

π 共役ニッケル錯体 NiETT を用いた塗布型熱電変換膜の作製

(阪工大院工) ○宮武 郁・伊藤 巧夢・矢尾板 朋也・村田 理尚

Fabrication of Solution-Processed Thermoelectric Films of π-Conjugated Nickel Complex NiETT (*Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology*) ○Iku Miyatake, Takumu Ito, Tomoya Yaoita, Michihisa Murata

π-Conjugated nickel-ethenetetrathiolate (NiETT) has attracted substantial interest on account of the unusual properties, which include high conductivity in the solid state. However, given the insolubility in common solvents, a facile and efficient solution process to fabricate NiETT films needs to be developed. We have recently reported a solution process for n-type NiETT films with an aqueous dispersion, which contains NiETT and ethylene glycol as a key additive. Herein, we have studied a solution process for π-conjugated nickel complexes and obtained air-stable n-type films with enhanced conductivity and power factor.

Keywords : Thermoelectric Conversion; Nickel Complex; Organic Semiconductor; π-Conjugated System; n-Type Semiconductor

ニッケルエテンテトラチオラート (NiETT) は大気安定な n 型半導体として、フレキシブル熱電変換素子への応用が期待されている (Figure 1a)。しかし、NiETT は溶解性などに課題があるため、新たな π

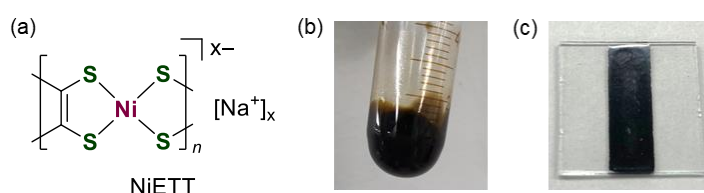


Figure 1. (a) Structure of NiETT, images of (b) a dispersion of NiETT and (c) the drop-cast film of NiETT.

共役配位子や溶液プロセスによる成膜法の開発が進められている¹⁻³⁾。当研究室では先に、NiETT の水分散液にエチレングリコールを添加する独自の溶液プロセスを開発し、塗布膜が優れた n 型熱電性能を示すことを報告している²⁾。本研究では、NiETT の合成条件および塗布プロセスをさらに最適化することにより導電性を向上させ、良好なパワーファクターを示す n 型熱電膜が得られることを明らかにした。

まず、文献²⁾の手法をもとに NiETT の合成反応を行い、酸化剤としてヨウ素を加える段階の溶媒を最適化した。次に、NiETT の DMSO 分散液 (Figure 1b) を調製し、ガラス基板上にドロップキャストした後、大気下において高温で加熱した (210 °C, 1 時間)。得られた塗布膜 (Figure 1c) の熱電特性を測定したところ、良好な n 型の熱電性能 ($\sigma = 320 \text{ S/cm}$, $S = -43 \text{ } \mu\text{V/K}$, $\text{PF} = 57 \text{ } \mu\text{W/K}^2\cdot\text{m}$) を示した。これは NiETT の塗布膜として、これまでで最も高い熱電性能である。また、大気安定性について評価したところ、NiETT 膜の導電性は少なくとも 18 日間は保持され、優れた大気安定性をもつことが確認された。

1) A. K. Menon, R. M. W. Wolfe, S. R. Marder, J. R. Reynolds, S. K. Yee, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1801620. 2) K. Ueda, Y. Yamada, T. Terao, K. Manabe, T. Hirai, Y. Asaumi, S. Fujii, S. Kawano, M. Muraoka, M. Murata, *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 12319. 3) 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.