

公益財団法人パナック財団 成果報告書

完

2025年 6月 10日

公益財団法人パナック財団
代表理事 伊藤 義治 殿

パナック財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 広島大学

氏 名 今榮 一郎



【提出書類】

(1) 成果報告書(本紙)

添付書類: 研究状況を示す論文や写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書や請求書等

(※原本が望ましいですが、やむを得ない場合には写しでも認めます。)

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。

(1) 研究題目

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

水溶性導電性高分子の開発と熱電変換材料への応用

(2) 本研究の期間

(西暦) 2024年 4月 ~ 2025年 3月

(3) 本研究の成果と今後の課題

本研究の目的は、環境負荷の低い水を溶媒とする高導電性高分子を開発し、それを熱電変換システムに応用することである。

熱電変換システムとは、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換できるシステムのことであり、以前は宇宙探査機(ボイジャー号など)などに利用されてきた。しかし、最近では利用されずに捨てられている熱(未利用熱)を電力として回収できるシステムとして、SDGs の観点から非常に高い関心を集めている。

有機化合物でありながら、電気を流すことができる導電性高分子が、熱電変換材料として機能することが発見されている。しかし、これまで開発されてきた導電性高分子は主に有機溶媒にしか溶解しないものが多いため、モジュール化において大量の有機溶媒を使用する必要があり、これが環境負荷の高い工業プロセスを引き起こしている。水に分散できる導電性高分子として、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリ(スチレンスルホン酸) (PEDOT:PSS) が唯一存在する。この高分子では PEDOT のドーパントとして高分子アニオンである PSS が導入され、このポリマーのイオン性部位の存在により水への親和性が高くなっている。しかし、PSS が大量に存在することで電気伝導性を低下させる要因にもなっている。そこで本研究では PSS を使用せずとも水への親和性を有する PEDOT 誘導体を開発し、環境負荷の低減と同時に性能改善も目指した。

1) スルホ基を導入したエチレンジオキシチオフェン (S-EDOT) の合成

図 1 に示す経路で 3,4-エチレンジオキシチオフェン (EDOT) の側鎖にスルホ基を導入する。EDOT 部位とスルホ基の間に導入されるメチレン (CH_2) ユニットの数(図 1 の n)や分岐構造の有無を制御した複数のモノマーを合成した。本来、この構造を有する化合物を合成するためには 3,4-ジメトキシチオフェン (DMeOT) を出発原料に用いるが、反応経路が多くモノマー合成に多くの時間と労力を要する。そこで、本研究では、貴財団からの助成期間を考慮し、出発原料に 2,3-ジヒドロチエノ[3,4-*b*][1,4]ジオキシン-2-イル)メタノール (EDOT- CH_2OH) を購入し、化合物合成の効率化を図った。

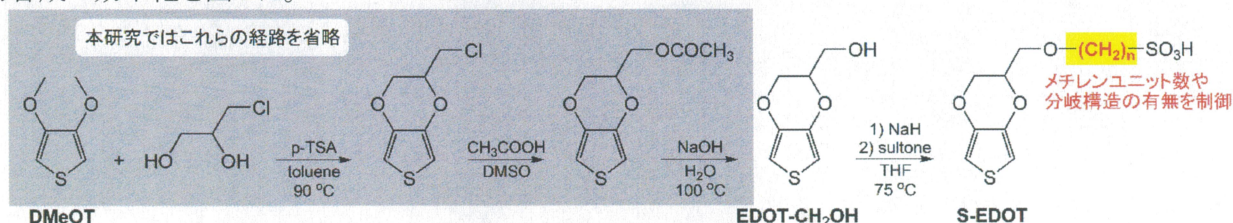


図1: S-EDOT の合成経路

具体的な合成手順を以下に示す。水素化ナトリウム (0.50 g, 20.8 mmol) を二口フラスコに加え、テトラヒドロフラン (80 mL) に溶解した EDOT- CH_2OH (1.75 g, 10.1 mmol) を滴下し、75°Cで1時間還流した。この溶液に、テトラヒドロフラン (20 mL) に溶解した 2,4-ブタンスルトン (1.52 g, 11.2 mmol) を滴下し、75°Cで2時間還流した。エタノールに反応溶液を滴下することで反応を停止した後、溶媒を減圧留去し、60°Cで真空加熱乾燥し、目的物である S-EDOT を得た(収量:1.12 g, 収率:58 %)。

2) S-EDOT の重合

計画1) で合成したモノマーを用いた化学酸化重合により、目的とする側鎖にスルホ基を含む PEDOT (S-PEDOT) を合成した(図2の左側、 $x = 1, y = 0$)。また、スルホ基を含まないユニット (EDOT) との共重合を行うことで、スルホ基の導入率を制御した共重合体の合成も検討した(図2の左側、 $0 < x, y < 1$)。

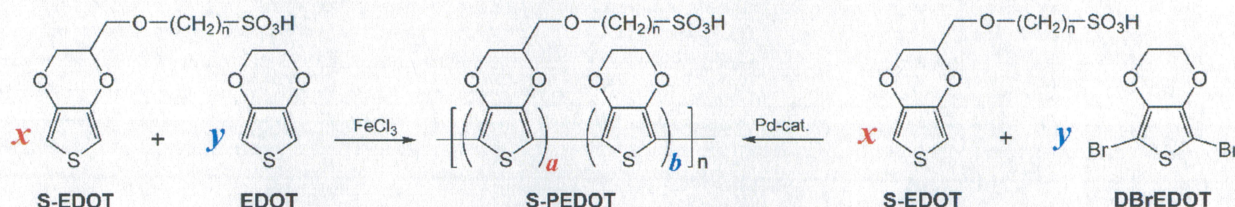


図2: S-PEDOT の合成(左: 化学酸化重合、右: 重縮合)

具体的な合成手順は以下のとおりである。S-EDOT (0.25 g, 0.81 mmol) を H₂O (5 mL) に溶解し、FeCl₃ (0.08 g, 0.49 mmol) を加えた。この溶液に、Na₂S₂O₈ (0.39 g, 1.62 mmol) を H₂O (5 mL) に溶解させたものを滴下した。窒素雰囲気下で20℃、3時間攪拌させることで化学酸化重合を行った。その後、得られた溶液にカチオン交換樹脂およびアニオン交換樹脂を加えることで、ポリマーの精製を行った。

一方、同様の重合方法で S-EDOT と EDOT との共重合を試みたが、生成物が水にも有機溶媒にも溶解しなくなってしまった。これは、S-EDOT が親水性、EDOT が疎水性であるため、これらから構成されるポリマーが、親水系溶媒、疎水系溶媒のいずれにも溶解できなくなったためであると考えられる。そのため、図2の右側に示した重縮合についても生成ポリマーの溶解性が乏しいことが予想されたため、本研究計画での共重合体合成は検討できなかった。

得られたポリマー (S-PEDOT) の分子量をゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) により評価した。その結果、S-PEDOT の分子量は、数平均分子量 (M_n) が 106,400 g/mol、重量平均分子量 (M_w) が 252,500 g/mol であり、分子量分散 (M_w/M_n) が 2.37 となった。この分子量から重合度を計算すると、約 350 となることがわかり、PEDOT の重合度 (6 ~ 18 程度) と比較すると、大幅に増加していることが分かった。

これらの結果は、本研究計画の成果目標のうち、技術目標(水溶性 1wt%以上、分子量 1万以上)を達成した。

3) 熱電変換特性の調査

計画2) で合成した様々な S-PEDOT を化学的あるいは電気化学的に酸化(ドーピング)し(図3)、酸化状態の S-PEDOT の熱電変換特性(電気伝導度、ゼーベック係数)の測定を行うことを計画していた。

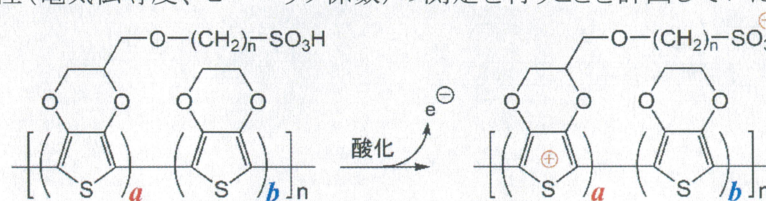


図3: S-PEDOT の酸化

S-PEDOT の吸収スペクトルを測定し、モノマー S-EDOT のものと比較した(図4)。モノマーでは 300 nm 付近に π - π^* 遷移に基づく吸収が観測されたのに対し、S-PEDOT では 790 nm 付近にポーラロン由来の吸収と 1200 nm 以上の領域にバイポーラロン由来の吸収が観測された。この結果は、生成ポリマーがすでにドーブ状態であることを示唆された。そこで本研究では、合成して得られたままの S-PEDOT の熱電変換特性を測定した。

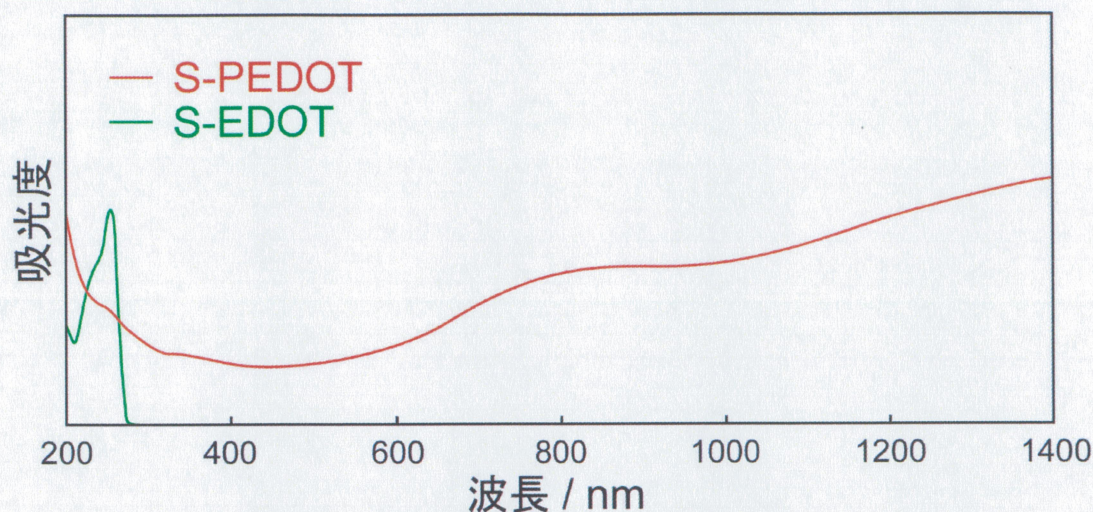


図 4: S-PEDOT と S-EDOT の吸収スペクトル

S-PEDOT 膜を4枚作製し、それらの電気伝導度 (σ) を直流4端子法(三菱化学、Loresta-GP)で測定した。また、ゼーベック係数については、自作の装置を用い、室温において温度差5°C以内の状態が発生した電位差をモニタし、温度差 (ΔT) と電位差 (ΔV) のグラフの傾き ($\Delta V = -S\Delta T$) からゼーベック係数 (S) を算出した。また、これらの値から電力因子 (PF) を算出した。その結果を図 5 にまとめる。

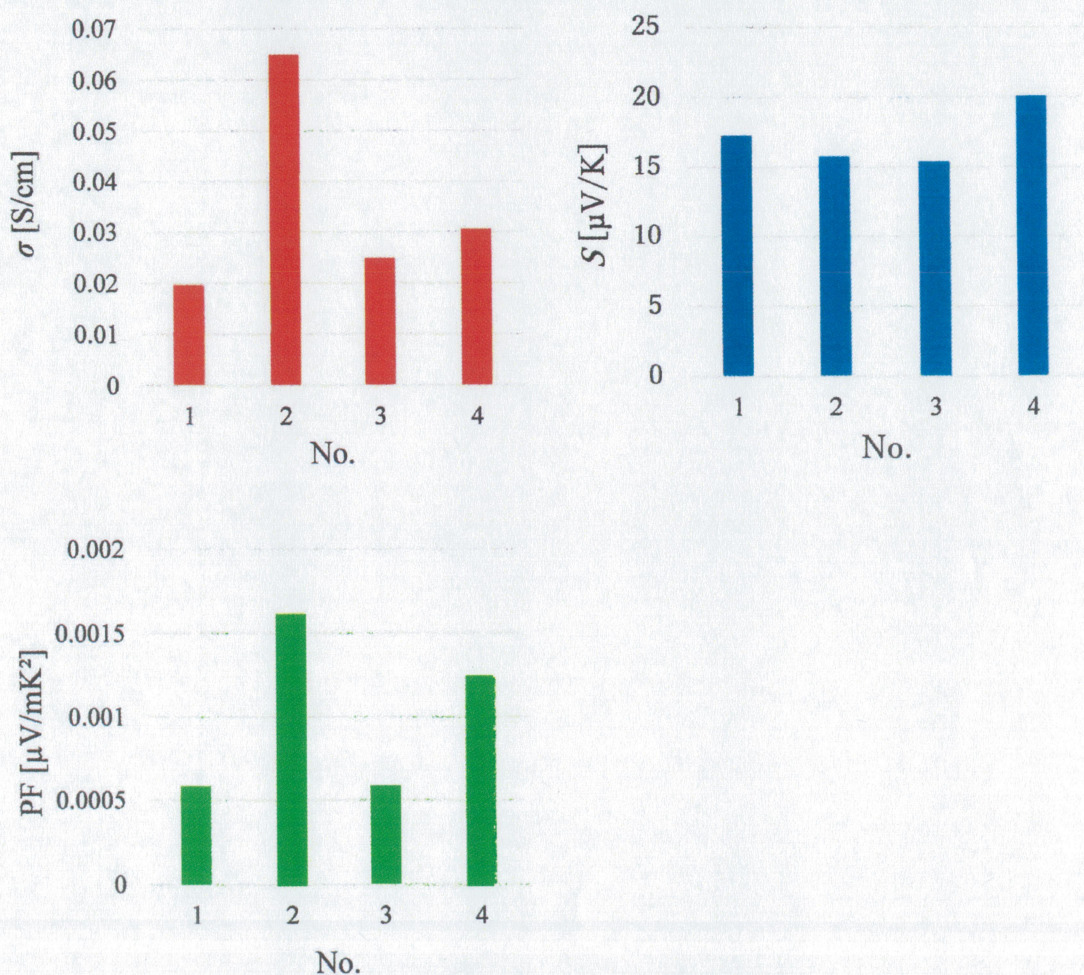


図 5: S-PEDOT 単独膜の熱電変換特性

S-PEDOT 単独膜は目標としていた自立膜を作製することが困難で、ガラス基板上にキャストした膜で熱電変換特性を調査したが、得られた膜が脆かったこともあり、熱電変換特性を測定している最中にも膜が破れるといったアクシデントに見舞われ、精度の高い測定が困難であった。

以前、申請者らは、PEDOT:PSS と単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の複合膜を作製すると、安定した自立膜が得られるとともに、SWCNT の高い電気伝導性が付与され、複合膜の熱電変換特性が飛躍的に改善されることを見出している。さらに興味深いことに、SWCNT 単独膜よりも複合膜のほうが高い電気伝導性を示し、単に PEDOT:PSS と SWCNT の平均的な電気伝導性を示すだけでないというユニークな結果を得ていた。

そこで、本研究で開発した S-PEDOT と SWCNT との複合体を作製することで、得られる複合膜の熱電変換特性がどのような性質を示すのか調査した(図6)。その結果、今回の系では PEDOT:PSS と SWCNT との複合体の結果と異なり、電気伝導度は SWCNT の重量比が増加するにつれて単調に増加するという結果となった。

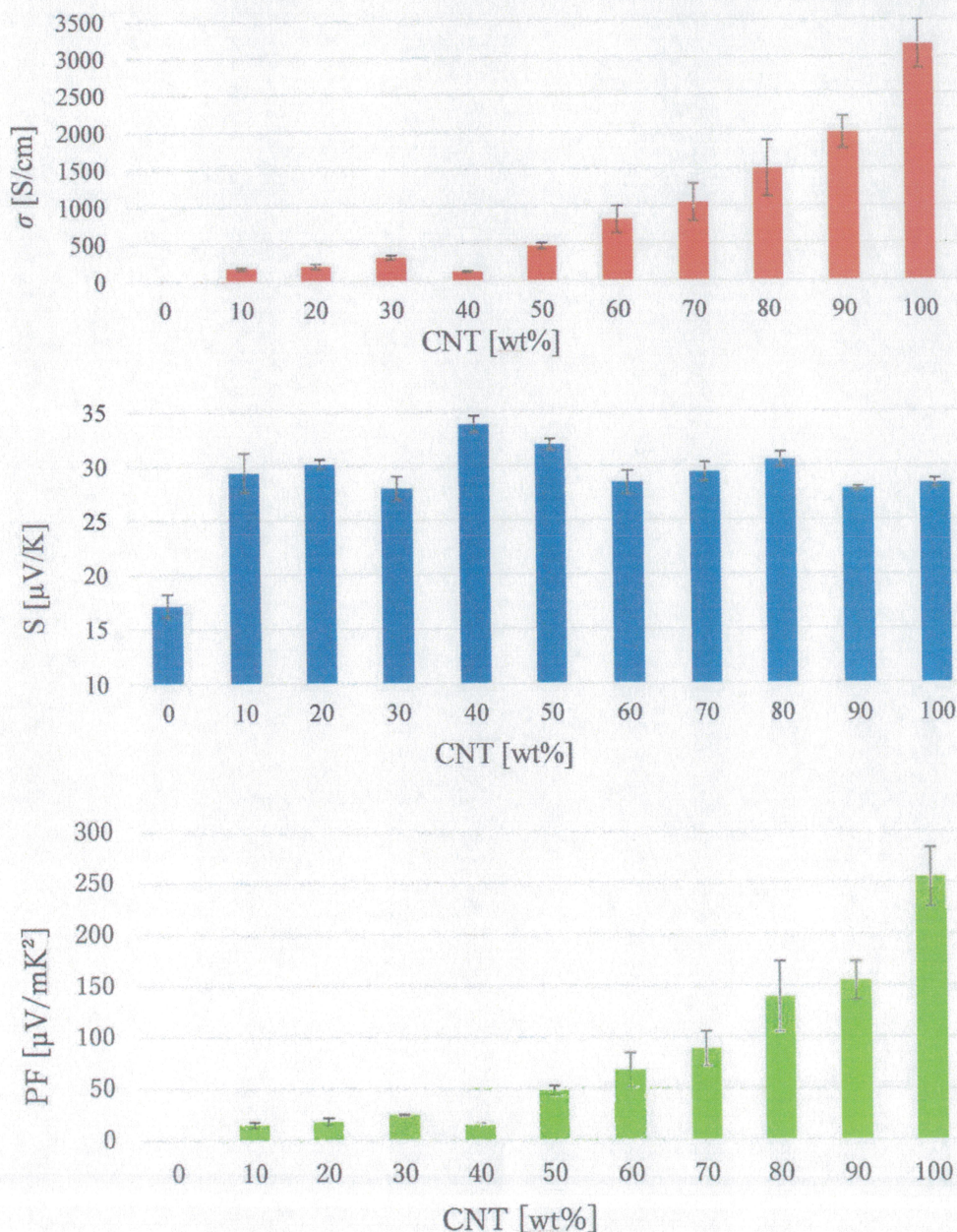


図 6: S-PEDOT/SECNT 複合膜の熱電変換特性

(4) 共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

なし。

(5) 本研究の成果の公表先

現時点ではまだありません。

[注]この報告書を当財団の WEB サイト等に掲載することがありますので、予めご了承ください。

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。