

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560735

研究課題名（和文） 共役高分子の分子間導電機構と熱電特性

研究課題名（英文） Thermoelectric properties and intermolecular conductive mechanism of conjugated polymers

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・電池材料ユニット・グループリーダー

研究者番号：70343853

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、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、ポリチオフェン分子間の導電機構を支配する因子を解明し、この導電機構が熱電特性（ゼーベック係数、導電率）に与える影響を基礎的に明らかにすることである。側鎖の異なるポリアルキルチオフェンを有機合成し、次のことが明らかになった。1) 側鎖を有しないポリチオフェンでは、主鎖間距離が小さいために、バリアブルレンジホッピングを示す。2) アルキル側鎖を有するアルキルチオフェンは最近接間ホッピングを示す。3) ポリチオフェン系では主鎖間距離によって伝導機構が変化する。4) 熱電特性は主鎖間距離と主鎖密度と密接に関係している。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to clarify some determining factors of conductive mechanisms of polythiophene series and the effect of the mechanism on the thermoelectric properties. Polythiophenes with different molecular weight of side chains were synthesized by oxidative polymerization and electrolytic polymerization. The results are as follows: 1) polythiophenes with no side chain showed a variable range hopping due to short distance between polythiophene main chains. 2) poly-alkylthiophenes showed nearest neighbor distance hopping. 3) polythiophene series change the conductive mechanism accompanied with the distance between the main chains. 4) thermoelectric properties are closely related to the distance between the main chains and the density of main chain in a unit volume.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

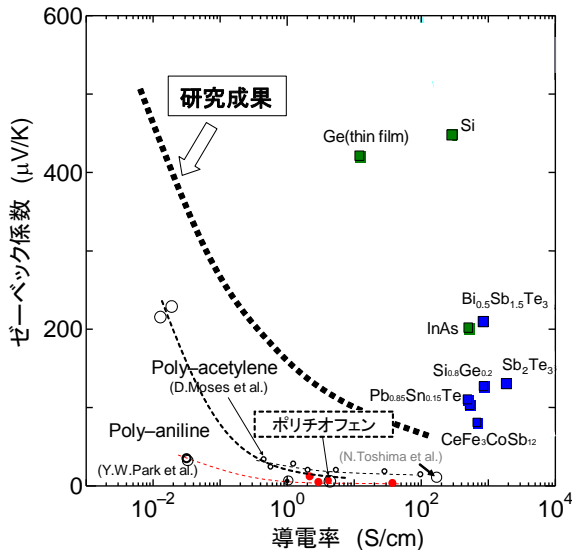
科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

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

2008年度時点で、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, et al., *Proc the 19th Inter. Conf. on Thermoelectrics*, (2000)), 2003年から我々のグループ(Y.Shinohara et al., *Proc the 22nd Inter. Conf. on Thermoelectrics*, (2003)), 2004年にSIMS (カナダ: Steacie分子科学研究所) グループ(X.Gao et al., *Proc the 23rd Inter. Conf. on Thermoelectrics*, (2004)), 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



高分子系熱電材料のゼーベック係数と導電率の関係研究開発を開始した。しかし図1に示すように、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我々の研究成果 (Y.Shinohara et al, *Proc. the 24th Inter. Conf. on Thermoelectrics*, (2005)), (Y.Shinohara et al, *Materials Science Forum*, (2007))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

我々はポリチオフェン分子間の導電機構として数種類のホッピングが存在すること

見いだし(Y.Shinohara et al., *Proc. the 26th Inter. Conf. on Thermoelectrics*, (2007)), 続いて、ホッピングの種類によって熱電特性が異なることを明らかにした。次の研究ステップは、分子間の導電機構を支配する因子を解明し、熱電特性 (ゼーベック係数、導電率) に与える影響を基礎的に明らかにすることである。

期間内に実施する研究内容は以下の通りである。

- 主鎖分子間の距離を変化させたポリチオフェン系高分子を有機合成する。
- この合成高分子を用いて、主鎖分子間の距離が分子間の導電機構に与える影響を明らかにする。
- 分子間伝導と分子内伝導の比率が異なるポリチオフェン系高分子を合成し、分子間伝導が熱電特性に与える影響を明らかにする。

3. 研究の方法

ポリチオフェン系は、側鎖を有しないポリチオフェンと側鎖にアルキル基を有するポリアルキルチオフェンを対象とした。ポリチオフェンは電解重合により合成した。ポリアルキルチオフェンは臭化チオフェンとRMgBr (R:アルキル基)を原料としてHead-to-tail状態のものを有機合成した。代表的合成方法を図2に示す。

主鎖分子の末端処理は、有機溶剤中でホルムアミド類及びPOCl₃と反応させた後にアルキル化合物を反応させることにより行った。分子構造および分子量は、NMR、IR、UVなどで同定した。

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FeCl₃ドープし、SiO₂基板上にキャスト成膜した。

ポリチオフェン膜およびポリアルキルチオフェンのキャスト膜は、ゼーベック係数および電機伝導率について88K~室温の温度範囲で熱電特性評価を行った。

4. 研究成果

側鎖を有しないポリチオフェン膜および側鎖および末端にアルキル基を配位させたポリアルキルチオフェンのキャスト膜について、導電機構と熱電特性の評価を実施した。以下の結果が得られた。

- 1) ポリアルキルチオフェンにヘキシル基、オクチル基およびドデシル基のアルキル基を配した場合、側鎖分子の分子量が大きくなるに従って電気伝導率は小さくなり、それに伴って出力因子 (= (ゼーベック係数)² × (電気伝導率)) も小さくなる傾向を示す。
- 2) 88~400Kの温度範囲において、いずれも最近接間ホッピングを示し、温度上昇と

共に電気伝導率が飛躍的に大きくなる傾向を示す。電解重合で合成した側鎖を有しないポリチオフェンがバリアブルレンジホッピングを示すのとは対照的といえる。

- 3) 最近接間ホッピングとバリアブルレンジホッピングを比較すると、室温以上の温度域では、最近接間ホッピングの方が、ゼーベック係数が大きくなる傾向を示した。
- 4) 主鎖分子間のキャリア伝導機構は最近接間ホッピングの場合は、主鎖間距離が大きくなるに従ってホッピングに要するエネルギーが高くなるため、出力因子が小さくなる傾向にある。
- 5) 最近接間ホッピングでは、ホッピングサイト間の距離によってキャリアがエネルギーフィルタリングされ、その結果、ゼーベック係数が大きくなったと考えられる。

以上の結果から、ポリチオフェン系の伝導機構は、主鎖間距離によって支配されていることが明らかになった。キャリアの運動エネルギーが十分に大きく、主鎖間を容易にホッピング移動できる場合には、バリアブルレンジホッピングとなる。キャリアの運動エネルギーが小さく、ホッピング移動できる近接主鎖が限定される場合には最近接間ホッピングとなる。

最近接間ホッピングでは、エネルギーが小さいキャリアはホッピング移動できないことから、一定以上のエネルギー有するキャリアのみが移動することになる。これは一種のエネルギーフィルタリングであり、熱を輸送するキャリアがフィルタで絞り込まれていくことによって、大きな温度勾配が生ずるようになると考えられる。キャリア濃度が同じ場合で比較すると、バリアブルレンジホッピングよりも最近接間ホッピングの方がゼーベック係数が大きくなるのである。なお、最近接間ホッピングでもゼーベック係数が無機材料系と比較して1/4以下と小さいことも明らかになった。

ポリチオフェン系の熱電特性（ゼーベック係数、電機伝導率）については、ゼーベック係数が主鎖間距離の支配を受け、電機伝導率は単位断面積当たりの主鎖密度によって変化する。ゼーベック係数は主鎖間距離が大きいほど大きくなるのに対して、電機伝導率は主鎖間距離が小さく主鎖密度が高いほど大きくなる。主鎖間距離についていえば、ゼーベック係数と電機伝導率はトレードオフの関係にあり、主鎖間隔のみでは熱電特性の向上に限

界があることを意味する。主鎖間隔に依らないエネルギーフィルタリングをポリマー構造に組み込むことが、高性能化の一つの方向性になると考えられる。

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 7 件）

- ① Y.Shinohara、Y.Isoda、K.Hiraishi、A.Masuhara、H.Oikawa、Thermoelectric Properties and Conduction Mechanism of Conductive Polythiophenes、*INTERNATIONAL JOURNAL OF MATERIALS & PRODUCT TECHNOLOGY*、42、66-73、(2011)、査読有
- ② Y.Shinohara、Conference Reports on the 9th International Conference on EcoBalance、*INTERNATIONAL JOURNAL OF LIFE CYCLE ASSESSMENT*、16、478-487、(2011)、査読有
- ③ 篠原嘉一、傾斜構造を有する熱電エネルギー変換材料、*MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY*、47、152-156、(2010)、査読有
- ④ 篠原嘉一、磯田幸宏、導電性高分子の熱電特性と伝導機構について、*傾斜機能材料論文集*、24、130-133、(2010)、査読有
- ⑤ Y.Shinohara、Y.Isoda、Y.Imai、K.Hiraishi、H.Oikawa、H.Nakanishi、Carrier Conduction between Main Chains on Thermoelectric Properties of Polythiophenes、*Proc. 26th International Conference on Thermoelectrics*、CDROM、(2009)、査読有
- ⑥ 篠原嘉一、有機系熱電材料、*機能材料*、29、38-42、(2009)、査読有
- ⑦ H.Hiraishi、A.Masihara、H.Nakanishi、H.Oikawa、Y.Shinohara、Evaluation of Thermoelectric Properties of Polythiophene Films Synthesized by Electrolytic Polymerization、*JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*、48、071501-1~071501-4、(2009)、査読有

〔学会発表〕（計 7 件）

- ① 篠原嘉一、日本社会におけるアカデミーの役割、第22回傾斜機能材料シンポジウム、2011/9/8-9、北九州国際会議場、福岡、日本
- ② Y.Shinohara、Research Activities on Thermoelectric Materials at NIMS in Japan、IMM 特別講演会、2011/03/03、IMM、マド

- リッド、スペイン
- ③ 篠原嘉一、有機熱電変換材料の現状と今後の展望、ナノファイバー学会、2010/10/18、東京工業大学、東京、日本
 - ④ 篠原嘉一、熱電変換材料の高性能化へのアプローチ、R&Dセミナー、2010/05/26、Time24 ビル、東京、日本
 - ⑤ 篠原嘉一、磯田幸宏、発電用熱電材料の開発、2010 国際ナノテクノロジー総合展、2010/02/17-19、東京ビッグサイト、東京、日本
 - ⑥ 篠原嘉一、磯田幸宏、低中温排熱の有効利用を可能にする熱電エネルギー変換材料研究、TX テクノロジー・ショーケース、2010/01/22-23、筑波大学、つくば、日本
 - ⑦ Y.Sinohara、 Thermoelectric Properties and Conduction Mechanism of Conductive Polythiophenes、第 9 回エコマテリアル国際会議、2009/11/23-26、京阪奈プラザ、京都、日本

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・
電池材料ユニット・グループリーダー
研究者番号：70343853

(2) 研究分担者

磯田 幸宏 (ISODA YUKIHIRO)
独立行政法人物質・材料研究機構・
電池材料ユニット・主任研究員
研究者番号：80354140

(3) 連携研究者

なし