

# 研究助成 研究成果報告書

平成27年 8月18日

公益財団法人 江野科学振興財団  
理事長 江野真一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について、下記のとおり報告します。

申請者名 藤ヶ谷 剛彦 印

記

## 1.研究課題名

和文 ゴム・カーボンナノチューブ複合フレキシブル熱電変換フィルムの創製
英文 Development of rubber/carbon nanotube composite flexible thermoelectric film

## 2.申請者名(代表研究者)

氏名 藤ヶ谷 剛彦	ローマ字表記 Tsuyohiko Fujigaya
所属大学・機関名 九州大学大学院工学研究院	英訳表記 Graduate School of Engineering, Kyushu University
学部・部課名 応用化学部門	英訳表記 Department of Applied Chemistry
役職名 准教授	英訳表記 Associate Professor

## 3.共同研究者 (下段 英訳表記)

氏名	所属機関名・学部名・役職
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)

#### 4.英文抄録（300 語以内）

Thermoelectric conversion (TC) is based on the Seebeck effect that is the conversion of temperature differences directly into charged carrier movement, which generates electricity (Fig. 1). Because of this simple heat-electricity conversion theory, TC is one of the most promising method for solving the energy crisis and slowing down global warming problems since nearly 15 terawatt of energy has been released as low temperature heat per year. TC is characterized by the equation:  $ZT = (\sigma S^2/\kappa) \cdot T$  (1), in which  $Z, T, \sigma, S, \kappa$  stand for figure of merit, temperature, electrical conductivity, Seebeck coefficient and thermal conductivity, respectively. Higher  $ZT$  value means higher electromotive force during TC and according to equation (1), it requires the thermoelectric materials to be highly electrically conductive, thermally insulating and show high Seebeck coefficient. Inorganic semiconducting materials like Bi, Te, Sb were used as typical thermoelectric materials because they show high  $ZT$  value ( $ZT \approx 1$ ). However, these metals have problems such as toxicity, high cost and low formability, which prevent these materials from practical use. That is why we choose organic polymers for thermoelectric materials. However, two problems still remain unsolved for organic polymers: low electrical conductivity and no stable n-type polymer. Thus, we decide to use highly electrically conductive polymer Carbon Nanotubes (CNTs). Previously, our group reported conductive CNT/polymer films made by dispersing CNTs into a curable rubber (R712) with photo-initiator and exposing to UV light irradiation. This process offers a solvent-free CNTs dispersion, which prevents CNTs from rebundling during solvent elimination process and stabilizes CNTs into a network pattern. In this study, we will improve the electrical conductivity of the CNT/R712 film and make it suitable for thermoelectric material. Here, we examined different preparation methods of dispersing CNTs and two types of CNTs (HiPco CNT and eDIPS CNT) for the CNT/R712 film fabrication.

#### 5.研究目的

現在、地球上のエネルギーの約 90%が石油や天然ガス、石炭といった化石燃料によって賄われているが、エネルギー変換効率は高くても 30%程度で、残りの 70%は熱として棄てられている (図 1)。従ってエネルギー有効利用の手段として排熱利用技術の開発に期待が集まっている。中でも近年「熱電変換」に注目が集まり、高い熱電変換効率を示す材料探索が始まっている。現在、工業化水準である変換効率 10%以上の材料は高価である上に毒性の強い物質を用いるため、実用化に至っていない。

現在、有望な熱電素材はセラミック等の無機材料や金属材料に限られている。しかしながらこれらは大面積化の困難さゆえに使用可能な部位が限られてしまう点や構成元素が高価であることなどから実用化に至っていない。そこで本申請研究においては、高分子材料 (特にゴム材料) を用いた熱電変換材料の開発を目的としている。高分子材料は原料が安価で大面積化も容易であり、しかもフレキシブルであることから熱電変換作用を付与した高分子フィルムが実現できれば、様々な場所において排熱回収が可能となる。

現在、高分子系 (導電性高分子等) での変換効率の最高値はカーボンナノチューブ (以下 CNT) /ポリアニリン複合体の 0.6% である。この値を超える変換効率 1.0% の材料系の構築を目指す。

熱電変換素子は p-n 接合を実現することで大きな起電力が得られるのにかかわらず、これまでの高分子系熱電変換材料は全て p 型であった。そこで n 型複合樹脂の開発を目指す。CNT の高い電気伝導性により大きな熱電効果が得られる CNT/樹脂複合体において、CNT に n-ドーパントを内包させることで安定な n 型複合樹脂が得られると予想している。CNT/ゴム複合体 (p 型) と内包 CNT/ゴム複合体 (n 型) を組み合わせることで、これまでの値を遥かに凌駕する変換効率を得る戦略である。

また、CNT と相溶性のよいゴム材料をマトリックスに用いることで CNT の高分散が可能となり、少量の添加で大きな熱電効果が得られることを期待している。

## 6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(図や数式がある場合は 10 個程度にしてください)

## 7.今後の研究の見通し

本研究を通じて、高効率・高耐久な単層 CNT 熱電変換素子の開発に対し、次の 2 つの課題が浮き彫りになった。

### ① (ドーピング安定化の方法論)

高分子・CNT 系を熱電変換材料とする際に最初にクリアすべき課題は n 型材料の大気下安定性である。空気酸化により容易に p 型へと変化してしまう n 型材料をいかに安定に保つかという難題に取り組む必要がある。本研究で得られた樹脂 (ゴムを含む) による封止 (またはコンポジット) 化により酸素耐久性を付与することで 6 か月以上の放置においてもゼーベック係数低下が 5% 以内の安定性が可能になると考えている。

### ② (ゼーベック係数の最大化)

単層 CNT の魅力は何とんでも 200  $\mu\text{V/K}$  を超えるとも言われる大きな理論ゼーベック係数である。しかし、現実にはその 4 分の 1 程度しか得られていない。そこで、原因となる金属性単層 CNT の除去と、ドープレベルの制御が必要である。

これらをクリアすることで、フレキシブルさを生かした「熱源に貼るだけで発電するシート」が実現できるはずである。変換効率は無機半導体に及ばないが、加工のしやすさから大規模アレイ集積化で同等以上の発電量を得られると試算している。

## 8.本助成金による主な発表論文、著書名

特になし

[注 1] 本報告書は、助成金を受けた翌年 9 月末までに必ず提出してください。

[注 2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。< E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com >

[注 3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。  
お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

特になし

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上