

論文の要旨

平成 29 年 10 月 14 日

氏名 大島 啓佑 ㊟論文題名 ナノマテリアルを用いた有機・無機ハイブリッド熱電材料の創製

論文要旨

モノのインターネット (Internet of Things; IoT) を実現するための課題は、電源の確保である。あらゆるモノがインターネットに接続されるためには、それら全てのモノに電源が必要となる。しかし、電源配線、電池交換、充電操作などが必ずしも容易ではない場所も多い。その電源技術のひとつとして注目されている技術が、熱、光、振動、電波など、周りの環境に様々な形態で存在する希薄なエネルギーを「ハーベスト」(収穫) して、電力に変換する技術である。一方、人々の生活や産業活動から排出される排熱や自然界に存在する自然熱は、利用されることなく放置されている。世界の総エネルギー消費の約 9 割は、化石資源に依存しているが、その約半分が利用されず、排熱として失われている。特に、排熱の大部分は 200°C 以下の低温排熱である。この低温排熱の有効利用法の一つとして、熱から電力を取り出す熱電変換技術が期待されている。

熱電変換材料の性能は、無次元熱電変換性能指数 ZT で評価される。 ZT 値は、ゼーベック係数 S 、導電率 σ 、熱伝導率 κ と、温度 T を用いて、 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ で計算される。従来、熱電変換材料には無機半導体のみが対象とされ、例えば、テルル化ビスマスが実際に電子冷却に用いられるなどしてきた。しかし、無機半導体材料は稀少元素で高価、さらに有毒である。デバイス化にも人手を要し高コストとなる。このような無機材料に比べ、有機高分子は資源が豊富であり、プリント技術を用いれば薄膜などへの加工も容易であり、低コストでフレキシブルな素子を作製できる。また使用後の処理も簡単で環境負荷の少ない材料である。この有機熱電変換材料が、世界的にも活発に研究されるようになってきき、最近有

機熱電材料だけでは、性能に陰りが見え始めた。そこで、本研究の学術的「問い」は、ナノマテリアルを用いた有機/無機ハイブリッド熱電変換材料の創製とデバイス応用である。これまでに有機熱電材料として、フレキシブル性を持ち、製膜加工の容易な導電性高分子が用いられているが、導電率が低いという問題がある。そこで近年では、半導体の特性を持ち、導電性高分子より高導電性で、フレキシブル性のあるカーボンナノチューブ (CNT) が熱電材料として注目されている。CNT は優れた特性を持つ一方で、溶液中での分散性が悪く、印刷法による薄膜化が出来ない。そのため、分散性を高める界面活性剤や成膜性の高い高分子樹脂との複合が必須となるが、これらはいずれも絶縁体であり、複合すると導電率を低下させるため、本来の優れた特性を発揮できない。本研究では、導電性高分子および、CNT の導電率を向上させるために、電子移動促進剤となるナノ粒子を調製し、これを用いた高性能なハイブリッド薄膜材料の創製を目的とした。また、これまでの有機熱電材料には、空気下で安定な n 型の熱電材料はなかった。そこで、デバイス素子の集積化に必要な n 型の熱電材料も開発し、p 型半導体および、n 型半導体から成る π 型の熱電変換デバイスの開発を目標とした。

第一章は、熱電変換材料、導電性高分子、ナノ粒子などの本研究の背景について概観した。

第二章では、導電性高分子を保護剤とする貴金属ナノ粒子を創製し、これと導電性高分子からなる複合膜の熱電特性について述べた。化学還元法を用いて、貴金属ナノ粒子を調製した。これまで、絶縁体のポリビニルピロリドンやシクロデキストリンなどを保護剤とした貴金属ナノ粒子の調製例はあったが、絶縁体分子で覆われるため、導電性向上を目的とした複合材料には適切ではなかった。本研究では、導電性高分子を保護剤として、従来の保護剤と同レベルのナノ粒子調製に成功した。この調製したナノ粒子を導電性高分子 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) に複合したところ、導電性高分子鎖とナノ粒子を介した電導パスを形成することで、導電率の向上に成功した。しかし、PEDOT-PSS は水溶性であるため、湿度によって影響が生じる。また、ゼーベック係数が低く、これ以上の熱電特性の改善が困難であることから、複合母体材料の検討が課題となった。

第三章では、PEDOT-PSS よりも吸湿性の低く、高いゼーベック係数を持つスー

パーグロース法で製造された SGCNT を母体とし、これと金属ナノ粒子を用いたハイブリッド熱電材料について述べた。SGCNT は、高いゼーベック係数を持つ一方で、他の CNT と比べて結晶性が低いため、導電率が低いという問題があった。そこで、パラジウムとの複合によって導電率の改善を目指した。初めに市販品のパラジウムブラックと SGCNT を物理混合法で複合体を作製したが、大過剰のパラジウムブラックを含有するにも関わらず、パラジウムブラックが凝集するため、導電率の向上は得られなかった。一方、化学還元法で調製したパラジウムナノ粒子を物理混合するとナノ粒子の凝集は起きず、含有量が少ないものの、若干の導電率の向上が見られた。そこで、パラジウムナノ粒子の含有量を増大させるために、SGCNT の存在下で、パラジウムナノ粒子の調製を試みた。その結果、含有量が増大し、導電率、熱電特性が大幅に向上した。この結果は、SGCNT 存在下でナノ粒子を調製することで、結晶性の低い SGCNT の構造欠陥にナノ粒子が高選択的に担持したことを支持する。したがって、パラジウムナノ粒子の担持によって SGCNT のキャリア移動が促進され、導電率が改善された。しかしながら、SGCNT およびパラジウムナノ粒子を含む複合体では溶液中での分散性が悪く、印刷法による製膜が困難で、加工性が課題となった。

第四章では、SGCNT 複合体の印刷法による熱電材料について述べた。成膜性の無い SGCNT には、成膜性の高い高分子樹脂の複合と、均一な SGCNT 分散液の調製が必要不可欠であった。そこで、成膜性が高く、熱伝導率の低い高分子樹脂 poly(vinyl chloride) (PVC) に着目し、SGCNT/PVC 二元複合膜を作製した。しかし、絶縁体の PVC を含有するため、導電率、熱電特性が低下した。そこで、熱電特性が優れ、熱伝導率の低い高分子錯体 Poly(nickel 1,1,2,2-ethenetetrathiolate) (PETT) に着目した。PETT は、溶媒に不溶であるため複合材料として用いることが困難であった。本研究では、この PETT の合成過程に界面活性剤を作用させることで、極性有機溶媒に分散可能で、平均粒径が 9.4 nm のナノ分散した PETT (nano-PETT) を合成した。これを用いた、nano-PETT/SGCNT/PVC 三元系にすることで、nano-PETT が SGCNT の分散剤としても働き、均一な分散液の調製に成功した。この nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜の熱電特性は、nano-PETT のキャリア移動促進効果と熱伝導の阻害によって、導電率のみならず熱伝導率を低下させるため、熱電材料の理想的なモデルであった。無次元熱電変

換性能指数 ZT は、SGCNT 単体が 0.05 に対して、nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜は、0.22 と 4 倍以上の性能向上に成功した。

第五章では、 π 型の熱電変換デバイスへの応用を目指した空気下で安定な n 型有機熱電材料について述べた。熱電変換デバイスは、p 型半導体と n 型半導体の両方の利用が好ましいとされている。しかし、キャリアが電子である n 型の有機半導体は、一般に空気中で酸化されやすく、報告が少ない。そのため、n 型で空気や熱に安定な実用的有機熱電変換材料が求められている。これまでに使用してきた SGCNT は、酸化状態で安定化しているため、p 型の半導体特性を示す。そこで本研究では、p 型の SGCNT に強力な還元剤であるヒドラジン誘導体でドーピングすることで n 型の熱電特性を有する SGCNT を得た。しかし、n 型の SGCNT 自身は不安定であるため、大気雰囲気下では酸化され、1 週間以内で n 型の特性は失活した。そこで、種々の高分子を用いて、SGCNT/ヒドラジン誘導体/高分子複合膜を作成した。高分子の検討の結果、酸素透過係数が小さく、熱膨張係数の小さな高分子を用いることで、16 日間安定させることに成功した。さらに、安定性を向上させるために、ヒドラジン誘導体の検討を行った。ドーパントのヒドラジン誘導体にフェニル基を持たせることで、SGCNT とドーパントが $\pi - \pi$ 相互作用で強く物理吸着するため、安定性は更に向上し、複合膜の n 型の特性は 35 日以上維持した。よって、印刷法で作製可能かつ、大気下で安定な SGCNT/ヒドラジン誘導体/高分子複合膜の開発に成功した。

第六章では、研究成果をまとめ、今後の研究の展望についても述べた。

以上、ナノマテリアルを用いた有機/無機ハイブリッド熱電材料に関する研究についてまとめた。導電性有し、機能性の高い種々のナノ粒子を複合させることで、熱電特性の向上が可能となった。将来は、様々な構造を持ったナノ材料を用いることで、CNT のナノ界面に合わせた機能を付与することが可能となる。これは、従来の無機材料や有機材料のみでは実現できなかった創造的な研究で、熱電変換材料の世界に新たな「ハイブリッド熱電変換材料」の世界を創出するものである。

以上