

研究成果報告書

研 究 題 目		フレキシブル熱電変換素子用ソフトマテリアルの創製	実 施 年 度	
			28 年度	
代 表 研 究 者	所 属	島根大学大学院総合理工学研究科物質化学領域		
	氏 名	山口 勲 印		

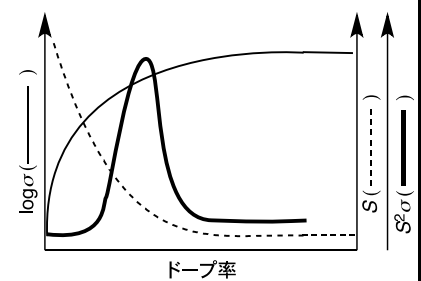
1. 研究の目的・背景

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 $(ZT) = \mathcal{S}^2 \sigma T / k$ ($\mathcal{S}$: 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。

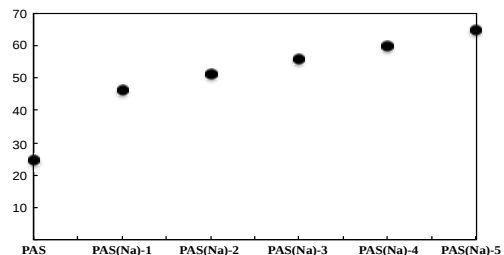
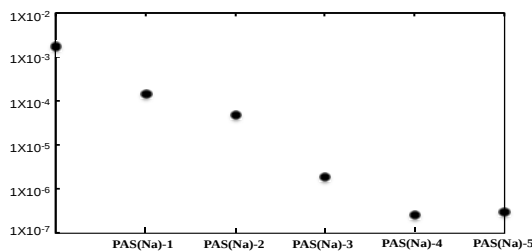
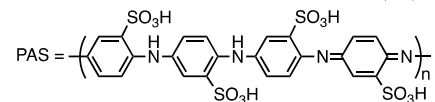
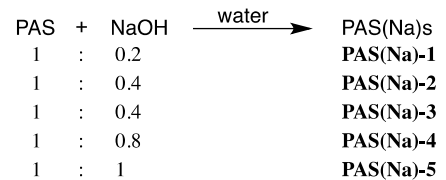
本研究では、 $ZT=1$ 以上の性能を示すソフトマテリアル創製のための分子設計指針を確立することを目的とした。ここで、正孔がキャリアの場合、ゼーベック係数 $\mathcal{S}$ はキャリア濃度 (n) の 1 乗に反比例し、電子がキャリアの場合、 $\mathcal{S}$ は n の $2/3$ 乗に反比例する。電気伝導度 (σ) は、 n に比例するので、 $\mathcal{S}$ と σ はトレードオフの関係にある(右図)。したがって、高い性能指数 (ZT) を示すソフトマテリアルを創製するには、ドーピングによるキャリア発生量を制御して、ゼーベック係数と電気伝導度が最高になるよう最適化することが鍵となる。つまり、右図において、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 $\mathcal{S}^2 \sigma$ 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、 π 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、 π 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 π 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。本研究では、これらの困難を克服すべく、 p 型と n 型両方の π 共役高分子を適切に分子設計してドーピングレベルを制御し、高性能熱電変換素子用ソフトマテリアル創製のための分子設計指針を探索することとした。



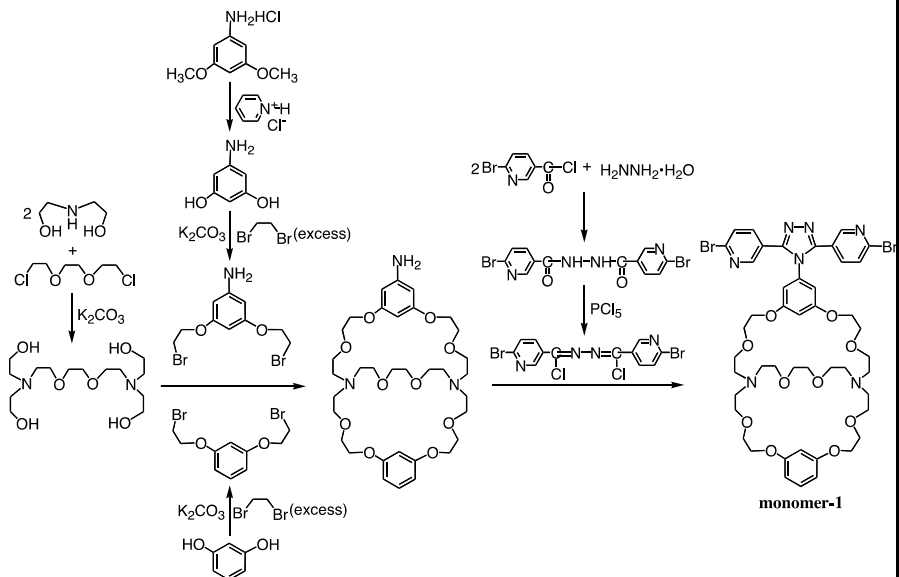
2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

(1) p 型導電体について：申請時に、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(ρ_s)が最高となる最適塩化率を決定することとしていた。

PANI-SO₃H 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（右式）。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（左下図；縦軸は電気伝導度で σ S $\cdot$ 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（右下図；縦軸はゼーベック係数で S/ μ V $\cdot$ K⁻¹）。PAS(Na)-1~PAS(Na)-5 では、PAS(Na)-5 で ρ_s の値が極大となった。



(2) n 型導電体について：申請時に、n 型 π 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 π 共役高分子を合成することとしていた。



目的の n 型 π 共役高分子を合成するために、上式の方法により monomer-1 を合成できることがわかったが、重合反応に用いる程、十分な量を得ることができていない。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

(1) 申請時は以下の経費を計上していた。

- ・不活性ガス下で反応を行うための窒素ガスボンベ代金（3 千円/7m³×20 本）として 6 万円。
- ・モノマー及びポリマー合成用試薬(1~15 千円/g)として 90 万円。
- ・ガラス器具として、シュレンク管(11~20 千円×40 ヶ)、その他シリンジ(2~3.5 千円)、ジムロート(15 千円)、ナスフラスコ(4~6 千円)等で、合計 102 万円。

(2) 平成 28 年度に使用した経費の内訳は以下の通り。

- ・窒素ガスボンベ 4.1 万円
- ・モノマー及びポリマー合成用試薬 102 万円
- ・ガラス器具 41 万円

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

n 型導電体については、クリプタンドを側鎖にもつ n 型 π 共役高分子を合成するためのモノマーを合成することができることがわかった。今後は、重合反応に用いるのに必要十分な量のモノマーを合成して重合し、n 型 π 共役高分子を合成する。この高分子の n ドーピング前後の電気伝導度とゼーベック係数を調べる。

p 型導電体については、当初の目的をほぼ達成することができたので、この p 型導電体と今後合成する n 型導電体を利用して、ウエットプロセスでフレキシブル熱電変換素子を試作し、その性能を評価する。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

1. Self-doped *N*-4-Sulfopropylaniline-3,4-Ethylenedioxythiophene Copolymers: Synthesis and Optical and Electrical Properties,

I. Yamaguchi, M. Ito, *High Perform. Polym.*, doi.org/10.1177/0954008316665895.

この論文内容は、本報告書に記載していないが、自己ドーピング型 p 型導電体のドーピング率の制御を行ったものであり、本助成金で実施したものである。