

平成21年6月26日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18560684  
 研究課題名（和文） 熱電特性発現のための高分子設計指針  
 研究課題名（英文） Designing guideline of polymeric molecule structure for improving thermoelectric properties  
 研究代表者  
 篠原 嘉一（SHINOHARA YOSHIKAZU）  
 独立行政法人物質・材料研究機構・材料ラボ・グループリーダー  
 研究者番号：70343853

## 研究成果の概要：

ポリチオフェン系導電性高分子の電気伝導は主鎖分子間伝導が支配的であることを明らかにした。高い熱電特性を有するポリチオフェン系材料を開発するためには、1) 主鎖間隔を制御して室温以上の温度域でも最近接間ホッピングを実現すること、2) 主鎖分子配向によって単位体積当たりの主鎖密度を高めて高い導電率を実現すること、が必要となる。主鎖分子の配列・配向制御がポリマー系熱電材料実現の鍵になると言える。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,600,000	0	1,600,000
2007年度	700,000	210,000	910,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	450,000	3,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：熱・エネルギー材料、熱電エネルギー変換

## 1. 研究開始当初の背景

高分子系の熱電エネルギー変換材料（以降、熱電材料と略す）は21世紀の新規開拓分野である。従来の無機系熱電材料と比較して有機高分子系は、ライフサイクル環境負荷が1/5以下と小さく、柔軟性に飛んだ体温発電デバイスやマイクロヒートポンプを可能にする。

現在、高分子系熱電材料の研究成果を公表している研究機関は世界で4グループである。日本が3グループ、カナダが1グループ

である。山口東京理科大グループが2000年と最も早く(N.Toshima, H.Yan, T.Ohta, Electrically Conductive Polyaniline Films as Organic Thermoelectric Materials, *Proc.19th Inter.Conf.on Thermoelectrics*, 214-217, (2000)), 2003年から我々のグループ(Y.Shinohara, K.Ohara, Y.Imai, Y.Isoda, H.Nakanishi, Problems of Conductive Polymers as Thermo-electric Materials, *Proc.22nd Inter.Conf. on Thermoelectrics*, 298-300(2003)), 2004年にSIMS (カナダ: Steacie分子科学研究所) グル

ーブ (X.Gao, D.D.Klug, J.S.Tse, I.Levesque, C.T.Ratcliffe, T.Tritt, Theoretical Studies on the Thermopower of Semi-conductors and Low Bandgap Polymers, *Proc.23rd Inter.Conf. on Thermoelectrics*,(2004) inprinting)、2005年に産総研グループ (2005年高分子学会予稿集) が研究成果の公表を始めた。

東京理科大グループはポリアニリン系を研究の中心としているのに対して、我々のグループはポリチオフェン系が中心である。SIMSグループはバンドギャップの小さな高分子探索、産総研グループは液晶性高分子で研究開発を開始したが、次に述べる我々の研究成果を受けて、現在の研究対象はポリチオフェン系にシフトしている。

我々はポリチオフェン系高分子の熱電特性に対する側鎖分子サイズの影響を基礎的に検討した (Y.Shinohara, K.Ohara, Y.Imai, Y.Isoda, H.Nakanishi, The Effect of Side Chain Size on Thermoelectric Properties of Polythiophenes, *Proc.23rd Inter.Conf. Thermoelectrics*, (2004) in press)。その結果を元にして、ポリチオフェン系の熱電特性を大きく向上させ、高分子系熱電材料の新たな可能性を定量的に明らかにした (Y.Shinohara, K.Hiraishi, H.Nakanishi, Y.Imai, Y.Isoda, Effect of Electrolytic Conditions on Thermoelectric Properties of Polythiophene, *Proc. the 24th Inter.Conf. on Thermoelectrics*, (2005) in press)、(Y.Shinohara, K.Ohara, H.Nakanishi, Y.Imai, Y.Isoda, Thermoelectric Properties of Poly(3-alkylthiophenes), *Materials Science Forum*, 492-493, 141-144, (2005))。

この研究成果が引き金となって、日本のみならず、米国、カナダ、韓国においても高分子系熱電材料研究の裾野が広がりつつある。

## 2. 研究の目的

現在取り組むべき課題は、高分子系熱電材料の更なる特性向上を目指して、高分子系材料の伝導特性・機構と熱電特性の関係を基礎的に明らかにし、熱電特性発現のための高分子設計指針を得ることである。

これまでのポリアルキルチオフェンに関する研究で、側鎖分子が小さい方は熱電特性が高いこと、導電機構としては最近接間ホッピングが支配的であることを明らかにした。このホッピングはチオフェン分子間のキャリア移動手段と考えられ、この移動を容易にすることが高い熱電特性実現のポイントであるという指針を得た。

本研究では、大気中で安定な導電性高分子であるポリチオフェン系を対象として、支配的電気導電が分子鎖内伝導なのか分子間伝導なのかを解明し、熱電特性 (ゼーベック係

数、導電率) との相関を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

臭化チオフェンとRMgBr(R:アルキル基)を原料として、ポリアルキルチオフェン (図1) を合成する。分子の基本構造はHead-to-tailとする。このポリアルキルチオフェンの代表的有機合成方法を図2に示す。有機合成したポリアルキルチオフェンは、有機溶剤に溶かした状態でFeCl<sub>3</sub>ドーピングし、SiO<sub>2</sub>基板上にキャスト成膜する。導電率の制御はドーピング量を変化させることにより行う。

側鎖分子を有しないポリチオフェン膜の合成は電解重合により行った。装置の概略図を図3に示す。チオフェンのニトロベンゼン溶液に電解質として過塩素酸テトラブチルアンモニウム(n-Bu)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>を溶解させ、反応溶液とした。これに陽極としてITO、陰極としてNiを用い、電位差12Vで重合を行った。反応条件としてチオフェンおよび電解質の濃度と電流値等を変化させた。

得られた膜について、ゼーベック係数、導電率およびホール係数の室温測定を実施した。導電率については100~300Kの温度範囲でも測定を行った。

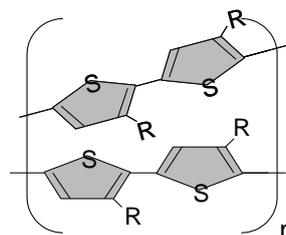


図1 ポリアルキルチオフェン (R:アルキル基)

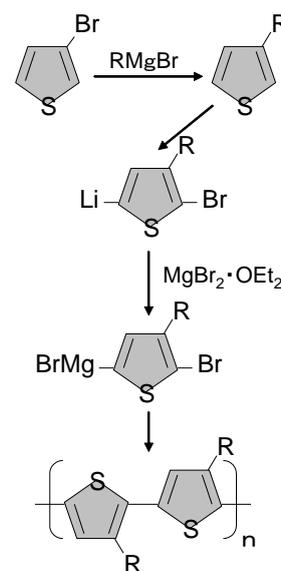


図2 ポリアルキルチオフェンの合成方法

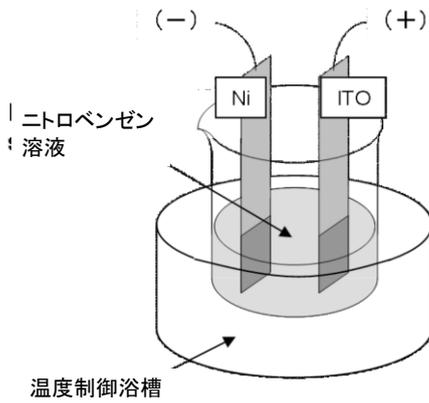


図3 電解重合装置の概要

#### 4. 研究成果

##### (1) 側鎖分子と熱電特性

側鎖分子の異なるポリアルキルチオフェンおよびポリチオフェンについて、ゼーベック係数と導電率を室温測定した結果を図4に示す。側鎖分子と熱電特性の関係について得られた結果を整理すると以下の通りである。

- ① 側鎖の大きさと関係なく、導電率が大きくなるとゼーベック係数が小さくなる傾向にある。
- ② 導電率が  $10^{-1}$  S/cm よりも小さい場合は、側鎖が小さいほどゼーベック係数が大きくなる。
- ③ 有機合成したポリアルキルチオフェンでは導電率が  $\sim 10$  S/cm であったが、電解重合では、 $2 \times 10^2$  S/cm に達した。

導電性高分子の導電率は、キャリア濃度と移動度に支配される。移動度は、直接的には単位体積当たりの主鎖の占有率、配向性、主鎖の直線性（主鎖分子配向の異方性）に大きく支配される。

同じゼーベック係数で比較すると、側鎖の分子量が小さいほど導電率が大きくなっている。一般的にキャリア濃度が高くなるとゼーベック係数が小さくなることを参考にすると、この結果は側鎖分子が小さいほど移動度が高いことを示している。

##### (2) 導電機構と熱電特性

室温における導電機構を検討した結果、ポリアルキルチオフェンは最近接間ホッピング、アルキルチオフェンは3D-バリアブルレンジホッピングであった。

伝導機構が同じポリアルキルチオフェンにおいて、同じゼーベック係数で比較すると側鎖の分子量が小さいほど導電率が大きい。この傾向は、側鎖の分子量が小さいほど、単位体積当たりの主鎖の占有率が大きいこと、主鎖間距離が小さくなりホッピングエネルギーが小さくなることと対応している。

アルキルチオフェンの導電率の温度変化を図5に示す。150K以下の低温では最近接間ホッピング、200K以上の温度では3D-バリアブルレンジホッピングであった。温度が低い（150K以下）場合には、キャリアの運動エネルギーが小さいために最も近い主鎖のホッピングサイトにしか飛び移ることができず最近接間ホッピングを示し、温度が高い場合

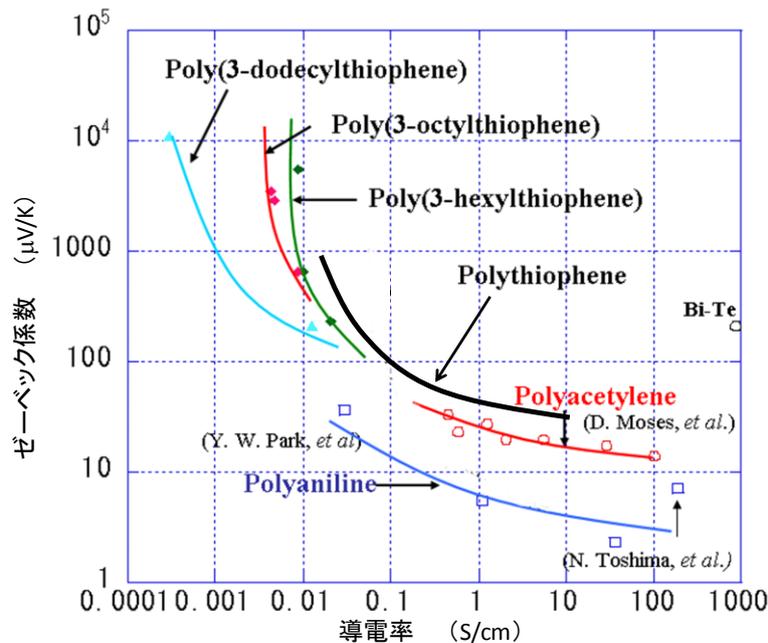


図4 ポリチオフェン系高分子におけるゼーベック係数と導電率の関係

(200K以上)にはキャリアの運動エネルギーが高いため離れたホッピングサイトにも飛び移ることができるようになり、3D-バリアブルレンジホッピングを示すようになると理解できる。

ゼーベック係数の温度変化測定の結果、最近接間ホッピングは3D-バリアブルレンジホッピングよりも高いゼーベック係数を示すことが明らかになった。この結果は、最近接間ホッピングが熱輸送キャリアのエネルギーフィルタリング効果を有することを示唆しており、伝導機構による熱電特性制御として大変興味深いといえる。

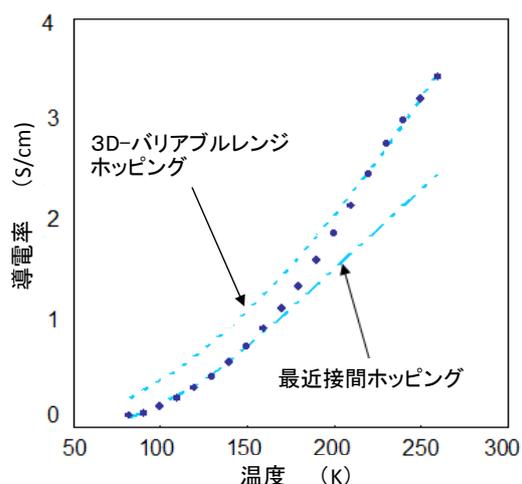


図5 ポリチオフェンにおける伝導機構の温度変化

### (3) 主鎖間距離と熱電特性

主鎖間距離が比較的大きな物質として、側鎖にヘキシル基を有するポリヘキシルチオフェンを有機合成し、溶剤に溶かしてキャスト膜を作製した。この膜の導電率は約10S/cmであった。主鎖間距離が小さい物質として、導電率が同じく約10S/cmのポリチオフェン膜を電解重合で合成した。

ポリヘキシルチオフェン膜は平面性・分子配向性が共に高く、主鎖分子は離れているが比較的直線的に等間隔に配列した構造である。それに対してポリチオフェン膜は分子配向が三次元的にランダムで、主鎖分子が絡み合うように接近した構造である。

これらの膜について導電率の温度変化を100-300Kの温度範囲で検討した結果、測定的全温度領域においてポリヘキシルチオフェン膜は最近接間ホッピングを示し、ポリチオフェン膜では上述の通り、最近接間ホッピングから3D-バリアブルレンジホッピングへと変化した。この結果は、主鎖間隔が十分に大きい場合には室温以上においても最近接間ホッピング、主鎖が絡み合って接近した場

合でも低温においても最近接間ホッピングが生じることを示している。

以上の結果を総合すると、高い熱電特性を有するポリチオフェン系材料を開発するためには、

- ① 主鎖間隔を制御して室温以上の温度域でも最近接間ホッピングを実現すること。
- ② 主鎖分子配向によって単位体積当たりの主鎖密度を高めて高い導電率を実現すること。

が必要となる。主鎖分子の配列・配向制御がポリマー系熱電材料実現の鍵になると言える。

### 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 篠原嘉一、有機系熱電材料、機能材料、29、38-42、(2009)、査読有
- ② 篠原嘉一、共役高分子の熱電効果、高分子、57、514-517、(2008)、査読有
- ③ 篠原嘉一、磯田幸宏、今井義雄、傾斜機能材料論文集、21、49-53、(2008)、査読有
- ④ Y.Shinohara, K. Hiraishi, Y.Isoda, Y.Imai, H.Oikawa, Effect of synthetic conditions on the thermoelectric properties of polythiophene by electrolytic polymerization, *Proc 9<sup>th</sup> Inter. Sympo. FGM*, 628-633, (2008) 査読有
- ⑤ Y.Shinohara, Y.Isoda, Y.Imai, K.Hiraishi, H.Oikawa, A New Challenge of Polymer Thermoelectric Materials as Ecomaterials, *Materials Science Forum*, 539-543, 2329-2332, (2007) 査読有
- ⑥ 篠原嘉一、ラティスに着目した鉄シリサイド系熱電材料の開発、J. JAPAN INSTITUTE OF METALS、71、869-875、(2007)、査読有
- ⑦ 篠原嘉一、FGM レーザー素子の概念、傾斜機能材料論文集、20、159-166、(2007)、査読有
- ⑧ Y.Shinohara, K. Hiraishi, Y.Isoda, Y.Imai, H.Oikawa, Thermoelectric Properties of Structure Controlled Polythiophene, *Proc. 7<sup>th</sup> Inter. Confer. Ecobalance*, 685-686, (2006) 査読有
- ⑨ 篠原嘉一、エネルギーデバイス用エコマテリアルの開発、工業材料、54(11)、40-43、(2006) 査読有

[学会発表] (計 8 件)

- ① 篠原嘉一、共役高分子の熱電効果と展望、

- 日本化学会高分子コロキウム、  
2008/11/21、山形大学、米沢、日本
- ② Y.Shinohara, H.Suzuki, K.Kisara, Prospect of YAG Laser Medium for Laser Space Solar Power System, 10<sup>th</sup> Inter. Sympo. Functionally Graded Materials, 2008/09/22-25, Sendai International Center, Sendai, Japan
  - ③ 多田智紀, 磯田幸宏, 永井貴寛, 藤生博文, 今井義雄, 篠原嘉一, Mg<sub>2</sub>Si-Sn 系熱電材料における Li 添加の影響、日本熱電学会学術講演会、2008/08/21-22、早稲田大学、東京、日本
  - ④ Y.Shinohara, What are key points for creating thermoelectric functions?, NIMS Conference 2008, 2008/07/14-16, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan
  - ⑤ Y.Sinohara, Y.Isoda, Y.Imai, Molecular Structure and Thermoelectric Properties of Polythiophene Series, 第 18 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2007/12/07-09, 日本大学、東京、日本
  - ⑥ 篠原嘉一, 磯田幸宏, 今井義雄, 高分子系熱電材料の分子構造と熱電特性の関係、第 19 回傾斜機能材料シンポジウム、2007/09/05-08、(独)物質・材料研究機構、つくば、日本
  - ⑦ Y.Shinohara, Y.Imai, Y.Isoda, K.Hiraishi, H.Oikawa, H.Nakanishi, Thermoelectric Properties of Polythiophene : Related to Conduction Mechanism, The Doyama Symposium on Advanced Materials, 2007/09/05-08, Univ.Tokyo, Tokyo, Japan
  - ⑧ Y.Shinohara, Y.Imai, Y.Isoda, K.Hiraishi, H.Oikawa, H.Nakanishi, The effect of Carreir Conduction between Main Chains on Thermoelectric Properties of Polythiophene, 26<sup>th</sup> Inter. Confer. Thermoelectrics, 2007/06/03-07, Shineville Luxury Resort, Jeju island, Korea

[図書] (計 3 件)

- ① 篠原嘉一, NTS、有機熱電変換材料の合成、熱電変換技術ハンドブック、(2008)、5(307-311)
- ② 篠原嘉一, 技術情報協会、熱電変換システムの高効率化に向けた材料・設計の最適化とその応用技術、(2006)、17(143-159)
- ③ 篠原嘉一, 電気学会、電気学会技術報告-1042、(2006)、5(8-9, 19-21)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

篠原 嘉一 (SHINOHARA YOSHIKAZU)  
独立行政法人物質・材料研究機構・材料ラボ・グループリーダー

研究者番号：70343853

### (2) 研究分担者

今井 義雄 (IMAI YOSHIO)  
独立行政法人物質・材料研究機構・材料ラボ・主幹研究員  
研究者番号：40354138  
磯田 幸宏 (ISODA YUKIHIRO)  
独立行政法人物質・材料研究機構・材料ラボ・主任研究員  
研究者番号：80354140

### (3) 連携研究者

なし