

機能性半導体高分子とカーボンナノチューブの複合化による熱電変換材料の創成

山形大学 有機材料システム研究科
東原 知哉

1. はじめに

熱電発電は、熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる技術として知られ、物質内に温度勾配が生じた際に電位差が生じるゼーベック効果による起電力を利用している。熱電発電技術は無機の熱電変換 (Thermoelectric Conversion, TE) 材料により既に実用化されているが、今後市場が拡大すると予想されるウェアラブルデバイスの電源として、薄くて軽い有機材料を用いた新しい有機 TE デバイスの実現に注目が集まっている。

TE 材料の特性は、性能指数 Z と絶対温度 T の積で表される無次元性能指数 ZT により評価される。実際に ZT は次式により算出される。

$$ZT = S^2 \sigma / \kappa \quad (S: \text{ゼーベック係数}, \sigma: \text{電気伝導率}, \kappa: \text{熱伝導率})$$

特に、 κ 値の低い有機材料では、式 $PF = S^2 \sigma$ を用いて TE 特性を評価することが多い。有機材料の中でも π 共役ポリマー (π -Conjugated Polymer, CP) は、低い κ 値と高い S 値を示すのみならず、溶液塗布性、低毒性、及び機械的柔軟性に優れるため、大きな注目を集めている。しかし、CP は無機材料に比べて低い σ 値を示すといった課題が残る。一方、カーボンナノチューブ (CNT) は有機物の特徴を持ちながら高い σ 値を示すため、TE 材料として有望である。しかし、CNT は κ 値が高い上、強い π - π 相互作用により凝集しやすく、溶解性や加工性に乏しい。CNT の分散剤として高分子材料を用いた複合膜では、ファンデルワールス相互作用により CNT 表面にポリマーが吸着し、CNT 間の直接的な接触を回避することで熱伝導が抑制され、 κ 値が減少する。また、CNT 間の強い π - π 相互作用が低減されることで、過度な凝集が抑制され、高溶解性が付与される。特に、CP を CNT 分散剤として用いた系では、一般的な不導体からなる CNT 分散剤を使用した場合に比べて σ 値が高く、TE 特性が向上する傾向がある。

ポリチオフェン (PT) 誘導体は、高い電荷移動度と単層 (SW) CNT と同等のエネルギー準位を持つことから、キャリア移動に悪影響を与えることなく熱電特性を調整した複合膜を作製することができる。特に、オリゴエチレングリコール側鎖¹⁾ やアルキルチオ側鎖²⁾ などのヘテロ元素含有側鎖を導入した PT 誘導体と SWCNT とからなる複合材料は優れた熱電特性を示す。これは、側鎖のヘテロ元素と SWCNT の間に強い相互作用が生じることでポリマー被覆が促進され、分散性の向上及び界面での接触抵抗が減少し、 σ 値が向上するためである。しかし、これまで開発された側鎖の化学構造が限定的であるため、多様で系統的な側鎖構造の是非を検討し、本分野における分子設計指針を確立することが急務である。

本研究では、CP 側鎖に導入したフェニル基またはセレン (Se) 原子と CNT の強い π - π 相互作用を利用した TE 特性の向上を志向し、側鎖末端にフェニル基を導入した新規 PT 誘導体

(P3PAT)と側鎖中に Se 原子を導入した新規 PT 誘導体 (P3ASeT)の合成を行った。また、P3PAT : SWCNT 複合材料については TE 特性の評価を行い、P3PAT の側鎖長が特性に与える影響を明らかにした。

2. ポリマーの合成

図 1 に従って目的のポリマーを合成した。既報³⁾の重合系に基づき、窒素気流下、THF 中で Knochel-Hauser 塩基によりチオフェンモノマー前駆体の 5 位で脱プロトン化と続くメタル化を進行させ、Grignard 試薬型モノマーを調製した後、Ni 触媒存在下、熊田-玉尾触媒移動型縮合重合 (KCTP) 法に基づいて新規ポリマーを合成した。

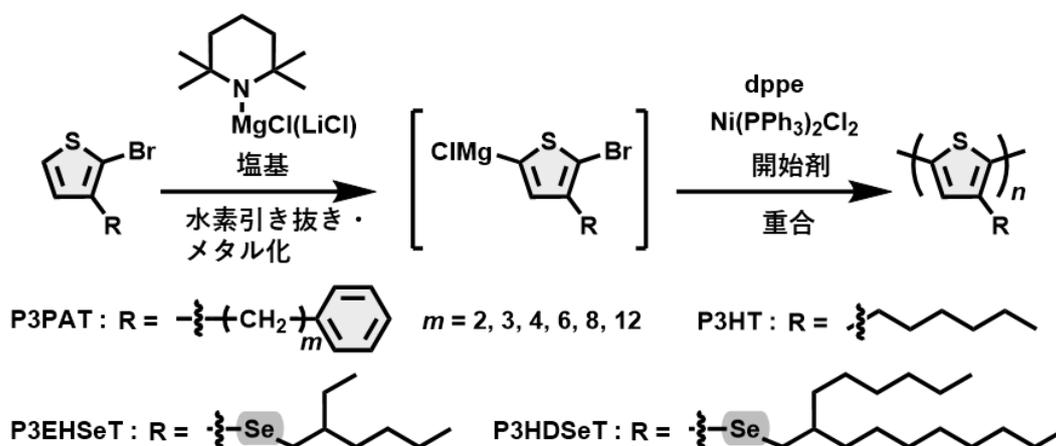


図 1. ポリマーの合成

側鎖長の短い P3PAT ($m \leq 3$) は、重合中に凝集して一部析出し、重合溶液が不均一になったことで高い分子量分布 ($M_w/M_n > 2$) 値が得られた。一方、側鎖長を延長 ($m \geq 4$) すると、溶解性が改善され、比較的狭い M_w/M_n 値 ($M_w/M_n < 1.5$) を保持しながら、数平均分子量 (M_n) 値が最大 10 万を超える高分子量体を得ることに成功した (表 1)。¹H NMR の結果より、すべてのポリマーで頭尾結合様式の割合 (Regioregularity, R.R.) が 96% を超えており、本重合系により、構造の明確な P3PAT が得られたことが明らかとなった。

表 1. P3PAT の合成結果

Polymer	m	M_n (SEC) ^a	M_w/M_n (SEC) ^a	R.R. (%) ^c	Yield (%) ^d
P3PET	2	26,700 ^b	2.02 ^b	97	24
P3PPT-low M_n	3	23,100 ^b	2.49 ^b	96	74
P3PPT-high M_n	3	42,300 ^b	2.55 ^b	97	74
P3PBT	4	43,700	1.46	98	68
P3PHT	6	55,000	1.27	99	84
P3POT-low M_n	8	30,900	1.23	98	78
P3POT-high M_n	8	76,200	1.20	99	95
P3PDT-low M_n	12	20,700	1.11	97	60
P3PDT-high M_n	12	100,700	1.45	99	77
P3HT^e	-	16,000	1.14	98	75

^a ポリスチレン標準物質を用いた検量線に基づき、THF 中 40°C で SEC 法により測定した。^b ポリスチレン標準物質を用いた検量線に基づき、クロロホルム中 40°C で SEC 法により測定した。^c R.R. 値は ¹H NMR により算出した。^d 収率は重量測定により算出した。^e ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (比較ポリマー) の略。

次に、同様の手法を用いて新規 P3ASeT の合成を行った。原子半径の大きい Se 同士の強い相互作用のためか、P3ASeT の溶解性は低く、均一な重合系を実現して収率を向上するためには長い分岐側鎖の 2-ヘキシルデシル鎖を要した。表 2 に結果をまとめた。SEC 測定より、 M_n 値は 13,000-17,000、 M_w/M_n 値は 1.31-1.74 と求めた。また、 ^1H NMR 測定より、93%以上の高い R. R. 値を示した。

表 2. P3ASeT の合成結果

Polymer	M_n (SEC) ^a	M_w/M_n (SEC) ^a	R.R. (%) ^b	Yield (%) ^c
P3EHSeT	13,000	1.31	96	8.1
P3HDSSeT	15,000	1.76	93	34
P3HDSSeT	17,000	1.74	95	29

^a ポリスチレン標準物質を用いた検量線に基づき、THF 中 40°C で SEC 法により測定した。^b R. R. 値は ^1H NMR により算出した。^c 収率は重量測定により算出した。

以上より、Knochel-Hauser 塩基を用いた KCTP 法が、フェニル基や Se 原子を側鎖に導入した新規 PT の系統的合成に有効であることを確認した。

3. SWCNT との複合化と TE 特性の評価

図 2 に示す通り、4.5 mg のポリマーを 3 mL のクロロベンゼンに溶解し、100 °C で 24 時間加熱することにより、均一な P3PAT 溶液を調整した。次いで、P3PAT と同量の SWCNT (4.5 mg) を P3PAT 溶液に添加し、P3PAT/SWCNT (3 mg/mL) 混合溶液を調製した。溶液中に CNT を均一に分散させるため、ボールミルを用いて 15 分間攪拌し、これを各種測定に使用した。側鎖長の短い P3PAT ($m \leq 3$) は溶解性が低く、混合溶液の濃度を 0.75 mg/mL とした。調製した混合溶液は、ガラス基板上 (15×15 mm²) に 1500 rpm で 30 秒間スピコートした。その後、グローブボックス内、窒素雰囲気下、190 °C で 20 分間アニーリングを行うことで、TE 特性測定用の P3PAT/SWCNT 複合薄膜を得た。

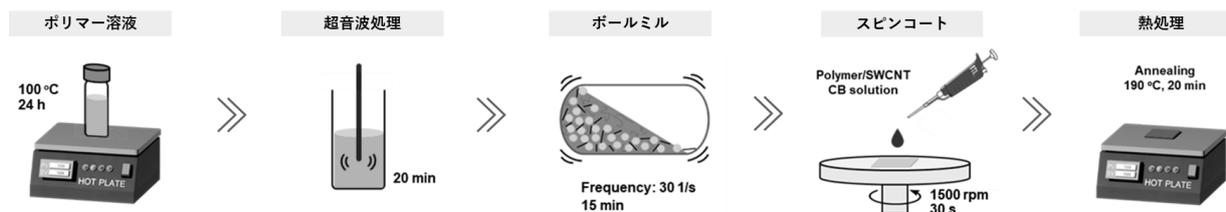


図 2. P3PAT/SWCNT 複合膜の調製

まず、P3PAT 溶液及び P3PAT/SWCNT 混合溶液を用いて光学特性の評価を行った。UV-vis スペクトル測定 (図 3) の結果、側鎖長の最も短い P3PET ($m=2$) 以外のすべてのポリマーにおいて、SWCNT 複合化後に吸収ピークのレッドシフトが確認された。これは、P3PAT が SWCNT と π - π 相互作用することで、有効共役長が延び、バンドギャップが小さくなったためと考察される。

続いて P3PAT 溶液及び P3PAT/SWCNT 混合溶液を用いて PL 測定 (図 4) を行った。その結果、P3PET 以外のすべての P3PAT において、SWCNT 複合化により 99% を超える高い消光効率が得られた。光励起された P3PAT (P3PET を除く) から SWCNT へエネルギー移動が効率よく起こっていることから、UV の結果と同様に P3PAT と CNT 間で強い相互作用を形成していることが支持さ

れた。P3PETは最も側鎖基が短く、それ自身の凝集力が強すぎるためCNTとの相互作用が相対的に弱まり、消光効率が低下したと推察される。

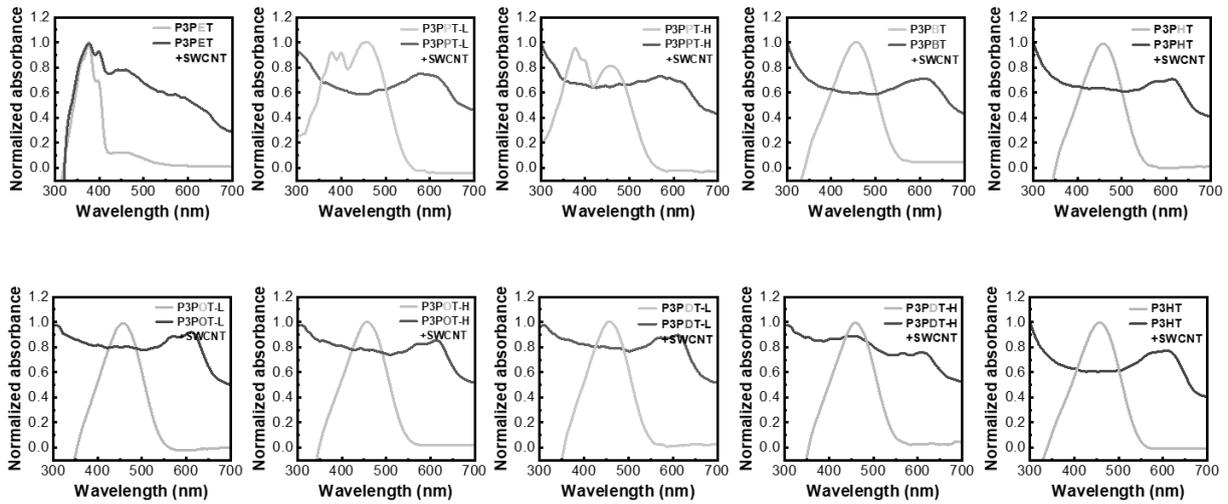


図 3. P3PAT 及び P3PAT/SWCNT 混合溶液の UV-vis スペクトル

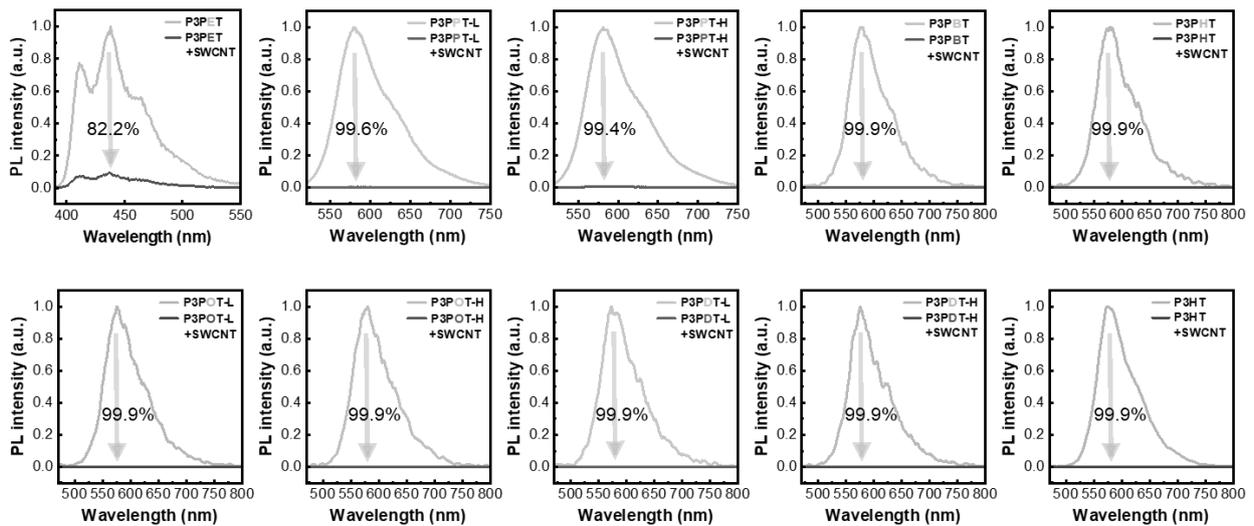


図 4. P3PAT 及び P3PAT/SWCNT 混合溶液の PL スペクトル

最後に、ZEM-3 測定²⁾を行うことで、P3PAT/SWCNT 複合膜の σ 値、 S 値、及び PF 値を算出した。すべての P3PAT で側鎖に芳香環を持たないポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) よりも優れた結果 (最大約 2.5 倍の PF 値達成) が得られた。さらに、側鎖長の延長により PF 値が増大する傾向が認められ、最も短いブチル側鎖 ($m=4$) と最も長いドデシル側鎖 ($m=12$) の P3PAT を使用した場合、約 1.5 倍の差が得られた (図 5)。側鎖が長くなると非共役ユニットが占める割合が増加し、界面におけるエネルギー障壁が大きくなることで σ 値の僅かに低下した。しかしながら、 S 値の低下の原因となる低エネルギーキャリアが分散され⁴⁾、側鎖長の延長により S 値が増大した。 σ 値の減少を S 値の増大が上回ったこと、さらに後者は PF 値算出時に二乗で効くことから、最終的に PF 値が増大したと考えられる。AFM 及び TEM によるモルフォロジ

一観察の結果から、側鎖長が延長される、または分子量が低くなると、CNTのバンドル径が小さくなることが明らかになっている。従って、エネルギー障壁が高くなっても、CNTのバンドル径が小さくなり、より均一に分散されることでバンドル間の接点が増え、キャリア輸送パスが増加し、バンドル間を移動するキャリアの数が増えたことで σ 値の低下が抑制されたと推定している(図6)。

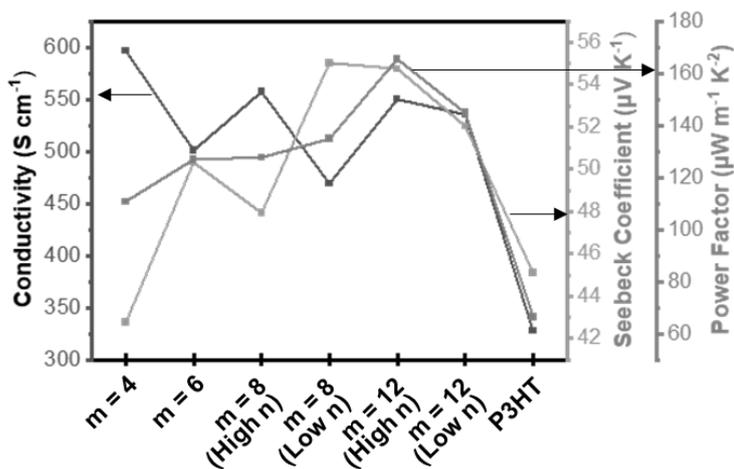


図5. P3PAT/SWCNT 複合材料の TE 特性評価結果



図6. P3PAT/SWCNT 複合薄膜のモルフォロジーのイメージ図

4. まとめ

Knochel-Hauser 塩基を用いた KCTP 法により側鎖末端にフェニル基または Se 原子を有する新規 PT 誘導体 (P3PAT, P3AseT) の精密合成に成功した。P3PAT において、側鎖の延長により分散性の向上とそれに伴う電荷輸送パスの増加により σ 値の低下が抑制され、 S 値の増大効果が上回ったことで PF 値が増加した。また、今回測定したすべての P3PAT/SWCNT 複合膜において P3HT/SWCNT 複合膜よりも優れた熱電特性を示し、最大約 2.5 倍高い PF 値が得られた。これは側鎖末端へのフェニル基の導入がポリマー/SWCNT 間の相互作用を促進し、SWCNT がより効果的に分散されたためと考えられる。以上より、本アプローチは、有機 TE 材料の特性を向上させる有用な手法であることが明らかとなった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。また、ポリマー合成にご協力いただいた山形大学藤田龍馬氏、理化学研究所（元山形大学）稲垣伸博士、及び台湾・国立中央大学 Ming-Chou Chen 教授に御礼申し上げます。さらに、熱電変換素子の作製・評価にご協力をいただいた山形大学松田萌実氏及び台湾・国立台湾大学 Cheng-Liang Liu 教授に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Hao, L.; Kang, J.; Shi, J.; Xu, J.; Cao, J.; Wang, L.; Liu, Y.; Pan, C. *Compos. Sci. Technol.* **2020**, *199*, 108359.
- 2) Lin, P.-S.; Inagaki, S.; Liu, J.-H.; Chen, M.-C.; Higashihara, T.; Liu, C.-L. *Chem. Eng. J.* **2023**, *458*, 141366.
- 3) Tamba, S.; Tanaka, S.; Okubo, Y.; Meguro, H.; Okamoto, S.; Mori, A. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 398.
- 4) Li, J.; Huckleby, A. B.; Zhang, M. *J. Materiomics* **2022**, *8*, 204-220.