

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：25503

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04613

研究課題名(和文) 一次元ナノ材料と高分子錯体複合膜を用いるハイブリッド熱電変換素子の創製

研究課題名(英文) Hybrid Thermoelectric Materials Consisting of One Dimensional Nanomaterials and Macromolecular Complexes

研究代表者

白石 幸英 (Shiraishi, Yukihide)

山陽小野田市立山口東京理科大学・工学部・教授

研究者番号：60289303

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：低温排熱の有効利用法の一つとして、熱から電力を取り出す熱電変換技術が期待されている。本研究では、一次元ナノ材料としてスーパーグロース法で作られたSGCNTと種々の導電性ナノ錯体を用いた複合材料の熱電特性について検討した。汎用性高分子のポリ塩化ビニル(PVC)は優れた製膜性を持つ一方で、絶縁体であるため導電性を低下させる。この複合体に、CNTのキャリア移動を促進するパラジウムナノ粒子や、高分子錯体ナノ粒子を添加した複合膜の熱電特性を測定した。導電性のあるナノ粒子を添加することで、複合膜の電気伝導率が向上した。これは、導電性ナノ粒子によってSGCNTのキャリア移動が促進されたためである。

研究成果の概要(英文)：Thermoelectric materials is the materials which can convert heat energy to electric energy and vice versa. We have succeeded in developing new hybrid thermoelectric materials with high thermoelectric performance by using poly(vinylchloride) (PVC), carbon nanotubes (CNTs), and nanodispersed-poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate) (nano-PETT). nano-PETT can work not only as a promoter for carrier transfer between CNTs, but also for dispersion of CNTs. We prepared the dispersed nano-PETT by using surfactant molecules in the synthetic processes. When these nano-PETTs were mixed with PVC and CNTs, then the three compound films containing nano-PETT showed power factor value of 58.6 W m<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>.

研究分野：超分子化学

キーワード：カーボンナノチューブ 高分子錯体 高分子 有機熱電材料 ハイブリッド熱電変換素子

### 1. 研究開始当初の背景

熱電変換材料とは、温度差での発電(ゼーベック効果利用)や駆動部のない電子冷却(ペルチェ効果利用)のできる材料のことである。従来、無機半導体のみが対象とされ、例えば、テルル化ビスマスが実際に電子冷却に用いられるなどしてきた。しかし、無機半導体は有害であったり、稀少元素であったりして原料も高価であり、デバイス化にも人手を要し高コストとなる。このような無機材料に比べ、有機高分子は資源が豊富であり、プリント技術を用いれば薄膜などへの加工も容易であり、低コストでフレキシブルな素子を作製できる。また使用後の処理も簡単で環境負荷の少ない材料である。特性的にも、高分子は熱伝導率が小さく、熱電変換に有利であり、最近世間で注目されているプリンタブル・エレクトロニクス材料の一つでもある。この有機熱電変換材料が最近世界的にも活発に研究されるようになってきた。

### 2. 研究の目的

本研究は、申請者らの一次元ナノ材料(ナノワイヤー/ナノチューブ)に関する経験を活かし、一次元ナノ材料と高分子錯体およびバインダー樹脂とを組み合わせた新しい概念での有機-無機ハイブリッド材料の熱電材料の創製を目指すものである。フレキシブルな有機材料によるユビキタな発電は、小型バッテリーと組み合わせることで手軽な電源として利用されることが期待される。

### 3. 研究の方法

本研究は、キャリア供給体、一次元ナノ材料(キャリア導体)、バインダー高分子樹脂を組み合わせて、新しい概念の有機-無機ハイブリッド熱電変換材料の創製を目的としている。このため、具体的には、下記に示した項目で、ハイブリッド材料の原料合成、およびそのハイブリッド化を行った。原料となるキャリア導体には、一次元ナノ材料を用いるのが本研究の特徴で、カーボンナノチューブを研究の中心とした。

#### 1) 原料のキャリア供給体の合成:

キャリア供給体として、n型の金属錯体、電荷移動錯体、p型の導電性高分子などが考えられる。n型の金属錯体として、本研究グループが最近予備的に見出した可溶性ポリニッケルエチレンテトラチオラート(nano-PETT)がある。本研究では、各種界面活性剤や包接化合物を用いることでnano-PETTの分散性の向上を検討し、ハイブリッド化を検討した。

#### 2) バインダー高分子樹脂の選定:

バインダー樹脂として、まず色々なナノ材料とハイブリッドしやすい性能を持っているポリ塩化ビニル(PVC)から検討した。金属ナノ粒子ペーストを作る時に用いるジエ

チレングリコールモノブチルエーテルアセテートや、ポリイミドなどを試みた。

#### 3) ハイブリッド材料の創製:

有機-無機ハイブリッド材料の製膜は、将来の工場における大量生産を見据えてキャスト法で行うことを目指している。そのため、どのような溶媒と分散剤を用いて、キャスト膜を作るか色々な条件を決めなければならない。その基本の第一は、キャリア供給体とキャリア導体との間にどのような相互作用を持たせて両者を近接して配置するかである。部材の膜中の配置については、SEMやTEMを用いて観察し、ゼーベック係数、熱伝導率、導電率などで熱電性能を評価した。

### 4. 研究成果

導電性高分子を保護剤とする金属ナノ粒子を創製し、これと導電性高分子からなる複合膜の熱電特性について検討した。まず化学還元法を用いて、金属ナノ粒子を調製した。これまで、絶縁体のポリビニルピロリドンやシクロデキストリンなどを保護剤とした金属ナノ粒子の調製例はあったが、これら金属ナノ粒子は絶縁体保護分子で覆われるため、導電性向上を目的とした複合材料には適切ではなかった。本研究では、導電性高分子を保護剤として、従来の保護剤と同水準の安定性と十分に小さなナノ粒子を調製した。調製したナノ粒子を導電性高分子 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS)と複合化したところ、導電性高分子鎖とナノ粒子を介した電導パスを形成することで、導電率の向上に成功した。しかし、PEDOT-PSSは水溶性であるため、導電率が湿度の影響を受け、ゼーベック係数が低く、これ以上の熱電特性の改善が困難であることから、複合母体材料の検討が課題となった。

次に PEDOT-PSS よりも吸湿性が低く、高いゼーベック係数を持つスーパーグロース法で製造された SGCNT を母体とし、これと金属ナノ粒子との新しいハイブリッド熱電材料の創製について検討した。SGCNT は、高いゼーベック係数を持つ一方で、他の CNT と比べて結晶性が低いため、導電率が低いという問題があった。そこで、パラジウムとの複合によって導電率の改善を目指した。初めに、市販品のパラジウムブラックと SGCNT を用いて物理混合法で複合体を作製したが、大過剰のパラジウムブラックを含有するにも関わらず、パラジウムブラックが容易に凝集するため、導電率の向上は果たせなかった。化学還元法で調製したパラジウムナノ粒子を物理混合すると若干の導電率の向上が認められたが、含有量が少なかった。そこで、パラジウムナノ粒子の含有量を増大させるために、SGCNT の存在下で、パラジウムナノ粒子の調製を試みた。その結果、含有量が増大し、熱電特性が大幅に向上した。この結果は、SGCNT

存在下でナノ粒子を調製することで、結晶性の低いSGCNTの構造欠陥にナノ粒子が高選択的に担持したことを支持するものである。このように、パラジウムナノ粒子の担持によってSGCNTのキャリア移動が促進され、導電率が向上した。しかしながら、SGCNTおよびパラジウムナノ粒子を含む複合体では溶液中での分散性が悪く、印刷法による製膜が困難で、加工性が課題となった。

さらにSGCNT複合体の印刷法による熱電材料についても検討した。成膜性の無いSGCNTには、成膜性の高い高分子樹脂との複合化と、印刷法による製膜のために、均一なSGCNT分散液の調製が必要不可欠であった。そこで、成膜性が高く、熱伝導率の低い高分子樹脂poly(vinyl chloride) (PVC)に着目し、SGCNT/PVC二元複合膜を作製した。しかし、絶縁体のPVCを含有するため、導電率と、熱電特性が低下した。次に、熱電特性が優れ、熱伝導率の低い高分子錯体Poly(nickel 1,1,2,2-ethenetetrathiolate) (PETT)に着目したが、PETTは、溶媒に不溶であるため複合材料として用いることが困難であった。このPETTの合成過程に界面活性剤を作用させることで、極性有機溶媒に分散可能で、平均粒径が9.4 nmのナノ分散したPETT(nano-PETT)を合成した。これを用いて、nano-PETT/SGCNT/PVC三元系にすることを検討したところ、nano-PETTがSGCNTの分散剤としても働き、均一な分散液の調製に成功した。このnano-PETT/SGCNT/PVC三元複合膜の熱電特性は、nano-PETTのキャリア移動促進効果と熱伝導率低下効果によって、導電率のみならず熱伝導率をも低下させるため、熱電材料の理想的なモデルであった。無次元熱電変換性能指数 $ZT$ が、SGCNT単体が0.05であるのに対して、nano-PETT/SGCNT/PVC三元複合膜は、0.48と約10倍の性能向上を達成した。

型の熱電変換デバイスへの応用を目指した空気下で安定なn型有機熱電材料についても検討した。熱電変換デバイスは、p型半導体とn型半導体の両方の利用が好ましいとされている。しかし、キャリアが電子であるn型の有機半導体は、一般に空気中で酸化されやすく、報告例も少なく、n型で空気や熱に安定な実用的有機熱電変換材料が求められている。これまでに使用してきたSGCNTは、酸化状態で安定化しているため、p型の半導体特性を示す。本研究では、p型のSGCNTに強力な還元剤であるヒドラジンをドーピングすることでn型の熱電特性を有するSGCNTを得た。しかし、n型のSGCNT自身は不安定であるため、大気雰囲気下では酸化され、1週間以内でn型の特性は失活した。本論文申請者は、種々の高分子を用いて、SGCNT/ヒドラジン/高分子複合膜を作製した。高分子の検討の結果、酸素透過係数が小さく、熱膨張係数の小さな高分子を用いることで、SGCNT/ヒドラジン複合体を80大気下で16日間安定させることに成功した。さらに、安

定性を向上させるために、ヒドラジンの代わりにヒドラジン誘導体を用いる検討を行った。ドーパントのヒドラジン誘導体にフェニル基を持たせることで、SGCNTとドーパントが相互作用などで強く吸着するため、安定性が大幅に向上し、複合膜のn型の特性は35日以上維持した。このように、印刷法で作製可能かつ、大気下で安定なSGCNT/ヒドラジン誘導体/高分子複合膜の開発に成功した。

以上のように、導電性高分子および、CNTの導電率を向上させるために、電子移動促進剤となるナノ粒子を調製し、これを用いた高性能なハイブリッド薄膜材料を合成し、その機能を熱電特性として評価して、多くの興味深い知見を得た。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

1. S. Hata, T. Omura, K. Oshima, Y. Du, Y. Shiraishi, and N. Toshima, Novel Preparation of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrenesulfonate)-Protected Noble Metal Nanoparticles as Organic-Inorganic Materials for Thermoelectric Materials, *Bull. Soc. Photogr. Imag. Japan*, **27**(2), 13-18 (2017). 査読有 . [http://www.spstj.org/item/pdf/1513259124\\_tayori\\_pdf.pdf](http://www.spstj.org/item/pdf/1513259124_tayori_pdf.pdf)
2. K. Oshima, S. Sadakata, H. Asano, Y. Shiraishi and N. Toshima, Thermostability of Hybrid Thermoelectric Materials Consisting of Poly(Ni-ethenetetrathiolate), Polyimide and Carbon Nanotubes, *Materials*, **10**(7) 824-833 (2017). 査読有 .DOI: 10.3390/ma10070824.
3. Y. Shiraishi, S. Hata, Y. Okawauchi, K. Oshima, H. Anno, and N. Toshima, Improved Thermoelectric Behavior of PEDOT-PSS using PVP-coated GeO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Chem. Lett.*, **46**, 933-936 (2017). 査読有 . <http://dx.doi.org/10.1246/cl.170218>.
4. K. Oshima, Y. Yanagawa, H. Asano, Y. Shiraishi, and N. Toshima, Improvement of stability of n-type super growth CNTs by hybridization with polymer for organic hybrid thermoelectrics, *Synthetic Metals*, **225**, 81-85 (2017). 査読有 . <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.12.019>
5. K. Oshima, J. Inoue, S. Sadakata, Y. Shiraishi, and N. Toshima, Hybrid-type Organic Thermoelectric Materials Containing Nanoparticles as a Carrier Transport Promoter, *J. Electronic Mater.* **46**(5), 3207-3214 (2017). 査読有 .DOI: 10.1007/s11664-016-4888-4.
6. K. Oshima, H. Asano, Y. Shiraishi, and N.

Toshima, Dispersion of Carbon Nanotubes by Poly(Ni-ethenetetrathiolate) for Organic Thermoelectric Hybrid Materials, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55(2S)**, 02BB07/1-02BB07/5 (2016). 査読有 . DOI: 10.7567/JJAP.55.02BB07 (2016).

7. H. Asano, N. Sakura, K. Oshima, Y. Shiraishi, and N. Toshima, Development of Ethenetetrathiolate Hybrid Thermoelectric Materials Consisting of Cellulose Acetate and Semiconductor Nanomaterials, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55(2S)**, 02BB02/1-02BB07/5 (2016). 査読有 . DOI: 10.7567/JJAP.55.02BB02.

8. K. Oshima, Y. Shiraishi, and N. Toshima, Novel Nano-dispersed Polymer Complex, Poly(nickel 1,1,2,2-ethenetetrathiolate): Preparation and Hybridization for n-Type of Organic Thermoelectric Materials, *Chem. Lett.*, **44(9)**, 1185-1187 (2015). 査読有 . DOI:10.1246/cl.150328.594

9. N. Toshima, K. Oshima, H. Anno, T. Nishinaka, S. Ichikawa, A. Iwata, and Y. Shiraishi, Novel Hybrid Organic Thermoelectric Materials – Three-Component Hybrid Films Consisting of a Nanoparticle Polymer Complex, Carbon Nanotubes and Vinyl Polymer, *Advanced Materials*, **27(13)**, 2246-2251 (2015). 査読有 . <https://doi.org/10.1002/adma.201405463>

〔学会発表〕(計 18 件) 主要な 18 件を示す。

1. N. Toshima, K. Oshima, and Y. Shiraishi, Thermoelectric Nanomaterial Hybrids for Energy Conversion, International Conference on Functional Nanomaterials and Nanotechnology, Kathmandu, Nepal, 2017.10.10-13.

2. Y. Shiraishi, K. Oshima, Y. Yanagawa, Y. Yanagawa, and N. Toshima, n-Type CNTs/polymer hybrid for organic thermoelectrics, 28<sup>th</sup> International Conference on Diamond and Carbon Materials, Gothenburg, Sweden, 2017.9.3-9.

3. N. Toshima, K. Oshima, and Y. Shiraishi, Design of Organic Hybrid Thermoelectric Materials Based on the Concept of Macromolecular Complexes, 17<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on MacroMolecular Complexes, Tokyo, Japan, 2017.8.28-31.

4. Y. Shiraishi, K. Oshima, J. Inoue, T. Matsumura, H. Sawai, Y. Du and N. Toshima, Hybrid Thermoelectric Sheets Containing SG-CNT/Nanoparticles/Polymer, 5<sup>th</sup> International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Lisbon, Pórtugal, 2017.3.5-8.

5. N. Toshima, S. Ichikawa, K. Oshima, and Y. Shiraishi, Alignment of Conducting Polymers by Stretching to Improve Thermoelectric Properties, 2016 Materials Research Society Fall Meeting & Exhibit (2016 MRS), 2016.11.27-12.2.

6. N. Toshima, K. Oshima, J. Inoue, S. Sadakata and Y. Shiraishi, Organic Hybrid Thermoelectric Materials of Defective SG-CNTs and Polymers, 2016 Materials Research Society Fall Meeting & Exhibit (2016 MRS), 2016.11.27-12.2.

7. Y. Shiraishi, S. Sadakata, K. Oshima, H. Asano, and N. Toshima, Three-Component Hybrid Thermoelectric Film of Containing Carbon Nanotubes, Poly(nickel ethenetetrathiolate) and Polyimide, 8<sup>th</sup> International Conference on Molecular Electronics (ElecMoL), Paris, France, 2016.8.22-26.

8. Y. Shiraishi, J. Inoue, K. Oshima, H. Asano, and N. Toshima, Hybrid Thermoelectric Materials Composed of CNT/Pd Nanoparticles/Poly(vinyl chloride), 23<sup>rd</sup> IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC23), Sydney, Australia, 2016.7.3-8.

9. K. Oshima, J. Inoue, S. Sadakata, Y. Shiraishi, and N. Toshima, Hybrid-type Organic Thermoelectric Materials Containing Nanoparticles as a Carrier Transport Promoter, International Conference on Thermoelectrics (ICT2016), China, 2016.5.29-6.2.

10. J. Inoue, K. Oshima, H. Asano, Y. Shiraishi, and N. Toshima, Organic Hybrid Thermoelectric Materials Composed of CNT/Pd Nanoparticles/Poly(vinyl chloride), International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics, 2016.1.18-20.

11. S. Sadakata, K. Oshima, H. Asano, Y. Shiraishi, and N. Toshima, Organic Hybrid Thermoelectric Films Containing Nano-dispersed Polymer Complex (n-PETT), CNT and Polymer: Improvement of the Properties by Solvent Treatment, International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics, 2016.1.18-20.

12. K. Oshima, S. Sadakata, H. Asano, Y. Shiraishi, and N. Toshima, Synthesis of Nano-dispersed Polymer Complex n-PETT as Promoter for Career Transport and Its Application to Organic Hybrid Thermoelectric Materials n-PETT/CNT/PVC, International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics, 2016.1.18-20.

13. K. Oshima, H. Asano, Y. Shiraishi, and N. Toshima, Improvement of Stability of n-Type

CNTs by Hybridization with Polymer for Organic Hybrid Thermoelectrics, International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics, 2016.1.18-20.

14. H. Anno, K. Oshima, K. Okamoto, Y. Shiraishi, and N. Toshima, Output Power Characteristics of Thermoelectric Device Based on Three-Component Hybrid Films Consisting of a Nanoparticle Polymer Complex, Carbon Nanotubes, and Vinyl Polymer, International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics, 2016.1.18-20.

15. Y. Okawachi, K. Terada, H. Sawai, H. Asano, H. Anno, Y. Shiraishi, and N. Toshima, Organic Hybrid Thermoelectric Materials Containing PEDOT-PSS and GeO<sub>2</sub> Nanoparticles, International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics, 2016.1.18-20.

16. K. Oshima, H. Asano, Y. Shiraishi, and N. Toshima, Organic Thermoelectric Hybrid of Inorganic One-Dimensional Nanomaterials and Conducting Polymer or Polymer Complex, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015.12.18.

17. H. Asano, N. Sakura, K. Oshima, Y. Shiraishi, and N. Toshima, Development of Ethene-tetrathiolate Hybrid Thermoelectric Materials Consisting of Cellulose Acetate and Semiconductor Nanomaterials, The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, 2015.6.18.

18. K. Oshima, H. Asano, Y. Shiraishi, and N. Toshima, Dispersion of Carbon Nanotubes by Poly(Ni-ethenetetrathiolate) for Organic Thermoelectric Hybrid Materials, The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, 2015.6.17.

他 国内学会発表 12 件

〔図書〕(計3件)

1. N. Toshima, K. Oshima, and Y. Shiraishi, Organic Hybrid Thermoelectric Materials Containing Nano-dispersed Poly(nickel 1,1,2,2-ethenetetrathiolate) as an Element Block, Y. Chujo (Ed.), Springer, Tokyo, in press (2018).

2. Y. Shiraishi and N. Toshima, Syntheses of Metal Nanoparticles and Their Quenching Abilities of Active Oxygen Species, Encyclopedia of *Biocolloid and Biointerfacial Science*, Edited by H. Ohshima, WILEY,

784-789 (2016).

3. 白石幸英, ナノ粒子触媒評価, ナノ材料解析の実際, 講談社サイエンティフィック, 274-278 (2016).

〔産業財産権〕

出願状況(計3件)

名称: 熱電変換素子用フィルムの製造方法  
発明者: 戸嶋直樹, 白石幸英, 浅野比, 大島啓佑, 貞方志文  
権利者: 日本ゼオン(株), 学校法人東京理科大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2016-006456  
出願年月日: 2016.1.17.  
国内外の別: 国内

名称: 熱電変換素子用組成物、金属ナノ粒子が担持されたカーボンナノチューブの製造方法、熱電変換素子用成形体およびその製造方法、並びに熱電変換素子  
発明者: 戸嶋直樹, 白石幸英, 浅野比, 大島啓佑, 井上順太  
権利者: 日本ゼオン(株), 学校法人東京理科大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2016-006454  
出願年月日: 2016.1.17  
国内外の別: 国内

名称: 熱電変換素子用組成物、熱電変換素子用成形体、熱電変換素子、熱電変換モジュール、熱電変換素子用組成物の製造方法、および熱電変換素子用成形体の製造方法  
発明者: 戸嶋直樹, 白石幸英, 大島啓佑  
権利者: 日本ゼオン(株), 学校法人東京理科大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2016-046062  
出願年月日: 2016.3.9.  
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.rs.tusy.ac.jp/shiraishi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白石 幸英 (SHIRAISHI YUKIHIDE)  
山陽小野田市立山口東京理科大学・  
工学部・教授  
研究者番号: 60289303

(2) 研究分担者

浅野 比 (ASANO HITOSHI)  
山陽小野田市立山口東京理科大学・

工学部・講師  
研究者番号：60389153

(3)連携研究者

戸嶋 直樹 (TOSHIMA NAOKI)  
山陽小野田市立山口東京理科大学・  
工学部・名誉教授  
研究者番号：50011010