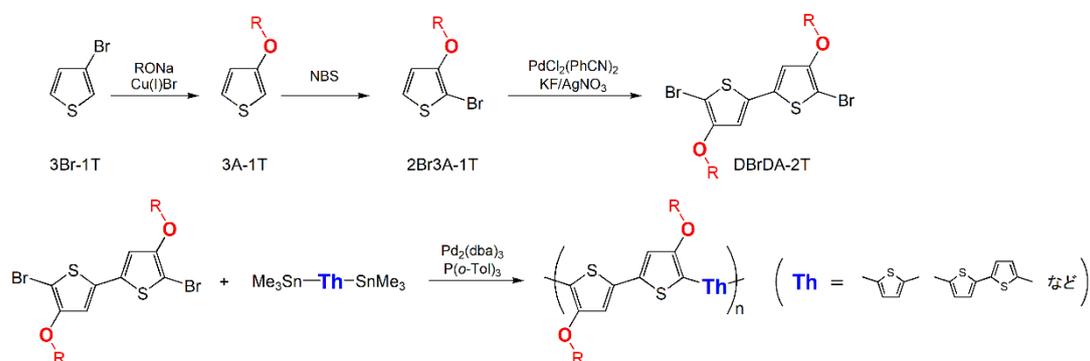


図3：新規ポリチオフェン類の合成経路

このDBrDA-2Tと、各種チオフェン化合物のジスタニル体 (Me₃Sn-Th-SnMe₃) とをモノマーとし、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (Pd₂(dba)₃) とトリ(o-トリル)ホスフィン (P(o-Tol)₃) を触媒として用いて、Stilleタイプの重縮合反応を行うことで目的とする新規なポリチオフェン類を合成した。DBrDA-2Tを共通のモノマーとして用いることで効率よく複数種類の高分子を合成するこ

とに成功した（図3）。得られたポリマーの構造をゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）、 ^1H および ^{13}C NMR スペクトルにより同定した。また、 ^1H NMR スペクトルにおいて、アルコキシ基に由来するプロトンとチオフェンユニットのプロトンの積分強度比から、目的とするポリチオフェンの組成を確認した。

得られた高分子の分子特性を調査する目的で、これらのポリマー膜を塗布した白金球を作用電極、白金線を対電極、銀/過塩素酸銀溶液 (Ag/Ag^+) を参照電極に用いた三電極系セルを用いてサイクリックボルタンメトリーを行った。その結果、側鎖基の位置規則性を制御することで酸化ピークがシャープになり、高分子共役鎖のバラツキを抑制できることを明らかにした。また、側鎖基の導入率によっても酸化電位を制御できることも明らかにした。

得られたペンチルオキシ置換ポリチオフェン類のドーパ率を電気化学的に制御し、それぞれのドーパ率における電気伝導度をその場測定した（図4）。

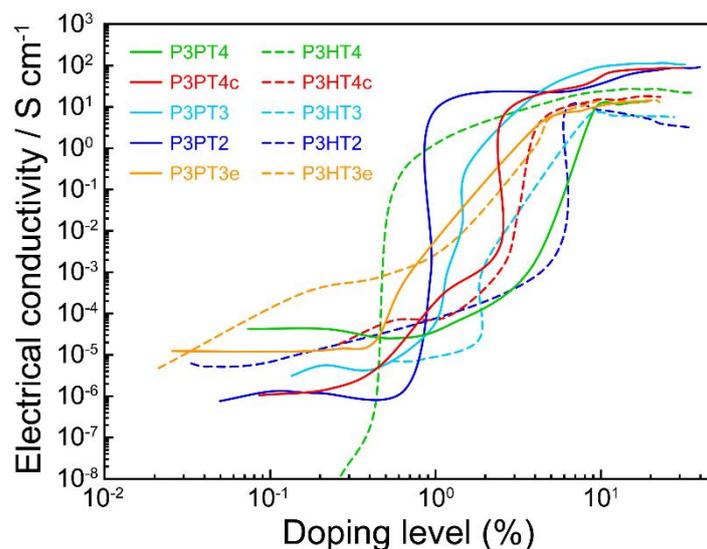


図4：ドーパ率と電気伝導度との相関

いずれのポリチオフェン類においても側鎖にヘキシル基を有するタイプより、ペンチルオキシ基を有するタイプの方が高い電気伝導性を示すことが分かった。また、これらの中で最も高い電気伝導度を示したのはP3PT3であり、その最高値はドーパ率が24%のときに 115 S cm^{-1} であった。

これらのポリマー膜の熱電変換特性を調査しようと試みたが、一部のポリマーは膜質が乏しく、ゼーベック係数測定に必要な自立膜を作製することができなかった。ペンチルオキシ基を有するポリチオフェンのうち、自立膜が得られたのはP3PT3、P3PT4、P3PT4cであり、それらの電力因子は 3.7 、 0.79 、 $3.2 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ であった。

3. 将来展望

今回開発した導電性高分子は、導入したアルコキシ基のアルキル鎖部分の長さが短かったために、溶解性が乏しく、分子量が低くなってしまった。その結果、デバイス作製時のポリマー膜が脆くなり、十分な物性評価が困難になってしまった。今後は溶解性を向上させ、より溶質なポリマー膜を作製できるように、アルキル鎖を長くしたり、分岐構造を導入した導電性高分子を設計・合成したい。

4. 研究発表

- 1) I. Imae, "Side-chain engineering in polythiophenes and their application to smart windows and thermoelectric devices", 3rd Global Virtual Summit on Advances in Materials Physics and Chemistry Science (2021.7) (基調講演)
- 2) I. Imae, "Thermoelectric properties of conducting polymers and their composites with controlled carrier density", 2nd Global Webinar on Materials Science and Engineering (2021.11) (基調講演)
- 3) 森元 美樹; 今任 景一; 大山 陽介; 今榮 一郎, "アルコキシ置換ポリチオフェンの側鎖構造と物性との相関", 日本化学会第102春季年会 (2022.3)
- 4) I. Imae, H. Yamane, K. Imato, Y. Ooyama, "Thermoelectric properties of PEDOT:PSS/SWCNT composite films with controlled carrier density", *Composites Communications*, **27**, 100897 (2021).