

令和元年6月6日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04200

研究課題名（和文）導電性高分子ナノファイバーを用いたフレキシブル熱電変換不織布の開発

研究課題名（英文）Flexible fabric having thermoelectric property using the 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） 12,900,000円

研究成果の概要（和文）：ウェアラブルセンサーIoT機器の電力供給技術として高分子熱電材料の開発が期待されている。しかし、発電に必要な温度差をつけるためには薄膜ではなく、数mmの厚さの膜が必要とされる。

本研究では、導電性高分子ナノファイバーに注目した。このナノファイバーにポリスチレンを添加し凍結乾燥したところ厚膜形状となり、この材料はmVオーダーの巨大ゼーベック係数を示すことが明らかとなった。また、モジュールの試作品を作製したところ700mVの電圧を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、この導電性高分子ナノファイバーが熱電変換に有利な材料であることが明らかとなれば、持続的生産が可能、簡便な製造法の点から、エネルギーハーベスティングの牽引役を担い、グリーンイノベーションを推進する機能性不織布という産業構造を変えていくインパクトのある新しいカテゴリーが創成される。また、気体透過性を抑え、断熱性を確保できれば、温度差で圧電する断熱材を作り出すことも可能である。

研究成果の概要（英文）：Polymeric thermoelectric materials have been expected for the electricity supply technology. However, thin films cannot make sufficient temperature difference for electricity generation and it needs the thickness of polymer films above a few mm for getting the significant temperature deference.

In this study, we focused on the conducting polymer nanofiber. As a result, a freeze-dried conducting polymer nanofiber adding polystyrene had thick fabric structure and showed huge Seebeck effect. Making the module using this structure, we obtained the electric potential of 700 mV.

研究分野：機能性高分子

キーワード：高分子構造・物性 ナノ材料 有機導体 エネルギー効率化

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

環境から薄く広くエネルギーを収穫するエネルギーハーベスティング技術の一つに熱電変換がある。実用化されている材料としてビスマス-テルル合金が挙げられるが、レアメタルを用いるゆえに持続的な生産が困難で、高い毒性や費用対効果の低さから、人工衛星などの特殊用途にのみ利用されている。一方で、ウェアラブルセンサーなどのフレキシブル、超低消費電力機器の電力供給技術の決定打として、高分子熱電材料の開発が期待を集めつつある。導電性高分子である(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)(PEDOT:PSS)において無機材料に迫る変換効率(無次元性能指数 $ZT=0.42$)が報告されており(G-H. Kim *et al.*, *Nat. Mater.*, 12, 719 (2013))、実用レベルとされる変換効率($ZT > 1$)を得た例は未だに存在しないものの、低消費電力用途に限れば、あと一歩の変換効率向上で実用化は可能と見られている。

変換効率以上に課題となっているのは、現在、ほぼ全ての有機・高分子の研究が薄膜でなされている点にある。熱伝導率を考慮すると、発電に必要な温度差をつけるためには、数 mm の厚さの膜が必要とされるが、厚膜に必要な材料の量およびコスト面から現状の方法論では実用化が現実的でないことが容易に想像できる。

以上のような問題点を解決する方法論として、申請者は導電性高分子ナノファイバーの不織布を利用することを提案する。ポリ(3-アルキルチオフェン)(P3AT)ナノファイバーの不織布は、医療用マスク等に用いられている不織布と同様に、ファイバーが絡み合った嵩高い疎な構造を有しており、薄膜と比べると圧倒的に少ない量の高分子で厚みを出すことができる。また、疎な構造に起因する大量の空気を体積内に含むため、断熱性に優れている点にも大きな特徴がある。無機材料とは比較にならない程フレキシブルであるため、任意形状の熱源に沿って貼り付けることが可能な熱電変換不織布としての利用が期待できる。

申請者はこれまで、P3AT ナノファイバー(図 1)の電気物性に関する研究を国内外で最も精力的に進めてきた。このナノファイバーは P3AT がラメラ状に並んだ秩序の高い構造を有し、ナノファイバー化せずに成膜した P3AT フィルムに比して、最大で 1 桁近い高いキャリア移動度をもち、常時 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ にも迫る高分子半導体低次元構造であることを明らかにした。以上は *Phys.Rev.B* をはじめとする 10 報の原著論文等にて報告し、H20~22 年度、科研費(基盤 B)にも採択された。次に、H23~25 年度に採択された科研費(基盤 B)で、この P3AT ナノファイバーの熱電変換に取り組み、以下のような点を明らかにし、熱電材料としての有効性を示してきた。

1. P3AT ナノファイバー(極薄マット)の熱電効果を実証し、ナノファイバー化せずに成膜した P3AT フィルムと比べ高い変換効率(性能指標の一つ $PF=7.2 \times 10^{-6} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)を得た。
2. P3AT ナノファイバーをポリ(メタクリル酸メチル)(PMMA)にコンポジットしたフィルムが、変換効率(PF)は 1 桁程度低下するものの、熱電効果を示した。

2. 研究の目的

そこで本研究の目的は以下とする。

1. 厚さ 1mm 以上のナノファイバー不織布を作製し、その実用性を調査する。厚みと断熱性の利点を生かし冷却面が自然放熱の環境下で $ZT=0.1$ 以上の性能を得ることを目標とする。
2. 無機に迫る高い変換効率を得るために、試料内部の空気の対流による熱伝導を防ぎ、有機系で最高レベルの無次元性能指数 $ZT > 0.5$ を目指す。

当該研究の特色や独創的な点は以下である。

本研究の特色は導電性高分子のナノファイバーを不織布化し、高い断熱性と厚みをもったフレキシブルな熱電変換シートデバイスを作製する点にある。軽量かつフレキシブルで任意の曲面への設置が可能な点は、身近なデバイスから廃熱を得て、電力を生成するのに有利である。密度の低い疎な構造であるため、密に詰まったフィルムと比べて熱伝導率が 7 割程度に抑制されるのに対して、ナノファイバーの高結晶性のため、疎な構造にも関わらず導電率はほぼ低下しないことがわかっている。

また、このナノファイバーは約 $2 \times 10 \text{ nm}^2$ の直方体形状をした半導体細線である。無機熱電材料では、細線化により熱伝導率を抑制するとともに、量子効果で起電力(ゼーベック係数)を増大する効果が理論的・実験的に確認されており(M.S. Dresselhaus *et al.*, *Adv. Mater.*, 19, 1043 (2007))、この Wiedemann-Franz 則を打破する効果の発現を期待することが出来る。量子細線効果を狙ったものとしてカーボンナノチューブでの報告(Y. Nakai *et al.*, *Appl. Phys. Express*, 7, 025103 (2014))が国内外で複数あるが、有機系に関する報告は申請者が知る範囲では国内外において他にはまだない。

また、表面積の大きなナノファイバーは多くの熱を周囲に逃がし、熱伝導を抑制することができるが、非常に疎な構造の内部で空気が対流するため、暖まった空気が冷却側に流れることで、断熱性能が大きく低下する。そこで、気体透過性に乏しい密な構造をもたせる、あるいはその役

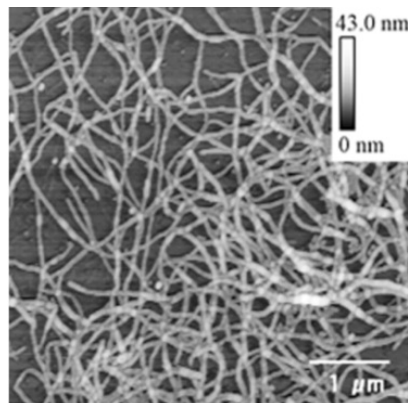


図 1 P3AT ナノファイバー

割をもった層との多重積層構造を形成し、各層に空気を閉じ込めることを狙う。

本研究により、この P3AT ナノファイバーが熱電変換に有利な材料であることが明らかとなれば、持続的生産が可能、簡便な製造法の点から、エネルギーハーベスティングの牽引役を担い、グリーンイノベーションを推進する機能性不織布という産業構造を変えていくインパクトのある新しいカテゴリーが創成される。

3. 研究の方法

【厚みのある P3AT ナノファイバー不織布の作製と性能評価】

初年度はまず、厚みのあるナノファイバー不織布を作製し、その性能評価を実施する。アニソールとクロロホルムの混合溶媒(0.7:0.3)を用いて市販の P3AT の一つポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)から析出法でナノファイバー分散液を作製する。このナノファイバー分散液をそのまま基板に滴下すると、2次元面内は疎だが、乾燥過程で基板に張り付き、薄いマットが形成されてしまう。そこで、本研究ではナノファイバーを分散液として機能することがわかっており、かつ凍結乾燥にも使用可能な *p* キシレン溶液中にナノファイバーを分散し、その後、凍結乾燥により厚みのある 3次元ネットワーク状の不織布を形成した。乾燥後、ドーピングを行わなければならないが、ドーパント溶液に浸潤後に構造を壊さずに乾燥する点には難があり、ヨウ素を用いた気相ドーピングを行った。

構造評価を大学の共同利用設備である走査電子顕微鏡(SEM)で実施する。熱電性能評価として現有のクライオスタット(岩谷瓦斯社 CRT-006)、ソースメジャーユニット(Keithley 社 Model 236)、ナノボルトメータ(Keithley 社 2182A)を用いて、導電率およびゼーベック係数の測定を行った。クライオスタット中には冷却・加熱ブロックが設置されており、それを用いて温度差を与えることができる。不織布という表面が平坦でないサンプルの性質上、電極や熱ブロックとの接点が悪となることが想定されるため、カーボンテープまたは銀テープを両面に貼って評価した。

次に、現有の周期的定常加熱測定装置(ai-Phase 社 Mobile 1u/2)により熱拡散率、示差走査熱量計(DSC)(島津製作所 DSC-60)により熱容量、重さと体積から求めた材料自体の密度と不織布の見かけの体積および重量から密度を求め、熱伝導率を算出した。熱拡散率の測定に当たっては、厚みを変えた数種類のサンプルで測定し、厚さ依存性から温度プローブとの接触が、値に決定的な影響を与えていないことを確認しながら、測定を行った。

良好な結果が得られた場合にはクライオスタット外で自然放熱のもとで測定を実施する。以上の値から無次元性能指数 ZT を求め、 $ZT=0.1$ 以上の性能を得るべく、厚み、密度、ドーピング濃度の最適化を行う。

【気体透過性の評価】

独立気泡の発泡体のように構造の内部に気体を閉じ込めることができれば、より高い断熱性を示すことができるため、その観点から内部の空孔状態を調査した。内部の空孔状態は走査電子顕微鏡(SEM)で観察し、気相ドーピングで用いるドーパントとして最も一般的なヨウ素をはじめとして、ナノファイバーの構造を破壊しない、 120°C 程度の温度で蒸気として利用可能な塩化鉄や F_4TCNQ で厚みのある構造体をドーピングして、内部の色の变化から、気体の透過性についての検討を行った。

4. 研究成果

【厚みのある P3AT ナノファイバー不織布の作製と性能評価】

厚みを増すために P3HT と polystyrene (PS)を *p*-xylene へ溶解後、析出法によりナノファイバーを析出させた。なお、P3HT と PS の比率は質量比で 100:0、68:32、50:50、36:64、20:80、6:94、3:97 を検討した。それを液体窒素で予備凍結後、凍結乾燥を行うことでこれまで作製してきた不織布よりも厚みのある構造を得た。得られた凍結乾燥試料はヨウ素を用いて気相ドーピング後、P3HT と PS の割合及び温度によってゼーベック係数および導電率がどのように変化するかを調査した。

凍結乾燥試料は絡み合いの少ない不織布のような綿状の外観をしており、静電気で周囲に付着する扱いの困難なものであった。そこで構造を安定させるために PS を混合したところ、図 3 のように強度が増し扱いが容易になった。また、図 4 に SEM 像を示すように、空隙率は 90%以上の非常に疎な構造をもち、同じ体積の試料を作製するために必要な P3HT 量を従来の 1/100 以下に抑えることに成功した。P3HT は効果であるため、使用料を抑えて、素材のかさ増しを行うことができるのは工業利用の側面からは有効な手段といえる。以上のように目的にもあるような厚みのある不織布を用いた構造体の作製に成功した。



図 2 評価のための測定項目



図3 凍結乾燥体の外観

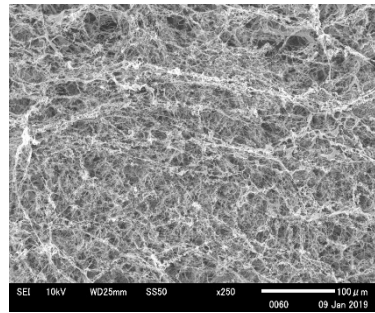


図4 凍結乾燥体の SEM 像

さらに、P3HT と PS の比率を変化させながら電気物性を測定すると、図5に示すように PS 比率の増大にともない導電率は低下していくものの、ゼーベック係数が増大していく挙動をみることができた。ゼーベック係数は PS 未混合時と比較して最大で 400 倍に向上することを発見し、これまで C₆₀ などのごく一部の低分子材料においてのみ報告されてきた巨大ゼーベック効果に匹敵するゼーベック効果が、高分子においても得られることを初めて明らかにした。これまで報告されてきた mV を超える巨大ゼーベック係数は純度の高い試料において発現してきたが、今回の系は逆に純度の低い系であり、その発現原理はまだよくわからない。また、PF が最大となった P3HT:PS=6:94 に比率を固定し熱電物性を調査すると、図6に示すように導電率とゼーベック係数の間にトレードオフの関係がみることができた。導電率が $2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 付近からその依存性に変化がみられることがわかる。

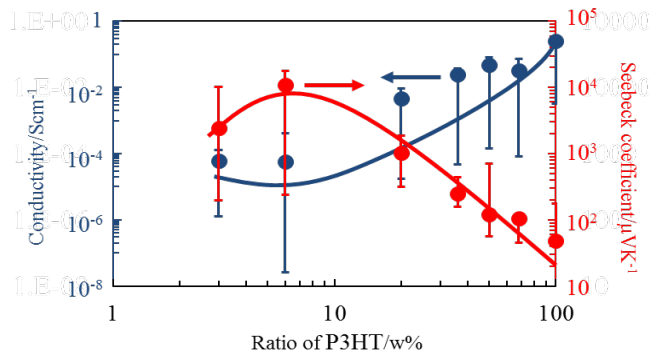


図5 P3HT と PS の比率を変化させた際の S, σ

この試料について熱伝導率を測定したところ、薄膜の P3HT ナノファイバーマットの 30% 程度の低い値となり、凍結乾燥体が断熱性に富んだ構造をもつことが示唆された。これは凍結乾燥体の嵩高く、ポリマー分率が低い構造が寄与していると考えられる。

次に、電気物性について温度を変化させて測定した。ゼーベック係数は Fig. 6 のように温度の低下にともない減少する挙動を見ることができた。これは、温度の低下により励起するキャリアが減少したためであると考えられる。一方で、導電率は Fig. 7 に示すようにドーピング濃度によって挙動に違いが生じた。低ドーピング領域では温度の低下にともない導電率が低下した。これは、温度の低下に

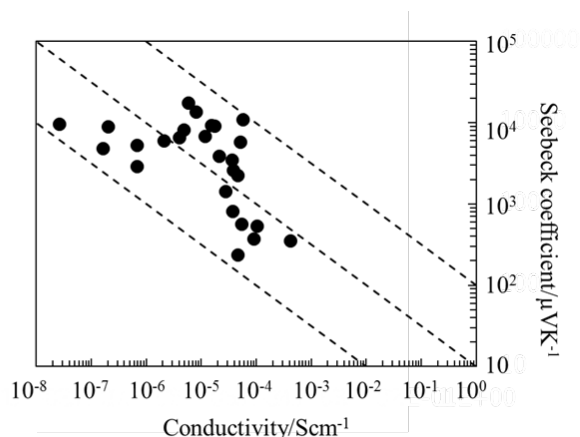


図6 P3HT : PS=6:94 の比率におけるゼーベック係数と導電率

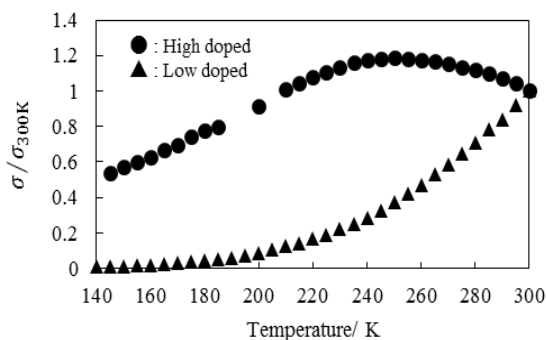


図7 導電率の温度依存性

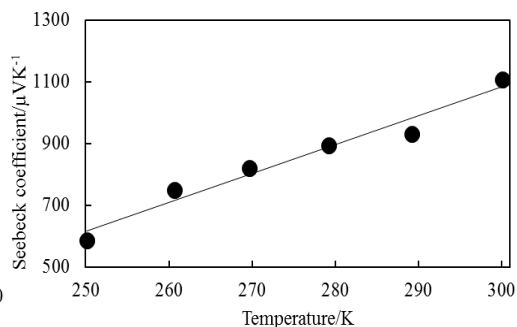


図8 ゼーベック係数の温度依存性

ともないホッピング伝導に必要なエネルギーを得ることができなくなったためであると考えられる。一方で、高ドーピング領域では高温領域において温度の低下にともない導電率が增大する金属的な挙動が見られた。これは、温度の低下にともない格子の振動が減少し、キャリアの散乱が減少したためであると考えられる。

【気体透過性の評価】

凍結乾燥体内部の気体透過性を調べるために、気相によるドーピングを実施した。その結果、ヨウ素でドーピングを行った際は、内部までドーピングによる色変化がみられ、その様子はほぼ一様であることから、気体透過性はかなり高く、その点では断熱性は不十分であった。しかし、密閉容器に閉じ込めた上で、より反応性の高いドーパントである塩化鉄および F4TCNQ を加熱し、揮発させて、凍結乾燥体をドーピングしたところ、試料の表面は変色し、ドーピングが観察されたが、内部はまったく変色しておらず、用いたドーパントの気体が内部に浸透できていないことが明らかとなった。活性の比較的低いガスと活性の高いガスの透過性に大きな違いがあったことから、物理的な連通孔が空いているわけではないが、マトリックスに十分な気体透過性があり、断熱材として十分に機能していないことが考えられた。そこで今後はマトリックスを検討し、断熱性の高い構造を作製していくこととする。

【モジュールの作製】

開発した凍結乾燥体でモジュールの試作を行った。使用したサンプルは P3HT:PS=6:94 の比率を採用し、ヨウ素を用いて気相ドーピングした試料 8 個を直列に接続した。なお、ドーピングが抜けないようにテフロンテープで試料をシールしている。また、高温側(下面)はホットプレートで 100℃に加熱し、低温側(上面)を保冷材で冷却することにより温度差をつけ、面内方向に温度差を付けることで温度差を得た。本研究では 8 個のサンプルを直列に接続するだけで 700 mV の電圧を得ることができた。先述の通り、ゼーベック係数は通常数十 $\mu\text{V}/\text{K}$ 程度の値であるため、同じ条件で同等の電圧を得るためには約 100~1000 個ものサンプルを直列に接続する必要がある。そのような大きな電圧の値を 8 個のサンプルで実現できることは、本研究で得られた巨大ゼーベック効果大きな強みであると考えている



図 9 モジュール動作の様子(電圧計の値:698.24 mV)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- ① 下村 武史、導電性高分子研究の最前線、化学と教育、67 巻、2019、86-89、査読無
- ② 森田 淳、八木 杜仁、後藤 嵩典、兼橋 真二、下村 武史、導電性高分子ナノファイバーのコンポジットフィルムを用いた pn 接合ダイオードの温度特性、高分子論文集、74 巻、2017、557-564、DOI: 10.1295/koron.2017-0045、査読有
- ③ Taiki Ito, Takeshi Shimomura, Toshiaki Miura, Simulation Study of the Effect of the Side Chain Structure on the Initial Nucleation Process of Polythiophene Derivatives, J. Phys Chem. B, 121, 2017, 1108-1117, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b10848、査読有
- ④ Shogo Hiura, Naoki Okada, Junma Wakui, Hikari Narita, Shinji Kanehashi, Takeshi Shimomura, Thermoelectric properties of poly(3-hexylthiophene) nanofiber mat with a large void fraction, Materials, 10, 2017, 468(8 pages), DOI: 10.3390/ma10050468、査読有

〔学会発表〕(計 28 件)

- ① 岡田 直樹、兼橋 真二、下村 武史、PS 混合 P3HT ナノファイバー凍結乾燥体の熱電変換特性、第 79 回応用物理学会秋期学術講演会、2018
- ② 下村 武史、導電性高分子ナノファイバーの熱電変換と展望、平成 30 年度繊維学会年次大会、2018 (招待講演)
- ③ 下村 武史、熱を電気に変換する嵩高い導電性高分子の構造体、高分子同友会総合講演会、2018 (招待講演)
- ④ 下村 武史、導電性高分子ナノファイバーの電気物性と展望、ポリマー材料フォーラム 2017、2017 (招待講演)

⑤ 下村 武史、導電性高分子ナノファイバーの基礎と応用、有機エレクトロニクス材料研究会、2016（招待講演）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：樹脂フィルムの製造方法、熱電変換フィルムの製造方法、合わせガラスの製造方法及び熱電変換合わせガラスの製造方法

発明者：中島 大輔、下村 武史、岡田 直樹、須見 莉早子

権利者：積水化学工業株式会社、国立大学法人東京農工大学

種類：特許

番号：特願 2018-205297

出願年：2018

国内外の別： 国内

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：荻野 賢司

ローマ字氏名：Ogino Kenji

所属研究機関名：国立大学法人東京農工大学

部局名：大学院工学研究院

職名：教授

研究者番号（8 桁）：10251589

研究分担者氏名：兼橋 真二

ローマ字氏名：Kanehashi Shinji

所属研究機関名：国立大学法人東京農工大学

部局名：大学院工学研究院

職名：助教

研究者番号（8 桁）：80553015

(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。