

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550212

研究課題名(和文)フレキシブル熱電変換素子用ソフトマテリアルの創製

研究課題名(英文)Development of soft materials for flexible thermoelectric conversion element

研究代表者

山口 勲(Yamaguchi, Isao)

島根大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：00272708

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：フレキシブル熱電変換素子用のソフトマテリアルを開発することを目的として、p型とn型導電性高分子を合成し、それらの電気的諸物性を調べた。(1) ポリアニリンスルホン酸のスルホ基をナトリウム塩化すると、スルホ基による自己ドーピングが阻害されて、高分子のキャリア濃度とゼーベック係数の制御が可能であることが分かった。(2) 側鎖にナトリウムイオンを包接可能なクラウンエーテル環(CE)をもつn型共役高分子を合成した。このn型共役高分子をナトリウムナフタレニドでn-ドーピングすると、ドーパントカチオン(Na+)がCE部分に包接されることで、空気中でのn-ドーピング状態が大幅に向上することが分かった。

研究成果の概要(英文)：(1) n-Type π -conjugated polymers with a 1,2,4-triazole ring substituted by a benzo-15-crown 5-ether (benzo15C5) subunit at the 4-position of the 1,2,4-triazole ring were synthesized by organometallic polycondensations. The electric conductivities of the polymers were increased by n-doping with sodium naphthalenide. The polymers with the benzo15C5 subunit exhibited a considerably higher stability of the n-doping state in air than did those without this subunit. (2) Sodium salts of poly(aniline-5-sulfonic acid) (PAS), PAS(Na)s, were obtained by the reaction of PAS with NaOH in water. The degree of sodium sulfonation of the PAS(Na)s depended on the feed amount of NaOH. Thermoelectric measurements of the PAS(Na)s suggested that the majority of carriers were holes. The Seebeck coefficients (S' s) of the PAS(Na)s increased as the degree of sodium sulfonation of the polymers increased.

研究分野：高分子化学

キーワード：導電性高分子 熱電変換素子 電気伝導度 ゼーベック係数

1. 研究開始当初の背景

熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換することのできる熱電変換素子は、エネルギーの有効利用や環境にやさしい技術や製品へと繋がる。ここで、熱電変換材料の性能は、次式で決定される。

性能指数 (ZT) = $S^2 s T / k$ (S: ゼーベック係数, s: 電気伝導度, T: 温度, k: 熱伝導率)

熱電変換材料として実用に供されるには、 $ZT = 1 \text{ K}^{-1}$ 以上が必要とされており、現在実用化されている熱電変換無機材料の一つである Bi_2Te_3 の ZT 値は $3 \sim 4 \text{ K}^{-1}$ である。 Bi_2Te_3 を始め、高い ZT 値を示す無機材料は、稀少元素を含む化合物が多く、また無機化合物であるため成形加工性に乏しい。そのため、熱電変換材料として実用可能な有機高分子材料の開発が望まれている。有機高分子材料の利点として、稀少元素を用いないため安価で大量生産が可能であること、軽量かつ成形加工が容易であり、フィルムにすればフレキシブル素子の作製が可能となることなどが挙げられる。さらに、一般に有機高分子の熱伝導度 (k) は、無機化合物のそれに比べて $2 \sim 3$ 桁低い。このような有機高分子材料の利点や低い熱伝導性にもかかわらず、熱電変換有機高分子材料に関する研究例は非常に限られている。これは有機高分子材料のゼーベック係数が無機材料に比べて低いため、実用レベルの $ZT = 1 \text{ K}^{-1}$ の達成が困難と考えられているためである。また、導電性高分子のドーピング状態が外部環境の影響を受けやすいこと、特に、通常の n-ドーピング状態が空气中で不安定であることも、有機高分子材料の熱電変換素子への応用を制限している。

これまで、有機高分子を熱電変換材料として用いた研究例は非常に少ない。山口東京理科大の戸嶋氏は、ポリアニリンを p 型材料として、銅線を n 型材料として利用した熱電変換素子を作製している。しかし、この素子の出力電圧及び出力電流は低く、実用レベルには至っていない。また、カリフォルニア大バークレイ校の Katz 氏らは、ポリチオフェンのゼーベック係数を評価しており、 π 共役高分子鎖のスタッキングがゼーベック係数の向上に有効であることを報告している (*Macromolecules*, **43**, 2897-2903 (2010))。

これらの研究は、いずれも市販もしくは汎用の導電性高分子を対象としており、本申請研究のように、適切な分子設計に基づき合成された導電性高分子のゼーベック係数評価や熱電変換素子作製への応用に関する報告例はない。

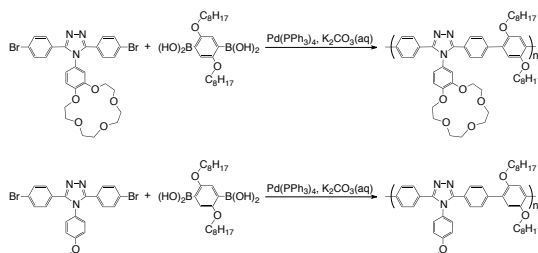
2. 研究の目的

本研究は、高いゼーベック係数と電気伝導度を示す p 型および n 型導電性高分子を適切な分子設計により合成し、それらの熱電変換材料としての機能を評価して、実用レベルのフレキシブル熱電変換素子用の基盤材料を創製することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) n 型導電体について

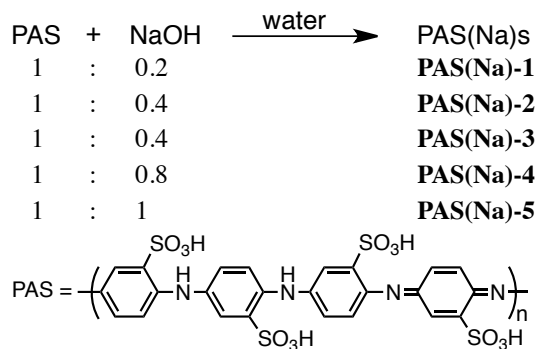
パラジウム錯体触媒を用いた 2,6-ジオクチロキシベンゼン-1,4-ジボロン酸とクラウンエーテル環 (CE) をもつ **monomer-1** および CE の代わりにメトキシをもつ **monomer-2** の重合により **polymer-1** と **polymer-2** を合成した (**Scheme 1**)。



Scheme 1. ポリマーの合成

(2) p 型導電体について

自己ドーブ型のポリアニリンスルホン酸 (PAS) と水酸化ナトリウムとの種々の仕込み比による酸-塩基反応により、PAS ナトリウム塩を合成した。これらの反応により、ナトリウム塩化率の異なる 5 種類の **PAS(Na)-1**, **PAS(Na)-2**, **PAS(Na)-3**, **PAS(Na)-4**, **PAS(Na)-5** を得た (**Scheme 2**)。

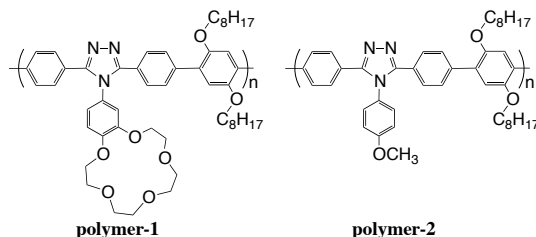


Scheme 2. PAS(Na)の合成

4. 研究成果

(1) n型導電体について

ピリジン環とトリアゾール環から成る π 共役高分子の側鎖にナトリウムイオンを包接可能な15クラウン 5-エーテル (15C5) 側鎖を導入したn型 π 共役高分子 (**polymer-1**) を合成した。また、15C5の代わりに4-メトキシフェニル合成したn型 π 共役高分子 (**polymer-2**) も合成した。これらの高分子の構造をNMRやIRスペクトルにより同定した。



polymer-1と**polymer-2**をナトリウムナフタレニドのテトラヒドロフラン(THF)溶液にさらすことでn-ドーピングを行った。両高分子共に、n-ドーピングすることで電気伝導度が未ドーピング状態のものと比較して約4桁向上した。しかし、**Figure 1**に示すように、n-ドーピングした両高分子の空気中での安定性は大きく異なった。つまり、**polymer-1** (●)ではn-ドーピングにより高分子中に取り込まれたドーパントイオンであるナトリウムイオンが15C5中に取り込まれたため、空気中でもn-ドーピング状態をある程度安定に保つことができた。一方、**polymer-2** (▲)ではn-ドーピング後に空気中にさらすと、速やかに空気化されてしまい、電気伝導度は急激に低下した。この結果は、n-ドーピングした**polymer-1**の空気中に放置しても、キャリア濃度があまり減少しないことを意味している。

ゼーベック係数(S)は、キャリア濃度の2/3乗に反比例することが知られている。N-ドーピングした**polymer-1**の空気中でのゼーベック係数の経時的な増加度は、n-ドーピングした**polymer-2**と比較して小さかった。この結果は、n-ドーピングした**polymer-1**の空気中でもキャリア濃度があまり変化しないことに対応するものである。

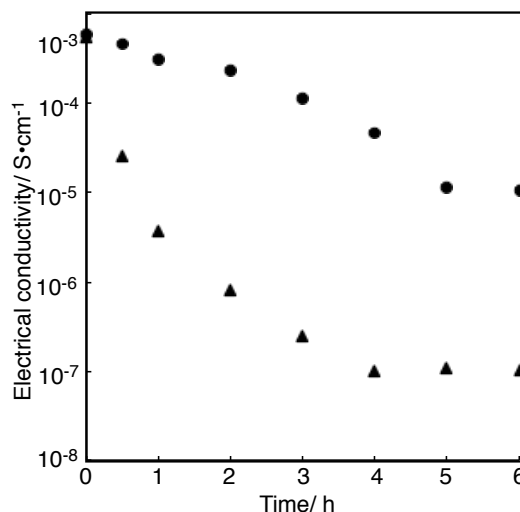


Figure 1. n-ドーピングした**polymer-1**と**polymer-2**の空気中での電気伝導度の変化

(2) p型導電体について

PAS(Na)-1, PAS(Na)-2, PAS(Na)-3, PAS(Na)-4, PAS(Na)-5中のスルホン酸ナトリウム含有率は、元素分析により決定したところ、仕込み比とほぼ一致した。

PAS-Naの電気化学的酸化電位は、ナトリウム塩化率が高くなるにつれて、低電位に観測された。また、ナトリウム塩化率が高くなるにつれて、PAS-Naの電気伝導度が低下した(**Figure 2**)。この結果は、PAS中のスルホン酸基がスルホン酸ナトリウム基に変換されたことにより、スルホ基によるPAS主鎖の自己ドーピングが阻害されることに由来する。

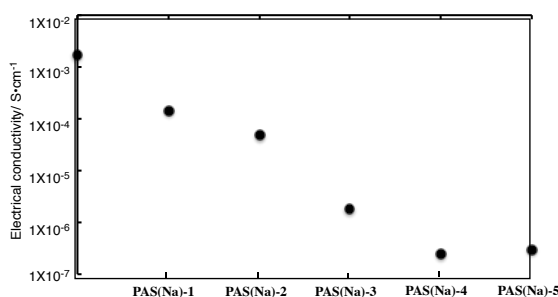


Figure 2. PAS-Naの電気伝導度

一方、PAS-Naのゼーベック係数(S)は、正の値を示したことから、キャリアが正孔であることが確かめられた。また、ナトリウム塩化率が高くなるにつれて向上した(**Figure 3**)。この結果は、ナトリウム塩化率が高くなるにつれて自己ドーピングが阻害されることに基づく、PAS-Na内のキャリア数の低下によるものと考えた。ここで、ゼーベック係数は、理論

的にキャリア数の2/3乗に反比例することが知られており、本結果とよく対応している。今回の研究により、自己ドーブ型の導電性高分子のゼーベック係数制御に関する指針が得られたことになる。つまり、電気伝導度の低下があまり大きくならない程度にPASのスルホ基をナトリウム塩化して、キャリア数を減少させればよいことが分かった。

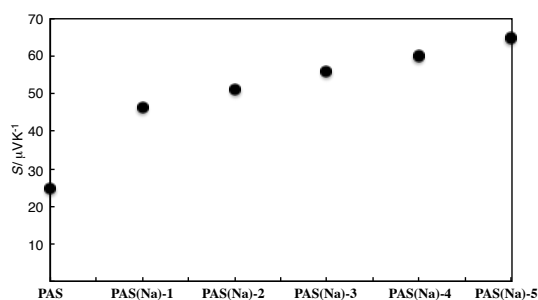


Figure 3. PAS-Naのゼーベック係数

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

1)Optical and Electrochemical Properties of Oligo(1,5-dialkoxynaphthalene-2,6-diyl)s with Self-assembled Ordered Structures in Solid State, **I. Yamaguchi**, K. Yamauchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.

2)Synthesis, Optical, Electrical, and Thermoelectric Properties of Sodium Salts of Polyanilinesulfonic Acid, **I. Yamaguchi**, Y. Sada, *React. Funct. Polym.*, **83**, 155-159 (2014).

3)Synthesis, Chemical, and Thermoelectric Properties of n-Type π -Conjugated Polymer Comprising of 1,2,4-Triazole and Pyridine Rings and Its BiCl_3 Complex, **I. Yamaguchi**, T. Nagano, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press. DOI: 10.1002/APP.39928

4)Synthesis and Solvatochromic Behavior of Branched Oligophenylenes with Hydroxyl Groups,

I. Yamaguchi, K. Sato, M. Okuno, *J. Phys. Org. Chem.*, **27**, 622-627 (2014).

5)Uncatalyzed Synthesis of Polyphenylacetylene Cross-linked by Viologen Groups and Their Chemical Properties,

I. Yamaguchi, M. Yamamoto, *High Perform.*

Polym., **26**, 12-19 (2014).

6)Reactive Regioregular Oligothiophenes and Polythiophenes with Zincke Salt Structure: Synthesis, Reactions, and Chemical Properties, **I. Yamaguchi**, Y. Tsuse, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **52**, 481-492 (2014).

7)Synthesis and Solvatochromic Behavior of Pyrene Derivatives with 4-Hydroxyphenyl and 4-Hydroxyphenylethynyl Groups, **I. Yamaguchi**, K. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 1174-1182 (2013).

8)Synthesis and Chemical Properties of Electrochromic π -Conjugated Polyphenylenes with Pendant Viologen-TCNQ Salts, **I. Yamaguchi**, S. Makishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 397-403 (2013).

9)Organometallic Synthesis of n-Type π -Conjugated Polymers with Pendant Cation Trapping Sites and Their Stability of n-Doping State Against Air,

I. Yamaguchi, R. Uehara, *Polym. Int.*, **62**, 766-773 (2013).

[学会発表] (計0件)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

山口勲 (YAMAGUCHI, Isao)

島根大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号：00272708

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし