

平成 31 年 4 月 26 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05920

研究課題名(和文) 構造制御した新規ポリチオフェン開発と高性能熱電変換デバイスへの応用

研究課題名(英文) Development of novel polythiophenes with well-defined structures and their application to high-performance thermoelectric devices

研究代表者

今榮 一郎 (Imae, Ichiro)

広島大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90293399

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子構造制御した新規ポリチオフェンを有機合成法により合成し、その酸化レベルを電気化学的方法により正確に制御した。

電子供与性基を有するチオフェン環の数を制御することにより、ポリチオフェン類の電気伝導度およびゼーベック係数を系統的に変化することに成功した。ポリチオフェンの酸化レベルを電位ステップクロノクーロメトリー(PSC)法によって制御したところ、酸化レベルが増加するとゼーベック係数が減少する一方で電気伝導度が増加することを見出した。ドーパントとしてポリシロキサン系アニオンを導入することによって、導電性ポリマーに自立性を柔軟性を付与することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

世界で消費されるエネルギーのうち、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回収が行えない。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。

本研究では、これまで検討例が極めて少ない有機材料を用いた熱電変換材料に関する研究を行った。本成果はウェアラブル電子デバイスや小型電子計測機器のエネルギー源としての応用に期待がもたれる点で意義深い。

研究成果の概要(英文)：In this study, novel polythiophenes with well-defined structures were synthesized by the organic synthetic methods and their oxidation levels were precisely controlled by the electrochemical method.

By controlling the number of thiophene units having electron-donating ethylenedioxy group, electrical conductivities and Seebeck coefficients of polythiophenes having 3, 4-ethylenedioxythiophene (EDOT) in partial were systematically changed. The oxidation levels of polythiophenes were controlled by the potential-step chronocoulometry (PSC) method. When the oxidation levels of polythiophenes were increased, the electrical conductivities increased while the Seebeck coefficients decreased. Chemical structures of dopant species were also controlled. By the introduction of polysiloxane-based polyanion as a dopant, the free-standing and flexible films of conducting polymers were obtained.

研究分野：高分子材料化学

キーワード：熱電変換 ポリチオフェン 構造制御 酸化率制御 ドーパントイオン 電気伝導度 ゼーベック係数

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

世界で消費されるエネルギーのうち、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回収が行えない。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。

熱電変換技術は、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、物質内に電位差が生じる現象を利用して電気エネルギーを取り出す技術である。熱電変換の効率は、材料のゼーベック係数 S 、電気伝導度 σ 、熱伝導度 κ に支配され、これらの因子から導かれる無次元性能指数 ($ZT = S^2\sigma T/\kappa$) が大きいほど変換効率は向上する (T は平均の作動温度)。

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、希少金属を使用するため、高価、重い、脆い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℃以下の温度域ではほとんど機能しないため、上述した中低温排熱の回収には適さない。

一方、有機化合物は安価、軽量、フレキシブルといった特徴がある上、一般に熱伝導度が低いという特徴を有することから、最近になって有機系の熱電変換材料の開発に高い関心が集められるようになった。しかし、有機系材料はゼーベック係数や電気伝導度が低く、この問題を克服できる新材料の開発が待ち望まれている。それにもかかわらず、現時点で研究対象となっている材料は、カーボンナノチューブ (CNT) および代表的な π 共役系導電性高分子の1つであるポリチオフェン誘導体、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) (図1) の2つに集中しており、材料探索の幅が狭く、ゼーベック係数および電気伝導度向上のための分子設計指針が確立できていない。

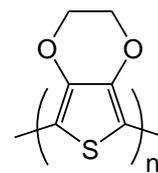


図1：PEDOTの化学構造

この材料探索の幅の狭さの一つの要因として、材料開発の際に有機合成化学的な手法が積極的に活用されていないことがあげられる。CNTはアーク放電法のように有機化学とは程遠い手法で合成されており、構造制御は非常に困難である。結果としてCNTには様々な構造のものが混合して得られるうえ、その構造ごとに電気物性（金属/半導体）が異なるため、生成物組成に配慮する必要が生じる。一方、PEDOTのような π 共役系高分子の合成には、もっぱら化学的あるいは電気化学的酸化重合が用いられている。しかし、この手法は有機化学的な合成法ではあるものの、副反応が多く、分子構造の精密な制御ができない。また、 π 共役系高分子は中性状態では電荷がほとんど存在しないため、ドーピング処理（酸化あるいは還元反応）を施す必要があるが、そのドーピング条件（ドーブ率やドーパントイオンの種類）の制御も行われていない。

研究代表者はこれまでに、優れた電気特性を示すだけでなく、反応設計が容易で化学的にも安定なポリチオフェン類を研究対象に選び、それらの分子構造を有機合成化学的手法により精密に制御し、得られる化合物の構造と物性との相関について解析してきた。その結果、ポリチオフェンやオリゴチオフェンの共役鎖長や導入する置換基の種類および数によってこれらの化合物の光学的、電気化学的、電気的性質が劇的に変化することを明らかにしてきた。

また、これらの化合物について電気化学的手法でドーピング処理を行うことにより、電気伝導性を発現すること、さらに印加電圧によりドーブ率および電気伝導度を自在に制御することにも成功している。

2. 研究の目的

本研究の目的は有機合成化学的手法を用いて積極的に構造制御したポリチオフェンを開発し、電気化学的ドーピングを行うことにより、ポリチオフェンのゼーベック係数および電気伝導度を分子構造およびドーブ率によって自在に制御する技術を確立することにある。

この研究目的を達成するために、研究期間の前半はアルコキシ基やエステル基など置換基の種類や数を制御したポリチオフェンの開発を最優先課題として集中的に行い、構造制御したポリチオフェンを合成するための反応条件の最適化を行うことを計画した。

研究期間後半も新規ポリチオフェン開発について引き続き実施するが、同時に、開発した新規ポリチオフェンの電気化学的ドーピングを行い、異なるドーブ率におけるゼーベック係数および電気伝導度を評価する研究も開始する。得られた結果に基づき、分子構造およびドーブ率と熱電変換特性との相関について解析し、有機熱電変換材料のライブラリー化を図る。また、ドーパントイオンの構造が熱電変換特性に及ぼす効果についても検討する。

3. 研究の方法

(1) 新規ポリチオフェンの合成と構造評価

図2に示すような経路で電子供与性置換基としてエチレンジオキシ基を部分的に導入したポリチオフェンを合成した。得られた高分子の分子構造を $^1\text{H NMR}$ スペクトルやゲル浸透クロマトグラフィーにより同定した。また、光学的および電気化学的性質を吸収スペクトルおよびサイクリックボルタメトリーにて測定し、電気伝導度を市販の抵抗率計を用いて四端子法で、

ゼーベック係数を自作の評価装置を用いて解析した。

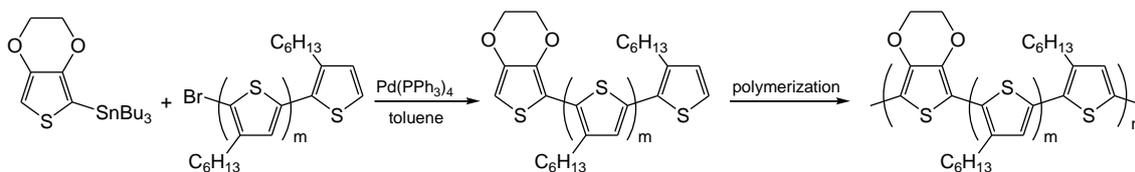


図 2：分子構造制御したポリチオフェンの合成（例）

(2) 電気化学的にドーピングしたポリチオフェンのゼーベック係数および電気伝導度測定

ゼーベック係数および電気伝導度はいずれも物質中の電荷密度と相関があり、前者は電荷密度に反比例し、後者は正比例することが知られている。ポリチオフェンのような π 共役系高分子は中性状態では分子内に電荷が存在しないため、ドーピング処理によって電荷を注入する必要がある。したがって、電荷密度はポリチオフェンのドーピング率によって制御することができるため、熱電変換特性についての詳細な知見を得るためには、材料の分子構造だけでなく、ドーピング率の制御も重要になってくる。

そこで本研究では、ポリチオフェンの電気化学的ドーピングを行い、熱電変換特性の評価を行った。具体的には、まず始めに電気化学的ドーピングを行う際に重要な電解酸化（あるいは還元）条件に関する知見を得る目的でサイクリックボルタンメトリーを行った。次に、印加する電位によってポリチオフェンのドーピング率を制御し、ドーピング状態のポリチオフェンのゼーベック係数および電気伝導度を測定し、ポリチオフェンの熱電変換特性を分子構造およびドーピング率と関連付けて解析した。

(3) 様々な構造を有する電解質を用いた電気化学的ドーピング

電気化学的ドーピングとは、電極反応により物質を酸化あるいは還元することで物質中に注入された電荷に対して、系全体の電気的中性を維持するために電解質を構成しているイオンがドーパントとして系中に取り込まれることである。したがって、電気化学的にドーピングした π 共役系高分子の熱電変換特性を評価する際は、膜内に取り込まれるドーパントイオン、すなわち電解質の分子構造にも配慮する必要がある。

そこで本研究ではドーパントイオンの分子構造が熱電変換特性に及ぼす影響を解析することを目的として、様々な分子構造を有する電解質を用いて電気化学的ドーピングを行い、得られる高分子膜の物性評価を行った。

4. 研究成果

(1) 新規ポリチオフェンの合成と構造評価

ポリチオフェンの側鎖置換基の種類や導入率によって、ポリチオフェンの電子物性を制御することを目的として、3-位にヘキシル基を有するチオフェン (3HT) と 3,4-位にエチレンジオキシ基を有するチオフェン (EDOT) を様々な比率で有する新規ポリチオフェンを設計、合成した。

得られた高分子は、3HT/EDOT 比によって吸収波長領域や酸化還元電位が系統的に変化することを見出した。また、得られた高分子の電気化学的ドーピングを行い、ドーピング状態における各高分子の熱電変換特性（電気伝導度およびゼーベック係数）を調査しようとしたところ、良好な自立膜を得ることができなかつたため、正確な測定を行うことができなかった。そこで、各高分子に対応するモノマーの電解酸化重合によって電気化学的な手法で合成したところ、作用電極上に良質な高分子膜を得ることができるとともに、電極から剥離することで熱電変換特性の評価が可能な自立膜を得ることも成功した。自立膜状態での各高分子の電気伝導度は高分子中の EDOT の割合が高くなるにつれて高くなることを見出した。一方、ゼーベック係数については EDOT の割合に関係なく、ほぼ一定であることがわかった。

(2) 電気化学的にドーピングしたポリチオフェンのゼーベック係数および電気伝導度測定

電気化学的手法を用いてドーピング率を制御した導電性高分子の熱電変換特性を測定し、ドーピング率と電気伝導度およびゼーベック係数との相関について解析した。

具体的には、導電性高分子として位置規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT) を用いて、P3HT で被覆した ITO 電極を作用電極、白金線を対電極、Ag/Ag⁺ を参照電極とする三電極系において作用電極の電極電位を制御しながら、各電位におけるドーピング率を酸化電流値から算出した電流量から計算した。その結果、電極電位の上昇とともに、ドーピング率が上昇し、最終的には約 20% となることがわかった。また、ドーピング率と電気伝導度およびゼーベック係数との相関を調査したところ、ドーピング率の上昇とともに電気伝導度が増加する一方、ゼーベック係数は減少するという典型的なトレードオフの関係が得られた。また、興味深いことにドーピング率とゼーベック係数の関係を両対数プロットすると良好な直線関係が得られることもわかった。

(3) 様々な構造を有する電解質を用いた電気化学的ドーピング

様々な構造を有する電解質を用いた電気化学的ドーピングを行い、ドーパントイオンの分子

構造が得られる導電性高分子の諸物性にどのような影響を与えるかについて調査した。

具体的には、ドーパントイオンとして一般的に用いられる過塩素酸イオンのような低分子アニオンだけでなく、側鎖にスルホン酸部位を有するポリスチレンやポリシロキサンを導入し、得られる導電性高分子の物性を調査した。ポリスチレンスルホン酸をドーブした PEDOT (PEDOT:PSS) は、酸化率の制御を行った。その結果、酸化率の上昇とともに電気伝導度は直線的に高くなる一方で、ゼーベック係数は直線的に低下するという典型的なトレードオフの関係が得られることを明らかにした。また、PEDOT:PSS の水分散液にジメチルスルホキシドのような高沸点溶媒を添加してから製膜した場合、電気伝導度が飛躍的に向上することを見出すとともに、この場合でも酸化率と電気伝導度、ゼーベック係数に良い相関があることを明らかにした。この成果をアメリカ化学会誌 “The Journal of Physical Chemistry C” 誌に投稿したところ非常に高い評価を得て掲載されると同時に Supplementary Journal Cover にも採択された (図3)。

低分子アニオンやポリスチレンスルホン酸などをドーブした PEDOT やポリ (ピロール) は粉末状で得られることが多く、膜状で得られても非常に柔らかく自立性に乏しいことが分かった。一方、側鎖にスルホン酸を有するポリシロキサンをドーブした PEDOT やポリ (ピロール) は、自立性が高く柔軟性にも富む高分子膜を与えることに成功した。

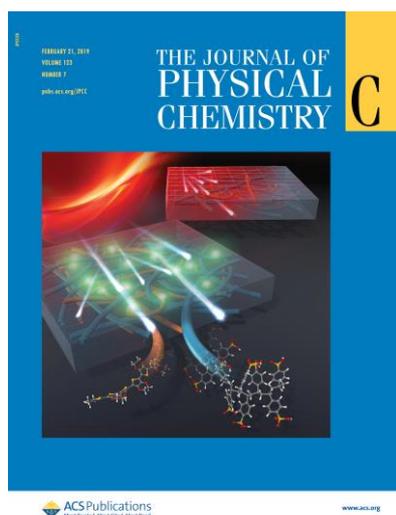


図3 : The Journal of Physical Chemistry C 誌に採択された Supplementary Journal Cover

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

1. **Imae, Ichiro**; Koshima, Takuya; Korai, Keisuke; Ooyama, Yousuke; Komaguchi, Kenji; Harima, Yutaka, “Enhanced photovoltaic performances of panchromatic EDOT-containing dye by introducing bulky dialkylfluorene units in donor moiety”, *Dyes and Pigments* (2016) **132**, 262-269. (DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.05.014) (査読有)
2. **Imae, Ichiro**; Ito, Yohei; Matsuura, Shun; Harima, Yutaka, “Panchromatic dyes having diketopyrrolopyrrole and ethylenedioxythiophene applied to dye-sensitized solar cells”, *Organic Electronics* (2016) **37**, 465-473. (DOI: 10.1016/j.orgel.2016.07.022) (査読有)
3. Harima, Yutaka; Kubota, Kei; Ishiguro, Yasushi; Ooyama, Yousuke; **Imae, Ichiro**, “Electrical characteristics of pentacene films on cross-linked polymeric insulators of varying thicknesses”, *ACS Omega* (2016) **1**(5), 784-788. (DOI: 10.1021/acsomega.6b00292) (査読有)
4. **Imae, Ichiro**; Oonishi, Tomoya; Isaak, Izzah Syazwani; Yamamoto, Shogo; Harima, Yutaka, “Facile fabrication of transparent conductive graphene/silica composite films with high mechanical strength”, *Synthetic Metals* (2017) **224**, 33-35. (DOI: 10.1016/j.synthmet.2016.12.020) (査読有)
5. Zhang, Lu; Goto, Tatsunari; **Imae, Ichiro**; Sakurai, Yasuaki; Harima, Yutaka, “Thermoelectric properties of PEDOT films prepared by electrochemical polymerization”, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* (2017) **55**(6), 524-531. (DOI: 10.1002/polb.24299) (査読有)
6. **Imae, Ichiro**; Tsukimori, Masaki; Fujimoto, Takumi; Tsukiyama, Kazuki; Harima, Yutaka, “Orientation control of anchored molecules on metal-oxide substrates”, *Inorganic Chemistry Communications* (2017) **82**, 44-47. (DOI: 10.1016/j.inoche.2017.05.009) (査読有)
7. **Imae, Ichiro**; Fujimoto, Daiki; Zhang, Lu; Harima, Yutaka, “Electrosynthesis of a multilayer film stacked alternately by poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and reduced graphene oxide from aqueous solution”, *Electrochemistry Communications* (2017) **81**, 65-69. (DOI: 10.1016/j.elecom.2017.06.005) (査読有)

8. Zhang, Lu; Harima, Yutaka; **Imae, Ichiro**, “Highly improved thermoelectric performances of PEDOT:PSS/SWCNT composites by solvent treatment”, *Organic Electronics* (2017) **51**, 304-307. (DOI: 10.1016/j.orgel.2017.09.030) (査読有)
9. **Imae, Ichiro**; Sagawa, Hitoshi; Harima, Yutaka, “Fine-tuning of electronic properties in donor-acceptor conjugated polymers based on oligothiophenes”, *Japanese Journal of Applied Physics* (2018) **57**(3S2), 03EJ01 (5pp). (DOI: 10.7567/JJAP.57.03EJ01) (査読有)
10. **Imae, Ichiro**; Akazawa, Ryosuke; Harima, Yutaka, “Seebeck coefficients of regioregular poly(3-hexylthiophene) correlated with doping levels”, *Physical Chemistry and Chemical Physics* (2018) **20**(2), 738-741. (DOI: 10.1039/c7cp07114k) (査読有)
11. **Imae, Ichiro**; Koumoto, Takashi; Harima, Yutaka, “Thermoelectric properties of polythiophenes partially substituted by ethylenedioxy groups”, *Polymer* (2018) **144**, 43-50. (DOI: 10.1016/j.polymer.2018.04.031) (査読有)
12. **Imae, Ichiro**; Shi, Mengyan; Ooyama, Yousuke; Harima, Yutaka, “Seebeck coefficients of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) correlated with oxidation levels”, *Journal of Physical Chemistry C* (2019) **123**(7), 4002-4006. (DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b10956) (査読有)

[学会発表] (計 30 件)

1. **今榮 一郎**; 佐川 仁志; 多田 直史; 播磨 裕, “共役鎖長および側鎖構造により電子物性制御した新規 D-A 型高分子の合成と物性”, 第 66 回高分子学会年次大会 (2017).
2. **Imae, Ichiro**; Sagawa, Hitoshi; Harima, Yutaka, “Synthesis and photovoltaic performances of novel D-A copolymers having oligothiophenes partially containing 3,4-ethylenedioxythiophene”, 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9) (2017).
3. **Imae, Ichiro**; Koumoto, Takashi; Akazawa, Ryosuke; Harima, Yutaka, “Tuning of thermoelectric properties of polythiophenes by their chemical structures and doping levels”, 2017 International Conference on Thermoelectrics (2017ICT) (2017).
4. **Imae, Ichiro**; Koumoto, Takashi; Akazawa, Ryosuke; Harima, Yutaka, “Synthesis and Thermoelectric Properties of Polythiophenes Having Alkoxy and Alkyl Substituents”, The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2017) (2017).
5. **今榮 一郎**; 赤澤 亮介; 播磨 裕, “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”, 第 14 回日本熱電学会学術講演会 (2017).
6. **今榮 一郎**; 張 露; 播磨 裕, “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”, 第 14 回日本熱電学会学術講演会 (2017).
7. **今榮 一郎**; 赤澤 亮介; 播磨 裕, “ポリ(3-ヘキシルチオフェン)のドーブ率評価と熱電変換特性”, 第 66 回高分子討論会 (2017).
8. **今榮 一郎**; 張 露; 播磨 裕, “PEDOT/カーボンナノチューブ複合膜の作製と熱電変換特性”, 第 66 回高分子討論会 (2017).
9. **今榮 一郎**; 藤本 大樹; 播磨 裕, “PEDOT/グラフェン交互積層膜の簡便な合成法の開発”, 第 66 回高分子討論会 (2017).
10. **Imae, Ichiro**, “Thermoelectric composites based on conducting polymers and carbon materials”, 7th Annual World Congress of Nano Science and Technology-2017 (Nano S&T-2017), (2017).
11. **今榮 一郎**; 張 露; 播磨 裕, “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” 第 36 回無機高分子研究討論会 (2017).
12. **Imae, Ichiro**; Zhang, Lu; Harima, Yutaka, “Facile fabrication of PEDOT:PSS/SWCNT composite film with high thermoelectric properties”, International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics (ICOT2018) (2018).
13. **今榮 一郎**; 張 露; 播磨 裕, “PEDOT/SWCNT 複合膜の簡便な合成法の開発および熱電変換特性”, 日本化学会第 98 春季年会 (2018).
14. **今榮 一郎**; 石 夢燕; 大山 陽介; 播磨 裕, “PEDOT:PSS の熱電変換特性のドーブ率依存性”, 日本化学会第 98 春季年会 (2018).
15. **Imae, Ichiro**, “Thermoelectric properties of regioregular poly(3-hexylthiophene) correlated with doping level”, 2018 5th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2018) (2018).
16. **今榮 一郎**; 赤澤 亮介; 播磨 裕, “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”, 第 67 回高分子学会年次大会 (2018).
17. **Imae, Ichiro**; Akazawa, Ryosuke; Shi, Mengyan; Harima, Yutaka, “Seebeck coefficients of conducting polymers correlated with doping levels”, 2018 International Conference on Thermoelectrics (2018ICT) (2018).
18. **Imae, Ichiro**; Kataoka, Hiroki; Harima, Yutaka, “Flexible thermoelectric materials based on conducting polymers doped with silicone polymer electrolyte”, 2018 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEPEP 2018) (2018).
19. **今榮 一郎**; 石 夢燕; 大山 陽介; 播磨 裕, “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”, 第 67 回高分子討論会 (2018).

20. **今榮 一郎**; 石 夢燕; 大山 陽介; 播磨 裕, “酸化率を制御した PEDOT:PSS の熱電変換特性”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 (2018).
21. **Imae, Ichiro**, “Thermoelectric properties of conducting polymers correlated with their oxidation levels”, 14th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XIV) (2018).
22. 高木 透; 大山 陽介; **今榮 一郎**, “アルコキシ基を側鎖に有するポリチオフェンの合成と物性” 2018 年日本化学会中国四国支部大会 (2018).
23. 脇田 剛志; 大山 陽介; **今榮 一郎**, “籠型シルセスキオキサン (POSS) を含むポリチオフェンの合成と熱電変換特性” 2018 年日本化学会中国四国支部大会 (2018).
24. **Imae, Ichiro**; Akazawa, Ryosuke; Shi, Mengyan; Harima, Yutaka, “Thermoelectric properties of conducting polymers with controlled doping levels”, 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018) (2018).
25. Takaki, Toru; Ooyama, Yousuke; **Imae, Ichiro**, “Tuning of thermoelectric properties of alkoxy-substituted polythiophenes” 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018) (2018).
26. Wakita, Tsuyoshi; Ooyama, Yousuke; **Imae, Ichiro**, “Thermoelectric properties of polythiophenes having polyhedral oligosilsesquioxanes (POSS)”, 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018) (2018).
27. **Imae, Ichiro**, “Thermoelectric properties of conducting polymers and their composites with carbon nanotube”, International Workshop for Organic-Hybrid Semiconductor Materials and Devices (2018).
28. 脇田 剛志; 大山 陽介; **今榮 一郎**, “かご型オリゴシルセスキオキサン含有ポリチオフェンの熱電変換特性”, 日本化学会第 99 春季年会 (2019).
29. 山根 陽夏; 大山 陽介; **今榮 一郎**, “酸化率を制御した PEDOT:PSS/カーボンナノチューブ複合膜の熱電変換特性”, 日本化学会第 99 春季年会 (2019).
30. 植木 尚; 大山 陽介; **今榮 一郎**, “シロキサン系高分子電解質をドーピングした導電性高分子の熱電変換特性”, 日本化学会第 99 春季年会 (2019).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

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: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2018-088068

出願年: 2018

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/imaie/>