

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05965

研究課題名(和文) 導電性高分子のゼーベック効果と高効率有機熱電材料の開発

研究課題名(英文) Seebeck effect of conducting polymers and development of efficient organic thermoelectric devices

研究代表者

播磨 裕 (Harima, Yutaka)

広島大学・工学研究科・名誉教授

研究者番号：20156524

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：導電性高分子におけるゼーベック係数(S)と電荷密度(ドーピング率)の関係を精査した。位置規則性を有するポリ(3-ヘキシルチオフェン)膜(P3HT膜)では、広いドーピング率範囲にわたって $\log S$ と $\log(\text{ドーピング率})$ の関係は傾き-1の直線を与えた。この結果は無機・有機熱電材料で観測された初めての信頼性の高い電荷密度とSとの相関関係の測定例であり、熱電分野の研究者に強いインパクトを与えた。対象を重縮合法や電解酸化重合法によって合成したP3HTに広げ、Sのドーピング率依存性を調査した。さらに研究対象を有機熱電変換材料として有望視されるPEDOT:PSSに拡張して、高機能有機熱電材料の探索を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化石燃料に代わる再生可能エネルギーへの関心は強さを増している。太陽光発電や風力発電と並んで排熱の利用技術、特に低温領域での熱電材料の開発が喫緊の課題となっている。本研究課題では有機材料の中でも特に優れた特徴を有する導電性高分子を対象に、熱電変換特性に重要な影響を与えるゼーベック係数(S)に着目した。ドーピング率の評価に電気化学的手法を用いることにより、位置規則性を有するP3HT膜では $\log S$ とドーピング率の間に直線関係が成り立ち、その傾きは-1であることを見出した。金属等に対して理論的に予測される $-2/3$ とわずかに異なる勾配の解明することは学術的に意義深く、高効率有機熱電変換素子の開発にも資する。

研究成果の概要(英文)：Relationship between the Seebeck coefficient (S) and charge density (doping level) in conductive polymers was studied in order to create highly efficient organic thermoelectric materials. In regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) films, the relationship between  $\log S$  and the doping level gave a straight line with a slope of -1 over a wide range of doping level. This was the first reliable result of the correlation between the charge density and S among those observed for inorganic and organic thermoelectric materials so far. The finding had a strong impact on researchers in the field of thermoelectricity. We extended the target to regiorandom P3HT synthesized by polycondensation and electro-oxidation polymerization, and the doping level dependence of S was studied. We extended further our research focus to PEDOT:PSS, which is a promising organic thermoelectric conversion material, and investigated the search for efficient organic thermoelectric materials.

研究分野：応用物理化学

キーワード：熱電変換 ゼーベック効果 導電性高分子 有機材料 ドーピング率 位置規則性 PEDOT:PSS

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

化石燃料に代わるエネルギー資源の開発は急務である。特に 3.11 東日本大震災後に国内の全原発が停止に至る事態となり、再生可能エネルギーへの関心は強さを増している。排熱の利用技術の開発はこれまでも、太陽光発電や風力発電と並んで積極的に推進されてきた。BiTe 系やカルコパイライト系に代表される無機系熱電材料では、高温領域において無次元性能指数  $ZT$  が 1 を越えるものも見出されている(注:  $ZT$  が 1 を越えることが熱電材料の実用化の目安とされている)。しかしながら、排熱の 7 割以上は工場や家庭から排出される  $200^{\circ}\text{C}$  以下の熱エネルギーであり、このような低温領域で  $ZT$  値が 1 を越える無機系材料は皆無である。そこで現在、低温領域で高性能な熱電材料の開発が喫緊の課題となっている。

### 2. 研究の目的

有機系材料は高温領域での利用には不向きであるが、無機系熱電材料の不得手な低温排熱の回収には有効であり、また以下のような利点を有していることから実用面で大いに期待される。

- ・フレキシブルなために曲面の発熱源への設置が容易
- ・素子の低コスト化が容易であり大量普及が可能
- ・熱エネルギーの大量変換のための大面積化が可能。

本研究では、有機熱電材料の有力な候補であると同時に、申請者が従前研究対象とし、その電荷移動機構について十分な知識と理解並びに経験を有する導電性高分子を用いて、高効率熱電材料の開発に挑戦する。また、熱電性能向上のための具体的方針として、 $ZT$  値を決定する重要な因子である Seebeck 係数  $S$  に着目して研究を進める(注:  $S$  は  $ZT$  値に二乗で寄与する)。金属、縮退半導体の Seebeck 効果に関する理論研究では、 $S$  値が物質内の電荷担体の密度  $n$  に依存することを示唆している。しかしながら、有機系材料の Seebeck 係数に関する理論研究は皆無である。また、Seebeck 効果のドーパ率依存性に関する研究事例は少なく未開拓の研究領域である。

そこで本研究では、熱電材料として有望な poly(alkyl thiophene) (PAT) や PEDOT:PSS を対象を絞り、導電性高分子の Seebeck 係数を決定する因子を系統的かつ網羅的に精査した。さらに、ドーパ率を化学的あるいは電気化学的に制御することによって Seebeck 係数の変化を調査し、酸化状態の違いに伴う電荷担体の組成変化の結果と併せて有機材料における Seebeck 効果の発現機構の本質に迫る。

### 3. 研究の方法

本研究の最大の特徴は、導電性高分子の電荷密度(ドーパ率)の評価法にある。過去に導電性高分子の Seebeck 係数とドーパ率の関係を調べた研究例はあるが、ドーパ率の評価法に問題があることが指摘されている。本研究では、導電性高分子の電荷移動機構の解明を目的として研究代表者が従前に開発した実験技術を利用する。具体的には、電解質溶液中での定電位印加で導電性高分子膜のドーパ率制御を行い、ドーパ率を potential-step chronocoulometry (PSC) によって評価した。溶液中でドーパ率を正確に制御した導電性高分子膜を取り出し、乾燥後に膜の電気伝導率や Seebeck 係数をドーパ率の関数として評価した。この実験手法の信頼性を十分に検証したのち、化学構造が多様で、安定性に優れ、合成が比較的容易な PAT 膜を用いて、導電性高分子の Seebeck 係数に影響を与える因子を調査する。さらに、有機熱電材料として有望視されている PEDOT:PSS 膜を対象を拡張する。

### 4. 研究成果

(1) Regioregular P3HT 膜での文献との比較(ドーパ率評価法の相違)

図 1 の青丸は他の研究者が報告している regioregular P3HT 膜の Seebeck 係数のドーパ率依存性を表し、赤丸は本研究の測定結果を示す。同じ P3HT 膜を用いているにも関わらず、結果に大きな相違がみられる。この原因は、電気化学計測の一種の PSC 法で正確に評価したドーパ率と、光電子分光法から間接的に求めたドーパ率の違いによるものであった。本研究で得られた Seebeck 係数とドーパ率の両対数プロットの傾きは、金属や縮退半導体に対して理論的に予測されている  $-2/3$  とは異なるものの直線となり、その傾きは  $-1$  であった。

(2) ドーパントアニオンの検討

Regioregular P3HT 膜を用いた上記の研究ではドーパントに  $\text{PF}_6^-$  を用いたが、 $\text{ClO}_4^-$  についても同様の測定を行った。その結果、ドーパントアニオンの違いにも関わらず、Seebeck 係数のドーパ率依存性や電気伝導率のドーパ率依存性に差異は認められず、いずれも Seebeck 係数の両対数プロットは傾き  $-1$  の直線上にのった。さらに、 $\text{NOF}_6$  を用いて regioregular P3HT 膜を化学酸化した後に電気化学的にドーパ率を測定した結果は、 $\text{PF}_6^-$  を含む溶液中で印加電位によってドーパ率制御を行った結果と良い一致を示した。以上の結果は、本研究で用いたドーパ率評価法が信頼出来ることを示しており、膜物性による Seebeck 係数の変化を議論するのに十分な精度を有することを示唆している。

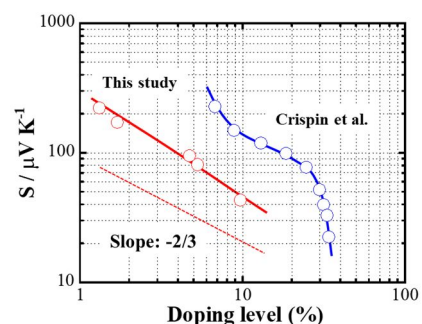


図 1 Regioregular P3HT 膜の Seebeck 係数のドーパ率依存性

### (3) P3HT 膜の位置規則性の影響

位置規則性(regioregularity)は P3HT 膜の物性に大きな影響を与えることから, regiorandom P3HT を用いて Seebeck 係数への位置規則性の影響を調査し, 先に求めた regioregular P3HT 膜の結果と比較した。二種類の P3HT 膜の間でドーパ率の電位依存性や電気伝導率に大きな相違が観測された。さらに図 2 のように Seebeck 係数にも顕著な相違が見られ, 全体的に regiorandom P3HT 膜の Seebeck 係数は regioregular P3HT 膜に比べて小さく, ドーパ率の増加と共に下方に曲がる傾向が見られた。Regiorandom P3HT 膜で観測される Seebeck 係数の挙動を更に深く理解するため, 電解重合で regiorandom P3HT 膜を作製して化学合成による regiorandom P3HT 膜の結果と比較した。さらに, P3HT よりアルキル基の短い poly(3-methylthiophene) (P3MT) を電解合成法で作成した。同じ regioregular だが, 側鎖の長さが異なる P3HT 膜と P3MT 膜で Seebeck 係数のドーパ率依存性を比較し, 観測されたわずかに異なる挙動の相違を高分子鎖のクロスリンクの程度の違いに基づく体積変化によって合理的に説明することが出来た。

### (4) PEDOT:PSS 膜と添加物の影響

PEDOT:PSS 膜は現時点で最も有望な有機熱電材料であり, その  $ZT$  値は無機の熱電材料の最高値に迫っている。興味深いことに, Seebeck 係数のドーパ率依存性は P3HT 膜とは大きく異なり, 図 3 に示されるように勾配は小さく  $-0.18$  であった。また, 高ドーパ領域においてドーパ率が急激に減少する傾向が見られた。さらに, エチレングリコール (EG) などの添加剤によって電気伝導率が大きく増加することが知られているが, 広いドーパ領域にわたって図 3 に見られるように Seebeck 係数の低下が観測された。ドーパ率が 10% を越える領域で観測される Seebeck 係数の直線からのズレの原因を検討した結果, 物理的な原因に起因する現象ではなく, PEDOT:PSS 膜の過酸化によるものであることが判明した。

### (5) Seebeck 係数と電荷移動機構

P3HT 膜に関する各種その場測定 (移動度, ドーパ率, 光学吸収スペクトル測定, 電子スピン共鳴測定) から, ドーパ率の増加に伴って荷電粒子が polaron から bipolaron や  $\pi$ -dimer へと変化してゆき, 電荷単体の移動度は 4 桁近く増加することを見出している。本研究で期待していたのは, このような著しい電荷単体の種類と物性の変化が Seebeck 係数にどのように反映されるかという点であった。しかしながら, ドーパ率の変化に伴う化学種の変化は電気伝導率に大きく影響を与えるが, Seebeck 係数へは単に電荷単体の密度を通しての影響のみであった。この点は導電性高分子の Seebeck 係数を理論的に考察する上で重要な知見を与えるものと確信している。

以上のように, 導電性高分子の Seebeck 係数がドーパ率によってどのように変化するかを調査した。その結果, 主鎖や側鎖の違い, 位置規則性の違い, 添加物の影響など, 多くの因子が Seebeck 係数に作用する事実を明らかにした。

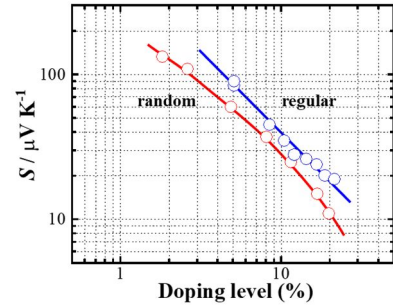


図 2 Seebeck 係数のドーパ率依存性への P3HT 膜の位置規則性の影響

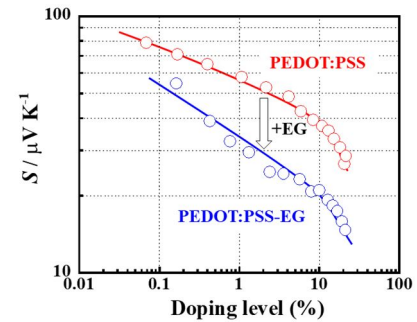


図 3 Seebeck 係数のドーパ率依存性への PEDOT:PSS 膜の添加物の影響

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 I. Imae, T. Goto, Y. Ooyama, Y. Harima	4. 巻 199
2. 論文標題 Thermoelectric properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with fluorine-containing polyanion as a dopant	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 122538
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122538	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 I. Imae, N. Tada, and Y. Harima	4. 巻 32
2. 論文標題 Synthesis and properties of donor-acceptor-type polymers comprising alkoxy-substituted bithiophene units	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 585-592
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI:10.2494/photopolymer.32.585	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Imae, M. Kumano, Y. Harima	4. 巻 11
2. 論文標題 Molecular properties of thiophene-based donor-acceptor-donor small molecules with well-defined structures	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science of Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 792-799
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI:10.1166/sam.2019.3507	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 I. Imae, H. Kataoka, Y. Harima	4. 巻 685
2. 論文標題 Flexible thermoelectric materials based on conducting polymers doped with silicone polymer electrolyte	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecular Crystals and Liquid Crystals	6. 最初と最後の頁 100-106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI:10.1080/15421406.2019.1645467	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 I. Imae, N. Tada, Y. Harima	4. 巻 -
2. 論文標題 Tuning of electronic properties of novel donor-acceptor polymers containing oligothiophenes with electron-withdrawing ester groups	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Bulletin	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI:10.1007/s00289-020-03212-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ichiro Imae, Hiroshi Segawa, Yutaka Harima	4. 巻 57
2. 論文標題 Fine-tuning of electronic properties in donor-acceptor conjugated polymers based on oligothiophenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 03EJ01-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) org/10.7567/JJAP.57.03EJ01	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ichiro Imae, Takashi Koumoto, Yutaka Harima	4. 巻 144
2. 論文標題 Thermoelectric properties of polythiophenes partially substituted by ethylenedioxy groups	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 polymer	6. 最初と最後の頁 43-50
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) org/10.1016/j.polymer.2018.04.031	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ichiro Imae, Mengyan Shi, Yousuke Ooyama, Yutaka Harima	4. 巻 123
2. 論文標題 Seebeck coefficients of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) correlated with oxidation levels	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 4002-4006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b10956	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imae, Ichiro; Akazawa, Ryosuke; Harima, Yutaka	4. 巻 20
2. 論文標題 Seebeck coefficients of regioregular poly(3-hexylthiophene) correlated with doping levels	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry and Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 738-741
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CP07114K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhang, Lu; Harima, Yutaka; Imae, Ichiro	4. 巻 51
2. 論文標題 Highly improved thermoelectric performances of PEDOT:PSS/SWCNT composites by solvent treatment	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 304-307
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.orgel.2017.09.030	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imae, Ichiro; Fujimoto, Daiki; Zhang, Lu; Harima, Yutaka	4. 巻 81
2. 論文標題 Electrosynthesis of a multilayer film stacked alternately by poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and reduced graphene oxide from aqueous solution	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 65-69
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2017.06.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 I. Imae, N. Tada, Y. Harima
2. 発表標題 Tuning of electronic properties of novel donor-acceptor polymers having oligothiophenes with electron-withdrawing ester groups
3. 学会等名 10th international conference on molecular electronics and bioelectronics (M&BE 10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 I. Imae, Naofumi, Tada, Y. Harima
2. 発表標題 Synthesis and properties of donor-acceptor-type polymers having alkoxy-substituted bithiophenes
3. 学会等名 36th international conference of photopolymer science and technology (ICPST-36) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ichiro Imae, Ryosuke Akazawa, Mengyan Shi, Yutaka Harima,
2. 発表標題 Seebeck Coefficients of Conducting Polymers Correlated with Doping Levels
3. 学会等名 2018 International Conference on Thermoelectrics (2018 ICT) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ichiro Imae, Hiroki Kataoka, Yutaka Harima
2. 発表標題 Flexible Thermoelectric Materials Based on Conducting Polymers Doped with Silicone Polymer Electrolyte
3. 学会等名 2018 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ichiro Imae, Ryosuke Akazawa, Mengyan Shi, Yutaka Harima
2. 発表標題 Thermoelectric Properties of Conducting Polymers with Controlled Doping Levels
3. 学会等名 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今榮一郎、赤津亮介、播磨裕
2. 発表標題 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ブ率依存性
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今榮 一郎、石多燕、大山陽介、播磨裕
2. 発表標題 ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)：ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)の熱電変換特性に及ぼす酸化率依存性
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今榮 一郎、石多燕、大山陽介、播磨裕
2. 発表標題 酸化率を制御したPEDOT:PSSの熱電変換特性
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今榮一郎、赤澤亮介、播磨裕
2. 発表標題 電気化学的手法によりドーブ率を制御したポリヘキシルチオフェンの熱電変換特性
3. 学会等名 第14回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 今榮一郎、赤澤亮介、播磨裕
2. 発表標題 ポリ(3-ヘキシルチオフェン)のドーパ率評価と熱電変換特性
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 今榮一郎、張露、播磨裕
2. 発表標題 高い熱電変換能を有するPEDOT/SWCNT複合体の簡便合成法の開発
3. 学会等名 第14回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 今榮一郎、藤本大樹、播磨裕
2. 発表標題 PEDOT / グラフェン交互積層膜の簡便な合成法の開発
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 今榮一郎、張露、播磨裕
2. 発表標題 簡便な手法により作製した導電性高分子 / カーボンナノチューブ複合膜の熱電変換特性
3. 学会等名 第36回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 今榮一郎、石夢燕、大山陽介、播磨裕
2. 発表標題 PEDOT:PSSの熱電変換特性のドーピング率依存性
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 I. Imae, H. Sagawa, Y. Harima
2. 発表標題 Synthesis and Photovoltaic Performances of Novel D-A Copolymers Having Oligothiophenes Partially Containing 3,4-Ethylenedioxythiophene
3. 学会等名 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 I. Imae, T. Koumoto, R. Akazawa, Y. Harima
2. 発表標題 Tuning of Thermoelectric Properties of Polythiophenes by Their Chemical Structures and Doping Levels
3. 学会等名 2017 International Conference on Thermoelectrics (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 熱電変換材料の製造方法、熱電変換素子の製造方法及び熱電変換材料の改質方法	発明者 播磨裕、今榮一郎、 櫻井康成、渡辺淳、 後藤慶次	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-36599	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 熱電変換材料の製造方法、熱電変換素子の製造方法及び熱電変換材料の改質方法	発明者 播磨裕、今榮一郎、 櫻井康成、渡辺淳、 後藤慶次	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-155925	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 熱電変換材料の製造方法及び熱電変換材料	発明者 今榮一郎、播磨裕、 片岡裕貴	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-195006	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	今榮 一郎  (Imae Ichiro)  (90293399)	広島大学・工学研究科・准教授    (15401)	