

研究報告書

「 π 拡張型ジチオラート金属錯体を用いた中性熱電材料の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016 年 10 月～2020 年 3 月

研究者: 村田 理尚

1. 研究のねらい

次世代のエネルギーハーベスト技術として、安価でフレキシブルな熱電変換デバイスの実現に期待が高まり、有機合成化学ならびに有機機能化学の観点からの材料開発が重要な技術的課題となっている。高性能な熱電変換素子を実現するには、性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ (S : ゼーベック係数、 σ : 電気伝導率、 κ : 熱伝導率) が大きな値を示す物質が求められる。本研究は、優れた熱電特性を示す新材料をボトムアップ合成により創り出し、再現性のある製膜プロセスを併せて開発することにより、フレキシブル熱電素子の高性能 n 型材料を開発するための指針を示すことを狙いとして進めたものである。

有機材料ならびに有機金属錯体材料は一般に熱伝導率 κ が低いため、本研究では、高い電気伝導率 σ を示すことが知られる π 共役ジチオラート錯体に関心をもった。4つの硫黄原子がニッケルなどの金属イオンに平面四配位で結合した構造をもつジチオラート錯体について、その高い電気伝導率は 1980 年代から研究され、2000 年以降は TTF 骨格を用いることにより分子性金属としての特性などが報告されてきた。一方、この金属錯体は強い凝集力により溶解性が極めて乏しく、柔軟性・成形性にも欠け、デバイスへの応用はほぼ未開拓となってきた。例外的に、市販の試薬から一段階で合成できるエテンテトラチオラートを含む金属錯体が、有機系材料としてはトップクラスの n 型熱電特性を示し、大気下での高い安定性も備えていることが Zhu らによって明らかにされた。n 型ドーパント材料を用いてつくられる n 型有機材料が多くの場合において空気に不安定であることを考えると、相当に魅力的な物質である。本研究では、ジチオラート錯体にチオフェン環などの π 共役ユニットを導入できる汎用的かつ簡単なボトムアップ合成法の実証と、フレキシブル熱電変換素子に直結する溶液プロセスに基づく熱電膜の創出にねらいを定め、熱電変換技術の高度化に向けた研究開発を行った。

2. 研究成果

(1) 概要

有機熱電デバイスに向けて現在までに報告されてきた n 型材料の多くは、不活性ガス雰囲気下での製膜プロセスが必要となるなど、大気に対する安定性に課題を抱え、熱電性能も PEDOT:PSS やカーボンナノチューブに代表される p 型材料と比較すると不十分な状況にある。これに対して本研究は、4つの硫黄原子が1つのニッケル原子に結合した構造を含む金属錯体について、n 型熱電材料に応用する上での課題を解決しようとしたものである。 π 共役ユニットを含むジチオラート型ニッケル錯体は 1980 年代から導電性について報告がなされているが、2010 年代ごろから n 型熱電材料として面白い物性をもつことが明らかにされてきた。この錯体材料は合成が容易であるものの、市販の化合物からの合成により得られる物質には大きな制約があり、構造と物性の相関、あるいは材料の設計指針に関する研究

は未開拓である。さらに、固体中での強い凝集力を反映して、すべての有機溶剤に対して不溶であるため、溶液プロセスによる製膜が困難という大きな課題も抱えている。

本研究では、A) 多彩な構造を実現するための汎用的な合成手法の確立と熱電特性の評価、B) 安価な大量生産を見据えた溶液プロセスによる新塗布法の開発について重点的に検討を進め、n 型熱電材料の課題解決につながる知見を得ることができた。すなわち、ジチオラート型ニッケル錯体の π 共役ユニットが熱電特性に大きなインパクトを及ぼすことを実証し、ゼーベック係数ならびに電気伝導率を改善するための設計指針を示した。さらに、溶液プロセスによる塗布法に関しても、ポリスチレンを用いたコア-シェル型微粒子を調整する手法による独自の塗布法を見出した。この手法により、ボールミルを利用する従来法 ($PF = 10 \mu W m^{-1} K^{-2}$) より高い性能 ($PF = 13 \mu W m^{-1} K^{-2}$) を示す熱電膜が調整でき、放射光を用いた GIWAXD 測定によって膜内部の配向に face-on 型の異方性があることを明らかにした。

(2) 詳細

研究テーマ A 「汎用的な合成手法の確立と熱電特性の評価」

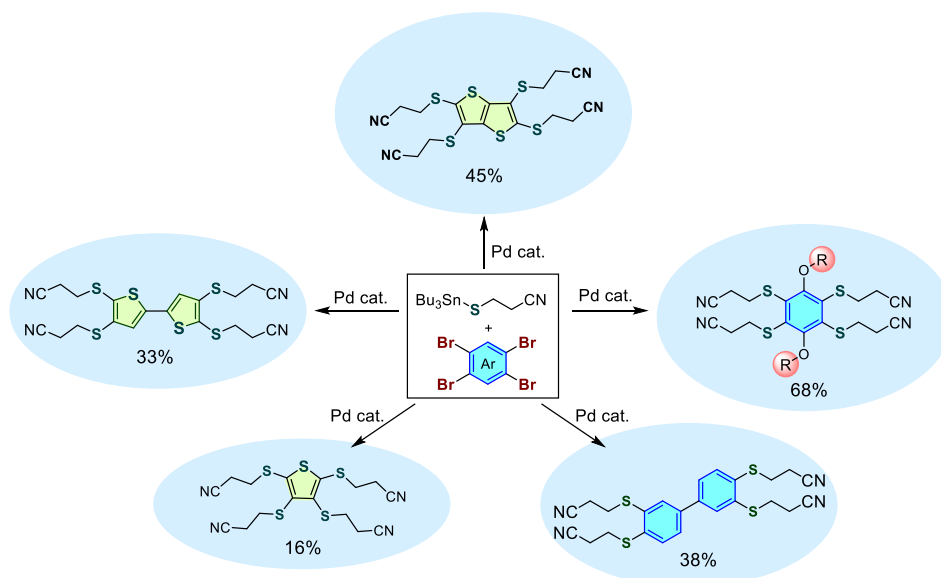


図1. 熱電材料の前駆体となる分子の汎用的合成法と得られた π 共役テトラチオール誘導体の例

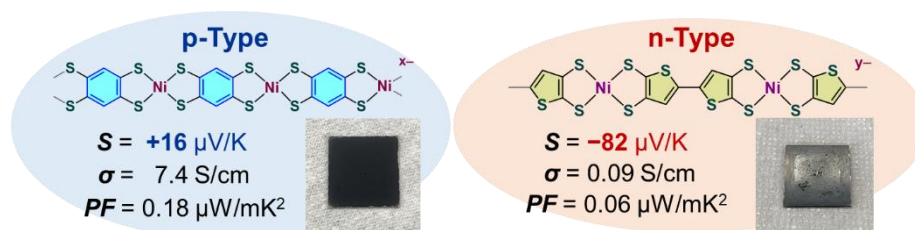


図2. 主鎖にベンゼン環あるいはビチオフェンユニットを導入したニッケル錯体から調整した熱電膜の性能

π 共役ニッケル錯体の多彩な構造を簡便に実現するために、パラジウム触媒を用いる前駆体の合成について検討した。その結果、収率に改善の余地はあるものの、ベンゼン環やチオフェン環などを含むテトラチオール誘導体が短段階の合成経路によって単離できることがわかった(図1)。これらの前駆体は、4つの硫黄原子にシアノエチル基が結合した構造をもち、塩基の作用により脱保護が進行する。実際、塩化ニッケル(II) の存在下において NaOMe を作用させた後、空気酸化することにより、各種溶媒に全く不溶の黒色固体が得られた。元素分析の結果、窒素原子はほぼ観測されなかったことから、脱保護がほぼ完全に進行したものと考えられる。Yee らが 2018 年に報告したボールミルを用いるニッケル錯体の機械的粉碎法を参考にして、合成したニッケル錯体から溶液プロセスによる製膜をガラス基板上にて行うことができた。その熱電特性を評価した結果、興味深いことに、 π 共役ユニットの構造によって p 型または n 型特性を示すことが明らかとなった。また、ピチオフェンを含むニッケル錯体の膜の表面には光沢が見られ、電気伝導率 ($\sigma = 0.09 \text{ S cm}^{-1}$) は低下したのに対して、負に高いゼーベック係数 ($S = -82 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$) が得られた。なお、電気伝導率は π 共役ニッケル錯体の構造を最適化することにより大幅に向上 ($\sigma > 10^2 \text{ S cm}^{-1}$, n 型) するという知見も得られた。

研究テーマ B 「導電性ニッケル錯体の溶液プロセスによる塗布法の開発」

π 共役ジチオラート錯体は有機溶媒に対する溶解性が極めて低いため、溶液プロセスによる塗布法を用いることが困難である。従って、上述の研究では、ボールミルにより機械的に粉碎する既知の手法を用いた。不溶性のニッケル錯体を”化学的”に高分散状態にして塗布することはできないだろうか。先に Armes らは、導電性ポリピロールで被覆されたポリスチレン微粒子に関する調整法を示し、得られたコアシェル型微粒子をペレットに成型することにより導電性 ($\sigma = 1 \text{ to } 0.1 \text{ S cm}^{-1}$) を示すことを報告している。この手法を参考にすることにより、n 型熱電材料である π 共役ニッケル錯体により被覆されたポリスチレン微粒子を調整することができた(図3a,b)。

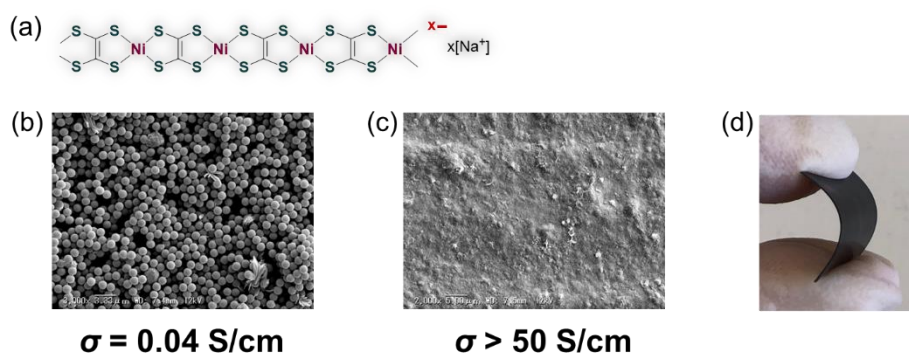


図3. (a) ポリスチレンを用いたコアシェル型微粒子の作製に用いた導電性ニッケル錯体の構造、(b) コアシェル型微粒子の SEM 画像、(c) 塗布条件を最適化した膜の SEM 画像、(d) フレキシブル基板上への塗布膜の形成。

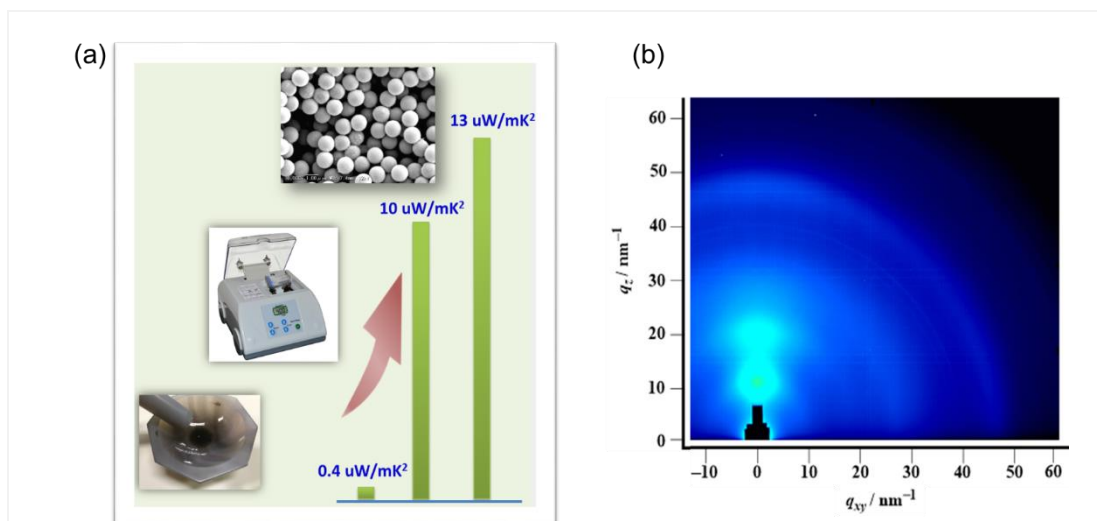


図4. (a) 導電性ニッケル錯体の分散化手法と PF 値、(b) コア-シェル型微粒子を用いて調整した導電性ニッケル錯体の膜の GIWAXD 測定結果 (SPring-8, BL40B2)。

まず、得られたコア-シェル型微粒子を含む懸濁液をそのままガラス基板上に塗布したところ、その導電性 ($\sigma = 0.04 \text{ S cm}^{-1}$) はかなり低い結果となった(図3b)。これは微粒子間における相互作用が不十分であることが要因と考えられたため、種々の製膜条件を検討した結果、塗布に利用する溶媒やアニール温度を最適化することにより、高い導電性 ($\sigma > 50 \text{ S cm}^{-1}$) を達成できることがわかった(図3c)。また、この手法によりフレキシブル基板にも、性能をそれほど損なうことなく塗布膜を調整できることを確認した(図3d)。パワーファクター PF 値を比較すると、ボールミルを用いる手法 ($PF = 10 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$) よりコア-シェル型微粒子を用いて製膜した方がやや高い熱電性能 ($PF = 13 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$) を得られることがわかった。一方、乳鉢を用いた分散化では熱電性能 ($PF = 0.4 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$) は大幅に低下した。このことから、コア-シェル型微粒子を用いる塗布法では、溶媒と温度の効果により、微粒子表面の導電性ニッケル錯体がわずかに溶解するなどの理由により、緻密な膜が形成されたものと推察している。放射光を用いた GIWAXD 測定の結果、 π 共役ニッケル錯体は基板に対して face-on 配向をとっていることが示唆された。熱電測定は ZEM-3 (アドバンクス理工製) を用いて面内方向で行ったものであるが、 π スタック構造に異方性のあることが示唆された。

3. 今後の展開

本研究においては、導電性ニッケル錯体の物性-相関を解明すべく、合理的で簡単な合成ルート確立することにより、数種類の π 共役ニッケル錯体の熱電特性を評価した。とくに、縮環したチエノチオフェン骨格の導入が、高い電気伝導率を実現する設計指針になることを見出した。真に優れた n 型材料の開発における大きな進展であり、今後はこの設計指針に基づいて、金属の種類や新構造をさらに探索するとともに、機械的粉碎に頼らない塗布法を進化させる。これにより、フレキシブル熱電変換デバイスの実用化に大きく貢献するとともに、ペロブスカイト太陽電池など他のフレキシブルデバイスへの展開も図りたい。

4. 自己評価

本研究は最高性能の有機熱電材料を開発することを目標としつつ、学術的な課題を要素ごとに解決すべく研究を進めてきた。採択後、すぐに大学を異動したため、研究補助員1名を雇用させていただき、研究実施体制をできる限り早期に整えられるように努めた。熱電性能評価装置などの高価な装置を保有することができ、また、合成化学を実施する環境も十分に整備することができ、支障なく研究を進めることができた。一方で、製膜法の確立が当初の予想以上に大きな課題であることに気づき、その検討に時間を要したため、熱電性能に関する研究成果の発信が予定通りに進められなかった点が大きな反省点である。しかしながら、本研究を通じてここまで蓄えてきた n 型熱電材料の設計指針ならびに製膜法に関する知見は、独自性および科学技術の進展という観点から明らかに意義深いものである。塗布可能で大気安定な n 型材料の発展は、熱電モジュールの研究において、これまでにない新潮流をもたらすことができると考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Murata M., Kaji S., Nishimura H., Wakamiya A., Murata Y., Efficient Synthesis of One- and Two-Dimensional Multimetallic Gold-Bis(dithiolene) Complexes. **Eur. J. Inorg. Chem.** 2016 3228-3232.
2. Tsukao M., Hashikawa Y., Toyama N., Muraoka M., Murata M., Sasamori T., Wakamiya A., Murata Y., Propeller-Shaped Aluminum Complexes with an Azaperylene Core in the Ligands. **Inorganics** 2019, 7 (9), 109.
3. K. Ueda, Y. Yamada, T. Terao, K. Manabe, T. Hirai, Y. Asaumi, S. Fujii, S. Kawano, M. Muraoka, M. Murata, High-performance, air-stable, n-type thermoelectric films from a water-dispersed nickel-ethenetetrathiolate complex and ethylene glycol, 2020, submitted.
4. Murata M, Togo M, Mishima D, Harada A, Muraoka M, Benzo- and Thieno-Annulated Tetracenes: A One-Pot Synthesis via Cross-Dehydrogenative Annulation. **Org. Lett.** 2020, in press.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件 (公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

- 2017 年 7 月 第 52 回有機反応若手の会、磨洞温泉、特別講演
「次元性の制御された機能性 π 共役物質の合成研究」
村田 理尚
- 2017 年 8 月 IUMRS-ICAM2017, Kyoto University, 招待講演
Efficient Syntheses and Properties of Two- and Three-Dimensional π -Conjugated Molecules and Metal Complexes

Michihisa MURATA

- 2017 年 8 月 第37 回有機合成若手セミナー、同志社大学、依頼講演
「拡張 π 電子系の制御合成と熱電変換材料の創出」
村田 理尚
- 2018 年 9 月 第 67 回高分子討論会、北海道大学、依頼講演
「フレキシブル熱電デバイスのための配位高分子の創製」
村田 理尚
- 2019 年 8 月 炭素材料学会 次世代の会 講演会、大阪工業大学、依頼講演
“Design and Application of Carbon-Rich n-Type Semiconductors”
村田 理尚

- 2019 年 12 月 “Solution-Processed n-Type Thermoelectric Films of π -Conjugated Nickel Complexes” MRM 2019 Satellite Symposium, International Symposium on Thermoelectric Energy Harvesting, 横浜商工会議所
Michihisa Murata

受賞

- 2017 年 12 月 第 30 回有機合成化学協会研究企画賞(東ソー)