

平成 29 年度 博士（工学）論文

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

Development of Organic/Inorganic Hybrid Thermoelectric
Materials Consisting of Nano Materials

山陽小野田市立山口東京理科大学大学院
工学研究科工学専攻
白石研究室
F115701
OSHIMA, Keisuke
大島 啓佑

第一章 序論	7
1.1 エネルギー問題と熱電変換技術	8
1.2 熱電現象	9
1.2.1 ゼーベック効果	9
1.2.2 ペルチェ効果	11
1.2.3 トムソン効果	12
1.2.4 熱電変換性能指数	13
1.3 熱電変換材料開発と熱電発電デバイス	13
1.4 有機熱電変換材料	19
1.4.1 導電性高分子	19
1.4.2 カーボンナノチューブ	21
1.5 有機熱電材料の熱電特性	24
1.5.1 ポリアニリン(PANi)	24
1.5.2 ポリフェニレンビニレン(PPV)	26
1.5.3 ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT)	27
1.5.4 カーボンナノチューブ(CNT)	29
1.6 有機/無機ハイブリッド熱電材料の開発	31
1.6.1 導電性高分子/ナノ粒子ハイブリッド熱電材料	31
1.6.2 有機/無機ハイブリッド熱電材料の報告件数の推移	33
1.7 ナノ粒子の概要	36
1.7.1 金属ナノ粒子の合成と分散制御	37
1.7.2 高分子による金属ナノ粒子の保護機能	39
1.8 本研究目的	41
1.9 参考文献	43
第二章 PEDOT-PSS/金属ナノ粒子複合膜の調製	49
2.1 緒言	50
2.2 実験方法	51
2.2.1 試薬	51
2.2.2 PVP 保護銀ナノ粒子の合成方法	51
2.2.3 PEDOT-PSS 保護金属ナノ粒子の合成方法	52
2.2.4 PEDOT-PSS 保護金属ナノ粒子のキャラクタリゼーション	53
2.2.5 PEDOT-PSS/金属ナノ粒子複合膜の調製	53
2.3 結果と考察	55
2.3.1 金属ナノ粒子のキャラクタリゼーション	55
2.3.2 PEDOT-PSS/銀ナノ粒子複合膜の熱電特性	59
2.4 まとめ	64
2.5 参考文献	64

第三章 パラジウムナノ粒子複合 CNT の創製	67
3.1 緒言	68
3.2 実験方法	69
3.2.1 試薬	69
3.2.2 化学還元法を用いたパラジウムナノ粒子の調製	69
3.2.3 物理混合によるパラジウムナノ粒子複合体の調製	69
3.2.4 パラジウムナノ粒子のキャラクリゼーション	70
3.2.5 物理混合によるパラジウムナノ粒子複合体のキャラクリゼーション ..	70
3.2.6 物理混合によるパラジウムナノ粒子複合体の熱電特性評価	71
3.3 結果と考察	72
3.3.1 パラジウムナノ粒子のキャラクリゼーション	72
3.3.2 物理混合によるパラジウムナノ粒子複合体のキャラクリゼーション ..	74
3.3.3 物理混合によるパラジウムナノ粒子複合体の熱電特性	75
3.3.4 化学還元集積法によるパラジウムナノ粒子複合体のキャラクリゼーシ ョン	78
3.3.5 化学還元集積法によるパラジウムナノ粒子複合体の熱電特性	81
3.3.6 化学還元集積法によるパラジウムナノ粒子複合体の熱伝導率の測定およ び、無次元熱電変換性能指数 ZT の算出	84
3.4 まとめ	87
3.5 参考文献	88
第四章 高分子錯体ナノ粒子ハイブリッド熱電材料の創製	91
4.1 緒言	92
4.2 実験方法	93
4.2.1 試薬	93
4.2.2 PETT および nano-PETT の調製	93
4.2.3 nano-PETT のキャラクリゼーション	94
4.2.4 SGCNT/PVC, nano-PETT/SGCNT 二元、nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合 膜の調製	94
4.2.5 nano-PETT/SGCNT 複合体のキャラクリゼーション	95
4.3 結果と考察	95
4.3.1 nano-PETT のキャラクリゼーション	95
4.3.2 nano-PETT の熱電特性	98
4.3.3 SGCNT/PVC および, nano-PETT/SGCNT 二元複合膜の熱電特性	98
4.3.4 nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜	102
4.4 まとめ	110
4.5 参考文献	111

第五章 n型ハイブリッド熱電材料の創製.....	115
5.1 緒言.....	116
5.2 実験方法.....	118
5.2.1 試薬.....	118
5.2.2 SGCNT/ヒドラジン誘導体/高分子複合膜の調製.....	118
5.2.3 SGCNT/ヒドラジン誘導体/高分子複合膜のキャラクタリゼーション...119	119
5.3 結果と考察.....	120
5.3.1 ヒドラジン-水和物(HH)ドーパ SGCNT キャスト膜の熱電特性.....	120
5.3.2 SGCNT/HH/Polymer 複合膜.....	121
5.3.3 n型ドーパントのヒドラジン誘導体の検討.....	127
5.4 まとめ.....	132
5.5 参考文献.....	133
第六章 総括.....	135
6.1 総括.....	136
6.2 今後の展望.....	140
6.3 参考文献.....	145
6.4 研究業績.....	147
6.4.1 主論文を構成する論文.....	147
6.4.2 参考論文.....	148
6.4.3 特許.....	149
6.4.4 学会発表.....	150
謝 辞.....	158

第一章

序論

1.1 エネルギー問題と熱電変換技術

エネルギー問題は、人類にとって解決しなければならない最も大きな課題の一つである。昨今の、世界人口の増加、食糧不足、経済低格差も大きな問題であるが、十分に持続可能なエネルギーがあればこれらの問題は解決することができる。現在、先進国だけでなく発展途上国も、Figure1-1 に示すように石炭、石油、天然ガスなどの化石燃料から、エネルギーの大半を得ている¹⁾。最近、急速な変化の兆しは見えるものの、各国の2013年におけるエネルギー源の化石燃料の使用割合は、日本95%、米国83%、ドイツ81%、中国88%である。唯一の例外であるフランスは、原子力発電所から多くのエネルギーを得ているため、化石燃料からエネルギーは48%しか得ていない。このような化石燃料を利用する火力発電などでは、資源エネルギーの半分以上が利用されずに失われ、排熱となる。例えば、我々が生活する上では、主に電気エネルギーとして使用するが、2014年の電力の最終エネルギー消費における電力化効率は、25.3%である¹⁾。また、2014年の日本の化石燃料からの発電効率は42.2%であり、化石燃料のエネルギーの57.8%が熱エネルギーとして使用されずに失われているのが実情である。これらの失われた熱エネルギーからいくらかの電力を得ることができれば、化石燃料の消費を節約し、世界中の気温を下げることに貢献することが可能である。この未利用熱エネルギーの有効利用の一つとして、熱エネルギーから電気エネルギーに直接変換する熱電変換技術が注目されている。未利用熱エネルギーの内、200°C以上の高温排熱は、蒸気発電やヒートポンプによって再利用されるのに対し、150°C以下の低温排熱の有効利用法は確立されていない。また、総排熱量に占める低温排熱量の割合は膨大であり、この有効利用法として熱電材料を用いた熱電変換発電の関心が高まっている。

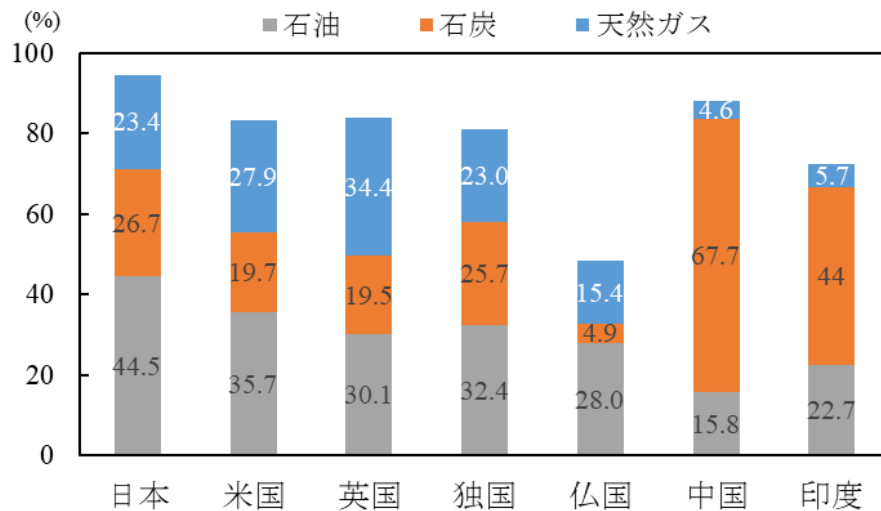


Figure 1-1. 主要国の化石エネルギー依存度(2013年)

1.2 熱電現象

熱電変換技術で用いられる熱電現象について述べる。熱電現象とは、導体中の熱の流れと電流が相互に影響しあう効果の総称であり、ゼーベック効果、ペルチエ効果、トムソン効果と呼ばれる3つの熱力学的作用がある。この現象は、電荷のキャリアが同時に熱の輸送を行っているために起きる。熱伝導はキャリアによる熱伝導の他に、格子振動による熱伝導(フォノンの熱輸送)を考慮する必要があるため、キャリアとフォノンの輸送を考慮することで、熱電現象を明らかにすることができる。

1.2.1 ゼーベック効果

異なる2つの導体を接合して Figure1-2 に示すような閉鎖回路を作る。2つの接続点 A、B 間に温度差 ΔT をもつようにすると、この閉回路に電流 I が流れる。この閉回路の接合部以外の箇所、例えば図中 C 点に電圧計を挿入し、検出した

電位差を熱起電力といい、この現象を 1821 年に発見したトーマス・ゼーベックにちなみ、ゼーベック効果という。この閉回路の任意の位置の断面での電位差 ΔV_{12} は、閉回路を構成する材料の絶対熱電能（材料の定数として温度差 1 K あたりに発生する熱起電力） S_1 、 S_2 と温度に依存し、式(1-1)で表される。

$$\Delta V_{12} = (S_1 - S_2) \Delta T = S_{12} \Delta T \quad \text{式(1-1)}$$

この S_{12} はゼーベック係数(熱起電圧)と呼ばれている。ゼーベック係数の大きさは、一对の導体の特性によって決定され、温度差 1 K あたりの熱起電力を示す。 ΔV_{12} と S_{12} は、高温側の接点 A のポテンシャルが、低温側の接点 B より高い時に正の値と定義されているため、図に示されるように電流が時計回りに流れる時に、 ΔV_{12} と S_{12} は正となる。

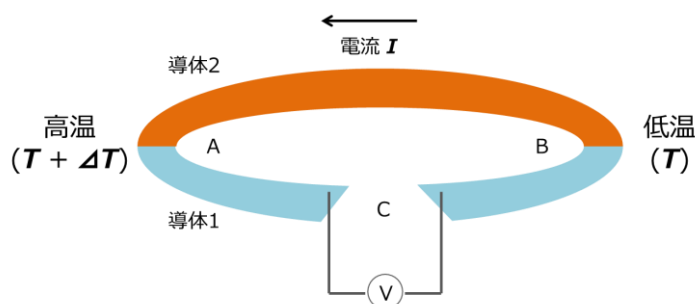


Figure 1-2. ゼーベック効果

一般に、ゼーベック係数 S_{12} は温度 T の関数であるため、閉鎖回路の熱起電力は、次の式(1-2)で表される。

$$V_{12} = \int_T^{T+\Delta T} S_{12}(T) \Delta T \quad \text{式(1-2)}$$

このゼーベック効果は、2つの導体接合界面間のポテンシャルを考えることによって説明される。2つの導体の接合によって成る閉鎖回路では、その2つの接合部には同一のポテンシャル障壁が形成され、電流は流れない。しかし、この閉鎖回路の一方の接合の温度を高めると、高温側のキャリア分布は高エネルギー側にシフトするため、両接合部にポテンシャルの差が生じ電流が流れる。

1.2.2 ペルチェ効果

Figure 1-3 示すように、ゼーベック効果の逆過程で異なる 2 つの導体の接合部に電流 I を流すと、その電流の方向によって接合部で吸熱もしくは、発熱が見られる現象を 1834 年にジャン＝シャルル・ペルチェが発見し、これをペルチェ効果という。図に示すように、導体 1 から導体 2 に電流が流れる場合の熱量 Q_{12} は次の式(1-3)で表される。

$$\Delta Q_{12} = \pi_{12} I \Delta t \quad \text{式(1-3)}$$

このように、放熱量 Q_{12} は電流の強さ I と時間 t に比例し、比例定数 π_{12} はペルチェ係数と呼ばれている。この現象は、電流の方向を変えると放熱と吸熱が逆転し、その符号は変わる。図の接合部で、電流 I の方向が逆転して、導体 2 から導体 1 に流れる場合の吸熱量 Q_{21} は下の式(1-4)で表される。

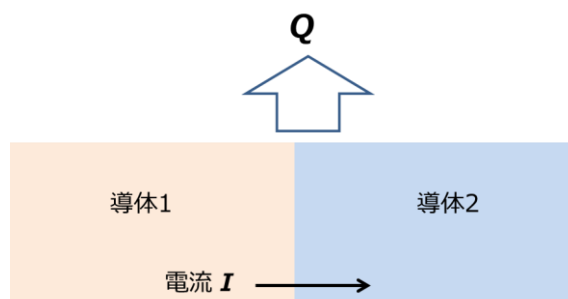


Figure 1-3. ペルチェ効果

$$\Delta Q_{21} = \pi_{21} I \Delta t = -\Delta Q_{12} = -\pi_{12} I \Delta t \quad \text{式(1-4)}$$

放熱を正として、導体 1 から導体 2 へ電流を流すことによって、接合部が放熱する場合に π_{12} は正である。ペルチェ効果は、エネルギー状態に差がある異種の導体接合界面にキャリアが流れる時のエネルギーの授受による現象である。したがって、導体間に流れるキャリアが、そのエネルギー状態が低くなる方向に接合界面を通過した場合、余分なエネルギーを導体に与えて、熱となって放出さ

れる。キャリアの流れが逆転すると、エネルギー状態の高い方向に移動するために、必要なエネルギーを導体から受け取り、接合界面で熱の吸収が生じる。

ペルチェ係数とゼーベック係数の関係は、熱力学的な考察により下の式で示され、 T は接合部の絶対温度であり、この式(1-5)はケルビンの関係式と呼ばれる。

$$\pi_{12} = S_{12}T \quad \text{式(1-5)}$$

1.2.3 トムソン効果

温度勾配がある 1 つの導体内では、高温部ではキャリア濃度が高くなり低温部の方向に拡散し、このキャリアの流れに釣り合うように内部電界 ϵ が生じている。Figure1-4 に示すように、外部から電流 I を温度分布がある導体に流し、この電流が内部電界に逆らって流れる場合には、外部電界は内部電界を生じさせているキャリアを逆方向に輸送させるという働きをする。この仕事によって熱を放出し、逆に外部電界による電流 I が内部電界と同じ方向の場合、内部電界がキャリアの輸送を助けることとなり、熱を吸収することになる。このように、導体内に温度勾配があるとき、電流を流すことによって、熱の放出あるいは、吸収が生ずる現象をトムソン効果と呼ぶ。

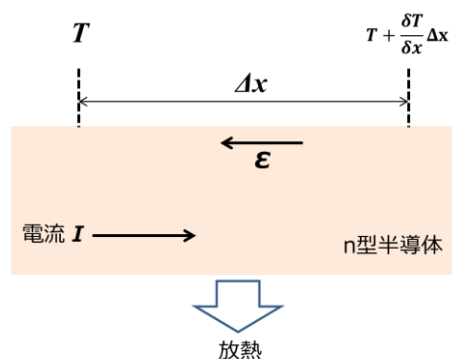


Figure 1-4. トムソン効果

この熱は熱電能の温度依存性と温度勾配がないと生じない。図に示す、導体の温度勾配 $\delta T/\delta x$ 中の長さ、 δx における電流 I によって放出される熱 Δq は、式(1-6)で示される。

$$\Delta q = \tau I \frac{\delta T}{\delta x} \Delta x \cdot \Delta T \quad \text{式(1-6)}$$

式において、 τ はトムソン係数と呼ばれるものであり、電流が高温側から低温側に流れる時、熱の発生があれば正で、吸熱があれば負と定義される。

1.2.4 熱電変換性能指数

熱電材料の性能は下記の式(1-7)で表され、 Z は熱電材料の性能指数と呼ばれ、さらに、使用温度 T と掛け合わせた ZT は熱電材料の無次元熱電変換性能指数 (Dimensionless Figure of Merit) と呼ばれる材料の熱電性能を表す指標となる。 ZT は、熱電変換効率に関わるため、熱電材料の開発には、この ZT を吟味する必要がある。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad \text{式(1-7)}$$

S はゼーベック係数、 σ は導電率、 κ は熱伝導率を表す。すなわち、優れた熱電材料は、ゼーベック係数、および導電率が大きく、熱伝導率が小さい材料である。これらの物理量は全てキャリア濃度の関数であるため、独立に制御することができない。そのため、優れた熱電材料は決して多くない。熱電材料は、これら 3 つの輸送係数を絶妙に調和させた複合機能材料とも言える。実用可能な ZT 値は 1.0 以上とされている。実際に商業的なペルチェ冷却装置で熱電材料として使用されているテルル化ビスマス (Bi_2Te_3) は、室温付近での ZT 値が約 1.0 を有する材料である²⁾。

1.3 熱電変換材料開発と熱電発電デバイス

熱電変換材料の研究の歴史の始まりは、1821年にトーマス・ゼーベックが金属の両端に温度差をつけることで、起電力が生じることを発見し、これを発電システムに応用しようとしたことが出発点である。その後、1950年代までは、単

体の化合物の熱電特性が調べられてきた。1950年代になると半導体が出現し、半導体材料を用いた熱電材料の開発が行われるようになり、1954年にテルル化ビスマス(Bi-Te)系材料などの金属間化合物が主に開発された。このBi-Te材料は、現代でもまだ発展途上にある材料であり、その理由の一つとして室温から450 K (726°C)の広い温度域で優れた熱電特性を有する材料であるからである。これは、主にペルチェ冷却用の材料として用いられている。TAGSは、 AgSbTe_2 とGeTeの組成比1:1の化合物で700 Kで $ZT=1$ を越える性能を持っている。Si-GeやFe-Siは1000 Kを越える高温域で使用できる熱電材料で、熱電発電用に用いられている。このような熱電材料が開発された後、1990年代まで目立った材料の開発が報告されなかった。

Ioffeは、ゼーベック係数と導電率がキャリア濃度の関数であることを示した³⁾。相互の相関は、模式的にはFigure1-5のように表され、熱電特性が最大となる最適なキャリア濃度は、 10^{19} 個/cm³である。また、熱伝導率 κ は、キャリアによる輸送分 κ_e と、格子振動による輸送分 κ_{ph} に分けられ、前者はキャリア濃度 n に比例する。このように、熱電特性を決める3つの物性値はすべてキャリア濃度 n の関数であるため独立に制御することができず、さらにゼーベック係数と導電率が相反した依存性を持つこと、さらに導電率が高くなれば κ_e も高くなる(Wiedemann-Frantz 則)ことから、大きな ZT を得ることは容易ではない。キャリア濃度 n を一定とした場合、より高い導電率を得るためにキャリア移動度を挙げて、一方で熱伝導率の格子成分 κ_{ph} を減らすことが望ましい。

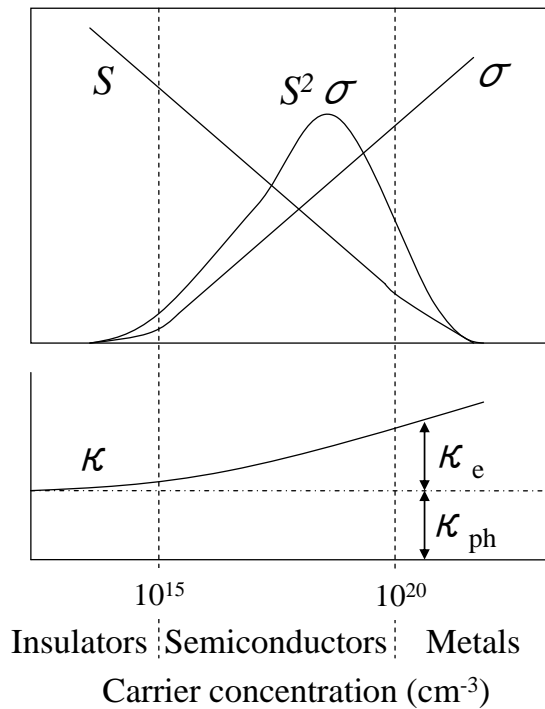


Figure 1-5. 熱電特性のキャリア濃度 n 依存性⁴⁾

そして、Slack によって PGEC (Phonon Glass & Electron Crystal) という考え方が提唱された⁵⁾。この考えでは、ガラスのように低い熱伝導率を持ち、電子は結晶中のように振る舞うキャリア移動度の大きい半導体材料を指している。この考えに合致する材料が Sharp らによって報告された⁶⁾。スクッテルダイト化合物 MSb_3 ($M=Co, Rh, Ir$) は移動度が異常に大きな値を持っているが、高い熱伝導率の為にその熱電性能が低かった。ところが、Sharp らは希土類元素を含んだ $CeFe_3CoSb_{12}$ 、 $LaFe_3CoSb_{12}$ の熱伝導率が、 $CoSb_3$ の約 1/5 まで減少することを見出し、 $CeFe_3CoSb_{12}$ で ZT (800 K) が約 1.2 と報告している。この化合物では、単位格子中のサブ格子にある重い原子がゆっくり振動 (rattling 効果) することにより、フォノンが散乱され低熱伝導率を示す。まさに、フォノンに対してはアモルファスのように振る舞う Phonon Glass である。さらに、この概念の下に、クラストレート化合物が新しい熱電材料として報告されている⁷⁾。

半導体デバイスの分野では、人工的なポテンシャルを利用するさまざまな試みが行われてきた。熱電分野においてもこの効果を利用して、状態密度を人為的に制御し性能向上を図ろうとする検討がなされて、 $ZT=1.0$ を越えるものが示された。2000年代になると、Hicksらは、理論的な検討から量子井戸構造の材料で、井戸幅を狭めることにより性能指数が飛躍的に増大することを示した⁸⁾。この考えを拡張して、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ の超格子薄膜で ZT (室温)が2.4を実現したという報告もある⁹⁾。

層状酸化物 NaCo_2O_4 で、これまでの常識を破って、室温で $100\ \mu\text{V K}^{-1}$ という大きなゼーベック係数と、数百 S cm^{-1} という高い導電率を両立することが報告された¹⁰⁾。特筆すべきは、この層状酸化物ではキャリア濃度が $10^{21}\sim 10^{22}\ \text{cm}^{-3}$ と高濃度にも関わらず、大きなゼーベック係数を持つ点である。Terasakiらは、結晶中での強い電子相関に起因しているとしている。更には、Funahashiらにより、層状コバルト酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ で $ZT=1.0$ を越える性能をもつことが報告された¹¹⁾。層状酸化物の量子井戸構造により $ZT=2.4$ という熱電性能も報告されている¹²⁾。

以上のように、1990年代以降、新しい考えに基づく熱電材料や、今までの常識を破る特性を有する材料が見出され、熱電材料開発が活発となってきた。また、2000年以降それらの熱電性能は、実用化の目安である $ZT = 1.0$ を優に超えるものもあり、実用化の観点からも精力的に研究されている。

熱電発電を想定した場合、熱源の温度によって、適切な熱電材料を選択する必要がある。また、社会的なニーズとして、最終的に安全、安心な環境に優しい材料であり、経済性を満たすことや材料資源の確保といった社会的な面も考慮する必要がある。Figure 1-6に、上述した熱電材料以外も含め、現在研究開発の途上にある材料系について使用可能温度域に対してまとめたものを示す。図に示

すように、400°C以上の高温領域では、材料の選択肢が多いのに対し、200°C以下の低温領域、100°C以下の熱源としても低品位な温度領域で利用できる熱電材料は少なく、Bi-Te系材料しかない。

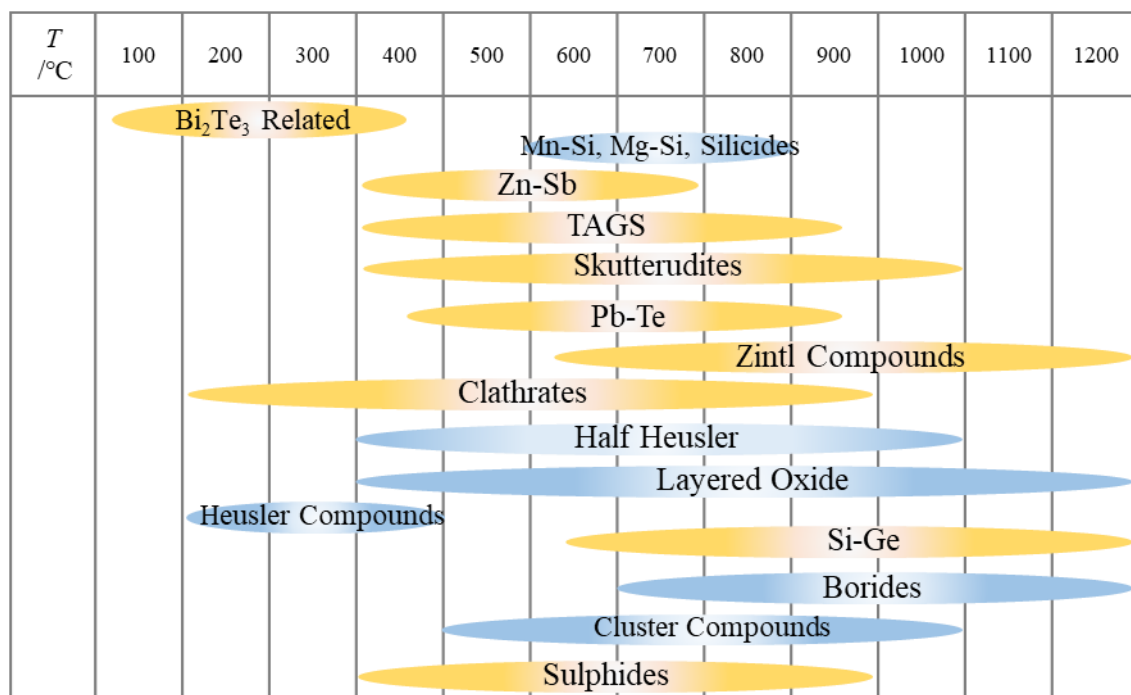


Figure 1-6. 使用可能温度と熱電材料のまとめ

これまで高温に耐えうる材料を用いて、高温の熱源を利用して電力を得る試みがなされてきた。実際、アメリカ航空宇宙局(NASA)の惑星探査機 Voyager は、太陽系から遠く離れた惑星空間を飛行するため、太陽光が届かず太陽光発電ができない。そこで、放射性熱源すなわち、半減期が約 24,110 年のプルトニウム 239 の α 崩壊熱を用いて熱電変換発電によって電力を得ている。これに搭載している熱電材料は、Si-Ge 系材料の熱電変換デバイスで、変換効率が約 7%、出力は 4500 W で 1977 年に打ち上げられて以来、当初想定していた寿命を大幅に超えて現在も稼働しており、2025 年頃までは地球との通信に必要な電力は得られると期待されている。

熱電変換デバイスを用いた熱電発電は次のような特徴を持つ。

- ①可動部がない簡単な構造で、メンテナンスフリー
- ②小型が容易
- ③未利用の排熱を利用して発電が可能
- ④変換性能は材料物性に強く依存

一方、熱電発電の欠点は高温の熱を用いても変換効率が低いことや、Figure1-6に示したように、室温に近い低温領域で性能を発揮できる材料が、Bi-Te系材料だけで少ないことが挙げられる。この材料となるテルルは、地殻の埋蔵量は、銀の約10分の1程度しか無いレアメタルであり、テルル単体やテルル化合物は非常に強い毒性があるため、工業的に利用するのが難しい。この熱電変換デバイスの写真と拡大図をFigure1-7に示す。写真に示すように、デバイスの熱電素子の上部に熱源を取り、熱電素子の下部にヒートパイプや放冷板で冷却部を作ることによって熱電変換発電する。この肝となる熱電素子は、拡大図に示すようにp型とn型の半導体を交互に連結させた構造である。熱電材料に関わらず、無機材料は加工性に乏しく、加工成形が難しい。実際、Bi-Te系の熱電材料を用いた熱電変換デバイスは、Figure 1-7のように、Bi-Teの結晶体を細かく切り出して素子に加工し、これを電極配線で連結させるため非常にコストと手間がかかり、大型のデバイスや大量生産することは困難である。

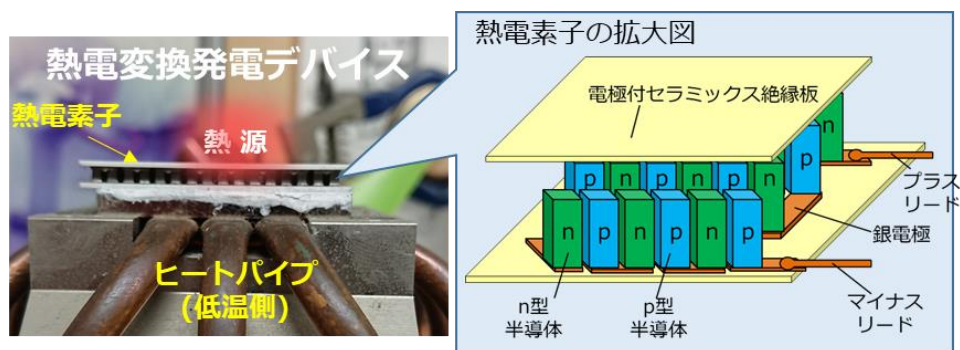


Figure 1-7. 熱電変換デバイスの写真(左)と熱電素子の拡大模式図(右)

以上のように、従来の無機材料の熱電材料は、実用可能であるが、材料の変換性能以外にも多くの問題があるため普及に至っていない。したがって、熱電材料に求められることは、高性能であることはもちろんで、安価で環境・人体に優しい原材料そして、Bi-Te系材料に変わる低温で有効な材料の開発である。排熱から熱電デバイスを用いて発電する場合、この熱源は熱配管や車のマフラーなどが考えられ、熱源は必ずしも平らではない。このような箇所には、固くフレキシブルでない熱電発電デバイスをフィットさせて取り付けるのは難しい。フレキシブルな熱電デバイスを簡単に大量生産ができるようになれば、人類のエネルギー問題の解決に近づくと考える。

1.4 有機熱電変換材料

1.4.1 導電性高分子

これまで実用化している熱電変換材料はすべて無機熱電材料であり、研究開発ももっぱら無機材料が対象であった。しかし、室温に近い比較的低温な熱源いわゆる「低品位熱」から電力を取り出そうとすると、大面積の熱電デバイスをより安価に作る必要がある。熱電材料の性能を示す無次元熱電変換性能指数 ZT は、次の式(1-7)で求められる。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad \text{式(1-7)}$$

S はゼーベック係数、 σ は導電率、 κ は熱伝導率、 T は温度を表す。 ZT の式より、有機熱電材料は少なくとも導電性でなければならない。しかしながら、有機材料は通常電氣的に絶縁であり、導電性の有機材料は、導電性高分子と電荷移動錯体および、炭素材料の3種しかない。導電性高分子は、1977年に白川らの化学的ドーピングしたポリアセチレンである¹³⁾。導電性高分子の幾つかは、すでに電気

モジュールの部品として利用されている。次の電荷移動錯体は、先の導電性高分子よりも歴史が永く¹⁴⁾、熱電特性についても多くの報告があるが、アプリケーションのような研究ではない。電荷移動錯体では、テトラチアフルバレン-トリアシアノキノジメタン(TTF-TCNQ)の錯体が最も典型的な例であり、多くの導電性錯体が存在する。熱電材料として見た錯体の問題点は、実用条件下における安定性と導電率が低いことである。したがって、応用を意識すると、フィルムなど成形がしやすく加工性の富む導電性高分子材料が良い。有機熱電材料は、従来の無機熱電材料にはない利点を多く持っている。有機熱電材料の特徴を物理的、化学的、生物的、工学的な3つの観点でまとめた。

①物理的観点：主にビニルポリマーなどから構成される有機熱電材料は、本質的に熱伝導率が低いことが挙げられる¹⁵⁾。ラテックスの熱伝導率は、通常 $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以下であり、金属や半導体などの無機材料に比べてはるかに低い。キャリア濃度が非常に高い金属では、Wiedemann-Franzの法則に基づいて、熱伝導率は導電率と相関を持つが、非縮退半導体の場合、熱伝導率と導電率は無関係である。導電性高分子のポリアニリン膜の熱伝導率は、導電率が $10^{-7} \sim 10^2 \text{ S cm}^{-1}$ の範囲で変化しても、 $0.1 \sim 0.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であることが実験的に明らかになっている¹⁶⁾。このように、低い熱伝導率は、高い ZT を達成するための利点である。

②化学的観点：炭素が主元素であるため、地球上に比較的多く存在し資源として豊富である。また、化学修飾が容易で様々な機能付与が容易であり、自由に分子設計することができる。

③工学的観点：溶媒に溶解・分散したペースト状インクを用いた印刷法などにより、大面積でフレキシブルな熱電モジュールを作製できる。そのため、モジュールの製造コストを大幅に抑えることができる。

1.4.2. カーボンナノチューブ

天然の単体炭素の最安定相はグラファイト(黒鉛)である。地殻の中深く高温高圧下で生成し、稀に地表付近に上がってくるダイヤモンドを別にすれば、人類が昔から関わってきた多くの炭素材料は、グラファイトかあるいは、欠陥が多く不完全なグラファイト構造を持つ石炭、木炭などの非晶質炭素である。これらは、古くから燃料や顔料などとして利用されてきた非常に有用な材料である。また、吸着剤としても有用であり、触媒の担持体などにも使われてきた。電気材料としても、乾電池やバッテリーの電極材料や導電材料としても多用されている。以上のような炭素材料に加えて、炭素ナノ材料であるフラーレン(C₆₀)が発見されて以降、グラフェンや、カーボンナノチューブ(CNT)と次々に報告され、これらの応用が検討されてきた¹⁷⁻¹⁹⁾。炭素ナノ材料は、ナノメートルのレベルで炭素のグラフェン構造やマクロな形態を制御し、それによって革新的な性能あるいは、これまでとは異なる新規な機能を発現するナノサイズの炭素物質であり、フラーレンやCNTがその代表的存在である。このCNTは、三次元ダイヤモンド構造と二次元グラファイト構造がハイブリッドされて両者の性質を併せ持った特異な構造体を形成している(Figure 1-8)。

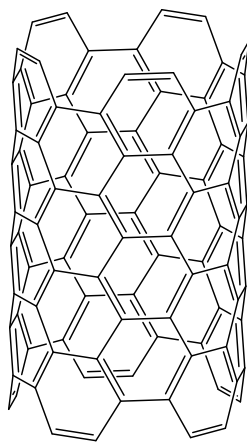


Figure 1-8. カーボンナノチューブ(CNT)

すなわち、CNT は「グラファイト六角網平面を筒状に丸めて形成される欠陥のない“単層”あるいはそれらが入れ子状に積層した、二層、三層タイプさらに多層の一次元繊維状物質」と定義される。直径は、概ね 100 nm 以下で最小の直径はおおよそ 0.41 nm のチューブ径も見出されている。CNT は非常に細く、また構造完全性が極めて高い。炭素原子のみで形成されているにもかかわらず、このチューブのカイラリティの違いにより、金属的、半導体的な特性を示し、また優れた機械的性質、熱伝導性、電子輸送特性も固有の現象が発生する。このような CNT の優れた物理、化学的な物性を利用した様々な応用研究が盛んに展開されているが、材料コスト面で産業応用が難しい。

CNT の生成方法は、これまで大きく分けて「アーク放電法」、「レーザーアブレーション法」、「触媒気相成長法(CCVD 法; Catalytic Chemical Vapor Deposition)」の 3 種類ある。特に高純度の量産性や構造制御性の観点から CCVD 法が現在最も有効な生成法である。この CCVD 法にも大きく分けて 2 種類あり、超微粒子金属触媒を気相中で流動させ、成長させる気相流動法と基板から成長させる基板法がある(Figure 1-9)。代表的な生成方法についてまとめた。

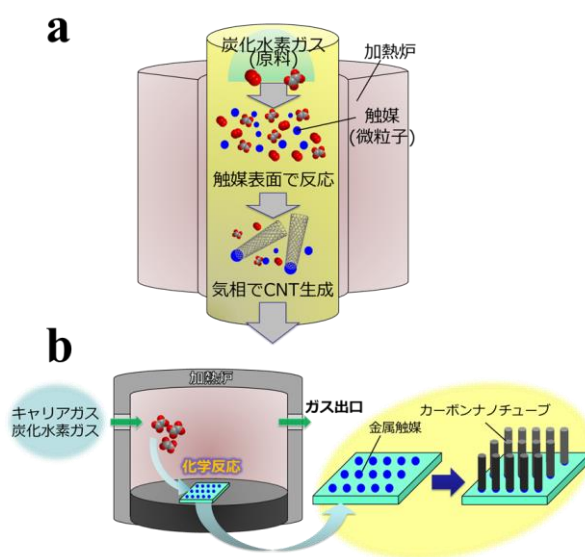


Figure 1-9. CNT の生成方法(CCVD 法)

a: 気相流動法 b: 基板法

①気相流動法：直噴熱分解合成法(DIPS 法； Direct Injection Pyrolytic Synthesis method)

DIPS 法は、Figure1-9(a)に示すように、触媒および、反応促進剤を含む炭素原料をスプレーで霧状にして、高温の加熱炉に導入することによって、流動する気相中で CNT を合成する。この気相流動法は、基板も担持体無しで連続的に合成が可能であり、スケールアップも容易であるため、大量合成に適した合成方法である。しかしながら、従来の技術では、生成物中の不純物(触媒金属)が極めて多いなど、品質面で工業材料としての要件を満たしていなかった。しかし、Saito ら²⁰⁾により、改良 DIPS 法(eDIPS 法)が提案された。Saito らは、炭素原料の分解温度等に関するパラメーターの精密制御、原料炭素源に加えてキャリアガス中に第 2 の炭素源となる炭化水素を使用することで、純度 97.5%以上、構造欠陥が従来の 10 分の 1 であり、高純度、高品質の CNT の合成が可能となった。また、このキャリアガスの流量を制御することで、CNT の平均チューブ径を約 0.1 nm 単位の制御が可能である。

②基板法：スーパーグロース法

基板法は、Figure1-9(b)に示すように、生成する CNT の純度が高いメリットがある反面、基板を用いるためスケールアップとコストの面で大量合成に適していないと考えられていた。しかし、Hata らは、基板上に CNT を生成させる反応中に、微量の水分を添加することによって、触媒活性と触媒寿命を飛躍的に向上させる画期的な CNT 合成方法であるスーパーグロース法を開発した²¹⁾。この方法を用いると、触媒活性と寿命の飛躍的な向上から、基板に垂直配向した CNT を短時間で数 mm まで合成が可能である。また、従来法にくらべて比表面積の大きく、2015 年より日本ゼオン(株)によって、工業的量产が開始されている。

したがって、高品質・結晶性が高く、チューブ径制御の容易な eDIPS 法そし

て、超高効率、超高純度、比表面積の大きい CNT が生成可能なスーパージョーロース法によって、材料コスト面は解決しつつあり、様々な産業分野での利用が加速している。熱電材料として CNT を見ると、CNT は軽量でフレキシブル性があり、金属並みの高い導電率を持ち、魅力的な材料であるが、熱伝導率も非常に高いため、熱電材料として不向きであると考えられていた。しかしながら、CNT を溶液中で単一に分散させ、”不織布”のように絡めて成形した「バッキーペーパー」とすることで、高い導電率を維持しながらも熱伝導率を抑えることが可能となった。このように、CNT および、CNT バッキーペーパーは、優れた有機熱電材料の候補の一つである可能性がある²²⁾。

1.5 有機熱電材料の熱電特性

ここでは、有機熱電材料として用いられている導電性高分子とカーボンナノチューブの熱電特性について、材料別に述べる。

1.5.1 ポリアニリン(PANi)

Figure 1-10 に示すように、多くの種類の導電性高分子がすでに知られている。有機熱電材料の黎明期において、最初の有機熱電材料は、ポリアニリン(PANi)であった。PANi は他の導電性高分子よりも安価であり、エメラルディン型の $[(C_6H_4NH)_2(C_6H_4N)]_n$ は、*N*-メチルピロリドン(NMP)のようないくつかの溶媒に可溶であるため、ドロップキャスト法(印刷法)による製膜が可能である。代表的な PANi 膜の熱電特性を Table1-1 に示す²³⁾。

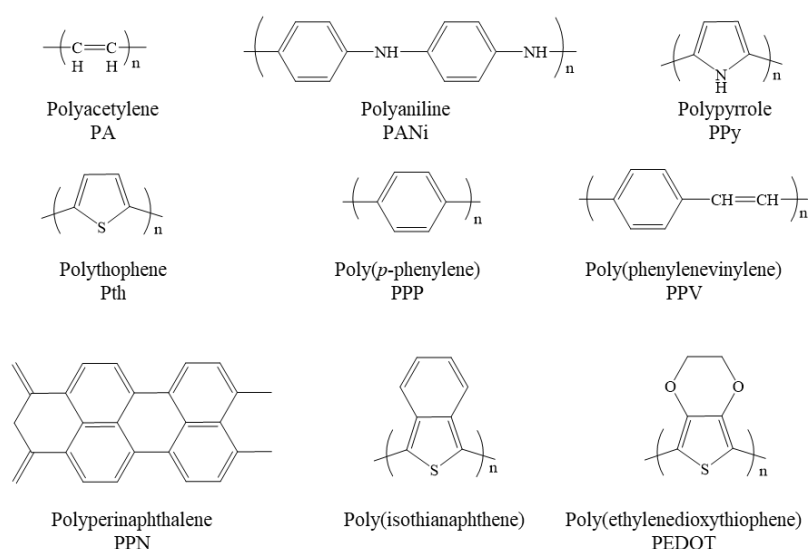


Figure 1-10. 種々の導電性高分子

この PANi を用いた研究で明らかになったことをまとめる。熱電特性は、PANi の分子構造に依存し、分子構造にブランチなど不規則構造が少ないほど、導電率は高くなる。そのため、精密な重合制御が重要である。また、導電性高分子単体では、導電性がないためキャリアドーピングが必須であるが、PANi において、ドーパントの種類によって導電率が変化する。最も導電性が向上したドーパントは、(±)-10-カンファースルホン酸(CSA)と *m*-クレゾールを用いたときで、導電率は 188 S cm^{-1} であった。Mateeva らが報告している²⁴⁾、シュウ酸(OA)でドーブした PANi(OA)の導電率が $2.7 \sim 33 \text{ S cm}^{-1}$ に対して、PANi(CAS)は、200 倍以上導電率が高い。ドーピングによって導電率が向上する一方で、熱伝導率は、ドーピングの有無にかかわらず、 $0.1 \sim 0.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度と低い値で変化しない。CAS でドーブされた PANi と未ドーブの PANi から成る積層膜とすることで、高い導電率を維持したまま、ゼーベック係数が高くなることを Yan らが報告している²⁵⁾。元の PANi(CAS)膜よりも積層することで、*ZT* は、 2×10^{-3} から 5×10^{-3} まで向上している。高分子材料において、分子の配向制御法の一つとして延伸法がある。この手法を適用して、延伸率が 180%の PANi(CSA)膜も元の PANi 膜よりも高い

ZT 値 4×10^{-2} が報告されている²⁶⁾。このように積層法、延伸法は、PANi 以外の有機熱電材料に適用が可能で、熱電特性の飛躍的向上が期待できる。導電率 σ は、次の式(1-8)のように、キャリア濃度 n とキャリア移動度 μ に比例する。

$$\sigma = e n \mu \quad \text{式(1-8)} \quad (e: \text{電荷素量})$$

したがって、導電率を向上させるためには、キャリア濃度もしくは、キャリア移動度の増加が求められる。延伸の場合、延伸操作によって、延伸方向に沿って分子が配列するため、キャリア移動度が実質的に増加した²⁶⁾。

Table 1-1. 種々のポリアニリン膜の室温付近の熱電特性²³⁾

PANi (dopant ^{*1}) (stretching ratio)	σ / $S \text{ cm}^{-1}$	S / $\mu V \text{ K}^{-1}$	PF / $\mu W \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-2}$	κ / $W \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	ZT_{rt} / -
PANi (OA) (-) ^{*2}	2.7-33	10-25	<0.03	(> 1)	1×10^{-5}
PANi (PA) (-)	~6	<10	0.06	0.10	2×10^{-4}
PANi (CSA) (-)	188	7	0.9	0.15	2×10^{-3}
Layered PANi (CSA) (-)	173	14	3.0	0.18	5×10^{-3}
PANi (CSA) (180%)	260	40	41	0.30	4×10^{-2}

^{*1} OA: oxalic acid, PA: phosphoric acid, CSA: (\pm)-10-camphorsulfonic acid

^{*2} N. Mateeva et al: *J.Appl. Phys.*, **83**, 3111 (1998).

1.5.2 ポリフェニレンビニレン(PPV)

次に、導電性高分子の中でも導電率が高いポリフェニレンビニレン(PPV)誘導体について述べる。前駆体のポリ(2,5-ジメチルフェニレンビニレン)誘導体を熱分解することで得ることができる。得られた PPV 自身は、延伸できないという問題があった。そこで、この前駆体ポリマーをキャスト法で製膜し、この膜を延伸、さらに熱処理することで延伸した PPV を得た。これにヨウ素でドーピングし、この PPV 誘導体の熱電特性を Table 1-2 に示す^{27, 28)}。2,5-ジエトキシフェニレンビニレンとフェニレンビニレンとの共重合体の 310%延伸した PPV 誘導体

膜の室温付近の ZT 値は 0.1 と、一般的な無機熱電材料と同等レベルと考えられ、その後、有機エレクトロニクス研究者が熱電材料に興味を持つきっかけとなった。

Table 1-2. ポリフェニレンビニレン誘導体膜の室温付近の熱電特性

PPV (dopant ^{*1}) (stretching ratio)	σ / $S\text{ cm}^{-1}$	S / $\mu\text{V K}^{-1}$	PF / $\mu\text{W m}^{-1}\text{ K}^{-2}$	κ / $\text{W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$	ZT_{rt} / -
P(EtOPV-co-PV) (I ₂) (-)	2.9	41	0.49	0.05	3×10^{-3}
P(MeOPV-co-PV) (I ₂) (440%)	183	44	35	0.80	1×10^{-2}
P(EtOPV-co-PV) (I ₂) (310%)	350	47	74	0.25	1×10^{-1}

*1 P(EtOPV-co-PV): copolymer of 2,5-diethoxyphenylenevinylene and phenylenevinylene

*2 P(MeOPV-co-PV): copolymer of 2,5-dimethoxyphenylenevinylene and phenylenevinylene

1.5.3 ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン) (PEDOT)

2008 年あたりになると、ポリチオフエン誘導体であるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン) (PEDOT) で高導電性のものが合成されるようになった。特に、ポリスチレンスルホン酸(PSS) ドープされた PEDOT-PSS は、優れた導電膜として有名になった²⁹⁾。 ZT は、 $ZT=S^2\sigma/\kappa$ であるため、高い ZT 値を得るためには、ゼーベック係数を向上させることが効率的である。Mott の理論より、金属材料のゼーベック係数 S と導電率 σ は、いずれもキャリア濃度 n の関数であり、次の式(1-8)、式(1-9)で表せる。

$$\sigma = e n \mu \quad \text{式(1-8)} \quad S = \frac{8\pi^2 k^2}{3 e h^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{式(1-9)}$$

k : ボルツマン定数 m^* : キャリアの有効質量 T : 温度 h : プランク定数

e : クーロン定数 μ : キャリア移動度

ゼーベック係数 S は、キャリア濃度 n の $2/3$ 乗に反比例する。Crispin らは、この PEDOT のトルエンスルホン酸(Tos)でドーピングした PEDOT-Tos 蒸着薄膜で、テトラキス(ジメチルアミノ)エチレン(TDAE)処理による酸化レベルの最適化を行い、ゼーベック係数を高くすることで、 $ZT=0.25$ を報告している³⁰⁾。また、Pipe らは、PEDOT-PSS 膜を溶媒処理することで、ドーパントの PSS 量を制御し、 $ZT=0.42$ を報告している³¹⁾。いずれも、酸化レベルや、ドーパント量を制御することで、材料中のキャリア濃度 n のバランスを調整し、パワーファクター($S^2\sigma$)を向上させることで ZT 値を改善している。この概念図を Figure 1-11 に示す。このように、キャリア濃度を精密に制御することで、パワーファクターを最大にすることは可能であるが、これが材料の熱電変換性能向上の限界でもある。

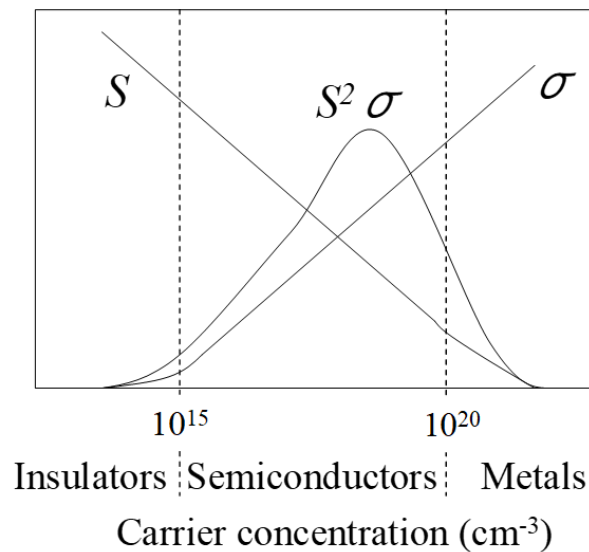


Figure 1-11. 導電性高分子中のキャリア濃度の調整による導電率 σ および、ゼーベック係数 S の変化と、それらから計算されるパワーファクター σS^2 が極大値をとる様子を示す模式図

1.5.4 カーボンナノチューブ(CNT)

カーボンナノチューブ(CNT)は、様々な特徴を持つ材料であり多方面への応用が研究されている。その特徴に高い導電率と熱伝導率がある。チューブ 1 本では、導電率が $10^4 \sim 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ 、熱伝導率は $3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以上で、いずれも銀よりも高い。熱電材料として見ると、高い導電率は好ましいが、高い熱伝導率は不利である。したがって、熱電材料には使えないと考えられていた。

ところが、2008 年に Grunlan らが CNT を 20 wt%含む材料で $ZT=0.006$ という報告をした。さらに、導電性高分子の PEDOT-PSS と多層 CNT(MWCNT)との複合材料で $ZT=0.02$ 、単層 CNT(SWCNT)で $ZT=0.15$ (概算値)を報告している³²⁾。これをきっかけに、CNT を用いた熱電材料が注目されるようになった。しかし、CNT は、生成方法によって、構造や熱電特性が異なる。ここでは、本研究で用いたアーク放電法(Arc)、改良直噴熱分解合成法(eDIPS)、スーパーグローブ法(SG)で生成された CNT の特徴と、熱電特性について述べる(Table 1-3)。アーク放電法は、CNT の古典的な生成方法で大量生産が難しい CNT である。一方で、eDIPS 法、スーパーグローブ法は、上述したように大量生産可能な CNT である。同じ単層 CNT でも、製法や製品によって、チューブ径や熱電特性は異なる。一般に、CNT のチューブ径が小さいほど熱伝導性、導電性が優れる。しかし、CNT の生成過程で構造欠陥が生じると、これらの伝導性は低下する。

Table 1-3. 生成方法の異なる CNT の特徴と熱電特性

	アーク放電法	eDIPS 法	SG 法
Layer	Single-walled	Single-walled	Single-walled
Diameter	1-2 nm	1.2-1.7 nm	3-8 nm
Seebeck coefficient	$30-40 \mu\text{V K}^{-1}$	$40-50 \mu\text{V K}^{-1}$	$40-60 \mu\text{V K}^{-1}$
Electrical conductivity	$300-800 \text{ S cm}^{-1}$	$800-1500 \text{ S cm}^{-1}$	$50-300 \text{ S cm}^{-1}$

この CNT の構造欠陥つまり、CNT の結晶性は、ラマン分光分析法で測定することで定性的に評価することができる。Figure 1-12 に、アーク放電法、eDIPS 法そして、SG 法で生成した CNT のラマン分光スペクトルを示す。1600 cm^{-1} 付近のピークは、グラフェン骨格由来の六員環の面内伸縮振動で、1350 cm^{-1} 付近のピークは、 sp^3 炭素由来のアモルファスカーボンや、CNT 内の構造欠陥を示唆し、それぞれ、G-band および、D-band と呼ばれる。これらの強度比から求められる G/D 比が高いほど、構造欠陥が少ない CNT である。アーク放電法や eDIPS 法で生成された CNT の G/D 比は、約 40~50 と高く、結晶性が高い CNT であるが、高価な CNT である。それに対し、SG 法で生成した CNT の G/D 比は、約 1.5~3 と、結晶性が低いが、安価で高純度な CNT である。構造欠陥がないグラフェン構造であれば、ゼーベック係数は、0 に近い中性的な値を示すと考えられるが、通常 CNT の構造欠陥の末端には、カルボキシル基や、水酸基などの官能基が存在して安定するため、正のゼーベック係数を持つ p 型として安定化していると考ええる。

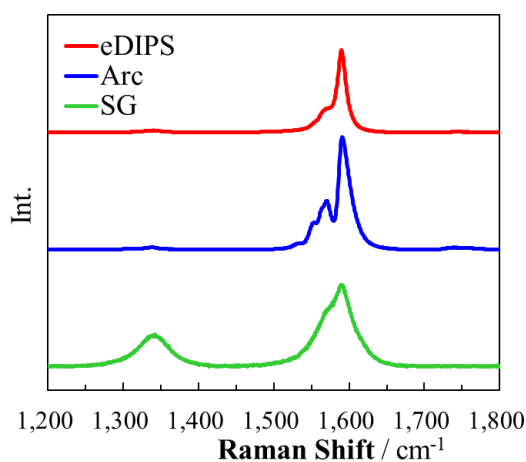


Figure 1-12. 生成法の異なる CNT のラマン分光スペクトル

1.6 有機/無機ハイブリッド熱電材料の開発

1.6.1 導電性高分子/ナノ粒子ハイブリッド熱電材料

上述したように、導電性高分子の熱電変換性能の向上に限界が来ている。そこで、更なる性能向上のため、無機材料とのハイブリッド化が注目されるようになった。この概念図を Figure 1-13 に示す。無機材料は、熱電材料として有機材料の及ばない優れた特性を持つ。しかし、加工性では、有機プラスチック材料に及ばず、コストも高い。この無機材料の優れた熱電特性を利用するために、無機材料をナノ化して有機熱電材料とハイブリッド化することで、無機の優れた熱電特性と、有機の優れた加工性を併せ持つ材料が開発されるという考えが生まれた。特に、無機半導体材料のナノ化は、状態密度(DOS)を変え、熱電特性を格段に向上させることが理論的に予想され、Dresselhaus らは、量子効果の導入が性能の飛躍的向上に寄与するという理論を提案した³³⁾。熱電半導体をナノメートル水準まで薄くすると、DOS が上がりゼーベック係数が増大するため、 ZT がバルクに比べ大幅に上昇する。この理論の報告により、半導体超格子やナノ粒子の研究が大幅に増え、有機/無機ハイブリッド熱電材料の研究が始まる契機となった。

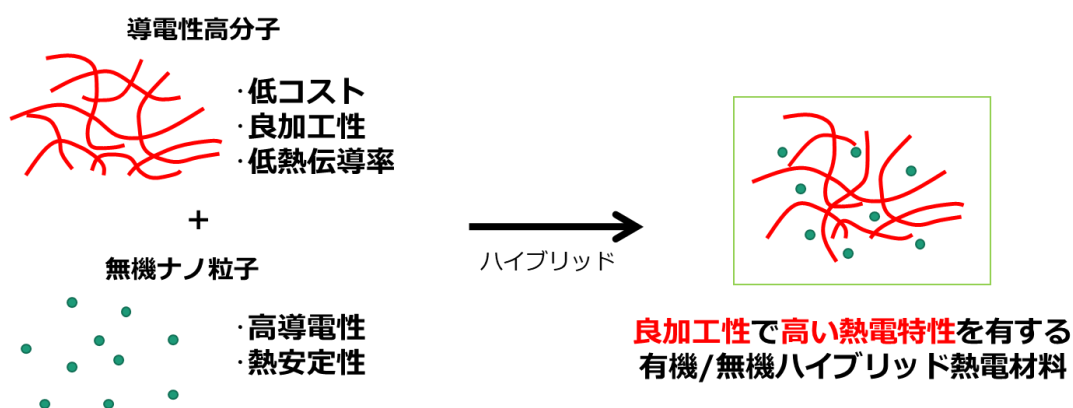


Figure 1-13. 有機/無機ハイブリッド熱電材料の概念図

最も多く研究されているのが、ナノ化したテルル化ビスマス(Bi_2Te_3)との複合である。テルル化ビスマスは、唯一、室温付近で ZT =約 1.0 と高い値が報告されている材料だからである³⁴⁾。Toshima らが、導電性高分子のポリアニリンと種々の方法で調製された Bi_2Te_3 との複合膜の熱電特性を報告している²²⁾。粒径の異なる Bi_2Te_3 で比較した結果を Table 1-4 に示す³⁵⁾。一般に、複合ナノ粒子は粒径が小さいほど優れた熱電特性を示すことが明らかとなった。

Table 1-4. PANi と Bi_2Te_3 粒子ハイブリッド膜の熱電特性 (at 350 K)

Sample	σ / S cm^{-1}	S / $\mu\text{V K}^{-1}$	PF / $\mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$	κ / $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	ZT_{350} / -
PANi	109	14	2.0	0.21	0.003
PANi/ Bi_2Te_3 SNP	42	110	50.8	(0.20)	(0.09)
PANi/ Bi_2Te_3 NP	86	50	21.5	(0.20)	0.04
PANi/ Bi_2Te_3 MP	37	18	1.2	0.22	0.002

Bi_2Te_3 粒子の平均粒径： ~5 nm (SNP), ~20 nm (NP), ~2 μm (MP)

1.6.2 有機/無機ハイブリッド熱電材料の報告件数の推移

2018年現在で”Organic and Hybrid Thermoelectric Materials”のキーワードで、SciFinder[®]で検索し、グラフ化すると Figure 1-14 のようになる。2010年以降、有機熱電材料に関する報告件数が急激に増加しており、総報告数もおおよそ 1100 件になり、目覚ましい発展をしようとしている分野である。上述したように、導電性高分子が熱電変換という新しい機能を持つ材料として注目され始め、特に無機ナノ材料とのハイブリッド化がより高い機能獲得に有用な手段であることがわかってきた。過去約 10 年分の導電性高分子を主体とした代表的な有機/無機ハイブリッド熱電材料の熱電特性を Table 1-5 に、CNT を主体とした熱電材料の熱電特性を Table 1-6 に示す。有機/無機ハイブリッド熱電材料とすることで、これまでの無機熱電材料では成し得なかった、フレキシブルで加工性の良い熱電材料ができつつある。熱電変換性能 ZT 値も無機熱電材料に迫る報告例が見受けられるようになり、今後、これらを用いた新しい熱電変換デバイスの実現はそう遠い将来ではないかもしれない。

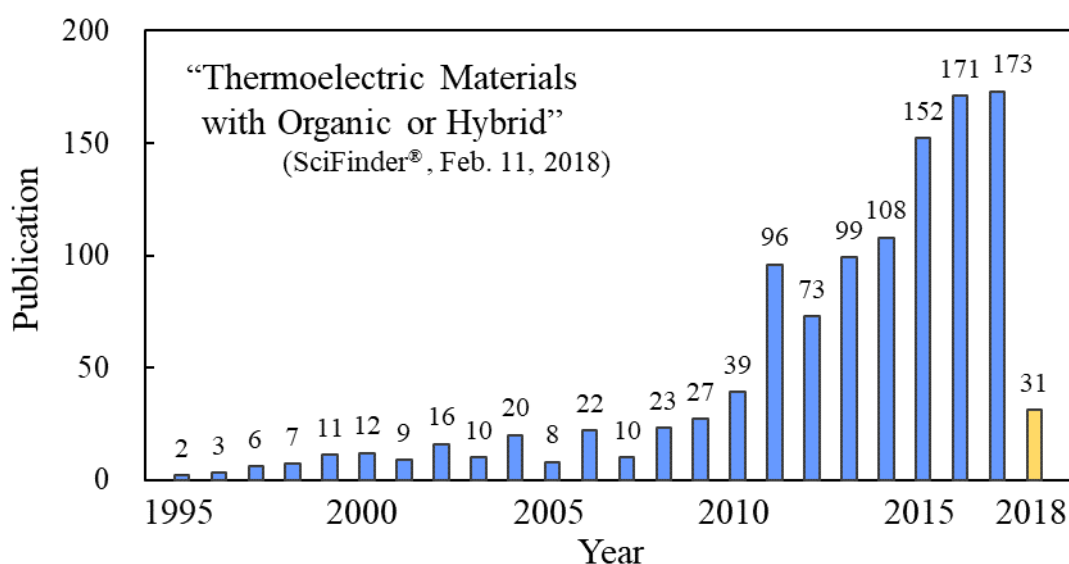


Figure 1-14. 有機熱電材料および、ハイブリッド熱電材料に関する発表報告件数の年次変化

Table 1-5. 導電性高分子を用いた熱電材料の熱電特性

Materials	T / K	S / $\mu\text{V K}^{-1}$	σ / S cm^{-1}	PF / $\mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$	κ / $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	ZT / -	Ref.
PANi (OA)	298	10-25	3-33	<0.03	(>1)	1.0×10^{-5}	1
Layered PANi(CSA)	300	14	173	3	-	-	2
P(EtOPV-co-PV)	313	47	349	78	0.25	0.10	3
PEDOT-PSS/Bi ₂ Te ₃	298	150	60	131	0.56	0.07	4
PEDOT-PSS/Cu _{1.75} Te NW	298	220	17	84	-	-	5
PEDOT-PSS/Ca ₃ Co ₄ O ₉	300	17	135	4	-	-	6
polythiophene	260	40	39	6	0.05	0.03	7
PEDOT-Tos	298	210	80	324	0.37	0.25	8
PEDOT-PSS (electrochem. reduct.)	298	90	25	24	0.17	0.04	9
Poly[Cu _x (Cu-ett)]	380	106	16	18	0.43	0.01	10
PEDOT-PSS/Au NP	418	27	730	51	0.20	0.10	11
PEDOT-PSS/PAA/Bi ₂ Te ₃	298	79	380	240	0.36	0.20	12
PEDOT-PSS/Bi ₂ Te ₃	298	19	421	10	0.07	0.04	13
PEDOT-PSS (EG treat.)	298	73	882	469	0.32	0.42	14
PANi/CSA (in <i>m</i> -cresol)	298	20	220	11	-	-	15
PANi doped with H ₃ PO ₄	298	7	40	0.2	-	-	16
PEDOT-PSS (EG treat. +hydrazine reduct.)	298	49	1310	318	0.30	0.31	17
PEDOT-BTFMSI (hydrazine reduct.)	298	37	1080	147	0.19	0.22	18
PEDOT-PSS/Ge	298	52	612	165	0.50	0.10	19
PEDOT-PSS/Au NP	348	19	1121	44	-	-	20
PEDOT-PSS/Ag NWs	298	18	85	3	0.36	0.002	21
PEDOT-PSS/ZnO flower	298	22	9	0.4	-	-	22
PEDOT-PSS/TiO ₂ -ZnO	383	19	71	3	0.13	0.01	23
PEDOT-PSS/PVP-Ge ₂ O ₃	388	19	1230	47	-	-	24
PEDOT-PSS/SnS	298	19	698	28	-	-	25

下記の論文より抜粋し、表の上(古い)順に記す。

1. N. Mateeva et al., *J. Appl. Phys.*, **83**(6), 3111, (1998).
2. H. Yan et al., *Chem. Lett.*, **28**(11), 1217, (1999).
3. Y. Hiroshige et al., *Synth. Met.*, **157**, 467, (2007).
4. B. Zhang et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3170, (2010).
5. K. C. See et al., *Nano Lett.*, **10**, 11, 4664, (2010).
6. C. Liu et al., *J. Electron. Mater.*, **40**, 948, (2010).
7. B. Lu et al., *Chin. Phys. Lett.*, **27**, (2010).
8. Bubnova et al., *Nat. Mater.*, **10**, 429, (2011).
9. Bubnova et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **134**(40), 16456, (2012).
10. Y. Sun et al., *Adv. Mater.*, **24**, 932, (2012).
11. N. Toshima et al., *J. Electron. Mater.*, **42**, 1882, (2013).
12. K. Kato et al., *J. Electron. Mater.*, **42**, 1313, (2013).
13. H. Song et al., *J. Electron. Mater.*, **42**, 1268, (2013).
14. G. H. Kim et al., *Nat. Mater.*, **12**, 719, (2013).
15. Q. Yao et al., *J. Mater. Chem.*, **2**, 2634, (2014).
16. P. Limelette et al., *J. Appl. Phys.*, **115**, 033712:1, (2014).
17. S. Lee et al., *J. Mater. Chem. A*, **2**, 7288, (2014).
18. M. Culebras et al., *J. Mater. Chem. A*, **2**, 10109, (2014).
19. G. Park et al., *Thin Solid Films*, **566**, 14, (2014).
20. Yoshida et al., *J. Electron. Mater.*, **43**, 1492, (2014).
21. Y. Liu et al., *RSC Adv.*, **5**, 45106, (2015).
22. Y. Du et al., *J. Mater. Sci. Mater.*, **27**, 10289, (2016).
23. R. Ramakrishnan et al., *J. Phys. Chem. C*, **120**, 4199, (2016).
24. Y. Shiraishi et al., *Chem. Lett.*, **46**, 933, (2017).
25. X. Cheng et al., *Composites Science and Technology*, **155**, 247, (2018).

Table 1-6. CNT を用いた熱電材料の熱電特性

Materials	T / K	S / $\mu\text{V K}^{-1}$	σ / S cm^{-1}	PF / $\mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$	κ / $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	ZT / -	Ref
CNT/PVAc	298	45	48	10	0.34	6.0×10^{-3}	1
PEDOT-PSS/CNT/GA	298	25	400	25	0.40	0.02	2
CNT/PANi	298	40	125	20	-	-	3
CNT/PEDOT-PSS/PVAc	298	41	1000	160	0.30	-	4
CNT/Nafion	298	28	13	1	0.30	1.0×10^{-3}	5
MWCNT/PANi	298	80	14	9	0.27	0.01	6
CNT-PANi nanofibers	298	10	15	0.2	-	2.2×10^{-3}	7
PANi/graphene nanosheets pellet	298	30	60	6	-	-	8
CNT/PEDOT-PSS/TCPP	298	70	980	500	-	-	9
CNT/PEDOT-PSS Layered structure	298	30	241	21	-	-	10
P3HT/ CNTs	298	29	1000	98	-	-	11
MWCNT/polithiophene	393	27	23	2	0.76	8.7×10^{-4}	12
PANi/graphene (mechanical blending)	298	34	123	14	-	-	13
graphite/PEDOT-PSS	298	15	213	5	-	-	14
graphene/fullerene/PEDOT	298	23	617	32	0.16	0.06	15
MWCNT/PANi	300	24	1	0.1	0.33	7.6×10^{-5}	16
CNT/PANi	298	22	28	1	0.40	1.0×10^{-3}	17
SWCNT/Ag ₂ Te	525	-208	134	579	0.70	0.44	18
CNT/PANi(CAS-doped)	298	50	686	176	0.43	0.12	19
CNT	300	78	177	108	0.10	0.33	20
CNT/polystyrene	298	58	1250	413	0.30	0.41	21
CNTs/BiSbTe bulk	373	204	700	2763	0.74	1.42	22
Au-CNT/PANi	300	151	1106	2454	3.61	0.20	23
CNT/PbTe	325	309	124	1200	0.89	0.43	24
PEDOT-PSS/CNT	298	28	3800	300	0.68	0.13	25
polymer/CNTs	-	54	159	46	-	-	26

下記の論文より抜粋し、表の上(古い)順に記す。

1. C. Yu et al., *Nano Lett.*, **9**, 1283, (2009).
2. D. Kim et al., *ACS Nano.*, **4**, 513, (2010).
3. Q. Yao et al., *ACS Nano.*, **4**(4), 2445, (2010).
4. C. Yu et al., *ACS Nano.*, **5**, 7885, (2011).
5. Y. Choi et al., *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, **12**(12), 2120, (2011).
6. K. Zhang et al., *Nanotechnology.*, **23**, 385701, (2012).
7. Q. Wang et al., *J. Mater. Chem.*, **22**, 17612, (2012).
8. Y. Du et al., *Synth. Met.*, **161**, 2688, (2012).
9. G. P. Moriarty et al., *Energy Technol.*, **1**, 265, (2013).
10. H. Song et al., *RSC Adv.*, **3**, 22065, (2013).
11. C. Bounioux et al., *Energy Environ. Sci.*, **6**, 918, (2013).
12. L. Wang et al., *Synth. Met.* **181**, 79, (2013).
13. B. Abad et al., *J. Mater. Chem.*, **1**, 10450, (2013).
14. M. Culebras et al., *J. Mater. Sci.*, **48**, 2855, (2013).
15. K. Zhang et al., *Sci. Rep.*, **3**, 3448, (2013).
16. Q. Zhang et al., *J. Mater. Chem. A.*, **1**, 12109, (2013).
17. H. Yan et al., *J. Mater. Sci.*, **49**, 1222, (2014).
18. W. Zhao et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **6**(7), 4940, (2014).
19. Q. Yao et al., *Energy & Environmental Science*, **7**, 3801, (2014).
20. Y. Nakai et al., *Appl. Phys. Express.*, **7**, 0251031, (2014).
21. K. Suemori et al., *Appl. Phys. Lett.*, **106**(11), 113902 1, (2015).
22. Y. Zhang et al., *J. Materiomics*, **2**, 316, (2016).
23. C. An et al., *ACS Applied Materials and Interfaces*, **8**, 22142, (2016)
24. B. Khasimsaheb et. al., *Curr. Appl. Phys.*, **17**(2), 306, (2017).
25. L. Zhang et al., *Organic Electronics: Physics. Materials. Applications.*, **51**, 304, (2017).
26. S. Qu et al., *Polymer*, **136**, 149, (2018).

1.7 ナノ粒子の概要

金属の微細な粒子を有機物で保護・安定化した金属ナノ粒子が、バルク金属にはない特異な機能が見られることから次世代の材料として注目を集めている³⁶⁻³⁹⁾。例えば、金属は、ナノ粒子化するにつれ融点が低下する。これは、融解により表面エネルギーが放出されるため、表面積が大きくなるほど融点降下が大きくなることに加え、金属ナノ粒子表面では格子振動の振幅が内部より大きく、振動数が低下するためである⁴⁰⁾。金属ナノ粒子から金属ナノロッド、金属ナノワイヤーの作製や、二次元あるいは三次元に並べて光学素子も作られている。自動車排ガス浄化装置や燃料電池用の高機能触媒はもとより、次世代の高密度磁気記録材料やバイオ関連への応用も進められている。

金属ナノ粒子は、このように注目されるようになったが、学問的見地を初めて行ったのは、電磁気学のファラデーの法則や電気分解におけるファラデー定数で知られる英国のファラデー(Michael Faraday)である。いまから約150年前に塩化金(III)酸ナトリウムを黄リンで還元して、金コロイド溶液を調製している。しかし、ファラデーの金コロイドよりも以前から、人類は金属微粒子を利用していた。例えば、教会のステンドグラスの透き通った赤色は、金コロイドの色である。金コロイドがガラス中に分散して、金特有の表面プラズモン吸収を示すので、美しい赤色が発現する。当時の金コロイドは、大きさが不均一で形も様々なものが混在していた。これに対して、現在の金ナノ粒子は、大きさを揃えて調製することができるようになっただけでなく、様々な金属種をもナノ粒子化することが可能となった。

1.7.1 金属ナノ粒子の合成と分散制御

金属ナノ粒子の合成方法は、Figure1-15 に示すように、物理的方法(トップダウン)と化学的方法(ボトムアップ)に大別される。物理的方法は、バルク金属を機械的粉砕や、加熱真空蒸着など外部からエネルギーを与えて、微粒子化し分散する方法である。一方、化学的方法は、溶液中で金属イオンを還元し、金属原子とした後、その凝集を制御して、金属ナノ粒子のコロイド溶液を得る方法である。物理的方法に比べ化学的方法は、単分散のナノ粒子のコロイド溶液を大量に合成することが可能である。また、反応条件を様々に変化させることにより、形状や分散性を制御できる利点もある。金属ナノ粒子の大きさや形状、分散制御には、様々な因子が関与し、この制御に関わる因子を下記に挙げる⁴¹⁾。

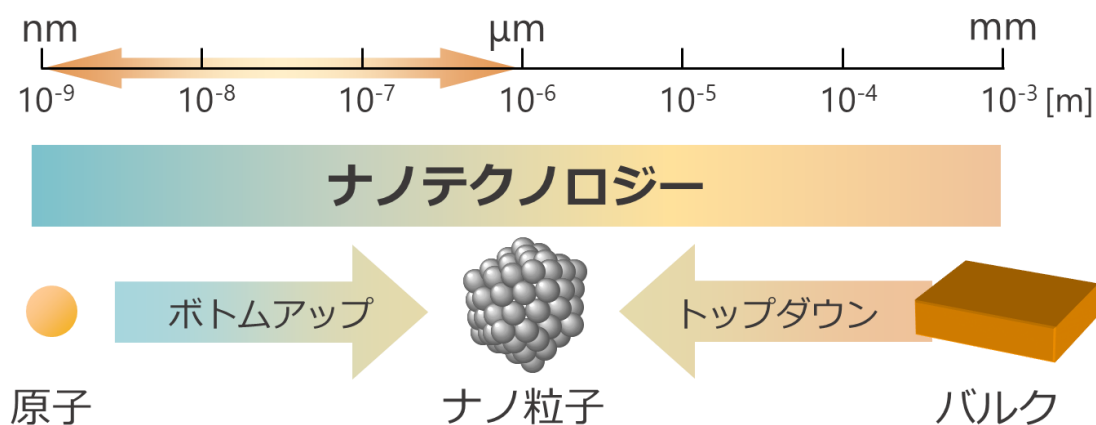


Figure 1-15. 金属ナノ粒子の調製方法 (物理的方法と化学的方法)

- 1) 原料—金属イオンの価数が 0 の場合は還元ではなく分解で、金属原子またはエレメンタリー金属クラスターを作ることができる。金属イオンの場合も価数、および対イオンまたは配位子によって還元電位が異なるため、還元条件も異なる。
- 2) 溶媒—水あるいは有機溶媒により、金属イオンの周りの環境が異なるので、還元条件が異なる。また、保護剤や還元剤の溶解性や反応性も溶媒の種類による。溶媒によって粘度、沸点、反応性、金属イオンに対する配位能なども大きく異なる。
- 3) 還元剤—金属イオンの還元にはクエン酸、アスコルビン酸、ヒドラジン、水素、アルコール、水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤を用いるか、熱や光のエネルギー、すなわち γ -線、X 線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波電波(電気)、超音波などの電磁波エネルギーを用いる方法がある。一般に温和な条件で還元するほうが粒径も揃えやすい。種子粒子を作るときと、粒子を成長させるときで異なる還元剤を用いることも行われている。還元剤が同時に溶媒であったり、保護剤であったりする場合もあるが、逆に還元剤あるいは還元後の副生成物が金属粒子の生成を妨げる場合もある。系を比較的汚さない還元は γ 線や光などの物理的刺激を用いるものである。還元剤を用いる系で還元後の副生成物が比較的系に悪い影響を及ぼさない還元剤は、水素分子やアルコール、ヒドラジンなどである。
- 4) 反応条件—反応温度、時間、各種試薬の濃度 pH の条件などが粒子の大きさや形状の制御に大きく関与してくる。粒子成長の段階では、反応時間が長くなれば長くなるほど大きく成長する。濃度が異なれば、種子生成や粒子成長の様子が異なる。pH が異なれば酸化還元電位が変化する。
- 5) 分離・精製—分離・精製法として用いられるのは、遠心分離、最沈殿、濾過、

洗浄、クロマトグラフ、電気泳動など多種にわたっている。粒子の大きさ保護剤の種類、除こうとする不純物の種類によって用いる方法も変化する。

金属ナノ粒子を高分子とハイブリッド化させる方法も大きく 2 つに分けられる。金属ナノ粒子を作ってから高分子と混ぜて安定化させる方法(後安定化法)と金属ナノ粒子合成系に高分子を共存させておいてナノ粒子化と同時に安定化させる方法(同時安定化法)である。同時安定化法の方が安定化は完全である。例えば、蒸発法で金属ナノ粒子を合成し凝集した後で高分子と混ぜても凝集をほどいて分散させることは困難である。高分子を混ぜた流動オイル上に金属を真空蒸着させると、より分散性の良い金属ナノ粒子の分散液が得られる。

1.7.2 高分子による金属ナノ粒子の保護機能

一般に、液相中に分散した微粒子すなわち金属ナノ粒子は電荷を持つ。この電荷は、液相中の反対符号のイオンを引き付けて、粒子表面に拡散電気二重層を形成する。Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)理論によれば^{42,43)}、金属ナノ粒子の分散安定性は、二つの粒子の拡散電気二重層間の静電的反発力と粒子間の London-van der Waals 分散力とのバランスによる。しかし、静電的斥力が有効に働くのはイオン強度が低い水溶液中のみであり、イオン強度が高くなると、存在するイオンのために静電的な遮蔽を受けて拡散電気二重層が圧縮され、粒子間の反発力が急速に減少して粒子の凝集が生じる。一方、非イオン性高分子が吸着した粒子系の安定分散については、立体的安定化の概念が導入される。立体的安定化は全ての溶媒中で有効であり、水中でもイオン強度の影響を受けにくい。立体的安定化の有効な発現に必要な条件は、保護高分子が粒子表面から脱離しないこと、および保護高分子鎖の一部がなるべく永く溶媒中に広がっていることである。

高分子溶液を固体表面に接触させると、高分子は固体表面に強く吸着することが知られている。高分子の濃度が極めて低い領域でも吸着は速やかに進行し、高分子の吸着等温線は鋭い立ち上がりを示す。高分子の吸着力が強いのは、1分子あたりの吸着点が多いためである。したがって、分子量が高い高分子ほど強く吸着する。さらに吸着した高分子1分子を脱着させるためには、分子内の多くの吸着セグメントで同時に脱着が起こる必要があるが、これは確率的に極めて起こりにくいため、高分子の吸着はほとんど不可逆的と考えられている。保護高分子として働いている非イオン性高分子の固体表面への吸着状態は Figure 1-16 の様であり⁴⁵⁾、固体表面に接しているセグメントである **train**、**train** と **train** に挟まれて溶媒中に広がっている **loop**、および **train** から溶媒中に延びている末端部分である **tail** から成り立っていると考えられている。非イオン性高分子の固体表面への吸着力は、**van der Waals** 力や疎水性結合が主であると考えられているが、ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)で保護したパラジウムナノ粒子では、赤外吸収スペクトルのカルボニル伸縮振動ピークのシフトから保護高分子中のピロリドン環のカルボニル基が金属表面へ配位していることが報告されている⁴⁶⁾。

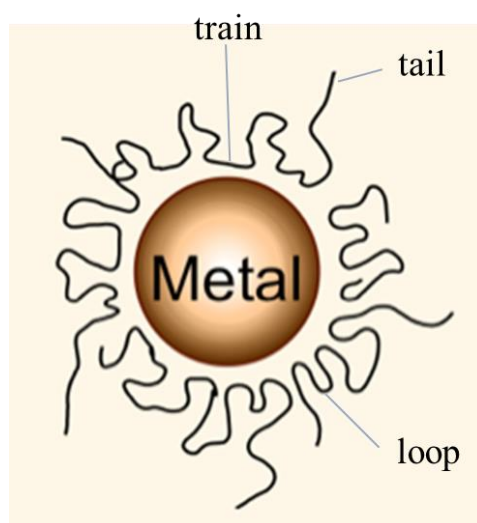


Figure 1-16. 高分子保護金属ナノ粒子の模式図

保護高分子がナノ粒子を保護する能力、つまり保護能の尺度は、金数や保護価という形で表される。前者は 10 mL の赤色の金ナノ粒子溶液が 10% 塩化ナトリウム水溶液 1 mL を加えたときに紫色に変わるのをちょうど防ぐことができる保護高分子の量を mg で表したもので、その値が小さいほど保護能は大きい。後者は 1%塩化ナトリウム水溶液の添加に対し、1 g の保護高分子で保護される金ナノ粒子の g 数で、数値が大きいほど保護能が大きいことを意味する。例えば、ゼラチン、ポリ (*N*-ビニル-2-ピロリドン) (PVP)、ポリビニルアルコールおよびポリアクリルアミドの保護価は、それぞれ 90、50、5 および 1.3 である⁴⁷⁾。

1.8 本研究目的

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。

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たが、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する。すなわち、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素となる、高性能なp型およびn型ハイブリッド熱電材料の開発を目標とした。

1.9 参考文献

- 1) 経済産業省 資源エネルギー庁, “平成 27 年度エネルギーに関する年次報告書 (エネルギー白書 2016)”, (2016).
- 2) W. H. Clingman, “Entropy production and optimum device design,” *Adv. Energy Convers.*, vol. 1, pp. 61–79, (1961).
- 3) A. F. Ioffe, L. S. Stil’bans, E. K. Iordanishvili, T. S. Stavitskaya, and G. A. Gelbtuch Vineyard, “Semiconductor thermoelements and thermoelec,” *Phys. Today*, vol. 12, no. 5, p. 42, (1959).
- 4) C. M. Bhandari and D. M. Rowe, in: D. M. Rowe (Ed.), *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Chap. 5., (1995).
- 5) G. A. Slack, in: D. M. Rowe (Ed.), *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Chap. 34, (1995).
- 6) J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin, and B. C. Sales, “Thermoelectric properties of CoSb₃ and related alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 2, pp. 1013–1018, (1995).
- 7) G. S. Nolas, J. L. Cohn, and R. Sharma, “Structural properties and thermal conductivity of crystalline Ge clathrates,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 6, pp. 3845–3850, (2000).
- 8) L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, “Effect of quantum-well structures on the thermomagnetic figure of merit,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 19, pp. 727–731, (1993).
- 9) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O’Quinn, “Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit,” *Nature*, vol. 413, pp. 597–602, (2001).
- 10) I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, “Large thermoelectric power in NaCo₂O₄

- single crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 20, pp. R12685–R12687, (1997).
- 11) R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, and S. Sodeoka, “An Oxide Single Crystal with High Thermoelectric Performance in Air,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, pp. L1127–L1129, (2000).
 - 12) H. Ohta *et al.*, “Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃,” *Nature Materials*, vol. 6, no. 2, pp. 129–134, (2007).
 - 13) H. Shirakawa, J. Louis, and A. G. Macdiarmid, “Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x,” *J. C. S. Chem. Comm*, no. 578, pp. 578–580, (1977).
 - 14) H. Akamatu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga, “Electrical Conductivity of the Perylene–Bromine Complex,” *Nature*, vol. 173, pp. 168–169, (1954).
 - 15) 戸嶋 直樹, “躍進する有機熱電材料 —ハイブリッド化で廃熱からエネルギー回収を加速—”, *現代化学*, Vol. 532, pp. 42-46, (2015).
 - 16) H. Yan, N. Sada, and N. Toshima, “Thermal transporting properties of electrically conductive polyaniline films as organic thermoelectric materials,” vol. 69, pp. 881–887, (2002).
 - 17) M. Prato, S. Farmaceutiche, and P. Europa, “[C₆₀] Fullerene chemistry for materials science applications,” vol. 7, no. 7, pp. 1097–1109, (1997).
 - 18) M. I. Katsnelson, “Graphene: carbon in two dimensions,” *Mater. Today*, vol. 10, no. 1–2, pp. 20–27, (2007).
 - 19) S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, (1991).
 - 20) T. Saito, W. C. Xu, S. Ohshima, H. Ago, M. Yumura, and S. Iijima, “Supramolecular catalysts for the gas-phase synthesis of single-walled carbon nanotubes,” *J. Phys.*

- Chem. B*, vol. 110, no. 12, pp. 5849–5853, (2006).
- 21) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, and T. Namai, “Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Science*, vol. 306, no. 5700, pp. 1362–1364, (2004).
- 22) W. Zhao *et al.*, “Flexible carbon nanotube papers with improved thermoelectric properties,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 5364–5369, (2012).
- 23) N. Toshima and S. Ichikawa, “Conducting Polymers and Their Hybrids as Organic Thermoelectric Materials,” *J. Electron. Mater.*, vol. 44, no. 1, pp. 384–390, (2015).
- 24) N. Mateeva, H. Niculescu, J. Schlenoff, and L. R. Testardi, “Correlation of Seebeck coefficient and electric conductivity in polyaniline and polypyrrole,” *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 6, pp. 3111–3117, (1998).
- 25) H. Yan and N. Toshima, “Thermoelectric Properties of Alternately Layered Films of Polyaniline and (\pm)-10-Camphorsulfonic Acid-Doped Polyaniline,” *Chem. Lett.*, vol. 28, no. 11, pp. 1217–1218, (1999).
- 26) H. Yan, T. Ohta, and N. Toshima, “Stretched Polyaniline Films Doped by (\pm)-10-Camphorsulfonic Acid: Anisotropy and Improvement of Thermoelectric Properties,” no. 1, pp. 139–142, (2001).
- 27) Y. Hiroshige, M. Ookawa, and N. Toshima, “Thermoelectric figure-of-merit of iodine-doped copolymer of phenylenevinylene with dialkoxyphenylenevinylene,” *Synth. Met.*, vol. 157, no. 10–12, pp. 467–474, (2007).
- 28) Y. Hiroshige, M. Ookawa, and N. Toshima, “High thermoelectric performance of poly(2,5-dimethoxyphenylenevinylene) and its derivatives,” *Synth. Met.*, vol. 156, no. 21–24, pp. 1341–1347, (2006).
- 29) H. Okuzaki (Ed.), “PEDOT: Material Properties and Device Applications”, *Science*

- & Technology, Ltd., Tokyo, Japan, (2012).
- 30) O. Bubnova *et al.*, “Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene),” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 429–433, (2011).
- 31) G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, “Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 8, pp. 719–723, (2013).
- 32) C. Yu, Y. S. Kim, D. Kim, and J. C. Grunlan, “Thermoelectric behavior of segregated-network polymer nanocomposites,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 12, pp. 4428–4432, (2008).
- 33) L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, “Effect of quantum-well structures on the thermomagnetic figure of merit,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 19, pp. 727–731, (1993).
- 34) 宮崎 康次, *ケミカルエンジニアリング*, Vol. 59, pp.579-582, (2014).
- 35) N. Toshima, M. Imai, and S. Ichikawa, “Organic-inorganic nanohybrids as novel thermoelectric materials: Hybrids of polyaniline and bismuth(III) telluride nanoparticles,” *J. Electron. Mater.*, vol. 40, no. 5, pp. 898–902, (2011).
- 36) N. Toshima and S. Ichikawa, “Conducting Polymers and Their Hybrids as Organic Thermoelectric Materials,” *J. Electron. Mater.*, vol. 44, no. 1, pp. 384–390, 2015.
- 37) G. Schmid (Ed.), *Clusters and Colloids*, VCH Publishers, Weinheim (1994).
- 38) B. Corain, G. Schmid, N. Toshima (Ed.), “Metal Nanoculustors in Catalysis and Materials Sciece; The Issue of Size Control”, *Elevier, Amsterdam* (2008).
- 39) N. Toshima and T. Yonezawa, “Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications,” *New J. Chem.*, vol. 22, no. 11, pp. 1179–1201, (1998).
- 40) N. Toshima, Y. Shiraishi., “Catalysis by metallic colloids”, *Encyclopedia of Surface*

- and Colloid Science*, Vol. 2, pp.1135-1142, (2006).
- 41) 河本邦夫, 化学総説 No.48, “超微粒子—科学と応用”, 学会出版センター, P47 (1985).
- 42) N. Toshima, *Material Stage*, Vol. 3, No.11, p. 1, (2004).
- 43) B. V. Derjaguin and L. Landau, “Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes,” *Acta Physicochim. USSR*, vol. 14, p. 632, (1941).
- 44) E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek: *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam (1948).
- 45) T. F. Tadros: *Polymer Colloids*, R. Buscall ed al. Eds., Elsevier, Essex 107 (1985).
- 46) H. Hirai, H. Chawanya, and N. Toshima, “Colloidal palladium protected with poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) for selective hydrogenation of cyclopentadiene,” *React. Polym. Ion Exch. Sorbents*, vol. 3, no. 2, pp. 127–141, (1985).
- 47) H. Thiele and H. S. von Lavern: *J. Colloid Sci.*, **20**, 679 (1965).

第二章

PEDOT-PSS/金属ナノ粒子複合膜の調製

2.1 緒言

従来の無機熱電材料に代わる材料として、有機熱電材料が注目されている。有機熱電材料は、炭素資源を利用するため安価で、毒性がなく、大規模な素子の作製が可能である。さらに、有機物であるため、加工性に優れており、複雑な形状や、薄膜などの素子が作製可能で、無機材料にはない特徴で、ポテンシャルは高い。有機熱電材料は、無機熱電材料と比べて性能が劣るとされていたが、最近では、無機材料に迫る報告もされるようになってきた。Toshima らが 1999 年に報告した導電性高分子ポリアニリン (PANI) を熱電材料として用いた際の熱電変換性能指数 ZT は、0.002 であった⁵⁾。その後、2007 年に同グループは、導電性高分子ポリフェニレンビニレン誘導体を延伸することで、有機熱電材料の性能の劇的な向上に成功し、 $ZT=0.1$ を報告している¹⁾。以来、多くの研究者が導電性高分子を用いた有機熱電材料の研究に取り組んできた²⁻³⁾。特に最近では、Figure 2-1 に示す導電性高分子 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) の高い導電性、透明性、優れた成膜性を利用した熱電材料の研究が盛んに行われている⁴⁾。Pipe らの報告では、PEDOT-PSS のドーピングや、絶縁性の PSS の除去による酸化レベルの制御で $ZT=0.42$ と非常に高く、実用無機熱電材料の $ZT=1.0$ に迫る報告をした⁵⁾。本研究では、この PEDOT-PSS のさらなる性能向上を目的として、導電性の高い金属ナノ粒子との複合によって導電率を高め、熱電変換性能の向上を目指した。

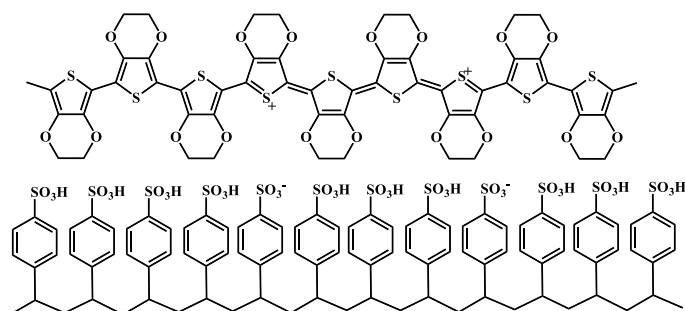


Figure 2-1. 導電性高分子 PEDOT-PSS

2.2 実験方法

2.2.1 試薬

- ・過塩素酸銀, [小島化学薬品(株)]
- ・テトラクロロ金(III)酸 四水和物, [和光純薬工業(株)]
- ・塩化パラジウム(II), [和光純薬工業(株)]
- ・水素化ホウ素ナトリウム, [和光純薬工業(株)]
- ・ポリ(*N*-ビニルピロリドン) (PVP), [和光純薬工業(株)]
- ・ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)ポリ(4-スチレンスルホン酸)塩水溶液 (PEDOT-PSS), (Clevios™ PH1000; 1:2.5 PEDOT : PSS ratio (w/w)), [Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG]

2.2.2 PVP 保護銀ナノ粒子の合成方法

PVP 保護金属ナノ粒子の合成には、化学還元法を用いた⁶⁻⁷⁾。三口フラスコに、あらかじめ調製しておいたナノ粒子の保護剤となる 50 mmol/L の PVP 水溶液 16.60 mL(0.830 mmol)を入れた。そこに、過塩素酸銀 109.46 mg (0.528 mmol)を入れ、銀イオン濃度が 0.66 mmol/L となるように 純水 800 mL を加えた。その後、

フラスコ系内を窒素ガスで置換、アルミホイルで遮光し、反応液を氷浴で 30 分間冷却した。還元剤となる 0.132 mol/L NaBH₄ 水溶液 10 mL (1.32 mmol) をシリンジで急速に加え 30 分間攪拌した。反応終了後、ウルトラフィルター(Q0100 076E, 76 mm, M.W. Cut-off 10,000) [ADVANTEC]を用いて未反応の金属イオンと余剰の PVP を限外濾過で除去し、銀ナノ粒子分散水溶液を得た。

2.2.3 PEDOT-PSS 保護金属ナノ粒子の合成方法

三口フラスコに、PEDOT-PSS 水溶液を 13.63 mL(0.207 mmol)、この溶液に過塩素酸銀 27.37 mg(0.132 mmol)、186 mL の純水を加えた。その後、フラスコ系内を窒素ガスで置換、アルミホイルで遮光し反応液を氷浴で 1 時間冷却した。0.033 mol/L NaBH₄ 水溶液 10 mL をシリンジで急速に加え、30 分間攪拌し、銀イオンを還元して銀ナノ粒子を調製した。反応終了後、ウルトラフィルター(Q0100 076E, 76 mm, M.W. Cut-off 10,000) [ADVANTEC]を用いて未反応の金属イオンと余剰の PEDOT-PSS を限外濾過で除去し、銀ナノ粒子分散水溶液を得た。ろ過したナノ粒子分散液をロータリーエバポレーターで溶媒を除去し、真空乾燥した。乾固した PEDOT-PSS 保護銀ナノ粒子が 5 mg/mL の濃度になるように純水を加え、この PEDOT-PSS 保護銀ナノ粒子を超音波ホモジナイザーで 1~5 分間超音波処理し PEDOT-PSS 保護銀ナノ粒子分散水溶液を得た。同様の方法で、PEDOT-PSS 保護パラジウムナノ粒子および、金ナノ粒子も合成した。

2.2.4 PEDOT-PSS 保護金属ナノ粒子のキャラクタリゼーション

調製した金属ナノ粒子分散液を、光路長 1 cm の石英セル中に入れ、(株)島津製作所 UV-2500PC 紫外可視吸光光度計を用いて、光吸収スペクトルを測定した。得られた金属ナノ粒子分散液をカーボン支持銅メッシュ上にキャストし、乾燥したものを、日本電子(株)JEM1230 透過型電子顕微鏡(TEM)により、加速電圧 80 kV、50 万倍で観察し、写真を撮影した。得られた電子顕微鏡写真から、それぞれ 200 個の粒子の粒子径を求め、これらの平均粒子径とした。精製後の金属ナノ粒子分散液の金属量は、ICP 発光分光分析法で求めた。調製した金属ナノ粒子を硝酸もしくは、ピラニア溶液(硫酸/過酸化水素水=3:1, v/v)を加えて金属ナノ粒子を溶解させた。その結果、銀、金およびパラジウムナノ粒子の金属成分は、それぞれ 2.4、12.9、6.0 wt%含有していた。

2.2.5 PEDOT-PSS/金属ナノ粒子複合膜の調製

PEDOT-PSS 水溶液と、調製した種々の金属ナノ粒子分散液を用いて、PEDOT-PSS に対して金属ナノ粒子が 0.01~5.0 wt%になるようにスクリー管に加えた。これを超音波バスで 10 分間分散処理して、キャスト液を調製した。その後、ピラニア酸で親水化処理したポリイミド基板の上にキャストし、ホットプレートで 40°C、12 時間乾燥させて製膜した。さらに PEDOT-PSS の高導電性化処理のために、Yoshida ら⁸⁾の手法を参考にエチレングリコールを複合膜表面にキャストし、ホットプレートで 90°C 3 時間、さらに 130°C で 0.5 時間加熱し、エチレングリコールを除去した。得られた薄膜の膜厚は、(株)ミットヨ接触式マイクロメータで測定した。調製した PEDOT-PSS 膜、PEDOT-PSS/金属ナノ粒子複合膜を 0.4×1.6 cm になるように切り出し、これを測定試料とした。熱電特性は、アドバンス理

工 (株)熱電特性評価装置 ZEM-3 M8 (ZEM-3)を用いて、ヘリウムガス置換された減圧下、330~390 K の温度範囲でゼーベック係数 S と電気抵抗率 Re を測定した。ZEM-3 では、Figure2-2 の a に示すように小型ヒータで試料端面を加熱して試料両端に温度差をつけて試料側面に押し当てたプローブ間の温度差(T_b-T_a)、起電力 ΔV を測定し、ゼーベック係数 S を求めた。Figure2-2 の b に示すように電気抵抗率 Re は、直流四端子法で電圧を測定し、抵抗 R を求め、導電率 σ を算出した。試料に接するプローブ間距離 d は、約 8.1 cm で、試料の断面積 A (A =薄膜試料の短辺×膜厚)が一定になるように、測定試料の膜厚は $5.0\pm 1.0 \mu\text{m}$ の物を使用した。ゼーベック係数と導電率は次の式である。

$$S = \frac{\Delta V}{(T_b - T_a)} \quad Re = \frac{RA}{d} \quad \sigma = \frac{1}{Re}$$

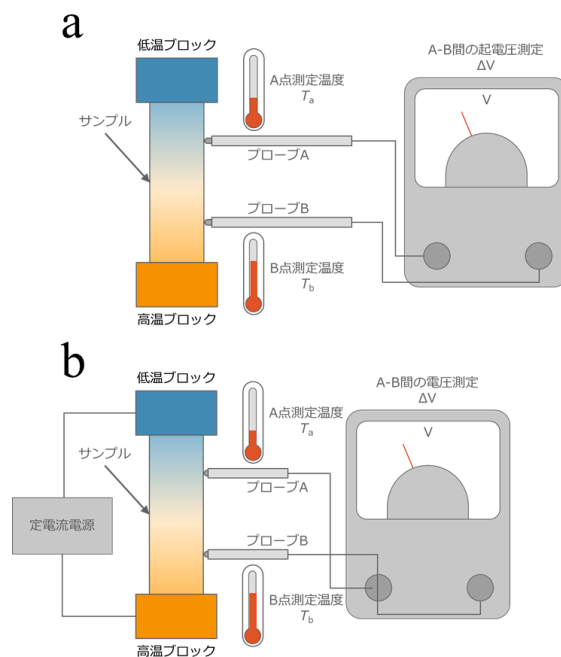


Figure 2-2. 熱電特性評価装置 ZEM-3 の測定原理の模式図
a: ゼーベック係数 b: 電気抵抗率

2.3 結果と考察

2.3.1 金属ナノ粒子のキャラクタリゼーション

PVP 保護銀ナノ粒子(a)、PEDOT-PSS 保護銀ナノ粒子(b)、PEDOT-PSS 保護金ナノ粒子(c)、PEDOT-PSS 保護パラジウムナノ粒子(d)の光吸収スペクトルを Figure 2-3 に示す。保護剤の PVP は、金属ナノ粒子の保護剤として一般的に用いられている。この PVP を保護剤とした銀ナノ粒子を a に示す。Link らは、PVP で保護された金および、銀ナノ粒子のサイズ効果と表面プラズモン吸収特性について報告しており⁹⁾、本研究においても、PVP 保護銀ナノ粒子は、銀ナノ粒子の表面プラズモン吸収に由来する波長 400 nm 付近でピークを示し、銀ナノ粒子の生成を確認した。b~d の PEDOT-PSS 水溶液(Pristine)は、深い青色で、波長 500 nm 以上の長波長側で吸光度が増加した。b においても、銀ナノ粒子の表面プラズモン吸収に由来する波長 400 nm 付近でピークを示した。c では、還元前は、400 nm から紫外領域に金イオン由来の吸収が確認され、反応後は、Toshima らが報告している PVP 保護金ナノ粒子特有の波長 500 nm 付近の表面プラズモン吸収に由来するピークにより、金ナノ粒子の生成を確認した¹⁰⁾。一方で、d の PEDOT-PSS 保護パラジウムナノ粒子は、有意な吸収ピークが見られなかった。アルコール還元法で調製された PVP 保護パラジウムナノ粒子について Teranishi らが報告しており¹¹⁾、パラジウムイオンが還元し、ナノ粒子が生成するにつれて、パラジウムイオンの吸収が消滅し、紫外から可視域の吸収が増大する。本研究においても、紫外域から可視領域側への吸収が増大していることから、パラジウムナノ粒子が生成していることが示唆された。これらの結果から、明確に PEDOT-PSS 保護金属ナノ粒子が生成していることを確認した。

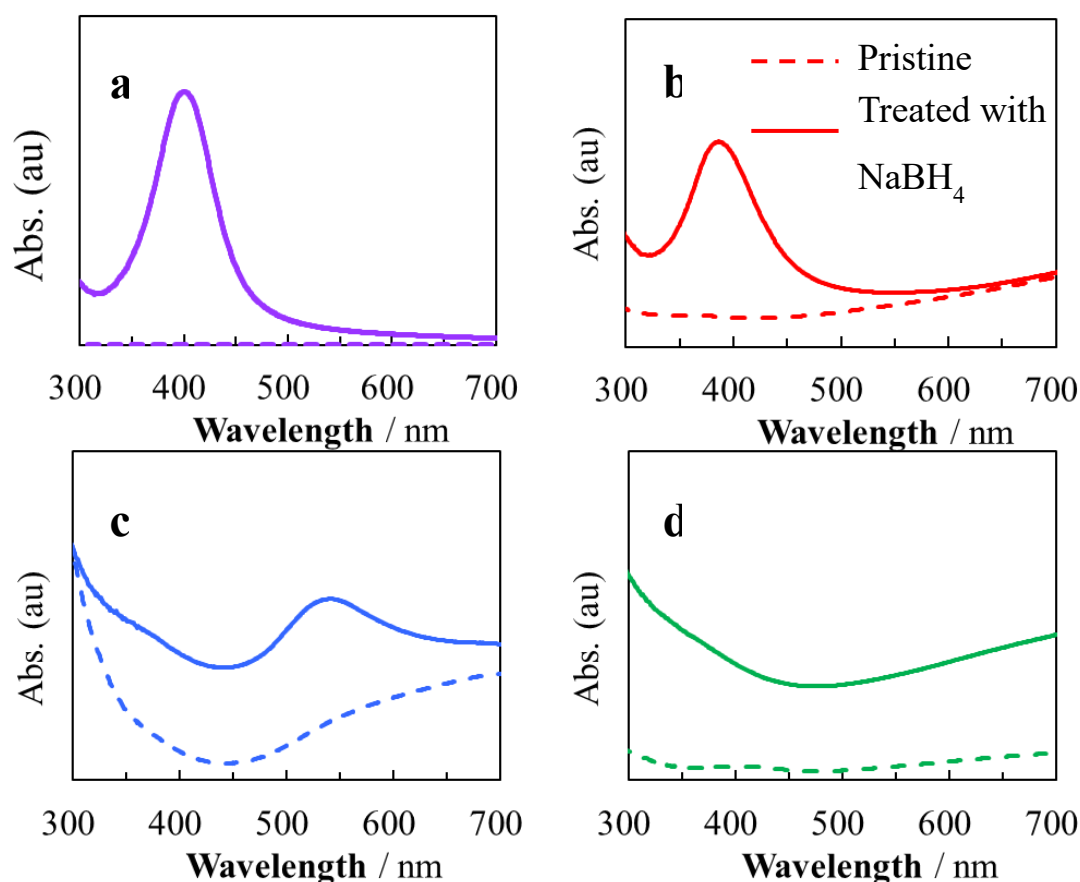


Figure 2-3. PVP 保護銀ナノ粒子(a)、PEDOT-PSS 保護銀ナノ粒子(b)、PEDOT-PSS 保護金ナノ粒子(c)、PEDOT-PSS 保護パラジウムナノ粒子(d)の光吸収スペクトル

PVP 保護銀ナノ粒子および、PEDOT-PSS 保護金属ナノ粒子の粒径を TEM で観察し、平均粒径を求めた。PVP 保護銀ナノ粒子および、PEDOT-PSS 保護銀、金、パラジウムナノ粒子の TEM 観察写真を示す。Figure 2-4 の a~d 順に、PVP 保護銀ナノ粒子、PEDOT-PSS で保護された銀、金および、パラジウムナノ粒子で、それぞれ比較的狭いサイズ分布でナノ粒子が分散している。PEDOT-PSS 保護金属ナノ粒子の平均直径は、TEM 観察写真から求め、銀、金、パラジウムそれぞれ、 3.9 ± 1.2 nm、 4.5 ± 1.5 nm、 3.9 ± 1.3 nm であった。従来の PVP 保護銀ナノ粒子の 3.4 ± 1.4 nm と同程度であった。これまでに、Selvaganesh らが金イオンの存在下で PEDOT モノマーのエチレンジオキシチオフエン(EDOT)を重合しすること

で、PEDOT 保護の金ナノ粒子を報告している¹²⁾。しかし、これは疎水性であり、また、平均粒径が 50~100 nm と大きい。これまでナノオーダーの粒径でなおかつ、水溶性の導電性高分子の PEDOT-PSS で保護された金属ナノ粒子の調製例はなかった。本研究では、化学還元法を用いて PEDOT-PSS で保護された単分散の金属ナノ粒子の調製に成功した。

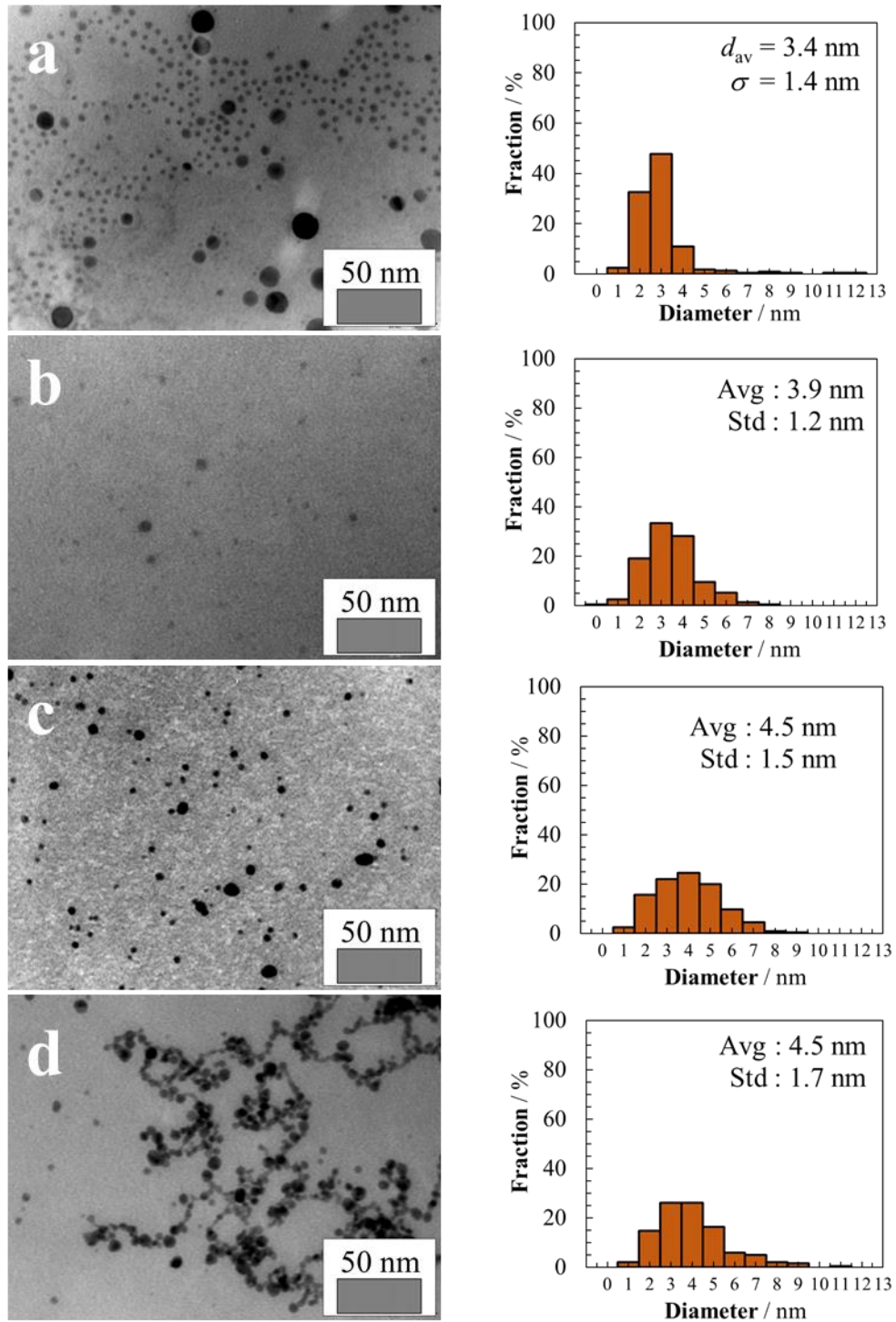


Figure 2-4. PVP 保護銀ナノ粒子および、PEDOT-PSS 保護金属ナノ粒子の透過型電子顕微鏡観察写真と平均粒径分布
 (a): PVP 保護銀ナノ粒子、(b): PEDOT-PSS 保護銀ナノ粒子、(c): PEDOT-PSS 保護金ナノ粒子、
 (d): PEDOT-PSS 保護パラジウムナノ粒子

2.3.2 PEODT-PSS/銀ナノ粒子複合膜の熱電特性

導電性の PEDOT-PSS 保護銀ナノ粒子および、絶縁体の PVP 保護銀ナノ粒子を含む PEDOT-PSS 複合膜を作製し、これらの熱電特性を評価した。熱電特性は、熱電特性評価システム ZEM-3 でゼーベック係数、電気抵抗率を測定し、これらから求められるパワーファクター $PF(PF = S^2\sigma)$ で評価した。測定は、いずれも 1 試料あたり 2 箇所以上を無作為に選び、平均値として算出した。Figure 2-5 は、PEDOT-PSS 単体のブランクおよび、種々の銀ナノ粒子を含む PEDOT-PSS 複合膜の 345 K におけるゼーベック係数 S 、導電率 σ および、パワーファクター PF である。ブランクの PEDOT-PSS 単体のゼーベック係数、導電率および、パワーファクターはそれぞれ、 $19 \mu\text{V K}^{-1}$ 、 783 S cm^{-1} 、 $28 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ であった。いずれの複合膜も p 型の半導体特性を示し、銀の含有量にかかわらず、約 $19 \mu\text{V K}^{-1}$ のゼーベック係数を示した。導電率は、PEDOT-PSS 保護した銀ナノ粒子を 0.01~1.0 wt% 含有した時が最も高く 913 S cm^{-1} で、PVP 保護銀ナノ粒子複合膜の 830 S cm^{-1} よりも高い値を示した。したがって、パワーファクターは、PEDOT-PSS 保護銀ナノ粒子を 0.01 wt% 含有時が最大となり、 $33 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ を示した。このように、少量の PEDOT-PSS 保護銀ナノ粒子を添加することで、複合膜中でのキャリア移動度が促進されることで、導電率、パワーファクターが向上した。一方で、絶縁体の PVP 保護銀ナノ粒子の添加では、熱電特性の改善はなかった。これまでの研究で、PEDOT-PSS に界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウムや、高分子保護金属ナノ材料(金ナノ粒子、金ナノロッド、銀ナノワイヤー)を複合することで、PEDOT-PSS の熱電特性の改善を報告している^{9,13)}。これらは、絶縁層の含む金属ナノ粒子の添加量の増加に伴って、ゼーベック係数は低下、導電率が高くなることで、パワーファクターを改善している。これは、金属ナノ粒子表面上の絶縁層が導電性高分子の PEDOT-PSS の接触を妨げていることを示唆している。よっ

て、導電性高分子で保護されたナノ粒子を用いることで、より高い熱電特性も実現することが期待される。

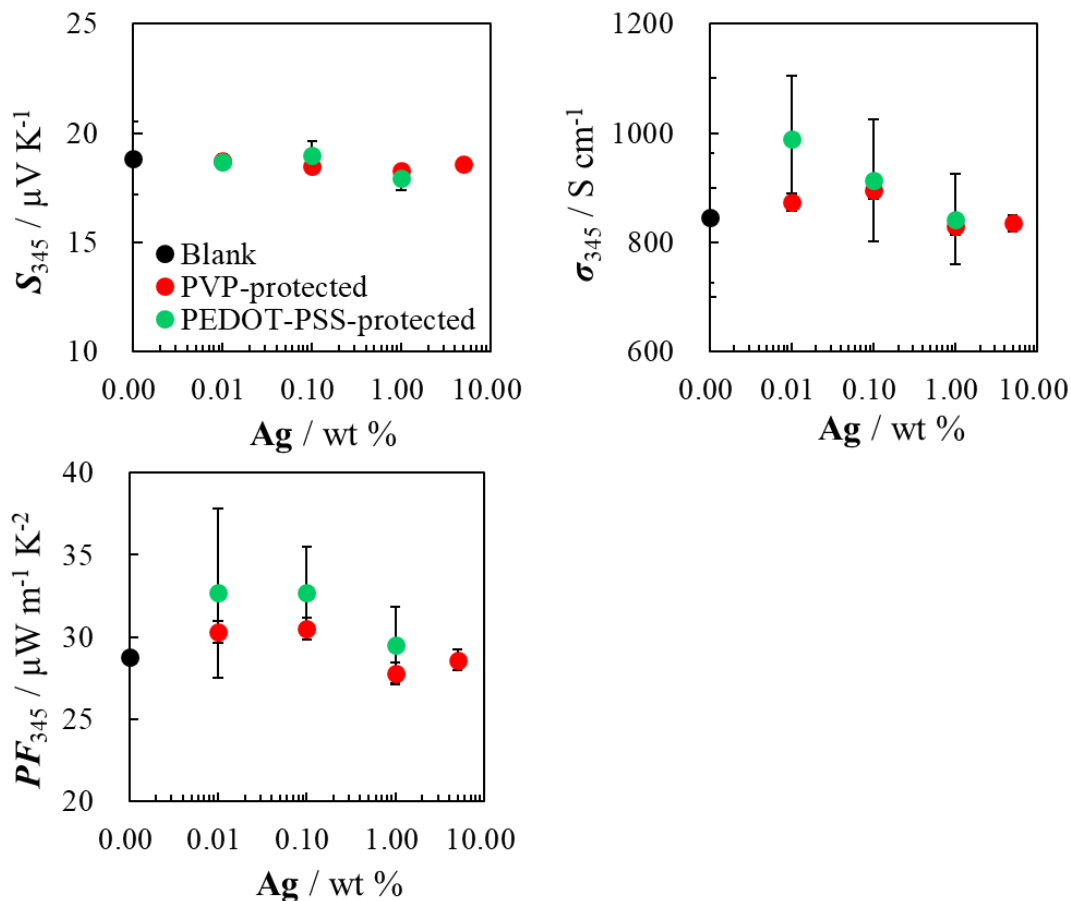


Figure 2-5. 種々の銀ナノ粒子を含む PEDOT-PSS 複合膜の 345 K における熱電特性と銀ナノ粒子含有量依存性

次に、熱電特性の向上が見られた PEDOT-PSS 保護銀ナノ粒子複合膜の熱電特性の温度依存性について Figure 2-6 に示す。銀ナノ粒子を含まない PEDOT-PSS 膜をブランクとし、銀ナノ粒子を 0.01~1.0 wt% 複合した複合膜の 330~380 K におけるゼーベック係数、導電率および、パワーファクターをそれぞれに示す。これらの試料のゼーベック係数は、温度が上昇するに従って増加した。380 K において、銀ナノ粒子の添加量がブランクから 0.01 wt% に増加すると、827 から 1020 S cm^{-1} と高くなった。その結果、0.01 wt% の銀ナノ粒子含む複合膜のパワーファ

クターは、 $36.1 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ とブランクよりも約19%も高い値を示し、少量の銀ナノ粒子を添加することで熱電特性を向上させた。しかし、銀ナノ粒子の含有量が1.0 wt%まで上昇すると、導電率も低下し、パワーファクターが低下した。0.01 wt%以上の銀ナノ粒子の増加は、導電性高分子の電気伝導を維持するのに必要な、PEDOT-PSS 分子の充填を阻害することが影響したと思われる。

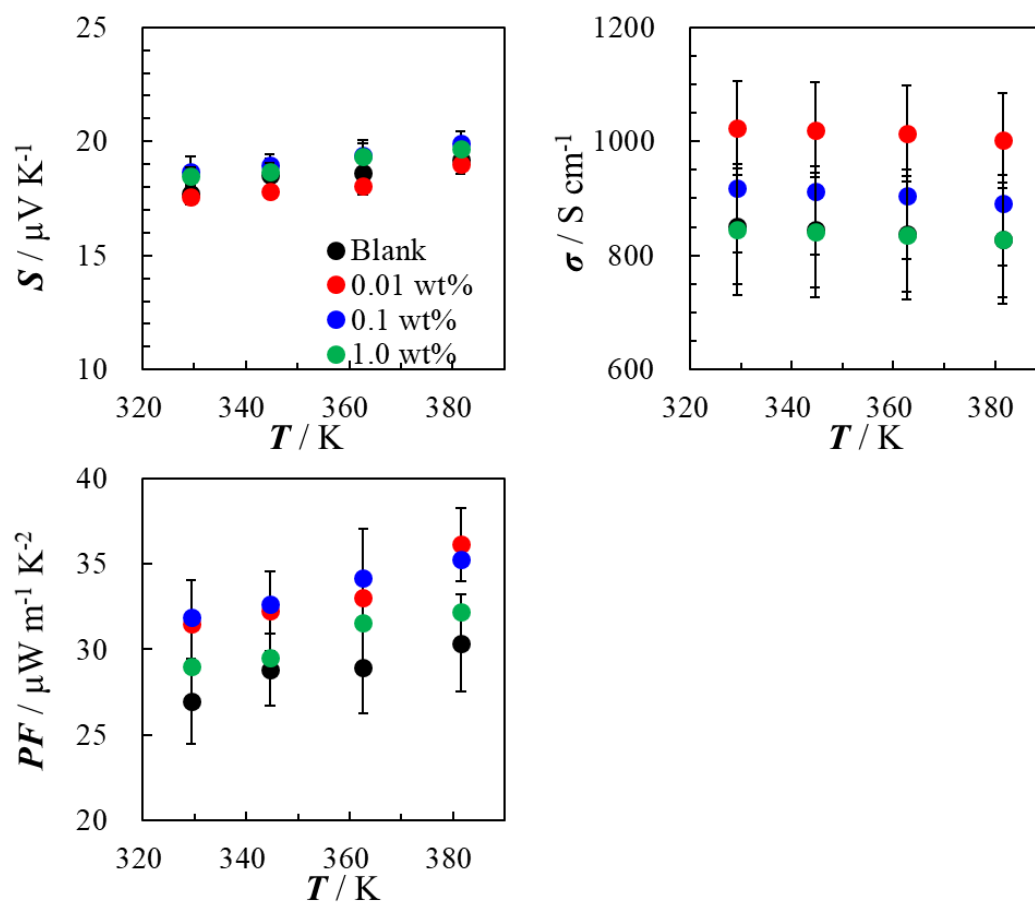


Figure 2-6. 添加量の異なる PEDOT-PSS 保護銀ナノ粒子複合膜の熱電特性の温度依存性

さらに、PEDOT-PSS 膜および、PEDOT-PSS に 0.01 wt%の PEDOT-PSS 保護銀ナノ粒子、金ナノ粒子および、パラジウムナノ粒子複合膜の熱電特性の温度依存性を Figure 2-7 に示す。これらの試料のゼーベック係数は、温度が上昇するに従って増加した。導電率は、 $\text{Ag} > \text{Au} > \text{Pd}$ の順に金属ナノ粒子の複合によって高くな

った。この順序は、金属種の導電率 (Ag: 630×10^3 , Au: 430×10^3 , Pd: 90×10^3 S cm⁻¹)¹⁴⁾の順によく一致する。このように、PEDOT-PSS で保護された金属ナノ粒子中の金属の性質が PEDOT-PSS の電気伝導の増加に寄与した。これは、銀ナノ粒子複合系において、キャリアホッピング障壁が減少によって導電率が高くなったことを意味し、銀ナノ粒子が PEDOT-PSS 分子間に充填されることで、PEDOT-PSS 内の一次元キャリア伝導を促進したと考える。

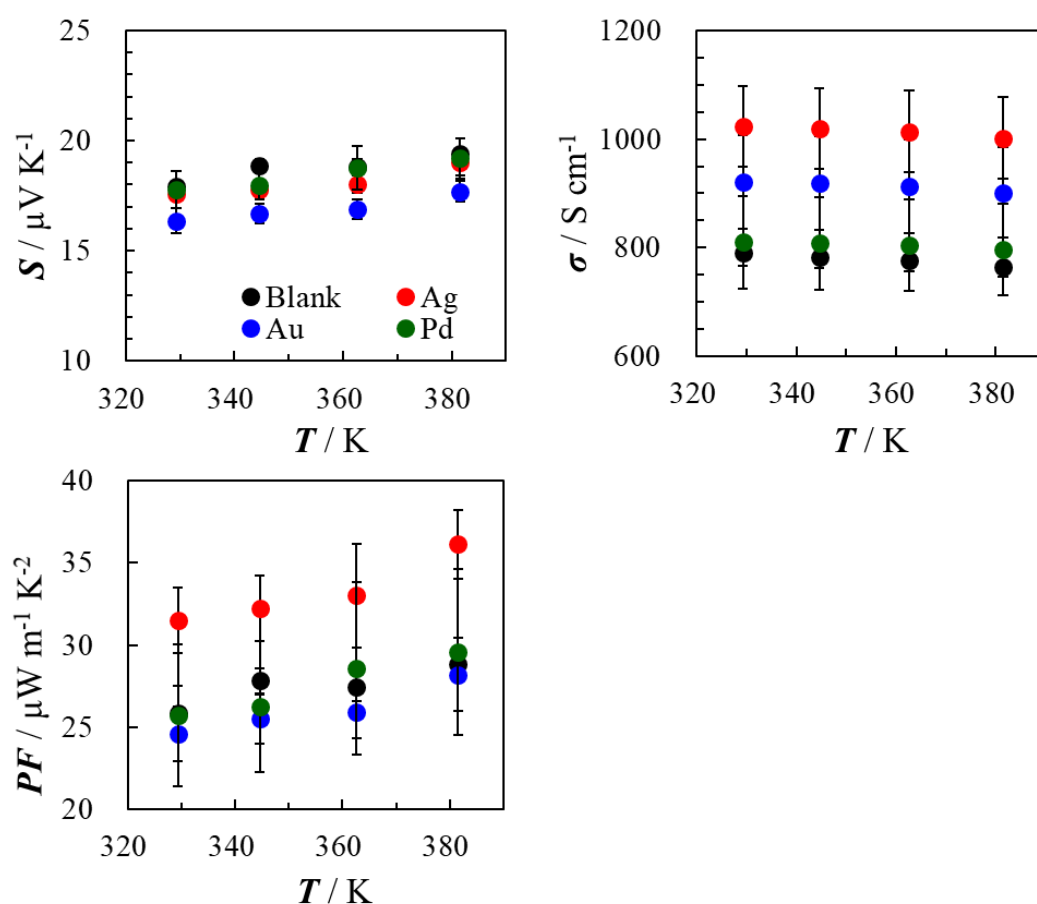


Figure 2-7. PEDOT-PSS 膜および、PEDOT-PSS に 0.01 wt% の PEDOT-PSS 保護銀ナノ粒子、金ナノ粒子および、パラジウムナノ粒子複合膜の熱電特性の温度依存性

本研究の PEDOT-PSS 保護銀ナノ粒子を用いた PEDOT-PSS 複合膜と、本研究グループで以前見出したポリアニリン(PANi)系と比較した¹⁵⁾。PEDOT-PSS または、PANi 保護金属ナノ粒子複合膜の 325K における導電率の比較を Figure 2-8 に示す。これは、導電性高分子と導電性高分子で保護された金属ナノ粒子のハイブリッド効果によって、高い導電率を達成できることを示している。これらの結果から、導電性高分子保護金属ナノ粒子は、有機熱電変換膜内の導電性高分子鎖の電荷輸送剤として機能することが期待できる。このように本研究では、PEDOT-PSS で保護した少量の銀ナノ粒子を用いて、熱電変換膜内における適切な金属-導電性高分子界面を設計し、スムーズなキャリア輸送を実現した。

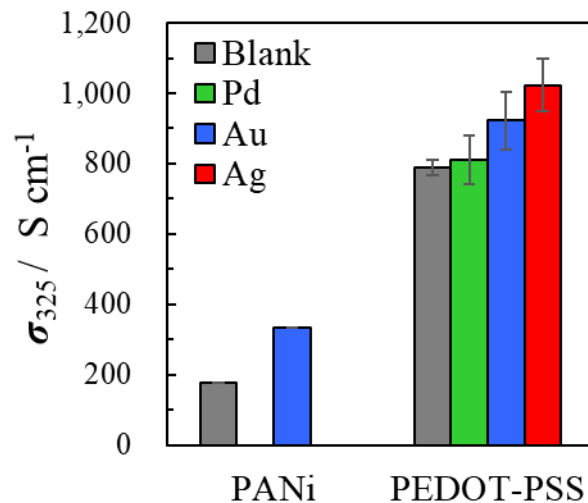


Figure 2-8. PEDOT-PSS または、PANi を用いた導電性高分子保護金属ナノ粒子複合膜の 325K における導電率の比較

2.4 まとめ

PEDOT-PSS 分子と PEDOT-PSS 保護金属(銀、金、パラジウム)から成る有機/無機ハイブリッド熱電材料を簡単かつ、簡便な方法で調製することに成功した。PEDOT-PSS 保護銀ナノ粒子を添加することにより、PEDOT-PSS の導電率を高め、パワーファクターを向上させた。さらに、金属ナノ粒子/PEDOT-PSS ハイブリッド膜内における最適なキャリア輸送と、その複合膜の調製方法を実証した。したがって、導電性高分子-金属ナノ粒子ハイブリッド材料は、導電性高分子の性能向上に有効な手法である。しかしながら、PEDOT-PSS は、水溶性であるため吸湿性が高く、熱電特性に影響する^{16,17)}。また、PEDOT-PSS 複合体では、これ以上の熱電変換特性向上に限界が来ている。今後、より熱電特性の高い複合材料の検討が課題である。

2.5 参考文献

- 1) Y. Hiroshige, M. Ookawa, and N. Toshima, “Thermoelectric figure-of-merit of iodine-doped copolymer of phenylenevinylene with dialkoxyphenylenevinylene,” *Synth. Met.*, vol. 157, no. 10–12, pp. 467–474, (2007).
- 2) Y. Du, S. Z. Shen, K. Cai, and P. S. Casey, “Research progress on polymer-inorganic thermoelectric nanocomposite materials,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 6, pp. 820–841, (2012).
- 3) B. T. McGrail, A. Sehirlioglu, and E. Pentzer, “Polymer composites for thermoelectric applications,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 6, pp. 1710–1723, (2015).
- 4) Y. Li, Y. Du, Y. Dou, K. Cai, and J. Xu, “PEDOT-based thermoelectric nanocomposites – A mini-review,” *Synth. Met.*, vol. 226, pp. 119–128, (2017).

- 5) G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, "Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 8, pp. 719–723, (2013).
- 6) Y. Shiraishi, "Colloidal silver catalysts for oxidation of ethylene," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 141, no. 1–3, pp. 187–192, (1999).
- 7) Y. Shiraishi, M. Nakayama, E. Takagi, T. Tominaga, and N. Toshima, "Effect of quantity of polymer on catalysis and superstructure size of polymer-protected Pt nanoclusters," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 300–302, pp. 964–969, (2000).
- 8) A. Yoshida and N. Toshima, "Gold nanoparticle and gold nanorod embedded PEDOT:PSS thin films as organic thermoelectric materials," *J. Electron. Mater.*, vol. 43, no. 6, pp. 1492–1497, (2014).
- 9) S. Link and M. A. El-Sayed, "Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 40, pp. 8410–8426, (1999).
- 10) H. Zhang, M. Haba, M. Okumura, T. Akita, S. Hashimoto, and N. Toshima, "Novel formation of Ag/Au bimetallic nanoparticles by physical mixture of monometallic nanoparticles in dispersions and their application to catalysts for aerobic glucose oxidation," *Langmuir*, vol. 29, no. 33, pp. 10330–10339, (2013).
- 11) T. Teranishi and M. Miyake, "Size Control of Palladium Nanoparticles and Their Crystal Structures," *Chem. Mater.*, vol. 10, no. 2, pp. 594–600, (1998).
- 12) S. V. Selvaganesh, J. Mathiyarasu, K. L. N. Phani, and V. Yegnaraman, "Chemical synthesis of PEDOT-Au nanocomposite," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 2, no. 11, pp. 546–549, (2007).
- 13) A. Yoshida and N. Toshima, "Thermoelectric Properties of Hybrid Thin Films of

- PEDOT-PSS and Silver Nanowires,” *J. Electron. Mater.*, vol. 45, no. 6, pp. 2914–2919, (2016).
- 14) 長倉 三郎, 井口 洋夫, 江沢 洋, 岩村 秀, 佐藤 文隆, 久保 亮五 (編) ”岩波理化学辞典”, (株)岩波書店, pp.346, 1064 (1935).
- 15) N. Toshima, N. Jiravanichanun, and H. Marutani, “Organic thermoelectric materials composed of conducting polymers and metal nanoparticles,” *J. Electron. Mater.*, vol. 41, no. 6, pp. 1735–1742, (2012).
- 16) Q. Wei, M. Masakazu, K. Kazuhiro, N. Yasuhisa, and I. T, “Thermoelectric Power Enhancement of PEDOT:PSS in High Humidity Conditions,” *Appl. Phys. Express*, vol. 7, p. 31601, (2014).
- 17) G. H. Kim, J. Kim, and K. P. Pipe, “Humidity-dependent thermoelectric properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate),” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, p. 93301, (2016).

第三章

パラジウムナノ粒子複合 CNT の創製

3.1 緒言

第二章では、従来の有機熱電材料である PEDOT-PSS に、PEDOT-PSS 保護金属ナノ粒子を添加することで、PEDOT-PSS 膜内のキャリア輸送を促進し、導電率の向上に成功した。しかし、PEDOT-PSS のゼーベック係数が低く、熱電特性の向上が限界であること、また、水溶性の PEDOT-PSS は吸湿性があるため、湿度による影響を受けやすいという課題がある。本章では、熱電材料の母体を PEDOT-PSS から、導電率が高く、吸湿性のないカーボンナノチューブ(CNT : Figure 3-1)に変更したハイブリッド熱電材料について検討した。本論文では、日本ゼオン(株)製のスーパーグロース法で製造された CNT (SGCNT)を用いた。第一章 1.3.2.で述べたように、この SGCNT は、高純度で工業的価値の高い CNT である。一方で、他の CNT に比べて CNT の結晶性が低く、構造欠陥を多く持つ。そのため、導電性が低く、単体での熱電特性は低い。本章では、この SGCNT の更なる熱電特性の向上を目的として、金属ナノ粒子複合材料の創製を目指した。

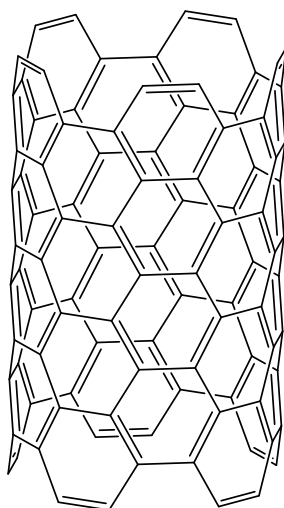


Figure 3-1. カーボンナノチューブ(CNT)

3.2 実験方法

3.2.1 試薬

- ・パラジウムブラック(純度 99.95%) [小島化学薬品株式会社]
- ・酢酸パラジウム(224.49 g/mol) [小島化学薬品株式会社]
- ・1-メチル-2-ピロリドン(NMP, ペプチド合成用)[和光純薬株式会社]
- ・スーパーグロース法カーボンナノチューブ(SGCNT) [日本ゼオン株式会社]
直径: 約 3-8 nm, チューブ長: 約 1~100 μm
- ・塩酸(試薬特級)[和光純薬株式会社]
- ・硝酸(有害金属測定用)[和光純薬株式会社]
- ・メタノール(特級)[和光純薬株式会社]

3.2.2 化学還元法を用いたパラジウムナノ粒子の調製

ナス型フラスコ内に 1.4 mmol/L の酢酸パラジウム-NMP 溶液を入れ攪拌した。酢酸パラジウムの溶解後、あらかじめ 100°C に設定したオイルバスで 45 分間加熱し、パラジウムイオンを還元した。反応終了後、反応液を氷水で急冷し、パラジウムナノ粒子分散液を得た。また、同様の調製方法で、SGCNT 分散液中でパラジウムナノ粒子を調製し、この複合体を Pd@SGCNT とした。

3.2.3 物理混合によるパラジウムナノ粒子複合体の調製

合成して得られたパラジウムナノ粒子(Pd NP)および、市販パラジウムナノ粒子であるパラジウムブラック(Pd Black)を用いて、SGCNT と物理混合した。SGCNT は、あらかじめジェットミル等で分散させた SGCNT-NMP 分散液(2.0 mg/mL)を用いた。この分散液を 37.5 mL 量り取り、ビーカーに移した。これに、

パラジウムナノ粒子分散液(0.15 mg/mL)もしくは、パラジウムブラックの NMP 分散液(0.15 mg/mL)を Pd と SGCNT が質量比で Pd : CNT= 1:9, 2:8, 3:7, 5:5 になる ように加えて、マグネチックスターラーで 30 分攪拌した。その後、この分散液 を吸引ろ過でメンブレンフィルター上に堆積させた。メタノールで洗浄、精製し た。十分に室温空気下で乾燥させた後、真空乾燥機 40°Cで一晩乾燥させ、Pd NP+SGCNT および、Pd Black+SGCNT バッキーペーパーを得た。

3.2.4 パラジウムナノ粒子のキャラクリゼーション

還元前の酢酸パラジウム溶液および、還元後のナノ粒子分散液を、光路長 1 cm の石英セル中に入れ、(株)島津製作所 UV-2500PC 紫外可視吸光光度計を用い、 光吸収スペクトルを測定した。得られた、パラジウムナノ粒子分散液をカーボン 支持銅メッシュ上にキャストし、乾燥したものを、日本電子(株)JEM1230 透過型 電子顕微鏡(TEM)により、加速電圧 80 kV、50 万倍で観察し、写真を撮影した。 得られた電子顕微鏡写真から、それぞれ 200 個の粒子の粒子径を求め、これら の平均粒子径とした。

3.2.5 物理混合によるパラジウムナノ粒子複合体のキャラクリゼー ション

得られた、Pd Black+SGCNT、Pd NP+SGCNT および、Pd@SGCNT 複合体のバ ッキーペーパー試料片をアルミステージにカーボンテープで貼り付け、(株)日立 ハイテクノロジー S-4800 査型電子顕微鏡(SEM)で加速電圧 25 kV で複合体表 面を観察した。アジレント・テクノロジー(株)ICP 発光分光分析装置(720-ES)で、 各複合体のパラジウムナノ粒子の含有量を算出した。これらのバッキーペーパ

一の試料片をおおよそ 3~5 mg 秤量し、スクリー管に入れた。これに 3 mL の王水を加えて、複合体に含まれるパラジウムナノ粒子を一晩かけて抽出した。その後、純水で約 3 倍希釈して、孔径 0.45 μm のシリンジフィルターで SGCNT を分離し、この抽出液を 25 mL のメスフラスコでメスアップした。これを試料ロットごとに 3 本ずつ調製し、パラジウムの平均含有量を決定した。

3.2.6 物理混合によるパラジウムナノ粒子複合体の熱電特性評価

複合体バッキーペーパーをカッターナイフ等で 0.4×1.6 cm に裁断し、測定試料とした。この試料の膜厚を(株)ミットヨ接触式マイクロメーターで 8 地点測定し、平均膜厚を算出し、いずれも平均膜厚は $23.0 \pm 3.0 \mu\text{m}$ であった。熱電特性のゼーベック係数 S 、抵抗率をそれぞれ、ZEM-3 および、ZEM-3HR を用いて測定し、導電率 σ とパワーファクター $PF (PF = S^2 \sigma)$ を算出した。阿武研究室自作装置を用いて、複合体のキャリア濃度 n および移動度 μ を、van der Pauw 法に基づいた Hall 測定で求めた。熱拡散率は、キセノンフラッシュ法熱拡散率測定装置 (LFA 447 NanoFlash[®], NETZSCH) で測定した。キセノンフラッシュ法は、一定温度に保たれた平板状試料の表面をパルスレーザー光で瞬間的に均一加熱し、時間の経過とともに、表面の熱が試料裏面へ一次元的に拡散していく。この過程を試料裏面温度の時間変化として観測することで、試料の厚さ方向の熱拡散率を求めた。比熱 C_p は、示差走査熱量計 DSC (DSC 204 F1Phoenix, NETZSCH) を用いて測定した。DSC は構造変化に伴う熱の出入りを DSC 信号として計測する。DSC 法ではブランクとなる試料が収まる空容器(アルミパン)、同じアルミパンに入った測定試料、サファイアを同一の容器で同条件により加熱し、各々の試料が吸発熱したときに生じる温度差から比熱容量を測定する方法で求めた。更に、密度 ρ を求めて、熱伝導率 $\kappa (\kappa = C_p \cdot \alpha \cdot \rho)$ を算出した。

3.3 結果と考察

3.3.1 パラジウムナノ粒子のキャラクタリゼーション

化学還元法で調製して得られたパラジウムナノ粒子、パラジウムブラックの NMP 分散液および、前駆体の酢酸パラジウム NMP 溶液について、UV-vis 吸収スペクトルおよび、パラジウムナノ粒子分散液の写真を Figure 3-2, Figure 3-3 に示す。前駆体の酢酸パラジウム溶液は、黄色みのかかった溶液で、410 nm 近傍にパラジウムイオン由来のショルダーピークが観測された。この溶液を 45 分間加熱することで 410 nm の吸収ピークが減少し、第二章の PEDOT-PSS 保護パラジウムナノ粒子と同様に紫外領域の吸収が増大し、黒色の溶液となったことから、パラジウムナノ粒子の生成を確認した。Figure 3-3a に示すように、保護剤を含まないパラジウムブラックは、凝集しやすく直ちに沈殿するため、吸収ピークがみられなかった。ナノ粒子の保護安定化の方法には大きく分けて 2 種類があり、一つは静電的反発によって凝集を防ぐ方法、もう一つは立体的反発で凝集を防ぐ方法である。前者にもイオン種を単に吸着させているものもあれば、保護剤の一端で強く配位させて他端にイオン基をおいて静電反発させるものもある。後者の方法にもイオン性の配位子を用いるもの、ミセル場を利用するもの、可溶性の高分子を用いるもの有機や無機の固体担体を利用するものなど多様である。化学還元法で調製したパラジウムナノ粒子は、NMP が保護剤として作用するため、Figure 3-3b に見られるように安定した分散液を示した。

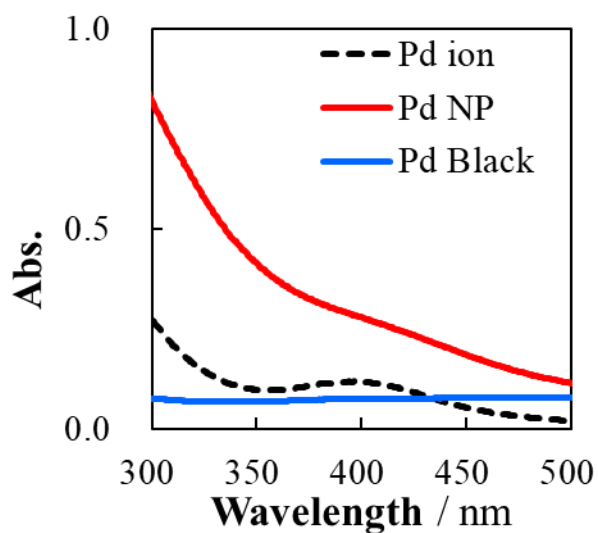


Figure 3-2. パラジウムイオンおよび、パラジウムナノ粒子の光吸収スペクトル

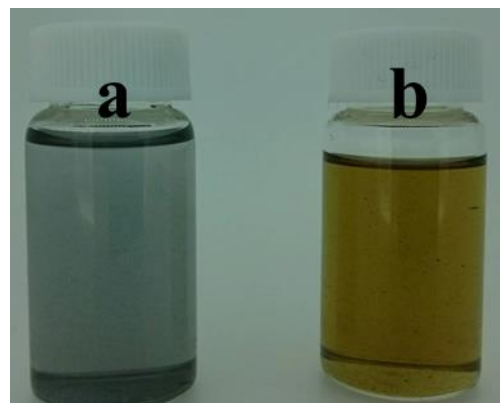


Figure 3-3. パラジウムナノ粒子 NMP 分散液
a: Pd Black 分散液 b: Pd NP 分散液

パラジウムブラックおよび、調製したパラジウムナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真と粒径分布を Figure 3-4 に示す。保護剤を含まないパラジウムブラック (a) は、平均粒径 3.5 nm、標準偏差 1.2 nm に対し、化学還元法で調製したパラジウムナノ粒子 (b) は、平均粒径 2.7 nm、標準偏差 0.9 nm で、パラジウムブラックに比べて、粒径が小さく均一であった。先の章の導電性高分子 PEDOT-PSS を保護剤としたパラジウムナノ粒子の平均粒径の 3.9 ± 1.3 nm とほぼ同程度の粒子を得た。これは、溶媒である NMP が保護剤として安定に機能しているためであると考えられる。

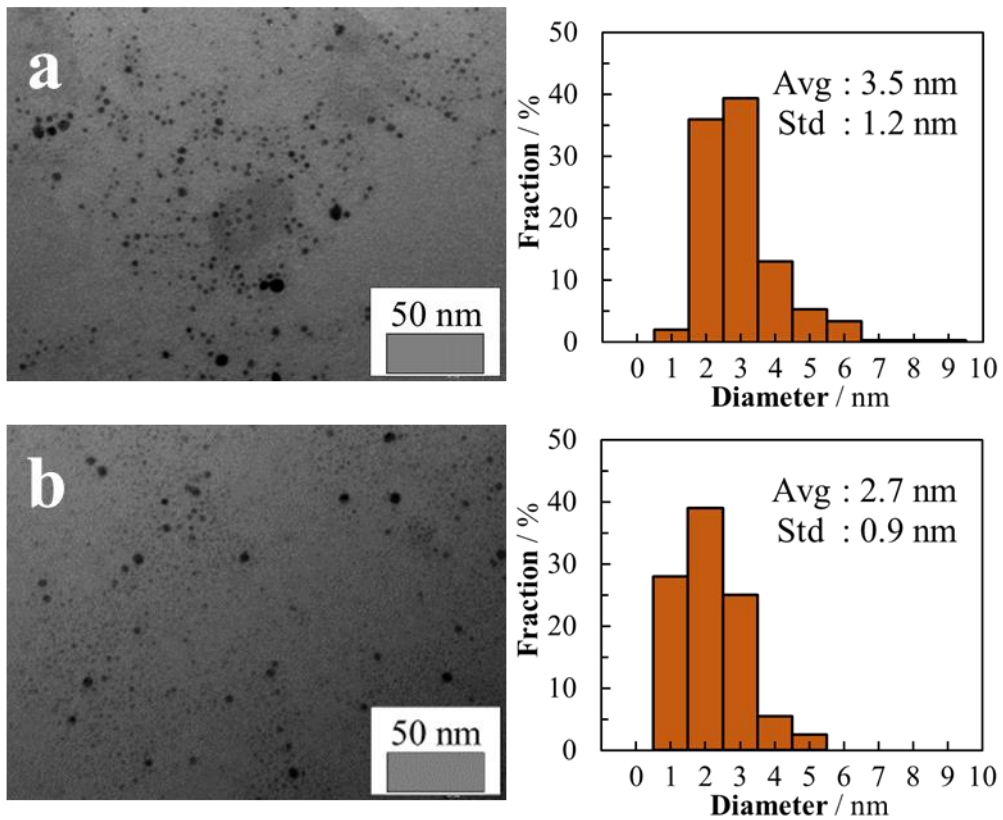


Figure 3-4. パラジウムブラック(a)および、化学還元法で調製されたパラジウムナノ粒子(b)の透過型電子顕微鏡観察写真と粒径分布

3.3.2 物理混合によるパラジウムナノ粒子複合体のキャラクタリゼーション

物理混合で調製したパラジウムナノ粒子複合体バッキーペーパー表面の走査型電子顕微鏡写真(倍率 5000 倍)を Figure 3-5 に示す。Figure 3-5 の a は、パラジウムナノ粒子を含まないブランクの SGCNT バッキーペーパーの表面写真で、バンドルになったチューブが露出している。一方、b と c は、それぞれ、Pd Black+SGCNT、Pd NP+SGCNT 複合体であり、白く見えるものがパラジウムナノ粒子である。これら複合体から金属成分を抽出して、ICP 発光分光分析法で定量

したところ、Pd Black+SGCNT、Pd NP+SGCNT それぞれ、8.16, 6.44 wt%とほぼ同程度のパラジウムを含有している。bのPd Black+SGCNTは、SGCNT表面で粒子が凝集して局在しているのに対し、cの調製したパラジウムナノ粒子を複合したPd NP+SGCNTは、パラジウムナノ粒子が保護分子NMPを含むため、パラジウムブラックの場合より、均一に分散している。

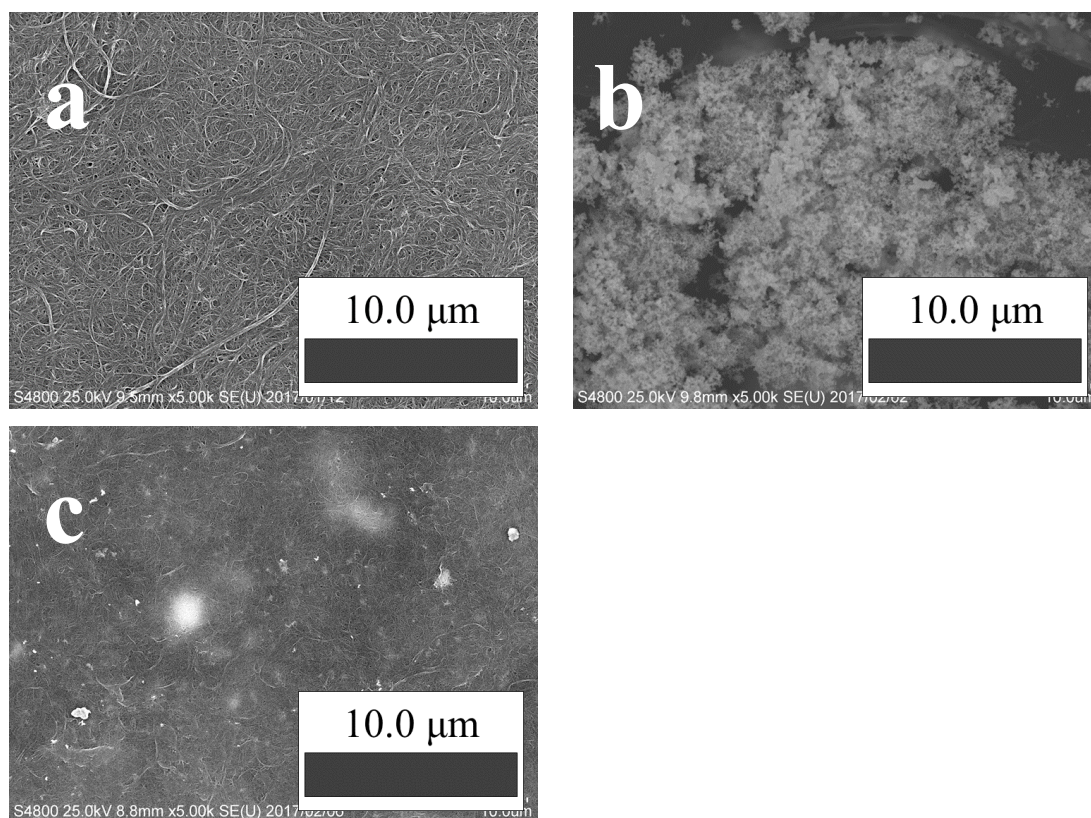


Figure 3-5. SGCNT (a)、Pd Black+SGCNT (b)、Pd NP+SGCNT (c)
バッキーペーパー表面の走査電子顕微鏡観察写真

3.3.3 物理混合によるパラジウムナノ粒子複合体の熱電特性

物理混合で調製したパラジウムブラックおよび、化学還元法で調製したパラジウムナノ粒子複合体の ICP 発光分光分析法で測定して求めたパラジウム含有量と 345 K におけるゼーベック係数、導電率、パワーファクターの関係を Figure

3-6, 3-7 にそれぞれ示す。パラジウムナノ粒子を含まないブランクの SGCNT のゼーベック係数が $51 \mu\text{V K}^{-1}$ であるのに対し、Figure 3-6 の Pd Black+SGCNT では、パラジウムの含有量が増大するに連れてゼーベック係数が $40 \mu\text{V K}^{-1}$ となった。ブランクの SGCNT の導電率は 92 S cm^{-1} であるのに対し、パラジウムブラックを 8.4 wt%含む複合体は、 102 S cm^{-1} でほぼ変化がなかった。また、パラジウムの含有量が増加しても、導電率、パワーファクターの増大はなかった。これはバッキーペーパー表面でナノ粒子が凝集しているため、ナノ粒子の添加によるキャリア移動度の増加が得られなかったと思われる。

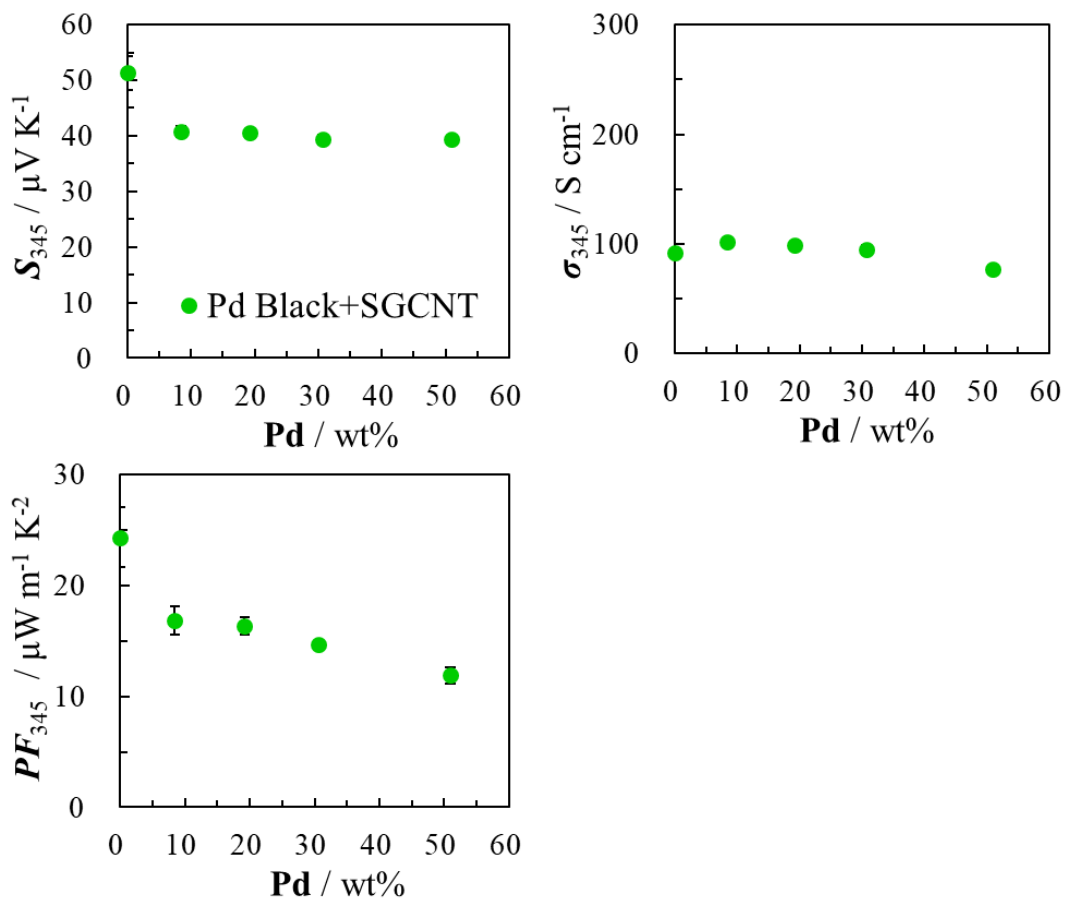


Figure 3-6. Pd Black+SGCNT の 345 K における熱電特性とパラジウムナノ粒子含有量依存性

一方、Figure 3-7 の Pd NP+SGCNT では、ゼーベック係数が $49 \mu\text{V K}^{-1}$ とブランクの SGCNT とほぼ変わらなかった。導電率は、含有量が増大するに連れて高くなり、6.4 wt%含有するとき最大となり、 114 S cm^{-1} であった。パラジウムの最大含有量が、6.4 wt%と少ないものの、含有量が増大するにつれて、導電率、パワーファクターが若干高くなる傾向を示した。したがって、パラジウムナノ粒子を均一かつ、多量に複合させることができれば、より一層の熱電特性の向上に期待できる。更なる向上には、パラジウムナノ粒子と SGCNT の複合方法の検討が必要となった。

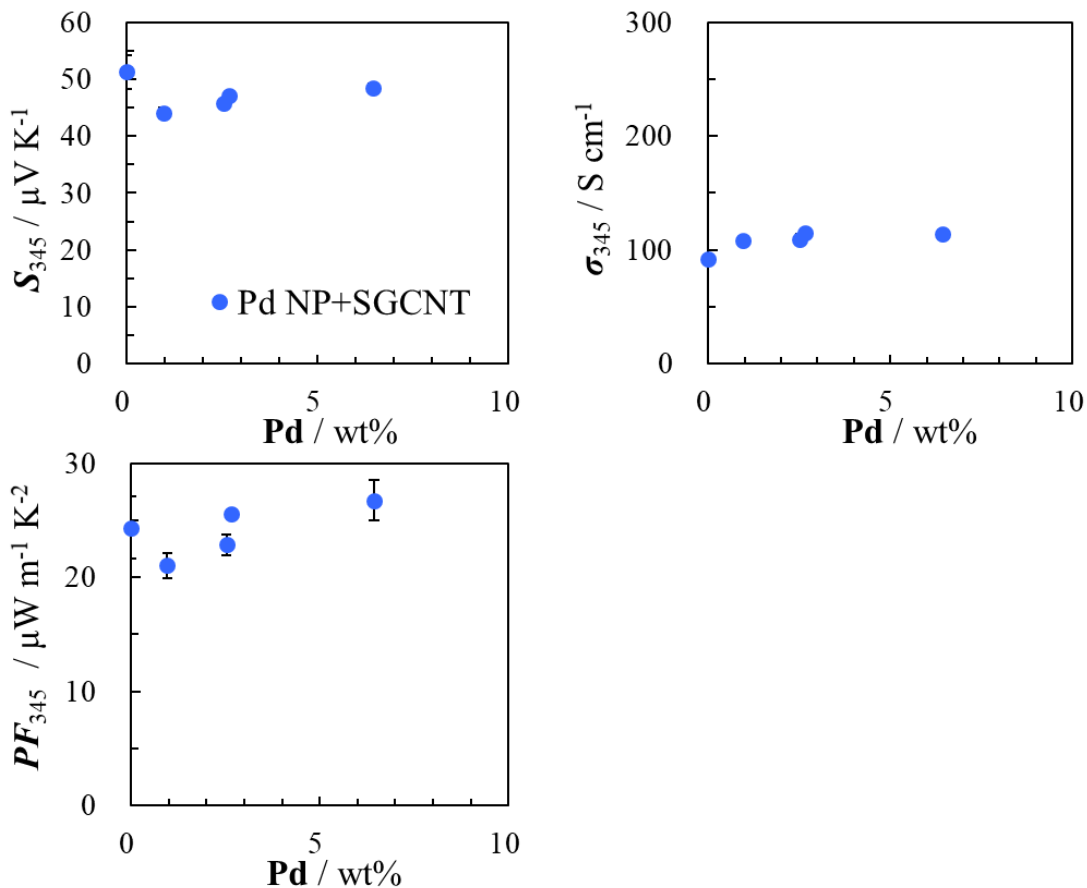


Figure 3-7. Pd NP+SGCNT の 345 K における熱電特性とパラジウムナノ粒子含有量依存性

3.3.4 化学還元集積法によるパラジウムナノ粒子複合体のキャラク

タリゼーション

複合ナノ粒子量の増大によって、熱電特性の向上の傾向が得られたため、更なる複合パラジウムナノ粒子の増大と熱電特性の向上を目指して、SGCNT とパラジウムナノ粒子の複合方法の検討をした。Figure3-8 に示すように、生成したナノ粒子と SGCNT の物理混合ではなく、SGCNT の存在下でパラジウムナノ粒子を生成させる化学還元集積法で調製した Pd@SGCNT 複合体について述べる。

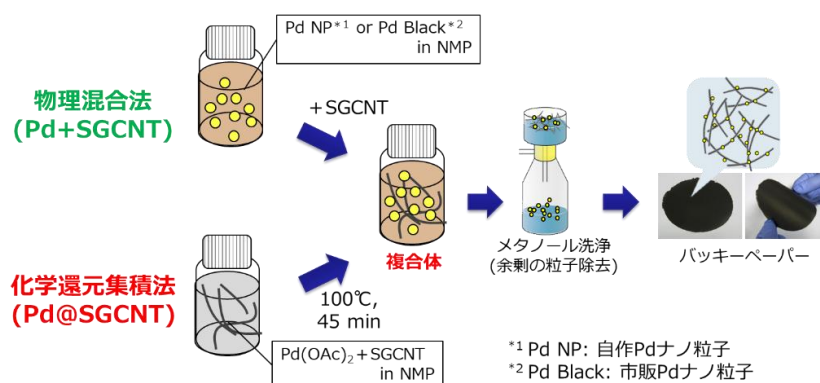


Figure 3-8. パラジウムナノ粒子複合 SGCNT の調製法

Figure 3-9 に Pd@SGCNT 複合体の担持粒子を TEM で観察し、平均粒径を求めた。SGCNT の存在下でパラジウムイオンを還元して調製しても、粒子径は、 2.9 ± 1.1 nm で、Pd NP+SGCNT とほぼ同程度の粒子が生成している様子を確認した。さらに、Figure 3-10 に Pd@SGCNT の高解像度透過型電子顕微鏡写真とそのイメージ図を示す。SGCNT の側壁にパラジウムナノ粒子が担持している様子を確認した。

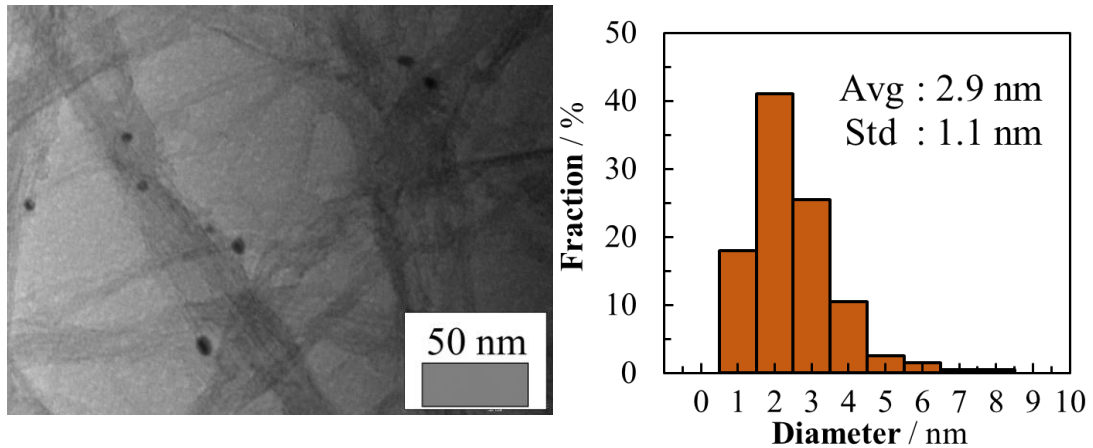


Figure 3-9. Pd@SGCNT の透過型電子顕微鏡観察写真と粒径分布

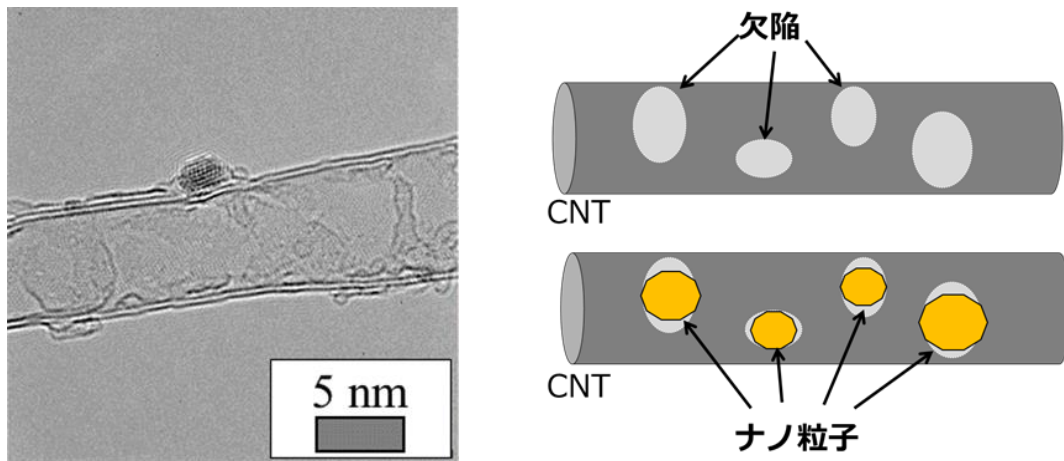


Figure 3-10. Pd@SGCNT の高解像度透過型電子顕微鏡写真とそのイメージ図

CNT を初めとしたナノカーボン材料表面にナノ粒子を担持・導入した報告例はある¹⁻⁴⁾。一般に、CNT 表面にナノ粒子を導入する場合、CNT 表面の化学修飾が必要となる。例えば、強酸を用いて酸化処理することで、CNT 表面に水酸基やカルボン酸($-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ など)の官能基を導入可能で⁵⁾、この官能基を利用し、相互作用でナノ粒子を導入する。しかし、化学修飾は、CNT の構造を破壊しその末端を修飾しているため、CNT に構造欠陥が生じる。また、界面活性剤やバインダー高分子を添加する物理修飾もある。Nakashima らは、ポリベンゾイ

ミダゾール(PBI)をバインダーとして、白金ナノ粒子を CNT 表面に担持させた複合材料を報告している⁶⁾。SGCNT は、上述したように、他の CNT に比べて構造欠陥を多く持つ CNT で、この構造欠陥の末端にはカルボン酸や水酸基になっていると推定される。このような構造欠陥は、ナノ粒子の活性点として作用すると考える。本研究の化学還元集積法において、SGCNT の構造欠陥(活性点)にパラジウムイオンが作用することで、活性点にイオンが配位し、これを還元することでナノ粒子が活性点に選択的に担持する。これは、高分子保護金属ナノ粒子の生成過程と類似的である。例えば、ポリ(*N*-ビニルピロリドン) (PVP)で保護されたパラジウムナノ粒子は、Hirai らによって、赤外吸収スペクトルのカルボニル伸縮振動ピークのシフトから保護高分子中のピロリドン環のカルボニル基が金属表面へ配位していることが報告されており、このピロリドン環のカルボニル基が活性点となり、金属表面に配位することで安定化している⁷⁾。この様に、保護高分子の共存下で金属ナノ粒子を安定化させる手法は同時安定化法と呼ばれ、金属ナノ粒子と保護高分子は強く相互作用する。逆に、蒸発法や金属ナノ粒子を合成した後に高分子と混ぜ合わせる後安定化法や、本研究の Pd+SGCNT のようなパラジウムナノ粒子と SGCNT の物理混合法では、金属ナノ粒子が高分子や CNT と相互作用しにくい。本研究では、SGCNT に特別な処理を必要とせず、SGCNT の存在下でパラジウムイオンを還元する簡便な手法を用いることで、SGCNT 表面にナノ粒子を担持に成功した。これは、SGCNT に元から存在する構造欠陥部、即ち活性点にナノ粒子が相互作用して担持したことによる。

SGCNT は、安価で大量生産可能な CNT である一方で、CNT 自身の結晶性が低い。このように CNT を含むカーボン材料の結晶性は、ラマン分光法で定性的な評価が可能である。1600 cm^{-1} 付近のピークは、グラフェン骨格由来の六員環の面内伸縮振動で、1350 cm^{-1} 付近のピークは、 sp^3 炭素由来のアモルファスカー

ボンや、CNT 内の構造欠陥を示唆し、それぞれ、G-band および、D-band と呼ばれる⁸⁾。これらの強度比から求められる G/D 比が高いほど構造欠陥が少ない CNT である。Figure3-11 に、SGCNT および、Pd@SGCNT のラマン分光スペクトルを示す。ブランクの SGCNT の G/D 比が 1.5 であるのに対し、Pd@SGCNT の G/D 比は、2.5 であった。この G/D 比の増大は、活性点にパラジウムナノ粒子が担持することによる変化である。構造欠陥にパラジウムナノ粒子が担持することによって、比較的自由度の高い sp^3 炭素の動きが束縛され、 sp^2 炭素に近い挙動を示す結果、D-band が減少し、G-band が増加する変化が起きたと考える。

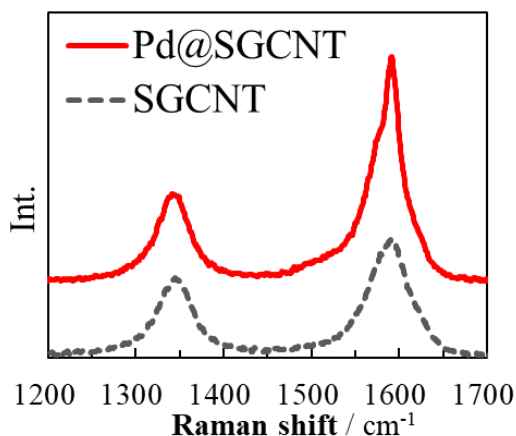


Figure 3-11. SGCNT および、Pd@SGCNT のラマン分光スペクトル

3.3.5 化学還元集積法によるパラジウムナノ粒子複合体の熱電特性

Pd@SGCNT 複合体の 345 K における熱電特性とパラジウムナノ粒子の含有量依存性を Figure 3-12 に示す。ゼーベック係数と導電率は、パラジウムの含有量が増大するに連れて高くなった。最もパラジウム含有量が多い 17.4 wt% の時、ゼーベック係数と導電率は、 $56 \mu\text{V K}^{-1}$ 、 160 S cm^{-1} であった。したがって、パワーファクターは、 $49.6 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ となり、ブランクよりも約 2 倍の向上を示した。上述の NMP 保護パラジウムナノ粒子との物理混合で調製した Pd NP+SGCNT

複合体と比較して、等量の酢酸パラジウムを化学還元法で調製されたパラジウムナノ粒子の含有量が多かった。SGCNT の構造欠陥にパラジウムイオンを配位させ、イオンを還元する化学還元集積法では、ナノ粒子の物理混合法よりもSGCNT との相互作用が容易であると考えられる。Durgun らは⁹⁾、種々の金属ナノ粒子と CNT の相互作用について報告しており、パラジウムナノ粒子は、CNT にファンデルワールス力によって担持しているものと考えている。このように化学還元集積法で調製した Pd@SGCNT 複合体では、SGCNT とパラジウムナノ粒子の相互作用が強いため、熱電特性が向上したと考える。したがって、パラジウムナノ粒子と SGCNT の相互作用を利用することで、熱電特性の改善が可能であることを示すことができた。

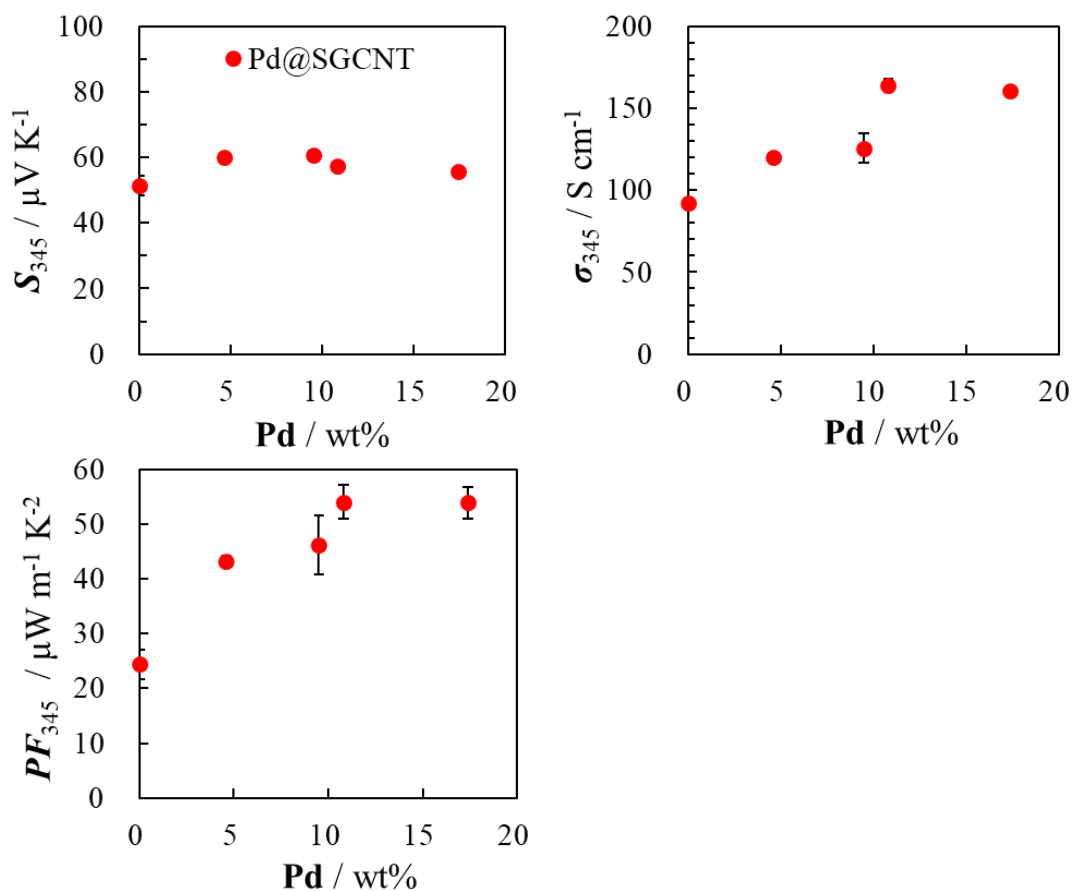


Figure 3-12. Pd@SGCNT345 Kにおける熱電特性とパラジウムナノ粒子含有量依存性

パラジウムナノ粒子を SGCNT に担持させることで、導電率が高くなり、熱電特性が向上した。この導電率の向上について考察するため、SGCNT および、Pd@SGCNT 複合体を van der Pauw 法による Hall 測定で導電率 σ 、キャリア濃度 n および、キャリア移動度 μ を測定し、その結果を Table 3-1 に示す。これらは、次の式(3-1)の関係にある。

$$\sigma = e n \mu \quad \text{式(3-1)} \quad (e:\text{電荷素量})$$

ブランクの SGCNT 単体の導電率、キャリア濃度、キャリア移動度がそれぞれ、 94.6 S cm^{-1} 、 $3.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $2.0 \text{ cm}^2 (\text{V s})^{-1}$ であった。それに対して、パラジウムナノ粒子の含有量が最も多く、導電率が高くなった 17.4 wt%の Pd@SGCNT のキャリア濃度はほぼ変わらず、キャリア移動度が増加した。これは、構造欠陥にナノ粒子が充填されたことで、キャリア移動が促進されたことを裏付けるものである。一方、キャリア濃度とゼーベック係数は、下記の式(3-2)で表される。

$$S = \frac{8\pi^2 k^2}{3 e h^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{式(3-2)}$$

(h :プランク定数、 k :ボルツマン定数、 m^* :キャリアの有効質量)

ゼーベック係数と導電率は、キャリア濃度に依存し、これの増加は反比例の関係にある。そのため、上述した Pd@SGCNT 熱電特性とパラジウムナノ粒子含有量依存性について、パラジウムナノ粒子の含有によって、キャリア濃度を大きく変化させること無く、キャリア移動度のみを増加させることで、導電率のみを向上させた。

Table 3-1. SGCNT および、Pd@SGCNT の導電率 σ 、キャリア濃度 n 、キャリア移動度 μ

	σ / S cm^{-1}	n / cm^{-3}	μ / $\text{cm}^2 (\text{V s})^{-1}$
Blank	94.6	3.2×10^{20}	2.0
Pd@SGCNT	207	2.4×10^{20}	5.5

3.3.6 化学還元集積法によるパラジウムナノ粒子複合体の熱伝導率

の測定および、無次元熱電変換性能指数 ZT の算出

熱電材料の熱電変換性能は、無次元熱電変換性能指数 ZT 値で評価することができる。この ZT は、次の式(3-3)から求めることができる。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (\text{式 3-3})$$

式の分子は、パワーファクター PF ($PF=S^2\sigma$) である。 ZT は、ゼーベック係数 S の二乗に導電率 σ に温度 T を掛け、熱伝導率 κ で割ることで求められる。いずれも材料の異方性を考慮して算出する必要がある。しかし、本研究では、バッキーペーパーやキャスト膜など薄膜試料であるため、面直方向の導電率と面内方向の熱伝導率を測定し算出した。熱伝導率は、次の式(3-4)で求めた。

$$\kappa = \alpha \rho C_p \quad (\text{式 3-4})$$

いずれも室温付近の面直方向の熱拡散率 α 、密度 ρ 、比熱 C_p で、これらの積から熱伝導率 κ を算出した。Pd@SGCNT 複合体の室温における面直方向の熱伝導率 κ とパラジウムナノ粒子の含有量の関係を Table 3-2 に示す。パラジウムを含有しないブランクの熱伝導率は、 $0.05 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。Pd@SGCNT 複合体は、パラジウムナノ粒子の含有量が増大するに連れて密度、熱拡散率が上昇するため、熱伝導率が $0.08 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とブランクよりもわずかに高い結果となった。

Table 3-2. Pd@SGCNT のパラジウム含有量と熱伝導率 κ (at rt)

Pd Conc. / wt%	ρ / g (cm)^{-3}	C_p / $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	α / $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	κ / $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
Blank	0.83	0.96	0.06 ± 0.01	0.05
4.6	0.89	0.98	0.06 ± 0.02	0.05
9.5	0.88	0.79	0.08 ± 0.01	0.05
10.8	0.92	0.95	0.09 ± 0.01	0.08
17.4	1.02	0.82	0.08 ± 0.01	0.07

固体中の熱伝導率は、格子振動(フォノン)による輸送成分 κ_{ph} とキャリアによる輸送成分 κ_e の和であるため、次の式(3-5)で表せる。

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e \quad (\text{式 3-5})$$

$$\kappa_e = L \sigma T \quad (\text{式 3-6})$$

熱伝導率のキャリア輸送成分 κ_e は、式(3-6)で表されるように、ローレンツ数 L と導電率 σ の積で求められ、導電率に比例する(Wiedemann-Franz 則)。したがって、SGCNT および、Pd@SGCNT の面内方向の導電率から、面内方向のキャリア輸送成分 κ_e を算出し、面内方向の熱伝導率について考察した。ブランクのSGCNT のキャリア輸送成分 κ_e は、約 $0.07 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となった。それに対して、導電率が最大となった Pd@SGCNT のキャリア輸送成分 κ_e は、約 $0.15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と求められ、面内方向の熱伝導率は、導電率が高くなるに連れて上昇すると考えられる。一般に、アスペクト比が大きい CNT は、長軸方向(面内方向)に高い導電率と熱伝導率を持つが、単軸方向(面直方)の導電率、熱伝導率は低く、異方性がある。Inoue らは、多層 CNT(MWCNT)シートの熱伝導率と導電率の異方性を報告しており、いずれも面内と面直方向で約 8 倍異なる¹⁰⁾。本研究では、面直方向の導電率を測定できていないが、SGCNT および、Pd@SGCNT の面直方向の導電率を面内方向の約 8 分の 1 と見積もった。面直方向のキャリア輸送成分 κ_e は、それぞれ、約 $0.01, 0.02 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とわずかである。したがって、面直方向の熱伝導率は、パラジウムの有無で変わらないと考える。しかし、今後、面内方向の熱伝導率の測定は必要であり、今後の課題である。

これまで、薄膜の有機熱電材料では、面内方向の熱伝導率と面直方向のパワーファクターの測定が難しいため、面直方向の熱伝導率と面直方向のパワーファクターで無次元熱電変換性能指数 ZT 値を算出していた。本研究でも、実測した

面直方向の熱伝導率を元に、 ZT 値を算出した。Pd 含有量の異なる Pd@SGCNT 複合体の ZT 値の温度依存性を Figure 3-13 に示す。いずれも温度上昇によって、パワーファクターが高くなるため、 ZT は向上した。ブランクの SGCNT 単体の 345 K における ZT 値は、0.14 であった。Pd@SGCNT は、Pd を 9.5 wt% 含有する時に最大となり、 ZT は 0.30 とブランクより 2.1 倍の改善が得られた。比較として、Maniwa らは、CNT の高ゼーベック係数の半導体成分のみを抽出・精製することで、340 K において ZT を 0.33 と報告している¹¹⁾。また、CNT と熱電特性の高い無機ナノ粒子との複合による熱電特性の改善例はあるが、いずれもゼーベック係数と導電率、そして熱伝導率が二律背反になる。本研究では、複雑で煩雑な CNT の精製を必要とせず、CNT の存在下でナノ粒子を生成させる簡易・簡便な手法で CNT 自身の性能向上に成功した。

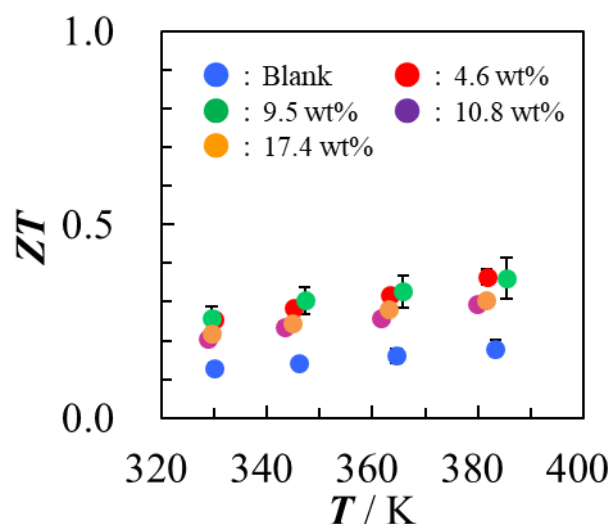


Figure 3-13. Pd 含有量の異なる Pd@SGCNT の無次元熱電変換性能指数 ZT の温度依存性

3.4 まとめ

化学還元法でパラジウムナノ粒子を創製した。このナノ粒子および、市販パラジウムナノ粒子であるパラジウムブラックをそれぞれ SGCNT と複合した、複合体の熱電特性について述べた。パラジウムブラックは保護剤を含まないため、平均粒径が 3.5 ± 1.2 nm で、大きく不均一であった。一方、化学還元法で調製した粒子は、平均粒径が 2.7 ± 0.9 nm で、パラジウムブラックに比べて小さく均一であった。調製したパラジウムナノ粒子を用いた複合体では、バッキーペーパー表面にナノ粒子の凝集体が少なく、パラジウムの含有量もわずかであるが、パラジウムナノ粒子は SGCNT とのファンデルワールス力によって、SGCNT 内に存在する構造欠陥との相互作用で担持されたと考える。市販パラジウムナノ粒子を用いた SGCNT 複合体の熱電特性を測定したところ、相互作用のない単純なパラジウムの物理混合による複合体では改善がなかった。化学還元法で調製したパラジウムナノ粒子は均一に分散し、このパラジウムナノ粒子と SGCNT との Pd NP+SGCNT 複合体は、含有量が増大するに連れてわずかに導電率が高くなった。さらに、SGCNT の存在下でパラジウムナノ粒子を生成させた Pd@SGCNT 複合体は、SGCNT とパラジウムナノ粒子の間の相互作用が働きやすく、パラジウムナノ粒子の担持量が増加するに連れて、熱電特性が大きく向上した。この特性向上は、構造欠陥に導電性の高いパラジウムナノ粒子を充填することで、キャリア移動度の増加によると考える。このことから、SGCNT へのパラジウムナノ粒子の化学的修飾は、SGCNT 自身の熱電変換性能を向上させるもので、簡易かつ簡便な手法で SGCNT の熱電特性の向上が可能である。

3.5 参考文献

- 1) Z. Liu, J. Y. Lee, W. Chen, M. Han, and L. M. Gan, "Physical and Electrochemical Characterizations of Microwave-Assisted Polyol Preparation of Carbon-Supported PtRu Nanoparticles," *Langmuir*, vol. 20, no. 1, pp. 181–187, (2004).
- 2) Y. Xing, "Synthesis and electrochemical characterization of uniformly-dispersed high loading Pt nanoparticles on sonochemically-treated carbon nanotubes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 50, pp. 19255–19259, (2004).
- 3) P. V. Kamat, "Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 2, pp. 520–527, (2010).
- 4) S. Yang, J. Dong, Z. Yao, C. Shen, X. Shi, Y. Tian, S. Lin, and X. Zhang, "One-Pot Synthesis of Graphene-Supported Monodisperse Pd Nanoparticles as Catalyst for Formic Acid Electro-oxidation," *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 1, p. 4501, (2015).
- 5) Maxim N. Tchoul, W. T. Ford, G. Lolli, D. E. Resasco, and M. C. Es, "Effect of Mild Nitric Acid Oxidation on Dispersability, Size, and Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes," vol. 19, no. 8, pp. 5765–5772, (2007).
- 6) T. Fujigaya and N. Nakashima, "Fuel cell electrocatalyst using polybenzimidazole-modified carbon nanotubes as support materials," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 12, pp. 1666–1681, (2013).
- 7) H. Hirai, H. Chawanya, and N. Toshima, "Colloidal palladium protected with poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) for selective hydrogenation of cyclopentadiene," *React. Polym. Ion Exch. Sorbents*, vol. 3, no. 2, pp. 127–141, (1985).
- 8) J. Kastner *et al.*, "Resonance Raman and infrared spectroscopy of carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 221, pp. 53–58, (1994).

- 9) E. Durgun, S. Dag, V. Bagci, O. Gülseren, T. Yildirim, and S. Ciraci, “Systematic study of adsorption of single atoms on a carbon nanotube,” *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 201401 1-4, (2003).
- 10) Y. Inoue *et al.*, “Anisotropic carbon nanotube papers fabricated from multiwalled carbon nanotube webs,” *Carbon*, vol. 49, no. 7, pp. 2437–2443, (2011).
- 11) Y. Nakai, K. Honda, and K. Yanagi, “Giant Seebeck coefficient in semiconducting single-wall carbon nanotube film,” *Appl. Phys. Express*, vol. 7, pp. 025103 1-3, (2014).

第四章

高分子錯体ナノ粒子ハイブリッド 熱電材料の創製

4.1 緒言

第三章では、SGCNT の存在下で金属イオンを還元し、SGCNT 表面上に金属ナノ粒子を相互作用で担持させることで、キャリア移動度を促進し大幅に導電率を向上させることに成功した。しかし、金属ナノ粒子複合 SGCNT は、溶液中での分散性が悪くバッキーペーパーでしか成形できず、印刷法(キャスト)による製膜が難しい。本章では、CNT に複合させるナノ粒子として金属ナノ粒子に替えて、Figure4-1 に示す有機半導体の高分子錯体 poly(nickel 1,1,2,2-ethenetetrathiolate) (PETT)に着目した。また、高分子樹脂との複合膜とすることで、キャストでの製膜を目指した。

導電性高分子錯体である PETT は、1983 年に Poleschner ら¹⁾によって報告され、高い導電性を持つことから盛んに研究されていた。その後、2012 年に Sun らが PETT の熱電特性および、PETT をコールドプレスで成形した熱電モジュールについて報告した²⁾。この PETT は、 $-122 \mu\text{V K}^{-1}$ の n 型で高いゼーベック係数を持ち、 $ZT=0.1\sim 0.2$ と非常に優れた熱電材料であった²⁾。しかしながら、PETT は溶媒に対して不溶であるため、SGCNT との相溶性、キャスト液中での分散が均一でないという課題があった。本章では、PETT の分散化と、熱電特性の高い SGCNT の印刷法での製膜を目的とした、SGCNT/高分子樹脂複合膜の作製を目指した。

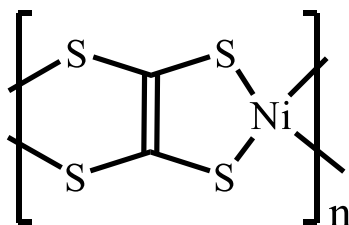


Figure 4-1. 高分子錯体 poly(nickel 1,1,2,2-ethenetetrathiolate) (PETT)

4.2 実験方法

4.2.1 試薬

- ・1, 3, 4, 6-テトラシアペンタレン-2, 5-ジオン (TPD) [東京化成工業(株)]
- ・カリウムメトキシド (KOMe)[和光純薬工業(株)]
- ・塩化ニッケル[和光純薬工業(株)]
- ・ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド (DTAB) [和光純薬工業(株)]
- ・1-メチル-2-ピロリドン (NMP, ペプチド合成用)[和光純薬(株)]
- ・単層カーボンナノチューブ (SGCNT) [日本ゼオン(株)]
- ・ポリ塩化ビニル (PVC) [和光純薬工業 (株)]

4-2.2 PETT および nano-PETT の調製

ナノオーダーで分散した PETT (nano-PETT)の合成は Sun らの手法を参考にし
て行った²⁾。反応スキームを Figure 4-2 に示す。まず、界面活性剤 DTAB 34.23 g
(111 mmol)と、KOMe 7.78 g (111 mmol)をメタノール 950 mL 中で室温・空気下で
攪拌して溶解させ、薄い黄色味のある透明な溶液を得た。これに前駆体となる、
TPD を 5.0 g (24 mmol)を加え、90 °Cのオイルバスで加熱還流を 12 時間行った。
次に、NiCl₂ 3.11 g (24 mmol)とメタノール 50 mL を加えて、さらに 12 時間還流
した。還流終了後、攪拌と加熱を止めて空冷しながら生成物を沈澱させ、吸引ろ
過で生成物を精製した。フィルターは PTFE のメンブレンフィルター
(ADVANTEC, 孔径 0.1 μm)を使用し、水 5 L、メタノール 5 L でよく洗浄した。
また、アルコールの除去のためにジメチルエーテル少量で洗浄し、一晩かけて減
圧乾燥(40°C)して黒色粉末の生成物 nano-PETT を得た。

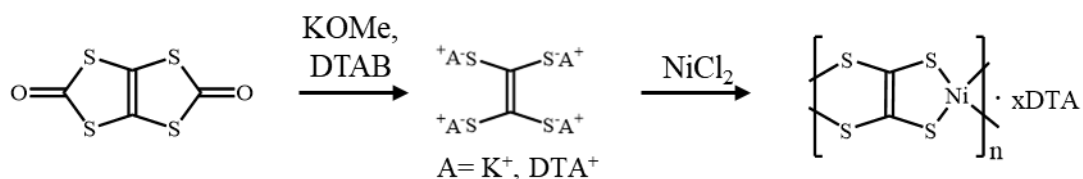


Figure 4-2. nano-PETT の合成スキーム

4.2.3 nano-PETT のキャラクリゼーション

nano-PETT 分散液をカーボン支持銅メッシュ上にキャストし、乾燥したものを、日本電子(株)JEM1230 透過型電子顕微鏡(TEM)により、加速電圧 80 kV、50 万倍で観察し、写真を撮影した。得られた電子顕微鏡写真から、それぞれ 200 個の粒子の粒子径を求め、これらの平均粒子径とした。分解容器に nano-PETT 粉末、硝酸を入れて密閉し、マイクロ波を照射して加熱分解後、超純水で定容して検液とした。ICP-AES により、検液中の元素の定量分析を行った nano-PETT に含まれる有機元素 C, H, N, S および、金属元素 Ni, K の元素分析を (株)ジェイ・サイエンス・ラボマイクロコーダーJM10 型および、エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)ICP-AES 発光分光分析装置 SPS510 で、(株)UBE 科学分析センターに依頼して分析した。

4.2.4 SGCNT/PVC, nano-PETT/SGCNT 二元、nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜の調製

SGCNT/PVC, nano-PETT/SGCNT 二元複合膜は、SGCNT、調製して得た nano-PETT 粉末、および、PVC を NMP 溶媒中に質量比(SGCNT:PVC or nano-PETT=10:90, 20:80, 40:60, 53:47, 60:40, 80:20)で加えた。nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜は、PVC の組成を全質量部の 15 wt% に固定し(nano-

PETT:SGCNT:PVC=77:9:15, 68:17:15, 60:26:15, 51:34:15, 45:40:15, 34:51:15, 17:68:15)の組成で NMP 溶媒中に加えた。この溶液を超音波ホモジナイザーで 10 分間分散処理して、キャスト液を調製した。調製したキャスト液をポリイミド基板上にキャストして、60°Cのホットプレートで 12 時間、110°Cで 30 分加熱して複合膜を得た。nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜は、製膜後メタノール溶媒中に 1 時間含浸させ溶媒処理した。その後、60°Cの真空乾燥機で乾燥させた。

4.2.5 nano-PETT/SGCNT 複合体のキャラクリゼーション

SGCNT 分散液を、スライドガラス上にキャストし、もう一枚のスライドガラスで挟むことで液膜を作り、SGCNT の分散度を評価した。また、組成比の異なる nano-PETT と SGCNT の分散液を光路長 1 cm の石英セル中に入れ、(株)日立ハイテクサイエンス紫外可視近赤外分光光度計 UH4150 を用い、光吸収スペクトルを測定した。複合薄膜試料片をアルミステージにカーボンテープで貼り付け、(株)日立ハイテクノロジーズ S-4800 査型電子顕微鏡(SEM)で加速電圧 25 kV で複合体表面を観察した。

4.3 結果と考察

4.3.1 nano-PETT のキャラクリゼーション

Figure 4-3 に極性有機溶媒である NMP 溶媒中に界面活性剤を含まない PETT および、nano-PETT を超音波バスで分散させた写真を示す。PETT が数分で沈殿する一方で、nano-PETT は、1 時間後も良好な分散性を示し、極性有機溶媒に分散が可能であることを示した。この nano-PETT 分散液の透過型電子顕微鏡写真と粒径分布を Figure 4-4 に示す。nano-PETT は、平均粒径 9.4 nm、標準偏差 3.1

nm であった。類似の報告として、Faulmann らは、PETT にイオン液体を保護剤に用いて、10-20 nm のナノ粒子にしてアセトンに分散可能な PETT 粒子を報告している³⁾。本研究では、界面活性剤 DTAB を用いることで、ナノ粒子化が可能となり、NMP 溶液中における分散性が容易になった⁴⁾。

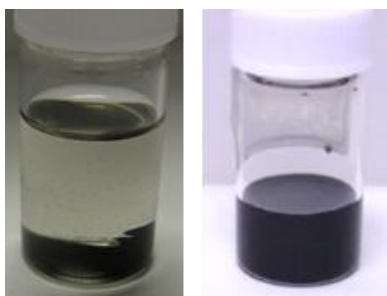


Figure 4-3. PETT と nano-PETT の分散性
左: PETT 右: nano-PETT

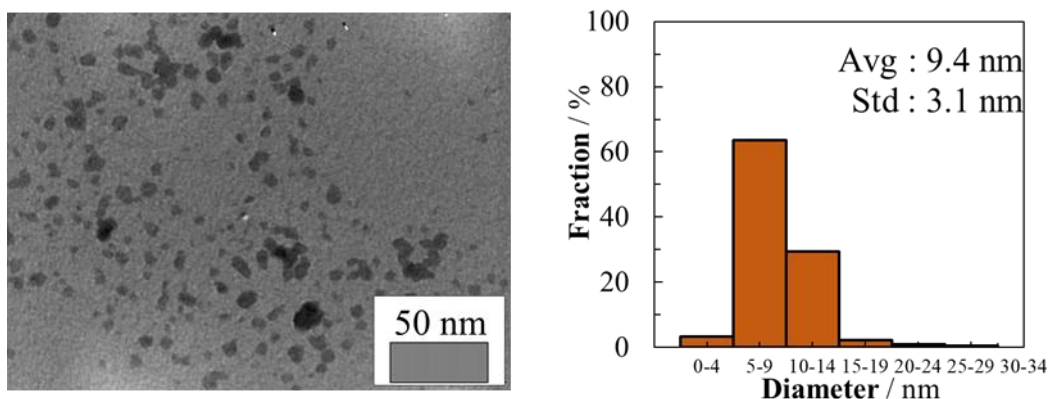


Figure 4-4. nano-PETT の透過型電子顕微鏡観察写真(TEM)と粒径分布

Table 4-1 に nano-PETT の元素分析(質量%)および、その結果を元に算出した物質質量比を示す。PETT 錯体は、理論上 1 ユニットあたり 2 価の負電荷を持ち、Ni とカチオンの物質質量比は 1 : 2 である。調製した nano-PETT は、カチオンに K^+ は含まれず、 DTA^+ として配位している。Ni と DTA の物質質量比は 1 : 0.6 で理論値よりも配位量が少なかった。Tkachov らは⁵⁾、Ni とカチオンの物質質量比が、おおよそ 0.3~0.6 であり、同様の傾向を示すことを報告している。この報告では、

カチオンの配位量が理論値より少ない原因は、合成過程の酸化によって副生成物の Poly(Ni-tetrathiooxalate) が生成しているためと報告されており、本合成系でも Poly(Ni-tetrathiooxalate) が生成していると思われる。

Table 4-1. nano-PETT の元素分析

	Ni	K	S	C	N	H
wt%	16	0	35	34.17	2.09	5.22
mol%	0.27	0.00	1.09	2.85	0.15	5.22

CNT は、一般に溶媒に分散しにくいいため、水溶液では、多量の界面活性剤や CNT の表面修飾等を必要とする。一方、極性有機溶媒のジメチルスルホキシド (DMSO) や、ジメチルホルムアミド (DMF) などは、分散剤がなくとも CNT が比較的分散しやすい溶媒である。その中でも、特に NMP は CNT の分散性の高い溶媒である。この NMP 溶媒中に分散した SGCNT のみと nano-PETT を添加して分散した SGCNT 分散液の写真を Figure 4-5 に示す。いずれも SGCNT が 1 mg/L の濃度で分散しており、nano-PETT は、質量比で nano-PETT : SGCNT = 9 : 1 になるように添加した。超音波ホモジナイザーで分散直後は、写真に示すようにいずれでも SGCNT が分散した。しかし、この溶液を 24 時間静止したまま放置すると、nano-PETT を含まない SGCNT 分散液は、SGCNT が凝集した。一方、nano-PETT を添加した系では、24 時間後も SGCNT の分散状態を維持し、nano-PETT が SGCNT の分散剤として働くことを見出した。

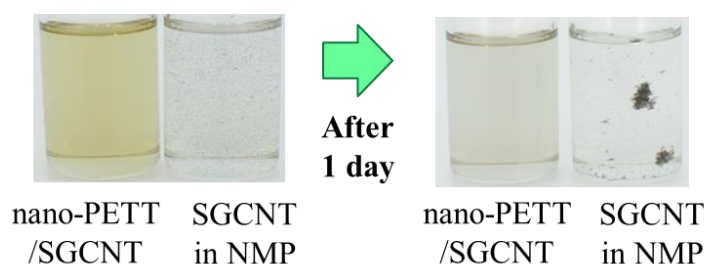


Figure 4-5. nano-PETT/SGCNT および、SGCNT の NMP 分散液の経時変化

4.3.2 nano-PETT の熱電特性

PETT および、nano-PETT 粉末をコールドプレスでブロック状に圧縮成形し、熱電特性を評価した(Table 4-2)。PETT は、負のゼーベック係数で n 型の半導体特性を示す。界面活性剤を含まない PETT のゼーベック係数は、 $-85 \mu\text{V K}^{-1}$ 、導電率が 10 S cm^{-1} 、パワーファクターが $4.18 \mu\text{W m K}^{-2}$ と高い値を示す。一方、nano-PETT は、ゼーベック係数が $-10.3 \mu\text{V K}^{-1}$ 、導電率が 2.1 S cm^{-1} と低い。これは、保護剤の界面活性剤が重合を妨げるため重合度が低いこと、粒子表面を絶縁体の界面活性剤分子 DTAB および、そのカチオン成分 DTA^+ で覆うためである。

Table 4-2. PETT および、nano-PETT ブロックの熱電特性 (at 345 K)

Sample	$S / \mu\text{V K}^{-1}$	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$	$PF / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$
PETT	-85	10	4.18
nano-PETT	-10	2.1	0.02

4.3.3 SGCNT/PVC および、nano-PETT/SGCNT 二元複合膜の熱電特性

SGCNT は、上述した通り、溶液中での分散が難しい。そのため、SGCNT 単独のキャスト膜の膜質は脆く、高分子樹脂との複合が必要である。そこで、SGCNT と汎用性高分子樹脂である PVC との複合を検討した。SGCNT キャスト膜および、SGCNT/PVC、nano-PETT/SGCNT 二元複合キャスト膜の CNT の含有量と 345 K における熱電特性を Figure 4-6 に示す。SGCNT キャスト膜(CNT: 100 wt%)は、ゼーベック係数が $47 \mu\text{V K}^{-1}$ 、導電率が 131 S cm^{-1} であった。この SGCNT に PVC を複合することで、成膜性が向上した。しかし、SGCNT/PVC 複合膜のゼーベック係数は、ブランクの SGCNT とほぼ変わらないが、PVC を含有することで導電率は SGCNT の割合に依存し、 $13 \sim 108 \text{ S cm}^{-1}$ と低下した。一方、導電性高分子錯体ナノ粒子 nano-PETT を用いた nano-PETT/SGCNT 複合膜の導電率は、nano-

PETT:SGCNT=60:40 の時に最大となり、 308 S cm^{-1} であった。これは、同様の組成の SGCNT/PVC 膜や、SGCNT 単体の導電率に比べて遥かに高い値であった。また、nano-PETT の割合が少なくなるに連れて導電率は減少した。

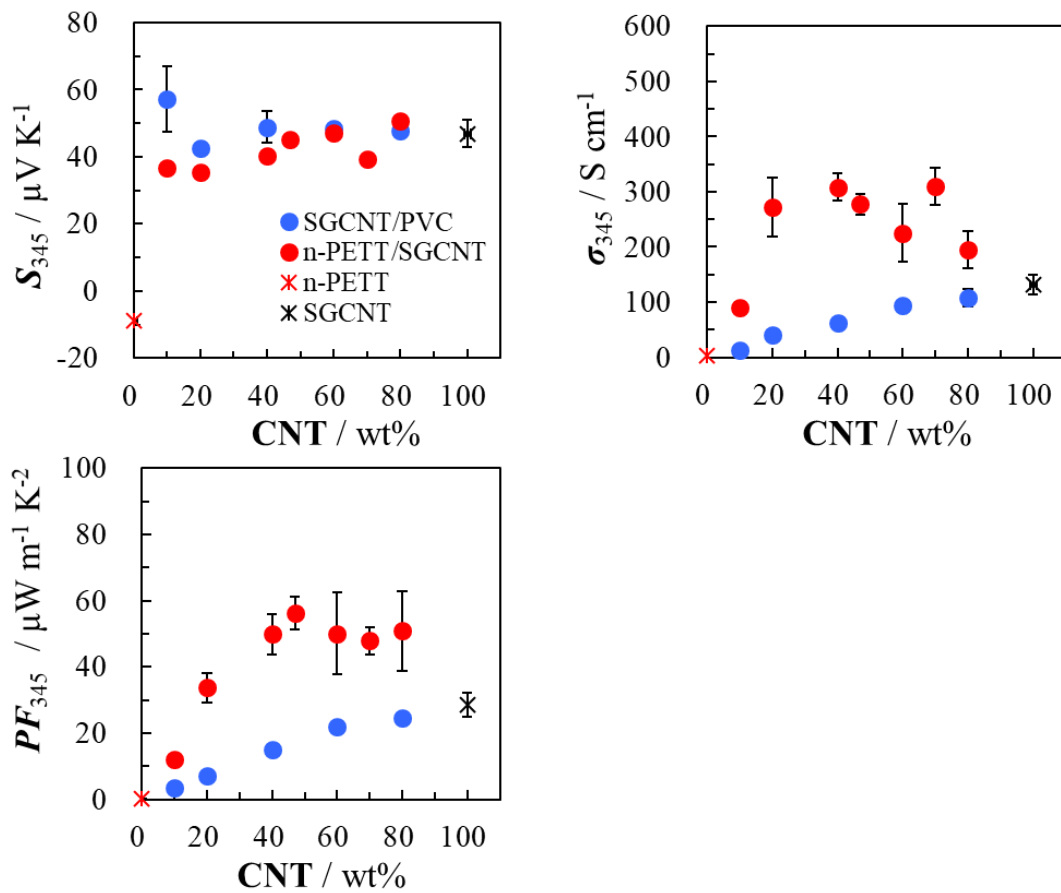


Figure 4-6. SGCNT/PVC, nano-PETT/SGCNT 二元複合膜の 345 K における熱電特性と SGCNT 濃度依存性

nano-PETT の複合化によって、導電率が高くなり、熱電特性が向上したことについて考察するため、SGCNT キャスト膜、SGCNT/PVC および、nano-PETT/SGCNT 二元膜の van der Pauw 法による Hall 測定で導電率 σ 、キャリア濃度 n および、キャリア移動度 μ を測定し、その結果を Table 4-3 に示す。ブランクの SGCNT 単体の導電率、キャリア濃度、キャリア移動度がそれぞれ、 214 S cm^{-1} 、 $1.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.4 \text{ cm}^2 (\text{V s})^{-1}$ であった。質量比で SGCNT と PVC が 40 : 60 の割合で組成される SGCNT/PVC 二元複合膜は、キャリア移動度が $0.4 \text{ cm}^2 (\text{V s})^{-1}$ と低下し、結果的に導電率は 117 S cm^{-1} となった。一方、この SGCNT/PVC 二元複合膜と同じ組成で導電性のある nano-PETT を含有した nano-PETT/SGCNT 二元複合膜は、キャリア濃度が $1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ とブランクの SGCNT と同程度で、キャリア濃度の増加によって、導電率は 420 S cm^{-1} となった。これは、Figure 4-7 の模式図に示す。絶縁体の PVC でなく、導電性の nano-PETT を添加することで、キャリア濃度が増加し、SGCNT 間のキャリア移動も nano-PETT を介すことで容易となり、結果として導電率が高くなったことを示しており、nano-PETT が複合膜中で熱電特性を高める重要な役割を持つことが明らかとなった。類似の報告例として、Grunlan らのグループを中心として、導電性高分子 PEDOT-PSS やポリアニリン(PANI)と CNT の複合熱電材料が報告されているが、いずれも CNT 量に比例して熱電特性が向上するため、CNT 自身の性能に依存し、CNT 以上の性能は得られず、nano-PETT/SGCNT 複合膜の傾向とは異なる⁶⁻⁹⁾。ゼーベック係数は、nano-PETT を含有することで、キャリア濃度の増加によって、 $40 \mu\text{V K}^{-1}$ と低下した。したがって、パワーファクターは、SGCNT 単体が $28.4 \mu\text{W m K}^{-2}$ に対して、nano-PETT/SGCNT 複合膜の最大値は、 $56.4 \mu\text{W m K}^{-2}$ と約 2 倍高くなり、SGCNT の熱電特性を向上させた。

Table 4-3. SGCNT キャスト膜、SGCNT/PVC および、nano-PETT/SGCNT 二元複合膜の導電率 σ , キャリア濃度 n , キャリア移動度 μ

	σ / S cm ⁻¹	n / cm ⁻³	μ / cm ² (V s) ⁻¹
SGCNT	214	1.0×10^{21}	1.4
SGCNT/PVC	117	1.8×10^{21}	0.4
nano-PETT/SGCNT	420	1.7×10^{21}	1.5

SGCNT/PVC = 40/60 in weight ratio

nano-PETT/SGCNT = 60/40 in weight ratio

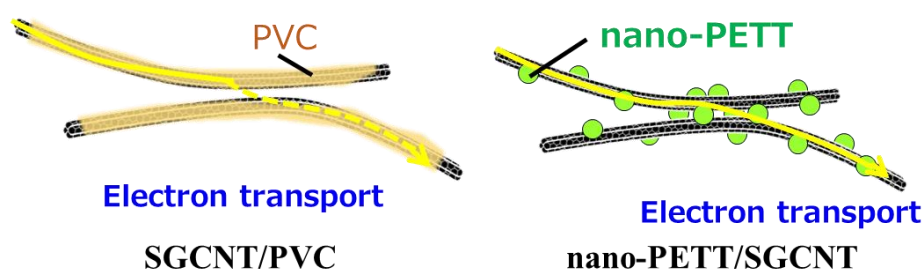


Figure 4-7. SGCNT 複合膜における電子移動の模式図

SGCNT に nano-PETT を複合することで熱電特性の向上が見られた。この nano-PETT と SGCNT の相互作用について検討するために、質量比の異なる nano-PETT/SGCNT 分散液の光吸収スペクトル(UV-vis-NIR)を測定した。その結果を Figure 4-8 に示す。図 a は混合分散液の実測スペクトル、図 b は実測した純粋な nano-PETT および、SGCNT 分散液の吸収スペクトルに基づいて、仕込み比から計算より求めた理論スペクトルである。nano-PETT、CNT は、いずれも紫外から近赤外領域まで広い範囲で吸収を持つ。nano-PETT は、特に紫外領域に吸収を持ち、波長 410 nm に特徴的なピークを持つ。これらのスペクトルから差スペクトルを算出し、nano-PETT の含有量と波長 700 nm における吸光度の関係を図 c に示す。nano-PETT の含有量の増大に連れて吸光度が上昇し、nano-PETT:SGCNT=53:47 のとき最大となり、その後低下した。これは、上述した nano-PETT 含有量と導電率の関係に現れた傾向と類似しており、nano-PETT と SGCNT との間の相互作用の結果によるものと思われる。

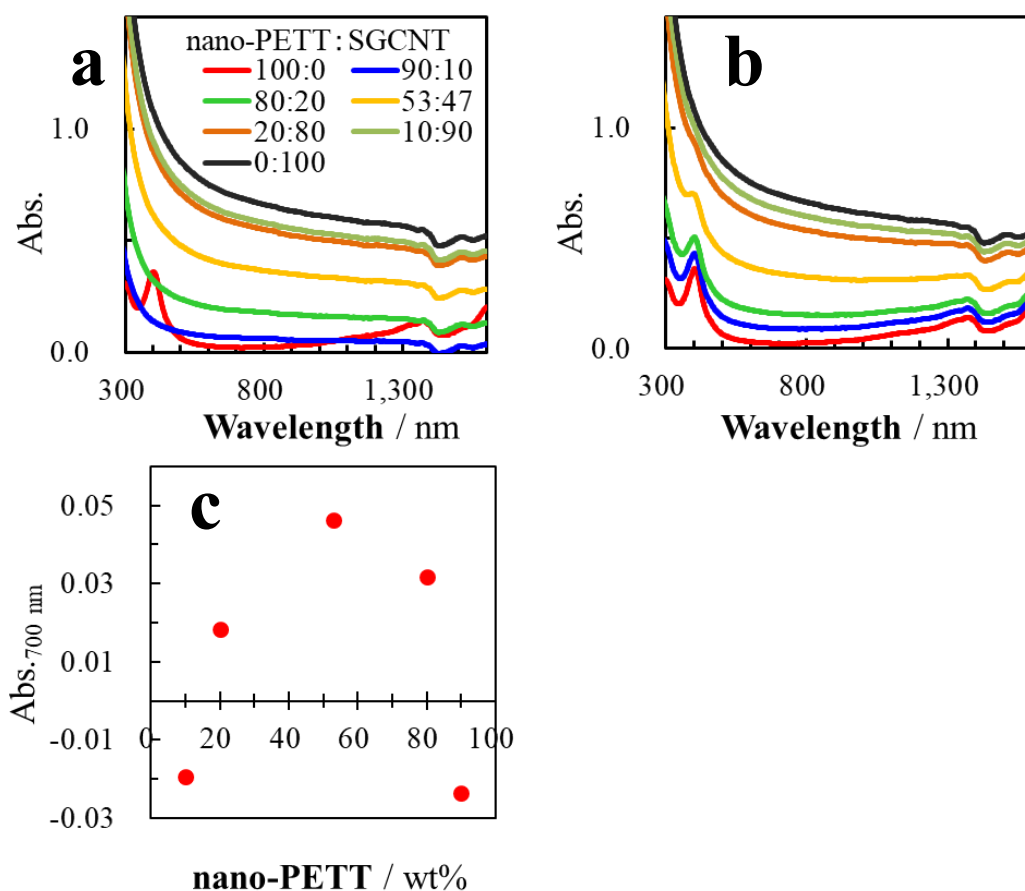


Figure 4-8. nano-PETT/SGCNT 分散液の光吸収スペクトル

a: 実測スペクトル b: 理論スペクトル

c: 差スペクトルから求めた 700 nm の吸光度の差と nano-PETT の添加量の関係

4.3.4 nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜

前節では nano-PETT を SGCNT に複合することで、SGCNT の熱電特性が向上することを示した。更に成膜性を高めるために、PVC との複合を検討した。この結果をもとに本節では nano-PETT/SGCNT に PVC を、複合体の 15 wt% に固定して添加することで、フレキシブル性がある nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜を作製した。nano-PETT に加えて、少量の PVC の添加が SGCNT の分散性を飛躍的に向上させることを見出した。Figure 4-9 に SGCNT 濃度 1.0 mg/mL の

SGCNT、SGCNT/PVC および、nano-PETT/SGCNT/PVC の分散液をスライドガラス上にキャストした液膜の写真を示す。SGCNT のみを分散させた(a)と、PVC を添加した(b)の SGCNT/PVC に比べて、(c)の nano-PETT/SGCNT/PVC は、nano-PETT を含有することで SGCNT の凝集体が小さくなっており、分散性が高くなった。これに SGCNT の分散効果を持つ nano-PETT を添加した(c)は、肉眼で見えるような凝集体が存在せず、良好な分散性を示した。

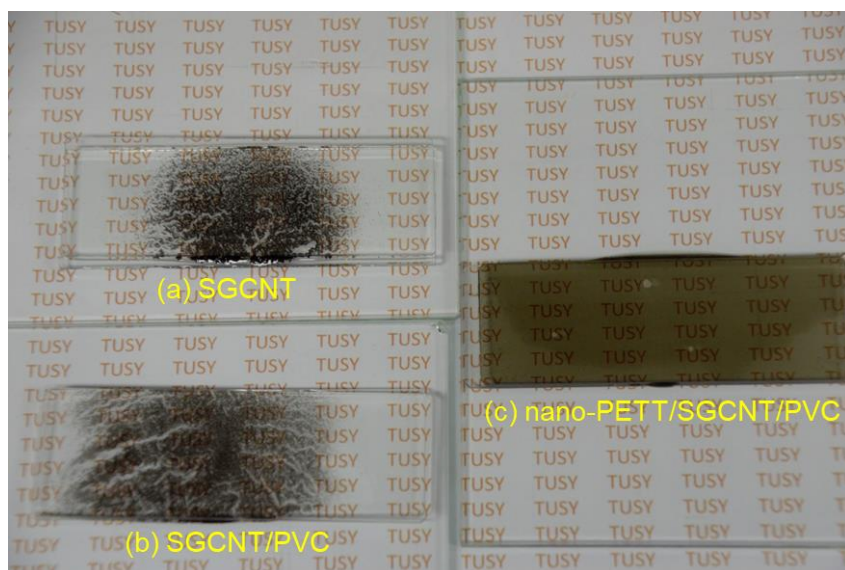


Figure 4-9. SGCNT、SGCNT/PVC (40/60)および、nano-PETT/SGCNT/PVC(45/40/60)分散液の液膜写真

この nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜の SGCNT 含有量と熱電特性の関係を Figure 4-10 に示す。SGCNT の含有量が増大するに連れて導電率が高くなり、nano-PETT : SGCNT : PVC=45 : 40 : 15 の時最大で、 345 S cm^{-1} となった。その後、nano-PETT の割合が減少するに連れて、導電率が低下した。これは、先の nano-PETT/SGCNT で示された傾向と一致し、nano-PETT : SGCNT=9 : 8 の時に強く相互作用と、SGCNT の分散性が高くなったことによって、熱電特性が向上したと考える。この相互作用は、SGCNT と導電性高分子などの $\pi-\pi$ 相互作用

だけでなく、n型の nano-PETT と p 型の SGCNT と電気的な相互作用も強く関与していると思われる¹⁰⁾。

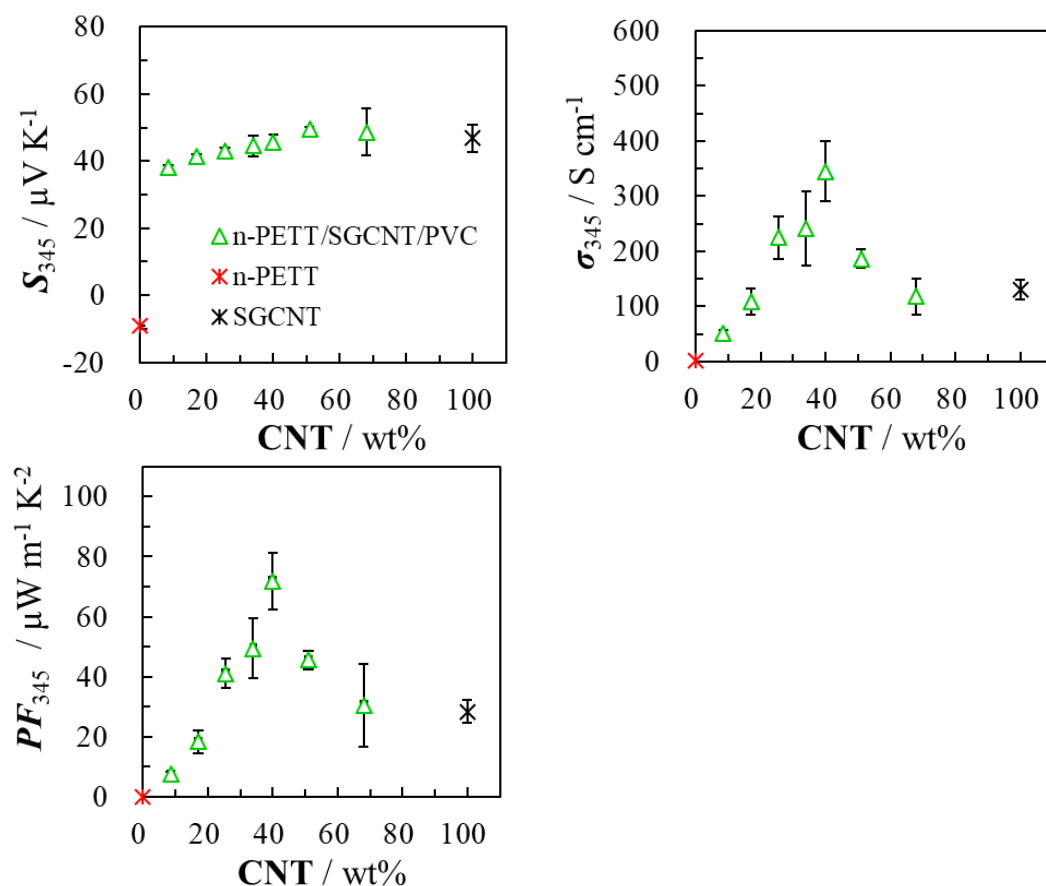


Figure 4-10. nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜の 345 K における熱電特性と SGCNT 濃度依存性

更なる導電率の向上を目的として、nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜の溶媒処理を検討した。製膜後の nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜をメタノール溶媒中に含浸後、乾燥して溶媒処理とした。nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜のメタノール溶媒処理前後の熱電特性を Figure 4-11 に示す。メタノール処理前後で、ゼーベック係数は変わらないが、導電率はそれぞれの膜で平均 1.5 倍向上しており、nano-PETT : SGCNT : PVC=45 : 40 : 15 の時、345 から 458 S cm⁻¹ となった。導電率が高くなることで、パワーファクターは、71.8 から 81.9 μW m⁻¹ K⁻² に向上した。

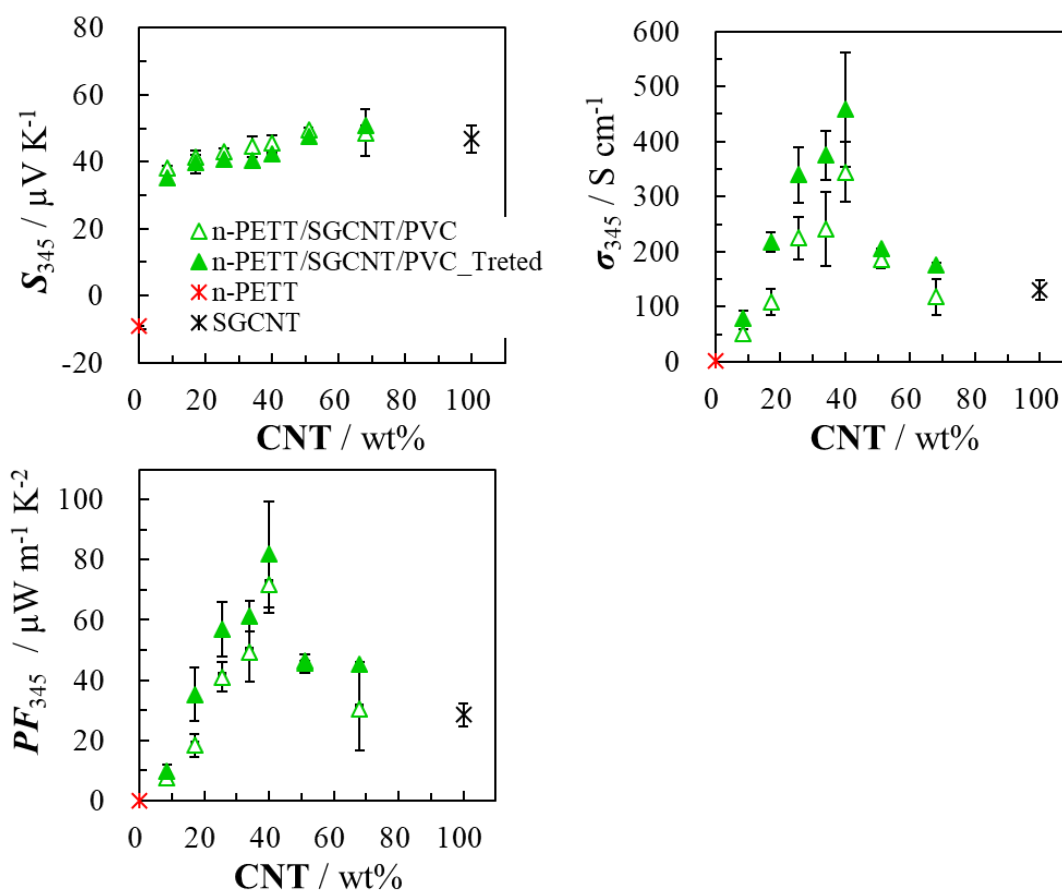


Figure 4-11. MeOH 溶媒処理前後の nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜の 345 K における熱電特性と SGCNT 濃度依存性

この導電率の向上の要因を調べるため、nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜の膜表面の溶媒処理前後を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察を行った。この SEM 観察写真を Figure4-12 に示す。図の a は、SGCNT 単体のバッキーペーパー表面で、SGCNT がバンドルになって存在している。図 b は、図 a の様に SGCNT が見えず、nano-PETT や PVC が表面に存在している様子が確認された。この複合膜をメタノールで処理することで、表面に存在した nano-PETT や PVC が取り除かれ、SGCNT のバンドルが明確に確認することができた。

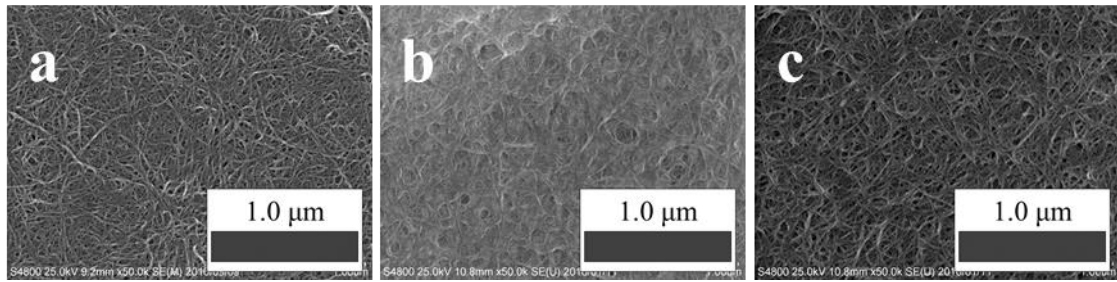


Figure 4-12. SGCNT バッキーペーパー、nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)観察写真

a: SGCNT b: nano-PETT/SGCNT/PVC (処理前) c: nano-PETT/SGCNT/PVC (MeOH 処理後)

溶媒処理前後の膜表面の EDS による元素分析結果を Figure 4-13 に示す。処理前は、nano-PETT 由来の S と Ni、PVC 由来の Cl が多く存在しているのに対し、メタノール処理することで、それぞれ 2~4 分の 1 の量まで減少し、C の割合が増大している。しかし、溶媒処理で nano-PETT は完全に除去されず、SGCNT に強く吸着・配位した一部は残存している。導電性高分子 PEDOT-PSS も溶媒処理で熱電特性が向上することが知られている。例えば、トテトラキスジメチルアミノエチレン (TDAE)、NaOH、NH₄OH、エタノールアミン、アンモニア溶液、ヒドラジンなどの還元剤を用いることで、PEDOT-PSS を化学的に脱ドーブし、キャリア濃度を低下させることで、導電率の低下を伴うゼーベック係数の向上に成功した報告などがある¹¹⁻¹²⁾。また、PEDOT-PSS にエチレングリコールやジメチルスルホキシドを処理することで、PEDOT-PSS のモルフォロジーを変え、キャリア移動度を増加させることで、ゼーベック係数の低下を伴わない導電率の大幅な向上の例もある¹³⁻¹⁴⁾。本研究では、後者の例に近く、溶媒処理によって、膜表面に存在する余剰の低導電性の nano-PETT と PVC を除去し、一部の nano-PETT によってキャリア移動度が促進され、ゼーベック係数を低下させることなく導電率の向上に成功したと考える¹⁵⁻¹⁶⁾。

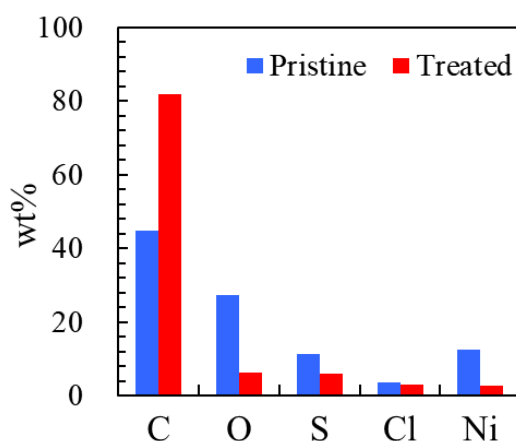


Figure 4-13. MeOH 溶媒処理前後の nano-PETT/SGCNT/PVC 複合膜表面の元素分析(EDS)

nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜は、製膜時のキャストする量を制御することで、膜厚の制御が可能である。この膜厚と熱電特性の関係を調べるため、膜厚 0.8~39 μm の nano-PETT/SGCNT/PVC 三元膜を作製し、メタノール処理後の 345 K における熱電特性を測定した。結果を Figure 4-14 に示す。ゼーベック係数は、膜厚に関わらず、おおよそ 40~44 $\mu\text{V K}^{-1}$ 程度の値を示した。一方で、導電率は、膜厚が 8.7~38.5 μm の間で 200~280 S cm^{-1} で、5 μm 以下になると 390 S cm^{-1} 以上と急激に高くなり、0.8 μm の時、1190 S cm^{-1} で最大になった。同様に、Anno らが PEDOT-PSS の室温付近の熱電特性の膜厚依存性を報告しており、膜厚によるゼーベック係数の変化はなく、PEDOT-PSS の膜厚が 10 μm 以上のとき、500~600 S cm^{-1} 、3 μm 以下になると 1200 S cm^{-1} 以上の値を報告している¹⁷⁾。これらは、薄膜になることで面内方向に分子や、SGCNT の配列に規則性が生まれるため、キャリア移動が促進され導電率が高くなると考えられている。また、Yan ら、Ichikawa らは、導電性高分子の延伸によって、分子の配列を制御しキャリア移動を増加させている¹⁸⁻¹⁹⁾。導電性高分子のキャリア移動度の増加は、ゼーベック係数を低下させることなく、導電率を向上できるため、有機熱電材料の性能向上に

非常に有効的であり、本研究では、簡便な手法である製膜時のキャスト量を少なくすることで熱電特性の向上に成功した。

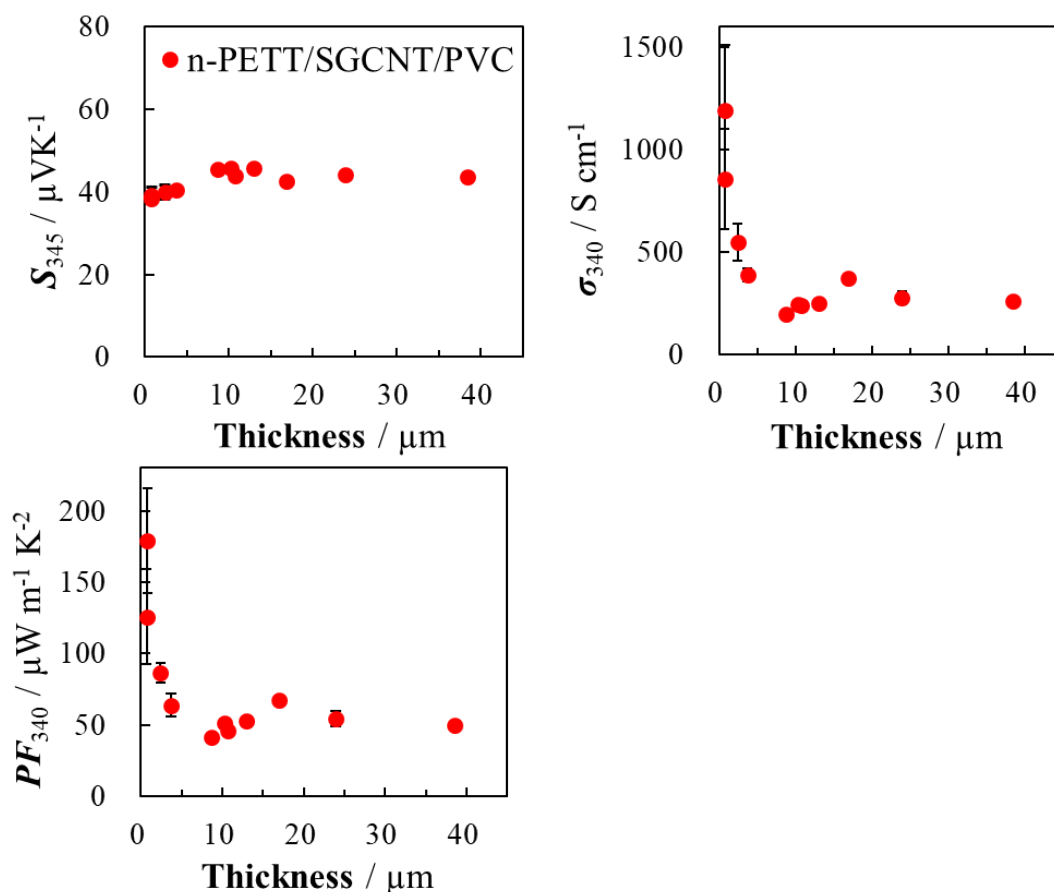


Figure 4-14. nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜の 345 K における熱電特性と膜厚依存性

最後に無次元熱電変換性能指数 ZT を算出するために、膜の面直方向の熱拡散率 α 、比熱 C_p 、密度 ρ を求め、熱伝導率 κ を求めた。その結果を Table 4-4 にまとめた。nano-PETT は、低温プレスで成形したブロック、SGCNT はバッキーペーパー、PVC と SGCNT/PVC および、nano-PETT/SGCNT/PVC 複合膜は、膜厚 10 μm 以上の厚膜を用いて測定した。一般に CNT は、長軸方向つまり面内方向に非常に高い熱伝導率を持つが、測定した面直方向の熱伝導率は $0.18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と他の有機材料 nano-PETT や PVC の 0.17 、 $0.12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とほぼ同程度の値であった。SGCNT バンドル内は非常に高い熱伝導率を持つが、バッキーペーパーは

空隙を多く持つため低密度で、これに起因して熱伝導率が低いと考えられる。SGCNT/PVC (質量比 40 : 60)は、SGCNT の空隙を PVC が充填しているため密度が 1.23 g cm^{-3} とバッキーペーパーよりも高い。一方で、SGCNT 表面を低熱伝導率の PVC が覆うため、熱拡散率が低い。同様に、溶媒処理前の nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜も、SGCNT に比べて密度が 1.51 g cm^{-3} と高く、nano-PETT と PVC の被覆で熱拡散率を低下させている。メタノール処理することで、上述したように、空隙に存在する余剰の nano-PETT、PVC を除去することで低密度化し、熱伝導率を 0.16 から $0.13 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ に低下させた。

Table 4-4. nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜の熱伝導率 κ

(weight ratio)	α^{-1} $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	C_p $\text{J}^*(\text{g K})^{-1}$	ρ $\text{g}^*(\text{cm})^{-3}$	κ $\text{W}^*(\text{m K})^{-1}$
SGCNT	0.30	0.78	0.75	0.18
nano-PETT	0.13	1.06	1.26	0.17
PVC	0.08	1.09	1.32	0.12
SGCNT/PVC (40/60)	0.15	1.03	1.23	0.19
nano-PETT/SGCNT/PVC (45/40/15)_Pristine	0.11	0.99	1.51	0.16
nano-PETT/SGCNT/PVC (45/40/15)_Treated	0.10	0.95	1.32	0.13

以上のことから、nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜は、Figure 4-15 の様に、SGCNT 間に低熱伝導性かつ導電性の nano-PETT を介した伝導パスを形成することで、高い導電率と熱伝導率を獲得できたと考える。したがって、Table 4-5 に無次元熱電変換性能指数 ZT を示す。SGCNT 単体は $ZT=0.05$ に対して、nano-PETT/SGCNT/PVC は 0.48 と約 10 倍の性能向上に成功した。これは、従来の有機熱電材料である PEDOT-PSS を用いない新しい材料で最も高い ZT である。

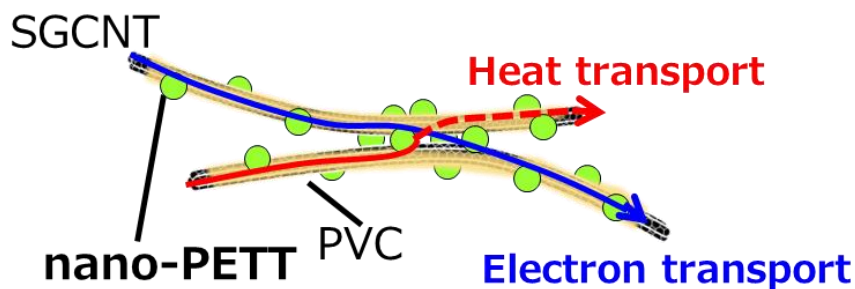


Figure 4-15. nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜の伝導パスの模式図

Table 4-5. nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜の無次元熱電変換性能指数 ZT

(weight ratio)	S_{345} / $\mu\text{V K}^{-1}$	σ_{345} / S cm^{-1}	PF_{345} / $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$	κ $\text{W}^*(\text{m K})^{-1}$	ZT_{345} —
SGCNT	47	131	28.4	0.18	0.05
nano-PETT	-10	2.1	0.02	0.17	4.06×10^{-5}
SGCNT/PVC (40/60)	49	63	14.9	0.19	0.03
nano-PETT/SGCNT/PVC (45/40/15)_Treated*	39	1190	179	(0.13)	0.48

*膜厚 0.8 μm の超薄膜のゼーベック係数、導電率、パワーファクターより算出

4.4 まとめ

n 型の熱電特性を持つ高分子錯体 PETT の合成過程に界面活性剤 DTAB を作用させることで、粒径 9.4 nm の nano-PETT を合成した。従来の PETT は溶媒に対して、不溶であったが、DTA⁺を対イオンに持つ nano-PETT にすることで極性有機溶媒への分散を可能にした。また、SGCNT は溶媒中での分散が難しいが、負の電荷を持つ nano-PETT は、SGCNT と電気的に相互作用することで、SGCNT の分散剤として働くことを見出した。本研究では、SGCNT 複合体の印刷法での製膜を目指して、成膜性の優れる PVC と複合することで印刷法での製膜を可能にした。しかしながら、絶縁体の PVC を複合した SGCNT/PVC 二元複合膜の導

電率は、SGCNT 単体の 131 S cm^{-1} から 108 S cm^{-1} となった。この二元複合体に、nano-PETT を加えた nano-PETT/SGCNT/PVC 三元系にすることで、nano-PETT が SGCNT の分散剤として働き、非常に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 を介した伝導パスの形成によって、導電率向上のみならず、熱伝導度を低下させるため、熱電材料の理想的なモデルとなった。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、0.48 と約 10 倍以上の性能向上に成功した。しかし、本研究では、薄膜の試料であるため、面直方向の熱伝導率しか測定できず、熱伝導率の異方性を考慮していない。最近では、Ishida らが、PEDOT-PSS 膜の導電率と熱伝導率の異方性を報告しており、いずれも面内方向に高い値を示し、その差は導電率が 23 倍、熱伝導率は 6 倍違うと報告している²⁰⁾。今後は、面内方向の熱伝導率の測定を検討し、真の ZT 値を算出する必要がある。

4.5 参考文献

- 1) H. Poleschner, W. John, Dipl.-Chem. F. Hoppe, E. Fanghänel, S. Roth, "Tetrathiafulvalene. XIX. Synthese und Eigenschaften elektronenleitender Poly-Dithiolenkomplexe mit Ethylentetrathiolat und Tetrathiafulvalentetrathiolat als Brückenliganden" *J. Prakt. Chem.*, Vol. 325, pp.957-975, (1983).
- 2) Y. Sun, P. Sheng, C. Di, F. Jiao, W. Xu, D. Qiu, and D. Zhu, "Organic thermoelectric materials and devices based on p- and n-type poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s," *Adv. Mater.*, vol. 24, pp. 932–937, (2012).

- 3) C. Faulmann, J. Chahine, K. Jacob, Y. Coppel, L. Valade, and D. De Caro, "Nickel ethylene tetrathiolate polymers as nanoparticles: A new synthesis for future applications?," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 4, pp. 1–18, (2013).
- 4) K. Oshima, Y. Shiraishi, and N. Toshima, "Novel Nano-dispersed Polymer Complex, Poly(nickel 1,1,2,2-ethenetetrathiolate): Preparation and Hybridization for n-Type of Organic Thermoelectric Materials," *Chem. Lett.*, vol. 44, no. 9, pp. 1185–1187, (2015).
- 5) R. Tkachov, L. Stepien, A. Roch, H. Komber, F. Hennersdorf, J. J. Weigand, I. Bauer, A. Kiriya, and C. Leyens, "Facile synthesis of potassium tetrathiooxalate e The ' true ' monomer for the preparation of electron-conductive poly(nickel- ethylenetetra- thiolate)," *Tetrahedron*, vol. 73, no. 16, pp. 2250–2254, (2017).
- 6) G. P. Moriarty, S. De, P. J. King, U. Khan, M. Via, J. a. King, J. N. Coleman, and J. C. Grunlan, "Thermoelectric behavior of organic thin film nanocomposites," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 51, pp. 119–123, (2013).
- 7) C. Yu, K. Choi, L. Yin, and J. C. Grunlan, "Light-weight flexible carbon nanotube based organic composites with large thermoelectric power factors," *ACS Nano*, vol. 5, no. 10, pp. 7885–7892, (2011).
- 8) D. Kim, Y. Kim, K. Choi, J. Grunlan, and C. Yu, "Improved Thermoelectric Behavior of Nanotube-Filled Polymer Composites with Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Poly(styrenesulfonate)," *ACS Nano*, vol. 4, no. 1, pp. 513–523, (2010).
- 9) L. Wang, Q. Yao, J. Xiao, K. Zeng, S. Qu, W. Shi, Q. Wang, and L. Chen, "Engineered Molecular Chain Ordering in Single-Walled Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films for High-Performance Organic Thermoelectric Materials," *Chem. - An Asian J.*, vol. 11, no. 12, pp. 1804–1810, (2016).
- 10) K. Oshima, H. Asano, Y. Shiraishi, and N. Toshima, "Dispersion of carbon nanotubes

- by poly(Ni-ethenetetrathiolate) for organic thermoelectric hybrid materials,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 2, pp. 5–10, (2016).
- 11) O. Bubnova, Z.U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, and X. Crispin, “Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)” *Nat. Mater.* Vol. 10, No. 6, 429-33. (2011).
 - 12) F. Kong, C. Liu, H. Song, J. Xu, Y. Huang, H. Zhu, and J. Wang, “Effect of solution pH value on thermoelectric performance of free-standing PEDOT:PSS films”, *Synth. Met.* Vol. 185–186, 31-37, (2013).
 - 13) J. Luo *et al.*, “Chemical post-treatment and thermoelectric properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 5, p. 054908 1-5, (2014).
 - 14) S. H. Lee, H. Park, W. Son, H. H. Choi, and J. H. Kim, “Novel solution-processable, dedoped semiconductors for application in thermoelectric devices,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 33, pp. 13380–13387, (2014).
 - 15) N. Toshima, K. Oshima, H. Anno, T. Nishinaka, and Y. shiraishi, “Novel Hybrid Organic Thermoelectric Materials : Three-Component Hybrid Films Consisting of a Nanoparticle Polymer Complex , Carbon Nanotubes , and Vinyl Polymer,” pp. 1–6, (2015).
 - 16) K. Oshima, J. Inoue, S. Sadakata, Y. Shiraishi, and N. Toshima, “Hybrid-Type Organic Thermoelectric Materials Containing Nanoparticles as a Carrier Transport Promoter,” *J. Electron. Mater.*, vol. 46, no. 5, pp. 3207–3214, (2017).
 - 17) H. Anno, T. Nishinaka, M. Hokazono, N. Oshima, and N. Toshima, “Thermoelectric Power-Generation Characteristics of PEDOT:PSS Thin-Film Devices with Different

- Thicknesses on Polyimide Substrates,” *J. Electron. Mater.*, vol. 44, no. 6, pp. 2–7, (2015).
- 18) H. Yan, T. Ohta, N. Toshima, “Stretched Polyaniline Films Doped by (\pm)-10-Camphorsulfonic Acid: Anisotropy and Improvement of Thermoelectric Properties” *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 286, pp. 139-142, (2001).
- 19) S. Ichikawa and N. Toshima, “Improvement of thermoelectric properties of composite films of PEDOT-PSS with xylitol by means of stretching and solvent treatment,” *Polym. J.*, vol. 47, no. 7, pp. 522–526, (2015).
- 20) Q. Wei, M. Mukaida, K. Kiriwara, and T. Ishida, “Experimental studies on the anisotropic thermoelectric properties of conducting polymer films,” *ACS Macro Lett.*, vol. 3, no. 9, pp. 948–952, (2014).

第五章

n 型ハイブリッド熱電材料の創製

5.1 緒言

第二～四章では、ゼーベック係数が正の値を示す p 型半導体の有機熱電材料について述べた。実用されている無機熱電材料を用いた熱電変換デバイスは、Figure 5-1 に示すような p 型半導体と n 型半導体を組み合わせた π 型構造であるのに対し、これまでの有機熱電材料を用いた熱電変換デバイスは、p 型半導体のみから成るユニレグ型である。単一の半導体素子から成るユニレグ型では、半導体素子間の電極配線が長くなり、素子の集積化ができないという問題があり、p 型と n 型の両方の半導体を用いた π 型構造が理想的である。

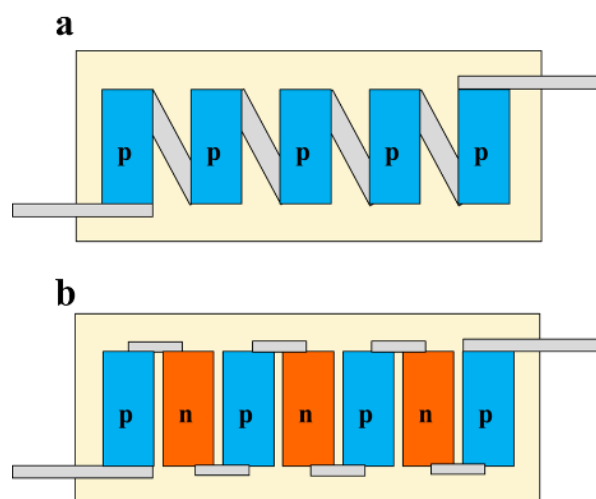


Figure 5-1. 有機熱電変換デバイスのモデル図

(a) p 型のみから成るユニレグ型 (b) p 型と、n 型併用の π 型

p 型の有機半導体は、導電性高分子などがある一方で、n 型の半導体特性を持つ有機熱電材料の例は少ない。n 型の有機熱電材料として、ベンゾイミダゾール誘導体^{1,2)}、高分子錯体 PETT³⁾、トリフェニルホスフィン⁴⁾や、クラウンエーテル⁵⁾そして、還元剤⁶⁾でドーピングされた CNT、コバルトセンを内包した CNT⁷⁾などが報告されているが、加工性、熱電特性が低く、大気中で酸化されやすく実用的な安定性に欠ける。したがって、有機熱電材料を用いた π 型の発電デバイス

の開発には、大気下で安定かつ、印刷法で製膜可能な n 型の熱電材料が求められている。

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を n 型のドーパントとして検討し、n 型の SGCNT を調製した。また、空気に酸化されやすい n 型の SGCNT の安定化剤、フィラーとなる種々の高分子樹脂の複合を検討し、熱電特性の安定性を評価した。工場や発電所などから出る 150°C 以上の排熱は、ヒートポンプや蒸気発電等に利用可能であるが、身の回りに溢れている 100°C 以下の低温排熱の総量は膨大である。このような低品位な温排熱の有効利用はまだ確立されていないため、熱エネルギーから電気エネルギーに直接変換可能な熱電変換技術が注目されている。しかし、無機熱電材料は、低温で有効な材料に乏しいという問題があるため、有機熱電変換デバイスは、このような低温排熱を電力として回収することを目的とする。熱電特性の安定性評価は、熱電変換デバイスの実用環境を想定とした、大気下、80°C 加熱条件下で行った。これまでの章で述べた、CNT/高分子複合による製膜技術を活かして、n 型の熱電特性を持ち、加熱雰囲気下でも安定な n 型 SGCNT/高分子複合膜の開発を目指した。

5.2 実験方法

5.2.1 試薬

- *N*-methylpyrrolidone (NMP) (NMP, ペプチド合成用)[和光純薬(株)]
- 単層カーボンナノチューブ SGCNT [日本ゼオン(株)]
- poly(vinyl chloride) (PVC) [和光純薬工業(株)]
- poly(vinylidene dichloride) (PVDC) [シグマアルドリッチ ジャパン(同)]
- poly(vinylidene difluoride) (PVDF) [シグマアルドリッチ ジャパン(同)]
- poly(styrene) (PS) [シグマアルドリッチ ジャパン(同)]
- poly(vinyl acetate) (PVAc) [シグマアルドリッチ ジャパン(同)]
- acetylcellulose (CA) [和光純薬工業(株)]
- hydrazine hydrate (HH) [シグマアルドリッチ ジャパン(同)]
- phenylhydrazine (MPH) [シグマアルドリッチ ジャパン(同)]
- 1,2-diphenylhydrazine (DPH) [ナカライテスク(株)]

5.2.2 SGCNT/ヒドラジン誘導体/高分子複合膜の調製

SGCNT および、Figure 5-2 に示す種々の高分子(PVC, PVDC, PVDF, PS, PVAc, CA)を質量比で 1.0 : 1.5 の割合で NMP 溶媒中に加えた。さらに、この溶液にヒドラジン誘導体(HH, MPH, DPH)それぞれを SGCNT 1 mg に対して、0.01~7.40 mmol の割合で添加した。超音波ホモジナイザーで 10 分間分散処理して、キャスト液を調製した。調製したキャスト液を石英基板上にキャストして、60°Cのホットプレートで 12 時間、110°Cで 30 分加熱して複合膜を得た。熱電特性の安定性は、室温下もしくは 80°C大気下の乾燥機内に保管し、数日おきに ZEM-3 で熱電特性を評価した。

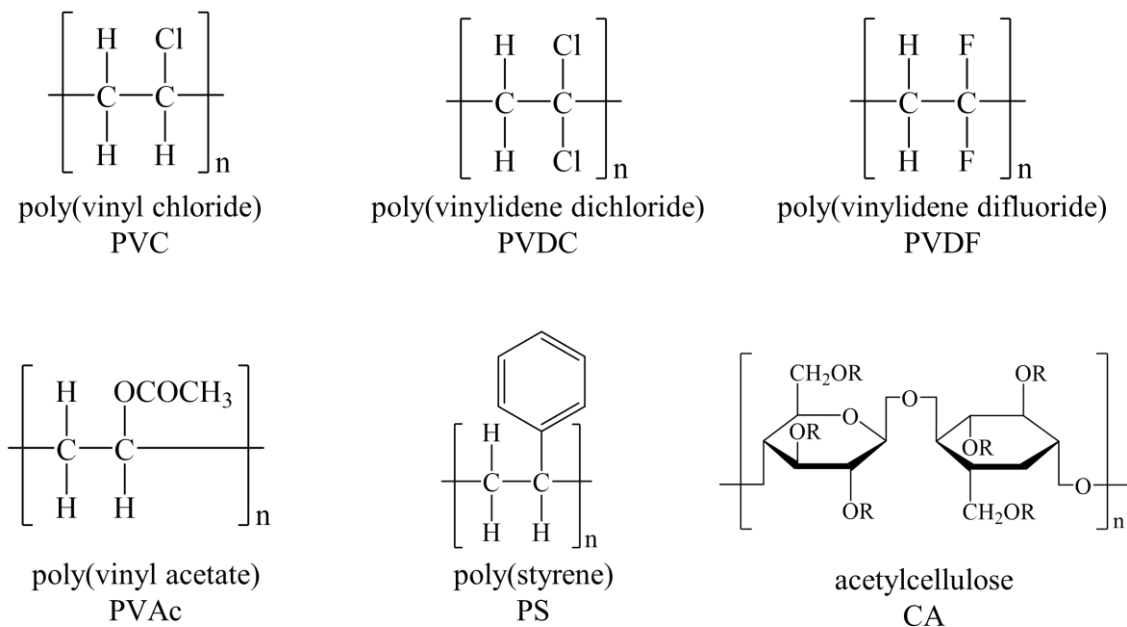


Figure 5-2. 複合高分子(PVC, PVDC, PVDF, PVAc, PS, CA)

5.2.3 SGCNT/ヒドラジン誘導体/高分子複合膜のキャラクタリゼーション

複合薄膜試料片をアルミステージにカーボンテープで貼り付け、(株)日立ハイテクノロジーズ S-4800 走査型電子顕微鏡(SEM)で加速電圧 25 kV で複合体表面を観察した。石英基板上の薄膜そのままを測定試料とした。この試料の膜厚を(株)ミットヨ接触式マイクロメーター8 地点測定し、平均膜厚を算出した。熱電特性のゼーベック係数 S 、抵抗率はそれぞれ、定常直流法、直流四端子法でアドバンス理工 (株) ZEM-3 および、ZEM-3HR を用いた。ヘリウムガス置換された減圧下、330~390 K の温度範囲で測定し、導電率 σ とパワーファクター PF ($PF = S^2\sigma$) を算出した。複合膜表面の元素組成および化学結合状態を調べるために、アルバック・ファイ製 PHI5000 走査型 X 線光電子分光装置で X 線光電子分光分析(XPS)を行った。

5.3 結果と考察

5.3.1 ヒドラジン-水和物(HH)ドーピング SGCNT キャスト膜の熱電特性

調製したヒドラジンドーピング SGCNT(SGCNT/HH)および、ブランクの SGCNT キャスト膜を調製した。HH は、1 mg の SGCNT に対して、7.4 mmol 添加し、n 型ドーピングをした。これまで、n 型の有機熱電材料の安定性評価は、室温環境下で行われることが多かった。本研究では、調製した n 型複合膜を実際の使用環境に近く、低温排熱源での使用を想定として、大気下、加熱条件下で熱電特性の安定性評価をした。

これらのキャスト膜の 345 K における熱電特性を Figure 5-3 に示す。横軸は、80°Cの乾燥機内で保存した日数を示す。調製直後の SGCNT/HH 膜のゼーベック係数は、 $-43.6 \mu\text{V K}^{-1}$ で、負の n 型の特性を示した。Nakashima らが報告している n 型熱電材料のコバルトセン内包 CNT の 320K におけるゼーベック係数は、 $-41.8 \mu\text{V K}^{-1}$ とほぼ同値であった⁷⁾。しかし、ゼーベック係数は、時間の経過とともに負から正の値となり、p 型の特性になった。乾燥機内で 3 日保存した SGCNT/HH 膜は、 $15.3 \mu\text{V K}^{-1}$ と p 型の正の値となり、その後も増大し 15 日後では、 $50.1 \mu\text{V K}^{-1}$ となり、ブランクとほぼ同じ値であった。SGCNT は酸化して安定化しているため、p 型の半導体である。n 型 CNT 調製の報告で Yu らは、還元剤である水素化ホウ素ナトリウム水溶液中に CNT バッキーペーパーを含浸する方法で n 型ドーピングを報告⁶⁾しており、還元によって n 型化している。本研究では、SGCNT 粉末と強力な還元剤であるヒドラジン-水和物を NMP 溶媒中で混合させることで、ワンポットで簡便に n 型ドーピングした。しかしながら、この SGCNT/HH は、大気、加熱条件下では酸化し、それによって n 型の特性が失活する問題があった。これは大気中の酸素や水分によって引き起こされたと考

える。このため、酸化防止剤となる安定化剤が必要となった。

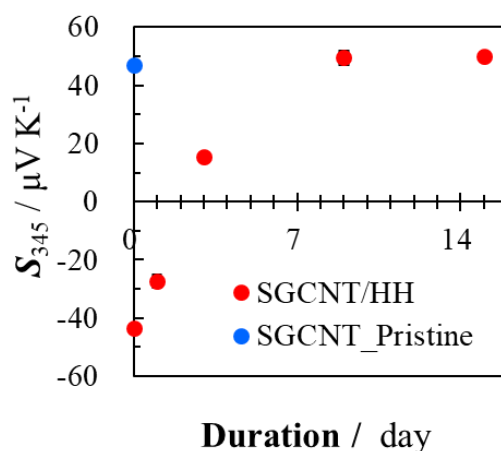


Figure 5-3. 80°C加熱条件下における SGCNT/HH キャスト膜のゼーベック係数(345 K)の経時変化

5.3.2 SGCNT/HH/Polymer 複合膜

先の HH ドーピングした n 型 SGCNT の安定化剤として種々の高分子樹脂(PVC, PVDC, PVDF, PVAc, PS, CA)を検討し、これらを用いた SGCNT/HH/Polymer 複合体のキャスト膜を調製した。高分子樹脂と SGCNT の組成は、質量比で SGCNT:Polymer=1.0 : 1.5 とし、HH の添加量は先と同様である。SGCNT と、種々の高分子を用いた SGCNT/Polymer および、SGCNT/HH/Polymer 複合体のキャスト膜表面の走査型電子顕微鏡観察写真を Figure 5-4 に示す。SGCNT のバンドルが完全に乖離した単独のチューブ径は、約 3~8 nm である。図 a は、SGCNT の単体で、CNT のバンドルが 40 nm 以上と太く、チューブが 10 本以上束になって点在している。また、太いバンドルほど、秩序を保ち、一方向に流れるように存在している。図 b は SGCNT/HH で、図 a に比べて太いバンドルは見られず、ランダムなメッシュ状に存在している。また、平均チューブ径が約 7 nm とほぼ単離しており、HH を作用させることで SGCNT 表面が化学修飾され分散性が高くなった。図 c~h の SGCNT/HH/Polymer 複合膜では、いずれの複合膜において

も、図 a のような秩序的な CNT の太いバンドルは見られなかった。また、CNT の平均チューブ径は、約 12 nm 程度でバンドルが完全に乖離していた。CNT バンドルが乖離しているにもかかわらず、チューブ径は図 b に比べて太かった。これは、CNT 表面が高分子樹脂に覆われていることを示唆している。

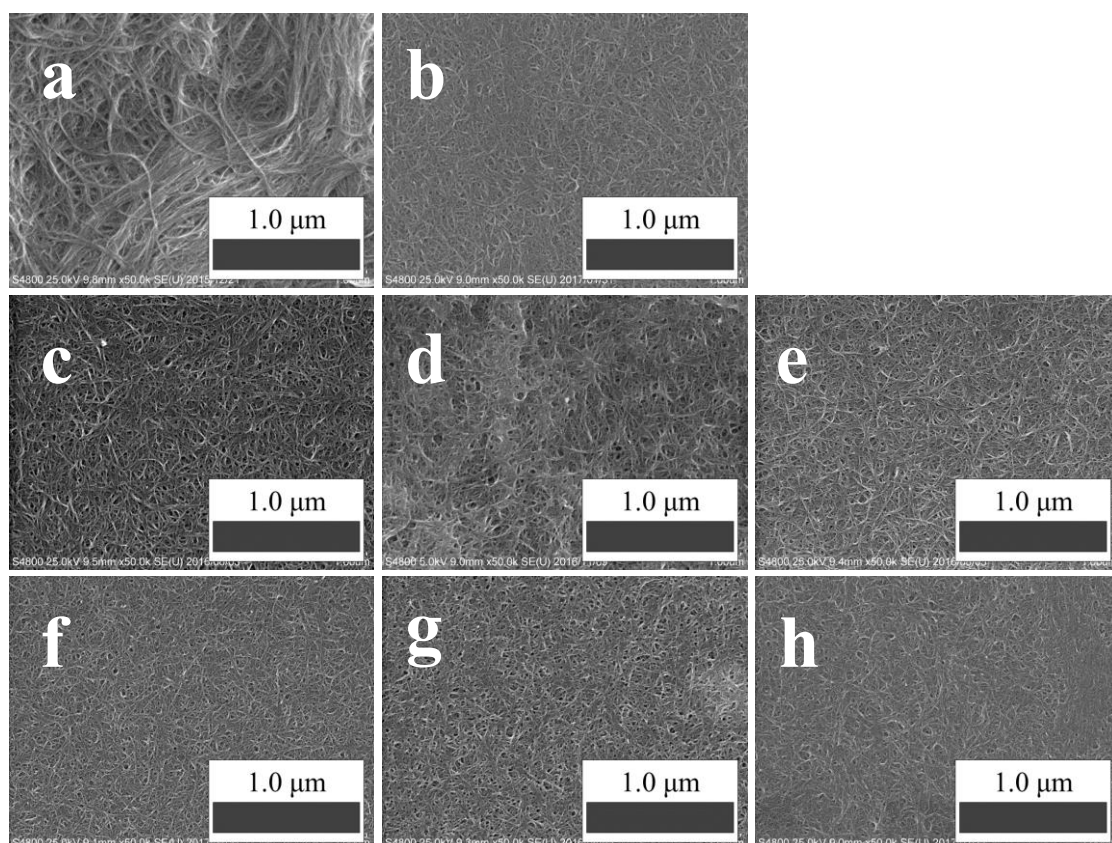


Figure 5-4. SGCNT, SGCNT/HH および、SGCNT/HH/Polymer 複合体のキャスト膜表面の走査型電子顕微鏡観察写真

(a) SGCNT (b) SGCNT/HH (c) SGCNT/HH/PVC (d) SGCNT/HH/PVDC
 (e) SGCNT/HH/PVDF (f) SGCNT/HH/PVAc (g) SGCNT/HH/PS (h) SGCNT/HH/CA

種々の高分子を用いた、SGCNT/Polymer および、SGCNT/HH/Polymer 複合体のキャスト膜作製直後の 345 K における熱電特性を Figure 5-5 に示す。ブランクは、高分子を含まない SGCNT 単体のキャスト膜である。SGCNT/Polymer 複合体は、いずれの高分子を含有してもゼーベック係数は、約 $50 \mu\text{V K}^{-1}$ を示し、ブラ

ソクの SGCNT 単体とほぼ同程度であった。HH を CNT 1mg に対して 7.4 mmol ドーピングすることで、いずれも n 型の負のゼーベック係数で、 $-40 \sim -50 \mu\text{V K}^{-1}$ を示した。

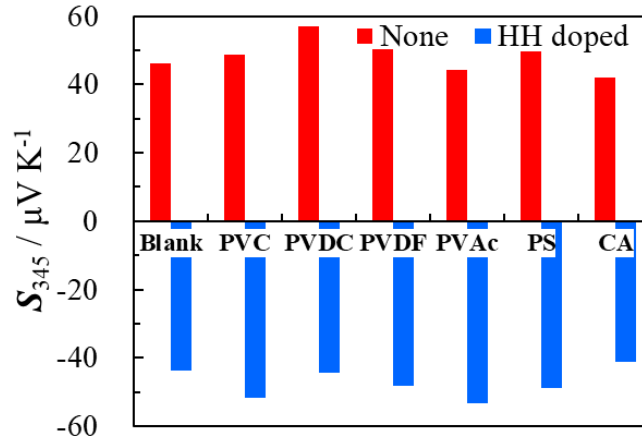


Figure 5-5. SGCNT/Polymer および、SGCNT/HH/Polymer 複合体のキャスト膜作製直後の 345 K における熱電特性

次に、n 型複合膜の熱電特性の安定性を評価するため、室温大気下で、SGCNT/HH/PVC 複合膜の熱電特性の経時変化を観察した(Figure 5-6)。室温大気環境下では、ゼーベック係数の減少はなく、28 日間 n 型の特性を維持した。

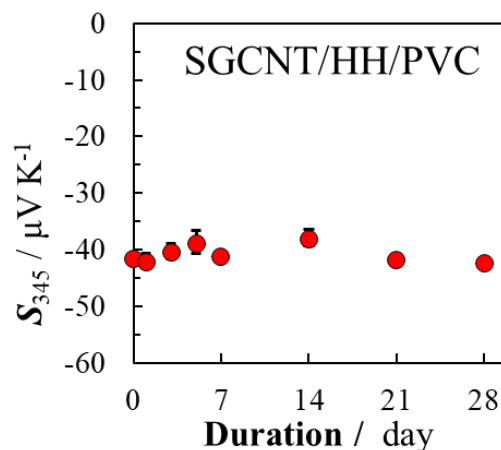


Figure 5-6. SGCNT/HH/PVC 複合膜の室温大気下におけるゼーベック係数(345 K)の経時変化

SGCNT/HH/PVC 複合膜は、室温の大気下で安定であったので、種々の高分子を用いた複合膜を 80 °C 大気雰囲気下での熱電特性の安定性を評価した。熱電特性の経時変化を Figure 5-7 に示す。ブランクの HH ドーピングした SGCNT 単体は、3 日後に $15 \mu\text{V K}^{-1}$ となるのに対し、PVC, PVAc, PS, PVDF の 3 日後のゼーベック係数はそれぞれ、-33, -38, -31, -21 $\mu\text{V K}^{-1}$ と n 型の特性を維持した。一方で、CA と PVDC 複合膜の 3 日後のゼーベック係数は、36, $1.0 \mu\text{V K}^{-1}$ と p 型の特性となり、ブランクと同程度の安定性であった。よって、ゼーベック係数の安定性は、PVC > PS > PVAc > PVDF > CA, PVDC, Blank の順となった。Figure 5-8 に示すように、HH でドーピングされた n 型の SGCNT を高分子で被覆することで、ドーパントの脱離と気中の水分や酸素による酸化を抑制したと考えられる。

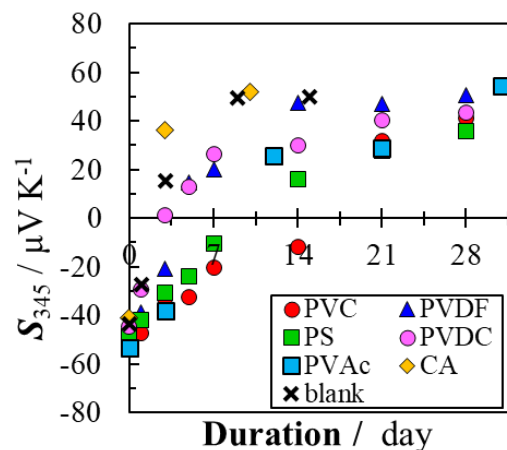


Figure 5-7. 種々の高分子を用いた SGCNT/HH/Polymer 複合膜の 80°C加熱条件下におけるゼーベック係数(345 K)の経時変化

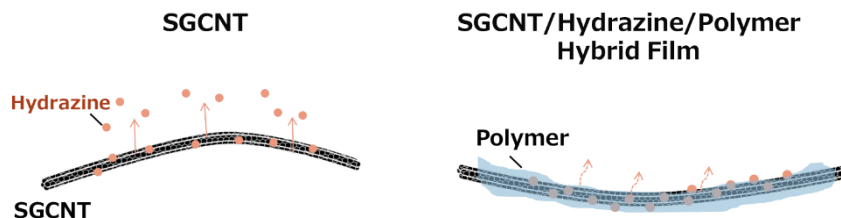


Figure 5-8. SGCNT/HH と SGCNT/HH/Polymer 複合膜のイメージ図

n 型 SGCNT は、高分子を複合することで、n 型熱電特性を失活させる原因となる空気酸化を低減させた。これは、n 型化した SGCNT を高分子で覆うことで、空気酸化を抑制していると考えられる。そこで、酸化の原因となる酸素について着目し、複合高分子の酸素透過係数について検討した。高分子膜の気体透過は、気体分子が高分子に溶解し、熱運動に伴って間隙を移動(拡散)し、透過すると考えられている。酸素透過係数は、高分子膜中への気体の拡散係数と溶解度係数の積で与えられる。室温付近における PVC, PVDC, PVDF, PVAc, PS, CA の酸素透過係数はそれぞれ、 3.3×10^5 , 3.5×10^3 , 1.8×10^5 , 1.7×10^6 , 1.5×10^7 , $3.2 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ cm} (\text{cm}^2 \text{ s Pa})^{-1}$ である^{8,9)}。酸素透過係数と SGCNT/HH/Polymer 複合膜の n 型の熱電特性を維持した日数を Table 5-1 に示す。酸素透過係数が高く、n 型の CNT が酸化しやすい CA, PVAc 複合膜ほど、n 型の熱電特性を維持した日数は短い。逆に、酸素透過係数の小さい PVC 複合膜の熱電特性は、16 日間にわたって n 型の特性を維持し、n 型熱電特性の安定性と複合高分子の酸素透過係数の傾向が得られた。しかし、PVC よりも酸素透過係数が小さく、安定性が高いと思われた PVDC, PVDF の安定数は、3~4 日と PVC に比べて安定性が低いものであった。また、その逆に PS は、PVDF に比べて、酸素透過係数が約 100 倍高いものであるにも関わらず、安定日数は 10 日と高い安定性を示した。この酸素透過係数は、25 °C での値であるため、80 °C 加熱条件下では、このような PS, PVDF, PVDC 複合膜が傾向から外れた。これは、加熱によって高分子が膨張し、分子間に空隙が生じることで、空気酸化とドーパントの脱離が起きるためと考える。そこで、加熱条件下における安定性を複合的に考察するために、高分子の熱膨張係数に着目した。加熱条件下における PVC, PVDC, PVDF, PVAc, PS, CA の熱膨張係数は、 0.5×10^{-4} , 1.9×10^{-4} , 2.9×10^{-4} , 1.7×10^{-4} , 0.6×10^{-4} , $1.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ である¹⁰⁾。Table 5-1 より、熱膨張係数の小さい高分子ほど n 型の熱電特性の安定性が高い。酸素透過係数が小さ

く安定性が高いと思われた PVDC, PVDF は、本研究で使用した複合高分子の中で熱膨張係数が高い高分子であった。一方で、酸素透過係数が最も高い PS は、最も安定日数が長い PVC とほぼ同値であった。したがって、酸素透過係数と熱膨張係数の小さい PVC を用いることで、16 日間安定で、優れた安定化剤として機能することを見出した。また、酸素透過係数が低く、熱膨張係数が高い PVDC や、空気透過率が高く、熱膨張係数の低い PS 複合膜の結果より、熱電特性の安定性は、複合高分子の酸素透過率よりも熱膨張係数に依存していることが示唆された。

Table 5-1. SGCNT/HH/Polymer 複合膜の 80°C 大気下における n 型の熱電特性を維持した安定日数と複合高分子材料の酸素透過係数、熱膨張係数

Polymer	Oxygen permeability / $10^5 \text{ cm}^3 \text{ cm} (\text{cm}^2 \text{ s Pa})^{-1}$	Coefficient of thermal expansion / 10^{-4} K^{-1}	Stability / day
PVC	3.3	0.5	16
PVDC	0.04	1.9	3
PVDF	1.8	2.9	4
PVAc	17	1.7	8
PS	150	0.6	10
CA	32	1.2	0

5.3.3 n型ドーパントのヒドラジン誘導体の検討

n型の熱電特性の安定性を向上させるために、HHに加えて、MPH、DPHを用いて、ヒドラジン誘導体の検討をした (Figure 5-9)。種々のヒドラジン誘導体を用いた、SGCNT/Hydrazine(HH, MPH, DPH)/PVC 複合膜の 345 Kにおけるゼーベック係数のヒドラジン含有量依存性を Figure 5-10 に示す。上述した HH をドーパントとした複合膜では、n型のゼーベック係数を得るために、SGCNT 1 mg に対して、HH を 1 mmol 以上の添加量が必要であり、HH を 7.4 mmol 添加した時にゼーベック係数が $-42 \mu\text{V K}^{-1}$ と最大となった。一方で、フェニル基を持つ MPH, DPH は、0.05 mmol 添加することで、それぞれ -42 , $-56 \mu\text{V K}^{-1}$ と n型のゼーベック係数を得ることができ、MPH や DPH が効率的なドーパントであることを見出した。

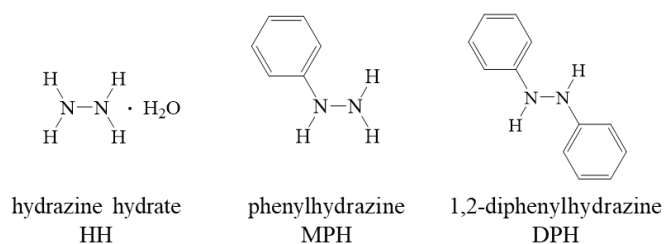


Figure 5-9. ドーパント種の検討(ヒドラジン誘導体 HH, MPH, DPH)

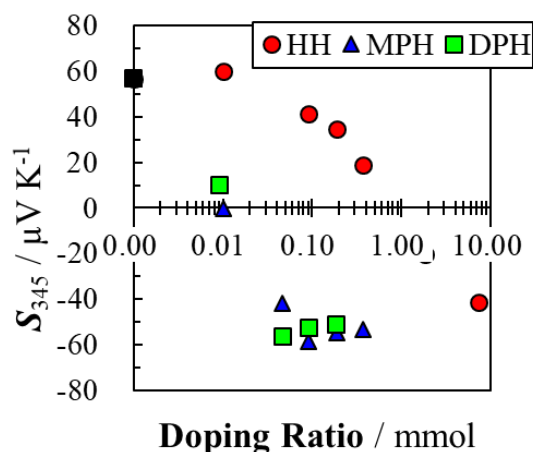


Figure 5-10. 種々のヒドラジン誘導体を用いた、SGCNT/Hydrazine(HH, MPH, DPH)/PVC 複合膜の 345 Kにおけるゼーベック係数のヒドラジン含有量依存性

また、これら複合体の 80 °C 大気雰囲気下での熱電特性の安定性を評価した。熱電特性の経時変化を Figure 5-11 に示す。HH を 7.4 mmol 添加した SGCNT/HH/PVC 複合膜のゼーベック係数は 14 日間維持するのに対し、MPH, DPH それぞれ 0.37 mmol 添加した、SGCNT/MPH/PVC および、SGCNT/DPH/PVC 複合膜は、28 日、35 日以上 n 型のゼーベック係数を維持し、フェニル基の数が多くなるに連れて安定性が向上した。n 型のゼーベック係数は、ヒドラジンの還元作用によって得られるが、還元力は HH が最も強く、MPH、DPH の還元力は弱い。以上のことから、ヒドラジン誘導体の n 型ドーピングの効率性と安定性は還元力には依存しないことが示唆された。多環芳香族化合物と CNT は、 π - π 相互作用しやすく吸着しやすい¹¹⁾。Figure 5-12 に示すように、HH に比べて、フェニル基を持つ MPH および、DPH は SGCNT に対して、 π - π 相互作用などによって、電子供与を効率化し、安定性が向上したと思われる。

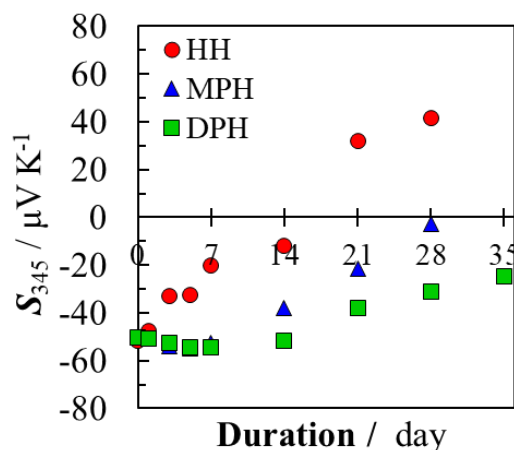


Figure 5-11. 種々のヒドラジン誘導体を用いた、SGCNT/Hydrazine(HH, MPH, DPH)/PVC 複合膜の 80°C加熱条件下におけるゼーベック係数(345 K)の経時変化

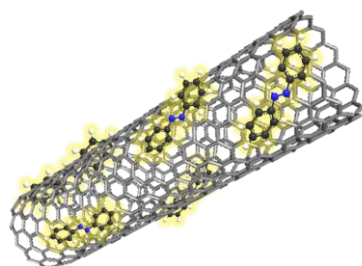


Figure 5-12. フェニル基を介して吸着したジフェニルヒドラジンの模式図

調製直後の SGCNT/DPH/PVC 複合膜の熱電特性の温度依存性を Figure 5-13 に示す。ブランクの SGCNT/PVC 複合膜に DPH を 0.37 mmol 添加することで、ゼーベック係数は、56 から $-50 \mu\text{V K}^{-1}$ となった。しかし、導電率は、76 から 47 S cm^{-1} に低下し、 PF が $11 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ であった。この導電率の低下は、DPH による n 型ドーピングによって、SGCNT の p 型キャリアであるホールの濃度が減少したためと思われる。

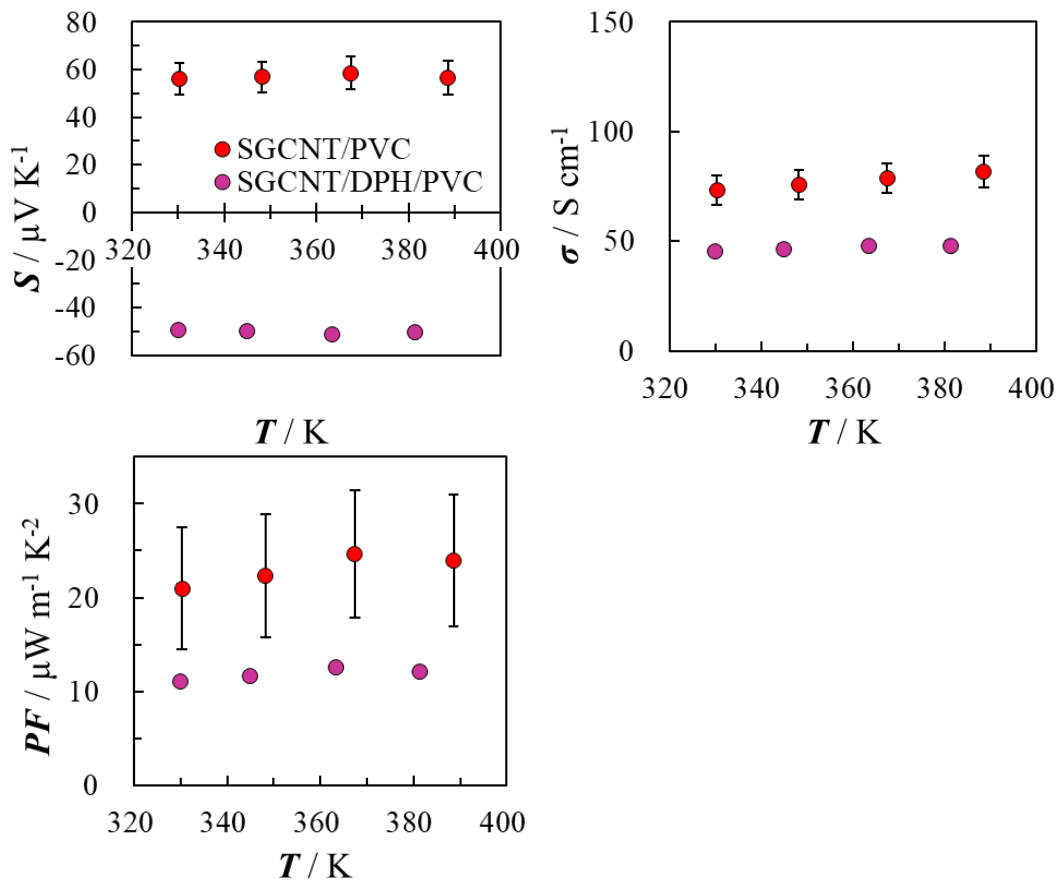


Figure 5-13. SGCNT/DPH/PVC 複合膜の熱電特性の温度依存性

最も安定性が高い SGCNT/DPH/PVC 複合膜について X 線光電子分光分析法 (XPS)で、ヒドラジンの存在および、化学結合状態を定性的に評価した。SGCNT と PVC のスペクトルは明確に分離することができたが、溶媒由来の NMP と添加した DPH のスペクトルは明確に分離することができなかった。実際 XPS スペクトルで O1s スペクトルの C=O 結合が存在し、NMP の含有は明らかであるので、N1s スペクトルの N-C 結合の中には、ヒドラジン由来のもの他に NMP 由来分が含まれていると考えた。NMP 由来分を差し引いた残りを DPH の含有量として、DPH 量を算出した。Figure 5-14 に SGCNT, SGCNT/DPH, SGCNT/DPH/PVC 複合膜の N1s スペクトル(395-405 eV)を示す。N1s スペクトルをピーク分離した結果、いずれの試料においても、残存溶媒の NMP 由来の N-C 結合(p1, 400 eV) が検出された。一方で、図 b, c の DPH を含有する SGCNT/DPH, SGCNT/DPH/PVC には DPH の N-H 結合(p2, 401 eV) と推定されるピークが検出された。これらの結果を元に、SGCNT と DPH の組成比(物質質量比)を算出した。いずれも仕込みの DPH/SGCNT 物質質量比は 1.1 であるのに対し、SGCNT/DPH, SGCNT/DPH/PVC における DPH/SGCNT の物質質量比はそれぞれ、0.1, 0.3 であり、DPH が SGCNT に配位・吸着している。特に、PVC 複合膜とすることで、PVC を含まない場合と比べて DPH の含有量は約 3 倍多く、PVC が DPH の脱離を抑制していることが示唆された。

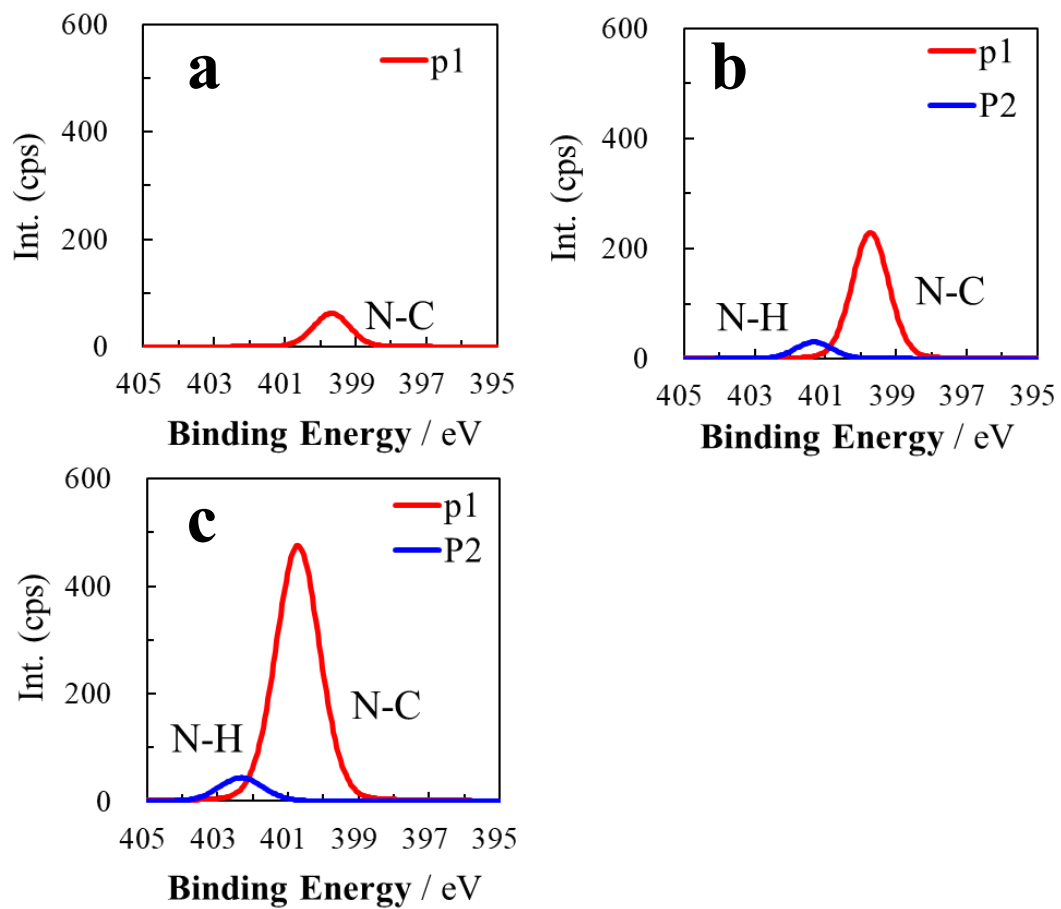


Figure 5-14. XPS 分析による複合膜の N1s スペクトル(395-405 eV)
 (a) SGCNT (b) SGCNT/DPH (c) SGCNT/DPH/PVC

5.4 まとめ

強い還元作用のある HH を用いて SGCNT を n 型ドーピングした n 型の SGCNT/HH を調製した。80°Cの大気加熱条件下において、n 型の SGCNT は空気に酸化されやすく、熱電特性の 80°C大気加熱条件下での安定性が低い。これに種々の高分子を用いて SGCNT/HH/Polymer 複合膜とすることで、成膜性と安定性を向上させることに成功した。高分子を複合することで、n 型ドーパントの脱離と酸化を防止できた。熱電特性の安定性は、複合高分子の酸素透過係数、熱膨張係数に起因し、これらが小さい高分子ほど優れた安定化剤となった。3 日間で n 型の熱電特性が失活していた SGCNT/HH の安定性は、酸素透過係数と熱膨張係数の小さい PVC を用いた SGCNT/HH/PVC 複合膜にすることで、16 日間維持し安定性が向上した。また、n 型ドーパントの脱離を防ぐため、ヒドラジン誘導体の検討をした。フェニル基を持つヒドラジン誘導体の MPH や DPH を用いると、MPH や DPH のフェニル基が SGCNT に π - π 相互作用などで吸着し、電子供与を効率化することで、安定性が向上したと思われる。SGCNT/DPH/PVC 複合膜の n 型の熱電特性は、80°C大気下で 35 日間以上維持され、印刷法で製膜可能かつ、大気加熱条件下で安定な n 型の有機熱電材料の開発に成功した。本材料は、低コストで大量生産が可能な印刷法による π 型有機熱電変換デバイスへの応用が期待される。

5.5 参考文献

- 1) P. Wei, J. H. Oh, G. Dong, and Z. Bao, “Use of a 1 *H*-Benzoimidazole Derivative as an *n*-Type Dopant and To Enable Air-Stable Solution-Processed *n*-Channel Organic Thin-Film Transistors,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 26, pp. 8852–8853, (2010).
- 2) Y. Nakashima, N. Nakashima, and T. Fujigaya, “Development of air-stable *n*-type single-walled carbon nanotubes by doping with 2-(2-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*d*]imidazole and their thermoelectric properties,” *Synth. Met.*, vol. 225, pp. 76–80, (2017).
- 3) Y. Sun, P. Sheng, C. Di, F. Jiao, W. Xu, D. Qiu, and D. Zhu, “Organic thermoelectric materials and devices based on *p*- and *n*-type poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s,” *Adv. Mater.*, vol. 24, pp. 932–937, (2012).
- 4) Y. Nonoguchi, K. Ohashi, R. Kanazawa, K. Ashiba, K. Hata, T. Nakagawa, C. Adachi, T. Tanase, and T. Kawai, “Systematic Conversion of Single Walled Carbon Nanotubes into *n*-type Thermoelectric Materials by Molecular Dopants,” *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 3344, (2013).
- 5) Y. Nonoguchi *et al.*, “Simple Salt-Coordinated *n*-Type Nanocarbon Materials Stable in Air,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 18, pp. 3021–3028, (2016).
- 6) C. Yu, A. Murali, K. Choi, and Y. Ryu, “Air-stable fabric thermoelectric modules made of *N*- and *P*-type carbon nanotubes,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 11, pp. 9481–9486, (2012).
- 7) T. Fukumaru, T. Fujigaya, and N. Nakashima, “Development of *n*-type cobaltocene-encapsulated carbon nanotubes with remarkable thermoelectric property,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 7951, (2015).
- 8) 妹尾学, 栗田公夫, 矢野彰一郎, 澤口孝志, “基礎 高分子科学”, 共立出版(株),

pp. 239, (2000).

- 9) 社団法人高分子学会, “高分子データ・ハンドブック 応用編”, (株)培風館, pp. 32-169, (1986).
- 10) 社団法人高分子学会, “高分子データ・ハンドブック 基礎編”, (株)培風館, pp. 576-583, (1986).
- 11) T. Fujigaya and N. Nakashima, “Methodology for Homogeneous Dispersion of Single-walled Carbon Nanotubes by Physical Modification,” *Polym. J.*, vol. 40, no. 7, pp. 577–589, (2008).

第六章

総括

6.1 総括

本論文は、「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」と題し、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不可欠な n 型の有機ハイブリッド熱電材料も開発し、p 型半導体および、n 型半導体から成る π 型の有機/無機ハイブリッド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、本研究の背景となる研究開発の現状について概観した。

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、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金属ナノ粒子の調製例はあったが、これら金属ナノ粒子は絶縁体保護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、従来の保護剤と同水準の安定性と十分に小さな粒子のナノ粒子の調製に成功した。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) と複合化したところ、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、導電率が湿度の影響を受ける。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論じた。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 を用いて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容易に凝集するため、導電率の向上は果たせなかった。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認められた。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、導電率が向上したと考える。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論じた。成膜性の無い SGCNT には、成膜性の高い高分子樹脂との複合化と、印刷法による製膜のために、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、導電率と、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。そこで、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。これを用いて、nano-PETT/SGCNT/PVC 三元系にすることを検討したところ、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阻害効果によって、導電率のみならず熱伝導率をも低下させるため、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 であるのに対して、nano-PETT/SGCNT/PVC 三元複合膜は、0.48 と約 10 倍以上の性能向上を達成した。

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論じた。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、報告例が少ない。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を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/高分子複合膜を作製した。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、SGCNT/ヒドラジン複合体を 80°C 大気下で 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、ヒドラジンの替わりにヒドラジン誘導体を用いる検討を行った。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 $\pi-\pi$ 相互作用などで強く吸着するため、安定性が大幅に向上し、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。

本論文で合成した金属ナノ粒子および、高分子錯体ナノ粒子を複合母体の導電性高分子や CNT にハイブリッドすることによって熱電特性を向上させた。いずれもナノ粒子を介した伝導パスを形成することで、CNT 内や複合膜中のキャリア移動を促進することによって導電率を向上させた。これまで、空気下で安定な n 型の有機熱電材料の報告例は少なく、いずれも塗布プロセスによる製膜が困難な材料であった。ヒドラジン誘導体でドーピングした n 型の特性を持つ CNT に機能性の高い高分子樹脂をハイブリッドすることで、安定性が高く塗布で製膜可能な新しい熱電材料を開発した。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が、導電性を有し、機能性の高い種々のナノ粒子や、機能性の高い高分子を複合させることで、熱電特性の向上のみならず、機能性付与が可能となった。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と期待される。本研究は、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あり、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と考える。

6.2 今後の展望

本研究が目標とする、 200°C 以下の低温排熱や、自然熱を利用した熱電変換発電を達成するためには、有機熱電材料の更なる性能向上が必要である。材料の性能だけで変換効率を一概に言うことができないが、実用無機熱電材料の無次元熱電変換性能指数 ZT が 1.0、温度差が 100°C の時の変換効率は、おおよそ 5%で、温度差を大きくすることで変換効率は高くなる。しかし、低温側に冷媒を必要としたり、有機材料では材料の耐熱性の問題が出てくる。したがって、有機熱電デバイスを実現するためには、より一層の有機熱電材料の性能向上が求められる。本研究では、Pd@CNT バッキーペーパー($ZT_{345\text{ K}} = \text{約 } 0.5$)を用いて試作デバイスを開発した。これを 120°C の熱源に貼り付けることで、冷媒を用いなくとも $3\sim 4^{\circ}\text{C}$ の温度差が生じ発電した。これから得られる発電量でも、昇圧回路を用いることで、無線通信機の電波を発信することができた。しかし、空冷では温度差もわずかであるため、安定して動作するためには放熱等の工夫等が必要である。今後は、 $ZT=0.5$ 以上を一つの目安として材料開発する必要があると考える。この有機熱電材料の性能をさらに向上させるためには、無機ナノ材料の複合が効果的で、この有機/無機ハイブリッド材料の開発方針を次に示す。

Figure 6-1 に有機/無機ハイブリッド熱電材料の熱電性能の概念図と、最近報告のあった、有機/無機ハイブリッド熱電材料の熱電特性を Table 6-1 に示す。性能の優れた熱電材料は、ゼーベック係数と導電率が高く、熱伝導率が低いことが求められる。x, y, z 軸にそれぞれゼーベック係数、導電率そして、熱伝導率の逆数を示した。高性能な熱電変換材料ほど原点から遠く離れた対角線方向にあることが望ましいこととなる。図中に代表的な有機材料および、無機熱電材料の性能を棒グラフで示す。有機熱電材料である導電性高分子の PANi、PEDOT-PSS は、熱伝導率が低い（逆数は大きい）一方で、ゼーベック係数が低い。室温 $\sim 200^{\circ}\text{C}$

以下の低温領域で高い熱電特性を持つ無機熱電材料の Bi_2Te_3 は、熱伝導率が高い。これまで、有機、無機熱電材料に関わらず、従来の熱電材料の熱電性能を向上させるためには、キャリアドーピングによるチューニングで、キャリア濃度を制御し、導電率とゼーベック係数を最適化する手法が主流であった。ゼーベック係数と導電率は、キャリア濃度が相互に逆方向に関係しているため二律背反の関係にあり、その向上に限界がある。図の x-y 面での”二次元的”変化にとどまる。また、Wiedemann-Franz の法則に基づいて、導電率と熱伝導率が比例の関係にあるため、一般に、無機材料は導電率と熱伝導率が高く、有機熱電材料は、無機材料ほど導電率が高くないが、熱伝導率は低い。こちらも図の z-y 面で二次元的な変化となる。このように、有機材料、無機材料単体での熱電性能向上には限界がある。しかし、熱伝導率の抑制には、有機材料の複合化が効果的である。図中の絶縁体高分子と CNT の複合モデルの Polymer/CNT、導電性高分子 PEDOT-PSS と CNT の複合モデルの PEDOT/CNT 複合材料のように、CNT の高い熱伝導率を抑制が可能である。しかし、単純な複合では、材料の組成割合で性能のトレードオフが生じ、CNT や PEDOT-PSS 優れた性能を超えることができない。

本研究の有機/無機ハイブリッド熱電材料は、有機材料の低い熱伝導率と無機材料の高い熱電特性（高いゼーベック係数と高い電導率）、それぞれの長所を活かすことで、三次元的変化で性能向上を可能にしたものである。nano-PETT/SGCNT/PVC 三元ハイブリッド材料(第 4 章)では、熱電特性に優れ、熱伝導率が高い CNT に、熱伝導率が低い有機熱電材料の導電性高分子錯体ナノ粒子 nano-PETT をハイブリッドすることで、熱伝導率を抑制しつつ、導電率を向上させた。ここで重要なのが、複合材料同士の相互作用である。複合材料同士の相互作用は、材料の界面で生じるため、表面積の大きいナノ材料でなければハイブリッドの効果は期待できない。この相互作用は、本論文で取り上げた π - π や、

静電的相互作用の他にも電荷移動による分子間相互作用など、様々なものが考えられる。今後、複合素材同士の相互作用を設計・利用することで、特性向上と機能性付与が可能になると考える。

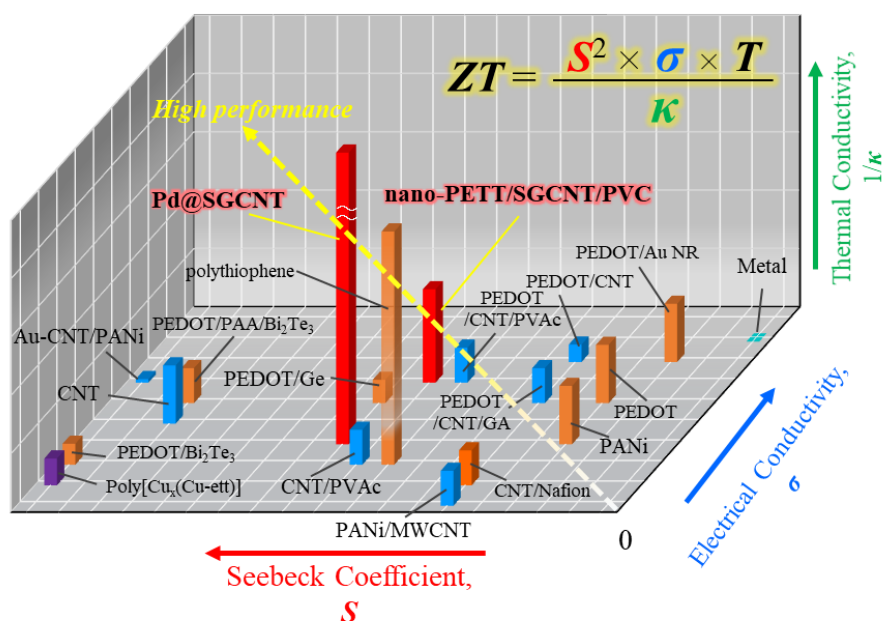


Figure 6-1. 有機/無機ハイブリッド熱電材料の熱電性能の概念図

Table 6-1. 有機/無機ハイブリッド熱電材料の熱電特性

Materials	S / $\mu\text{V K}^{-1}$	σ / S cm^{-1}	PF / $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$	κ $\text{W}^*(\text{m K})^{-1}$	ZT —	Ref.
PEDOT-PSS	19	837	28	-	-	第二章
PEDOT-PSS/Ag NP	18	994	32	-	-	第二章
polythiophene	40	39	6	0.05	0.03	B. Lu ¹⁾
PEDOT-PSS/Bi ₂ Te ₃	150	60	131	0.56	0.07	B. Zhang ²⁾
PEDOT-PSS/PAA/Bi ₂ Te ₃	79	380	240	0.36	0.20	K. Kato ³⁾
PEDOT-PSS/Ge	52	612	165	0.50	0.10	G. Park ⁴⁾
PEDOT-PSS/Au NR	12	2000	30	(0.20)	(0.05)	A. Yoshida ⁵⁾
Poly[Cu _x (Cu-ett)]	106	16	18	0.43	0.01	Y. Sun ⁶⁾
CNT	78	177	108	0.10	0.33	Y. Nakai ⁷⁾
SGCNT	51	92	24	0.06	0.14	第三章
Pd@SGCNT	61	126	46	0.07	0.30	第三章
CNT/PVAc	45	48	10	0.34	6.0×10^{-3}	C. Yu ⁸⁾
CNT/Nafion	28	13	1	0.30	1.0×10^{-3}	Y. Choi ⁹⁾
MWCNT/PANi	80	14	9	0.27	0.01	K. Zhang ¹⁰⁾
Au-CNT/PANI	151	1106	2454	3.61	0.20	C. An ¹¹⁾
PEDOT-PSS/CNT	28	3800	300	0.68	0.13	L. Zhang ¹²⁾
PEDOT-PSS/CNT/GA	25	400	25	0.40	0.02	D. Kim ¹³⁾
PEDOT-PSS/CNT/PVAc	41	1000	160	0.30	0.17	C. Yu ¹⁴⁾
n-PETT/SGCNT/PVC	39	1190	179	0.13	0.48	第四章

CNT の高い熱電特性を活かして、これを中心としたハイブリッド材料とすることで、無機熱電材料に匹敵するような材料ができつつある。Figure 6-2 に p 型および n 型の CNT ハイブリッド材料のバッキーペーパーを用いた、 π 型の熱電変換デバイスを示す。この p 型の素子に、本研究のパラジウムナノ粒子を担持させた CNT(Pd@CNT)を用いた。有機物を含まない CNT バッキーペーパーであれば、有機熱電材料としては高温領域である 150~200°C 付近の排熱を利用した発電が可能である。このようなフレキシブルデバイスを工場などの排熱配管に巻きつけ、センサーの電源等に利用できる。このモジュール作製には、バッキーペーパーを手作業で切り出す必要があり、加工性という点で有機熱電材料のメリットを活かせていない。ディスペンサーなど機械的に素子を印刷し、デバイスを作製するためには、CNT の分散液で均一なものが求められる。本研究で開発した、nano-PETT/CNT/Polymer 三元ハイブリッド材料は分散に優れるので、本材料を用いて機械的な印刷によるデバイス作製が強く求められる所以である。

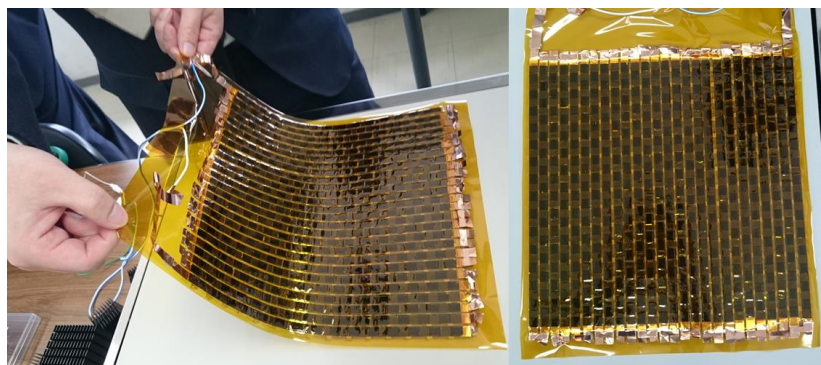


Figure 6-2. パラジウムナノ粒子を含む CNT バッキーペーパーを用いた π 型熱電変換デバイス

有機熱電材料は、この10年あまりでその性能を飛躍的に向上させ、実用的な性能を獲得しつつある。経済産業省の10年プロジェクト、未来開拓事業「未利用熱エネルギー革新的活用技術研究開発」で取り上げられている有機熱電も $ZT=1.0$ の材料の開発が中間目標となっている。実用化のためには、さらにいくつかのブレークスルーが必要であるが、目標達成も夢ではない。

しかし、ここで注意しておかなくてはならないのは、無次元熱電変換性能指数 ZT の求め方である。有機熱電材料は、特に薄膜になると異方性がある。ところが、現在一般的に行われている測定方法では、ゼーベック係数や、導電率は、膜の面内で、熱伝導率は膜に垂直の方向(面直)で求められ、これらを用いて ZT が計算されていることが多い。温度差を面内でつけるなら、熱伝導率も面内で求める必要がある。さらに、実際にデバイスとして温度差から電力を取り出す効率を上げるためには、内部抵抗、接合面でのキャリアや熱の移動、デバイス内の温度分布など、詳しい解析が必要になる。デバイスの設計についても、有機熱電材料の特徴を活かした新しい設計が可能である。有機熱電変換技術の実用化のためには、材料の正しい評価のみならず、素子、デバイスの研究開発に、より一層の努力を払わなければならない。近い将来にこれらの材料を用いたデバイスの実用化が進むことを期待する。

6.3 参考文献

- 1) L. Bao-Yang *et al.*, “Thermoelectric Performances of Free-Standing Polythiophene and Poly(3-Methylthiophene) Nanofilms,” *Chinese Phys. Lett.*, vol. 27, no. 5, p. 57201, (2010).
- 2) B. Zhang, J. Sun, H. E. Katz, F. Fang, and R. L. Opila, “Promising Thermoelectric Properties of Commercial PEDOT:PSS Materials and Their Bi₂Te₃ Powder Composites,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 11, pp. 3170–3178, (2010).
- 3) K. Kato, H. Hagino, and K. Miyazaki, “Fabrication of bismuth telluride thermoelectric films containing conductive polymers using a printing method,” *J. Electron. Mater.*, vol. 42, no. 7, pp. 1313–1318, (2013).
- 4) G. O. Park *et al.*, “Enhanced thermoelectric properties of germanium powder/poly(3,4- ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) composites,” *Thin Solid Films*, vol. 566, pp. 14–18, (2014).
- 5) A. Yoshida and N. Toshima, “Gold nanoparticle and gold nanorod embedded PEDOT:PSS thin films as organic thermoelectric materials,” *J. Electron. Mater.*, vol. 43, no. 6, pp. 1492–1497, (2014).
- 6) Y. Sun *et al.*, “Organic thermoelectric materials and devices based on p- and n-type poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s,” *Adv. Mater.*, vol. 24, pp. 932–937, (2012).
- 7) Y. Nakai *et al.*, “Giant Seebeck coefficient in semiconducting single-wall carbon nanotube film,” *Appl. Phys. Express*, vol. 7, p. 025103 1-3, (2014).
- 8) C. Yu *et al.*, “Thermoelectric Behavior of Segregated-Network Polymer Nanocomposites,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 3, p. 1283, (2009).
- 9) Y. Choi *et al.*, “Effect of the carbon nanotube type on the thermoelectric properties of CNT/Nafion nanocomposites,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 12, no.

- 12, pp. 2120–2125, (2011).
- 10) K. Zhang, M. Davis, J. Qiu, L. Hope-Weeks, and S. Wang, “Thermoelectric properties of porous multi-walled carbon nanotube/polyaniline core/shell nanocomposites,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 38, (2012).
 - 11) C. J. An, Y. H. Kang, A. Y. Lee, K. S. Jang, Y. Jeong, and S. Y. Cho, “Foldable Thermoelectric Materials: Improvement of the Thermoelectric Performance of Directly Spun CNT Webs by Individual Control of Electrical and Thermal Conductivity,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 34, pp. 22142–22150, (2016).
 - 12) L. Zhang, Y. Harima, and I. Imae, “Highly improved thermoelectric performances of PEDOT:PSS/SWCNT composites by solvent treatment,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 51, pp. 304–307, (2017).
 - 13) D. Kim, Y. Kim, K. Choi, J. Grunlan, and C. Yu, “Improved Thermoelectric Behavior of Nanotube-Filled Polymer Composites with Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Poly(styrenesulfonate),” *ACS Nano*, vol. 4, no. 1, pp. 513–523, (2010).
 - 14) C. Yu, K. Choi, L. Yin, and J. C. Grunlan, “Light-weight flexible carbon nanotube based organic composites with large thermoelectric power factors,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 10, pp. 7885–7892, (2011).

6.4 研究業績

6.4.1 主論文を構成する論文

- 1) S. Hata, T. Omura, K. Oshima, Y. Du, Y. Shiraishi, and N. Toshima, “Novel Preparation of Poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-Poly(styrenesulfonate)-Protected Noble Metal Nanoparticles as Organic-Inorganic Hybrid Thermoelectric Materials” *Bull. Soc. Photogr. Imag. Japan.*, vol. 27, pp. 1-6, (2017). (第二章)
- 2) K. Oshima, J. Inoue, S. Sadakata, Y. Shiraishi, and N. Toshima, “Hybrid-Type Organic Thermoelectric Materials Containing Nanoparticles as a Carrier Transport Promoter,” *J. Electron. Mater.*, vol. 46, no. 5, pp. 3207–3214, (2017). (第三章)
- 3) K. Oshima, Y. Shiraishi, and N. Toshima, “Novel Nano-dispersed Polymer Complex, Poly(nickel 1,1,2,2-ethenetetrathiolate): Preparation and Hybridization for n-Type of Organic Thermoelectric Materials,” *Chem. Lett.*, vol. 44, no. 9, pp. 1185–1187, (2015). (第四章)
- 4) K. Oshima, H. Asano, Y. Shiraishi, and N. Toshima, “Dispersion of carbon nanotubes by poly(Ni-ethenetetrathiolate) for organic thermoelectric hybrid materials,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 2, pp. 02BB07-1 - 02BB07-5, (2016). (第四章)
- 5) K. Oshima, Y. Yanagawa, H. Asano, Y. Shiraishi, and N. Toshima, “Improvement of stability of n-type super growth CNTs by hybridization with polymer for organic hybrid thermoelectrics,” *Synth. Met.*, vol. 225, pp. 81–85, (2017). (第五章)

6.4.2 参考論文

- 1) N. Toshima, K. Oshima, H. Anno, T. Nishinaka, S. Ichikawa, A. Iwata, and Y. Shiraishi, “Novel Hybrid Organic Thermoelectric Materials: Three-Component Hybrid Films Consisting of a Nanoparticle Polymer Complex, Carbon Nanotubes, and Vinyl Polymer,” *Adv. Mater.*, vol. 27, pp. 2246–2251, (2015).
- 2) H. Asano, N. Sakura, K. Oshima, Y. Shiraishi, and N. Toshima, “Development of ethenetetrathiolate hybrid thermoelectric materials consisting of cellulose acetate and semiconductor nanomaterials,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 2, pp. 02BB02-1 - 02BB02-5, (2016).
- 3) S.-J. Luo, P. Zhang, Y.-A. Mei, J.-B. Chang, S. Ichikawa, K. Oshima, N. Toshima, and H. Yan, “Thermoelectric Properties of PEDOT/PSS-Halloysite Nanotubes (HNTs) Hybrid Films,” *Curr. Nanosci.*, vol. 13, pp. 130–135, (2017).
- 4) Y. Shiraishi, S. Hata, Y. Okawauchi, K. Oshima, H. Anno, and N. Toshima, “Improved Thermoelectric Behavior of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrenesulfonate) Using Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)-coated GeO₂ Nanoparticles,” *Chem. Lett.*, vol. 46, no. 7, pp. 933–936, (2017).
- 5) K. Oshima, S. Sadakata, H. Asano, Y. Shiraishi, and N. Toshima, “Thermostability of hybrid thermoelectric materials consisting of poly(Ni-ethenetetrathiolate), polyimide and carbon nanotubes,” *Materials.*, vol. 10, no. 7, pp. 1–9, (2017).
- 6) N. Toshima, K. Oshima, and Y. Shiraishi, “Organic Hybrid Thermoelectric Materials Containing Nano-dispersed Poly(nickel 1,1,2,2-ethenetetrathiolata) as an Element Block”, Y. Chujo (Ed.), Springer, Tokyo, in press (2018).

- 7) S. Hata, K. Taguchi, K. Oshima, Y. Du, Y. Shiraishi, and N. Toshima, Preparation of Ga-ZnO nanoparticle using microwave and ultrasonic irradiation; application in poly (3,4-ethylene dioxythiophene)-poly (styrenesulfonate) thermoelectric film, *Chem. Lett.*, to be submitted (2018).

6.4.3 特許

- 1) 特願 2014-045238, 戸嶋直樹, 大島啓佑, 大川内陽介, 市川章子, 熱電変換材料含有樹脂組成物、及び熱電変換材料含有樹脂組成物からなるフィルム, 出願人: 学校法人東京理科大学 (2014年3月7日).
- 2) 特願 2015-045851, 戸嶋直樹, 白石幸英, 大島啓佑, 熱電変換素子用組成物、熱電変換素子用成形体、熱電変換素子、熱電変換モジュール、熱電変換素子用組成物の製造方法、および熱電変換素子用成形体の製造方法, 出願人: 日本ゼオン(株), 学校法人東京理科大学 (2015年3月9日).
- 3) 特願 2016-006454, 戸嶋直樹, 白石幸英, 浅野比, 大島啓佑, 井上順太, 熱電変換素子用組成物、金属ナノ粒子が担持されたカーボンナノチューブの製造方法、熱電変換素子用成形体およびその製造方法、並びに熱電変換素子, 出願人: 日本ゼオン(株), 学校法人東京理科大学 (2016年1月17日).
- 4) 特願 2016-006456, 戸嶋直樹, 白石幸英, 浅野比, 大島啓佑, 貞方志文, 熱電変換素子用フィルムの製造方法, 出願人: 日本ゼオン(株), 学校法人東京理科大学 (2016年1月17日).
- 5) 特願 2016-046062, 戸嶋直樹, 白石幸英, 大島啓佑, 熱電変換素子用組成物、熱電変換素子用成形体、熱電変換素子、熱電変換モジュール、熱電変換素子用組成物の製造方法、および熱電変換素子用成形体の製造方法, 出願人: 日本ゼオン(株), 学校法人東京理科大学 (2016年3月9日).

6.4.4 学会発表

国際学会

- 1) Naoki Toshima, Keisuke Oshima, Yukihide Shiraishi, Thermoelectric Nanomaterial Hybrids for Energy Conversion, *International Conference on Functional Nanomaterials and Nanotechnology (ICFNN-2017)*, Kathmandu, Nepal, 2017, Keynote Lecture.
- 2) Naoki Toshima, Keisuke Oshima, Yukihide Shiraishi, Design of Organic Hybrid Thermoelectric Materials Based on the Concept of Macromolecular Complexes, *The 17th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-17)*, 2017, Waseda, Tokyo, Japan.
- 3) Keisuke Oshima, Takuya Matsumura, Junta Inoue, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima, Development of Organic/Inorganic Hybrid Thermoelectric Materials by Palladium Nanoparticles Supported Carbon Nanotubes, *The 97th Annual Meeting 2017 of CSJ*, 2017, Kanagawa, Japan.
- 4) Yukihide Shiraishi, Keisuke Oshima, Junta Inoue, Takuya Matsumura, Hiroya Sawai, Naoki Toshima, Hybrid Thermoelectric Sheets Containing SG-CNT/Nanoparticles/Polymer, *5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials*, 2017, Lisbon Congress Centre, Lisbon, Portugal.
- 5) Naoki Toshima, Shoko Ichikawa, Keisuke Oshima, Yukihide Shiraishi, Alignment of Conducting Polymers by Stretching to Improve Thermoelectric Properties, *2016 MRS Fall Meeting & Exhibit (Symposium EM4: Structure-Property Relationships of Organic Semiconductors)*, 2016, Boston, Massachusetts, USA.

- 6) Naoki Toshima, Keisuke Oshima, Junya Inoue, Shifumi Sadakata, Yukihide Shiraishi, Organic Hybrid Thermoelectric Materials of Defective SG-CNTs and Polymers, *2016 MRS Fall Meeting & Exhibit (Symposium ES4: Thermoelectric Polymers and Composites—Nontraditional Routes to High Efficiency)*, 2016, Boston, Massachusetts, USA.
- 7) Yukihide Shiraishi, Shifumi Sadakata, Keisuke Oshima, Hitoshi Asano, Naoki Toshima, Three-Component Hybrid Thermoelectric Film of Containing Carbon Nanotubes, Poly(nickel ethenetetrathiolate) and Polyimide, *8th International Conference on Molecular Electronics (ElecMOL)*, 2016, Paris, France.
- 8) Yukihide Shiraishi, Junta Inoue, Keisuke Oshima, Hitoshi Asano, Naoki Toshima, Hybrid Thermoelectric Materials Composed of CNT/Pd Nanoparticles/Poly(vinyl chloride), *23rd IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC23)*, 2016, University of New South Wales, Sydney, Australia.
- 9) Keisuke Oshima, Junya Inoue, Shifumi Sadakata, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima, Hybrid-type Organic Thermoelectric Materials Containing Nanoparticles as a Carrier Transport Promoter, *ICT/ACT 2016 (The 35th International Conference on Thermoelectrics and The 1st Asian Conference on Thermoelectrics)*, 2016, Wuhan, China.
- 10) Keisuke Oshima, Shifumi Sadakata, Hitoshi Asano, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima, Synthesis of Nano-dispersed Polymer Complex n-PETT as Promoter for Carrier Transport, and Its Application to Organic Hybrid Thermoelectric Materials n-PETT/CNT/PVC, *International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics (ICOT2016)*, 2016, Kyoto Teresa, Kyoto, Japan.

- 11) Junta Inoue, Keisuke Oshima, Hitoshi Asano, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima, Organic Hybrid Thermoelectric Materials Composed of CNT/Pd Nanoparticles/Poly(vinyl chloride), *International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics (ICOT2016)*, 2016, Kyoto Teresa, Kyoto, Japan.
- 12) Shifumi Sadakata, Keisuke Oshima, Hitoshi Asano, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima, Organic Hybrid Thermoelectric Films Containing Nano-Dispersed Polymer Complex (n-PETT), CNT and Polymer: Improvement of Properties by Solvent Treatment, *International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics (ICOT2016)*, 2016, Kyoto Teresa, Kyoto, Japan.
- 13) Keisuke Oshima, Hitoshi Asano, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima, Improvement of Stability of n-Type CNTs by Hybridization with Polymer for Organic Hybrid Thermoelectrics, *International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics (ICOT2016)*, 2016, Kyoto Teresa, Kyoto, Japan.
- 14) Keisuke Oshima, Shoko Ichikawa, Naoki Toshima, Improvement of Thermoelectric Properties of PEDOT-PSS/Xylitol Composite Films by Stretching Technique, *International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics (ICOT2016)*, 2016, Kyoto Teresa, Kyoto, Japan.
- 15) Hiroaki Anno, Keisuke Oshima, Kazuya Okamoto, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima, Output Power Characteristics of Thermoelectric Devices Based on Three-Component Hybrid Films Consisting of a Nanoparticle Polymer Complex, Carbon Nanotubes, and Vinyl Polymer, *International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics (ICOT2016)*, 2016, Kyoto Teresa, Kyoto, Japan.

- 16) Keisuke Oshima, Hitoshi Asano, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima, Organic Thermoelectric Hybrid of Inorganic One-Dimensional Nanomaterials and Conducting Polymer or Polymer Complex, *Pacificchem 2015*, 2015, Honolulu, Hawaii, USA.
- 17) Naoki Toshima, Keisuke Oshima, Yukihide Shiraishi, Hiroaki Anno, Preparation of Nano-dispersed Polymer Complex Poly(nickel 1,1,2,2-ethenetetrathiolate) and Its Application to Organic Hybrid Thermoelectrics, *The Western Pacific Colloids Meeting 2015*, 2015, Siem Reap, Cambodia.
- 18) Naoki Toshima, Keisuke Oshima, Yukihide Shiraishi, Organic Hybrid Thermoelectric Materials Containing Carbon Nanotubes, *International Conference on Thermoelectric Materials Science 2015 (TMS 2015)*, 2015, Nagoya University, Nagoya, Japan.
- 19) Hitoshi Asano, Naoko Sakura, Keisuke Oshima, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima, Development of Ethenetetrathiolate Hybrid Thermoelectric Materials Consisting of Cellulose Acetate and Semiconducting Nanomaterials, *The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015)*, 2015, Toki Messe, Niigata Convention Center, Niigata, Japan.
- 20) Keisuke Oshima, Hitoshi Asano, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima, Dispersion of Carbon Nanotubes by Poly(Ni-ethenetetrathiolate) for Organic Thermoelectric Hybrid Materials, *The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015)*, 2015, Toki Messe, Niigata Convention Center, Niigata, Japan.

- 21) Naoki Toshima, Keisuke Oshima, Yukihide Shiraishi, Organic Hybrid Materials of CNTs for Thermoelectrics with High Performance, *Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials*, 2015, Sitges (near Barcelona), Spain.
- 22) Naoki Toshima, Keisuke Oshima, Yukihide Shiraishi, Hiroaki Anno, Novel Organic Hybrid Films without Conducting Polymers for Thermoelectrics, *MRS (Materials Research Society) Fall Meeting & Exhibits*, 2014, Boston, USA.
- 23) Naoki Toshima, Keisuke Oshima, Hiroaki Anno, Yukihide Shiraishi, Organic Thermoelectric Composite Materials Containing CNTs and Nano-dispersed Polymer Complexes, *Asian Conference on Nanoscience & Nanotechnology (AsiaNANO 2014)*, 2014, Jeju, Korea.
- 24) Naoki Toshima, Keisuke Oshima, Yosuke Ohkawachi, Shoko Ichikawa, Hybrid Organic Thermoelectric Materials without Conducting Polymers, *The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014)*, 2014, Fukuoka University, Fukuoka, Japan.
- 25) Naoki Toshima, Keisuke Oshima, Yosuke Ohkawachi, Shoko Ichikawa, Akihito Yoshida, Novel Organic Thermoelectric Materials Containing CNT, *8th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME 2014)*, 2014, Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo.

国内学会

- 1) 田口和樹, 大島啓佑, 秦慎一, 白石幸英, 戸嶋直樹, 13 族元素ドーブ ZnO ナノ粒子の合成と熱電特性, *日本化学会第7回CSJ化学フェスタ2017*, 2017, 東京.

- 2) 大島啓佑, 柳川優希, 白石幸英, 戸嶋直樹, n 型熱電特性を示す CNT/高分子ハイブリッド有機熱電材料の開発, 第 14 回日本熱電学会学術講演会, 2017, 大阪.
- 3) Keisuke Oshima, Takuya Matsumura, Junta Inoue, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima, Development of Organic/Inorganic Hybrid Thermoelectric Materials by Palladium Nanoparticles Supported Carbon Nanotubes, *The 97th Annual Meeting 2017 of CSJ*, Mar, 2017, Kanagawa, Japan.
- 4) 大島啓佑, 貞方志文, 井上順太, 白石幸英, 戸嶋直樹, キャリア移動を促進する導電性ナノ粒子を用いた有機ハイブリッド熱電材料の開発, 第 6 回 CSJ 化学フェス 2016, 2016, 東京.
- 5) 大島啓佑, 貞方志文, 白石幸英, 戸嶋直樹, 高分子錯体/カーボンナノチューブ/耐熱性高分子から成る有機・無機ハイブリッド熱電変換材料の開発, 第 13 回日本熱電学会学術講演会, 2016, 東京.
- 6) Junta Inoue, Keisuke Oshima, Hitoshi Asano, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima, 有機ハイブリッド熱電材料におけるパラジウムナノ粒子によるカーボンナノチューブの分散化, *The 96th Annual Meeting 2016 of CSJ*, 2016, Kyoto, Japan.
- 7) Shifumi Sadakata, Keisuke Oshima, Hitoshi Asano, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima, カーボンナノチューブと Poly(nickel ethenetetrathiolate) とを含有する有機熱電フィルムの熱電特性における溶媒処理効果, *The 96th Annual Meeting 2016 of CSJ*, 2016, Kyoto, Japan.
- 8) Keisuke Oshima, Hitoshi Asano, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima, Development of n-Type Thermoelectric Materials by Doping CNT-Polymer Hybrid with Hydrazine Derivatives, *The 96th Annual Meeting 2016 of CSJ*, 2016, Kyoto, Japan.

- 9) 大島啓佑, 白石幸英, 戸嶋直樹, 種々のCNTを用いた有機ハイブリッド熱電材料, 第64回高分子学会年次大会, 2015, 北海道.
- 10) 大島啓佑, 佐倉奈保子, 白石幸英, 戸嶋直樹, n型熱電特性を示すカーボンナノチューブ・高分子複合材料の開発, 日本化学会第95回春季年会, 2015, 千葉.
- 11) 市川章子, 大島啓佑, 戸嶋直樹, PEDOT:PSS/キシリトール膜の熱電特性, 2014年日本化学会中国四国支部大会, 2014, 山口.
- 12) 大島啓佑, 白石幸英, 戸嶋直樹, カーボンナノチューブを含む有機熱電変換材料 - 高分子錯体PETTと導電性高分子PEDOTの比較 -, 2014年日本化学会中国四国支部大会, 2014, 山口.
- 13) 大島啓佑, 白石幸英, 西中貴彦, 阿武宏明, 戸嶋直樹, 高分子錯体とカーボンナノチューブ複合膜を用いるフレキシブル有機熱電変換素子の創製, 第4回CSJ化学フェスタ2014, 2014, 東京.
- 14) 西中貴彦, 阿武宏明, 大島啓佑, 戸嶋直樹, カーボンナノチューブ/高分子錯体/高分子ハイブリッドを用いたフレキシブル有機熱電変換素子の作製と出力特性評価, 第十一回日本熱電学会学術講演会(TSJ2014), 2014, 茨城. (ポスター賞受賞)
- 15) 大島啓佑, 戸嶋直樹, 白石幸英, 高分子錯体とカーボンナノチューブを含む高性能有機熱電変換材料の開発, 第63回高分子討論会, 2014, 長崎.
- 16) 戸嶋直樹, 大島啓佑, 大川内陽介, 白石幸英, カーボンナノチューブと錯体の融合による新しい有機熱電変換材料の創製, 第63回高分子討論会, 2014, 長崎.

- 17) 太島啓佑, 岩田在博, 白石幸英, 戸嶋直樹, 半導性高分子錯体を用いたカーボンナノチューブの分散, 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会, 2014, 東京.
- 18) 太島啓佑, 戸嶋直樹, 高分子錯体と CNT を含む高分子ハイブリッド膜の熱電変換特性, 第 63 回高分子学会年次大会, 2014, 愛知. (ポスター賞受賞)
- 19) 太島啓佑, 大川内陽介, 市川章子, 吉田晃人, 戸嶋直樹, 錯体を用いる新しい有機熱電変換材料の開発, 日本化学会第 94 会春季年会, 2014, 愛知.
- 20) 太島啓佑, 大川内陽介, 戸嶋直樹, 高分子錯体とカーボンナノチューブを複合化した薄膜型有機熱電変換材料, 日本化学会第 94 回春季年会, 2014, 愛知.
- 21) 大川内陽介, 太島啓佑, 戸嶋直樹, 電荷移動錯体と CNT で複合化した薄膜型有機熱電変換材料, 日本化学会第 94 回春季年会, 2014, 愛知.
- 22) 太島啓佑, 戸嶋直樹, 錯体高分子を用いた n 型有機熱電変換材料, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, 2013, 千葉.
- 23) 太島啓佑, 戸嶋直樹, n 型半導体高分子ニッケル錯体の熱電変換特性, 第 62 回高分子討論会, 2013, 石川.
- 24) 太島啓佑, 吉田晃人, 市川章子, 戸嶋直樹, n 型有機熱電特性を持つ可溶性高分子錯体の合成, 高分子学会第 62 年次大会, 2013, 京都.

謝 辞

本論文の研究にあたり、2015年4月より長きにわたり御指導賜りました、山陽小野田市立山口東京理科大学 白石 幸英教授に心から感謝いたします。また、多くの御助言を賜りました山口東京理科大学 戸嶋 直樹 名誉教授に深くお礼申し上げます。

ご多忙中にもかかわらず、本論文について審査をして頂いた、山陽小野田市立山口東京理科大学 石川 敏弘教授、井口 眞教授、阿武 宏明教授、星 肇教授、東京理科大学 近藤 行成教授の皆様に深くお礼申し上げます。

また、本研究は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)の「ナノ炭素材料高密度エネルギーの開発」、日本ゼオン(株)および、科研費の援助を一部受けて行いましたのでここに感謝申し上げます。

最後に、私の進学を許可し、温かく見守って頂いた家族に深く感謝いたします。

2018年2月
大島 啓佑