

〈特別研究課題〉 未利用熱の有効利用に資する導電性ポリマー  
材料の開発

助成研究者 名古屋工業大学 高木 幸治



## 未利用熱の有効利用に資する導電性ポリマー材料の開発

高木 幸治  
(名古屋工業大学)

### Development of Conducting Polymers for the Effective Utilization of Unused Heat Energy

Koji Takagi  
(Nagoya Institute of Technology)

#### Abstract :

The development of CPEs, in particular self-doped conjugated polymers, has been attracting increasing interests due to the potential application to optoelectronic devices. For optimizing the self-doping process, a careful design of polymer structure including the conjugated main chain, tethering unit, ionic group, and counter ion is of much importance. In this paper, we have synthesized three charge-neutral and self-doped conjugated polymers with the CPDT unit having the sodium propanesulfonate side group and various substituents. The thermal, optical, electrical, and thermoelectric properties were investigated in detail. As a result, the doping level and delocalization of polaron species are much influenced by the structure of comonomer. Namely, the introduction of bis(alkylsulfanyl)methylene substituents in the comonomer unit resulted in the increment of electrical conductivity and the improvement of thermoelectric properties.

#### 1. はじめに

我が国は、年間1兆kWhもの未利用熱を排出している。特に、既存技術の限界やコスト面での制約から、40%以上を占める150℃以下の低品位熱の有効利用が幅広い分野で課題となっている。一方、10年ほど前から、希少あるいは有害な元素を使う無機半導体に代わり、ありふれた元素から構成される導電性ポリマーが熱電変換材料として注目されている。従来は、ポリチオフェン誘導体(PEDOT)に強酸性ドーパント(PSS)を過剰に加えた複合材料(PEDOT/PSS)が用いられてきた。本

課題では、材料に腐食性がある、時間経過につれ両材料が分離する、キャリア密度が曖昧である、ポリマー鎖の配向を制御していないという問題の解決に取り組む。温度勾配を有する材料の両端に起電力が生じることを原理とする熱電変換は、発電機のように駆動装置を設ける必要がない。本研究で得られる材料は、軽量性と柔軟性を活かした人体などの曲面における使用が期待される。本研究を推進し、熱マネジメントのコア技術となる革新的な熱電変換材料の開発を通して社会全体の省エネルギー化を加速させ、第5期科学技術基本計画の重要政策課題「エネルギーの安定的確保とエネルギー利用の効率化」に貢献する。

## 2. 材料合成

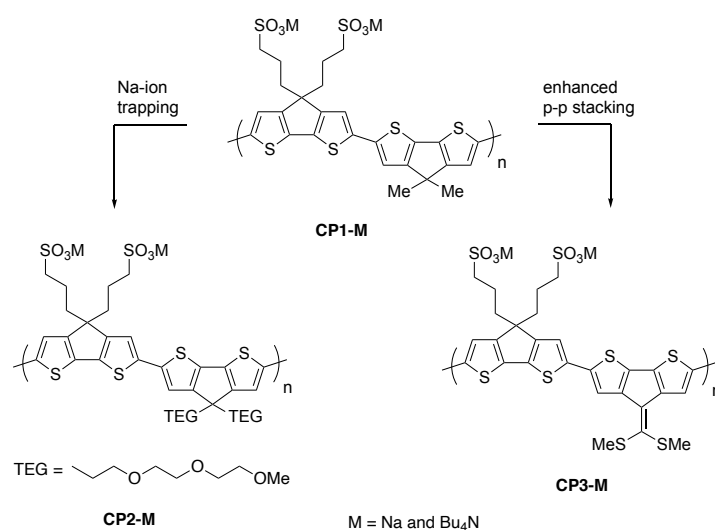


図1 導電性ポリマー(CP1-M, CP2-M, CP3-M)の分子設計指針と構造式

従来用いられてきたPEDOT/PSSは、電気伝導率が優れているのに対して熱伝導率が低く、低密度で加工しやすいため、魅力的な熱電変換材料として注目を浴びている。しかし、ドーパントであるPSSの酸性により吸湿に弱く、また熱安定性にも乏しいことから、実用にはなお多くの課題がある。さらに、導電性高分子の機能発現のためには、一般的に電子または正孔などを有した不純物(ドーパント)を外部から添加させることが必要となるが、時間の経過によりドーパントが外部へ拡散してしまい徐々に性能が劣化してしまうことも問題である。本研究では、外部ドーパントによるドーピング操作をすることなく伝導性が発現する自己ドーピング型導電性高分子に着目した。主骨格としてはシクロペンタジチオフェン(CPDT)に着目した。CPDTは高い平面性由来の優れた導電性を持ち、4位に官能基を容易に導入することができるため、導電性高分子材料として広く研究されている。側鎖には、アルキル基、スルファニルメチレン基、トリエチレングリコール基を導入した(図1)。スルファニルメチレン基は、分子全体の平面性を向上させることを狙って導入した。トリエチレングリコール基は、金属イオンをトラッピングすることでドーピング量を変化させることを目指した。

ナトリウムカチオンを有する全てのポリマー(CP1-Na, CP2-Na, CP3-Na)は、THF/H<sub>2</sub>O混合溶媒中における鈴木宮浦クロスカップリング重合により合成し、アセトンに沈殿させたのち、透析膜(MWCO 3500)を用いて水中で低分子量成分を除去することで精製した。オイルバス加熱では48時間重合後の単離収率が32%であったのに対し、マイクロ波加熱(90℃)により8時間後でも55%に収

率が向上した(表1)。これらポリマーは、水にしか溶解しなかったこと、<sup>1</sup>H-NMRは非常にブロードであったことから、ナトリウムからテトラブチルアンモニウムにカチオン交換した。透析により精製したポリマー(CP1-TBA, CP2-TBA, CP3-TBA)はDMFに溶解したことから、GPC測定により分子量評価した結果、数平均分子量が6200から10400であった。CP2-TBAの分子量が最も大きかったが、親水性のトリエチレングリコール基のために均一系で重合が進行したためと推測した。逆に、最も平面性が高いと期待されるCP3-TBAの分子量は小さくとどまった。DMSO-d<sub>6</sub>中での<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから、トリエチレングリコール基を有するCP2-TBAは塩交換率が他に比べて低いことが分かった。

表1 重合条件と結果

	Temp. /°C <sup>a</sup>	Time /h	Yield /% <sup>b</sup>	T <sub>d10</sub> /°C <sup>c</sup>		M <sub>n</sub> (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> ) <sup>d</sup>	Salt-exchange /% <sup>e</sup>
	reflux(OB)	48	32	NA		NA	NA
<b>CP1-Na</b>	90(MW)	8	55	309	<b>CP1-TBA</b>	9000 (1.22)	85
						10400 (1.17)	44
<b>CP2-Na</b>	90(MW)	8	44	250	<b>CP2-TBA</b>	6200 (1.16)	88
<b>CP3-Na</b>	90 (MW)	8	53	318	<b>CP3-TBA</b>		

[a] OB: oil bath heating. MW: microwave heating.

[b] Isolated yield after precipitating in acetone followed by fractionation with dialysis membrane (MWCO 3500) in water.

[c] Degradation temperature at 10% weight loss determined by TGA.

[d] Estimated by GPC (DMF as an eluent) after exchanging from Na cation to TBA cation.

[e] Calculated from integral values in <sup>1</sup>H-NMR spectra.

### 3. 基礎物性評価

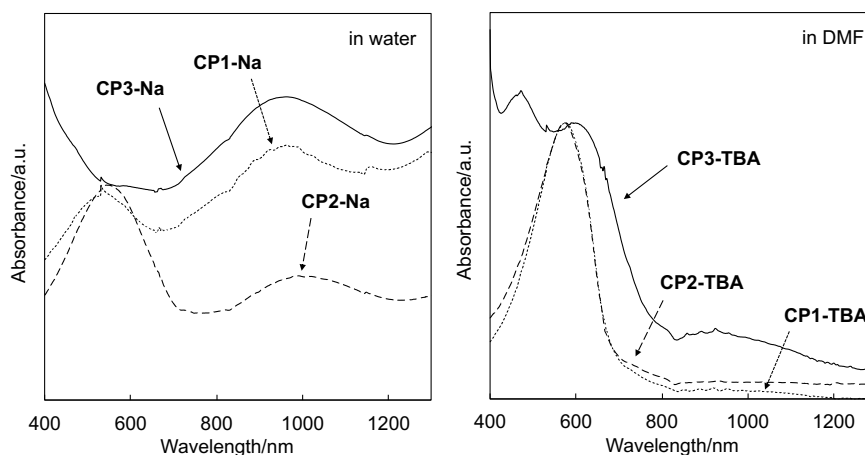


図2 ポリマーのUV-vis-NIRスペクトル(Na塩ポリマー: 10<sup>-5</sup> M, TBA塩ポリマー: 10<sup>-4</sup> M)

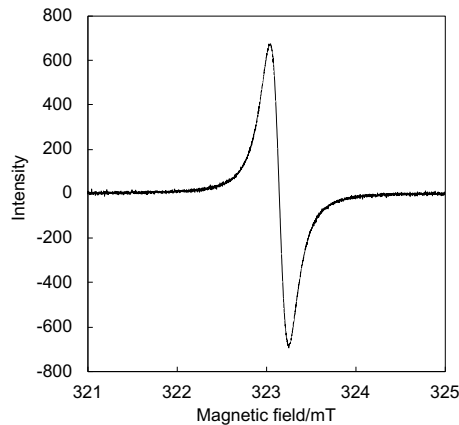


図3 CP1-Naの粉末EPRスペクトル

TGA測定の結果、吸湿性のため重量減少開始温度は低いものの、10%重量減少温度はどれも250℃以上であり、熱電変換材料として十分な耐熱性をもつことが分かった。CP1-Na, CP2-Na, CP3-NaのUV-vis-NIRスペクトルを水中で測定したところ、ラジカルカチオン(ポーラロン)種に帰属されるブロードな吸収バンドが950 nmから1000 nmに観測された(図2)。短波長側に見られる $\pi-\pi^*$ 吸収バンドとの相対比を見ると、CP3-Naが最も大きく(1.48)、CP2-Naが最も小さく(0.58)なった。ドーピング量やラジカルカチオンの非局在化に関連すると思われる(後述)。一方、テトラブチルアンモニウムカチオンを有するCP2-TBAではポーラロンバンドが小さくなり、他の二者ではほぼ消失した。対カチオンのイオン半径が小さいほどポリマー主鎖との相互作用が容易になり、ポーラロンバンドが大きく見られるという過去の結果と一致した。次に、ラジカルカチオン種の存在を確認するため、ポリマー粉末のEPR測定を行った。典型例として、図3にCP1-Naのスペクトルを示す。g因子は2.0024と算出され、スピン密度は $6.4 \times 10^{16}/1 \text{ mg}$ であった。CP2-NaとCP3-Naもg因子は同等であったが、スピン密度は、それぞれ $12 \times 10^{16}$ と $5.5 \times 10^{16}$ であった。CP2-Naは、トリエチレングリコール基がイオンの解離を促進し、主鎖のラジカルカチオンをスルホネートアニオンが安定化することでドーピング量は増加するものの、ラジカルカチオン種の運動性が制限されるため、ポーラロンバンドが小さくなったと考えている。なお、全てのポリマーについて、テトラブチルアンモニウムカチオンに塩交換することでスピン密度が減少することも確認し、UV-vis-NIRスペクトルと定性的に一致する結果となった。

#### 4. 熱電変換特性評価

ポリマー水溶液をガラス基板上にドロップキャストし、ホットプレート上で乾燥、150℃で5分間加熱アニーリングすることで導電性ポリマー薄膜を調製した。電気伝導度は、四短針法で測定されるシート抵抗と膜厚から計算した(図4、表2)。

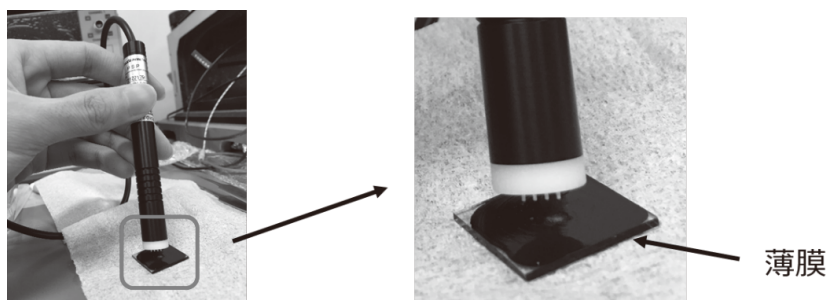


図4 シート抵抗の測定

表2 ホリマー薄膜の特性

Condition		Film thickness /cm	$\sigma$ /S·cm <sup>-1</sup>	S /μV·K <sup>-1</sup>	$\sigma S^2$ /μW·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-2</sup>
<b>CP1-Na</b>	1 wt%	$9.5 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-3}$	NA	NA
<b>CP2-Na</b>	1 wt%	$4.8 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-5}$	NA	NA
<b>CP3-Na</b>	0.1 wt%	$2.1 \times 10^{-5}$	$9.1 \times 10^{-3}$	34	$1.1 \times 10^{-3}$
<b>CP3-TBA</b>	1 wt%	$2.5 \times 10^{-4}$	$7.1 \times 10^{-5}$	NA	NA

分子量が大きいCP2-Naは、比較的良好な成膜性を有し、膜厚が $4.8 \times 10^{-4}$  cmであった。一方、CP3-Naは溶解性が低く、0.1wt%水溶液から $2.1 \times 10^{-5}$  cmの厚さの薄膜しか得られなかった。CP1-Naの電気伝導度は $1.3 \times 10^{-3}$  S·cm<sup>-1</sup>なのに対し、CP2-Naは $2.1 \times 10^{-5}$  S·cm<sup>-1</sup>と高抵抗を示し、UV-vis-NIRスペクトルの小さなポーラロンバンドと傾向が一致した。これに対し、CP3-Naの電気伝導度は $9.1 \times 10^{-3}$  S·cm<sup>-1</sup>と向上し、ポリマー主鎖の高い平面性や硫黄間のカルコゲン相互作用が効いているものと考えられる。ただ、この電気伝導度も類似ポリマーの値( $0.22$  S·cm<sup>-1</sup>)よりかなり小さく、ポリマー鎖内での電荷移動相互作用が十分でないことに起因すると思われる。また、テトラブチルアンモニウムカチオンに塩交換したCP3-TBAの電気伝導度は $7.1 \times 10^{-5}$  S·cm<sup>-1</sup>まで大きく低下した。ドーピング量の減少、ポリマーの密なパッキングが阻害されているためと考えられる。

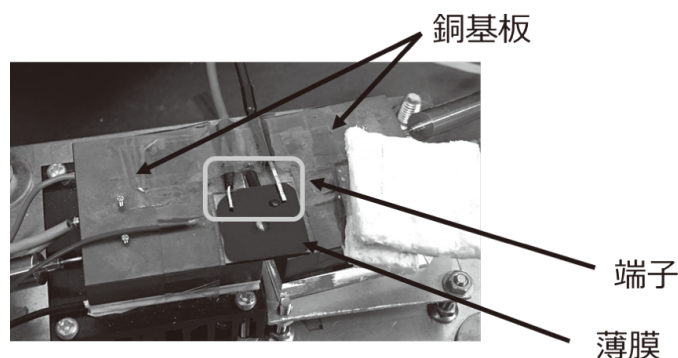


図5 熱起電力測定

最後に、二つの銅基板の片方を加熱し、その上に載せた薄膜の両端で温度差ができたところで2つの端子から熱起電力を測定した(図5)。測定した温度差あたりの熱起電力をグラフにプロットし、原点を通る近似直線を引いた際の傾きがゼーベック係数となる(図6)。残念ながら、スルファニルメチレン基を有するCP3-Naしかゼーベック係数を算出することができず、熱電変換性能の指標と

なるパワーファクターとともにドナーアクセプター構造の導電性ポリマーの性能( $S = 195 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $\sigma S^2 = 0.84 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ )に及ばなかった。

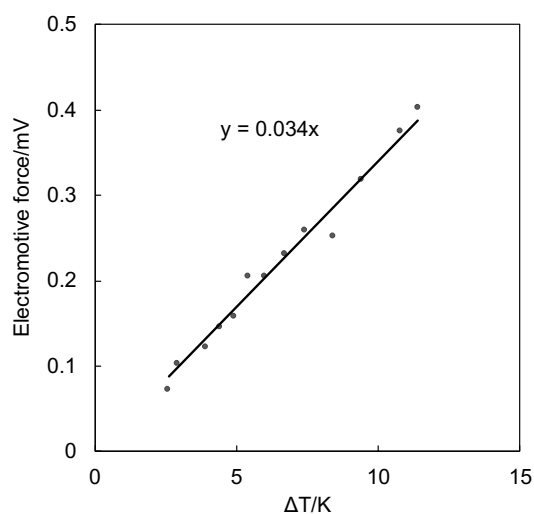


図6 温度差と熱起電力の関係

## 5. まとめ

本研究では、シクロペンタジチオフェン(CPDT)ユニットに着目し、自己ドーピング型導電性高分子の熱電変換性能を高める方策について検討した。ドーピング量とラジカルカチオン種の非局在化は、ポリマー側鎖の構造に大きく依存し、スルファニルメチレン基が高い電気伝導度と熱電変換性能の向上に有効であることを明らかにできた。現在、得られた知見に基づいて、スルファニルメチレン基を側鎖に有するドナーアクセプター構造の自己ドーピング型導電性ポリマーの合成を進めている。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、測定でお世話になりました名古屋工業大学の岸直希准教授、山本勝宏准教授に感謝します。

## 参考文献

- [1] 自己ドーピング型ポリチオフェン誘導体の合成と熱電変換特性の評価(第68回高分子討論会、福井大学)伊藤大貴、矢野浩樹、高木幸治
- [2] Charge-Neutral and Self-Doped Cyclopentadithiophene-Based Conjugated Polymers: Influence of Side Chain on Optical, Electrical, and Thermoelectric Properties. *Polymer*, **2019**, 181, 121787. Koji Takagi,\* Hiroki Yano, Hiroki Ito, and Naoki Kishi