

令和元年6月21日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06752

研究課題名(和文)環境エネルギーハーベスティングのための無機ナノプレート-有機複合熱電薄膜の創成

研究課題名(英文)Creation of inorganic nanoplate-organic composite thermoelectric thin film for environmental energy harvesting

研究代表者

高尻 雅之(Takashiri, Masayuki)

東海大学・工学部・教授

研究者番号：50631818

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ビスマステルル系ナノプレートを有機熱電薄膜中にコンポジット化することで薄膜の熱電性能が飛躍的に向上した革新的な熱電変換デバイスの創製である。有機電解液中にナノプレートを分散させた電解重合法を用いて有機熱電薄膜中にビスマステルルナノプレートをコンポジット化、高充填化、高配向化する技術の開発を目指した。しかし、ナノプレートと有機熱電薄膜の分散性に問題があり、熱電性能を高めることができなかった。そこで、材料をカーボンナノチューブとPEDOTに変更しての積層薄膜を作製した。この結果、従来のPEDOT単体の電解重合膜の10倍以上の性能を持つものが得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の目的である有機・無機ハイブリッド型のフレキシブル熱電発電モジュールは、生活環境中の比較的小さな温度差の利用を目指すもので、この手法はウェアラブル微小電源として「高齢者、障害者、患者の生活の質の向上」や、環境エネルギーハーベスト電源として社会インフラの安全モニタリング、さらに、今後、増加が期待されるIoTでの独立マイクロ電源への応用など、「安全・安心・高効率社会の構築」に寄与できる。学術的には、界面における熱・電子輸送といった共通基盤的な科学・技術の構築は、熱電変換材料だけでなく、太陽光発電デバイスや有機トランジスタの研究など、その幅広い応用まで期待できる。

研究成果の概要(英文)：The target in this study is to create of innovative thermoelectric conversion devices in which the thermoelectric performance of thin film is dramatically improved by making bismuth telluride nanoplates composite in the organic thermoelectric thin film. We performed to develop a technology to composite bismuth telluride nanoplates in organic thermoelectric thin films, to increase the packing density, and to make them highly oriented using electrolytic polymerization method in which nanoplates are dispersed in organic electrolytic solution. However, there was a problem in the dispersibility of the nanoplate and the organic thermoelectric thin film, and the thermoelectric performance could not be improved. Therefore, laminated thin films were prepared by changing the materials to carbon nanotubes and PEDOT. As a result, a product having 10 times or more the performance of the conventional PEDOT single electrolytic polymer film was obtained.

研究分野：熱電変換材料

キーワード：熱電変換材料 ナノプレート ソルボサーマル法 電解重合法 PEDOT

様式 C - 19 , F - 19 - 1 , Z - 19 , CK - 19 ( 共通 )

### 1 . 研究開始当初の背景

(1)熱電変換素子は可動部分が無く電気を流せば急速に冷却でき 温度差を与えれば直接発電できるという素晴らしい働きを持っている . マイクロ化も容易であり , センサや非常用電源 , そして携帯端末のバッテリー寿命の延長など , 有力な環境発電の方法として注目を集めている .

(2)Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系ナノプレートとを有効に活用し , さらなる熱電性能の向上と実用性を付与する方法として無機・有機複合材料が考えられる .

### 2 . 研究の目的

(1)本研究では , 無機ナノプレート-有機複合熱電材料を作製する . Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系ナノプレートはソルボサーマル法で作製する . 有機熱電材料を含んだ溶媒中に Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系ナノプレートを混ぜ合わせ , 電極に電圧を印加することでナノプレートがコンポジット化された有機薄膜の形成を目指す .

(2)さらなる有機薄膜の電気伝導率向上には電子線照射法を用いる . 最終的には , 作製した無機・有機複合膜に転写法を用いてフレキシブル基板上に複合薄膜熱電モジュールを作製する .

### 3 . 研究の方法

本研究では , 熱から直接発電するフレキシブル熱電発電デバイスを出口として , 無機ナノプレート 有機複合膜を生成し , その後の電子線照射により高効率化を目指す . 研究は以下の4つの項目から成り , これを実施する .

( 1 ) 本研究の基礎となる n 型 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ナノプレートと p 型 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ナノプレートをソルボサーマル法で生成し , プレートサイズの制御および生成効率の最適化を図る .

( 2 ) 電解重合法を用いて p 型 PEDOT 有機薄膜と n 型有機薄膜を作製し , その後の電子線照射により熱電性能の向上を目指す . 無機ナノプレート分散液を作製し , 複合式電解重合法を用いて無機・有機複合熱電膜を作製する . 有機・無機界面の電子・熱輸送の物性測定・解析を行うことで界面現象の究明に役立てる . また , トポロジカル絶縁体の熱電物性の究明も行う .

( 3 ) 前ステップの複合膜に転写法を用いて , フレキシブル熱電発電モジュールを作製し , 出力特性を評価する .

### 4 . 研究成果

( 1 ) 単結晶 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ナノプレートの TEM 画像を図 1 に示す . 単一の Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ナノプレートは六方晶構造をしており , 大きさは約 700nm , 結晶表面は平坦であることが確認できた . また , ナノプレートの厚さは約 50nm であった . さらに , 電子線回折により , 離散的な回折スポットが見られたことから , この単一ナノプレートは単結晶であることが分かった . Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> についても同様な形状のナノプレートが合成できたことを確認した ( 図 2 ) .

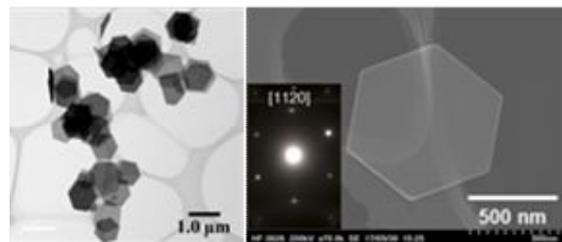


図 1 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> プレートの TEM 画像

( 2 ) 図 3 に ITO 基板 a ) , CNT を滴下後の基板 b ) , PEDOT を電解重合後の CNT 薄膜 c ) を示す . 電解重合の前後で薄膜の色が変色した . このことから CNT 薄膜上に PEDOT が電着され , PEDOT/SGCNT 積層膜が作製出来たと考えられる . PEDOT を電解重合後の CNT 薄膜の変色は薄膜の端部と中心部で異なっていることが示された . これにより PEDOT は CNT 薄膜上に均一に電着していない可能性が示されたため , 積層膜の端部と中心部 , 端部と中心部の中間点を SEM で観察し , 観察した SEM 画像を図 4 に示した溶媒 : アセトニトリル , a : 端部 b : 中間 c : 中心部 . 図 4 より

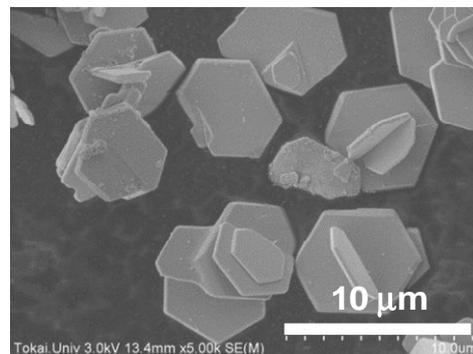


図 2 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> プレートの SEM 像

薄膜の中心部になる程 PEDOT の電着量が減少していることが示された . この原因としては電解重合時に ITO 基板上の CNT への通電が均一に行われていなかったことが考えられる . 図 3 に示したように薄膜の一部は基板から遊離している . この様に薄膜が基板から遊離したために通電が妨げられ PEDOT の電着量が不均一になったと考えられる . また , 別の原因として CNT 薄膜の膜厚が端部と中心部で異なっている可能性が考えられる . 基板の端部は表面張力により

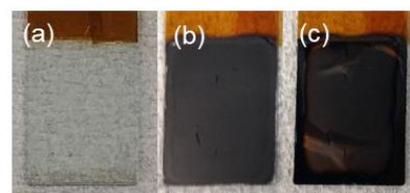


図 3 基板の変遷

( a : ITO 基板 , b : CNT 薄膜 , c : 積層膜 )

膜厚が薄くなり、薄膜の中心部程膜厚が厚くなり、端部程膜厚が薄くなったのではないかと考えられる。膜厚が厚いほど ITO 基板からの通電量が減り、PEDOT の電着量が減少したと考えられる。この考察は今後白色顕微鏡などで検証する。図 5 に積層膜の IR スペクトルを示す。FTIR は CNT 滴下量 0.2, 1.0, 2.0 ml の積層膜で行い、全ての積層膜で PEDOT を構成する分子構造のピークが確認された。また、確認できたピークは積層膜の中心部と端部で顕著な差は確認できなかった。このことから、図 4 に示したように SEM 画像では積層膜の中心部には PEDOT が電着していないように観察されたが、図 5 に示した IR スペクトルより薄膜の全面が積層化していたと考えられる。また、CNT 滴下量が多くなるほどピークの強度が低下した。低下した原因として、滴下量が多くなるほど CNT 薄膜の膜厚が厚くなるため IR スペクトルに対する CNT の寄与が大きくなり PEDOT のピークが相対的に低下したためである。図 6 に PEDOT/SGCNT 積層膜の各性能 (a: ゼーベック係数, b: 電気伝導率, c: P.F.) を示す。水メタノール中で電解重合した積層膜が最も性能が高くなり、PEDOT 単体と比較し最大で約 60 倍になったことが示された。また、CNT の滴下量はゼーベック係数に影響をほぼ及ぼさないことが示された。積層化すると電気伝導率が大幅に上昇した原因として、CNT 間の接触面積が多くなったことが考えられる。図 4 に示した SEM 画像より、CNT 間は隙間が多く密着していない。PEDOT が電着することで、図 4 (に示したように) 隙間が埋まり電流が流れやすくなったと考えられる。また、アセトニトリル中より水メタノール中で作製した積層膜の方が性能が高くなった理由として、図 4(a), a' に示したように、水メタノール中で電解重合した PEDOT は緻密である。

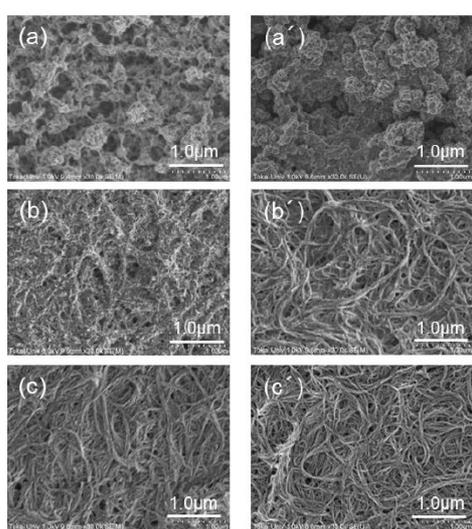


図 4 PEDOT/SGCNT 積層膜の表面 SEM 画像  
左図：溶媒アセトニトリル (a: 端、b: 中間、c: 中心)  
右図：溶媒水/メタノール (a': 端、b': 中間、c': 中心)

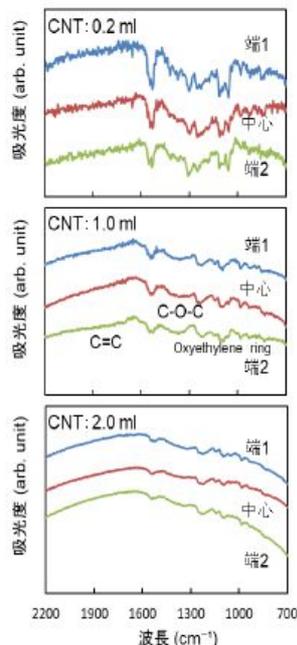


図 5 CNT 滴下量別の積層膜の IR スペクトル

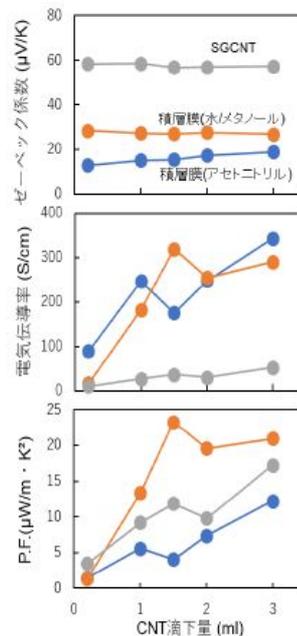


図 6 PEDOT/SGCNT 積層膜の各性能 (a: ゼーベック係数, b: 電気伝導率, c: P.F.)

(3) 図 7 に傾斜角の異なる代表的な傾斜型薄膜熱電ジェネレータの写真を示す。各ジェネレータは、長さ 25 mm、幅 6 mm の 2 対の N 型および P 型薄膜から構成されている。最大高さは角度に応じて 6 mm (a), 8 mm (b), 14 mm (c) である。すべての種類のジェネレータにおいて、電極として Cu 線が N 型および P 型薄膜の端部に接続されている。

傾斜型薄膜熱電ジェネレータ性能を測定するため、熱源の接触によりジェネレータ端部間に温度差 ( $\Delta T$ ) を与えた。開回路電圧 ( $V_{oc}$ ) の測定方法の概略図と写真を図 8 に示す。傾斜型薄膜熱電ジェネレータの熱源温度と  $\Delta T$  の関係を図 9 に示す。全傾斜角のジェネレータにおいて熱源温度が高いほど  $\Delta T$  は大きくなった。同じ熱源温度に対して、ジェネレータの傾斜角が大き

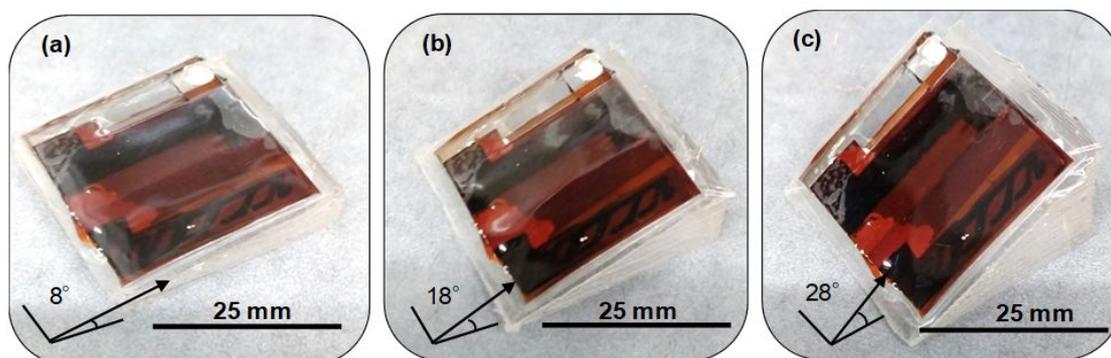


図 7 代表的な傾斜型薄膜熱電ジェネレータ写真 傾斜角(a)8°, (b)18°, (c)28°

くなるにつれて  $\Delta T$  の大きさは大きくなった。これは、PDMS 傾斜ブロックの熱伝導が低いため、熱源からジェネレータへの熱伝導が下端でより困難であることを示している。最も低い角度 ( $8^\circ$ ) を有するジェネレータは、たとえ熱源温度が  $47^\circ\text{C}$  まで上昇しても、目標の  $\Delta T$  である  $15\text{ K}$  に達しなかった。しかしながら、最も高い傾斜 ( $28^\circ$ ) を有するジェネレータは  $42^\circ\text{C}$  の熱源温度で  $15\text{ K}$  の  $\Delta T$  を示す。したがって、室温付近で熱源を接触させるだけで発電機の構造から十分な  $\Delta T$  が得られることを実証した。図 9 に傾斜型薄膜熱電ジェネレータの  $P_{\text{max}}$  を熱源温度と  $\Delta T$  の関数として示す。すべての傾斜角のジェネレータで、 $P_{\text{max}}$  は熱源温度が上昇するにつれて増加した (図 10)。同じ熱源温度では、 $P_{\text{max}}$  の大きさは傾斜角が増加するにつれて高くなった。例えば、熱源温度が  $42^\circ\text{C}$  で、 $8^\circ$ 、 $13^\circ$ 、 $23^\circ$ 、 $28^\circ$  の傾斜角を有するジェネレータは、それぞれ  $5.5$ 、 $9.7$ 、 $11.0$  および  $18.3\ \mu\text{W}$  の  $P_{\text{max}}$  を示す。 $\Delta T$  の関数としての  $P_{\text{max}}$  の変動は全ての傾斜角に対して同じであった。これは、 $P_{\text{max}}$  が  $\Delta T$  に依存することを示している。 $\Delta T$  が増加するにつれて、 $P_{\text{max}}$  は二次的に増加した。 $15\text{ K}$  の最大  $\Delta T$  で、ジェネレータの  $P_{\text{max}}$  は  $18.3\ \mu\text{W}$  であった。得られた  $P_{\text{max}}$  は従来の薄膜熱電ジェネレータのものよりも著しく高かった。これは接触抵抗が劇的に減少した一方で、N・P 型薄膜の熱電特性が増加したためである。この研究で生み出された電力は、自律センサを作動させるのに十分である。たとえば、CMOS イメージセンサの消費電力は  $226\ \text{nW}$  である。ジェネレータの設置スペースの大きさと対象センサに必要な電力量に応じて、PDMS ブロックの傾斜角度を制御することにより採用することができる。

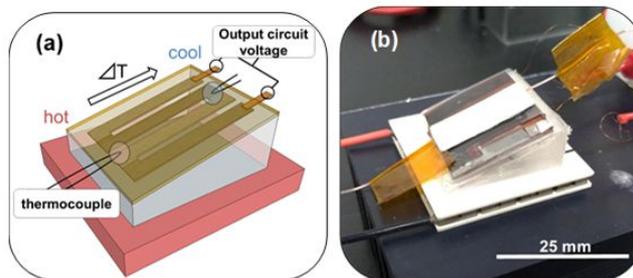


図 8 開回路電圧 ( $V_{\text{oc}}$ ) の測定方法の概略図 (a) と写真 (b)。

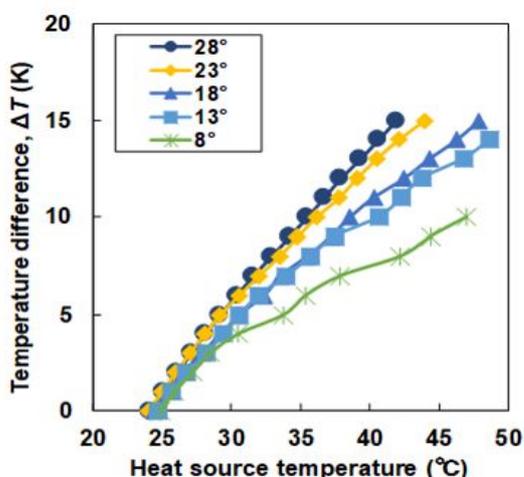


図 9 熱源温度と  $\Delta T$  の関係。

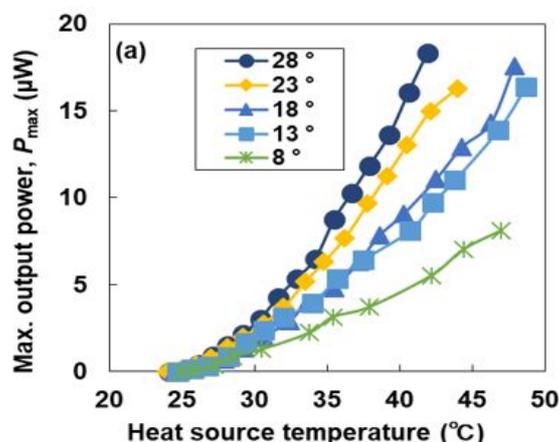


図 10 熱源温度と  $\Delta T$  の関係。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 37 件)

H. Yamamuro, M. Takashiri, Power generation in slope-type flexible thin-film thermoelectric generators by the simple contact of a heat source, *Coatings*, 9 (2019) 63.

<https://doi.org/10.3390/coatings9020063>

R. Mori, T. Kurokawa, K. Yamauchi, S. Tanaka, M. Takashiri, Improved thermoelectric performances of nanocrystalline  $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Cr}$  bilayers by reducing thermal conductivity in the grain boundaries and heterostructure interface, *Vacuum*, 161 (2019) 92-97.

<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.12.017>

M. Yamaguchi, H. Yamamuro, M. Takashiri, Characteristics of electrodeposited bismuth telluride thin films with different crystal growth by adjusting electrolyte temperature and concentration, *Current Applied Physics*, 18 (2018) 1513-1522.

<https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.09.008>

M. Takashiri, K. Takano, J. Hamada, Use of  $\text{H}_2$ -Ar gas mixtures in radio-frequency magnetron sputtering to produce high-performance nanocrystalline bismuth telluride thin films, *Thin Solid Films*, 664 (2018) 100-105.

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.08.036>

M. Takashiri, K. Hagiwara, J. Hamada, Highly oriented nanocrystalline bismuth telluride thin films obtained by radio-frequency magnetron

sputtering with a magnetic field applied to the substrate via an affixed permanent magnet, *Vacuum*, 157 (2018) 216-222.

<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.08.055>

K. Wada, S. Morikawa, M. Takashiri, Optical and electronic transport properties of single-crystalline Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> hexagonal nanoplates determined by infrared spectroscopy and first-principles calculations, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 45 (2018) 311-317.

<https://doi.org/10.14723/tmrsj.43.311>

J. Hamada, K. Yamamoto, M. Takashiri, Fabrication and characterization of roll-type thin-film thermoelectric generators. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 1052 (2018) 012129.

<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1052/1/012129>

M. Takashiri, T. Makioka, H. Yamamuro, Promotion of crystal growth in as-grown Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> electrodeposited films without micro-pores using sputtered Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> seed layers deposited on a glass substrate, *Journal of Alloys and Compounds*, 764 (2018) 802-808.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.143>

K. Wada, K. Tomita, M. Takashiri, Thermoelectric properties of bismuth telluride nanoplate thin films determined using combined infrared spectroscopy and first-principles calculation, *Japanese Journal of Applied Physics*, 57(2018) 06HC02.

<https://doi.org/10.7567/JJAP.57.06HC02>

Y. Seki, M. Takahashi, M. Takashiri, Enhanced thermoelectric properties of electropolymerized poly (3,4-ethylenedioxythiophene) thin films by optimizing electrolyte temperature and thermal annealing temperature, *Organic Electronics*, 55 (2018) 112-116.

<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.01.028>

[学会発表](計47件)

Y. Hosokawa, N. Nakazato, K. Tomita, M. Takashiri, Controlling thermoelectric properties of nanocomposite thin films with Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanoplates and SWCNT. 31<sup>st</sup> International Microprocesses and Nano technology Conference (MNC2018), November 13-16, 2018, Sapporo, Japan.

M. Takahashi, K. Asahara, K. Wada, K. Tomita, M. Takashiri, Highly productive solvothermal synthesis of hexagonal Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> fine platelets using solution with high precursor concentration and added glucose, *International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2018)*, September 9-13, 2018, Tokyo, Japan.

K. Wada, K. Tomita, M. Takashiri, Evaluation of optical properties of bismuth telluride nanoplate thin films, *The 30<sup>th</sup> International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2017)*, November 6-9, 2017, JeJu, Korea.

S. Morikawa, Y. Satake, M. Takashiri, Electron transport calculation of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films by oblique deposition method, *The 30<sup>th</sup> International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2017)*, November 6-9, 2017, JeJu, Korea.

K. Yamauchi, M. Takashiri, Measurement of thermal conductivity in electrodeposited bismuth selenide thin films and estimation of their dimensionless figure of merit, *17<sup>th</sup> International Discussion and Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices (IDC-NICE2017)*, October 11-14, 2017, Niigata, Japan.

Y. Hosokawa, K. Wada, M. Tanaka, K. Tomita, M. Takashiri, Structural and thermoelectric properties of bismuth telluride nanoplate thin films with and without carbon nanotubes, *The 7<sup>th</sup> International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO2017)*, June 18-21, 2017, Fukui, Japan.

T. Inamoto, K. Kusagaya, M. Takashiri, Optical analysis and first-principles study on electrical properties of strained bismuth telluride thin films on a flexible substrate, *International Symposium on Micro-Nano Science and Technology 2016 (MNST2016)*, December 16-18, 2016, Tokyo, Japan.

M. Takahashi, T. Deguchi, M. Takashiri, Technological advances by UV irradiation of the PEDOT based on thin film using the electrolysis polymerization method, *29<sup>th</sup> International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2016)*, November 8-11, 2016, Kyoto, Japan.

D. Takemori, M. Takashiri, Thermoelectric properties of electrodeposited bismuth telluride thin films by electron beam irradiation and thermal annealing, *Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME2016)*, October 2-7, 2016, Hawaii, USA.

M. Okuhata, M. Takashiri, Effect of pulse frequency on structural and thermoelectric properties of bismuth telluride thin films by electrodeposition, *Pacific Rim Meeting*

on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME2016), October 2-7, 2016, Hawaii, USA.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

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

<http://www.er.u-tokai.ac.jp/takashiri/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：なし

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：なし

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。