

令和元年5月28日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18078

研究課題名（和文）有機・配列ナノカーボンを用いた柔らかくて透明な熱電変換素子の開発

研究課題名（英文）Development of flexible and transparent thermoelectric devices using organic and aligned nanocarbon materials

研究代表者

岸直希（Kishi, Naoki）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：70470044

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：我々は透明かつ柔軟であることを特徴とした熱電変換素子の実現を目指し研究を行っている。本研究期間では光透過性の高い熱電変換層材料として導電性高分子であるPEDOT:PSSを用い、界面活性剤の導入という手法により熱電変換特性の改善に成功し、また界面活性剤の種類等が与える影響を明らかにした。また透明電極として用いる単層カーボンナノチューブ薄膜について分散材レスでのウェットプロセス成膜法の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で目指す熱電変換素子は柔軟、透明という特徴を持つ。熱電変換素子が柔軟となることにより、曲面や形状が変化する場所への設置が可能となる。さらに素子が透明になると、光を透過させる必要のある場所へ用いることが可能となり、熱電変換素子の新たな用途開拓が期待できる。本研究では柔軟、透明な熱電変換素子における熱電変換層材料および電極材料の作製および特性の改善に対し重要な知見を得ることができ、今後の更なる研究の発展に結びつくものと考えている。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated thermoelectric materials and electrodes for highly transparent and flexible thermoelectric devices. The thermoelectric properties of PEDOT:PSS, as a transparent thermoelectric material, were improved by the introduction of surfactants. In addition, we developed a film formation method of single wall carbon nanotube transparent conductive film as an electrode. We achieved the deposition of SWCNT thin film by wet process without using dispersing agent.

研究分野：工学

キーワード：熱電変換薄膜 透明電極

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

熱電変換発電は、材料にかかる温度差により起電力が生じるゼーベック効果を利用した発電技術である。熱電変換発電に用いる熱電変換材料としては無機半導体材料が高い熱電変換特性を示すことが知られており、研究の主流となっている。それに対し、近年、有機系材料やナノカーボン材料も新規な熱電変換材料として注目されている。これらの材料は軽くて柔らかいという特徴を持っており、携帯性が高くかつ折り曲げることのできる熱電変換素子への応用が期待できる。また、熱電変換素子に透明性も加わることでその用途が広がるが、主流となっている無機系熱電変換材料は光透過性が低いものがほとんどであった。このような背景のもと、我々は有機系材料・ナノカーボン材料をベースとした、軽量性・柔軟性に加え透明性も併せ持つことを特徴とする熱電変換素子の研究を進めている。本研究期間では軽量・柔軟・透明な熱電変換素子の更なる特性改善を目指し、有機系材料を用いた高い光透過性を持つ熱電変換層材料、および単層カーボンナノチューブを用いた透明電極について研究を実施した。

2. 研究の目的

導電性高分子である PEDOT:PSS ((Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Poly(styrenesulfonate)) を用い、光透過性の高い熱電変換層材料として、その熱電特性の向上を目指した。研究開始前までの我々の研究において、PEDOT:PSS に対する界面活性剤の添加が、ウェット成膜における成膜性を向上させ、同時に熱電変換特性も向上させることを明らかにしていたが（岸 他、特願 2016-009084）、詳細は明らかとなっていなかった。本研究期間では、その詳細を明らかにするとともに、更なる熱電変換特性向上を目的とした。また、単層カーボンナノチューブを用いた透明電極について、成膜手法の開発を行った。単層カーボンナノチューブ透明電極の作製方法として単層カーボンナノチューブ分散液を基板上へ塗布し成膜するウェットプロセス成膜がある。一般的に分散液の作製時において単層カーボンナノチューブの分散性を向上させる目的で分散剤を用いるが、成膜後に分散剤の除去処理が必要などの課題があった。本研究期間では、単層カーボンナノチューブ透明電極の分散剤レスでの成膜方法の開発を目的に研究を遂行した。

3. 研究の方法

(1) 高光透過性を持つ PEDOT:PSS 熱電変換薄膜の熱電変換特性の改善

界面活性剤を導入した PEDOT:PSS 薄膜を作製し、熱電変換特性の評価を行った。界面活性剤の種類、添加量が PEDOT:PSS の熱電変換特性および光透過性に与える影響を調べた。また、PEDOT:PSS の熱電変換特性を向上させる方法として高沸点溶媒を添加する方法が知られているが、界面活性剤に加え高沸点溶媒も同時に導入した場合の PEDOT:PSS の熱電変換特性に与える影響も調べた。

(2) 単層カーボンナノチューブ透明電極の分散剤レス成膜法の開発

分散剤を用いないウェットプロセスにより単層カーボンナノチューブ透明電極の作製を行った。溶媒として有機溶媒を用い分散剤を含まない単層カーボンナノチューブ分散液を作製し、ウェットプロセスであるバーコーティング法により透明電極の成膜を行った。作製条件としては、特に分散液の粘度に着目し、単層カーボンナノチューブ透明電極の成膜について検討を行った。

4. 研究成果

(1) 高光透過性を持つ PEDOT:PSS 熱電変換薄膜の熱電変換特性の改善

界面活性剤として陰イオン性界面活性剤を添加した PEDOT:PSS 薄膜を作製し熱電変換特性の評価を行った。図 1 に熱電変換特性であるパワーファクターの界面活性剤添加量依存性を示す。パワーファクターは界面活性剤添加量に依存し、界面活性剤/PEDOT:PSS 比が 2 程度の導入量までは、その量に応じパワーファクターが向上し、それ以上の量ではパワーファクターが逆に減少することが分かった。これは PEDOT:PSS の導電率が界面活性剤の量に依存し大きくなるが、一方でゼーベック係数は逆に減少し、トレードオフの関係となるためである。

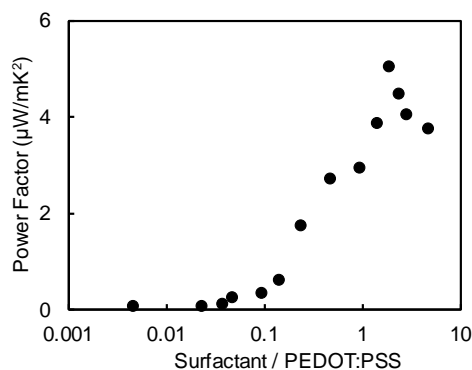


図 1 パワーファクターの陰イオン性界面活性剤添加量依存性

図 2 に PEDOT:PSS 薄膜の光透過スペクトルの陰イオン性界面活性剤添加量依存性を示す。界面活性剤添加量に依存し光透過率が低くなる傾向がみられるが、例えば界面活性剤/PEDOT:PSS 比が 0.91 の試料において 90%以上の高い光透過率が得られた。

界面活性剤種類依存性として陽イオン性界面活性剤の PEDOT:PSS への添加効果についても調べた。図 3 に PEDOT:PSS のパワーファクターの陽イオン性界面活性剤添加量依存性を示す。陽イオン性界面活性剤では、陰イオン性の場合と傾向が異なり、その導入により PEDOT:PSS のパワーファクターが低下した。PEDOT:PSS の界面活性剤導入は熱電変換特性に対しては陰イオン性界面活性剤が効果的であることが明らかとなった。

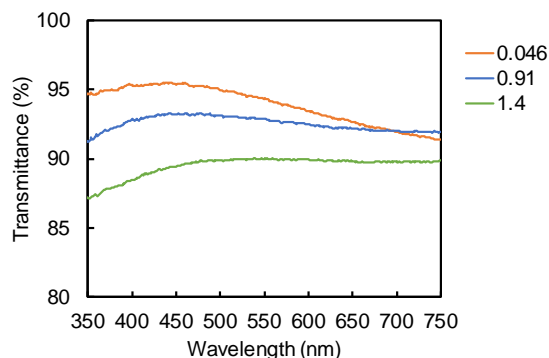


図 2 光透過スペクトルの界面活性剤導入量依存性

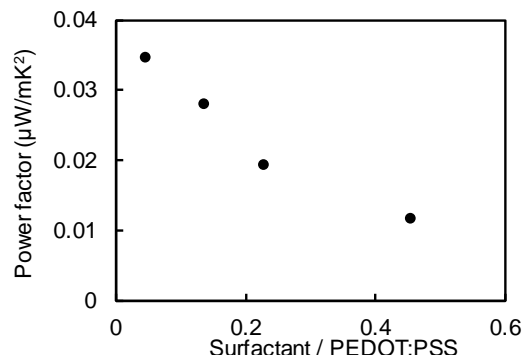


図 3 パワーファクターの陽イオン性界面活性剤導入量依存性

次に PEDOT:PSS の更なる熱電変換特性の改善に向けて、界面活性剤と高沸点溶媒の両方を添加しその効果を検討した。高沸点溶媒としてジメチルスルホオキシド(DMSO)を用いた。図 4 に PEDOT:PSS のパワーファクターの DMSO 量依存性を示す。界面活性剤量は PEDOT:PSS に対し 0.023 および 0.91 とした。その結果、PEDOT:PSS のパワーファクターは界面活性剤および DMSO 量に大きく依存することが明らかとなった。界面活性剤量が PEDOT:PSS に対し 0.023 と少ない場合は、DMSO/PEDOT:PSS 比が 4 までは DMSO 量に依存しパワーファクターが向上し、それ以上の添加では逆にパワーファクターが低下することが分かった。これは DMSO のみを PEDOT:PSS に添加した場合と類似の傾向である。一方で、界面活性剤量を PEDOT:PSS に対し 0.91 と多くした場合は傾向が異なり、DMSO 量がゼロの時でもパワーファクターが $3\mu\text{W}/\text{mK}^2$ 程度と界面活性剤の導入の効果で大きくなっており、DMSO 量を 1 ままで増加させた場合はパワーファクターの向上がみられるが、さらに DMSO を添加してもパワーファクターは飽和から減少と推移する。本実験における作製条件においては、界面活性剤量は少ない条件にて DMSO 量を最適化した方がより高いパワーファクターを得ることができた。また、基板材料に対する PEDOT:PSS 分散液の濡れ性については、高沸点溶媒を導入しても界面活性剤を同時に導入することにより改善することができ、スピコートなどのウェット成膜により均一性の高い薄膜が得ることができる。

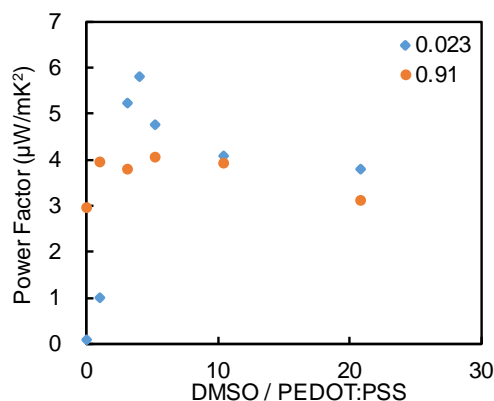


図 4 パワーファクターの DMSO 導入量依存性 (界面活性剤/PEDOT:PSS=0.023、0.91)

(2) 単層カーボンナノチューブ透明電極の分散剤レス成膜法の開発

分散剤を含まない単層カーボンナノチューブ分散液を用いたバーコーティング法による透明電極の成膜を行った。成膜条件の検討を行い、結果として成膜の均一性において分散液粘度が重要であることが明らかとなった。図 5 に単層カーボンナノチューブ分散液における単層ナノチューブ濃度依存性を示す。単層カーボンナノチューブ濃度に依存し粘度が増加することがわかり、本実験の作製条件においては 0.32%の濃度で粘度 $74\text{mPa}\cdot\text{s}$ の値が得られた。

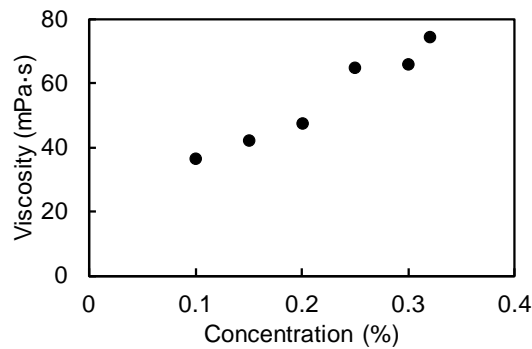


図 5 単層カーボンナノチューブ分散液の濃度依存性

図 6 に作製した単層カーボンナノチューブ薄膜試料の分散液濃度依存性を示す。濃度が 0.15%、0.2%では基板上で部分的に集まり面内に均一な薄膜となっていないことがわかる。一方で 0.3%の濃度では基板前面に薄膜を得ることができていることがわかり、成膜性が分散液の濃度に依存することがわかる。また図 5 から分散液粘度は濃度に依存するため、成膜性において粘度が重要なパラメーターの一つであると考えられる。粘度が低い場合は分散液の乾燥過程において分散液が基板上で集まるのに対し、粘度が高い場合は粘性によりその場にとどまり基板上の全面に薄膜が形成されると考えられる。また、本研究においては、550nm における光透過率 88%で 3k Ω /sq.程度の薄膜を得ることができた。

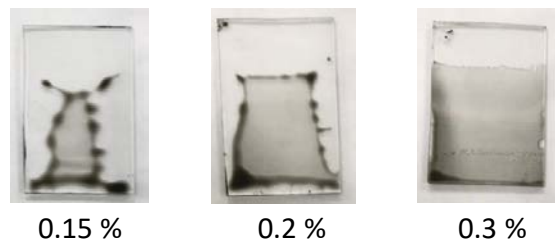


図 6 単層カーボンナノチューブ薄膜の単層カーボンナノチューブ分散液濃度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. N. Kishi, Y. Kondo, H. Kunieda, S. Hibi, Y. Sawada, Enhancement of thermoelectric properties of PEDOT:PSS thin films by addition of anionic surfactants Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29 (2018) 4030-4034.(査読あり)
2. 岸直希, 有機系熱電変換薄膜の特性改善と成膜技術, 化学工業, 68 (2017) 32-35. (査読なし)

〔学会発表〕(計 10 件)

1. 小澤勇紀、大曾根淳、加藤慎也、曾我哲夫、岸直希, バークーティング法を用いた単層カーボンナノチューブ薄膜の分散剤レス成膜, 第 45 回炭素材料学会年会, 2018 年 12 月
2. 岸直希, 軽量・フレキシブルなエネルギー変換デバイス応用へ向けた導電性高分子・カーボンナノチューブ薄膜の成膜技術, 新無機膜研究会, 2018 年 11 月
3. 小野恵輔、日比聡、吉田祐太、岸直希, 界面活性剤と種々の高沸点溶媒を添加した PEDOT:PSS 薄膜の熱電性能, 第 79 回 応用物理学会秋季学術講演会, 2018 年 9 月
4. 小澤勇紀、大曾根淳、加藤慎也、曾我哲夫、岸直希, バークーティング法を用いた単層カーボンナノチューブの分散剤レス成膜に向けた分散液の作製, 第 79 回 応用物理学会秋季学術講演会, 2018 年 9 月
5. 大曾根淳、小澤勇紀、加藤慎也、曾我哲夫、岸直希, バークーティング法による単層カーボンナノチューブ薄膜の分散剤レス成膜, 第 79 回 応用物理学会秋季学術講演会, 2018 年 9 月
6. 岸直希、日比聡、吉田祐太、小野恵輔、沢田優真、國枝泰希、近藤雄哉, フレキシブル有機系熱電変換材料の作製と評価, 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会, 2018 年 5 月
7. 小澤勇紀、加藤慎也、曾我哲夫、岸直希, カーボンナノチューブ透明導電膜の分散剤レス成膜, 平成 29 年度電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会, 2017 年 9 月
8. 日比聡、沢田優真、岸直希, PEDOT:PSS 熱電変換薄膜への高沸点溶媒、界面活性剤の添加, 第 78 回 応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年 9 月
9. N. Kishi, Y. Kondo, H. Kunieda, S. Hibi, Y. Sawada, Effects of surfactant addition on

thermoelectric properties of PEDOT:PSS thin films, 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9), 2017年6月

10. 岸直希、近藤雄哉、國枝泰希, PEDOT:PSS 熱電変換薄膜の界面活性剤導入による特性改善, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月

〔図書〕(計1件)

1. 岸直希, カーボンナノチューブ透明導電膜, フレキシブルデバイス用マテリアルの開発と市場, 5章 pp.49-56, 分担執筆, シーエムシー出版, 2019年2月発刊

〔産業財産権〕

○出願状況(計3件)

名称: 透明導電膜の製造方法および透明導電膜

発明者: 岸直希、小澤勇紀、大曾根淳、加藤慎也、曾我哲夫

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2019-008664

出願年: 2019

国内外の別: 国内

名称: 熱電変換材料及びその製造方法

発明者: 岸直希、日比聡

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2017-159838

出願年: 2017

国内外の別: 国内

名称: 透明導電膜の製造方法および透明導電膜

発明者: 岸直希、小澤勇紀、加藤慎也、曾我哲夫

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2017-029939

出願年: 2017

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://s-lab.web.nitech.ac.jp/kishi.html>

「軽く柔らかい環境発電素子」、中部経済新聞、2018年3月20日

「名古屋工大、熱電変換と成膜性の高い新材料開発」、日刊工業新聞、2018年1月15日

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号(8桁):

(2) 研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。