

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350111

研究課題名(和文) 導電性高分子ナノファイバーを用いた熱電変換マイクロモジュールの開発

研究課題名(英文) Development of flexible thermoelectric module using conducting polymer nanofiber

研究代表者

下村 武史 (Shimomura, Takeshi)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40292768

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,300,000円、(間接経費) 4,590,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的はポリアルキルチオフェン(PAT)ナノファイバーの熱電変換性能を調査し、それを用いたフレキシブル熱電変換シートモジュールを試作・評価することである。PATナノファイバーのマットおよびナノファイバーコンポジットフィルムのゼーベック係数および導電率の評価を行った。その結果、熱電変換特性が観測され、ナノファイバー化していないフィルムと比較して、性能向上が確認された。しかし、これはナノファイバーの導電率が高いことに起因し、量子細線効果はみられなかった。ラミネートフィルムに電極およびナノファイバーを塗布して、フレキシブルな熱電変換シートモジュールの作製を行い、熱電変換特性を得た。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to research the thermoelectric properties of PAT nanofiber and to fabricate the flexible thermoelectric module of PAT nanofiber. The PAT nanofiber mat and composite film of PAT nanofiber embedded in a conventional polymer was prepared, and the Seebeck coefficient and conductivity was evaluated. These materials showed a significant thermopower effect, and the nanofiber tended to have higher efficiency than non-nanofiber pristine films. But, this advantage was ascribed to be higher conductivity, and a narrow-line effect cannot be observed. A flexible thermoelectric module of PAT nanofiber packed in a laminated film with electrodes was made. This sheet module also had a significant thermopower effect.

研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：高分子機能材料 熱電変換 導電性高分子 ナノファイバー

1. 研究開始当初の背景

廃熱は一定の割合で再利用することで、究極に環境負荷の少ない再生可能エネルギーとなり得る。輸送性や備蓄性に優れた電気エネルギーへの変換のための熱電変換素子には温度差から電力を得るゼーベック効果が利用され、これまで、国内外でビスマス・テルル系の半導体を中心に研究が進められてきたが、太陽電池の3割程度と換算される低い発電効率から費用対効果が低く、積極的な利用は行われてこなかった。しかし、10 nm スケールまで超薄膜化・ナノワイヤー化することで性能が飛躍的に向上することが理論的に予見され (L.D.Hicks ら, *Phys.Rev.B*, **47**, 16631 (1993))、実際に無機系半導体において実験室レベルで試作され、一桁以上の性能向上が報告されている (P.Heremans ら, *Phys.Rev.B*, **88**, 216801 (2002))。

研究代表者らはこれまでに導電性高分子ポリアルキルチオフェン (PAT) の自己組織化を利用して作製したナノファイバー一本の電気物性の総合的評価、すなわち導電特性、トランジスタ (FET) 特性の解明を国内外において最も精力的に行ってきた。これまでの研究から、このナノファイバーは他の方法で作られたナノファイバーよりも1桁以上細く、太さ10 nm、厚さ2 nm、長さ10 μm にも迫るというアスペクト比の極めて高い極細線であり、低次元系有機半導体とみなすことができる。また、高い結晶性を有し、キャリア移動度も0.1 $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に迫り、PATの既往研究の中でも高いレベルを示すことを明らかにしている (T.Shimomura ら, *Phys. Rev. B*, **83**, 115314, 2011)。

そこで、このPATナノファイバーを熱電変換素子に利用できるのではないかとという着想に至った。既往の導電性高分子を用いた熱電変換素子に関する研究によると、無次元化性能指数 ZT は $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 程度であり (Y.Hiroshige ら, *Synth.Met.*, **157**, 467 (2007))、 ZT が $10^{-1} \sim 1$ 程度の無機半導体には及ばない。しかし、極細のナノファイバーを用いれば、無機半導体に迫る値を示すことが期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的はPATナノファイバーの熱電変換性能を調査し、ナノファイバー化していないものと比較して、その優位性を示すとともに、ナノファイバーを用いたフレキシブル熱電変換シートモジュールを試作し、熱電変換特性から実用性を評価することである。

本研究の特色はまず高分子を用いて熱電変換素子を作製する点にある。高分子は既存の無機材料に比して、フレキシブル、軽量かつ安価な製造プロセスという点に特徴がある。フレキシブルであるため、曲面に沿って曲げることが可能であり、様々な熱源の形状に合わせて貼り付けることが可能である。また、軽量であることから、携帯電池として体

温と外気差を利用し、モバイルデバイスの駆動電力をまかなえる可能性も秘めている。さらに、無機材料とは異なり希少元素を用いないことから、持続的な生産が期待でき、無機材料に比して安価に製造することも可能である。

独創的な点は導電性高分子ナノファイバーを用いる点にある。導電性高分子の既往研究における熱電効率は決して高いとはいえない。しかし、熱電効果の指標であるゼーベック係数 S は極細線化による電子閉じこめ効果により、大きく上昇することが理論的に予想されている。このため、極細のナノファイバーを用いることで、飛躍的なゼーベック係数の増加を生むものと期待される。また、PATナノファイバーの導電率 σ はPAT薄膜と比較して有意に高く、ドーピングを施せば実用レベルにある (下村, *機能材料*, **347**, 44 (2010))。加えて、一般に導電性高分子は無機材料に比して熱伝導率 κ は低いという性質がある。熱電素子の効率の指標となる無次元性能指数 ZT は $S^2\sigma T / \kappa$ と表されるため、導電性高分子ナノファイバーは有機系の材料の中でも有利な材料の一つである。

軽量かつフレキシブルな熱電変換マイクロモジュールは、生体や家電などの身近なものからの廃熱を再度電気エネルギーへと変換することで、化石燃料、原子力といった枯渇性エネルギーの利用を抑制し、低炭素社会の確立に寄与する新たなキーテクノロジーである。このような素子作製のための方法論を確立するのが本研究の意義である。

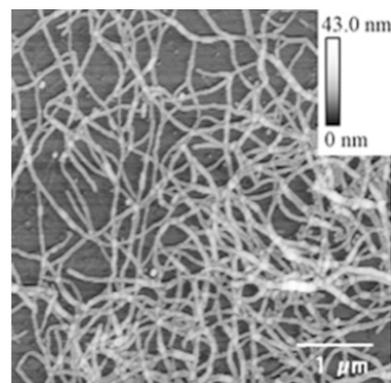


図1 導電性高分子ナノファイバー

3. 研究の方法

初年度はPATナノファイバーの熱電変換特性の調査を開始するとともに、ナノインプリントを用いて、PATナノファイバーの配向素子を作製した。汎用ポリマー内にナノファイバーを析出させ、同時にナノインプリントを用いることでナノファイバーを配向させた素子を作製した。

次年度以降はナノファイバーの熱電変換性能の優位性を示すため、ナノファイバー化していないPATの熱電変換性能との比較を行い、ドーピング濃度など各種パラメータの最適な調整を行った。また、ナノファイバー

熱電変換シートモジュールを作製し、その熱電変換効果を評価した。

(1) ナノファイバーの熱電変換測定

PAT として、ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) を用い、Pt 電極を蒸着したガラス基板にナノファイバーをマット状に成膜し、両電極間に温度差を与えることで、ナノファイバーの熱起電力の測定を行った。測定は既設のクライオスタット中で行い、低温側はクライオスタットの冷凍機により冷却された吸熱ブロックに、高温側はヒーターにより温められた発熱ブロックに固定し、温度差を熱電対で測定しながら、ナノボルトメータを用いて測定を行った。ドーピングは塩化金または過塩素酸銀を用いて行った。

まず、ナノファイバーがゼーベック効果を示すことを確認し、温度やドーピング濃度を変えながら、特性を評価し、ナノファイバー化していない P3HT との比較から、その優位性を評価した。

(2) ナノファイバーコンポジットフィルムの熱電変換特性

P3HT はポリメタクリル酸メチル (PMMA) 中でもナノファイバーを形成し、コンポジットフィルムを形成することが報告されている (L. Qiu ら, *Adv.Mater.*, **21**, 1349 (2009))。PMMA は熱ナノインプリントのレジストとしても機能することから、素子成形や配向制御への応用が可能である。PMMA と P3HT にクロロホルム/アニソール混合溶媒を加えて加熱溶解させ、徐冷することでナノファイバーを析出させた。次に、ガラス基板にスピコートでコンポジット膜を成膜した後に、現有設備である原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、モルフォロジーの確認を行った。先行研究では P3HT が重量比で 5 % 以下でもナノファイバーの形成が報告されている。そこでナノファイバーの形成・凝集状態やネットワークの形成状態と PAT/PMMA 比の関係について調査し、ネットワークを形成しかつ凝集が少ない比を決定した。

(1)と同様の方法で Pt 電極を蒸着したガラス基板にコンポジットフィルムを成膜し、両電極間に温度差を与えることで熱起電力の測定を行った。まず、コンポジットフィルムがゼーベック効果を示すことを確認し、温度やドーピング濃度を変えながら、特性を評価し、ナノファイバー化していない P3HT との比較から、その優位性を評価した。

(3) ナノファイバー配向素子の作製

コンポジットフィルムに対して、ナノインプリントを行い、P3HT ナノファイバーのアレイを作製した。この工程は新規に導入するナノインプリント装置を用いて行った。鋳型にはコマーシャルベースのものを用いた。得られたパターン精度を AFM で確認した。明らかに端から端までつながっていない場合には P3HT/PMMA 比を上げる必要があり、逆にナノファイバーの凝集がかなり観られる場合には、電子の閉じこめ効果が小さくなる

ため、P3HT/PMMA 比を下げる必要がある。

作製した P3HT ナノファイバーアレイの両端にシャドウマスクによる金のスパッタリングで電極をつけ、導電率の評価を行った。測定には現有のピコアンメータを用いて、現有のクライオスタット中で温度を変えながら行い、ナノファイバーによるネットワークのつながり具合を評価した。P3HT/PMMA 比を上げて導電率との関係を調査し、最適な濃度を決定した。

(4) 熱電変換シートモジュールの作製

これまで特性を調査したナノファイバー用いて、シートモジュールを作製した。ラミネートフィルム上に電極を蒸着し、その上にナノファイバーをマット状に塗布した。電極を蒸着したもう一枚のラミネートフィルムと電極位置が合うように、顕微鏡で確認をしながら貼り合わせ、ラミネーターを用いて熱接着を行い、折り曲げ可能なシートモジュールを作製した。

完成したシートモジュールの熱電変換特性をこれまでと同様に、ヒーター付熱ブロックで片面を加熱し、ピコアンメータにて起電力を測定し、導電率の値と合わせて得られた電力を評価した。

4. 研究成果

(1) ナノファイバーの熱電変換特性

表 4.1 に示すドーピング濃度を変化させた P3HT ナノファイバーにおける導電率 σ とゼーベック係数 S の温度 T 依存性をそれぞれ図 4.1、4.2 に示す。有意なゼーベック効果を示すことから、ナノファイバーが熱電変換効果をもつことがわかった。

表 4.1 各ナノファイバーのドーピング条件

サンプル	ドーブ濃度 /M	洗浄
Entry-1	0.01	30 秒×1
Entry-2	0.001	30 秒×1
Entry-3	0.001	30 秒×2

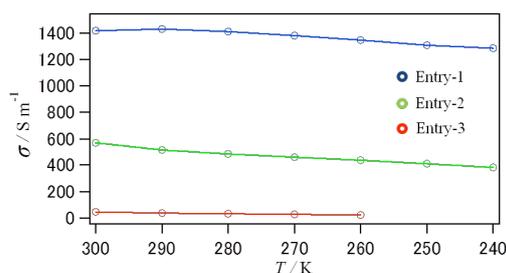


図 4.1 ナノファイバーの導電率の温度依存性

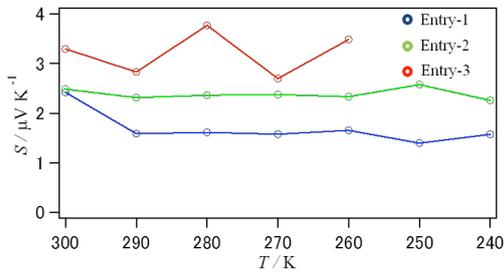


図 4.2 ナノファイバーのゼーベック係数の温度依存性

いずれのサンプルも温度が下がるとわずかではあるが抵抗が上がる半導体的な特性を示し、既報の薄膜と同様に局在キャリアホッピング伝導を示唆するものであった。これはナノファイバー中に残るアモルファス領域内に起因する不均一なポテンシャルによりキャリアが局在し、熱活性的な伝導が観測されたためであると考えられる。

また、導電率が低いファイバーほどゼーベック係数が高い傾向があることがわかった。ドーピングなしの試料では励起由来のキャリアの寄与が大きく濃度勾配が容易に形成されるが、これに対し、ドーピング率が高い試料では励起由来のキャリアの寄与が小さく濃度勾配が形成されにくくなる。結果、導電率とゼーベック係数は完全にトレードオフの関係がある。

3種類の中で比較的高いパワーファクターを示した Entry-1 と同じ条件でナノファイバー化していない P3HT フィルムを作製し、ドーピングを行い、導電率 σ とゼーベック係数 S の温度 T 依存性を測定した。導電率の温度依存性からフィルムも熱活性型の伝導を示し、ゼーベック係数も温度に対し一定の範囲内の値を示した。ナノファイバーとフィルムとの間で目立った傾向の違いは確認されなかった。本来であれば結晶性の高いナノファイバーの方が導電率では優位にたつと考えられる。しかし、ナノファイバーではファイバー1本1本がバルキーであるため、密度が低く、ほぼ同じ膜厚で素子を作製すると導電率の十分な優位性が得られなかった。

ドーピング濃度を様々に変えたナノファイバーおよびフィルムの試料を作製し、導電率 σ とゼーベック係数 S を対数プロットしたデータを図 4.3 に示す。図中の直線は傾きが $1/2$ の直線で、同じ直線上にのる点が、同じパワーファクター PF をもつことを示している。このグラフを見る限り、わずかにナノファイバーの方がわずかではあるが PF が優位であることを示している。しかし、これは同条件で試料作製を行った場合、ナノファイバーの方がわずかに導電率が高いためであり、ゼーベック係数には大きな変化はなく、量子細線効果はあまり見られず、ナノファイバーの導電率の優位性がそのまま見られたものと考えられる。

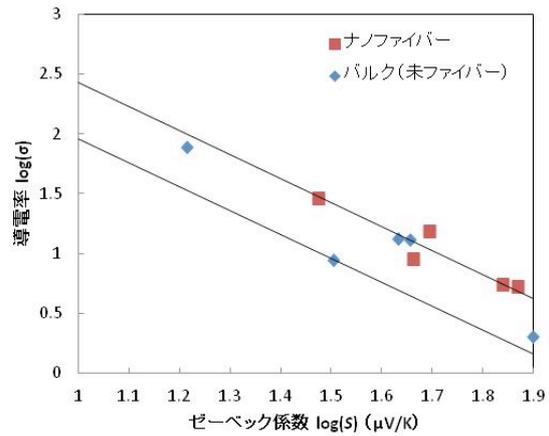


図 4.3 ドーピング濃度を様々に変えたナノファイバーおよびフィルムの試料の導電率 σ とゼーベック係数 S

(2) ナノファイバーコンポジットフィルムの熱電変換特性

ドーピング濃度を变化させた P3HT ナノファイバー/PMMA コンポジットとナノファイバー化していない P3HT/PMMA コンポジットフィルムにおける導電率 σ とゼーベック係数 S の温度依存性 T を測定した。P3HT ナノファイバー/PMMA コンポジットのデータを図 4.4, 4.5 に示す。

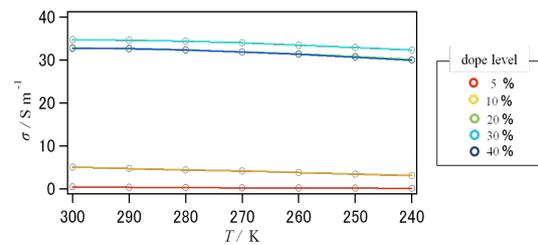


図 4.4 ナノファイバーコンポジットの導電率の温度依存性

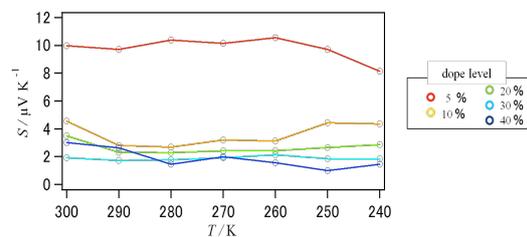


図 4.5 ナノファイバーコンポジットのゼーベック係数の温度依存性

コンポジットファイバーとフィルム共に、導電率の温度依存性から熱活性型の伝導を示し、ゼーベック係数も温度に対しほぼ一定の値を示した。導電率とゼーベック係数の温度に対する依存性は前述した P3HT 単体のファイバー・フィルムと同じ傾向をしめした。また、ドーピング率が上昇するにともないファイ

パーの導電率は上昇し、20~40%のところではほぼ横ばいとなった。これはドーピング率の上昇に伴うファイバーの凝集が影響であると考えられる。ゼーベック係数は P3HT 単体と同じくドーピング率が上昇するにともない減少する傾向であった。

ファイバーとフィルム間での違いについてみてみると、ゼーベック係数はほぼ同じ値を示した。それに対して、導電率はファイバーの方が有意に高い値を示した。これはコンポジット化することで密度の違いがほぼなくなり、ナノファイバー化による結晶性の向上がより大きく影響したためである。

パワーファクター PF を算出し、そのドーピング率依存性を図 4.6 に示す。既往のポリアルキルチオフェンよりは二桁〜一桁低いパワーファクターであるが、コンポジットしたことによる導電率の低下が主な要因であり、正確な性能の比較のためには試料中の PMMA と P3HT の割合を求めなければならない。ここではファイバーとフィルムの比較のみを行うことにする。ファイバーとフィルムではファイバーの方がパワーファクターで最大約 9 倍の値を示した。よって素子中での条件が同じであればファイバーの方がフィルムより優れた熱電性能を有することが示唆される結果となった。

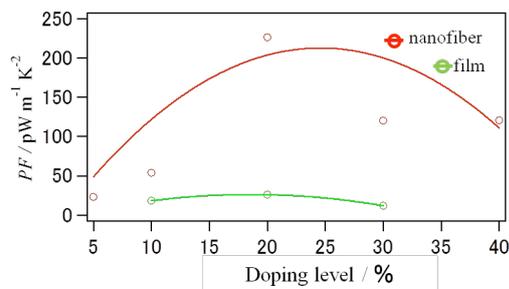


図 4.6 ナノファイバーコンポジットおよびナノファイバー化していないコンポジットフィルムのパワーファクターのドーピング濃度依存性

(3) ナノファイバー配向素子の作製

P3HT/PMMA 比 5:95 (w/w) 試料を用いて、Si 基板上にスピコートで製膜したフィルムをナノインプリント (165 °C、1.5 kN) した。エッジのシャープさにはかけるものの、十分な転写が可能であることを確認した。図 4.7 に 1000 nm 幅のライン状に転写したアレイの AFM 像を示す。最小幅で 100 nm までの転写に成功したが、細くすることでアレイが切れたり、隣とつながるなどの転写不良が確認され、正確な転写を行うには、精密な条件検討が必要である。内部のナノファイバーの配向を確認するために、AFM で高解像度の測定を行ったが、内部のファイバーの確認には至らなかった。高輝度 X 線などを用いて測定を行い、配向を決定する必要がある。

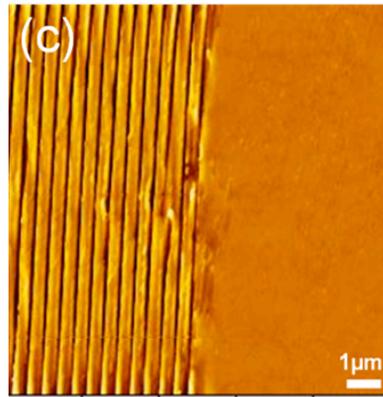


図 4.7 ナノインプリントでパターン転写したナノファイバーコンポジットのアレイ

凹部にもコンポジットフィルムが下地として残っていることから、本来であれば酸素エッチングによる残膜処理をして、下地を除かなければならないが、転写パターンが 20 nm と浅いため、パターン自身の消失の恐れがある。そのため、残膜処理を行わず導電特性を調べることとした。パターンに対して平行方向・垂直方向に楕円電極を付け I-V 測定を行い、コンダクタンスを算出したが、ともに $2 \times 10^{-4} \text{ S}$ 程度で、パターン方向による導電特性の優位性は見られず、異方性の発現までは至らなかった。これは残膜としてのナノファイバーがパターン部分をまたいでしまった影響である。以降のモジュール作製の際には、ナノインプリントによるアレイ作製の手順を用いることを断念した。

(4) 熱電変換シートモジュールの作製

ラミネートフィルム上に白金極板をスパッタ後、ナノファイバーのマットを成膜し、2 枚のフィルムを熱で圧着することで素子化した。作製したシートモジュールは外気と体温の温度差でも発電をすることができ、約 50 度の温度差をかけると最大約 $5.40 \times 10^{-10} \text{ W}$ の電力が発生した。無機で作製された熱電変換モジュールの電力よりかなり低い値となったが、本モジュールは自由に折り曲げることができる。また、直列結合することで電圧を、並列結合することで電流を増大することができることが確認され、素子を微小化し結合することで、一定の効率をもつシートモジュールの作製が可能であることがわかった。



図 4.8 作製した折り曲げ可能なナノファイバーシートモジュール

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① T. Miki, Y. Murasawa, B. Aronggaowa, Y. Ota, S. Heike, T. Hashizume, T. Shimomura, “Insulator surface modification of field-effect transistor using isolated poly(3-hexylthiophene) nanofiber”, Synth. Met., Vol.75, 200–204 (2013) 査読有.
- ② B. Aronggaowa, Y. Toda, N. Ito, K. Shikina, T. Shimomura, “Transparent Conductive Films Fabricated from Polythiophene Nanofibers Compositd with Conventional Polymers”, Polymers, Vol. 5(4), 1325-1338 (2013) 査読有.
- ③ Y. Takizawa, T. Shimomura, T. Miura, “Simulation Study of the Initial Crystallization Processes of Poly(3-hexylthiophene) in Solution: Ordering Dynamics of Main Chains and Side Chains”, J. Phys. Chem. B, Vol.117(20), 6282–6289, (2013) 査読有.
- ④ B. Aronggaowa, M. Kawasaki, T. Shimomura, “Thin, transparent conductive films fabricated from conducting polymer nanofibers”, Polym. J., Vol.45(8), 819–823 (2013) 査読有.
- ⑤ K. Yoshida, M. Kawasaki, Y. Toda, S. Yamashita, T. Shimomura, “Microscopic Conduction Pathways of Poly(3-hexylthiophene) Nanofibers Embedded in Polymer Film”, Polym. J., Vol.44(5), 371–374 (2012) 査読有.
- ⑥ H. Iwai, K. Yoshida, S. Heike, T. Hashizume, T. Shimomura, “Convenient Fabrication of Fine Electrodes for Electric Measurement of Nanofibers by Nanoimprint Lithography”. Jpn. J. Appl. Phys., Vol.51(3), 030204-1-3 (2012) 査読有.

[学会発表] (計 48 件)

- ① 下村武史, 伊藤恭将 ポリチオフェンナノファイバーコンポジットフィルムの電気物性, 第 61 回応用物理学関連連合講演会 (青山学院大学相模原キャンパス) 2014/03/20
- ② 涌井純馬, 山下想子, 樋浦翔悟, 太田豊, 下村武史 ポリチオフェンナノファイバーの熱電変換モジュールの開発, 第 61 回応用物理学関連連合講演会(青山学院大学相模原キャンパス) 2014/03/19
- ③ 樋浦翔悟, 山下想子, 太田豊, 下村武史 導電性高分子ナノファイバーの熱電変換特性 第 74 回応用物理学会秋期学術講演会 (同志社大学京田辺キャンパス) 2013/09/19
- ④ 山下想子, 太田豊, 下村武史 導電性高分子ナノファイバーの熱電変換特性, 第 62

回高分子討論会 (金沢大学角間キャンパス) 2013/09/12

- ⑤ 樋浦翔悟, 岩井久尚, 山下想子, 太田豊, 下村武史 ポリチオフェンナノファイバーの熱電変換特性, 第 60 回応用物理学関連連合講演会 (神奈川工科大学) 2013/03/28
- ⑥ T. Shimomura, Carrier Transport in Isolated Conducting Polymer Nanofibers Made by Whisker Formation, Nano S&T-2012 (Quintao, China) 2012/10/26
- ⑦ 山下想子, 太田豊, 下村武史 導電性高分子ナノファイバーの熱電変換特性, 第 61 回高分子討論会 (名古屋工業大学) 2012/09/20
- ⑧ 岩井久尚, 山下想子, 下村武史 ポリチオフェンナノファイバーの熱電変換特性の評価, 平成 24 年度繊維学会年次大会 (タワーホール船堀) 2012/06/06
- ⑨ 岩井久尚, 下村武史 ポリチオフェンナノファイバーの熱電変換特性の評価, 第 61 回高分子学会年次大会 (パシフィコ横浜) 2012/05/29
- ⑩ 下村武史, 導電性高分子の自己組織化によるナノファイバー形成と分子素子への応用展開, 日本化学会春季年会 (ATP セッション) (慶応大学日吉キャンパス) 2012/3/27

[図書] (計 3 件)

- ① 下村武史, “導電性高分子単一ナノファイバーの電気物性”, 導電性ポリマー材の高機能化と用途開発最前線, pp. 51-57, エヌ・ティー・エス, 東京, 2014(6).
- ② 下村武史, 佐光貞樹, 伊藤耕三, “PEDOT ナノファイバー”, PEDOT の材料物性とデバイス応用, pp. 370-374, サイエンス&テクノロジー, 東京, 2012(3).
- ③ 下村武史, 伊藤耕三, “原子操作による導電性分子デバイス”, 日本表面科学会編, 現代表面科学シリーズ 表面新物質創製, pp. 70–86, 共立出版, 東京, 2011(9).

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.tuat.ac.jp/%7Eesimo/Publicationsv2.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

下村 武史 (SHIMOMURA TAKESHI)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：40292768