

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：13903  
研究種目：基盤研究(C)（一般）  
研究期間：2019～2021  
課題番号：19K04467  
研究課題名（和文）スポンジ構造の有機・ナノ炭素材料を用いた軽量・柔軟・透明な熱電変換素子の開発  
研究課題名（英文）Development of lightweight, flexible and transparent thermoelectric devices using organic and nanocarbon materials with sponge structure  
研究代表者  
岸 直希（Kishi, Naoki）  
名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授  
研究者番号：70470044  
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：我々は有機系材料やナノ炭素材料を用いた軽量・柔軟・透明な熱電変換素子の実現を目指し研究を行っている。本研究期間では有機系熱電変換材料であるPEDOT:PSSをスポンジ構造化し中空な微細構造を持たせることにより、より軽量性を高めることに成功した。また透明電極として用いる単層カーボンナノチューブ薄膜について分散剤を用いずさらに配向性を高める成膜方法の開発に成功した。

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で目指す熱電変換素子は軽量・柔軟・透明という特徴を持つ。将来は携帯性が高く折り曲げもできる透明な熱電変換素子としての実用化を目指している。本研究期間においては熱電変換材料における軽量性・柔軟性の改善、また透明電極の特性改善に成功した。この成果により熱電変換層材料および電極材料の作製に対し重要な知見を得ることができ、今後の更なる研究の発展に結びつくものと考えている。

研究成果の概要（英文）：We study lightweight, flexible and transparent thermoelectric devices using organic and nanocarbon materials. In this study, we succeeded in reducing the weight by making PEDOT:PSS a sponge structure. We also succeeded in improving the orientation of the single-walled carbon nanotube transparent thin films.

研究分野：電気電子材料工学

キーワード：熱電変換材料

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

熱的なエネルギーを電気的なエネルギーに直接変換する熱電発電がある。熱電発電に用いる熱電変換材料として、有機系材料が注目されている。有機系熱電変換材料は、主流である無機系熱電変換材料と比べ、熱電特性は劣るが、軽量性、柔軟性に優位性がある。そのため携帯性が高くかつ折り曲げることのできる熱電変換素子への応用が期待されている。また、さらにこの熱電変換素子に透明性も加えることができればその用途の裾野をさらに広げることができる。このような背景のもと、我々は有機系熱電変換材料をベースとした、軽量性・柔軟性に加え透明性も併せ持つことを特徴とする熱電変換素子の研究を進めている。本研究期間では、有機系熱電変換材料に対するスポンジ構造化という手段により、その特性向上を目指した研究を実施した。また素子の透明性を得るためには電極も透明にする必要があり透明電極の開発も必要となる。本研究期間では熱電変換材料の研究に加え、透明電極の研究として単層カーボンナノチューブ透明電極の特性改善に向けた研究も並行して実施した。

### 2. 研究の目的

有機系熱電変換材料として PEDOT:PSS ((Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Poly(styrenesulfonate)) を用い、熱電特性に加え軽量性、柔軟性のさらなる向上を目指した。軽量性については、PEDOT:PSS をスポンジ構造化することにより自立膜中に中空の微細構造を形成することにより軽量性を高めた。また PEDOT:PSS 自立膜の形成手法の見直しも行い、柔軟性をより高めることを目的とした自立膜形成手法の探索を行った。単層カーボンナノチューブを用いた透明電極について成膜手法の開発を行った。一般的に単層カーボンナノチューブ分散液から作製する単層カーボンナノチューブ透明電極は、ランダムな向きを持つ単層カーボンナノチューブの集合体からなる。本研究では、これまで我々が行ってきた分散剤フリー成膜法をベースに、単層カーボンナノチューブの向きが揃った配向性の高い単層カーボンナノチューブ透明電極の作製を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1)有機系熱電変換材料自立膜のスポンジ構造化

PEDOT:PSS 自立膜作製において凍結乾燥処理を施すことにより、自立膜中に中空の微細構造を形成した。用いる PEDOT:PSS 分散液の作製条件、凍結条件、凍結乾燥時の温度などに対する依存性を明らかにした。評価としては熱電特性評価、SEM による表面観察、また軽量性の評価として密度を求めた。

#### (2)柔軟な有機系熱電変換材料自立膜の形成

PEDOT:PSS 自立膜の柔軟性を高める試みとして、自立膜形成手法の検討を行った。形成手法として PEDOT:PSS 分散液を乾燥させ固体化し形成する手法、および液中において膜形成を行う手法での比較を行った。評価としては熱電特性評価、また引張試験によりヤング率等の機械特性の測定を行い柔軟性の評価とした。

#### (3)単層カーボンナノチューブ透明電極の配向制御の試み

単層カーボンナノチューブ透明電極における単層カーボンナノチューブの配向制御を行った。成膜方法としてこれまで我々が行ってきた分散剤フリーによるバーコーティング成膜を用い、特にバーを基板に押し当てる力に着目し、その依存性を検討した。評価として光透過率の偏光依

存性および抵抗測定の方法依存性を評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1)有機系熱電変換材料自立膜のスポンジ構造化

PEDOT:PSS に凍結乾燥処理を施し、スポンジ構造を持つ自立膜の作製を行った。図 1 に SEM 像を示す。SEM 観察により PEDOT:PSS 膜中に微細な構造が確認された。またこの構造は凍結乾燥開始時のサンプル温度にも依存することも分かり、温度を最適化することにより、より微細な構造を得ることができた。スポンジ構造を持つ PEDOT:PSS 自立膜の特性評価を行い、加熱乾燥により作製した微細構造を持たない試料との比較を行った。軽量性について密度の評価を行ったところ微細な構造を持つ PEDOT:PSS 自立膜において 1/10 程度まで低減することに成功した。一方で導電率については、今回の作製条件においては、凍結乾燥により作製した試料の方が加熱乾燥によるものと比べ 2 桁程度低くなった。構造が微細化され導電経路が減ったことが原因と考えられる。そのため電氣的な特性を担保しつつ軽量性を得るため今後スポンジ構造形成の条件のさらなる検討が必要である。

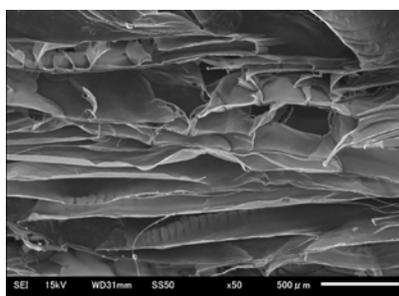


図 1. 微細構造を持つ PEDOT:PSS 自立膜の SEM 像

##### (2)柔軟な有機系熱電変換材料自立膜の形成

PEDOT:PSS 膜の柔軟性を高める試みとして、その膜形成手法の検討を行った。試料形態としては自立膜とし、評価としては熱電特性および柔軟性の指標として引張試験から求めたヤング率の評価を行った。自立膜の作製手法としては PEDOT:PSS 分散液を乾燥させ固体化し形成する自立膜、および液中において膜形成した自立膜 (図 2) の 2 種類について検討をした。熱電変換特性については特に導電率において液中において膜形成した試料において高い特性が得られ、パワーファクターについても同様に乾燥により作製した試料よりも高い値が得られた。引張試験からヤング率を求めたところ、液中において作製した試料では乾燥により作製した試料と比べ 1/10 程度になり柔軟性が高いことが明らかとなった。このように熱電変換特性を保持しつつ柔軟性を高める手法として液中における膜形成法が優位であることを示すことができた。また、膜形成時に PEDOT:PSS における PSS 量が減少している可能性を示唆するデータも得られた。これが柔軟性の向上についての原因となっている可能性があるが、メカニズムについては現状で不明な点が多く、今後の研究において明らかにしたい。



図 2. 液中において作製した PEDOT:PSS 自立膜

### (3) 単層カーボンナノチューブ透明電極の配向制御の試み

単層カーボンナノチューブ透明導電膜の作製について、これまで我々が行ってきた分散剤フリー成膜法をベースに配向性制御を試みた。分散条件の見直しを行い高濃度・高粘度の単層カーボンナノチューブ分散液を作製し、バーコーティング法にて成膜を行った。特に成膜時バーが基板を押しつける力に着目し、配向性に対する依存性を検討した。図 3 に単層カーボンナノチューブ薄膜表面の AFM 像を示す。単層カーボンナノチューブ束の向きに規則性が見られ配向性が確認できる。図 4 に導電率のバーの押し当てる力に対する依存性を示す。また測定は垂直、平行の向きに対し行い測定方向に対する依存性を確認した。その結果、垂直方向に対し平行方向の方が高い導電率が得られ、またバーを押しつける力を大きくするに従いその差が大きくなることが明らかとなった。この結果から、本研究の成膜条件においては、配向性についてバーを押し付ける力に対する依存性があることが分かった。

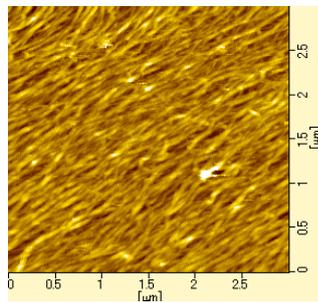


図 3 単層カーボンナノチューブ薄膜の AFM 像

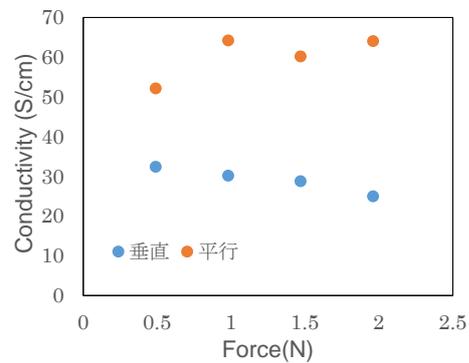


図 4 導電率の押し当てる力に対する依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 山本裕也、神谷健太、植村将太、岸直希
2. 発表標題 PEDOT:PSS熱電変換薄膜におけるアルカリ導入効果
3. 学会等名 電気学会 電子材料研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本 裕也、神谷 健太、植村 将太、岸 直希
2. 発表標題 アルカリを導入したPEDOT:PSS熱電変換薄膜における界面活性剤の影響
3. 学会等名 第82回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 植村将太、小野恵輔、神谷健太、岸直希
2. 発表標題 PEDOT:PSS熱電変換薄膜の単繊維上への形成
3. 学会等名 第68回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 植村将太、小野恵輔、神谷健太、岸直希
2. 発表標題 単繊維上PEDOT系有機熱電変換薄膜の形成と評価
3. 学会等名 第20回 日本表面真空学会中部支部学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神谷健太、小野恵輔、岸直希
2. 発表標題 種々の界面活性剤を添加したPEDOT:PSS薄膜の熱電変換特性
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 小野恵輔、神谷健太、日比聡、岸直希
2. 発表標題 PEDOT:PSS 熱電材料に対する界面活性剤と溶媒の同時添加効果
3. 学会等名 第16回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoki Kishi, Keisuke Ono, Kenta Kamiya, Satoshi Hibi
2. 発表標題 Thermoelectric performance of PEDOT: PSS thin films added with both surfactant and high boiling point solvent
3. 学会等名 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics(M&BE10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 岸直希 (分担執筆)	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 649
3. 書名 次世代自動車の熱マネジメント	

1. 著者名 岸直希 (分担執筆)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 456
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	

1. 著者名 岸直希 (分担執筆)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 650
3. 書名 ナノ粒子塗工液の調整とコーティング技術	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 熱電発電モジュールおよびその製造方法	発明者 岸直希 他	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-145704	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<a href="http://s-lab.web.nitech.ac.jp/kishi.html">http://s-lab.web.nitech.ac.jp/kishi.html</a>
---

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

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
---------	---------