

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19106

研究課題名(和文)導電性高分子発泡体を用いた熱電変換断熱材の開発

研究課題名(英文)Thermal insulating foam using conducting polymer with thermoelectric property

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) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：導電性高分子ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)のナノファイバーを添加した軟質ウレタンフォームを作製した。発泡倍率は3倍程度で、十分低密度の断熱材として機能した。この軟質ウレタンフォームをヨウ素でドーピングすることで、導電率を有し、熱電変換特性を示すことを確認し、目的を達成した。ゼーベック係数はmV K⁻¹のオーダーで、理論的に導電性高分子が示しうる最大クラスの大きな値を示したが、導電率が10 マイクロS cm⁻¹と小さいため、変換効率はまだ低く、現段階では実用化は目指せない。今後、ドーピング法の改良することで、競争力のある材料となる可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

無機材料では決して得ることのできない「電気・電子・光機能をもった高剛性や柔らかい構造」として、断熱性に優れた発泡ウレタンに熱電変換性能をもたせることができた。高分子特有の発泡構造に電気・電子・光機能をもたせた材料の開発が進むことが期待され、その端緒を示すことができたのが本研究の学術的意義である。ウレタンフォームは安価かつ簡単に発泡構造を作製でき、現場施工が可能な断熱材料として、配管や家屋の断熱材など他にはない特性をもつことから、熱電効果をもたせることができることを示した本研究の社会的意義は大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：A flexible urethane foam mixing the conducting polymer, poly(3-hexylthiophene) (P3HT) nanofiber was fabricated. The foaming magnification was approximately 3 times, and the foam can be regarded as a heat insulator with low polymer density. By doping with iodine, we confirmed that this foam showed a significant conductivity and thermoelectric power, then the purpose of this study has been achieved. Seebeck coefficient was of order mV K⁻¹, which was largest value estimated theoretically in conducting polymers, but the conductivity of 10 microS cm⁻¹ was small, so a conversion efficiency was quite small. By improving the doping method for increasing conductivity, this foam is expected to be a competitive materials for the thermoelectric materials.

研究分野：高分子電気物性

キーワード：導電性高分子 発泡体 熱電変換 ウレタン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

これまでに、申請者はポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT)を用いたナノファイバーが非ナノファイバー化フィルムより高い導電特性 (キャリア移動度が $5.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を示すこと (T. Shimomura *et al.*, *Phys. Rev. B* 83, 115314 (2011))、ナノファイバーマットが有する空隙により、透明導電膜 (導電率 34 Scm^{-1} で可視光透過率が 85%) を実現することができることを明らかにしてきた (B. Aronggaowa *et al.*, *Polym. J.* 45, 819 (2013))。一方、この空隙率の大きな構造の熱電変換特性を評価したところ、ナノファイバー化していないフィルム ($ZT = 0.0098$) に対して優位な熱電変換特性 ($ZT = 0.016$) を示すことが明らかになった (S. Hiura *et al.*, *Materials* 10, 468 (2017))。また、このナノファイバーをポリスチレン中にコンポジットして凍結乾燥した嵩高い構造体において、ゼーベック係数がナノファイバーマットの数 100 倍に向上することを見いだした (T. Shimomura *et al.*, *Polym. Prep. Jpn.*, 3T03 (2017))。

以上の結果より、空気の体積比率が高い嵩高い構造が熱電変換において有利であるという知見から、熱電変換発泡体による断熱材としての利用を着想するに至った。

② 挑戦的研究としての意義

これまでの有機熱電変換の研究は主に薄膜で実施されているが、冷却面を積極的に吸熱する実験室ではどんなに良好な特性が得られても、自然放冷に頼る実用化ステージでは、熱が即座に冷却面に伝わり、性能を発揮することができない。本研究では熱電変換実用化のための新たなパラダイムとして発泡技術の可能性を追求することとした。

これまで、電子・電気・光機能性高分子に対して発泡技術を適用した例は申請者の知る限りない。発泡工程は機能性高分子の密度を著しく低下させるので、発現する機能が低下するのが常識であり、最密な単結晶のような構造が好まれてきた。一方、汎用高分子の分野では、衝撃吸収材や断熱材などの力学物性や熱物性の観点から「やわらかく嵩高い構造」が望まれる製品群が身近に多く存在し、好まれ利用されてきた。これまで、両者は別分野のものとして、ほとんど交わることはなかった。しかし、熱電変換はこの電子・電気・光機能性高分子に対して「嵩高くやわらかい構造」を適用することが効果的な最初の例であると思いついている。他の例として、圧電性をもった断熱材や生体センサーなど、他機能への考え方の適用も視野に入る新しいカテゴリーへと成長し、省エネルギーで健康的な生活の質の向上へと寄与できると考えている。

無機材料では決して得ることのできない「嵩高くやわらかい構造から生まれる電気・電子・光機能」のカテゴリーを創成するための萌芽として、熱電変換に挑むのが本研究の意義である。

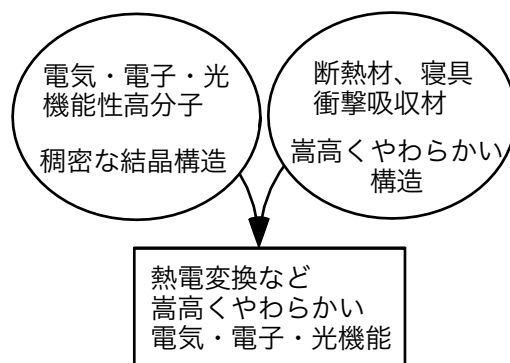


図1 研究コンセプト

2. 研究の目的

断熱材は広く社会に普及している全界面を考慮すると、その内外で膨大なエネルギー差を隔てている。本研究ではこの断熱材が隔てる膨大なエネルギー差の一部を電力として回収するため、熱電変換機能をもった導電性高分子発泡体を開発することを目的とする。単位面積あたりの発電量は小さくとも、広い面積で終日にわたり熱電変換を実施することを踏まえると、大きな発電量となるはずである。

本研究の特徴は、熱電変換材料として発泡体を用いることにある。本来、高分子である導電性高分子は発泡工程を行うことが可能な材料である。しかし、一般に高分子の密度が低い発泡構造は、導電率を低下させるため、トランジスタ、有機 EL、有機薄膜太陽電池の用途には不向きである。したがって、発泡が導電性高分子に適用された例は申請者の知る限りない。しかし、以下に示す理由により、熱電変換に関しては嵩高い発泡構造が有利であると思いついた。

本研究における熱電変換発泡体は発泡体の断熱性能を利用する点で優位性がある。発泡構造は、熱伝導率が小さく、大きな熱容量をもった空気と導電性高分子が非常に大きな表面積で接し、界面を通して空孔に流れた熱がそこに蓄えられるため、導電率と熱伝導率の関係は Wiedemann-Franz 則を打破し、緻密な導電性高分子薄膜に比べて導電率の割に小さな熱伝導率と断熱性をもたせることが可能である。温度差を駆動力とする熱電変換は断熱機能とセットで実施してこそ性能を示すはずだが、無機・有機熱電変換を問わず、熱源からの熱を放熱側に垂れ流しにして変換を実施する方式しか検討されていない。

嵩高い厚みのある構造体を容易に作製することができる点がもう一つの特徴である。現在盛んに研究が進められている有機系フレキシブル熱電変換では薄膜が用いられており、塗布により作製される稠密な薄膜は $1 \mu\text{m}$ 以下の厚さで用いるのが一般的である。しかし、 $1 \mu\text{m}$ 以下の厚さでは冷却面を積極的に吸熱する実験室ではどんなに良好な特性が得られても、自然放冷に頼る実用化段階では、熱が即座に冷却面に伝わり、性能を発揮することができない。高温側に 100°C の熱源、低温側は自然放熱 (20°C) とすると、膜厚 $1 \mu\text{m}$ では、熱は即座に反対側へと伝わり、一般的な表面から大気への対流熱伝達率を考慮した熱伝導の計算から、材料両側での温度差はわずか 0.006°C 程度となってしまうため、どんなに変換効率が良い材料でも発電能力を十分

に発揮することはできない。一方、本研究で提案する発泡体では、高温側に 100 °C の熱源、低温側は自然放熱、発泡体の厚さを 1 cm とすると、材料の両側には 63.1 °C の温度差が得られると計算され、発電に十分な温度差を得ることができる。嵩高い厚みのある構造が温度差を最大限有効に利用することを可能にする。

本研究から、熱電変換および断熱機能をあわせもつ導電性高分子発泡体の優位性を示し、電子・電気機能性を有する発泡体という新しい分野を切り開いていくことを目的とする。

3. 研究の方法

導電性高分子には最も高い熱電変換性能が報告されている市販のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT:PSS) を用い、発泡には熱伝導率が顕著に低い独立気泡が形成可能な硬質ウレタンフォームの形成手法を用いる。水分散液でも市販されている PEDOT:PSS はポリエーテルポリオールなどの変性ポリオールと比較的親和性がよく、分散が可能と考えられる。そこで、PEDOT:PSS のエタノール分散液を液体状態の変性ポリオールに混合し、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート (ポリメリック MDI) などのポリイソシアネートとアミン系の触媒、発泡剤存在下で反応させることで作製する。二液混合型のウレタン発泡剤は調整済みのものが多く市販されているため、PEDOT:PSS を添加した際の反応に問題が無ければこれを利用して作製することを考えている。

発泡倍率は材料の配合と選択で数倍から 50 倍程度まで自由に変更することができる。大きな発泡倍率が望ましいが、PEDOT:PSS 領域が系全体でネットワーク化する必要があるため、導電率を観ながら適切な倍率を選択する必要がある。

導電性高分子としては PEDOT:PSS よりもナノファイバー構造をとりやすいポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) も選択肢として考えられる。また、水を発泡剤として用いる軟質ポリウレタン発泡の方が PEDOT:PSS との相性がよいことも予想されるため、計画通り進まない場合にはこちらも検討する。

熱電変換の測定は既存のソースメジャー測定器およびナノボルトメータを用いて導電率およびゼーベック係数の測定を実施する。測定環境は既存のクライオスタットまたはグローブボックス中で、真空またはアルゴン雰囲気下において、ヒーターと冷凍機またはペルチェ素子を用いて温度コントロールしながら実施するが、より現実の使用を考えて、大気中で冷却をしない自然放熱状態での測定も実施する。熱伝導率の測定は、既存の周期加熱型の熱拡散率測定器、示差走査熱量測定器、ピクノメータを用いて実施する。

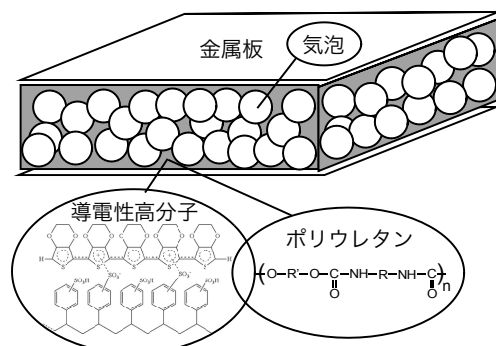


図2 熱電変換発泡体のイメージ図

4. 研究成果

4. 1 ウレタンフォームおよび導電性高分子の選定

導電性高分子として、ポリ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) およびポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) ナノファイバーを用い、マトリクスウレタンフォームとして、硬質ウレタンおよび軟質ウレタンを用いて、導電性高分子をコンポジットした発泡ウレタンフォームの作製を試みた。

PEDOT:PSS を用いたものは分散媒である水がイソシアネートと反応してしまうため、十分なウレタン骨格を形成することができず、濃度を様々に変えて作製を試みたが、形状を維持したウレタンフォームを形成することができなかつた。水とイソシアネートの反応は発泡を促す反応であるため、少量の水ならむしろ、発泡に有利に働くと考え、あらかじめ、PEDOT:PSS を濃縮して水を減じるなどの処理を試みたが、水の量が過剰である状況を改善することができなかつた。PEDOT:PSS 水分散液は導電性高分子の中でも最も商業的に成功した製品であり、比較的成本が安いという利点があったが、以上の理由よりの PEDOT:PSS 水分散液の利用は断念した。

一方、P3HT ナノファイバーを用いたものは、硬質ウレタン、軟質ウレタンともにウレタンフォームを形成することができた。硬質ウレタンに関しては色が不均一で、P3HT が上下底面付近に P3HT ナノファイバーは偏在する傾向があり、均一なものを作製することができなかつた。また、塩化金アセトニトリル溶液でドーピングを試みたが、電気が流れなかつた。このことから、現時点では硬質ウレタンフォーム内に有効な導電性高分子のネットワーク形成が困難であると結論している。軟質ウレタンに関しては色も紫色で均一な発泡ウレタンフォームを作製することができた。ただし、現時点では発泡倍率が 2 倍程度と、導電性高分子を混合しない状態での発泡倍率まで達しておらず、導電性高分子が発泡を阻害している様子が見られた。このウレタンフォームを塩化金アセトニトリル溶液でドーピングを試みたところ、色変化によりドーピングが機能している様子が観察された。次に電気伝導に関して調査を行ったところ、14 nS/cm の導電率をもつことが確認された。まだ、ドーピング方法に課題があるが、ウレタンフォームの中に導電性高分子のネットワークを形成することができた。

以上から以下の組み合わせが最適との結論が得られ、今後の実験を実施することとした。
導電性高分子：ポリ(3-ヘキシルチオフェン) レジオレギュラー P3HT (Sigma-Aldrich 社製)

軟質ウレタン：

トラール HT-6660 (ポリオール、DIC 株式会社製)
トラール F-3662 (ポリイソシアネート、DIC 株式会社製)
トラール SM-2 (触媒、DIC 株式会社製)

4. 2 ポリウレタンフォームの発泡状態の評価

得られたポリウレタンフォームの発泡倍率は P3HT/HT-6600 の重量比を変えながら、測定を行ったところ、いずれも 3~4 倍という結果が得られた。P3HT を添加することで、発泡倍率が抑えられる傾向はあるが、密度は $0.1 \sim 0.2 \text{ g cm}^{-3}$ 程度と十分断熱性を保持できるだけの発泡体を得ることができた。外観と電子顕微鏡写真を図 3 に示す。

表 1 P3HT/HT-6600 の重量比と発泡倍率・密度の関係

P3HT/HT-6600 /wt%	密度 / g cm^{-3}	発泡倍率 /倍
0.75	0.165	3.2
1.13	0.133	3.8
1.40	0.182	3.4

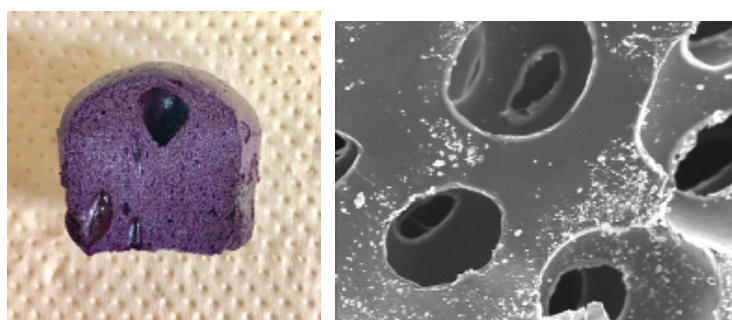


図 3 ポリウレタンフォームの外観と電子顕微鏡写真

4. 3 導電性高分子ポリウレタンフォームの熱電特性

ヨウ素で気相ドーピングを行い、熱電性能の評価を実施した。電流—電圧特性を行ったところ、いずれもオームの法則にのっとった線形関係の直線が得られ、傾きから導電率を算出した。

P3HT ナノファイバーの量を増やすと導電率は上昇したが、ウレタンフォームの原料であるポリオールと P3HT の比率が重量比で 1.2 w% を超えると、導電率の上昇はほとんど見られなくなり、データのばらつきが大きくなる傾向があった (図 4)。これは導電性高分子ナノファイバーが十分に分散できなくなり、不均一性が顕れたと考えられる。重量比 1.13 w% で導電率は最大 0.04 mS/cm が得られた。発泡体であるため、導電率が低くなることは、想定されていたが、当研究室で実施された導電性高分子エアロゲルなどのサンプルと比べて、導電率が 3 桁程度低く、ドーピング法が最適化されていないことがわかる。

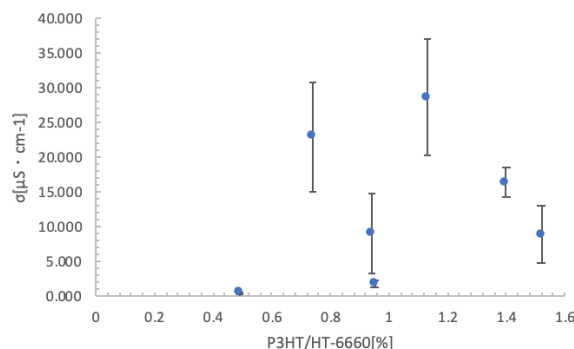


図 4 P3HT/HT-6600 重量比を変えたときの導電率の変化

このウレタンフォームにおいて熱電性能の発現を示す熱起電力を観測することができた。温度差に比例して電圧が上昇しており、ゼーベック効果がみられる。符号の向きも高温側が正の符号をもち、キャリアが正孔であることを示している。これは P3HT の電子状態から妥当な結果である。少し大きなオフセットが見られるが、これは構造の不均一性に起因するものと考えている。

ゼーベック係数は導電性高分子の重量比が約 0.5 w%を超えると測定が可能となり、それより重量比をあげても、ばらつきはあるが、大きな変化はみられず、1~4 mV K⁻¹という値を示した(図5)。一般的な熱電材料のゼーベック係数は数 100 μV K⁻¹であることが多いため、この値は相当に大きく、導電性高分子の理論的に想定する最大クラスの値である。当研究室で実施された導電性高分子エアロゲルの研究では 100 mV K⁻¹という巨大ゼーベック係数が得られているが、このような巨大ゼーベック係数は得られなかった。本来、ゼーベック係数は導電率とトレードオフの関係が得られるはずだが、この関係が得られていない理由は、変化させることのできる導電性高分子の重量比の幅が狭く、試料状態のばらつきに傾向が隠されてしまっていると考えられる。

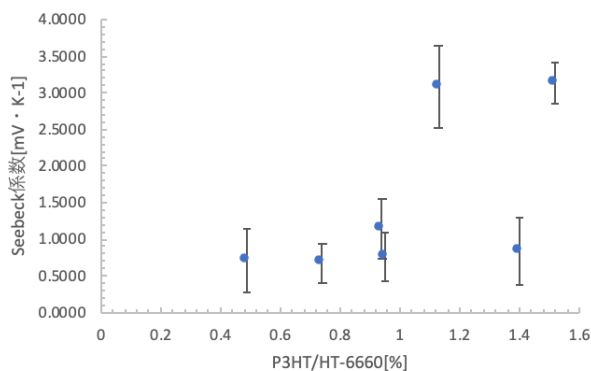


図5 P3HT/HT-6660 重量比を変えたときのゼーベック係数の変化

以上の結果をまとめると、表2のようになる。

表2 ウレタンフォームの熱電特性まとめ

P3HT/HT-6660 / %	密度 / g · cm ⁻³	発泡倍率	σ / μS · cm ⁻¹	S / mV · K ⁻¹	PF / W · m ⁻¹ · K ⁻²
0.75	0.165	3.2	4.18	1.58	1.04E-09
1.13	0.133	3.8	43.0	4.20	7.59E-08
1.40	0.182	3.4	15.0	2.12	6.74E-09

P3HT/HT-6660 の重量比が 1.13 のときに、パワーファクターが最大との結果を得た。パワーファクターは実用化を考えると、まだ 3~4 桁程度小さいため、ドーピング方法の改良による導電率の向上が必要と考えられる。導電性高分子が本来示す導電率から考えて、あと 3~4 桁の上昇は可能であり、その際、ゼーベック係数の低下を 1 桁程度に抑えることができれば、実用化が視野に入ると思われる。

4. 4 まとめ

導電性高分子ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)のナノファイバーを添加した軟質ウレタンフォームを作製した。発泡倍率は 3 倍程度で、十分低密度の断熱材として機能する。この軟質ウレタンフォームをヨウ素でドーピングすることで、導電率を有し、熱電変換特性を示すことを確認し、目的を達成した。ゼーベック係数は mV K⁻¹ のオーダーで、理論的に導電性高分子が示する最大クラスの大きな値を示したが、導電率が 10 μS cm⁻¹ と小さいため、変換効率はまだ低く、現段階では実用化は目指せない。今後、ドーピング法の改良することで、競争力のある材料となる可能性を示した。

無機材料では決して得ることのできない「電気・電子・光機能をもった嵩高くやわらかい構造」として、断熱性に優れた発泡ウレタンに熱電変換性能をもたせることができた。高分子特有の発泡構造に電気・電子・光機能をもたせた材料の開発が進むことが期待され、その端緒を示すことができたのが本研究の学術的な意義である。ウレタンフォームは安価かつ簡便に発泡構造を作製でき、現場施工が可能な断熱材として、配管や家屋の断熱材など他にはない特性をもつことから、熱電効果をもたせることができることを示した本研究の社会的意義は大きいと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Haruka Nishino, Chang Liu, Shinji Kanehash, Koichi Mayumi, Yoichi Tominaga, Takeshi Shimomura, Kohzo Ito	4. 巻 26
2. 論文標題 Ionic transport and mechanical properties of slide-ring gel swollen with Mg-ion electrolytes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Ionics	6. 最初と最後の頁 255-261
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11581-019-03179-y	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 下村武史	4. 巻 67
2. 論文標題 導電性高分子研究の最前線	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 化学と教育	6. 最初と最後の頁 86-89
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 無
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 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 眞野元希、兼橋真二、下村武史
2. 発表標題 P3HT を複合したウレタンフォームの熱電特性
3. 学会等名 2019年度繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊マリアン、村沢義寛、兼橋真二、下村武史
2. 発表標題 3 法による PEDOT:PSS を用いた熱電変換材料の熱伝導評価
3. 学会等名 2019年度繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 児玉絵里奈、岡田直樹、兼橋真二、下村武史
2. 発表標題 PS混合P3HTナノファイバー凍結乾燥体の熱電特性評価
3. 学会等名 2019年度繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横尾萌生、兼橋真二、下村武史
2. 発表標題 P3HTナノファイバーを用いた複合膜の熱・電気輸送特性
3. 学会等名 2019年度繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下村 武史、岡田 直樹、兼橋 真二
2. 発表標題 P3HTナノファイバー凍結乾燥体の巨大ゼーベック効果と熱電変換特性
3. 学会等名 第68回高分子学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 康平、兼橋 真二、下村 武史
2. 発表標題 P3HTナノファイバーのドーピング状態とその熱電変換性能
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柳島 直哉、兼橋 真二、荻野 賢司、下村 武史
2. 発表標題 超臨界CO ₂ を利用した PEDOT:PSS 凍結乾燥体の二次ドーピングと熱電性能
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 康平、兼橋 真二、下村 武史
2. 発表標題 導電性高分子ナノファイバーのドーピング状態とその熱電性能
3. 学会等名 2019年繊維学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊 マリアン、村沢 義寛、兼橋 真二、下村 武史
2. 発表標題 3 法を用いたポリチオフェン系熱電材料の熱伝導評価
3. 学会等名 2019年繊維学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柳島 直哉、兼橋 真二、荻野 賢司、下村 武史
2. 発表標題 超臨界二酸化炭素を利用した PEDOT:PSS の二次ドーピングとその熱電物性
3. 学会等名 2019年繊維学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 康平、兼橋 真二、下村 武史
2. 発表標題 P3HT ナノファイバーのドーピング状態の分析とその熱電性能
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊 マリアン、村沢 義寛、兼橋 真二、下村 武史
2. 発表標題 3 法によるポリチオフェン系熱電材料薄膜の熱伝導評価
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柳島 直哉、兼橋 真二、荻野 賢司、下村 武史
2. 発表標題 超臨界二酸化炭素を用いた PEDOT:PSS の二次ドーピングと その熱電特性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須見 莉早子
2. 発表標題 P3HTナノファイバー複合膜の熱電特性
3. 学会等名 平成30年度繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡田 萌
2. 発表標題 強度向上のためポリロタキサン複合したPEDOTフィルムの作製と電気物性
3. 学会等名 平成30年度繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 須見 莉早子
2. 発表標題 P3HT ナノファイバー複合膜のインピーダンス測定
3. 学会等名 平成30年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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