

樹状分子の空間対称性を活用した 熱電変換分子の創出

神戸大学 大学院工学研究科 応用化学専攻
教授 石田 謙司

2021年10月14日

次世代IoTに向けた微小エネルギー創出

<エネルギーハーベスト>

電波、振動、熱、光など、身の回りに存在する未利用エネルギーから小さな電力を得て電子回路を動かす技術。

電池交換や配線、メンテが不要なため、色々な無線センサネットワークアプリケーションが可能となる。

電子部品の消費電力が大幅に低減され、実用化の可能性が大きくなっている。

<無線センサノードの部品構成例>



<エネルギーハーベストの応用先>



<発電量と消費電力量>

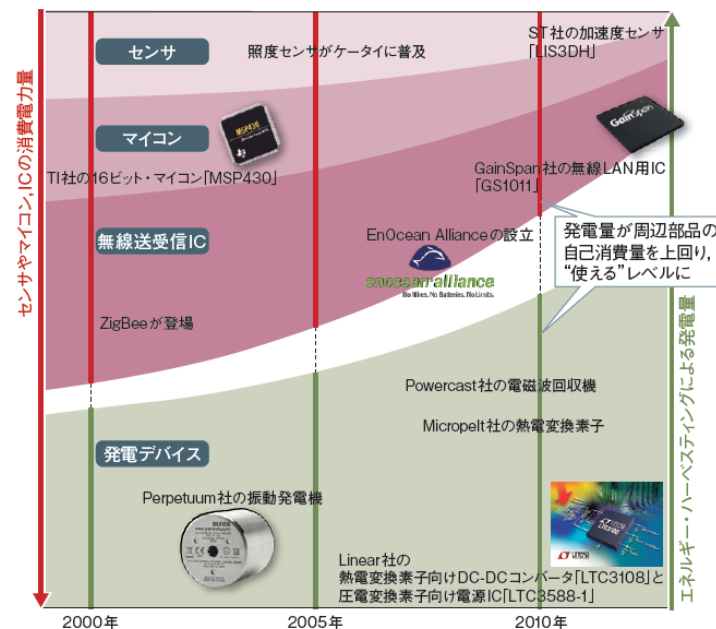


図3 発電量が自己消費量を上回った
 発電デバイスの性能が向上する一方で、周辺部品の低消費電力化が着実に進んだ。特に、最も電力を消費していた無線送受信ICの領域で、高い技術力を持つベンチャー企業が登場したことの意味は大きい。

様々なエネルギー源から得られる電力

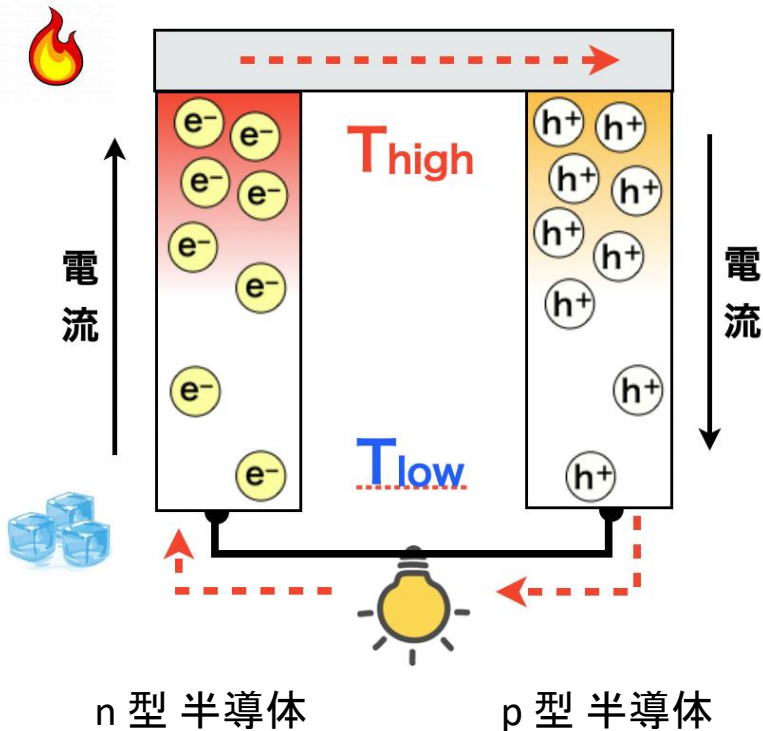
エネルギー源	特長	発電能力
光	屋外	100 mW/cm ²
	屋内	100 μW/cm ²
熱	人体	60 μW/cm ²
	インダストリアル	~1-10 mW/cm ²
振動	~Hz-人体	~4 μW/cm ³
	~kHz-機械	~800 μW/cm ³
RF	GSM 900 MHz	0.1 μW/cm ²
	WiFi	0.001 μW/cm ²


**熱電変換
ハーベスター**



熱電変換素子

- ・ 変換効率を高めるには、高S、高σ、低κを同時に満足する材料が必要
- ・ 発電量を最大化するには温度差を大きくする熱設計が必要



ゼーベック効果

$$V_{te} = -S \cdot \Delta T$$

パワーファクタ (出力電力に相当)

$$P = S^2 \sigma$$

性能指数 Z

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$$

S: ゼーベック係数
σ: 電気伝導度
κ: 熱伝導率

ゼーベック係数「S」は"2乗"で効いてくる
(→ 高いSを実現する材料の開発が必要)

従来技術（無機材料）との違い

高温排熱(火力発電等)用途では無機材料・技術が多く発明されている



近年の新しいアプリケーション(環境発電)に向けては、

- ・低コスト、軽量、柔軟、大面積、低資源制約な材料が必要
- ・中低温領域で効率的に発電するために低熱伝導率の材料が必要
($\sim 150^{\circ}\text{C}$)

	無機材料	有機材料
発電効率	◎	△
軽量性・柔軟性・大面積化	×	◎
安全性(無毒性)	△	○
埋蔵量	△ (レアメタル)	◎
低熱伝導率	△	◎

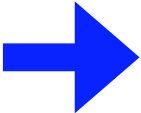
なぜこの発明に至ったのか？

有機材料を用いた熱電変換素子も多く研究開発されているが、

- ・ その殆どは、従来から知られる導電性高分子、有機半導体が中心であり、材料選択の視点は電気特性にある。
- ・ 高い熱電変換性能(ゼーベック係数)を発現しうる化学構造は判明しておらず「どのような分子を合成し、利用すれば良いのか？」という、分子設計の指針が未だ存在していない。

本研究では、

ポイント!!



熱電変換の基本式に立ち戻り、
高ゼーベック係数を実現するための理論を
化学構造に反映させることを目指した。

高ゼーベック化に向けた材料開発指針

Mottの式

$$S \propto \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \frac{1}{D(\varepsilon_F)} \left[\frac{dD(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F}$$

ゼーベック係数は、
 フェルミ準位近傍での電子の
 状態密度のエネルギー勾配に比例

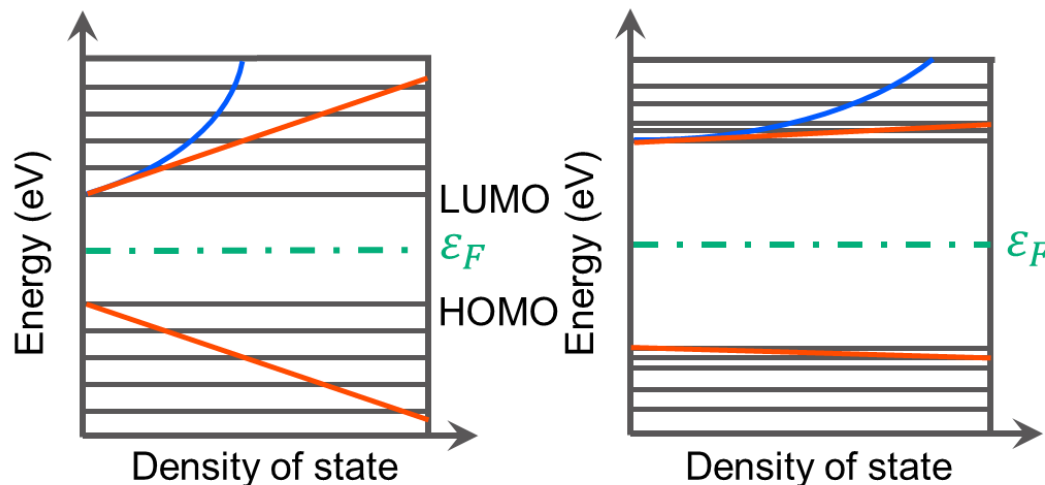
k_B : Boltzman定数 e : 電気素量 ε : エネルギー ε_F : フェルミ準位

$D(\varepsilon)$: 電子状態密度 (あるエネルギー区間 $d\varepsilon$ に含まれる 電子の状態数)

Mott, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **156**, 368 (1936)

=エネルギー準位の数

エネルギーバンド図
 &
 電子の状態密度関数
 &
 状態密度関数の勾配

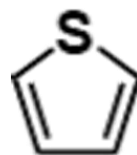


<電子状態密度が密な材料設計> + <フェルミ準位制御>

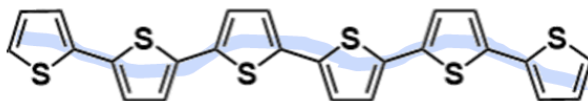
高ゼーベック化に向けた材料開発指針

- ◆ π 共役分子をデンドリマー(樹木状高分子)構造にする
⇒ 電子状態密度が密(DOS勾配が急峻) ⇒ 高ゼーベック係数

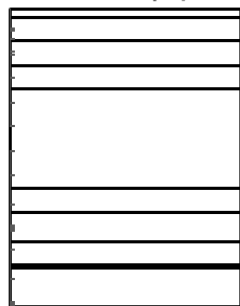
<例>チオフェン類の場合



直鎖状チオフェン

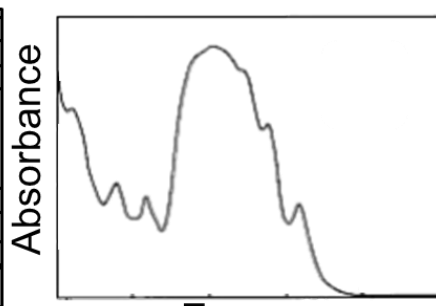


バンド図



B3LYP-6-31G(d)

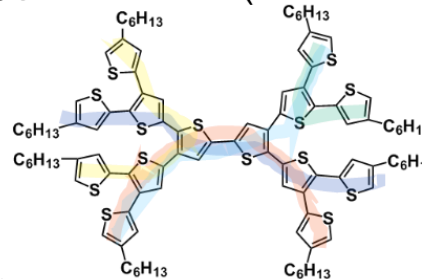
吸収スペクトル



Denis Fichou, Synth Met. 48, 167 (1992)

縮重性小

樹状チオフェン(デンドリマー)

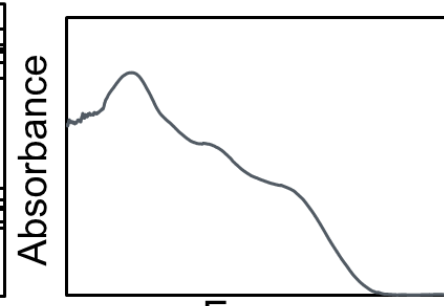


バンド図



B3LYP-6-31G(d)

吸収スペクトル



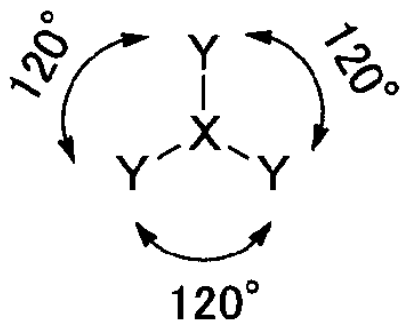
縮重性大

軌道縮退性を高める分子構造指針

(1) 中心に対して $(360/m)^\circ$ の回転で回転前の構造と重なり合う
回転対称性構造を有する dendrimer

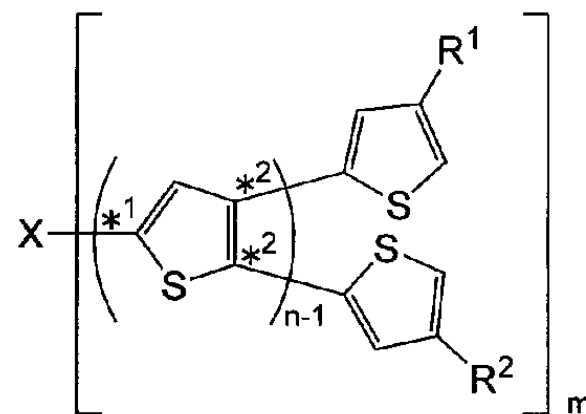
<例1>

3回対称性 dendrimer (X: コア、Y: デンドロン)



<例2>

m回対称性チオフエンドendrimer



(2) デンドロン"Y" が、チオフエン、ベンゼン、ピリミジン、キノリンからなる

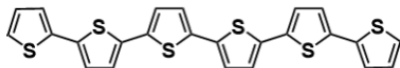
(3) コアXが、1,4-フェニル基、1,3,5-フェニル基、1,2,3,4,5,6-フェニル基、
シクロオクタテトラエニル基、シクロオクタデカノナエニル基

実施例：チオフェン dendリマー

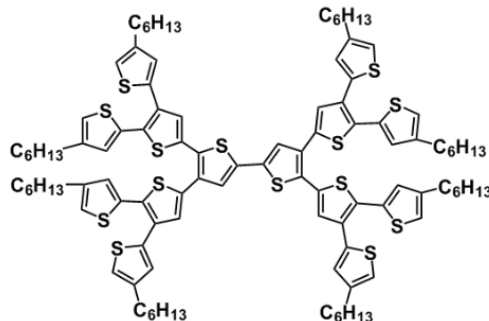
Ref) Mol. Syst. Des. Eng., 2020, 5, 809 (DOI: 10.1039/d0me00017e)

分子構造

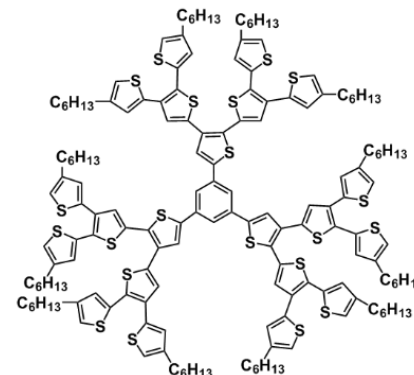
α -6T
(直鎖状チオフェン)



14T

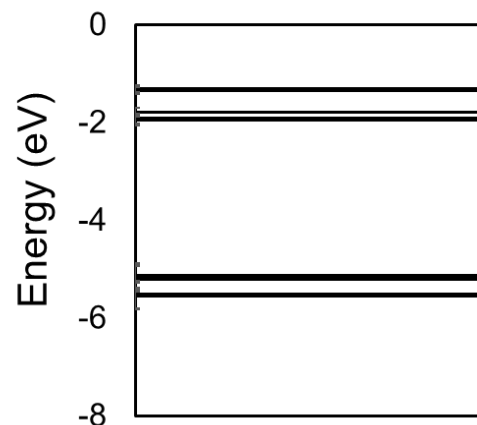
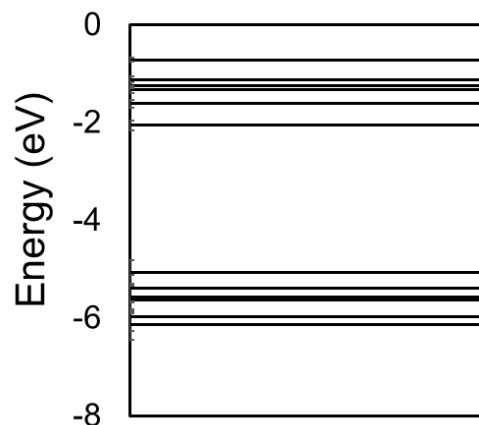
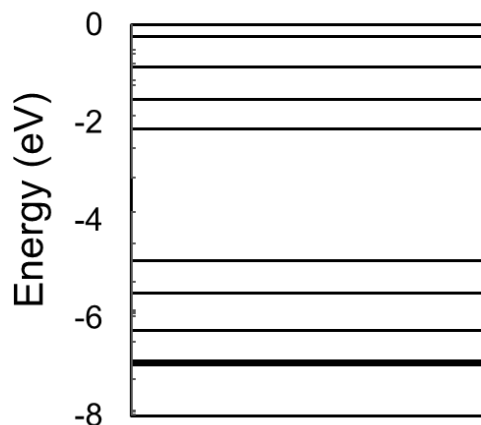


Ph-(7T)₃



分子対称性の増加

エネルギーバンド図

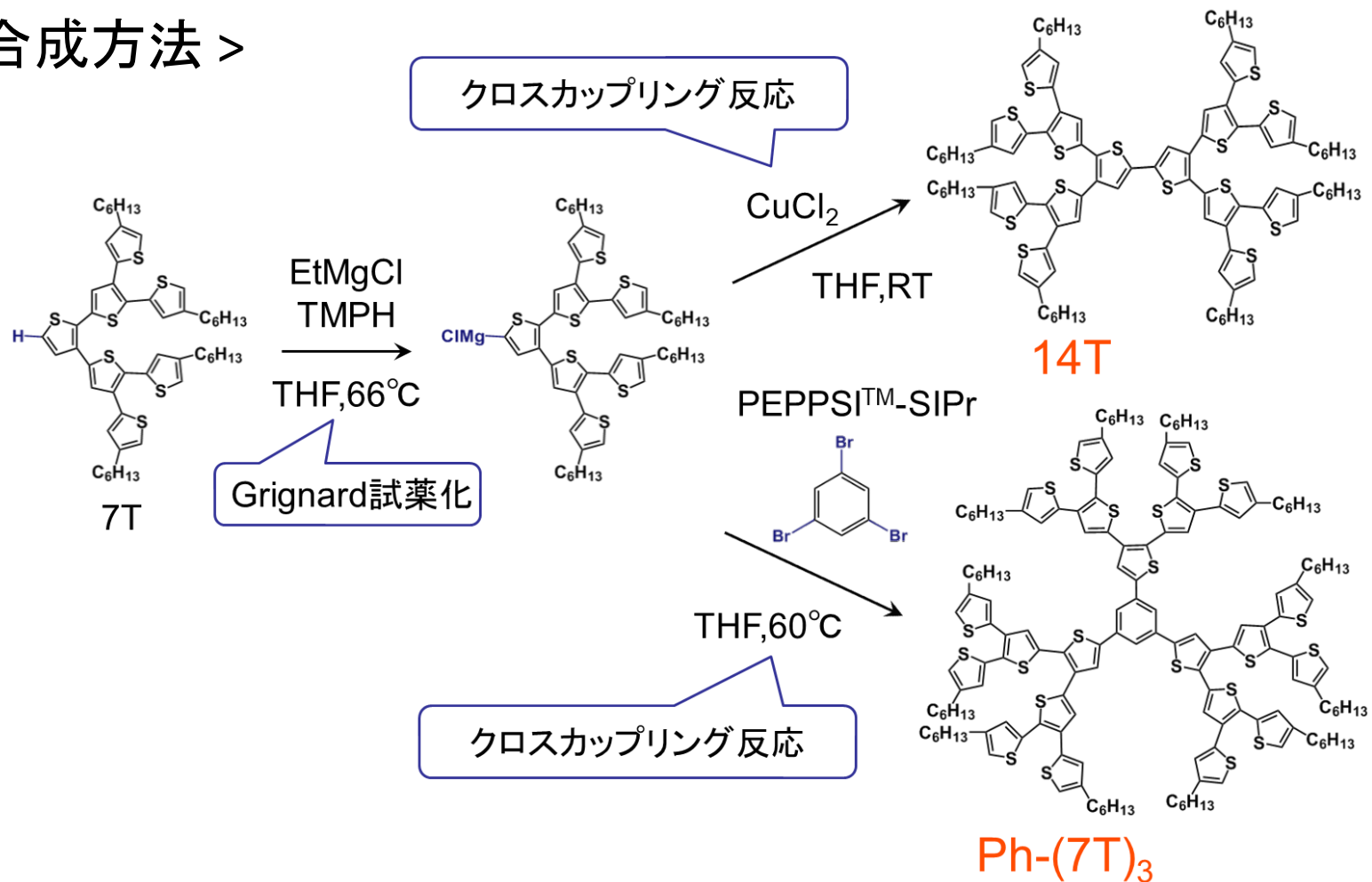


軌道縮重性の増加

実施例：チオフェン dendリマー

Ref) Mol. Syst. Des. Eng., 2020, 5, 809 (DOI : 10.1039/d0me00017e)

< 合成方法 >

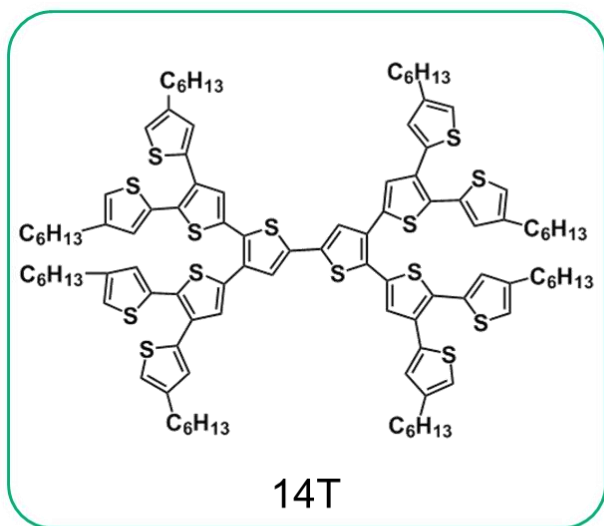


Tanaka, Chem. Eur. J. **19**, 1658 (2013)

実施例：チオフエンデンドリマー

Ref) Mol. Syst. Des. Eng., 2020, 5, 809 (DOI: 10.1039/d0me00017e)

<ドーピングと膜形成>



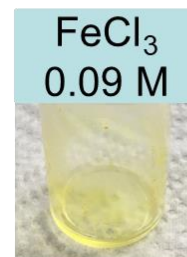
ドーピング方法

14Tおよび $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の
クロロホルム溶液を混合
チオフエン環: FeCl_3 =1:11~1:31



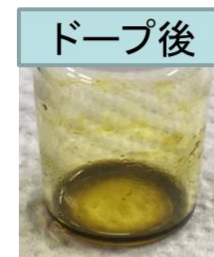
黄色

+



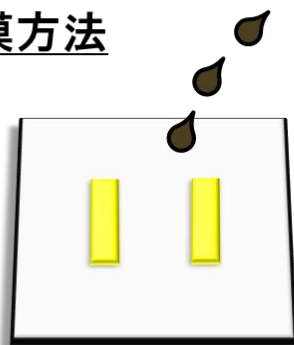
ドーパント
(酸化剤)

=



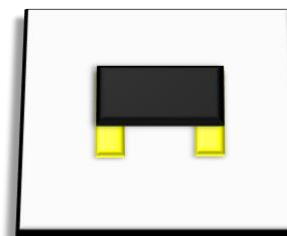
黒色

成膜方法

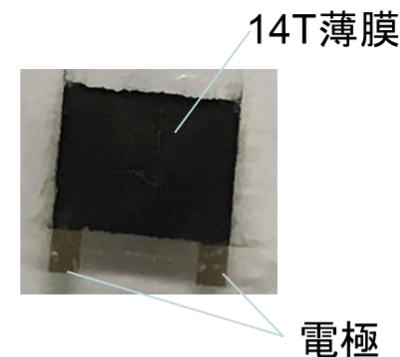


Cr/Au : 60 nm

キャスト
with
60 °Cアニール



膜厚: 0.41 ~ 0.72 μm
サイズ: 4mm \times 6mm

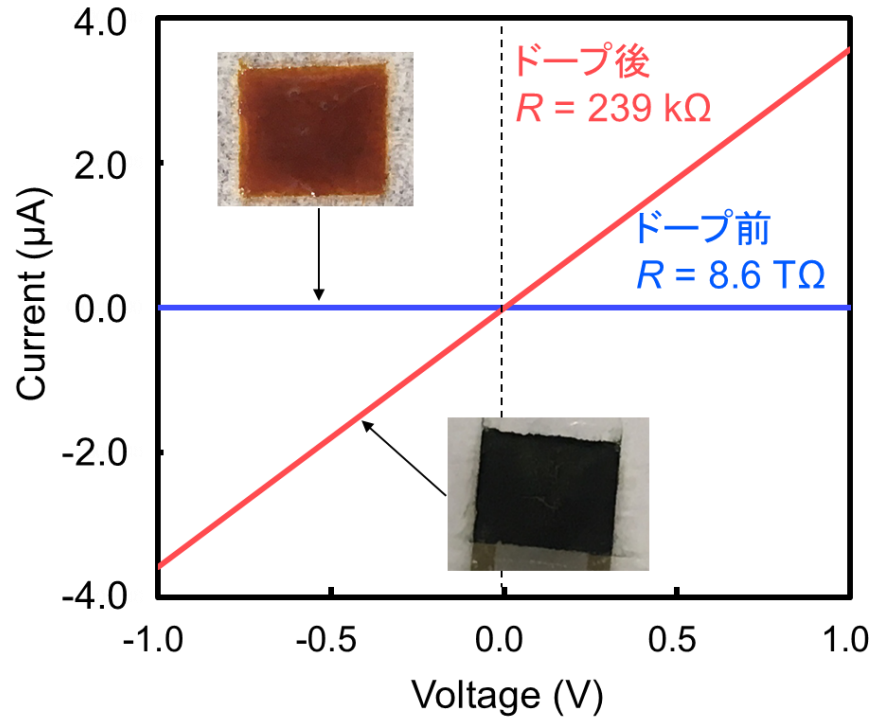


実施例：チオフェン dendリマー

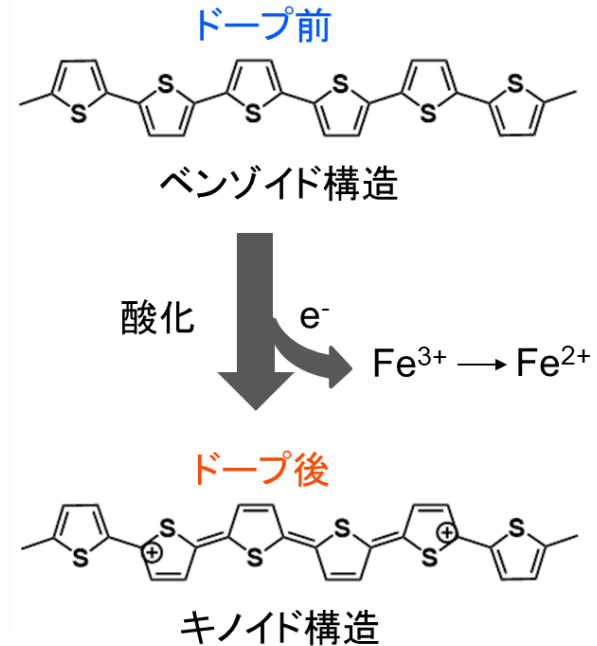
Ref) Mol. Syst. Des. Eng., 2020, 5, 809 (DOI: 10.1039/d0me00017e)

<ドーピングの確認>

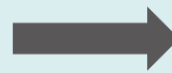
I-V測定 チオフェン環 : FeCl₃ = 1 : 11 (モル比)



ドーピングモデル



抵抗値7桁低下



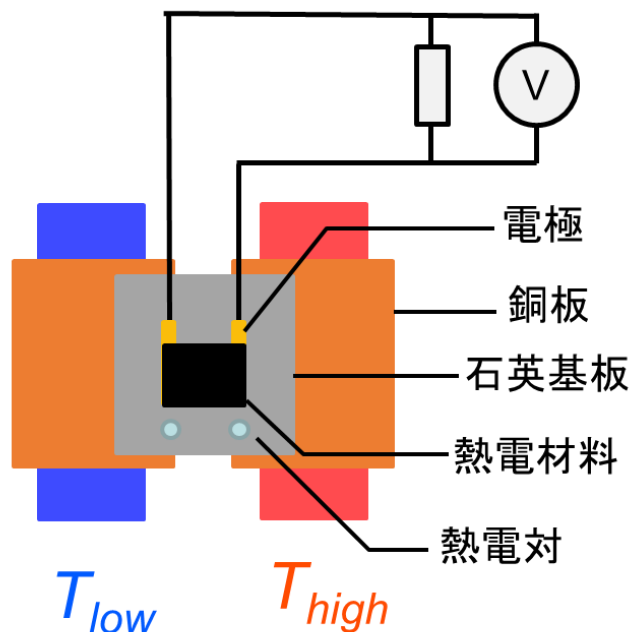
ホール生成による
導電性薄膜の形成

実施例：チオフェンデンドリマー

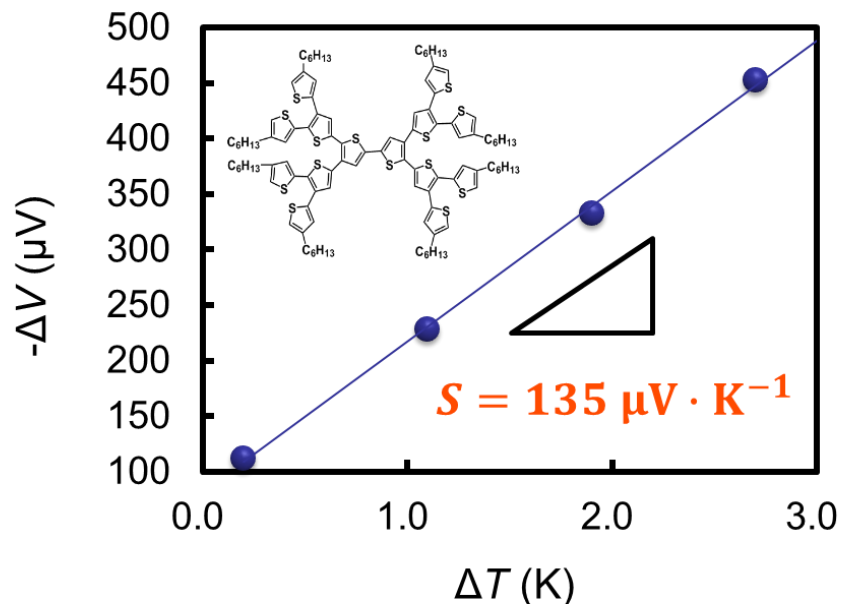
Ref) Mol. Syst. Des. Eng., 2020, 5, 809 (DOI: 10.1039/d0me00017e)

< ゼーベック係数 (1) >

セットアップ



チオフェン環 : $\text{FeCl}_3 = 1 : 11$ (モル比)



$$S = - \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad \begin{array}{l} \Delta V: \text{電位差} \\ \Delta T: \text{温度差} \\ (=T_{high} - T_{low}) \end{array}$$

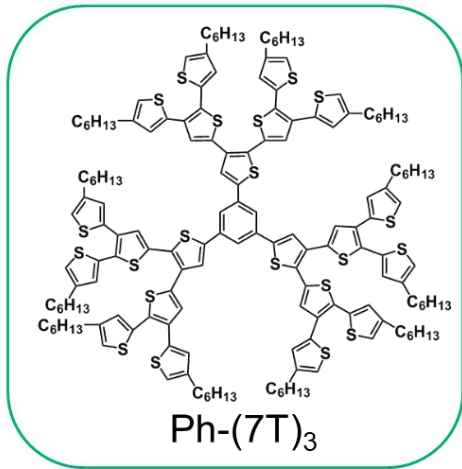
正のゼーベック係数

p型熱電材料

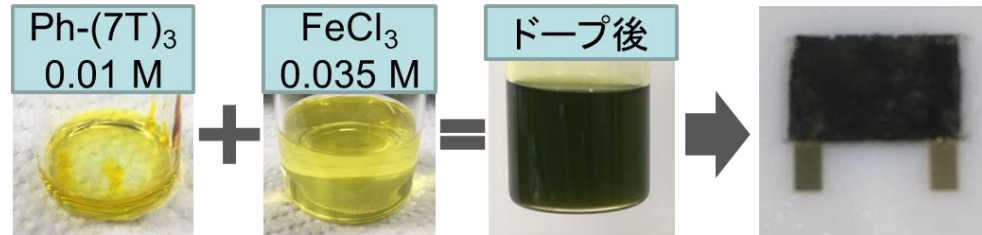
実施例：チオフェン dendリマー

Ref) Mol. Syst. Des. Eng., 2020, 5, 809 (DOI: 10.1039/d0me00017e)

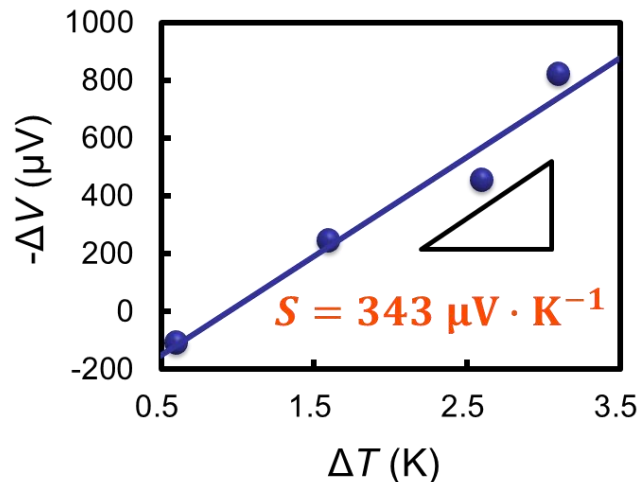
< ゼーベック係数 (3) >



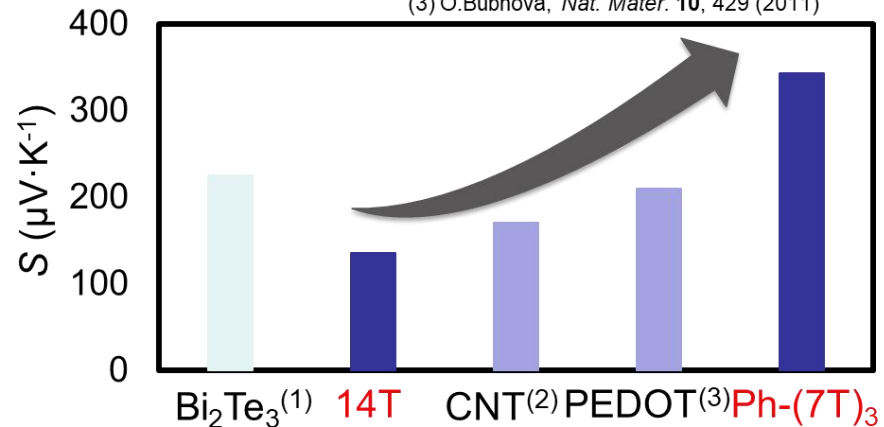
チオフェン環 : FeCl₃ = 1 : 11 (モル比)



ゼーベック係数@300 K



ゼーベック係数比較



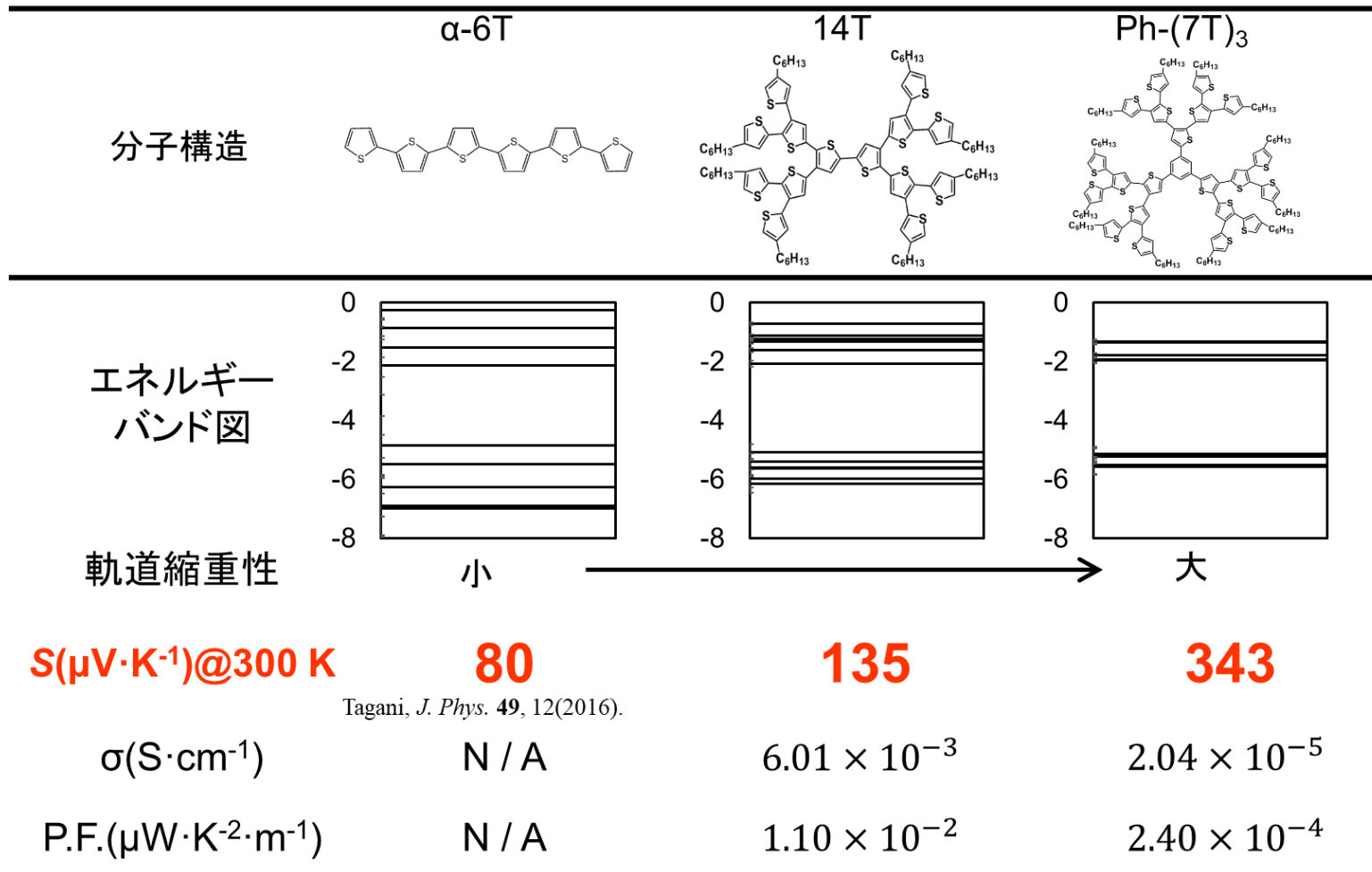
- (1) Kusano, *J. Jap. Inst. Metals* **66**, 10 (2002)
- (2) Y. Nakai, *Appl. Phys. Express* **7**, 025103 (2014)
- (3) O. Bubnova, *Nat. Mater.* **10**, 429 (2011)

従来材料以上のゼーベック係数を達成

実施例：チオフェン dendrimer

Ref) Mol. Syst. Des. Eng., 2020, 5, 809 (DOI : 10.1039/d0me00017e)

< 熱電変換特性 まとめ >



Tagani, *J. Phys.* **49**, 12(2016).

ゼーベック係数巨大化に dendrimer 材料の利用コンセプトが有効であることを実証

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来は、熱電変換材料として導電性高分子（1次元構造）を使用することが多いが、同じ導電性モノマーユニットを用いても、分子構造の空間対称性を向上させることで高いゼーベック係数を実現することに成功した。
- 本技術の適用により、同じモノマーユニットであっても、高いゼーベック係数を発現できる化学構造を実現できると期待される。

想定される用途

- 高ゼーベック係数をもつ分子の設計指針
- 熱電変換素子：熱電変換ハーベスター
(特に150°C以下の低中温域を対象にした微小エネルギー源)
- 既存配管に巻き付けて使えるフレキシブル熱電変換素子
- 温度センサー、温度差センサー
- 化学センサー、バイオセンサー
- 光電変換材料（光センサー）
- 有機半導体材料

実用化に向けた課題

- ・ 熱電応用に向けては、ドーピング技術が必要となる。現在、塩化鉄を用いてゼーベック係数 200-300 $\mu\text{V}/\text{K}$ を達成しているが、更なる熱電変換特性の向上にむけてドーピング技術（材料や方法）の開発が必要である。

- 様々なモノマー種を用いて dendrimer 分子を合成できる企業様との共同研究を希望しております。
- dendrimer 分子の電子機能、光機能、生理機能について一緒に用途開発いただける企業様との共同研究を希望しております。
- 特許出願中（高熱電変換機能を発現する化学構造を規定した材料特許）ですので、本特許の活用を目指して、一緒に用途開発いただける企業様との共同研究を希望しております。

本技術に関する知的財産権（特許出願）

- 発明の名称 : 熱電変換材料
- 出願番号 : 特願2018-130653
- 出願人 : 国立大学法人神戸大学
- 発明者 : 石田謙司、森敦紀、
福島達也、小柴康子、
堀家匠平、隠岐晃太

お問い合わせ先

神戸大学

産官学連携本部 産学連携・知財部門

TEL 078-803-5945

FAX 078-803-5389

e-mail: oacis-sodan@office.kobe-u.ac.jp