

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05609

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分子設計指針の探索

研究課題名(英文) Search of the guideline for molecular design of the soft materials applicable for flexible thermoelectric devices

研究代表者

山口 勲 (Yamaguchi, Isao)

島根大学・総合理工学研究科・教授

研究者番号：00272708

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、フレキシブル熱電変換素子用の材料を創製するために、高い電気伝導度を示すp型およびn型導電性高分子を合成して、それらの電気的諸物性を調べた。p型導電性高分子としては、ポリアニリン共重合体のドーピング率の制御に成功した。n型導電性高分子については、空気中でも安定にn-ドーブ状態を維持できるよう、ドーパントカチオントラップとして機能するクリプランドを側鎖にもつn型共役高分子の合成を目指し、モノマーが合成することができたが、収量の問題から、その重合を行うことはできなかった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the electric properties of the p- and n-types conducting polymers with high electric conductivity for the purpose of the development of flexible thermoelectric devices. We succeeded in control of doping rates of p-type polyaniline copolymers. In order to obtain the conducting polymers which show air-stable n-doped state, the monomer with a dopant cation trapping site was synthesized, but polymerization of the monomer did not conducted owing to its low yield.

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 ドープ率 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の性能は、次式で決定される。

性能指数(ZT) = $S^2 \sigma T / k$ (S : ゼーベック係数, σ : 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 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 3~4 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。

2. 研究の目的

そこで本研究では、ZT = 1 以上の性能を示すソフトマテリアル創製のための分子設計指針を確立することを目的とした。ここで、正孔がキャリアの場合、ゼーベック係数 S はキャリア濃度(n)の 1 乗に反比例し、電子がキャリアの場合、 S は n の 2/3 乗に反比例する。電気伝導度(σ)は、 n に比例するので、 S と σ はトレードオフの関係にある。したがって、高い性能指数(ZT)を示すソフトマテリアルを創製するには、ドーピングによるキャリア発生量を制御して、ゼーベック係数と電気伝導度が最高になるよう最適化することが鍵となる。つまり、高分子材料の熱電変換性能を評価する上でよく使われる、パワーファクターととばれる指数 $S^2 \sigma$ が極大となるドーピング率を決定することになる。この決定には、共役高分子のドーピングレベルを制御することが必要となるが、共役高分子のドーピングレベルを制御することは一般に困難である。特に、n 型共役高分子の n-ドーピング状態は空気中で不安定であるため、ドーピングレベルの制御は極めて困難である。

3. 研究の方法

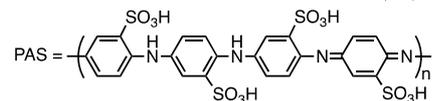
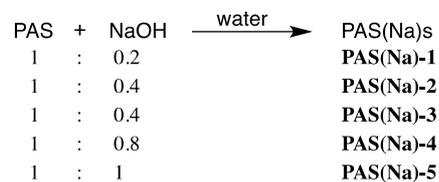
(1)p 型導電体について: ポリアニリンスルホ

ン酸(PAS)のスルホ基のナトリウム塩化率を制御してキャリア濃度を調整し、電気伝導度とゼーベック係数($S^2 \sigma$)が最高となる最適塩化率を決定した。

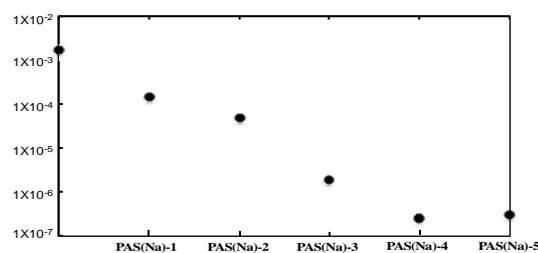
(2) n 型導電体について: n 型共役高分子を Na で n-ドーピングした際に、ドーパントカチオン(Na^+)を包接可能なクリプタンド(CT)を側鎖に導入することで、ドーパントカチオンの脱離を抑制し、空気中でも安定な n-ドーピング状態を維持できる n 型共役高分子の合成を目指した。

4. 研究成果

(1) PANI- SO_3H と水酸化ナトリウムの反応において、水酸化ナトリウム仕込み量を変えることで、ナトリウム塩化率を制御した PAS(Na)-1~PAS(Na)-5 を得た(下式)

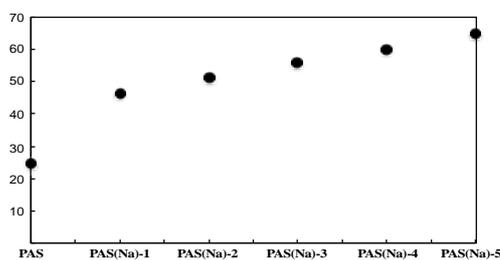


これらポリマーの電気伝導度は、ナトリウム塩化率が高くなるにつれて低下した(下図; 縦軸は電気伝導度で $\sigma/S \cdot \text{cm}^{-1}$)

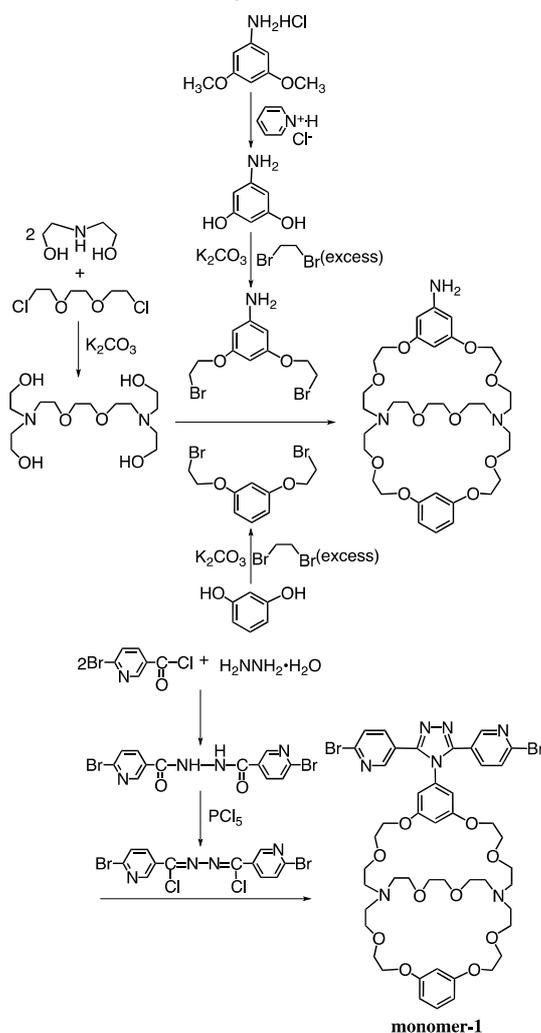


この結果は、ナトリウム塩化により、自己ドーパントであるスルホ基含有量が減少することに対応している。

また、ゼーベック係数はナトリウム塩化率が高くなるにつれて増大した(次頁図; 縦軸はゼーベック係数で $S/\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$)。PAS(Na)-1~PAS(Na)-5 では、PAS(Na)-5 で $S^2 \sigma$ の値が極大となった。



(2) 目的のn型 共役高分子を合成するために、上式の方法により **monomer-1** を合成できたが、重合反応に用いる程、十分な量を得ることができなかった。



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7件)

(1) I. Yamaguchi, K. Imoto, Ru-Complex-Catalyzed Synthesis of Telechelic Oligobenzimidazoles and Their Chemical Properties, Reactivity, and Structures,

Macromolecules, **51**, 91-100 (2018).

(2) I. Yamaguchi, A. Kondo, Chemical Properties and Self-assembled Ordered Structures of π -Conjugated Cooligomers Consisted of

2,6-Dialkoxynaphthalene-1,5-diyl, 2,1,3-Benzothiadiazole-4,7-diyl, and 1,4-Phenylenediethynylene Units, *Polym. Bull.*, **75**, 1635-1650 (2018).

(3) I. Yamaguchi, K. Miyawaki, Synthesis of Polyfluorene and Oligofluorene with N_4 -Hexylcytosine Side Chains and Their Sensing Ability for Nucleosides, *React. Funct. Polym.* **120**, 14-19 (2017).

(4) I. Yamaguchi, R. Yamaji, Synthesis of Hydroxyoligophenylenes Containing Electron-donating, Electron-accepting Groups, or π -Deficient Aromatic Ring and Their Solvatochromic Behavior, *J. Phys. Org. Chem.*, **30**, e3671 (2017).

(5) I. Yamaguchi, R. Morisaka, Self-doped *N*-4-Sulfopropylaniline-3,4-Ethylenedioxythiophene Copolymers: Synthesis and Optical and Electrical Properties, *Polym. Int.*, **66**, 320-326 (2017).

(6) I. Yamaguchi, M. Ito, Self-doped *N*-4-Sulfopropylaniline-3,4-Ethylenedioxythiophene Copolymers: Synthesis and Optical and Electrical Properties, *High Perform. Polym.*, **29**, 976-983 (2016).

(7) I. Yamaguchi, M. Yamamoto, Synthesis and Chemical Properties of Polyphenylenes Cross-linked by Electron-accepting Viologen Moiety, *Polym. Bull.*, **73**, 1827-1839 (2016).

[学会発表](計2件)

(1) 井本光平、山口勲、ルテニウム錯体触媒を用いたオリゴベンズイミダゾールの合成と物性および反応性、1Pc043、第66回高分子討論会(2017年9月) 於: 愛媛大学

(2) 井本光平、山口勲、ルテニウム錯体触媒を用いたオリゴベンズイミダゾールの合成と物性および反応性、1PC025、第66回高分子

子年次大会（2017年5月）於：幕張メッセ

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

出願状況（計0件）

取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

なし

6．研究組織

(1)研究代表者

山口 勲 (Yamaguchi Isao)

島根大学・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。

(4)研究協力者

なし。