

岡山大学記者クラブ 文部科学記者会

科学記者会 御中

令和 7 年 10 月 17 日 岡 山 大 学

次世代有機高分子系複合熱電変換材料の新しい設計指針を確立 熱電変換複合材料設計のための体系的指針

◆発表のポイント

- ・個別に報告されてきた「排熱を効率的に電気へ変換する仕組み」を、有機高分子(ポリマー) 系複合熱電変換材料について体系的に整理し、材料設計のガイドラインとしてまとめました。
- ・従来は両立が難しかったゼーベック係数 (1)と導電率を、同時に向上させるための設計指針を明確に示しました。
- ・複合材料の種類に応じて、界面エネルギー障壁の高さを一般に 0.05~0.1 eV の範囲に最適化することで、低エネルギーキャリア ⁽²⁾を効果的に遮断し、高エネルギーキャリア ⁽²⁾のみを選択的に輸送できることを示しました。
- ・150 °C 以下の未利用排熱を、軽量で柔軟な有機高分子材料によって効率的に電力へ変換でき、 持続可能で低炭素な社会の実現に貢献します。

岡山大学学術研究院環境生命自然科学学域(エ)の林靖彦 教授は、エチオピアの Bahir Dar University、中国の Southern University of Science and Technology、Jianghan University、シンガポールの Agency for Science、 Technology and Research (A*STAR)、National University of Singapore、Nanyang Technological University の研究者等と共同で、有機高分子(ポリマー)系複合熱電変換材料の性能向上に関する体系的レビュー論文を発表しました。この研究成果は、2025 年 9 月 5 日に英国王立化学会(Royal Society of Chemistry)の学術雑誌「Journal of Materials Chemistry A」に掲載(First published)されました。

<u>熱電変換材料・素子は、排熱を直接電気に変換できるエネルギー材料・技術</u>として注目されています。特に有機高分子系複合熱電変換材料は、低コストでフレキシブル、軽量という利点を持ちながら、<u>温度差から電圧を生み出す指標「ゼーベック係数」</u>と、<u>電気の流れやすさの指標「導電率」</u>の両者を高めることが望ましいが、両者がトレードオフの関係にあるため高効率化が困難でした。本論文では、有機高分子複合材料中で異なる材料が接する界面のエネルギー障壁で、低エネルギーキャリアを遮断し、高エネルギーキャリアのみを透過させ、この結果、流れるキャリアは平均して高いエネルギーを持つ「エネルギーフィルタリング効果」を整理し、四つの複合材料カテゴリごとに熱電変換特性を向上させる設計指針を網羅しました。

本成果は、ウェアラブルデバイスやフレキシブルセンサー、自立電源デバイス、環境中の 150 °C 以下の低温排熱回収などへの応用に直結し、持続可能社会に貢献する新しいエネルギー変換技術の基盤を築くものです。



◆研究者からのひとこと

有機高分子複合材料熱電変換材料・素子の研究では、経験的な条件最適化の域を出ず、得られた結果を普遍的な設計原理へと体系化するには至っていませんでした。本研究は、これまで熱電変換材料・素子について国際共同研究を行ってきたエチオピア、中国、シンガポールのグループと共同で、社会実装を推し進める設計原理の体系化に取り組んだ成果です。



林靖彦 教授

■発表内容

<現状>

150 ℃ 以下の低温排熱を効率よく電気エネルギーに変換する材料として、ビスマステルル化物 (Bi₂Te₃) などの無機材料が広く研究開発されてきました。しかし、これらは希少元素に依存、高コスト、硬くて脆いという欠点があり、実用化には限界があります。そのため近年は、有機高分子(導電性ポリマー)をベースとした熱電変換複合材料が注目されています。有機高分子は軽くて柔軟で安価に加工できる利点がありますが、単独では温度差から電圧を生み出す力を表す「ゼーベック係数」が小さく、性能は無機材料に及びません。そこで、カーボンナノチューブ ③ やグラフェン ④、量子ドット ⑤、ナノワイヤ ⑥、MXene ⑦ などの無機ナノ・フィラー材料を組み合わせた複合材料が研究され、電気の流れやすさを表す導電率」とゼーベック係数の両方を改善する成果が報告され、室温で従来の無機材料に迫る性能を示す例も出ています。

一方で、実用化に向けた課題も多くあります。第一に、ゼーベック係数と導電率がトレードオフの関係にあり、両者を同時に高める設計指針が未確立なことです。つまり、電気を流しやすくするとゼーベック係数が下がり、ゼーベック係数を大きくすると電気が流れにくくなるというジレンマの解決です。第二に、有機高分子と複合する無機ナノ・フィラー等の界面における電荷輸送の最適化が不十分であり、界面障壁の制御や仕事関数整合といった界面工学的アプローチや、材料同士の電子の相性を合わせる工夫が不可欠です。

<研究成果の内容>

熱電変換材料は、「温度差から直接電気を取り出す技術」を実現する鍵で、性能を高めるには、ゼーベック係数と導電率を両方とも大きくする必要があります。このために、図1に示すように、材料の界面に形成されるナノスケールのエネルギー障壁を利用し、電気を運ぶ粒子のうち低エネルギーキャリアを遮断し、高エネルギーキャリアだけを通すことで、電流に寄与するキャリアの平均エネルギーを高め、ゼーベック係数を向上させることができます。一方で、通過できるキャリアの数自体は減りますが、残ったキャリアはエネルギーが高くキャリア移動度 (8)が大きく、キャリア散乱(9)も少なく、結果として導電率は低下せず、むしろ維持あるいは向上します。このようにして従来克服できなかった課題を突破する、「エネルギーフィルタリング効果」を、既報研究を四つの有機高分子系複合材料カテゴリで体系的に整理しました。界面に形成されるナノスケールのエネルギー障壁を 0.05~0.1 eV に収めると、低エネルギーキャリアを効果的に遮断しつつ、高エネルギーキャリ



アの流れを維持できることが示されました。

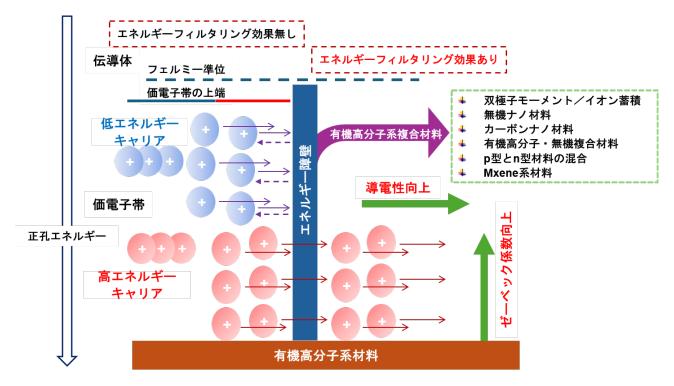


図 1. エネルギー障壁による「エネルギーフィルタリング効果」で、低エネルギーキャリアは遮断される高エネルギーキャリアだけ通す.

- (1) <u>イオン性有機薄膜</u>では、界面に形成されるイオン障壁の設計が熱電性能を大きく左右します。イオンの移動経路と電子の輸送経路を分けて設計することで、導電率を損なうことなく安定した障壁を形成できます。エネルギー障壁の高さはイオン種や濃度により調整可能で、0.05~0.1 eV の範囲にすることが可能で、エネルギーフィルタリング効果を発揮します。ただし、この効果は湿度にも敏感で、相対湿度 70 %で最大性能を示す一方、30 %では約 3 分の 1 に低下します。したがって、「界面障壁を精密に設計してエネルギーフィルターを最適化し、さらに表面処理や封止で環境安定性を高める」ことが、イオン性有機薄膜におけるエネルギーフィルタリング効果を最大化する鍵となります。
- (2) 有機高分子・無機複合材料は、軽くて柔軟な導電性有機高分子に、量子ドットやナノワイヤ、グラフェンなどのナノ構造無機材料を組み合わせた新しい複合体です。界面にはナノスケールの「エネルギー障壁」が形成され、これがエネルギーフィルターとして低エネルギーキャリアが遮断され、高エネルギーキャリアだけが通過するため、ゼーベック係数が顕著に増大する一方で、導電率も維持されます。実際に、PEDOT:PSS と Bi_2Te_3 ナノワイヤを組み合わせた複合材料では、界面障壁を約 0.11 eV に調整することでゼーベック係数が向上し、グラフェン量子ドットを導入した PEDOT:PSS 複合材料においてもゼーベック係数が向上します。エネルギーフィルタリング効果を大限に引き出すための設計指針は、①界面エネルギー障壁の高さを最適化すること、②有



機と無機の電子構造の相性を合わせてキャリアがスムーズに移動できるようにすること、③ナノ 粒子やシートの大きさや配置を制御して界面の数と分布を調整すること、の3点にあります。

- (3) \underline{MX} ene を用いた複合材料は、炭化物や窒化物からつくられる二次元シート状の新材料 \underline{MX} ene を導電性ポリマーと組み合わせたものです。 \underline{MX} ene は金属のように非常に高い電気伝導性を持ちながら、表面に酸素やフッ素などの官能基を自在に付与できるという特長があります。この表面性質を調整することで、ポリマーとの界面に「ナノスケールのエネルギー障壁」を形成し、低エネルギーキャリアを遮断して、高エネルギーキャリアだけを通し、その結果、ゼーベック係数を高めながら導電率を維持でき、熱電性能が大きく向上します。実際に、PEDOT:PSS(\underline{p} 型) (10) と \underline{MX} ene (\underline{Ti}_3C_2Tx 、 \underline{n} 型)を組み合わせた複合材料では、界面でのエネルギーフィルタリング効果によってゼーベック係数が 2 倍以上に向上します。 \underline{MX} ene の表面官能基を調整することで界面障壁の高さを最適化できる点が大きな強みです。エネルギーフィルタリング効果を大限に引き出すための設計指針は、 $\underline{1}$ \underline{MX} ene の表面官能基を制御してエネルギー障壁高さを最適化すること、② 導電性ポリマーとの電子的な相性」合わせてキャリア移動をスムーズにすること、③ \underline{MX} ene を均一に分散させ、加工性を確保すること、 $\underline{0}$ 3 点にあります。
- (4) エアロゲルやカーボンナノチューブ(CNT)を用いた複合材料は、スポンジのように無数の細孔を持つ軽量な3次元多孔質ネットワークを形成します。この構造では、材料内部に数多くの界面が生まれ、そこが「エネルギーフィルター」として機能します。低エネルギーキャリアは散乱されて通れず、高エネルギーキャリアだけが優先的に輸送されるため、ゼーベック係数が高まりつつ、CNT ネットワークの高い導電性によって電流の流れ(導電率)はしっかり保たれます。さらに、多孔質構造は熱の流れ(フォノン伝導(II))を妨げる効果もあり、全体の熱電性能が一層向上します。例えば、単層 CNT と溶媒処理を施した EDOT:PSS を組み合わせた複合体では、ゼーベック係数は3倍向上し、導電率が一桁以上向上します。エネルギーフィルタリング効果を最大限に活かすための設計指針は、①CNT やグラフェンの配向やネットワーク密度を制御して効率的な電流経路を確保すること、②細孔の大きさや分布を最適化して不要なキャリアや熱の流れを抑えること、③ポリマーとの界面で適切なエネルギー障壁を形成すること、の3点にあります。

<社会的な意義>

今回の論文では、有機高分子と無機ナノ材料を組み合わせた複合体における「エネルギーフィルタリング効果」を初めて体系的に整理し、従来は不可能とされてきた「ゼーベック係数と導電率を同時に高めるための設計指針」を具体的に提示しました。この成果は、世界中で未利用のまま捨てられている膨大な低温排熱を、軽く柔らかい有機材料で効率的に電気へと変換する新しい道筋を示すものです。

従来の熱電材料が抱えていた「希少元素依存」「高コスト」「硬く脆い」という課題を克服し、安価で持続可能な材料を用いることから、低炭素社会の実現に直結します。さらに、柔軟で軽量という特長を活かし、衣服や建材、モバイル機器など日常生活に組み込める「発電する素材」としての



応用も期待されます。今回の体系化は、省エネルギーと二酸化炭素排出削減を実現するだけでなく、エネルギーハーベスティング技術 (12)、IoT 電源 (13)、ウェアラブル機器など次世代産業の創出にもつながります。

■論文情報

論 文 名: Interface engineering in polymer thermoelectric composites: harnessing energy-filtering effects to overcome the Seebeck-conductivity trade-off

掲載紙: Journal of Materials Chemistry A

著 者: Temesgen Atnafu Yemata, Aung Ko Ko Kyaw, Yun Zheng, Jianwei Xu, Wee Shong Chin, Qiang Zhu and Yasuhiko Hayashi*

D O I: 10.1039/d5ta05957g

U R L: https://doi.org/10.1039/D5TA05957G

■研究資金

著者の林靖彦は、JSPS 科研費(24K00928)の支援を受けて本研究の一部を実施しました。

■補足・用語説明

- (1) ゼーベック係数:単位温度差あたりに発生する起電力のこと。
- (2) 低エネルギーキャリア、高エネルギーキャリア:キャリア(電荷キャリア)は、電気を運ぶ粒子のことで、電子や正孔が該当します。低エネルギーキャリアは、熱電変換性能にあまり貢献しませんが、一方高エネルギーキャリアは熱電変換性能を大きく高めます。
- (3) カーボンナノチューブ:円筒構造をもつナノスケールの炭素材料。円筒の直径はおおよそ 1 nm から 50 nm で、電気伝導性や機械的強度に優れている。
- (4) グラフェン:炭素原子のみで構成される二次元シート状のナノ炭素材料。厚さが炭素一個分に相当し、面内では蜂の巣格子状(六員環ネットワーク)に炭素原子が並んだ構造を持つ。
- (5) 量子ドット:数ナノメートル(1ナノメートルは1億分の1メートル)の大きさの半導体粒子です。有機材料と組み合わせることで、電気の流れをコントロールする新しい設計が可能になります。
- (6) ナノワイヤ: 直径が数ナノメートルしかない、極めて細長い材料です。電子や熱の流れを効率的に制御できる特徴があります。
- (7) MXene: 前周期遷移金属(チタンや バナジウムなど)と軽元素(炭素または窒素)による複合



原子層化合物の総称で、グラフェンに似た結晶構造を有しています。高い導電率、優れた機械的強 度、親水性などを有しています。

- (8) キャリア移動度:キャリア (電子や正孔) が、電場を受けたときにどれだけ速く動けるかを表す指標です。値が大きいほど、キャリアはスムーズに動きやすく、材料の導電率も高くなります。
- (9) キャリア散乱: キャリアが材料の中を移動するときに、原子の振動や不純物、欠陥などに衝突して進路を変えられる現象を指します。散乱が多いとキャリアは動きにくくなり、移動度が低下し、 導電率も低下します。
- (10) PEDOT:PSS:ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸 Poly(3、4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate)の略称で、電気が流れる導電性高分子の一種です。電気 伝導部分の PEDOT 部が基材となる絶縁性の PSS でつながる構造をしています。熱電変換材料として利用できます。
- (11) フォノン伝導:フォノンは、結晶などの周期的な構造における原子や分子の振動を、粒子として扱うときの呼び名です。この「原子や分子の振動の伝わりによる熱の運び方」をフォノン伝導と呼びます。
- (12) エネルギーハーベスティング技術:身の回りにある熱や振動などさまざまな形態の密度の低いエネルギーを電気エネルギーに変換する技術。
- (13) IoT: Internet of Everything の略称で、 モノだけでなく、ヒトやサービスも含めたすべてがインターネットにつながることを指します。

くお問い合わせ>

岡山大学学術研究院 環境生命自然科学学域 教授 林 靖彦

(電話番号) 086-251-8230

(FAX) 086-251-8230 (林)











