

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：25503

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14017

研究課題名（和文）フレキシブル熱電発電モジュールの設計に向けたp型、n型有機材料の開発

研究課題名（英文）Development of p-type and n-type organic materials for flexible thermoelectric power generation modules

研究代表者

秦 慎一（Hata, Shinichi）

山陽小野田市立山口東京理科大学・工学部・助教

研究者番号：20796271

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：変換効率の高い双極（2脚型）の熱電発電モジュールを実現するには、優れた熱電変換能を有するp型とn型の両方の材料が必要であり、それらの機能改善は不可欠である。本課題では、フレキシブル有機熱電モジュールの実現に向けたこれら材料の機能設計を見出すために検討を行った。その結果、これまでの報告では各々の材料で $100 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ オーダーであった熱電出力因子（PF値）を、代表者は $500 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ 以上にまで高めることに成功した。本課題で見出された知見と機能指針は、持続可能社会を前進させる有機熱電材料における重要な技術である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

柔軟かつ軽量の有機熱電モジュールは、火力発電で用いられるタービンのような可動部がなく、維持費もかからない。つまり、気体キャリアの使用・運用を填補する観点から、有機熱電モジュールの開発は意義深い。今後、二酸化炭素排出量の大幅な削減を目的とし、環境中に排出されている膨大な量の未利用熱を直接電力に変換する安価な熱電発電モジュールの普及が強く求められる。導電性ポリマーやカーボンナノチューブを利用したp型およびn型フレキシブル熱電変換材料は、その中核を成すものであることは、間違いない。当該分野の技術・知見が、真に低品位排熱や自然熱の有効利用に用いられ、持続可能な社会の形成に寄与する日が近いことを願う。

研究成果の概要（英文）：In order to realize bipolar (bipodal) thermoelectric power generation modules with high power generation, both p-type and n-type materials with excellent thermoelectric conversion ability are required, and their functional improvement is essential. In this project, we investigated to find the functional design of these materials for the realization of flexible organic thermoelectric modules. As a result, the thermoelectric power factor (PF value) of each material, which was in the order of $100 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ in previous reports, was successfully increased to more than $500 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ by the representative. The knowledge and functional guidelines found in this project are important technologies in organic thermoelectric materials that will advance a sustainable society.

研究分野：材料化学

キーワード：有機熱電材料 カーボンナノチューブ p型半導体 n型半導体 熱電発電モジュール

1. 研究開始当初の背景

熱電変換は、半導体や金属の温度勾配を電位に変換する簡単なメカニズムで、熱からエネルギーを回収して電気に変換する重要な技術である。従来、無機材料に関わる詳細な検討が行われてきたが、1999年に戸嶋らによって報告された結果は、ポリアニリンをはじめとした導電性ポリマーが熱電材料の候補となる重要な知見であった。それ以来の着実な進歩に基づいて、この有機熱電材料は、150 °C 未満で一般的に使用されていない熱源からエネルギーを回収できる可能性があるため、大きな注目を集めている。最近では、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホン酸)やカーボンナノチューブ(CNT)、およびそれらの複合材料などの有機材料、十分な材料性能で開発されたものが、熱電変換のために広く研究されてきた。さらにこれらの材料は、シートの柔軟性、軽量、無毒性、材料の豊富さ、大面積溶液処理を含む製造プロセスの拡張性など、無機材料に勝る独自の利点を備えており、モノのインターネット用の発電、およびウェアラブル加熱および冷却デバイス、さらには生物医学的インプラントを含む一連の新しい熱電アプリケーションへの応用も検討されている。通常、以下の式(1)から熱電変換特性は求められる。

$$ZT = S^2 \sigma / \kappa \times T, (1)$$

ここで、 S はゼーベック係数、 σ は電気伝導度、 κ は面内熱伝導度、 T は絶対温度を表す。また有機熱電フィルムの面内熱伝導度を正確に測定する技術が現在広く普及していないため、それらの変換効率は、以下の式(2)出力因子(PF)を使用して推定される場合がある。

$$PF = S^2 \sigma, (2)$$

より高い S および σ 、より低い κ を有する材料が有利となるが S 、 σ 、 κ には強い相関関係があるため、熱電材料の ZT 値およびPF値を向上させることは困難とされている。一方、変換効率の高い双極(2脚型)のCNT熱電発電モジュールを実現するには、優れたPF値もしくは ZT 値のp型とn型の両方の材料が必要とされるが、各々の材料におけるPF値はほとんどの場合 $100 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ オーダーである。今後この材料の応用が加速するに依りて、それを向上させる材料設計指針・最適化のガイドラインの重要性は増すばかりである。

2. 研究の目的

そこで本研究では、変換効率の高い双極型CNT熱電発電モジュールを実現するため、高PF値のp型およびn型の材料の調製と特性評価の検討を徹底的に行った。具体的には、CNTを母体材料に、低分子ドーパント剤、分散剤高分子や触媒を適切に選定しながら、およびそれぞれのキャリア特性を制御しつつ、優れたPF値もしくは ZT 値を見出すことを目的とした。ここでは、特に優れた特性が得られた材料について報告する。

3. 研究の方法

1) 材料調製

所定量のCNTを適切な高分子が溶解した溶媒に投入後、ホモジナイザーで分散させた。得られた溶液を用いて、熱電変換フィルムを作製した。この際、膜厚誤差が $\pm 1.0 \mu\text{m}$ 以下の試料を用意した。本実験において、CNTは名城ナノカーボン株式会社から購入したEC1.5(単層カーボンナノチューブ、純度90%以上、直径 $1.5 \pm 0.8 \text{nm}$)を使用した。

2) 熱電変換特性の評価

熱電変換フィルムの面内熱電特性は、ULVAC ZEM-3 M8 (ULVAC-RIKO, 日本)を用いて、He雰囲気下で減圧(0.01 MPa)して調べた。試料を装置内にセッティングした後、一度390 Kにて前処理した後、活性化され熱電変換特性を調べた。また適当な場合では、特性と温度との関係を調べるため、310 Kから390 Kまでの温度範囲で順次評価した。評価はすべてのサンプルで3回行った。

4. 研究成果

4.1 シクロデキストリンポリマーとPdを含むカーボンナノチューブ熱電膜の低温焼成によるp型熱電効率の向上

繊維/毛糸形成によって直接調製される触媒雰囲気中での浮遊化学蒸着を使用して製造されたCNTは、それらの高度に整列した構造に由来する増加した縦方向キャリア移動度のために、大

きな σ 値および高い PF 値を示すことが報告されている。次元性のある CNT 構造の全体的な抵抗は、チューブ間の接触具合によって決定されるため、この製造アプローチは合理的である。一方、本研究のような次元性のない CNT ベースのフィルムは、ファンデルワールス力によって密に結合されているフィルムのナノチューブ束を緩めるために、絶縁性のポリマーや界面活性剤などの可溶化剤溶液に一度分散させる必要がある。つまり、絶縁性有機材料がバンドルとバンドルの界面での電氣的接触を妨げるため、フィルム構造で高い σ 値を達成することは困難であった。したがって、さまざまなポリマーでコーティングされた CNT ベースのフィルムの σ を大幅に向上させ PF 値を改善する簡単で一般的な方法はない。この欠点を克服できる代替戦略は、フィルムタイプのフレキシブル/ウェアラブル電力変換デバイスの潜在的なアプリケーションをさらに拡大すると思われる。

我々は、p 型出力の強化のために、酢酸パラジウム (II) が添加されたポリ- γ -シクロデキストリン (PyCyD) 封止 CNT フィルムを作製した。PyCyD はフィルム成型にする良好な CNT 分散剤として、Pd はナノチューブバンドル間の有機絶縁層を除去するための酸化触媒として機能すると思われる。そこで、このフィルムをボックス型焼成炉にて熱処理した試料の熱電特性を確かめた。Figure 1 に焼成温度に対する S 値、 σ 値および PF 値を示した。 S 値は温度に依存して大きく変化することはなく、50~63 $\mu\text{V K}^{-1}$ の間であった。一般に、 S 値はフェルミ準位周辺の状態密度の傾きを反映するが、今回は焼成によって顕著な影響を受けなかった。 σ 値は、焼成によって大きく向上し、出力最適温度 270 $^{\circ}\text{C}$ では 1549 S cm^{-1} に達した。これは未焼成フィルムの 2.6 倍に相当する。その結果、焼成処理で PF 値は 240 から 570 $\mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ へ向上した。焼成前後の試料のラマン測定の結果では見積ったグラファイト/無秩序グラファイト (G/D) 比は、はほとんど同じ値であり、カーボンナノチューブの結晶性にダメージを与えていないことが確認された。一方、走査電子顕微鏡による表面分析や窒素ガス吸着特性、フィルムから PyCyD が CNT フィルムから除去されていることが確認され、焼成によって CNT 間の絶縁ポテンシャル障壁を取り除くことにより CNT の σ 値を改善することが分かった。さらに未焼成フィルムの熱重量示差熱分析装置 TG-DTA 測定結果では、明確な発熱 DTA ピークが観察され、Pd が PyCyD の効果的な酸化触媒として作用することが明らかになり、熱電特性の熱処理最適温度が 70 $^{\circ}\text{C}$ も低温化することに成功した (Figure 2)。最近の報告では、 σ 値を大きく損なうことなく CNT の S 値を改善するエネルギーフィルタリング効果が、主に CNT 熱電材料の性能を改善する方法として大きな注目を集めている。目的の機能を実現するためにナノチューブ/カーバイドヘテロ構造の形成は必要だが、その調製プロセスでは、不活性ガス下 400~800 $^{\circ}\text{C}$ の過酷な温度条件が強いられている。これに比べて、このアプローチは従来の CNT 熱電変換フィルムの熱処理よりもはるかに穏やかな条件下で活性化できる優れたルートである。またこの最適化された CNT フィルムを一般的なユニレグ熱電発電機への適合性も確かめたところ、典型的な簡易モジュールにも関わらず 10 μW 以上の発電が得られることも明らかとなった。この卓越した出力は、低温熱処理を施した扱いやすい CNT フィルムが熱電発電機の開発に新たな道を開くことができることを示している。

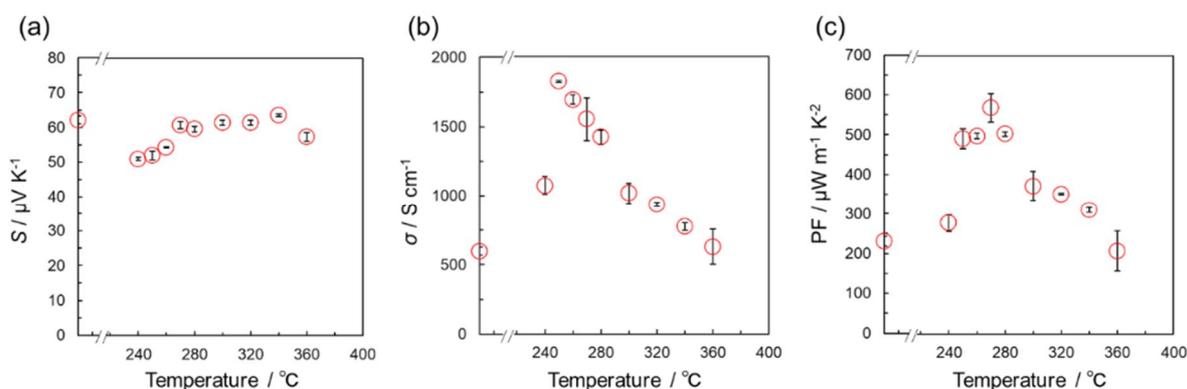


Figure 1. (a) Seebeck coefficient, (b) electrical conductivity, and (c) PF of Pd-PyCyD/CNT films calcined at various temperatures.

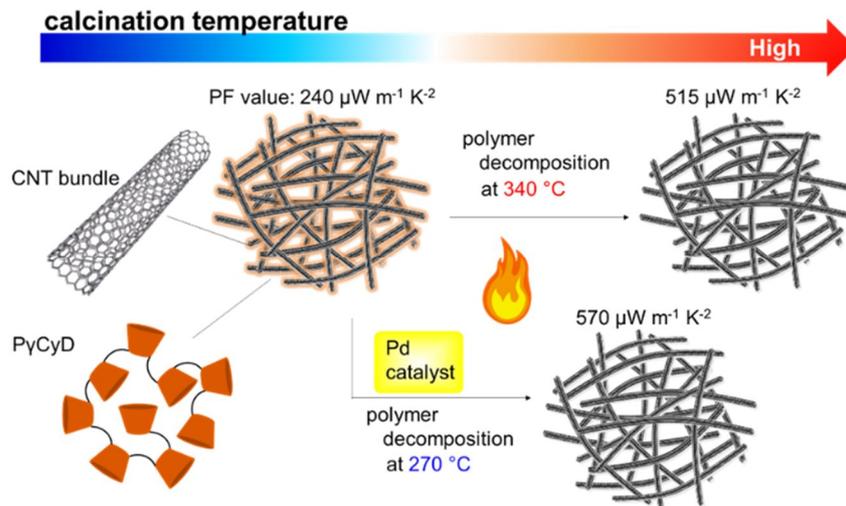


Figure 2. Schematic of the production of PyCyD/CNT films by decreasing the temperature of the air calcining process using a Pd catalyst.

4.2 ジフェニルヒドラジンを含む電子供与性グラフト共重合体の二重ドーピングによる高面内 ZT 値を実現する n 型カーボンナノチューブフィルム

n 型有機半導体は、過去数十年にわたって広く研究されてきたが、電荷キャリアの移動度が比較的 low、大気中での安定性が低いことや、工業的なプロセスに適応した製造方法がないことなどが課題となっていた。さらに重要なことは、従来の作製方法では、フィルターバッキーパーペーを使用し、得られた CNT フィルムを所定の大きさに切断した後、有機溶液中の高濃度ドーパントを含浸させていることである。したがって、大規模な応用には致命的な印刷互換性など、溶液処理可能な有機材料の利点が活かされていない。最近では CNT の熱電特性を制御・強化するために、2 次ドーパント剤の添加が行われるようになった。例えば、ラジカル捕捉剤であるコランヌレンを用いた 2 次ドーパント剤は、半導体 CNT とのクラウンエーテル複合体の熱電特性と PF 値の向上に役立っている。加えて、多層ナノチューブに封入された Fe と n 型ドーパントであるイミダゾールからなる熱電マットは、n 型で比較的大きな S 値 (約 $56 \mu\text{V K}^{-1}$) を持つことが示されている。しかし、2 次ドーパント剤の有効性 (ZT 値、適応範囲、候補化合物) は、その重要性にもかかわらず見過ごされてきた。ここでは、印刷技術に適応可能な優れた有機熱電特性を有する n 型 CNT シートを調製するための新しいドロップキャスト法を報告する。

本研究では、まずドーパントポリマーの最適化から行った。このドロップキャスト法では、電子供与性ポリマー (ポリ酢酸ビニル (PVAc)、ポリビニルアルコール (PVA) またはポリビニルピロリドン (PVP)) の最高被占軌道 (HOMO) に基づいて CNT キャリアを正孔から電子へ誘導できることがわかった。PVP と PVA のモノマーユニットによって決まる HOMO レベルを持つ電子供与性ポリマー-PVP-PVA (側鎖が PVP、主鎖が PVA) を添加した場合には、CNT の n 型 PF 値 ($266 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$) は最大となった。これは、側鎖の立体的な緻密化が促進され、直線的な PVP や PVA ポリマーに比べて、限られた CNT 外壁表面に電子供与性ポリマーが高密度に存在することになるためである。つまり、負電荷の強い原子 (O や N など) を持つナノチューブとモノマーユニットの孤立した電子対との接触点の数が増えることで、効率的に電荷を移動させ、酸素ドーピングサイトの数を減らすことができると思われる。つまり、本研究では、PVP-PVA グラフト共重合体が、これまで使用されてきた PVP、PVA、PVAc ポリマーよりもドーパントポリマーとして適していることを発見した。次に、PVP-PVA/CNT フィルムに電荷注入を促進する 2 次ドーパントとして 1,2-ジフェニルヒドラジン (1,2-DPH) を最適なポリマー分散媒で組み込むことで、1,2-DPH ドープ PVP-PVA/CNT フィルムを調製した。Table 1 にまとめられているように、このフィルムでは 1,2-DPH の効果で 1.34×10^{-2} という大きな ZT 値を示し、これまでに実証されたフレキシブルな n 型 CNT 材料の ZT 値に匹敵する値を示した。従来、n 型 CNT フィルムを作製するために用いられていたフィルターバッキーパーペーでは、n-ドーピング工程が必要だが、今回の方法ではそのような複雑な手順の必要はない。つまり、時間も手間もかからず、目的のシートを簡単に作製することができる。

この研究で検証された二重ドーピングアプローチは PF 値だけでなく、面内 ZT 値を効果的に高

める新しい戦略である(Figure 3)。この二重ドーピングを用いたドロップキャスト法は、ポリマー/CNT 材料の取り扱いを容易にし、近年の有機 EL の進展に伴って登場したプリンテッド・エレクトロニクス技術によるオンデマンド製造にも応用できると期待される。

Table 1. In-plane thermoelectric properties at 330 K.

sample	$S / \mu\text{V K}^{-1}$	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$	$\text{PF} / \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$	$\kappa_{//} / \text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$	$ZT_{//} (@330 \text{ K})$
PVP-PVA/CNT	-52.3	970.9	265.9	16.67	5.26×10^{-3}
1,2-DPH-doped PVP-PVA/CNT	-68.0	1107.8	511.5	12.56	1.34×10^{-2}

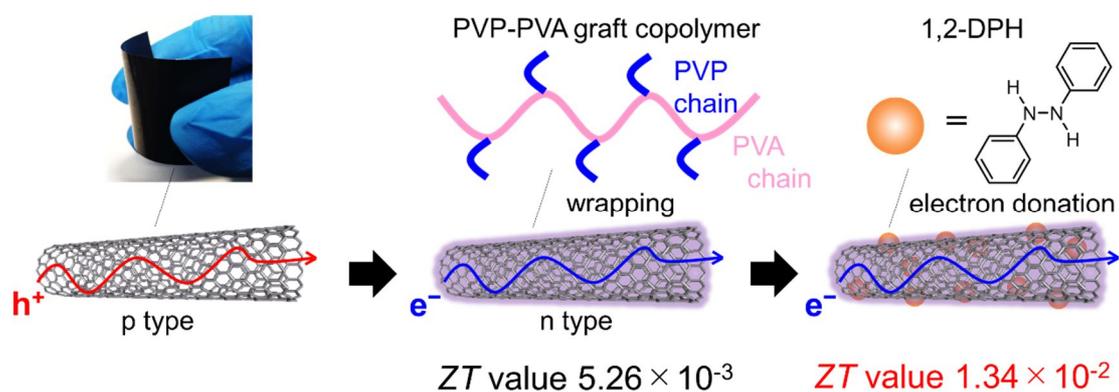


Figure 3. Schematic showing the production of 1,2-DPH-doped PVP-PVA/CNT. High in-plane ZT values are obtained following double-doping with electron-donating graft copolymers and 1,2-DPH.

これらの研究では、半導体成分と金属成分が混和した CNT を使われた。高い S 値の半導体 CNT のみが使用された熱電材料ではさらなる効果が期待でき、物理的特性の研究を加速する可能性がある。一連の成果は、当該分野の将来的の研究を保証し、熱電デバイスの設計だけでなく、光起電力太陽電池や電界効果トランジスタなど、CNT フィルムにおいて役立つことが期待されている。したがって本課題で見出された知見は、最終的には持続可能社会を前進させる CNT ベースの材料における重要な技術の 1 つであると思われる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 9件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Shinichi Hata, Taiki Mihara, Misaki Shiraishi, Yuya Yamaguchi, Yukou Du, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima	4. 巻 59
2. 論文標題 Development of Carbon Nanotube Organic Thermoelectric Materials Using Cyclodextrin Polymer: Control of Semiconductor Characteristics by the Solvent Effect	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SDDD05
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab6341	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Shinichi Hata, Takahiro Yoshizumi, Satoshi Hoshino, Mio Gotsubo, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima	4. 巻 990
2. 論文標題 Improved Thermoelectric Behavior of Super-Growth Carbon Nanotube Using Tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane Nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Science Forum	6. 最初と最後の頁 209-214
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shinichi Hata, Yanagawa Yuki, Keisuke Oshima, Jin Tomotsu, Yukou Du, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima	4. 巻 48,
2. 論文標題 Highly-Stable n-type Carbon Nanotube Material under Accelerated Aging Conditions: Conjunctive Effect of Hydrazine Derivatives and Commodity Polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1109-1111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190407	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Shinichi Hata, Kazuki Taguchi, Keisuke Oshima, Yukou Du, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima	4. 巻 4
2. 論文標題 Preparation of Ga-ZnO Nanoparticles Using Microwave and Ultrasonic Irradiation, and the Application of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) Hybrid Thermoelectric Films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 6800-6804
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201901565	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yukihide Shiraishi, Satoshi Hoshino, Keisuke Oshima, Shinichi Hata, Yukou Du, Naoki Toshima	4. 巻 30
2. 論文標題 Development of Organic and Inorganic Ternary Hybrid Thermoelectric Materials Using Ag Nanoplates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of The Society of Scientific Photography of Japan	6. 最初と最後の頁 1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shinichi Hata, Kazuki Taguchi, Mokichi Kusada, Yukou Du, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima	4. 巻 88
2. 論文標題 Characterization and Thermoelectric Behavior of Super-growth Carbon Nanotube Films Co-loaded with ZnO and Ag Colloids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 356 ~ 358
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.20-64067	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Yukihide Shiraishi, Yoshimi Nakanishi, Tomoko Kotani, Shinichi Hata, Yukou Du, Naoki Toshima	4. 巻 -
2. 論文標題 Preparation of Poly(Cyclodextrin)-Protected Platinum Colloids and Application as Catalysts for Visible-Light-Induced Hydrogen Generation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of The Society of Scientific Photography of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shinichi Hata, Jin Tomotsu, Mio Gotsubo, Yukou Du, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima	4. 巻 -
2. 論文標題 n-Type Carbon Nanotube Sheets for High In-plane ZT Values in Double-doped Electron-donating Graft Copolymers Containing Diphenylhydrazines	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hata Shinichi, Iwamoto Keita, Kitano Sho, Habazaki Hiroki, Hirakawa Akari, Tani Nanami, Du Yukou, Shiraishi Yukihide, Toshima Naoki	4. 巻 43
2. 論文標題 Pd nanoparticles on zeolite imidazolid framework-8: Preparation, characterization, and evaluation of fixed-bed hydrogenation activity toward isomeric nitrophenols	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Colloid and Interface Science Communications	6. 最初と最後の頁 100446 ~ 100446
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colcom.2021.100446	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shinichi Hata, Mokichi Kusada, Soichiro Yasuda, Yukou Du, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima	4. 巻 118
2. 論文標題 Enhancement of p-type thermoelectric power factor by low-temperature calcination in carbon nanotube thermoelectric films containing cyclodextrin polymer and Pd	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 243904 ~ 243904
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0051070	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計22件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 白石幸英・木下翔平・栗山鮎美・田口和樹・大島啓佑・秦 慎一・戸嶋直樹
2. 発表標題 Agナノ粒子を担持したカーボンナノチューブの熱電特性
3. 学会等名 2019年度日本写真学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前城歙人・鞆津迅・秦 慎一・白石幸英・戸嶋直樹
2. 発表標題 ヒドラジン誘導体とポリビニルピロリドン-ポリビニルアルコール共重合体によるカーボンナノチューブ材料の熱電変換特性
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 草田茂吉・田口和樹・秦 慎一・白石幸英・戸嶋直樹
2. 発表標題 Ag担持ZnO/CNT複合体の調製と熱電特性
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 草田茂吉・田口和樹・秦 慎一・白石幸英・戸嶋直樹
2. 発表標題 Ag/ZnOナノ粒子とSGCNTハイブリッドの調製と熱電特性
3. 学会等名 画像関連学会連合会第6回秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前城歎人・鞆津迅・秦 慎一・白石幸英・戸嶋直樹
2. 発表標題 ポリビニルピロリドン-ポリビニルアルコール共重合体による n型カーボンナノチューブ材料の熱電変換特性
3. 学会等名 画像関連学会連合会第6回秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秦 慎一・鞆津 迅・Gergely Juhasz・白石幸英・戸嶋直樹
2. 発表標題 電子供与性高分子とヒドラジン類縁体によるn型半導体CNTの出力挙動
3. 学会等名 2019年度材料技術研究協会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白石幸英・草田茂吉・木下翔平・田口和樹・秦 慎一・戸嶋直樹
2. 発表標題 カーボンナノチューブ/Agコロイドを用いたハイブリッド熱電変換材料
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 秦 慎一・山口裕也・Gergely Juhasz・白石幸英・戸嶋直樹
2. 発表標題 高分子で封止された窒素塩基性化合物ドーパカーボンナノチューブのn型有機熱電特性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shinichi Hata, Taiki Mihara, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima
2. 発表標題 Development of carbon nanotube organic thermoelectric materials using cyclodextrin polymer: Control of semiconductor characteristics by the solvent effect
3. 学会等名 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shinichi Hata, Takahiro Yoshizumi, Satoshi Hoshino, Mio Gotsubo, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima
2. 発表標題 Improved Thermoelectric Behavior of Super-Growth Carbon Nanotube Using Tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane Nanoparticles
3. 学会等名 The 8th International Conference on Nanostructures, Nanomaterials and Nanoengineering 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shinichi Hata, Jin Tomotsu, Kanto Maeshiro, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima
2. 発表標題 Enhanced Thermoelectric Performance of n-type Carbon Nanotube Material: Conjunctive Effect of Electron Donating Copolymer and Structural Isomer Diphenylhydrazine
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白石幸英・星野 聡・大島啓佑・秦 慎一・戸嶋直樹
2. 発表標題 銀ナノ粒子を用いた有機/無機ハイブリッド熱電変換材料の創製
3. 学会等名 2018年度 日本写真学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田口和樹・藏永大樹・大島啓佑・秦 慎一・白石幸英・戸嶋直樹
2. 発表標題 酸化物ナノ粒子を用いた有機熱電フィルムの作製と熱電特性
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 秦 慎一・鞆津 迅・白石幸英・戸嶋直樹
2. 発表標題 ポリビニルピロリドンで封止されたジフェニルヒドラジン/カーボンナノチューブ有機熱電材料のn型半導体特性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yukihide Shiraishi, Takuya Matsumura, Junta Inoue, Keisuke Oshima, Yukou Du, Shinichi Hata, Naoki Toshima
2. 発表標題 CNT/Pd Nanocolloids/Poly(vinyl chloride) Hybrid Thermoelectric Materials for Energy Conversion
3. 学会等名 32nd. Conference of The European Colloid and Interface Society (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 星野聡・吉山航平・大島啓佑・秦 慎一・白石幸英・戸嶋直樹
2. 発表標題 Agナノプレートの合成とハイブリッド熱電変換材料の熱電特性
3. 学会等名 2018年日本化学会西日本大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田口和樹・藏永大樹・大島啓佑・秦 慎一・白石幸英・戸嶋直樹
2. 発表標題 酸化物半導体を用いた有機/無機複合熱電変換材料の創製
3. 学会等名 2018年日本化学会西日本大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yukihide Shiraishi, Aoi Takajo, Maki Yamaguchi, Yuko Shinkai, Haruka Abe, Hitoshi Asano, Shinichi Hata
2. 発表標題 Cultivation of low-potassium vegetable using cyclodextrin nanocolloids in the hydroponic culture
3. 学会等名 3rd Agriculture and Climate Change Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 郷坪実央・白石美咲・前城歎人・秦 慎一・白石幸英・戸嶋直樹
2. 発表標題 カチオン性界面活性剤を用いたカーボンナノチューブ材料のn型熱電特性
3. 学会等名 画像関連学会連合会第7回春季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩本龍之介・金子佳司・草田茂吉・秦 慎一・白石幸英・戸嶋直樹
2. 発表標題 ゼラチンを用いたAgコロイド/カーボンナノチューブハイブリッド膜の熱電変換特性
3. 学会等名 画像関連学会連合会第7回春季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 秦 慎一・白石美咲・白石幸英・戸嶋直樹
2. 発表標題 界面活性剤水溶液から調製されたカーボンナノチューブフィルムにおけるキャリア安定性と有機熱電特性
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 郷坪実央・草田茂吉・秦 慎一・白石幸英
2. 発表標題 界面活性剤保護ナノロッドによりキャリア変調したカーボンナノチューブ熱電複合膜
3. 学会等名 画像関連学会連合会第7回秋季大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 秦 慎一, 大島啓佑, 白石幸英, 戸嶋直樹	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 7
3. 書名 カーボンナノチューブの表面処理・分散技術と複合化事例	

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 複合体、分散液及び熱電変換素子	発明者 内田秀樹・白石幸英・戸嶋直樹・秦慎一	権利者 山口東京理科大学 他1社
産業財産権の種類、番号 特許、2019-239288	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 複合体の製造方法	発明者 内田秀樹・白石幸英・戸嶋直樹・秦慎一	権利者 山口東京理科大学 他1社
産業財産権の種類、番号 特許、2019-036469	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	白石 幸英 (Shiraishi Yukihide) (60289303)	山陽小野田市立山口東京理科大学・工学部応用化学科・教授 (25503)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------