

環境発電技術に向けたプリンタブル熱電変換材料の開発

大阪工業大学 工学部 応用化学科

村田 理尚

1. はじめに

フレキシブル熱電変換デバイスは未利用の排熱を電気に変換する環境発電技術として注目を集めている。この技術はワイヤレスセンサー用電源としての IoT 社会への展開やウェアラブルデバイスへの応用などが期待されている（図 1）。熱電変換材料の性能は、ゼーベック係数 (S)、電気伝導率 (σ)、絶対温度 (T)、熱伝導率 (κ) を組み合わせた無次元性能指数 ZT 値 ($ZT = S^2 \sigma T / \kappa$) で評価される。一般に有機系材料の熱伝導率 κ が小さいという利点は大きな魅力となる。 ZT 値向上に寄与することは言うまでもなく、物質に温度ギャップをつけやすくもなり、熱電膜の厚みを小さくできることが期待できる。

熱電変換性能のもう一つの指標としてはパワーファクター (PF) がある。基板上に塗布された膜では、一般に固体物性の異方性が大きく、 ZT 値を評価するには、同一の方向に対して物性測定を行う必要がある。しかし、有機系材料の塗布膜の物性を同一方向に揃えて測定することは容易ではない。そのためパワーファクター ($PF = S^2 \sigma$) と呼ばれる指標も便利であり、よく利用されている。

熱電変換デバイスは p 型および n 型半導体材料から構成されている（図 1）。熱電変換デバイスの高性能化には、p 型および n 型半導体材料の性能が同程度に高いことが望ましい。PEDOT:PSS は代表的な p 型有機熱電材料として広く研究されており、塗布プロセスやドーピングの最適化によって高性能化が実現されてきた^{1,2)}。一方、n 型有機熱電材料は n 型ドーピングによって大気不安定になる場合が多く、電気伝導率も低いことがほとんどである。近年、電気伝導性に極めて優れた π 共役ポリマーが報告されているが³⁾、n 型材料は p 型材料と比較すると大気安定性や熱電性能に未だに大きな課題がある。

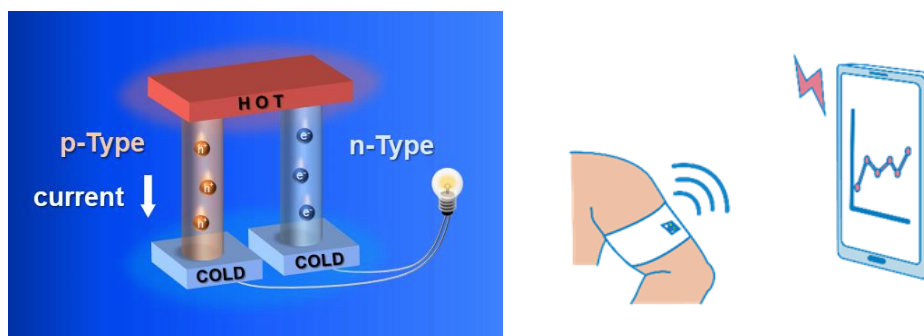


図 1. フレキシブル熱電変換デバイスの概念図と想定される用途の例

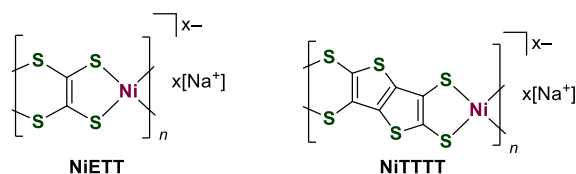


図 2. NiETT と NiTTTT の構造

塗布膜を作製できる n 型導電性材料の開発は、近年では π 共役ポリマー材料に関する報告が中心になっている。しかしながら、キャリア（電子）の発生は n 型ドーパントを用いる手法にほとんどが依存しており、大気不安定な材料が多く、不活性ガス雰囲気下で測定されている。ごく最近、先の述べた通り、共役ポリマーに関して電気伝導率が約 $2,000 \text{ S cm}^{-1}$ という特異な n 型塗布膜が報告され注目されている³⁾。しかし、大気安定性や熱電特性は十分に改善されたとは言えない。分散液の貯蔵安定性にも課題がある。

π 共役系は金属原子の d 軌道を介して拡張することもできる。このアプローチにおいて、熱電変換材料の分野でもっとも関心を集めてきたのが、 π 共役ジチオレン型の金属錯体である^{4,5)}。 π 共役ユニットであるエテンテトラチオラート (ETT) 配位子が中心金属であるニッケルなどの d 軌道を介して連結された構造をもつ (図 2)。n 型熱電特性を示す材料の中で、 π 共役ジチオレン型錯体は大気安定で高い導電性を示すことが知られている。

筆者らの研究グループでは、チエノチオフエン骨格を導入したニッケル錯体 NiTTTT が大気安定で高い電気伝導性を発現することを実証した (図 2)。本研究では、チオフエン含有ニッケル錯体に関して、成膜法の最適化および膜物性・構造相関の解明を行い、プリンタブル n 型熱電材料を開発する検討を行った。NiTTTT は凝集力が強く、PVDF との混合膜にした場合についてのみ熱電物性の評価が可能であったが、本研究で開発したビチオフエン含有ニッケル錯体 NiBTtT は、溶液プロセスを用いた NiBTtT 単体の製膜が可能となり、とくに成膜性が顕著に向上した。

2. 実験

まず NiBTtT を新規に合成した。ジブロモチオフエンのホモカップリングによりテトラブロモビチオフエン **1** を合成し、次に小杉-右田-Stille クロスカップリングを用いる手法により、モノマー前駆体 **2** を合成した⁶⁾。続いて、モノマー前駆体と酢酸ニッケル(II) を反応させ、NiBTtT と考えられる黒色懸濁液を得た (図 3)。この懸濁液をメタノール、水、ジメチルスルホキシド (DMSO) を用いて遠心分離により洗浄した。同様の手法により、NiBTtT の DMSO, DMF, EG 分散液をそれぞれ作製した。これらの分散液をガラス基板上にドロップキャストし、大気下、70 °C から 80 °C でそれぞれ 1 時間加熱することにより溶媒をゆっくり除去した後、生じた膜を 160 °C で 1 時間アニールすることにより、NiBTtT の黒色塗布膜を作製した。

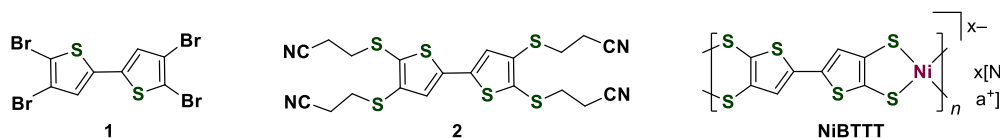


図 3. NiBTBT と合成中間体の構造

3. 結果と考察

上述の通り NiTTT は凝集力が強いいため、塗布プロセスとしては PVDF との混合膜にする必要があった。一方、ビチオフエン骨格を含有する NiBTBT では、添加剤フリーにて塗布膜を作製できることがわかった。NiBTBT 膜は、添加剤 (PVDF) を含む塗布膜 NiBTBT/PVDF と比較して電気伝導率が著しく高い結果となった。塗布における分散液媒体の選択も重要であり、とくに DMSO 分散液から作製した NiBTBT 膜が高い値 ($\sigma = 99 \text{ S/cm}$) を示すことがわかった (Table 1, Entry 2)。

分散液の媒体が NiBTBT の膜中でのパッキング構造に及ぼす効果を明らかにするため、微小角入射広角 X 線回折 (GIWAXD) 測定を行った。その結果、NiBTBT は主として face-on 配向を示した。この配向は、標準材料 NiETT 膜と類似していることから、用いる媒体によるパッキング構造への影響は小さいことがわかった (図 4)。 π 共役配位に非縮環構造であるビチオフエン骨格を導入したことにより、ゼーベック係数が改善する効果が見られ、結果として良好なパワーファクターを得ることができた。

Table 1. NiBTBT の成膜条件の最適化と熱電特性

Entry	Solvent	σ (S/cm)	S ($\mu\text{V/K}$)	PF ($\mu\text{W/mK}^2$)
1	DMSO/PVDF	5	-62	2
2	DMSO	99	-57	32
3	EG	24	-69	12
4	DMF	46	-50	11

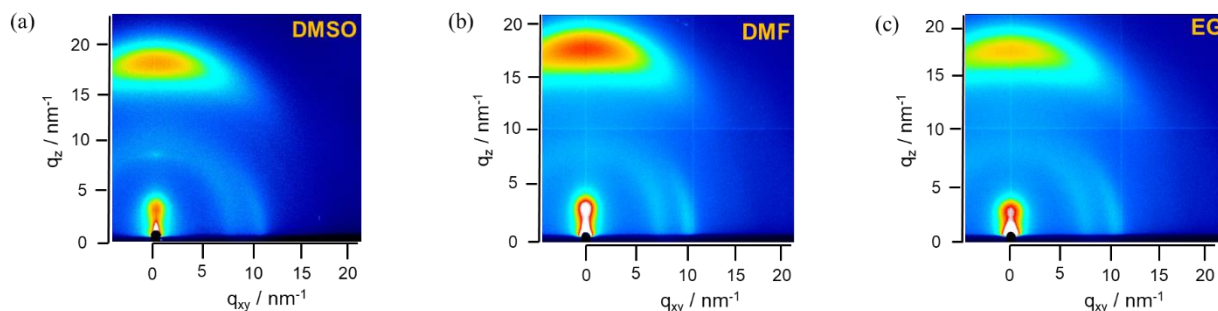


図 4. 各種分散液から調整した NiBTBT 塗布膜の斜入射広角 X 線回折 (GIWAXD) の結果。分散液の媒体: (a) DMSO, (b) DMF (c) EG

次に NiBTTC の塗布膜について電気伝導率の温度依存性を評価した。その結果、温度上昇にともなって電気伝導率が上昇する傾向が確認でき、NiTTTC/PVDF 膜と同様に半導体としての性質を示すことが明らかとなった（図 5）。

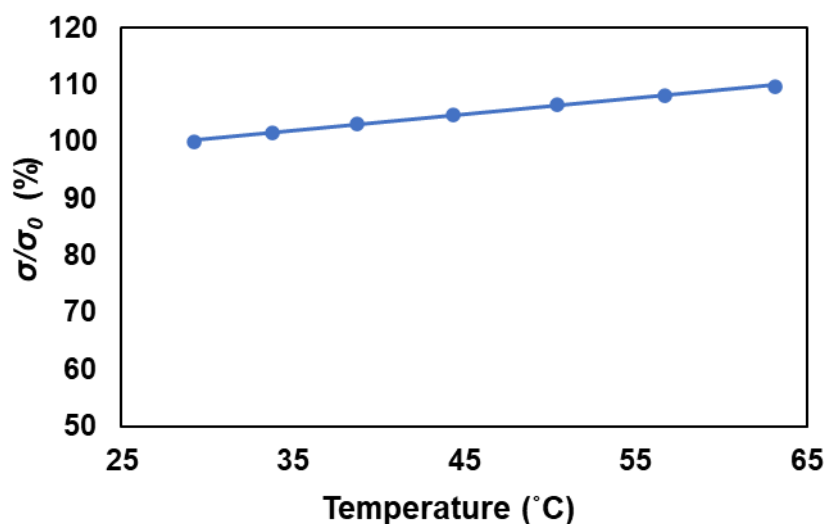


図 5. NiBTTC 膜の電気伝導率の温度依存性

4. まとめ

本研究では、 π 共役配位子と熱電変換特性の相関を明らかにするために非縮環型のピチオフエン構造を π 共役配位子に含むニッケル錯体 NiBTTC を新たに合成した。NiBTTC は製膜プロセスにおいて別の高分子材料などの添加を必要とせず、優れた製膜性を示し、単体での n 型半導体特性を解明することが可能であった。多くの n 型有機材料とは異なり、大気安定性に優れているのも大きな特徴である。さらに、予備的なデータではあるが、NiBTTC の DMSO 分散液は、従来のニッケル錯体の分散液と比較して、分散状態がやや安定化している。本研究により、フレキシブル熱電素子の実用化に向けて、新しい n 型熱電素材の開発につながる新規な知見を得ることができた。

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。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) G-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, K. P. Pipe, *Nat. Mater.*, **2013**, *12*, 719.
- 2) B. D. Naab, S. Guo, S. Olthof, E. G. B. Evans, P. Wei, G. L. Millhauser, A. Kahn, S. Barlow, S. R. Marder, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 15018.
- 3) H. Tang, Y. Liang, C. Liu, Z. Hu, Y. Deng, H. Guo, Z. Yu, A. Song, H. Zhao, D. Zhao, Y. Zhang, X. Guo, J. Pei, Y. Ma, Y. Cao, F. Huang, *Nature* **2022**, *611*, 271.
- 4) J. R. Reynolds, C. P. Lillya, J. C. Chien, *Macromolecules*, **1987**, *20*, 1184.
- 5) Y. Sun, P. Sheng, C. Di, F. Jiao, W. Xu, D. Qiu, D. Zhu, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 932.
- 6) M. Murata, S. Kaji, H. Nishimura, A. Wakamiya, Y. Murata, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 3228.
- 7) K. Ueda, R. Fukuzaki, T. Ito, N. Toyama, M. Muraoka, T. Terao, K. Manabe, T. Hirai, C.-J. Wu, S.-C. Chuang, S. Kawano, M. Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 18744.