

整理番号	2020-J-050	報告者氏名	今榮 一郎
------	------------	-------	-------

研究課題名

ドーピング率と分子構造を制御した導電性高分子の有機熱電変換材料への応用

<代表研究者> 機関名：広島大学大学院先進理工系科学研究科 職名：准教授 氏名：今榮 一郎

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究材料の目的は、申請者が独自に分子構造を精密に制御して合成した導電性高分子に、電気化学的手法を用いてドーピング率を制御し、それぞれのドーピング率における熱電変換特性（電気伝導度、ゼーベック係数、熱伝導度）を測定し、高度機能を有する有機熱電変換材料の材料設計指針を確立することにある。

導電性高分子は同じ主鎖骨格構造を有していても、置換基の種類や数、位置規則性が異なるだけで劇的に物性が変化する。そこで本目的を達成するために、本研究では研究計画1年目において置換基の種類を電子供与性アルコキシ基に限定し、その導入率を50～133%の範囲で変化させたポリチオフェン類を設計、合成することとした。また、比較のために、アルコキシ基と同じ原子連鎖数で構成されるアルキル基を側鎖に導入したポリチオフェン類も合成した。

得られたポリマーの分子特性を調査する目的で、サイクリックボルタンメトリー (CV) および紫外可視近赤外 (UV-Vis-NIR) スペクトル測定を行った。CV測定から、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するとともに、側鎖基の導入率によっても酸化電位を制御できることを明らかにした。また、UV-Vis-NIR測定から、側鎖基の構造や導入率によって吸収波長領域が大きく変化することを見出した。

次に、これらのポリマーのドーピング率を電気化学的手法によって制御し、それぞれのドーピング率における熱電変換特性を調査した。その結果、ドーピング率が上昇するとともに電気伝導度が次第に増大し、ある程度のドーピング率になると電気伝導度が最高値を迎えた後に飽和した。一方、ゼーベック係数はドーピング率の上昇とともに減少する傾向が観測され、電気伝導性とゼーベック係数との間にトレードオフの関係があることが分かった。

さらにドーパントイオンの交換反応についても調査したところ、機械的強度の高い、優れた自立性を有する上に、高い熱電変換特性を有するポリマー膜を作製することにも成功した。

## &lt;研究発表（口頭、ポスター、誌上別）&gt;

## 《口頭発表》

- 1) 森元 美樹; 今任 景一; 大山 陽介; 今榮 一郎, “側鎖にオクチルオキシ基を導入した新規位置規則性ポリチオフェンの合成と物性”, *日本化学会第101 春季年会* (2021.3).
- 2) 森元 美樹; 今任 景一; 大山 陽介; 今榮 一郎, “側鎖にオクチルオキシ基を導入したポリチオフェンの合成と物性”, *第70 回高分子学会年次大会* (2021.5)
- 3) Imae, Ichiro; Takaki, Toru; Morimoto, Miki; Imato, Keiichi; Ooyama, Yousuke, “Charge Transport Properties of Conducting Polymers with Controlled Molecular Structure and Carrier Density, and Their Application to Thermoelectric Devices”, *5th International Symposium on Fuels and Energy (ISFE2021)* (2021.7)
- 4) Imae, Ichiro, “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)
- 5) 今榮 一郎; 山根 陽夏; 今任 景一; 大山 陽介, “キャリア密度を制御した PEDOT:PSS/SWCNT 複合体の熱電変換特性”, *第40 回無機高分子研究討論会* (2021.10)
- 6) 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)
- 7) Imae, Ichiro; Uehara, Hiroki; Imato, Keiichi; Ooyama, Yousuke, “Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS Modified with Ionic Liquids”, *12th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME2022)* (2022.5)
- 8) 今榮 一郎; 上原 大輝; 今任 景一; 大山 陽介, “有機熱電材料 PEDOT:PSS へのイオン性液体の添加効果”, *第19 回日本熱電学会学術講演会* (2022.8)
- 9) 森元 美樹; 今任 景一; 大山 陽介; 今榮 一郎, “ポリチオフェンの側鎖密度と熱電変換特性との相関”, *第71 回高分子討論会* (2022.9)
- 10) 今榮 一郎; 上原 大輝; 今任 景一; 大山 陽介, “イオン性液体とのイオン交換による PEDOT:PSS の熱電変換特性の最適化”, *第71 回高分子討論会* (2022.9)

## 《ポスター発表》

- 1) 森元 美樹; 今任 景一; 大山 陽介; 今榮 一郎, “長鎖アルコキシ置換ポリチオフェンの合成と熱電変換特性”, *第45 回有機電子移動化学討論会* (2021.6)
- 2) Morimoto, Miki; Takaki, Toru; Imato, Keiichi; Ooyama, Yousuke; Imae, Ichiro, “Side-Chain Engineering to Balance Processability and Thermoelectric Properties in Alkoxy-substituted Polythiophenes”, *International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics (ICOT2022)* (2022.10)
- 3) Imae, Ichiro; Uehara, Hiroki; Imato, Keiichi; Ooyama, Yousuke, “Thermoelectric Properties of Free-standing Conductive Films Prepared from PEDOT:PSS and EMIM:TCB”, *International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics (ICOT2022)* (2022.10)

## 《論文発表》

- 1) Imae, Ichiro; Uehara, Hiroki; Imato, Keiichi; Ooyama, Yousuke, “Thermoelectric Properties of Conductive Freestanding Films Prepared from PEDOT:PSS Aqueous Dispersion and Ionic Liquids”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 57064-57069 (2022.12) (Supplementary Journal Cover に採択)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

《目的》

近年、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換できる熱電変換デバイスが、工場や家庭から未利用のまま捨てられている大量の排熱を電力として回収できる再生エネルギー技術として有望視されている。これまでに宇宙探査機の動力源などに実用化されてきた熱電変換デバイスには無機化合物を用いた熱電変換材料が用いられてきたが、排熱の大半を占める 200 °C 以下の温度域で高効率に駆動できるものはテルル化ビスマスのような毒性の高い物質に限られていた。また、無機熱電変換材料は、材料設計が複雑で製造コストが高いため、再生エネルギー技術としての熱電変換デバイスの市場への導入は困難である。

これに対し、有機化合物を用いた熱電変換材料が、安価、軽量、低毒性、フレキシブル、プリンタブルといった加工面の特徴に加え、200 °C 以下の温度域でも熱電変換できるというデバイス上の長所も有することから、産官学の多くの研究者から高い関心を集めている。しかし、有機材料の熱電変換特性は、無機材料に比べると依然として低く、実用化のためには性能向上に向けた更なる研究開発が待ち望まれる。

代表的な有機熱電変換材料として導電性高分子があげられるが、これまでに熱電変換特性を調査した導電性高分子は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) やポリ(3-へキシルチオフェン) (P3HT) といった市販で入手できる高分子か、チオフェンやアニリンといったシンプルな構造のモノマーを酸化重合することで得られるポリチオフェン (PT) やポリアニリン (PANI) に限定されており (図 1)、分子構造が熱電変換特性に及ぼす影響について詳しい知見が得られていない。そのため、どのような分子構造を導入すれば、高性能な有機熱電変換材料を開発することができるかという分子設計指針が確立できていなかった。

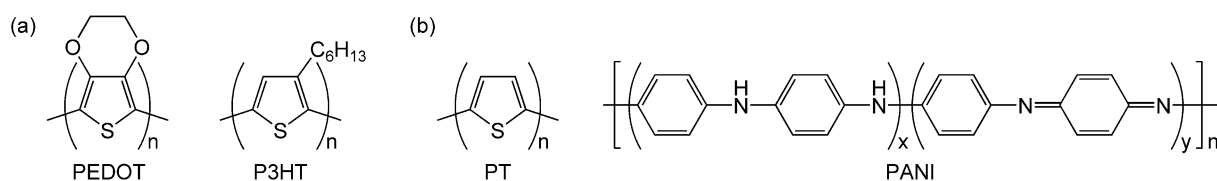


図 1 : (a) 市販で入手できる高分子 (PEDOT、P3HT)、  
(b) シンプルな構造のモノマーの酸化重合から得られる高分子 (PT、PANI)

これらの中で最も活発に研究されている PEDOT は、側鎖に導入したアルコキシ基の電子供与性の効果により、分子内に導入された正電荷を安定化し、円滑な電荷移動を促進するため、実用レベルに匹敵する高い熱電変換特性を示すことが知られている。しかし、アルキル鎖部分の長さが短いため、汎用の有機溶媒に対する溶解性が低く、成型加工性に課題が残っている。

一方、P3HT は PEDOT ほどの電気伝導性を有しておらず、高い熱電変換特性を示さないが、側鎖に導入した長鎖アルキル基の存在により汎用の有機溶媒に可溶であり、スピコートやドクターブレード、キャスト法といった方法で薄膜作製が可能である。また、側鎖基の向き (位置規則性) や立体構造 (直鎖あるいは分岐) を制御すると、薄膜形成時の高分子鎖の高次構造 (基板に対して  $\pi$  共役面が平行になる Face-on 配向や垂直になる Edge-on 配向) が変化し、薄膜の電気特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。

そこで本研究では、PEDOT の優れた熱電変換特性と P3HT の有機溶媒への溶解性と高次構造制御能という、それぞれの特徴を生かした新規な有機熱電変換材料を開発することを目的とし、へキシル基のベンジル位のメチレン基を酸素基に置き換えたペンチルオキシ基を有する一連のポリチオフェン (表 1、X=O) を合成した。比較のため、へキシル基を有するポリチオフェン (表 1、X=CH<sub>2</sub>) も合成した。

## 《経過、結果、考察》

表 1：本研究で合成したポリチオフエン誘導体

化合物名 (X=O)	P3PT4	P3PT4c	P3PT3	P3PT2	P3PT3e
化合物名 (X=CH <sub>2</sub> )	P3HT4	P3HT4c	P3HT3	P3HT2	P3HT3e
チオフエン環 <sup>a)</sup>	4	3.5	3	2	3
酸素原子 <sup>b)</sup>	2	2	2	2	4
アルコキシ基 導入率 <sup>c)</sup>	50	57	67	100	133

a) 主鎖を構成するチオフエン環の数 (チエノチオフエンは 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) ÷ (チオフエン環の数)

これらのポリマーは、モノマーユニット (出発原料) として同じ分子構造である 5,5'-ジブロモ-4,4'-ジペンチルオキシ-2,2'-ビチオフエンあるいは 5,5'-ジブロモ-4,4'-ジヘキシル-2,2'-ビチオフエンを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 2)。得られた高分子は NMR および GPC 測定により、目的とする分子構造・組成であることを明らかにした。

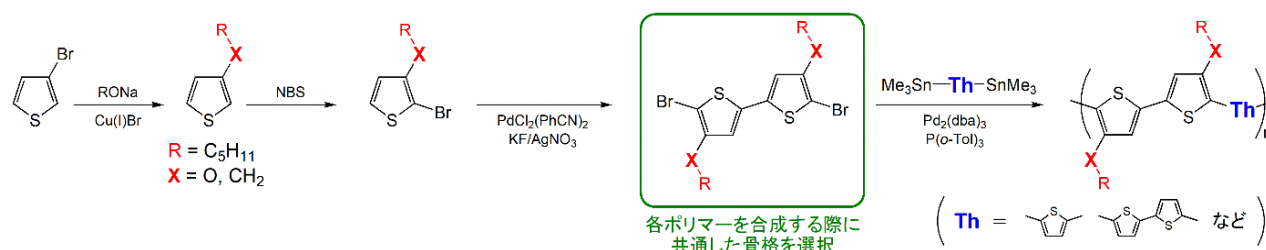


図 2：本研究で合成したポリチオフエン誘導体の合成経路

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<sup>+</sup>) を参照電極に用いた三電極系セルを用いて CV 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見出すとともに、側鎖基の導入率によっても酸化電位を制御することも明らかにした。また、UV-Vis-NIR 測定から側鎖基の構造や導入率によって吸収波長領域が大きく変化することを見出した。

得られたペンチルオキシ置換ポリチオフエ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 3)。

いずれのポリチオフエ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  $115 \text{ S cm}^{-1}$  であった。

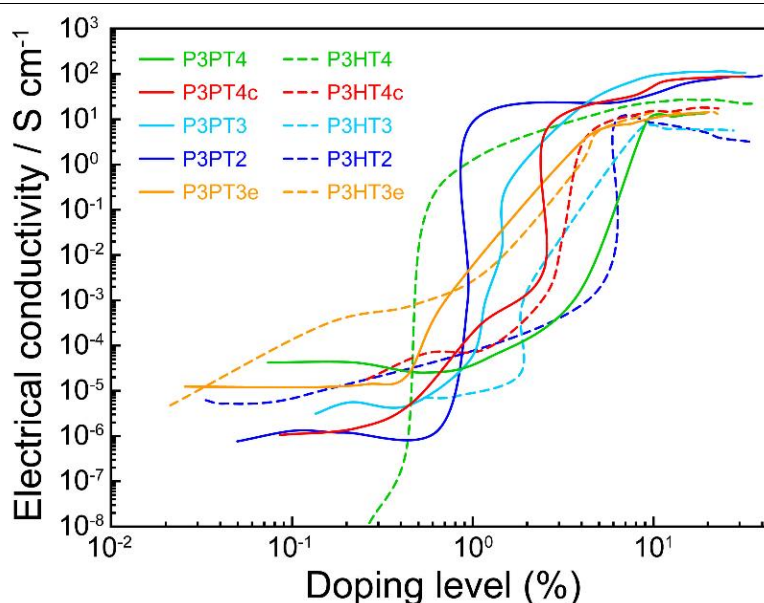


図3：ドーピング率と電気伝導度との相関

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。

これらのポリマーは中性状態では半導体的性質であり、電気伝導性を示すためには上で述べたようなドーピング処理が必要である。そして、このドーピング処理によりポリマーに電荷（ここでは正に帯電した電荷、正孔）が注入され、同時に、系全体の電気的中性を保つために対イオン（ここではアニオン）がポリマー内に導入される（「ドーピング」と呼ばれる所以は、対イオンが系中に導入されることに由来する）。これまで検討してきたドーピングでは中性状態のポリマー膜を作用電極に塗布し、三電極システムにおいて電気化学的にポリマーの酸化を行って正孔を注入し、同時に電解質溶液中の支持電解質のアニオン部がドーパントイオンとして注入されている。そして、これまでの研究では、支持電解質として過塩素酸テトラアルキルアンモニウム塩を用いてきたので、ポリマー内には過塩素酸アニオンがドーピングされていた。

本研究では、ドーパントアニオンの化学構造が熱電変換特性に及ぼす影響についても調査した。その手始めに、PEDOTを用いて調査した。ポリ(スチレンスルホン酸)(PSS)をドーピングしたPEDOT(PEDOT:PSS)にイオン性液体(IL)として1-エチル-3-メチルイミダゾリウム テトラシアノボレート(EMIM:TCB)を添加すると、PSSアニオンとTCBアニオンの交換反応が生じ、ポリマー内から不要な絶縁性のPSSアニオンが除去できたため、電気伝導性が500倍以上高くなり、熱電変換特性も600倍向上することを見出した(図4)。この成果をアメリカ化学会誌(ACS Applied Materials & Interfaces)に投稿したところ高い評価を得て、Supplementary Journal Coverに採択された。



図4：IL添加によりPSSの一部がTCBに置換されたPEDOT