

奈良先端科学技術大学院大学  
博士論文

カーボンナノチューブを利用した  
低熱伝導率熱電材料および  
布状熱電変換素子に関する研究

平成 29 年 1 月 6 日提出

物質創成科学研究科  
有機固体素子科学研究室

伊藤 光洋

# 第1章 序論

## 1-1 エナジーハーベスティング技術

無線通信技術の発達に伴って「ユビキタスネット社会」、「モノのインターネット(Internet of Things)」や「トリリオン・センサ」という言葉で称されるような、大量のセンサによって情報を取得し、それをネットワークを介して常に共有する社会が実現しようとしている。このような社会では取得した情報を物流、農業、ヘルスケア、医療、流通、社会インフラなどに適応することでより快適な生活を可能にする(図 1.1)。それに伴い、センサの需要は高まっており、2014年度には4兆5771億円であったセンサ市場は、2019年には5兆5576億円、数にして4186億個に到達するといわれている(図 1.2) [1]。



図 1.1 IoT 社会の概念図[2]

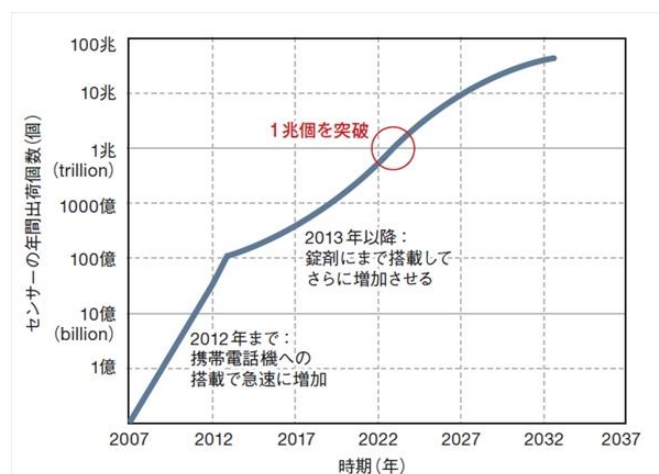


図 1.2 想定されるセンサの年間出荷数の推移[3]

その中でもこれから市場が大きく拡大すると考えられているのが生体センサの市場である。表 1.1 に 2014～2019 年度におけるセンサ市場規模の伸張率の上位 5 つを示す[4]。表 1.1 が示すように伸張率ランキングの上位は生体センサが占めている。この市場の伸びは高齢化社会が進む中、「ライフレコーダー」というコンセプトにより生体センサを身につけ、自身の健康を管理するセルフケアの重要性が増しているためである。また、生体センサ技術が過去数年で大きく進歩した結果、体温、心拍数、血圧や脳波などの測定装置の小型化や省エネ化が進んだことも原因の一つである。[5-7]。これらの生体センサの多くはウェアラブル素子として身につけることで生体情報を常時取得することができる。

表 1.1 センサ市場規模の伸張率のランキング（2014～2019 年度）[4]

順位	センサー	カテゴリー	伸長率 (2019／2014年度)
1位	味覚センサー	生体センサー	244.4%
2位	脳波センサー	生体センサー	242.9%
3位	脈波センサー	生体センサー	207.1%
4位	指紋センサー	生体センサー	192.0%
5位	レベルセンサー	熱的・時間空間雰囲気センサー	156.0%

このようなウェアラブル素子の問題点の一つとしてデバイス駆動のための電源の確保が挙げられる。現時点ではほとんどの場合で電池が使用されているが、常時身に付けるということを考慮すると充電や交換が必要である電池は決して使い勝手の良い電源とは言えない。

このような観点から、センサなどの小型電子機器を駆動させるための分散型電源として「エナジーハーベスティング(energy harvesting)」が注目されている。エナジーハーベスティングは「環境発電」とも呼ばれ、環境中に存在する光、振動、熱などの未利用のエネルギーを電気エネルギーとして収穫し、小型電子機器用の電源として活用することを目的とする技術である。これまで小型電子機器の電源としては主に電池が使用されてきたが、環境面を考慮すると使用量を削減することが望ましい。エナジーハーベスティングは電源配線が不要であり、一次電池の交換や二次電池の充電を必要としないことから、これまで使用されていた電池を代替、補完する発電技術として使用することができる[8,9]。

表 1.2 に代表的なエナジーハーベスティング技術を示す[10]。ここでは小型電子機器に電力を供給するものと想定し、マイクロワット級からミリワット級ま

でのものを示した。まず、エネルギー源を熱とする場合、人体や住宅壁から密度の高いエネルギー源を得ることができる。これらのエネルギー源は人が生活をしている限り、安定したエネルギー源となり非常に魅力的である。しかし、熱をエネルギー源とする限り、カルノー効率（10度の温度差で3%程度）を超えることはできず、他の技術と比較し、変換効率は1/10～1/100倍程度となってしまう。反対にエネルギー源が室内光や電波の場合、変換効率が高いものの元々のエネルギー密度が低いため高い電気エネルギーを得ることはできない。また、室内光では夜間に発電するのが難しいこともデメリットとして挙げられる。振動・圧力による発電はエネルギー密度、変換効率ともに高いが、可動部分が必要であり小型電子機器の電源としては汎用性に欠けるという問題がある。以上のようにそれぞれに長所と短所があり、目的に適したエネルギー源を選択する必要がある。

表 1.2 代表的なエナジーハーベスティング技術の特徴[10]

エネルギー源	エネルギー密度 (1 /cm <sup>2</sup> )	変換原理	変換効率の目安 (%)
熱	> 5 mW (体温) 0～2 mW (住宅壁)	ゼーベック効果	0.05～0.5
室内光	0～300 $\mu$ W	光電効果	10～30
振動・圧力	0～1 mW (振動) 数十 mW (圧力)	電磁誘導	50
		静電誘導	30
		圧電効果	30
電波	0～1 $\mu$ W	アンテナ+整流回路	30

## 1－2 フレキシブル熱電変換素子のための熱電材料

ここで先に述べたウェアラブル素子用電源ということに注目すると、最も適したエネルギー源は熱、特に体温であると考えられる。人は生命活動を行っている限り、体温により熱を発しているため、睡眠中や暗室でも問題なく発電することができる。熱を電気に変換する素子は熱電変換素子と呼ばれ、その技術は古くから確立されていた。しかし、経済的なメリットが少ないという観点からこれまでのところ限定的な使用にとどまっている。しかし、近年フレキシブル、軽量といった付加価値を付けることでウェアラブル素子用電源として注目を集めている。そのため、従来無機材料が中心であった熱電変換の研究分野で、

柔軟性や軽量性といった特徴を有する有機材料やナノカーボン材料が注目を集めるようになった。

フレキシブル熱電変換素子の開発が本格的に始まったのは2000年代後半から2010年代になってからであり、その歴史はまだ浅い。1990年代には S. V. Demishev らによって有機導体である $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MHg(SCN)<sub>4</sub> [11]、M. Pfeiffer らによって有機低分子であるフタロシアニン[12]などの報告があるが、無機材料と比較し著しく性能が低いこともあり、材料の物性評価という基礎研究にとどまっている。その後、ナノカーボン材料や導電性ポリマーなどの高性能フレキシブル材料の開発が進むにつれ、デバイス化を念頭に置いた熱電性能向上の研究が行われるようになった。

熱電変換材料の性能は無次元性能指数  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ 、もしくはパワーファクター  $PF = \alpha^2 \sigma$  を用いて表される（ここで  $\alpha$ 、 $\sigma$ 、 $\kappa$ 、 $T$  はそれぞれゼーベック係数、導電率、熱伝導率、絶対温度である）。実用化のおおよその目安の値が  $ZT > 1$  と言われている。図 1.3 に無機材料、有機材料、ナノカーボン材料の  $ZT$  の推移を示す[13–24]。この図が示すように無機材料では古くから  $ZT$  が 1 を超える値が報告されている。それに対し、有機材料やナノカーボン材料は  $ZT$  が 1 には満たないもののここ十年で大きな性能向上を示していることがわかる。

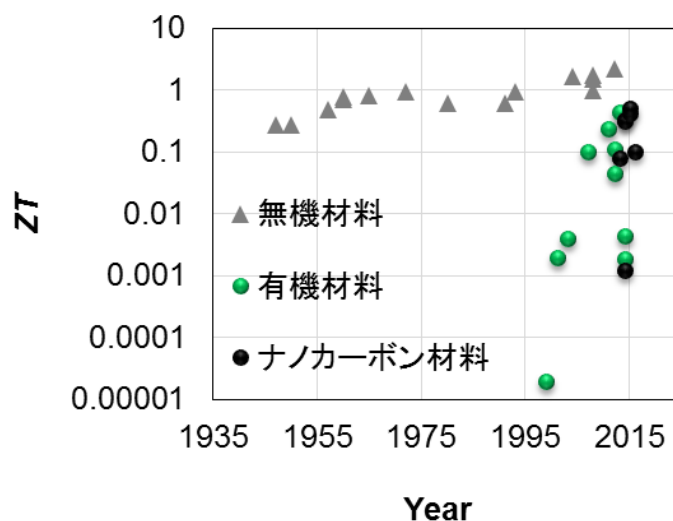


図 1.3 無機、有機、ナノカーボン材料の  $ZT$  の推移

有機熱電材料の中で最も有望視されている材料がポリチオフェン系導電性高分子である PEDOT (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene))である。この PEDOT はドーパントを添加することで高い導電率を示すことが知られており、これまでに報告されている高性能有機熱電変換材料の多くはこの PEDOT に類するもので

ある。2011 年に Bubnova らが PEDOT:Tos において酸化率を最適化することで  $ZT=0.24$  という当時最高の値を報告し[14]、その後 PEDOT:PSS において 2012 年に産業総合技術研究所が  $ZT=0.27$  [25]という値を、2013 年には G. H. Kim らが  $ZT=0.43$  とさらに高い値を報告したことで有機熱電材料の中心的材料となっている[16]。理論の面でも hopping モデルや percolation モデルを適応することで有機熱電の物理を説明する試みが行われており[26,27]、性能向上と物性理解の両方で大きな進歩を遂げている。

フレキシブル熱電材料として報告されているナノカーボン材料は主にカーボンナノチューブ (CNT) [21]、グラフェン[28]、 $C_{60}$  である[29]。その中でも PEDOT に匹敵する高い熱電性能を報告されているのが CNT である。CNT 自体は高い熱伝導率を有しているが、ポリマーなどと複合化することで熱伝導率を抑制することが可能であり、2014 年に戸嶋らが poly(vinyl chloride)との複合材料で  $ZT=0.31$  [21]、末森らが polystyrene との複合材料で  $ZT=0.41$  をそれぞれ報告している[22]。また、2013 年には真庭らが半導体性 CNT と金属性 CNT を高純度で分離することで半導体性 CNT において  $ZT=0.33$  を報告している[20]。ただし、これらの結果はいずれも熱伝導率測定が厚み方向、導電率、ゼーベック係数は面内方向に測定されている。CNT は長手方向に高い導電率と熱伝導率を示すため、熱電特性の異方性が高くなる。そのため  $ZT$  の値は参考値である。CNT は発展途上の材料であり、カイラリティ制御、金属型・半導体型の分離や分散方法など解決すべき課題も多いが、今後これらの問題が解決していくことで高性能熱電材料として安定した性能を示すことが期待される。

### 1－3 実用化のためにさらに考慮すべき条件

以上のようにフレキシブル熱電材料の性能は急激に向上している。しかし、実用化のためには、 $ZT$  だけでなく実使用環境での性能や使い勝手を考慮し、熱電材料と素子構造を選択する必要がある。

図 1.4 に想定される熱電変換素子を利用した体温発電の概念図とその出力と厚み、熱伝導率の関係を示す。図 4(a)のようにスケルトン型の熱電素子を体表面に貼り付け、体温 310 K ( $T_{\text{body}}$ )、外気温 295 K ( $T_{\text{room}}$ ) の環境で自然放熱により発電をする場合、素子表面の温度 ( $T_{\text{surface}}$ ) は次の式で計算できる[30]。

$$\frac{\kappa}{d}(T_{\text{body}} - T_{\text{surface}}) = J(T_{\text{surface}} - T_{\text{room}}) + (T_{\text{surface}}^4 - T_{\text{room}}^4)F\sigma_{\text{SB}} \quad (1.1)$$

ここで  $d$ 、 $F$ 、 $J$ 、 $\sigma_{\text{SB}}$  はそれぞれ素子の厚み、放射率、対流熱伝導率、

Stefan-Boltzmann 定数である。また、ペルチェ効果とジュール効果はこの場合十分に小さいため無視できる。この式から熱電素子に生じた温度差 ( $\Delta T = T_{\text{body}} - T_{\text{surface}}$ ) を計算することができる。この温度差を用いて熱電素子の効率  $\eta$  は

$$\eta = \frac{(\alpha \Delta T)^2}{2RW_{\text{in}}} \quad (1.2)$$

と表される。ここで  $R$ 、 $W_{\text{in}}$  はそれぞれ素子の抵抗と体表面から流入する熱量である。 $ZT$  を固定するため  $\sigma/\kappa$  が一定、つまり  $\kappa R$  が一定であるという条件を導入すると規格化された効率  $\eta/\eta_{\text{max}}$  は

$$\frac{\eta}{\eta_{\text{max}}}(\kappa, d) = \left( \frac{\Delta T(\kappa, d)}{\Delta T_{\text{max}}} \right)^2 \frac{\kappa}{\kappa_{\text{max}}} \quad (1.3)$$

と表すことができる。ここで  $\Delta T_{\text{max}}$ 、 $\kappa_{\text{max}}$  はそれぞれ  $\eta_{\text{max}}$  のとき温度差と熱伝導率である。式(1.3)を熱伝導率 0.1～1 W/Km、厚み 0～5 mm の範囲で計算した結果が図 4(b)である。この結果から熱電素子を用いて体温廃熱から効率良く発電するためには十分な厚みを確保し、低熱伝導率の材料を使用することが重要であることがわかる。ここで、素子を身に付けるということを考慮すると厚みが 1 cm を超えるものは実用的ではないし、また、空気の熱伝導率が 0.03 W/Km 程度であることから材料の熱伝導率を下げることに限界がある。つまり体温発電の実用化のためには  $ZT$  の向上以外に、低熱伝導率( $\sim 0.1$  W/mK)の材料を使用する、また十分な素子の厚み ( $\sim 2$  mm) と柔軟性を確保するという材料設計と素子設計の両方が重要であることがわかる。

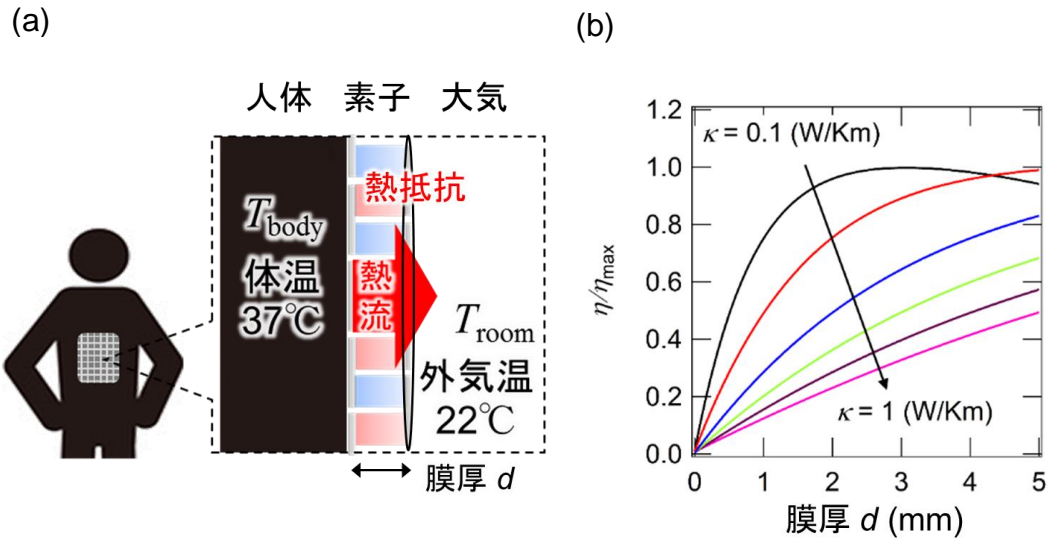


図 1.4 (a) 想定される熱電変換素子を利用した体温発電の概念図と(b) 体温発電の効率と厚み、熱伝導率の関係

このような観点から複合材料として高い  $ZT$  と低熱伝導率を実現することができ、高い機械強度によって素子設計の自由度が高い CNT は有望なウェアラブル素子用熱電材料と言える。そこで、本研究では CNT を熱電材料として使用し、(1)低熱伝導率熱電材料、(2)厚みと柔軟性を兼ね備えた熱電素子の実現を目的とした。このような目的に対し(1)コアシェル型タンパク質を利用することで CNT の接合制御を行い、高い  $ZT$  と低熱伝導率を実現する、(2) CNT 紡績糸により柔軟性と厚みを兼ね備えた布状熱電変換素子を実現することを試みた。これによりこれまでになかった革新的なフレキシブル熱電素子を開発することが本研究の狙いである。

#### 1-4 本論文の構成

第 2 章では、熱電変換の基本的な原理と理論を述べる。また、従来の熱電変換素子の構造やその特徴を説明する。第 3 章では、本研究で用いた実験装置および手法を説明する。第 4 章では、コアシェル型たんぱく質 C-Dps の諸特性や CNT との複合化、試料作製方法について述べる。また、その熱電特性のコア材料や CNT の種類に対する依存性や長期安定性についても説明する。第 5 章では、CNT 紡績糸の作製方法と高性能化について述べる。また、n 型ドーパントと素子構造の検討についても説明する。さらにそれらの CNT 紡績糸により作製した布状熱電変換素子の特性や安定性について議論する。第 6 章では 4、5 章で得られた結果をもとに、それらの技術を組み合わせることの必要性和そのために解

決すべき課題について述べる。第 7 章では、本論文の結論として本研究によって得られた結果について述べる。

## 参考文献

- [1] 富士キメラ総研, 2015 センサーデバイス／ビッグデータ・IoT 市場調査総覧
- [2] <https://monostudio.jp/1828>
- [3] ローム株式会社, NE ハンドブックシリーズ センサーネットワーク, 日経 BP 社 (2014).
- [4] 富士経済グループプレスリリース, <http://www.fcr.co.jp/pr/15080>
- [5] ユニオンツール株式会社, <http://www.uniontool.co.jp/product/sensor/>
- [6] オムロン株式会社, <http://www.medtecjapan.com/ja/news/2016/01/08/1385>
- [7] 大阪大学プレスリリース, <http://www.jst.go.jp/pr/announce/20160107-2/>
- [8] 竹内敬治, エナジーハーベスティング 身の周りの微小エネルギーから電気を創る環境発電 pp.3-9, 日刊工業新聞社 (2014).
- [9] 竹内敬治, エナジーハーベスティングの設計と応用展開 pp.18,19, シーエムシー出版 (2015).
- [10] 中村雅一, IoTを指向するバイオセンシングデバイス技術, 第2章6節, シーエムシー出版 (2016).
- [11] S. V. Demishev, M. V. Kondrin, V. V. Glushkov, N. E. Sluchanko, and N. A. Samarin, *J.Exp. Theor. Phys.* **86**, 182 (1998).
- [12] M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, and K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3202 (1998).
- [13] J. P. Heremans, M. S. Dresselhaus, L. E. Bell, and D. T. Morelli, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 471 (2013).
- [14] O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, and X. Crispin, *Nat. Mater.* **10**, 429 (2011).
- [15] Y. Sun, P. Sheng, C. Di, F. Jiao, W. Xu, D. Qiu, and D. Zhu, *Adv. Mater.* **24**, 1781 (2012).
- [16] G. H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, *Nat. Mater.* **12**, 719 (2013).
- [17] R. A. Schlitz, F. G. Brunetti, A. M. Glaudell, P. L. Miller, M. A. Brady, C. J. Takacs, C. J. Hawker, and M. L. Chabinyc, *Adv. Mater* **26**, 2825 (2014).
- [18] B. Russ, M. Robb, F. G. Brunetti, P. L. Miller, E. E. Perry, S. N. Patel, V. Ho, W. B. Chang, J. J. Urban, M. L. Chabinyc, C. J. Hawker, and R. A. Segalman, *Adv. Meter* **26**, 3473 (2014).
- [19] Y. Nonoguchi, K. Ohashi, R. Kanazawa, K. Hata, T. Nakagawa, C. Adachi, T.

- Tanase, and T. Kawai, *Sci. Rep.* **3**, 3344 (2013).
- [20] Y. Nakai, K. Honda, K. Yanagi, H. kataura, T. Kato, T. Yamamoto, and Y. Maniwa, *Appl. Phys. Express* **7**, 025103 (2014).
- [21] N. Toshima, K. Oshima, H. Anno, T. Nishinaka, S. Ichikawa, A. Iwata, and Y. Shiraishi, *Adv. Mater.* **13**, 2246 (2015).
- [22] K. Suemori, Y. Watanabe, and S. Hoshino, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 113902 (2015).
- [23] H. Wang, J. H. Hsu, S. I. Yi, S. L. Kim, K. Choi, G. Yang, and C. Yu, *Adv. Mater.* **27**, 6855 (2015).
- [24] Y. Nonoguchi, M. Nakano, T. Murayama, H. Hagino, S. Hama, K. Miyazaki, R. Matsubara, M. Nakamura, and T. Kawai, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 3021 (2016).
- [25] 独立行政法人産業技術総合研究所プレスリリース,  
[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2012/pr20120831/pr20120831.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20120831/pr20120831.html)
- [26] N. Lu, L. Li, and N. Liu, *Phys. Rev. B* **91**, 195205 (2015).
- [27] D. Venkateshvaran, M. Nikolka, A. Sadhanala, V. Lemaure, M. Zelazny, M. Kepa, M. Hurhangee, A. J. Kronemeijer, V. Pecunia, I. Nasrallah, I. Romanov, K. Broch, I. McCulloch, D. Emin, Y. Oliver, J. Cornil, D. Beljonne, and H. Sirringhaus, *Nature* **515**, 384 (2014).
- [28] M. Sumio, K. Harada, M. Ikeda, S. Tanaka, K. Miyazaki, and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 093308 (2011).
- [29] K. Zhang, Y. Zhang, and S. Wang, *Sci. Rep.* **3**, 3433 (2013).
- [30] Y. Kurazumi, L. Rezgals, and A. K. Meelikov, *J. Ergonomics* **1**, 1000126 (2014).

## 第2章 熱電変換に関する理論と一般的な素子構造

### 2-1 熱電変換に関する理論

本章では本研究で用いた熱電変換の理論と一般的な熱電素子構造について説明する。特にゼーベック係数については近似の導入の仕方により様々な式で表せることから導出から説明を行う。また、素子構造は素子のエネルギー変換効率を決定する重要な要素であることからこれらについても詳しく述べる。

#### 2-1-1 ゼーベック効果[1]

金属や半導体は熱と電気エネルギーを直接変換することができる。その変換の担い手は、それらの中に存在するキャリアである。金属や半導体の両端に温度差を与えると、温度差  $\Delta T$  に比例した電位差  $\Delta V$  が生じる。このとき起電力  $\Delta V$  は熱起電力と呼ばれ、

$$\Delta V = -\alpha \Delta T \quad (2.1)$$

与えられる。この現象をゼーベック効果という。1821年に Seebeck により発見された。比例係数  $\alpha$  はゼーベック係数、あるいは熱電能という。その単位は(V/K)で、単位温度差を与えたときの起電力となる。 $\alpha$  の符号はキャリアの符号と同じになるように定義されている。ゼーベック係数  $\alpha$  は材料により異なる係数で、一般に温度の関数である。

#### 2-1-2 ゼーベック係数を表す一般式[2]

キャリアの輸送機構によって熱電能は異なる式で表される。初めに、それぞれの式の元となる、一般的なゼーベック係数を表す式を導出する。

キャリアは電界などによる外力  $\mathbf{F}$  を受けることで加速 (drift) されたり、分布関数  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  が場所により異なることで、濃度の高い所から低い所へ拡散 (diffusion) したり、また、キャリアがフォノンや格子欠陥などに衝突 (collision) すると、運動の方向やエネルギーが変化したりするため、 $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  に時間変化が生じる。なお、 $\mathbf{k}$  は波数、 $t$  は時間を示している。上記3つの過程に起因する分布関数の時間変化は以下の式で表され、これはボルツマン輸送方程式と呼ばれる。

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{drift}} + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{diffusion}} + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{collision}} \quad (2.2)$$

まず、ドリフト項について考える。キャリアの運動は運動方程式に従うため、

$$\mathbf{F} = \frac{\mathbf{p}}{\Delta t} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{\Delta t} \quad (2.3)$$

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{F} \Delta t}{\hbar}. \quad (2.4)$$

時刻  $t + \Delta t$  において波数  $\mathbf{k}$  のキャリアは、時刻  $t$  において波数  $\mathbf{k} - \mathbf{F} \Delta t / \hbar$  であるから、

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t + \Delta t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{k} - \frac{\mathbf{F} \Delta t}{\hbar}, t). \quad (2.5)$$

ここで、 $-\mathbf{F} \Delta t / \hbar$  が十分小さいと仮定すると、一次のテイラー展開  $\{f(x+\sigma) \approx f(x) + f'(x)\sigma\}$  を用いることができる。それをさらに時間微分することで以下の式が得られる。

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{drift}} = -\frac{1}{\hbar} \mathbf{F} \bullet \nabla_{\mathbf{k}} f \quad (2.6)$$

次に、拡散項について考える。時刻  $t + \Delta t$  において位置  $\mathbf{r}$  に存在しているキャリアは、時刻  $t$  においては位置  $\mathbf{r} - \mathbf{v} \Delta t$  に存在していたため、

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t + \Delta t) = f(\mathbf{r} - \mathbf{v} \Delta t, \mathbf{k}, t) \quad (2.7)$$

である。ここで、ドリフト項の場合と同様に考え、

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{diffusion}} = -\mathbf{v} \bullet \nabla_{\mathbf{r}} f \quad (2.8)$$

と書ける。

衝突項を厳密に取り扱うことは難しいため、以下では衝突の前後でエネルギー変化が小さい場合に許される緩和時間近似

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{collision}} = -\frac{f(\mathbf{k}) - f_{\text{F}}(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} \quad (2.9)$$

を用いる。ここで、 $\tau(\mathbf{k})$  は緩和時間、 $f_{\text{F}}(\mathbf{k})$  は熱平衡分布（フェルミ分布関数）である。外力などが作用することで分布関数が熱平衡から変位した状態となり、ある瞬間それらの作用がなくなったときには式(2.9)の微分方程式に従って時間変化する。その解は、

$$f(\mathbf{k}, t) = f_{\text{F}}(\mathbf{k}) + \{f(\mathbf{k}, 0) - f_{\text{F}}(\mathbf{k})\} e^{-\frac{t}{\tau(\mathbf{k})}} \quad (2.10)$$

となり、熱平衡分布からずれた分布関数  $f(\mathbf{k}, t)$  が、時定数  $\tau(\mathbf{k})$  で指数関数的に熱平衡分布  $f_{\text{F}}(\mathbf{k})$  に戻る事が分かる。

式(2.6)、(2.8)、(2.9)より、ボルツマン輸送方程式は次のように書ける。

$$\frac{df}{dt} = -\frac{1}{\hbar} \mathbf{F} \bullet \nabla_{\mathbf{k}} f - \mathbf{v} \bullet \nabla_{\mathbf{r}} f - \frac{f(\mathbf{k}) - f_{\text{F}}(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} \quad (2.11)$$

以下では、簡単のため、エネルギーバンドが等方的で、外力や温度勾配が  $x$  方向にのみ存在する場合を考える。ここで、平衡状態を考えると、時間変化がないため、

$$-\frac{1}{\hbar}F_x \frac{\partial f}{\partial k_x} - v_x \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{f(k) - f_F(k)}{\tau(k)} = 0 \quad (2.12)$$

となる。

ここからは、式(2.12)を近似的に解く。まず、分布関数  $f(r,k)$  を熱平衡分布  $f_F(r,k)$  とそれに対する補正項  $g(r,k)$  の和として、

$$f(r,k) = f_F(r,k) + g(r,k) \quad (2.13)$$

と表すことにする。また、外場として  $x$  方向の電場  $\varepsilon$  のみを考え  $F_x = q\varepsilon$  として、式(2.12)に式(2.13)を代入することで次のボルツマン方程式の近似解を得る。

$$g(r,k) \approx \tau(k)v_x(k) \left\{ \left( -\frac{d\eta}{dx} \right) + \frac{E - E_F}{T} \left( -\frac{dT}{dx} \right) \right\} \left( -\frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} \right) \quad (2.14)$$

ここで、補正項  $g(r,k)$  が小さいとして  $g(r,k)$  の微分の項を無視した。また、 $\eta$  は電気化学ポテンシャル

$$\eta \equiv q\phi + E_F \quad (2.15)$$

で、 $q$  と  $\phi$  はそれぞれキャリアの電荷と電位 ( $\varepsilon = -d\phi/dx$ ) である。

ところで、 $x$  方向に  $qv_x$  の電荷の流れがあるとき、 $(E - E_F)v_x$  の熱流が生じるため、1つのバンド内の全キャリアによる電流密度  $j$  と熱流密度  $w_q$  は、

$$j = \int (qv_x) f(r,k) D(E) dE = \int (qv_x) g(r,k) D(E) dE \quad (2.16)$$

$$w_q = \int \{ (E - E_F) v_x \} f(r,k) D(E) dE = \int \{ (E - E_F) v_x \} g(r,k) D(E) dE \quad (2.17)$$

と表せる。第2辺から第3辺への変形は、熱平衡分布  $f_F$  が電流にも熱流にも寄与しないことによる。ボルツマン方程式の近似解である式(2.14)を式(2.16),(2.17)に代入すると、

$$\frac{j}{q} = K_0 \left( -\frac{d\eta}{dx} \right) + K_1 \left( -\frac{dT}{dx} \right) \frac{1}{T} \quad (2.18)$$

$$w_q = K_1 \left( -\frac{d\eta}{dx} \right) + K_2 \left( -\frac{dT}{dx} \right) \frac{1}{T} \quad (2.19)$$

が得られる。ただし、

$$K_n \equiv \int \tau(k) \{ E(k) - E_F \}^n v_x^2(k) \left( -\frac{\partial f_F}{\partial E} \right) D(E) dE \quad (n = 0, 1, 2) \quad (2.20)$$

である。これは、一般化された輸送係数と呼ばれる。

通常使われる輸送係数である導電率  $\sigma$ 、ゼーベック係数  $\alpha$ 、電子の熱伝導率  $\kappa_e$  は、以下のような比例係数として定義される。

$$j = \sigma E = \sigma \left( -\frac{d\phi}{dx} \right) \quad (2.21)$$

$$\frac{d\eta}{dx} = \alpha q \left( -\frac{dT}{dx} \right) \quad (2.22)$$

$$w_q = \kappa_e \left( -\frac{dT}{dx} \right) \quad (2.23)$$

よって、導電率  $\sigma$  とゼーベック係数  $\alpha$  は、式(2.18)において、それぞれ  $dT/dx = dE_F/dx = 0, j = 0$  とおくことにより、

$$\sigma = q^2 K_0 \quad (2.24)$$

$$\alpha = \frac{1}{qT} \frac{K_1}{K_0} \quad (2.25)$$

と表せる。熱伝導率  $\kappa_e$  は、式(2.18)を用いて式(2.19)中の  $d\eta/dx$  を消去し、 $j = 0$  とおくことにより、

$$\kappa_e = \frac{1}{T} \frac{K_0 K_2 - K_1^2}{K_0} \quad (2.26)$$

と表せる。式(2.25)を具体的に書くとゼーベック係数は次の式となる。

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{qT} \frac{\int \tau(\mathbf{k}) \{E(\mathbf{k}) - E_F\} v_x^2(\mathbf{k}) \left( -\frac{\partial f_F}{\partial E} \right) D(E) dE}{\int \tau(\mathbf{k}) v_x^2(\mathbf{k}) \left( -\frac{\partial f_F}{\partial E} \right) D(E) dE} \\ &= \frac{k_B}{q} \frac{\int \tau(\mathbf{k}) \left\{ \frac{E(\mathbf{k}) - E_F}{k_B T} \right\} v_x^2(\mathbf{k}) \left( -\frac{\partial f_F}{\partial E} \right) D(E) dE}{\int \tau(\mathbf{k}) v_x^2(\mathbf{k}) \left( -\frac{\partial f_F}{\partial E} \right) D(E) dE} \end{aligned} \quad (2.27)$$

式(2.27)は Mott の式と呼ばれ、この式にキャリア輸送の条件を導入していくことで、様々な条件下でのゼーベック係数  $\alpha$  を求めることができる。図 2.1 に式(2.24)、(2.27)を用いて  $\alpha$ 、 $\sigma$  をキャリア濃度の関数として模式的に描いた結果を示す。図からもわかるように、金属のような導電率の大きい物質では、ゼーベック係数は小さい。一方、

絶縁体に近い物質では導電率が小さいかわりにゼーベック係数は大きい。したがって、 $PF$  が最大となるようにキャリアドーピングにより、キャリア数を制御する必要がある。

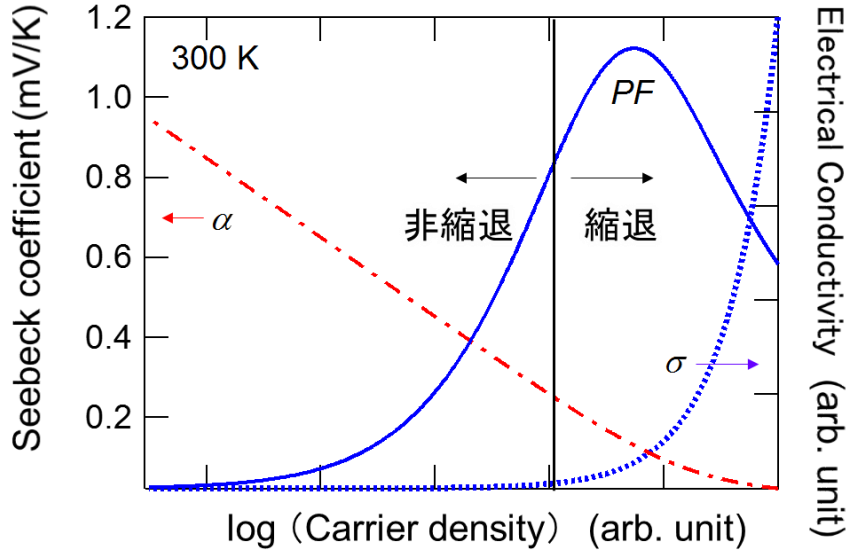


図 2.1 導電率とゼーベック係数、 $PF$  の関係

式(2.27)において、 $v_x = (1/\hbar)\partial E/\partial k_x$ 、 $E = E_V + (\hbar^2 k^2)/2m^*$  ( $E_V$  は価電子帯の上端のエネルギー)、また、3次元の状態密度  $D(E)$  を仮定すると  $D(E) \propto E^{1/2}$ 、さらに  $v_x^2 \propto E$ 、 $\tau \propto E^s$  を代入すると、

$$\alpha = \frac{k_B}{q} \frac{\int E^{s+\frac{3}{2}} \frac{E - E_F}{k_B T} \left( -\frac{\partial f_F}{\partial E} \right) dE}{\int E^{s+\frac{3}{2}} \left( -\frac{\partial f_F}{\partial E} \right) dE} = \frac{k_B}{q} \left( \frac{\int \frac{E^{s+\frac{5}{2}}}{k_B T} \left( -\frac{\partial f_F}{\partial E} \right) dE}{\int E^{s+\frac{3}{2}} \left( -\frac{\partial f_F}{\partial E} \right) dE} - \frac{E_F}{k_B T} \right) \quad (2.28)$$

と表せる。フェルミ分布関数の微分は、フェルミエネルギー付近のみに 0 ではない値をもつことから、部分積分を行うことで次式が得られる。

$$\alpha = \frac{k_B}{q} \left( \frac{\left( s + \frac{5}{2} \right) F_{s+3/2}}{\left( s + \frac{5}{2} \right) F_{s+1/2}} - \frac{E_F}{k_B T} \right) \quad (2.29)$$

ここで、

$$F_s = \int_0^\infty \frac{\xi^s}{e^{\xi - \xi_F} + 1} d\xi \quad (2.30)$$

である。

式(2.29)に縮退していない半導体の条件として、非縮退条件を導入する。それは、p型半導体の場合はフェルミ準位が価電子帯よりも  $3k_B T$  以上にあるか、または n 型半導体の場合は伝導帯よりも  $3k_B T$  以下にある場合である。このような条件の時、次のボルツマン近似が成立する。

$$\frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \approx \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \quad (2.31)$$

この時、式(2.30)はガンマ関数  $\Gamma(z) \equiv \int_0^\infty e^{-x} x^{z-1} dx$  を用いて、

$$F_s = e^{\xi_F} \Gamma(s+1) \quad (2.32)$$

と表すことができる。これより、式(2.29)において、

$$\frac{F_{s+3/2}}{F_{s+1/2}} = \frac{\Gamma\left(s + \frac{5}{2}\right)}{\Gamma\left(s + \frac{3}{2}\right)} \quad (2.33)$$

と書くことができる。ここで、ガンマ関数の性質  $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$  と式(2.29)、(2.33)より、

$$\alpha = \frac{k_B}{q} \left( s + \frac{5}{2} - \frac{E_F}{k_B T} \right) \quad (2.34)$$

となる。

p 型半導体について、価電子帯より下のみのキャリアの伝導を考えた場合、その条件は  $v_x^2 \propto E_V - E$ 、 $D(E) \propto (E_V - E)^{1/2}$ 、 $\tau \propto (E_V - E)^s$  となり、式(2.34)は以下のように書ける。

$$\alpha = \frac{k_B}{q} \left( s + \frac{5}{2} - \frac{E_V - E_F}{k_B T} \right) \quad (2.35)$$

さらに、散乱を無視することで、

$$\alpha = \frac{k_B}{q} \left( \frac{5}{2} - \frac{E_V - E_F}{k_B T} \right) \quad (2.36)$$

を得る。ここで、縮退条件での半導体理論より、ホール濃度  $p$  は

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) \quad (2.37)$$

と表せる。ただし、 $p_0$  は実効状態密度  $p_0 = 2(2\pi m_h k_B T / h^2)^{3/2}$  である。したがって、式(2.36)は以下のように書くことができる。

$$\alpha = \frac{k_B}{q} \left( -\ln \frac{p}{p_0} + \delta \right) \quad (2.38)$$

n 型半導体の場合も電子濃度を考えることで同様に扱うことができる。また、電子とホールの両方を考慮する場合は、同様の導出を行うことで電子によるゼーベック係数、導電率をそれぞれ  $\alpha_e$ 、 $\sigma_e$ 、ホールによるゼーベック係数、導電率をそれぞれ  $\alpha_h$ 、 $\sigma_h$  とすることで次のように表される。

$$\alpha = \alpha_e \frac{\delta_e}{\delta_e + \delta_h} + \alpha_h \frac{\delta_h}{\delta_e + \delta_h} \quad (2.39)$$

## 2-1-3 熱電変換セルとエネルギー変換効率

熱電発電システムにおいて、その中核部分は熱電変換モジュールであり、その基本構成を図 2.2 に示す。p 型半導体と n 型半導体で温度差によって生じる熱起電力の向きが反対になることから、図 2.2 のような p 型と n 型を組み合わせた  $\pi$  型構造と呼ばれる構造を形成するのが一般的である。素子高温接合部温度を  $T_h$ 、素子低温接合部温度を  $T_c$  とする。両接合部間に温度差があるため、この熱電回路に熱起電力が発生し、外部回路に電流が流れる。よって、高温接合部に流入する熱エネルギーの一部は、外部回路に電力の形で取り出すことができる。この電氣的出力に対し流入した熱エネルギーの比は熱電回路の効率である。

この効率を大きくするには、まず熱電回路の熱起電力が大きいことが望ましいから、素子対のゼーベック係数  $\alpha_{pn}$  は大きい方がよい。回路を流れる電流によって素子対にジュール熱が発生するので、これは小さい方がよいことから、導電率  $\sigma$  は大きいことが望ましい。また高温部から低温部に流れる熱流は、熱エネルギーの損失であるから、熱伝導率  $\kappa$  は小さいほうがよい。このように熱電変換において重要なパラメータは  $\alpha$ 、 $\sigma$ 、 $\kappa$  の 3 つである。

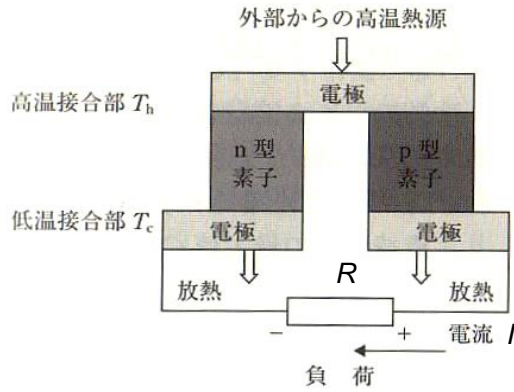


図 2.2 熱電発電の基本構成 (n型素子) [3]

図 2.2 に示すように、n 型および p 型半導体が外部抵抗  $R$  によって接続されているとする。半導体は一様な断面積をもち、接合部には接触抵抗がないと仮定する。高温接合部温度は  $T_h$  に保たれており、毎秒  $Q$  だけ熱量が供給される。低温接合部温度は  $T_c$  に保たれているため、両接合部間の温度差により外部回路に熱起電力  $\Delta V$  が発生し、外部抵抗  $R$  に電流  $I$  が流れる。この際、 $\alpha$  は定数であり、発生するジュール熱は半分以上低温部と高温部へそれぞれ流れるとする。

この熱電回路が熱的に定常状態であるとする、回路のどの点にも流入する熱量の総和は 0 である。高温接合部に単位時間あたりに流入および流出する量は、

- (i) 外部から供給される熱量  $Q$
- (ii) 熱電素子内に発生するジュール熱  $Q_\rho$  の半分
- (iii) 熱伝導によって高温部から流れ出る熱量  $Q_\kappa$
- (iv) 高温接合部を通過する電流によるペルチェ吸収  $Q_\alpha$

である。流入する熱量の総和が 0 であるから

$$Q + \frac{1}{2}Q_\rho - Q_\kappa - Q_\alpha = 0 \quad (2.40)$$

と書ける。これら各項のパラメータはそれぞれ次式のように書き表すことができる。

$$Q_\rho = I^2 r = I^2 \left( \frac{l_p}{\sigma_p s_p} + \frac{l_n}{\sigma_n s_n} \right) \quad (2.41)$$

$$Q_\kappa = K(T_h - T_c) = \kappa_p \frac{T_h - T_c}{l_p} s_p + \kappa_n \frac{T_h - T_c}{l_n} s_n \quad (2.42)$$

$$Q_\alpha = \alpha_{pn} I T_h \quad (2.43)$$

ここで、 $r$ は熱電回路の内部抵抗、 $l$ は熱電素子の長さ、 $s$ は断面積であり、添え字 p、n はそれぞれ p 型、n 型素子を示している。また  $K$  は熱電回路の熱コンダクタンスであり、 $\alpha_{pn}$  は素子対のゼーベック係数である。

以上の式(2.41)から式(2.43)を式(2.40)に代入すると

$$Q = \alpha_{pn} I T_h + K(T_h - T_c) - \frac{1}{2} I^2 r \quad (2.44)$$

電流  $I$  は

$$I = \frac{\alpha_{pn}(T_h - T_c)}{R + r} = \frac{\alpha_{pn}(T_h - T_c)}{r(m+1)}. \quad (2.45)$$

ただし、 $m = R/r$  とした。外部回路に取り出せる出力  $W$  は

$$W = I^2 R = \alpha_{pn}^2 (T_h - T_c)^2 \frac{m}{r(m+1)^2} \quad (2.46)$$

となる。効率  $\eta$  は出力  $W$  と供給された熱エネルギー  $Q$  の比であるから、

$$\begin{aligned} \eta = \frac{W}{Q} &= \frac{\alpha_{pn}^2 (T_h - T_c)^2 \frac{1}{r} \frac{m}{(m+1)^2}}{\alpha_{pn}^2 T_h (T_h - T_c) \frac{1}{r} \frac{1}{m+1} + K(T_h - T_c) - \frac{1}{2} \frac{\alpha_{pn}^2 (T_h - T_c)^2}{r(m+1)^2}} \\ &= \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{Kr}{\alpha_{pn}^2} \frac{m+1}{T_h} - \frac{1}{2} (T_h - T_c) \frac{1}{m+1}} \end{aligned} \quad (2.47)$$

と書ける。すなわち熱電回路の効率を左右するパラメータは、 $T_h$ 、 $T_c$ 、 $Kr/\alpha_{pn}$  および  $m = R/r$  である。ここで、

$$Z = \frac{\alpha_{pn}^2}{Kr} \quad (2.48)$$

とおくと、効率は  $Z$  の増大に伴って大きくなる。 $K$  や  $r$  には熱電素子の寸法が含まれているので、 $Z$  の値は  $\alpha$ 、 $\sigma$ 、 $\kappa$  が与えられても決定せず、素子の寸法によっても左右される。 $Kr$  を極小にするためには、

$$\begin{aligned} Kr &= \left( \kappa_p \frac{s_p}{l_p} + \kappa_n \frac{s_n}{l_n} \right) \left( \frac{l_p}{\sigma_p s_p} + \frac{l_n}{\sigma_n s_n} \right) \\ &= \frac{\kappa_p}{\sigma_p} + \frac{\kappa_n}{\sigma_n} + \frac{\kappa_p}{\sigma_n} \frac{s_p l_n}{s_n l_p} + \frac{\kappa_n}{\sigma_p} \frac{s_n l_p}{s_p l_n} \end{aligned} \quad (2.49)$$

から、 $d(Kr)/d(s_n/s_p) = 0$  より  $Kr$  を極小にする寸法条件は、

$$\frac{\kappa_p \sigma_p}{\kappa_n \sigma_n} = \left( \frac{s_n l_p}{s_p l_n} \right)^2 \quad (2.50)$$

となる。このとき  $Kr$  および  $Z$  はそれぞれ

$$Kr = \left( \sqrt{\frac{\kappa_p}{\sigma_p}} + \sqrt{\frac{\kappa_n}{\sigma_n}} \right)^2 \quad (2.51)$$

$$Z = \frac{\alpha_{pn}^2}{Kr} = \frac{\alpha_{pn}^2}{\left( \sqrt{\kappa_p / \sigma_p} + \sqrt{\kappa_n / \sigma_n} \right)^2} \quad (2.52)$$

となり、 $Z$  は  $\alpha$ 、 $\sigma$ 、 $\kappa$  のみで定まり、寸法によらない定数となる。 $Z$  は、その値が大きいほど熱電回路の効率が大きくなるため、熱電素子の性能指数と呼ばれている。

$m = R/r$  において最大出力となる条件は、 $\partial W / \partial m = 0$  から  $m = 1$ 、すなわち  $R = r$  である。よって、外部抵抗と内部抵抗の値を等しくすればよい。また、効率  $\eta$  を最大にする  $m$  の値を  $M$  とすると、 $\partial W / \partial m = 0$  より次式を得る。

$$M = \sqrt{1 + \frac{1}{2} Z (T_h + T_c)} = \sqrt{1 + \frac{1}{2} Z T_{\text{mean}}} \quad (2.53)$$

ここで  $T_{\text{mean}}$  は平均温度、 $M$  と  $ZT$  は無次元量である。これより、

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{M - 1}{M + (T_c / T_h)} \quad (2.54)$$

と書ける。 $\eta$  の第 1 の因数  $(T_h - T_c) / T_h$  は可逆機関のカルノー効率である。第 2 の因数は  $\sigma$ 、 $\kappa$  を含んでおり、これらはジュール熱の発生や熱伝導などの非可逆過程に対する量であるから、この第 2 の因数は熱機関の損失因子を与えるものである。図 2.3 は高温接合部の温度  $T_h$  をパラメータとし、低温部の温度  $T_c$  を 300 K としたときの  $Z$  と  $\eta$  の関係を示す。このグラフでは  $Z$  は温度によらない定数であるとしてある。一般に  $Z$  は温度変化し、動作温度  $T$  との積である  $ZT$  は第 1 章で熱電変換材料の性能を示す  $ZT$  と一致する。

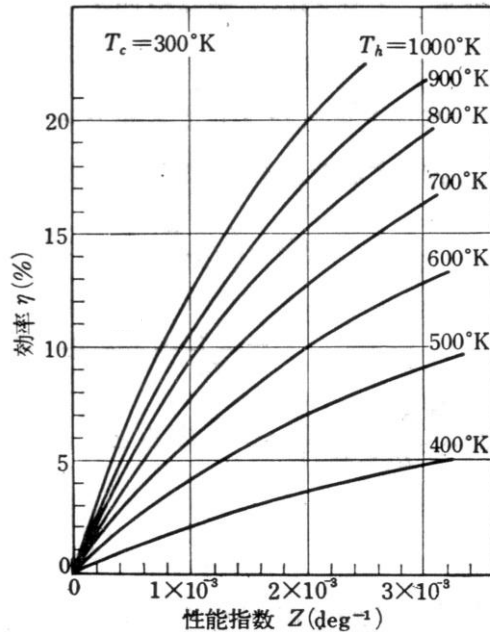


図 2.3 性能指数  $Z$  と効率  $\eta$  の関係[3]

$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$  を大きくするためには、ゼーベック係数  $\alpha$  を大きく、導電率  $\sigma$  を大きく、かつ熱伝導率  $\kappa$  を小さくすることが望ましい。熱電発電での電池の比喩では、 $\alpha$  は電池の起電力、 $1/\sigma$  は電池の内部抵抗に対応する。このとき最大電力  $V^2/R$  は  $\alpha^2 \sigma$  に比例する。 $\alpha^2 \sigma$  は熱伝導率を含まず、キャリアの性質だけで決まる量で、パワーファクター ( $PF = \alpha^2 \sigma$ ) と呼ばれ、 $ZT$  と並んで重要なパラメータである。その単位は ( $\text{W/mK}^2$ ) であり、単位長さおよび単位温度差あたりの電力に対応している。よって、 $\alpha$  や  $\sigma$  が大きいほど大きな電力を取り出すことができ、 $PF$  の大小でその性能を比較することができる。式 (2.52) で表される性能指数  $Z$  はこの  $PF$  を熱伝導率  $\kappa$  で割ったものとなっている。

## 2-2 熱電変換素子の構造[3,4]

単一の素子対の出力は小さく、使用電圧や負荷抵抗に合わせ、多数の素子対を電氣的に直列に接続して内部抵抗を大きくし、または出力を増大させて実用化する。1 段の素子対で得られる最大温度差や効率は、使用する素子の性能指数によって限定されるが、いくつかの素子対を熱的に直列に積み重ね、カスケードにすることでこの制約を越えることができる。

素子に加えられる熱エネルギー密度が大きいときは、素子対 1 段だけ用いたとき、低温側でも高温を示し、1 段のみでは無効の熱が大きくなるので、効率を向上させるためにカスケード方式を用いる。図 2.4(a) はその一例である。 $N$  段カスケードの全効

率を $\eta$ とし、おのこの素子対の効率をそれぞれ $\eta_1, \eta_2 \cdots \eta_i \cdots \eta_N$ とすれば、

$$\eta = 1 - (1 - \eta_1)(1 - \eta_2) \cdots (1 - \eta_i) \cdots (1 - \eta_N) = 1 - \prod_{i=1}^N (1 - \eta_i) \quad (2.55)$$

となり、 $\eta$ は各 段の効率が最大るとき最大となる。実際には 1 段を通過した熱量は実質的に少なくなるので、図 2.4(b)のような連結をし、出力電圧を増大させるために電氣的に直列に接続する。

素子に加えられる熱エネルギー密度が小さい場合には、図 2.4(c)に示すような熱的には並列に、電氣的には直列に素子対をいくつか連結する。

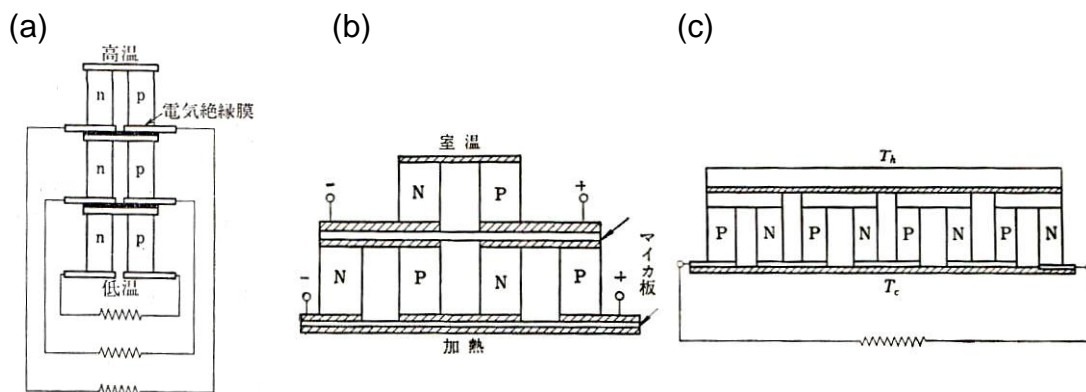


図 2.4 カスケード型発電素子. (a) 3 段カスケード発電素子, (b) 2 段階カスケード発電素子, (c) 熱並列電気直列連結法[3]

また、図 2.4 に示すような $\pi$ 型素子構造以外に、図 2.5 に示すような Y 型素子もある。 $\pi$ 型構造と電流の方向と熱流の方向とが異なるという特徴を見てとることができる。フレキシブル熱電変換素子の構造はこれまでのところ図 2.6 のように積層のない簡易なものであり温度差を面内方向にするか、厚み方向にするかで二分される。

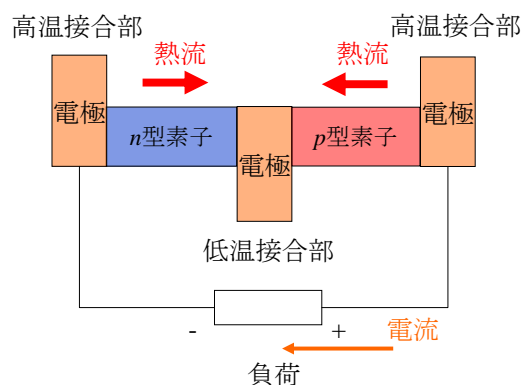


図 2.5 Y 型素子構造

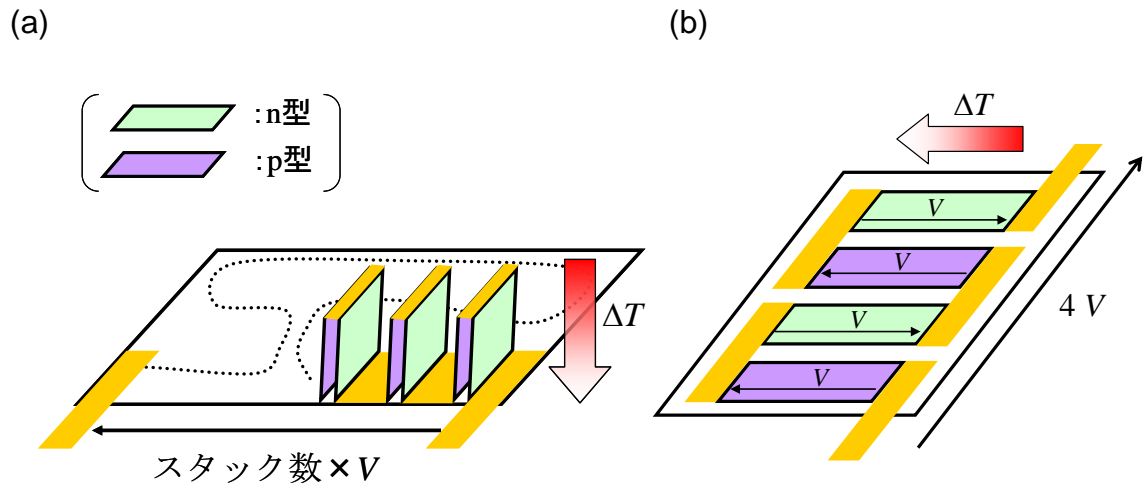


図 2.6 フレキシブルデバイス構造案(a)厚み方向の熱流を制御するモデルと(b)面内方向の熱流を制御するモデル

## 2-3 おわりに

本章では熱電変換の理論と一般構造について説明した。導出されたゼーベック係数と導電率の関係から、両者にはトレードオフの関係があり、キャリアドーピングにより  $PF$  を最大化する必要があることがわかる。また、エネルギー変換効率を上げるためには材料の性能という面では  $ZT$  が重要であることが分かった。さらに従来の熱電素子の構造と比較し、フレキシブル熱電変換素子では温度差を面内方向にするか、厚み方向にするかで二分されることから使用用途に応じて素子構造を選択する必要があることがある。

## 参考文献

- [1] G. Grosso, G. P. Parravicini, 固体物理学(中), 吉岡書店 (2004).
- [2] 菅 義夫, 熱電半導体, 槇書店 (1966).
- [3] 梶川 武信, 熱電変換技術ハンドブック, 株式会社エヌ・ティー・エス (2008).
- [4] 太田 時男, 半導体熱電気, 日刊工業新聞社 (1964).

## 第3章 熱電特性の測定方法

本章では本研究で使用した測定方法について説明する。熱電特性を評価するためには導電率、ゼーベック係数、熱伝導率を別々の手法で測定する必要がある。特に熱伝導率については試料の形状により測定可能な方法が異なるため、2種類について説明する。

### 3-1 ゼーベック係数測定

図 3.1(a)に試料ホルダと試料の構成を示す。基板はガラス基板（松浪硝子工業株式会社、テンパックス）を用いた。基板はアセトン（和光純薬工業株式会社、電子工業用 SC グレード）で 30 分間常温にて超音波洗浄した後、60 °C に加熱したアセトンに 10 秒間浸漬させた。その後、30 分間 UV/O<sub>3</sub> 処理（室温）を行い、洗浄したガラス基板の上に金電極を真空蒸着法によって成膜した。試料を基板上に成膜し、基板を試料ホルダにセットし、それぞれの電極上に熱電対（アルメル-クロメル）をインジウム（株式会社ニラコ）を用いて圧着した。その後、試料ホルダを熱電評価装置に移し測定を行った（図 3.1(b)）。

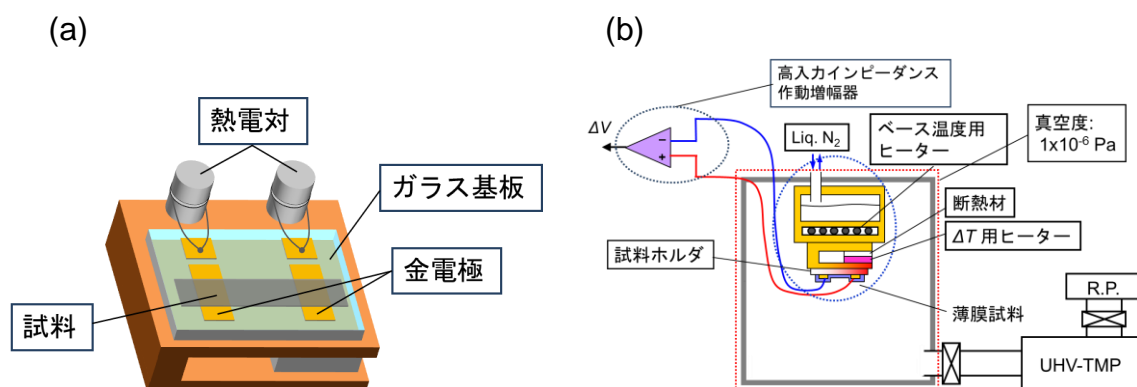


図 3.1 (a)試料ホルダと(b)熱電評価装置の模式図[1]

本装置は、超高真空用のターボ分子ポンプを有しており、 $10^{-7}$  Pa 程度の超高真空を実現することができる。また、液体窒素溜まりとヒーターを有する熱容量の大きいベース温度制御ステージに試料ホルダを設置し、試料ホルダに内蔵された  $\Delta T$  用ヒーターの入力電力によって基板の一方向に均一な温度勾配ができることを確認している（図 3.2）。さらに、高入力インピーダンス（約  $10^{15} \Omega$ ）差動増幅器により、高抵抗な試料でも測定が可能である。測定試料の多くはなんらかの要因で帯電している場合があり、温度差を与えていないときの電位差が 0 V とは限らない。そのため、温度差を

変えたときの電位差を横軸温度差  $\Delta T$ 、縦軸電位差  $\Delta V$  としてプロットし、線形最小2乗法により、その傾きに対応するゼーベック係数  $\alpha$  を決定する。定電流一定電圧電源（TEXIO、PW36-1.5AD）を用いて  $\Delta T$  用ヒーターに電圧を印加し、金電極間に温度差を与える。熱電変換材料の性能は動作温度に依存するため、ベース温度用ヒーターおよび液体窒素によりベース温度  $T_b$ （試料の平均温度）を一定に保つよう制御する。このときの温度測定、電位差測定は共にデジタルマルチメータ（Keithley、2000）を用いており、測定は計測制御システム開発用ソフトウェア（Capital Equipment Corporation、TESTPOINT）を用いて行った。測定プログラムにより温度、電位差、温度差、測定時間を自動的に測定、計算し、同時にデータの記録が可能である。

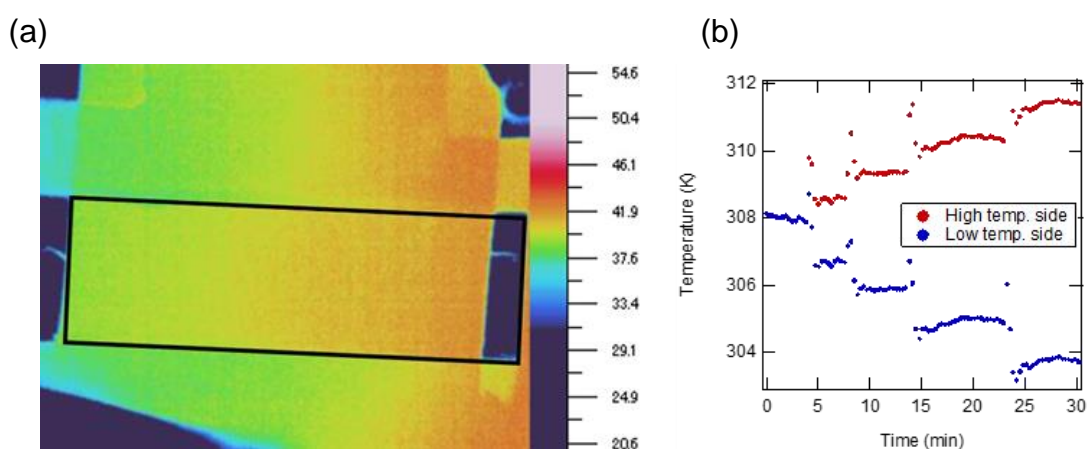


図 3.2 (a)基板上で生じる温度勾配と(b)高温側と低温側の温度変移

### 3-2 導電率測定

導電率を算出するために試料の  $I$ - $V$  測定を行い、グラフの傾きから抵抗  $R$  を求め、次式で導電率  $\sigma$  を算出した。

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot Wd} \quad (3.1)$$

ここで、 $L$  は電極間隔、 $W$  は膜パターンの幅、 $d$  は膜厚である。 $I$ - $V$  測定装置には、ノイズ混入を防ぐリモートプリアンプ構造のソースメジャーユニット（Keithley、6430）を用いた。この装置はローノイズを徹底的に追求し、測定感度は  $4 \times 10^{-16}$  A であり、非常に精密な測定が可能である。

### 3-3 熱伝導率測定

#### 3-3-1 温度波熱分析法[2]

自立膜の熱伝導率は ai-Phase Mobile（株式会社アイフェイズ）により温度波熱分析法を用いて測定した。図 3.3 が示すように試料をヒーターとセンサーで挟み、ヒーターを周波数 $\omega$ で温度変調した場合、温度波の位相差 $\Delta\theta$ は次のように表される。

$$\Delta\theta = -\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_{\text{dif}}}}d - \frac{\pi}{4} \quad (3.2)$$

この式より厚み  $d$  が既知の場合、熱拡散率 $\alpha_{\text{dif}}$ を求めることができる。ここで熱伝導率 $\kappa$ は、熱拡散率 $\alpha_{\text{dif}}$ 、比熱  $C$ 、密度  $D$  を用いて

$$\kappa = \alpha_{\text{dif}}CD \quad (3.3)$$

となるため、比熱と密度を他の測定で求めることで熱伝導率を求めることができる。本研究では比熱は示差走査熱量計（日立製作所、DSC/TG-DTA6200）を用いて測定した。

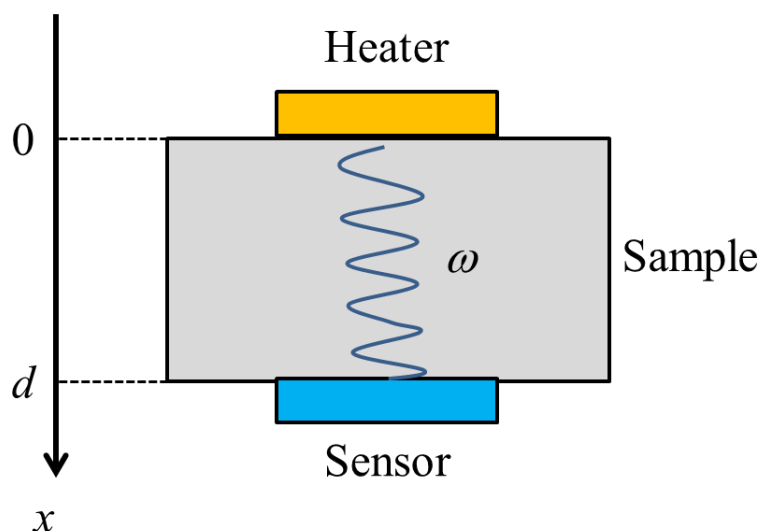


図 3.3 温度波熱分析法の概念図

#### 3-3-2 $3\omega$ 法

繊維状試料の熱伝導率は自作装置により  $3\omega$ 法によって測定した。試料は図 3.4 のように銀ペーストを用いてサファイア基板上に固定される。このとき両端の端子から電流  $I_0\sin\omega t$  を印加すると真ん中二つの端子で観測される電圧の  $3\omega$ の項は

$$V_{3\omega} = \frac{4I^3 RR'}{\pi^4 \kappa S \sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}} \quad (3.4)$$

と表される[3]。ここで $R$ 、 $S$ はそれぞれ試料の抵抗、断面積であり、 $R'=(dR/dT)$ 、 $\gamma=(L^2/\alpha_{\text{dif}}\pi^2)$ である。よって式(3.4)より $V_{3\omega}$ の周波数依存性を測定し、 $R$ 、 $R'$ 、 $S$ を別の測定で求めることで $\kappa$ を計算することができる。ここで式(3.4)を使用するためには

$$A = \frac{I_0 R' L}{\pi^2 \kappa S} \ll 1 \quad (3.5)$$

を満たす必要がある。また、次の式(3.6)

$$g\gamma = \frac{16\varepsilon_e \sigma_0 T^3 L^2}{\pi^2 \kappa D} \ll 1 \quad (3.6)$$

を満たす場合は試料からの輻射熱を無視することができる。ここで、 $\varepsilon_e$ 、 $\sigma_0$ 、 $D$ はそれぞれ放射率、Stefan-Boltzmann定数、試料直径である。さらに高周波領域では式(3.4)が成り立たなくなるため次の式を満たす低周波領域で測定を行う。

$$\omega < \omega_{\text{cut}} = 2/\gamma \quad (3.7)$$

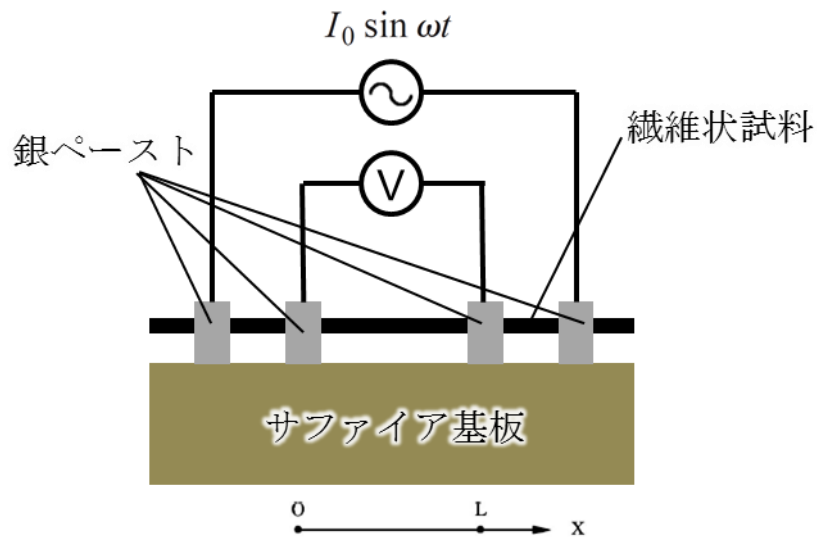


図 3.4 3 法の概要図

図3.4に $3\omega$ 法による熱伝導率測定装置の模式図を示す。サファイア上に固定した試料を図3.5のように温度制御用の水冷ヒーター上に設置する。測定は対流による影響をさけるために真空中で行う。精密交流電流源（Keithley、6221）を用いて交流電流を印加し、A/D変換器（National Instruments、USB6211）により電圧波形を読み取る。図3.6に標準試料として測定した金線（直径:30  $\mu\text{m}$ ）の結果を示す。図3.6(a)より $V_{3\omega}$ の周波数依存性が式(3.4)によりうまくフィッティングされていることがわかる。図3.6(b)からは式(3.4)のように $V_{3\omega}$ が電流の三乗に比例していることがわかる。また、図3.6(c)は金線の抵抗の温度依存性であり、この結果より $R'$ を求め、熱伝導率を計算した。これらの結果から得られた金線の熱伝導率は313 W/Km となった。この値は文献値 (315 W/Km) [4]と比較し十分に妥当な値であり、測定が正しく行われていることを示している。また、 $A=0.006$ 、 $g\gamma=0.0023$ 、 $\omega_{\text{cut}}=25$  Hzとなり式(3.4)、(3.5)、(3.6)の条件を満たしている。

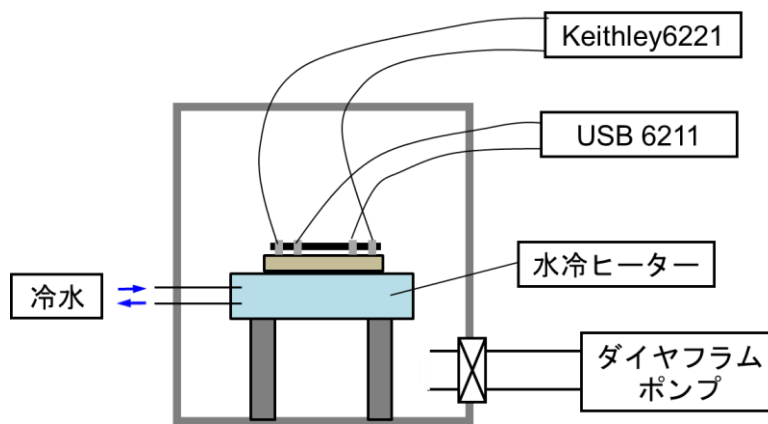


図 3.5  $3\omega$ 法による熱伝導率測定装置

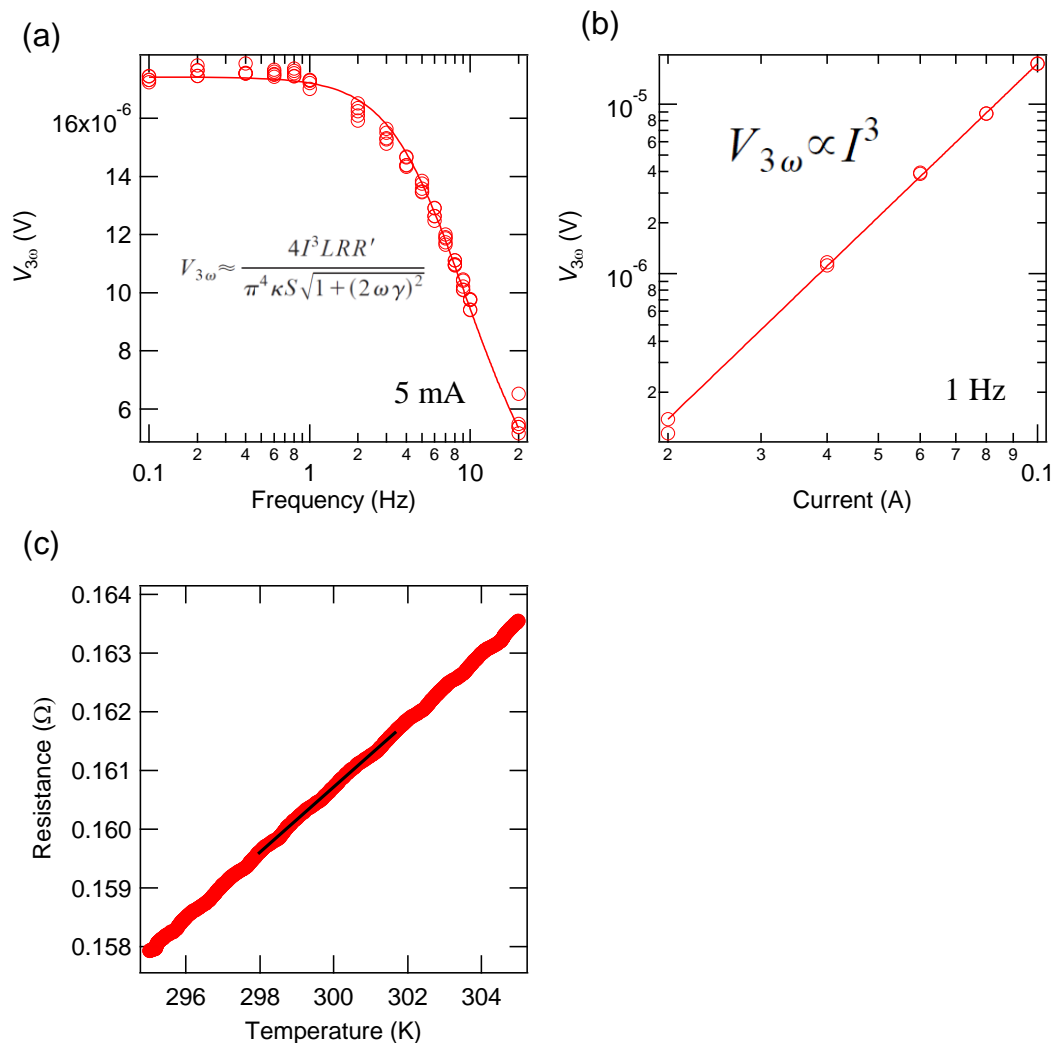


図3.6 金線の $3\omega$ 法の測定結果 (a) $V_{3\omega}$ の周波数依存性 (b) $V_{3\omega}$ の電流依存性 (c)抵抗の温度依存性

### 3-3 おわりに

本章では本研究で使用した測定方法について説明を行った。独自開発した熱電評価装置によりガラス基板上に製膜した試料の導電率とゼーベック係数を測定することが可能である。また、自立膜の熱伝導率測定はai-Phase Mobileにより温度波熱分析法により測定が可能である。繊維状試料については自作装置により $3\omega$ 法によって熱伝導率の測定が可能である。

## 参考文献

- [1] 星敦史, 千葉大学修士論文 (2011).
- [2] 森川亮子, 山本暁, 橋本寿正, *Netsu Sokutei* **29**, 27 (2001).
- [3] L. Lu, W. Yi, and D. Zhang, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 7 (2001).
- [4] Y. S. Touloukian, Thermophysical Properties of Matter, THERMOPHYSICAL AND ELECTRONIC PROPERTIES INFORMATION ANALYSIS CENTER (1971).

## 第4章 コアシェル型分子を利用したカーボン ナノチューブ接合制御による熱電特性の向上

### 4-1 はじめに

序論で述べたようにフレキシブル熱電変換素子の実用化のために高い $ZT$ と低熱伝導率を両立するCNT複合材料の材料設計が求められている。CNTは高い導電率に対しゼーベック係数が低く、熱伝導率が高いため、ゼーベック係数を向上させ熱伝導率を抑制する方法が必要である。また、 $ZT$ が同じでも熱電変換素子を体温発電に使用する場合、十分なエネルギー変換効率を得るためには熱伝導率を低くする必要がある。これまでに報告されているCNTの熱電性能向上に関する研究としてはまず、電界効果ドーピングによりキャリア濃度を最適化することで $PF$ を最大化する方法[1]が報告されている。しかし、この方法では $PF$ の最大化は可能だが、熱伝導率を低減させることはできない。熱伝導率を下げる方法としてはCNTの多孔質化[2]とポリマーとの複合化[3]が報告されている。しかし、これらの手法では熱伝導率は下がるが、導電率も同時に下がってしまい、 $ZT$ の大きな向上が見込めない。

従来の複合材料の問題点と本研究で目指す複合材料の構造の概念図を図4.1に示す。ここではCNT ( $\alpha$ :小、 $\sigma$ :大、 $\kappa$ :大) と高ゼーベック係数、低導電率、低熱伝導率の材料 ( $\alpha$ :大、 $\sigma$ :小、 $\kappa$ :小) との複合材料を想定している。従来の10%程度以上の割合で導電性ポリマー等を添加したCNT複合材料では[2,3]、複合材料内の各部において二種の材料が図4.1(a)のように並列構造を形成していると考えられる。その場合、CNT側に短絡電流が流れてしまうことで高ゼーベック係数側の起電力が内部消費されてしまうため、複合材料として大きなゼーベック係数を得ることはできない。また、熱流はCNT側を流れることにより、熱伝導率の大きな低減も難しい。そこで直列構造の場合を考えるとゼーベック係数と熱伝導率は改善するが、全体の抵抗が大きくなるため導電率は大きく減少してしまう{図4.1(b)}。そこで、本研究では図4.1(c)のようにCNTネットワークに直列的に高ゼーベック係数、低熱伝導率の材料を挿入する構造の作製を試みる。このような直列構造では熱流の迂回路がないため、高ゼーベック係数部に局所的に大きな温度勾配が生じ、短絡パスが生じないことで高いゼーベック係数を得ることができる。また、電流経路に占める低導電率の部分の長さ割合を小さくすれば、複合材料全体の導電率をあまり低下させない。CNT中のキャリア、熱はもれなくCNT同士の接合部を流れるため、この接合部にキャリアと熱の伝導を制

御する分子接合を導入することでこのような構造を実現できると考えられる。

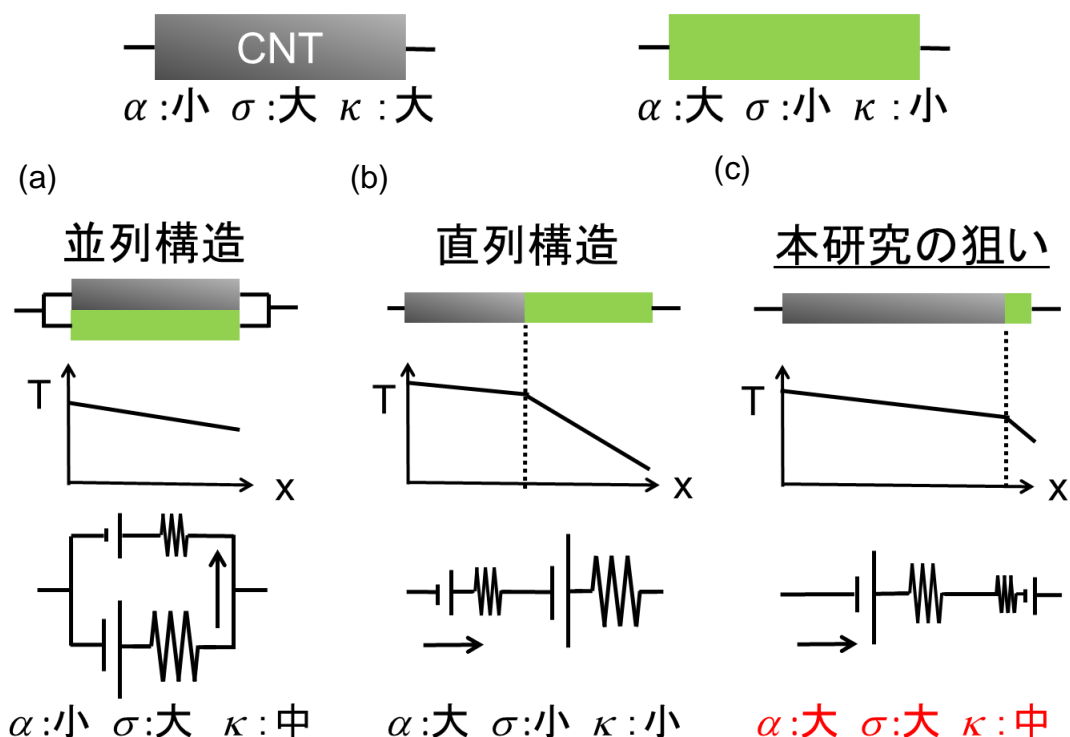


図 4.1 (a) 従来の二種の材料が並列になる場合 (b) 本研究の目指す直列構造の概念図  
(c) 本研究の目指す直列構造の概念図

## 4-2 本研究において提案する新しい複合熱電材料設計

本研究では、前述の二相直列接続コンセプトをさらに強化し、バルク材料における実現可能性を高めるものとして、柔軟な絶縁性のシェルと半導体のコアを有したコアシェル型分子によって図 4.2 に示されるような分子接合を形成する方法を提案する。図 4.2 は CNT 同士の間にはコアシェル型分子が挿入された模式図とそのエネルギーダイアグラムを表している。ここではコア材料として n 型半導体を考え、その導電帯、価電子帯を示している。シェルに熱伝導率の低い絶縁性の有機材料を使用することで、CNT を伝播するフォノンが散乱されることにより熱伝導が抑制される。また、CNT/シェル/コア/シェル/CNT という多重界面それぞれに界面熱抵抗が存在することによって、さらに熱伝導は抑制されると推測される。以上の効果によって、接合部に大きな温度差が生じる。一方、シェルの厚みを 2 nm 程度にすることで電子あるいはホールは、シェル中のトラップを介してトンネルする (Trap-assisted tunneling) [4]ことが可能に

なると考えられる。その際、例えば図 4.2 のようにコアを n 型半導体にすると主に電子のみが拡散し、n 型の熱起電力が接合部に発生する。逆にコアを p 型半導体にすると p 型の熱起電力が発生する。このような分子接合をマクロ材料内で多数直列接続させることにより、キャリア伝導を妨げず、フォノン伝導を阻害する、いわゆる“phonon-blocking and electron transporting”構造を実現した理想的な熱電材料が生みだされると期待した。

以上の効果を得るためにコアシェル型分子に要求される条件をまとめると次のようになる：

- (i) シェルの熱伝導率がCNTより格段に小さい
- (ii) シェルが絶縁性で厚みが2 nm程度以下
- (iii) 半導体性のコアが内包されている
- (iv) シェル表面がCNTに付着しやすい性質

(i) によって、界面フォノン散乱により大きな温度差が接合部に生じる。(ii)により、量子トンネル効果による接合部を通じたキャリア輸送が可能になる。(iii)により、キャリア輸送を電子あるいはホールいずれかに制限することができ、ゼーベック係数を最大化する状態密度設計が可能になる。最後に、(iv)のようにシェル表面に CNT に吸着しやすい性質を付与することで、分散液の段階でCNTに分子が吸着し、凝集後のCNT接合部に高確率でコアシェル型分子が挿入されることが期待される。

本研究では、このような条件を満たすコアシェル型分子の一つとしてかご状タンパク質の一種であるDps (DNA binding protein starved cells)に注目した{図 4.3(a)}。Dpsは~2 nm程度の厚み絶縁性のシェルを有し{条件(ii)を満たす}、様々な半導体を内包させることができることが知られている[5,6] {条件(iii)を満たす}。シェルの局所的熱伝導率は不明であるが、絶縁性のポリマーで構成されていることからCNTより十分低い熱伝導率であると考えられる {条件(i)を満たす}。さらに、ナノカーボン材料に親和性が高いペプチドアプタマー [7]を付与したDpsがCNTに高密度吸着することが小林らによってすでに確認されている[8] {条件(iv)を満たす}。なお、本論文では、以後CNTへの吸着能向上目的で改変されたDpsをC-Dpsと称する{(図4.3(b))}。

この C-Dps が吸着した CNT 分散液から凝集体を形成すると、接合部に図 4.4 のような橋渡し構造が高確率で形成されると推測される。単一の分子接合の電気コンダクタンスは小さいが、CNT のような極めて細長い分子間の接合はある程度の長さの併走区間があるため、そこに複数の分子接合が挿入されることで、並列接合としての電気コンダクタンスが高まることも期待される。

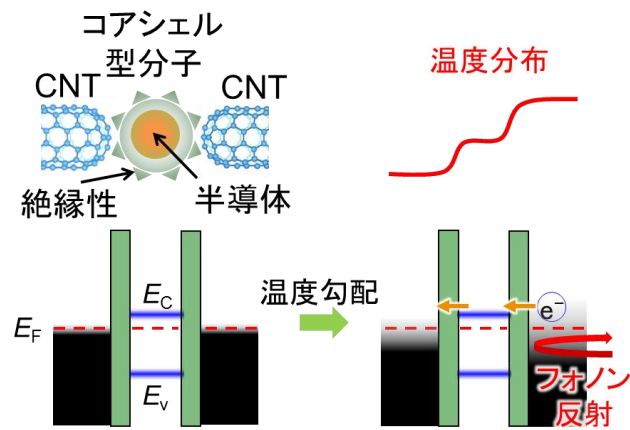


図 4.2 CNT/コアシェル型分子/CNT 接合部の概念図

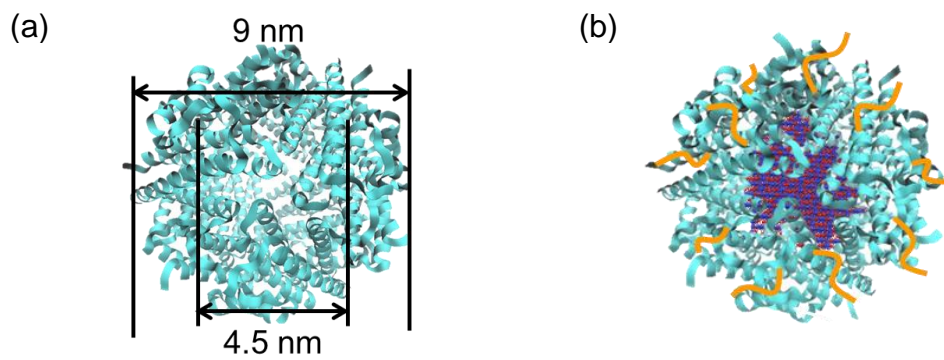


図 4.3 (a) Dps タンパク質と(b) C-Dps(Co)タンパク質の構造

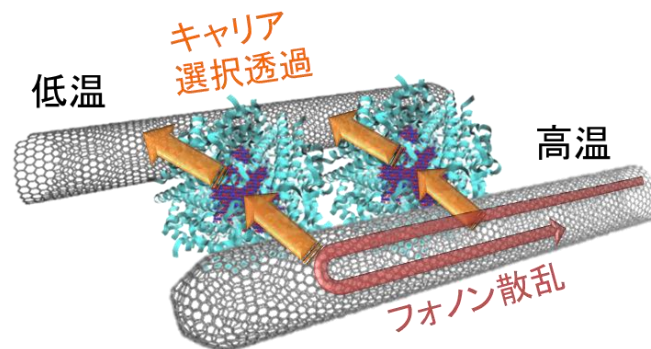


図 4.4 コアシェル型分子 C-Dps によって実現される “phonon-blocking and electron transporting” 構造の概念図

### 4-3 カーボンナノチューブ

CNT は飯島らによって 1991 年に多層 CNT、1993 年に単層 CNT (SWNT) が発見された[9]。CNT の特徴として高導電性、高熱伝導性、高機械強度、軽量などが挙げられ、弾道的な電子伝導に注目した高性能電界効果トランジスタなどの電子デバイスやディスプレイなどの電界電子放出源、透明電極など幅広い分野で研究が進んでいる。

SWNT の幾何学構造はグラフェンを細長く丸めた構造をしており、カイラルベクトル( $n, m$ )によってその幾何学構造は表現される。SWNT の電子構造はこのカイラルベクトルによって決まり、幾何学的条件で  $2n+m$  が 3 の倍数の時には金属、そうでない場合には半導体となる。そのため使用用途により、最適なカイラリティが異なる。カイラリティを制御した合成方法や金属・半導体の分離法の研究は進んでいるが、大量生産には至っていない。本研究ではコスト面を考慮し、金属・半導体を分離していない金属・半導体混合の SWNT を使用する。

本研究で使用した CNT の入手先、製法、純度、直径を表 4.1 に示す。CNT は製法や精製方法により直径や長さ、欠陥の具合が異なり、これらの違いは CNT の熱電性能や C-Dps の吸着量に大きな影響を与えと考えられる。

表 4.1 本研究で使用した CNT の入手先、製法、純度、直径

	入手先	製法	純度 (%)	直径 (nm)
CNT-A	Aldrich	Arc 放電	50-70	1.2-1.5
CNT-B	AIST*	eDIPS	>90	1.3
CNT-C	KH Chemical	CCVD	>80	1.0-1.4
CNT-D	Aldrich	Arc 放電	40-60	1.3-1.5
CNT-E	Aldrich	CoMoCAT	>80	0.7-1.4
CNT-F	Opto Science	Hipco 法	35	0.8-1.2

\* 産業技術総合研究所 (AIST) 斉藤毅グループより提供

## 4-4 かご状タンパク質 C-Dps およびコア粒子

### 4-4-1 かご状タンパク質 C-Dps

本研究では研究のコンセプトを実現するためのモデル分子として CNT に選択的に吸着することが報告されている[8]コアシェル型タンパク質を使用した。図 4.3 に本研究で使⽤した Dps タンパク質の分子構造を示す。内径は 4.5 nm、外径は 9 nm 程度である。本研究では特に *Listeria* 菌由来の *Listeria innocua* Dps を使⽤した。この Dps タンパク質はアポ Dps 内で無機ナノ粒子を合成することができ[5,6]、このナノ粒子の組成によってコア部の電子準位を制御できる。また、CNT に対する吸着能を持たせるためにシェル表面を遺伝子工学的に修飾し、ナノカーボン材料に親和性が高いペプチドアプタマー[7]を付加することが可能である。これによりこのペプチドアプタマーを付与された C-Dps が CNT に高密度で吸着することが確認されている[8]。本研究では山下グループ（当時 奈良先端科学技術大学院大学、現 大阪大学）より提供いただいたコア内包 C-Dps を使⽤した。本研究では表 4.2 のようにコア粒子を変えた 5 種類の C-Dps を使⽤した。ここで apo は内包粒子がないことを意味している。コア粒子の同定は次節で述べるように XRD を用いて行った。

表 4.2 本研究で使⽤した C-Dps の種類とコア粒子の組成

C-Dps の種類	コア粒子の組成
C-Dps(apo)	コア粒子なし
C-Dps(CdS)	CdS
C-Dps(CdSe)	CdSe
C-Dps(Co)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
C-Dps(Fe)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O

#### 4-4-2 XRD 測定

本研究で使用した C-Dps(Fe)、C-Dps(Co)、C-Dps(CdS)、C-Dps(CdSe)のコア粒子の組成を求めるために X-Ray Diffraction (XRD)測定を行った。測定にはそれぞれ粉末状の C-Dps 試料を用いた。図 4.5 にそれぞれの試料の XRD パターンと比較化合物の粉末 XRD に現れる面指数と強度を示す。これらの結果から、C-Dps(Fe)では、供給された金属イオンが酸化され、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (フェリハイドライド) として内包されていることが分かった{図 4.5(a)}。また、C-Dps(CdS)および C-Dps(CdSe)では、それぞれ CdS および CdSe として内包されていることが分かった{図 4.5(b)、(c)}。C-Dps(Co)は候補として酸化コバルト  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、CoO、 $\text{Co}_2\text{O}_3$  が考えられるが{図 4.5(d)、(e)、(f)}、 $\text{Co}_2\text{O}_3$  はピークの位置が合わず{図 4.5(f)}、CoO は 20 度付近の最も大ききピークが生じない{図 4.5(e)}ことからコア粒子を  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と同定した{図 4.5(d)}。

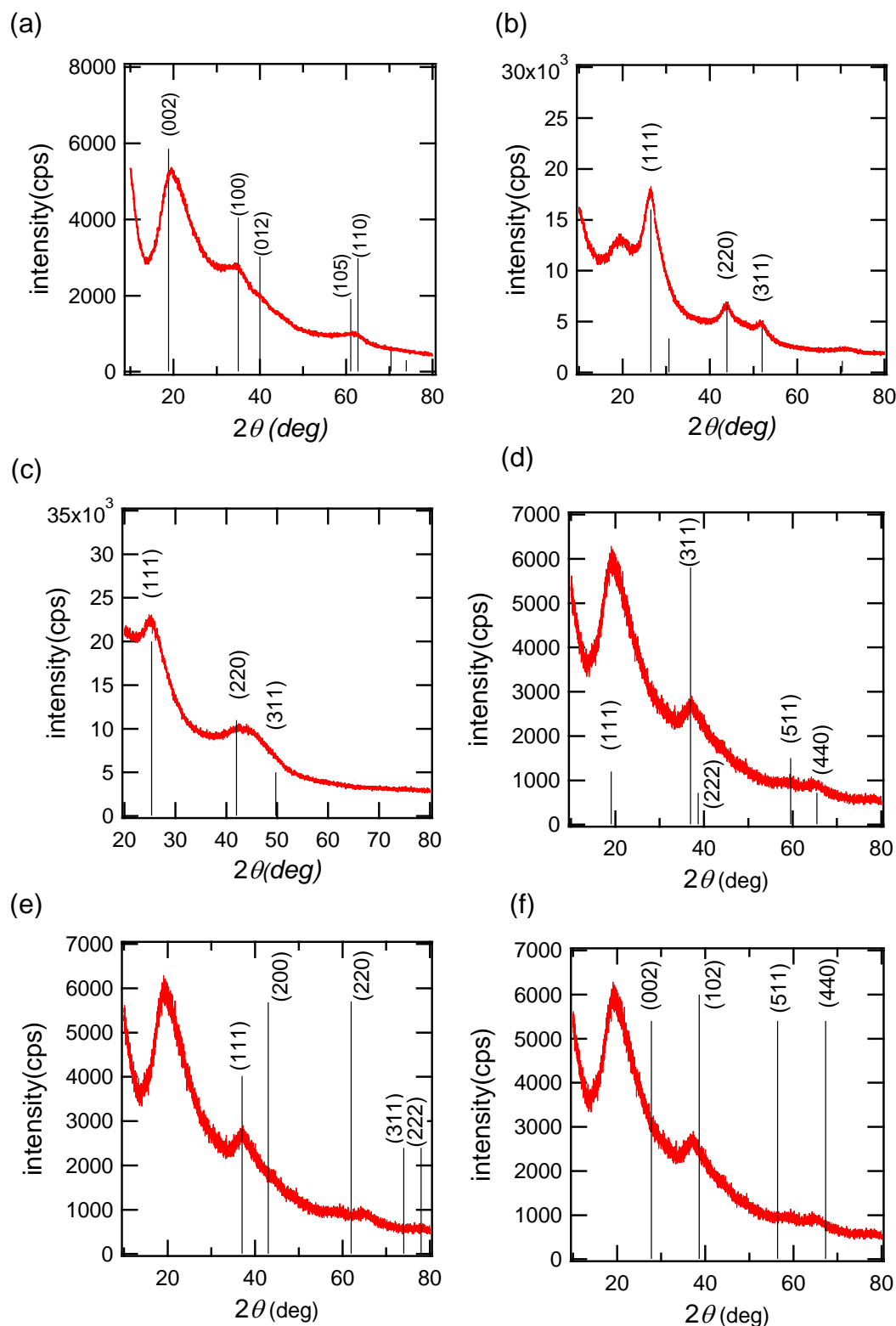


図 4.5 粉末試料と日本結晶学会の XRD データベースの XRD パターンとの比較 (a) 粉末 C-Dps(Fe)と  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (b) 粉末 C-Dps(CdS)と CdS (c) 粉末 C-Dps(CdSe)と CdSe、粉末 C-Dps(Co)と (d)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (e) CoO (f)  $\text{Co}_2\text{O}_3$

## 4-5 試料作製方法

次のような手順で CNT/C-Dps 複合材料の作製を行った。まず、C-Dps の水溶液(6.0 mg/mL)を 50  $\mu$ L、CNT の水分散液(0.3 mg/mL)を 670  $\mu$ L、純水を 230  $\mu$ L を混合する。さらに pH 調節用のリン酸ナトリウムバッファー (pH 6.0) を 50  $\mu$ L 加え、総量が 1 mL になるよう調製する。この混合液を超音波処理(20 分、400W)することで CNT の分散、および C-Dps 吸着を行った。超音波処理にはブランソン社の超音波ホモジナイザー(Sonifer 450)を使用した。この際に混合液の温度が上昇するのを防ぐため、氷上で超音波処理を行った。その後、試料を遠心用チューブに移し 10 分間遠心分離 (ロータ直径: 5.5 cm、回転数: 8500 rpm) を行い、C-Dps が付着していない CNT を沈殿として取り除き、上澄みだけを回収した。遠心分離には TOMY 社の微量高速冷却遠心機 (MX300) を用い、温度を 4°C に制御して行った。この段階で回収した試料を透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope)で観察した結果画が図 4.6(a)である。試料は 1  $\mu$ l の CNT / C-Dps 水分散液を UV/O<sub>3</sub> 処理により親水化した TEM グリッド上に滴下し、10 分間放置後、ろ紙を用いて余分量を吸い取り、大気中で乾燥させることで作製した。TEM グリッドにはエラスチックカーボン支持膜 (応研商事 STEM Cu 100p) を使用した。この段階では図 4.6(a)のように C-Dps は CNT に対して過剰に存在することがわかる。そのため、上澄みを遠心用チューブに移し、先ほどよりも高回転数で 30 分間遠心分離 (ロータ直径: 2 cm、回転数: 80000 rpm) を行うことで CNT/C-Dps を沈殿させ、過剰な C-Dps を上清として取り除いた。遠心分離には BECKMAN COULTER 社の卓上型超遠心機 (Optima TLX) を用い、温度を 4°C に制御して行った。回収した CNT/C-Dps の沈殿に純水を加え、同様の遠心分離を三度繰り返した。最終的に回収した CNT/C-Dps の沈殿に純水を桑へ、再度超音波処理 (10 秒、400W) することで CNT/C-Dps 分散液を調製した。回収した CNT/C-Dps 複合材料の TEM 画像が図 4.6(b)、(c)である。CNT は CNT-A、C-Dps は C-Dps(Co)を使用した。この TEM 画像より CNT の周囲にもれなく C-Dps が吸着していることがわかる。

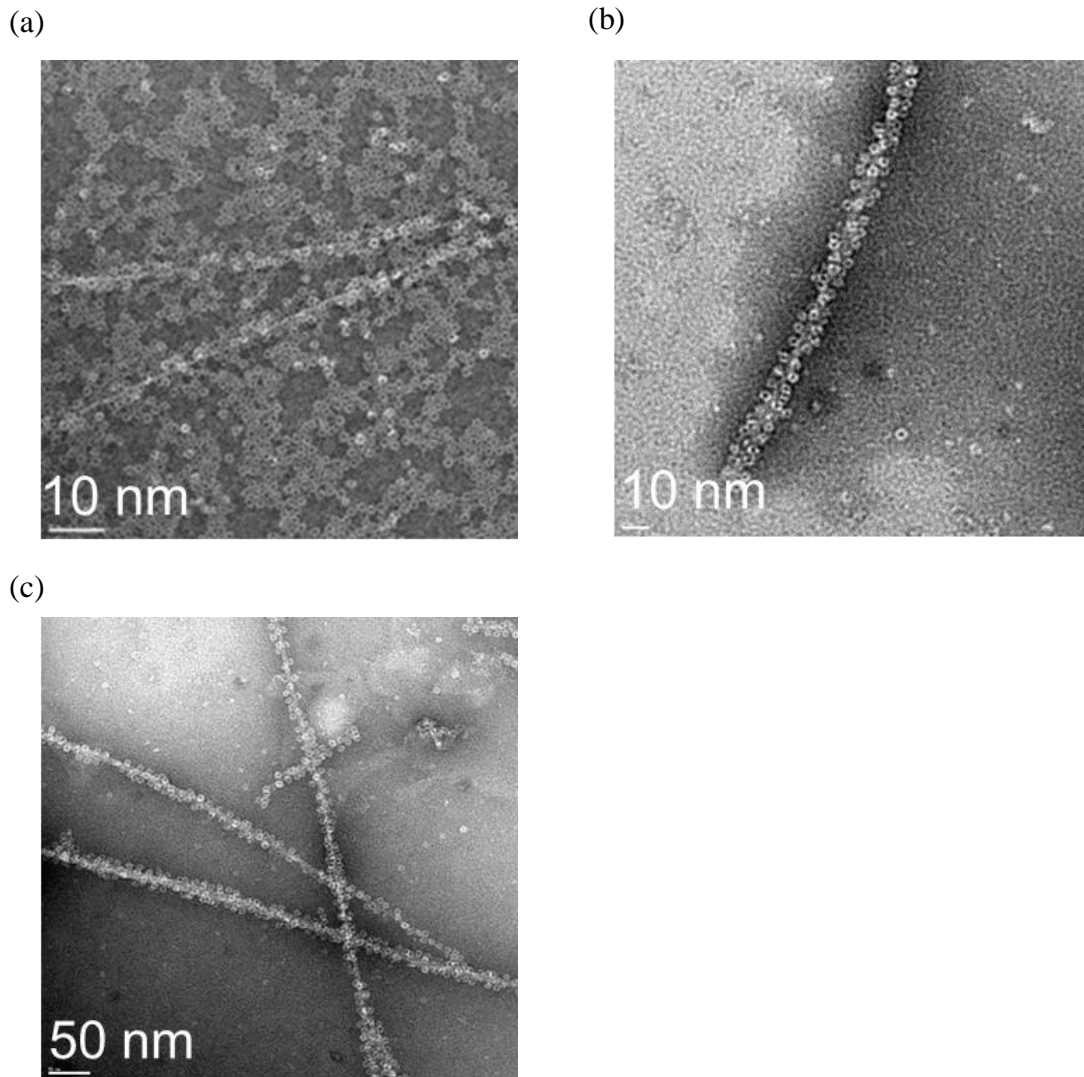


図 4.6 (a) 分散直後の C-Dps(Co)/CNT-A 複合材料の TEM 画像、 (b) 精製後の C-Dps(Co)/CNT-A 複合材料の TEM 画像(高倍率) (c) 精製後の C-Dps(Co)/CNT-A 複合材料の TEM 画像(低倍率)

調製した CNT / C-Dps 水分散液をイクロステープ (三井化学) でマスクした洗浄後のガラス基板上に滴下し、水蒸気雰囲気下で約 12 時間ゆっくり乾燥させ成膜することで導電率、ゼーベック係数測定用試料を作製した (図 4.7(a))。また、熱伝導率測定に用いる試料は、CNT / C-Dps の自立膜を減圧ろ過によって作製した。加圧ろ過のフィルターにはメンブレンフィルター(アドバンテック、孔径 0.1  $\mu\text{m}$ )を使用した。ここでメンブレンフィルターは疎水性であり、水分散液がろ過できないため、予めメタノールを透過させ親水処理を行った。親水化したメンブレンフィルター上に CNT / C-Dps 水分散液を滴下し(1.5 mL)、30 分間放置する

ことで厚み約 30  $\mu\text{m}$  の自立膜が得られる (図 4.7(b))。これらで使用した CNT/C-Dps 分散液は遠心分離により過剰な CNT と Dps が取り除かれているため、分散液の濃度は不明である。

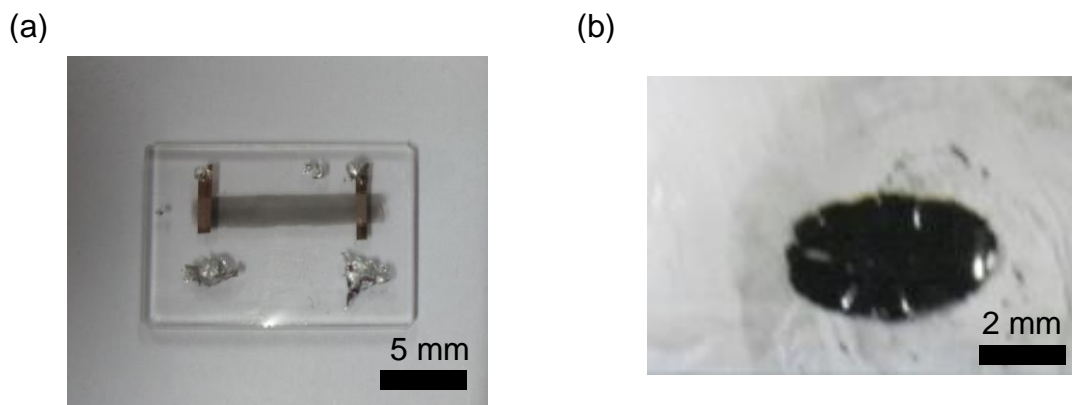


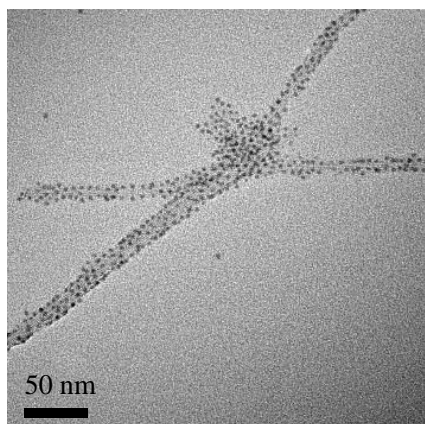
図 4.7 (a)ゼーベック測定および導電率測定用試料 (b)熱伝導率測定用試料

## 4-6 吸着量評価

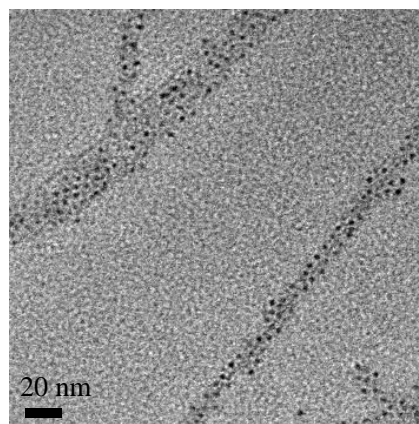
TEM を用いて C-Dps の CNT に対する吸着量の評価を行った。本実験では C-Dps として C-Dps(Co)を使用した。図 4.8 は CNT-A...F/C-Dps の TEM 画像である。図 4.8 からわかるように C-Dps の CNT に対する吸着量は CNT の種類によって大きく異なる。CNT-F に関しては最初の遠心分離 (8500 rpm) で全ての CNT が沈殿した。その後遠心の回転数を 200 rpm まで下げたが、それでも CNT が全て沈殿したため、C-Dps の吸着はないと判断し、分離作業を行わずに TEM 試料を作製した (図 4.8(f))。TEM 画像から算出した各 CNT に対する C-Dps の被覆率を示す。CNT-A に対しては高い C-Dps は高い吸着量を示すが、CNT-B、CNT-C、・・・となるにつれ吸着量が低下しているのがわかる。

同様に TEM 観察から算出した被覆率のコア材料依存性を図 4.10 に示す。CNT は CNT-A を使用した。C-Dps(Co)および C-Dps(CdSe)を使用したときに被覆率が 0.56 程度で最も高く、最も低い C-Dps(Fe)で 0.47 程度となっている。特に C-Dps(Co)と C-Dps(CdSe)では吸着率が同程度であること吸着率の違いによる導電率、ゼーベック係数のちがいは無視できると考えられる。また、後述のように被覆率が 0.38 程度の CNT-B (図 4.13) でもゼーベック係数の増加が見られるため、コアの違いによるゼーベック係数の比較を行うのには十分な十分な被覆率であるといえる。

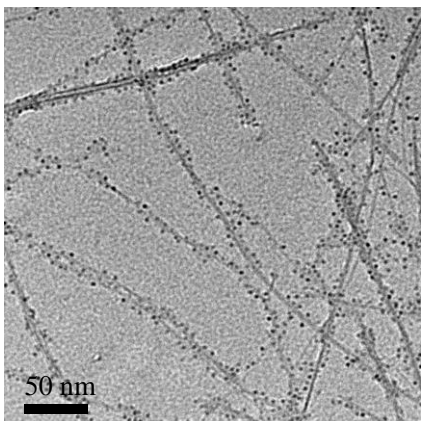
(a)



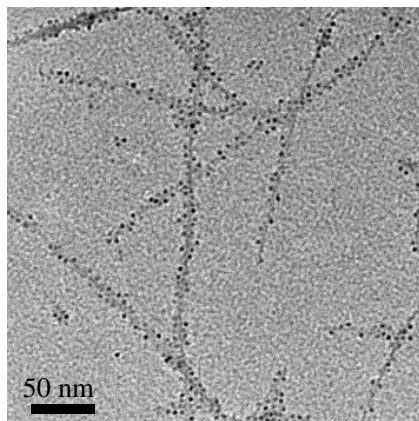
(b)



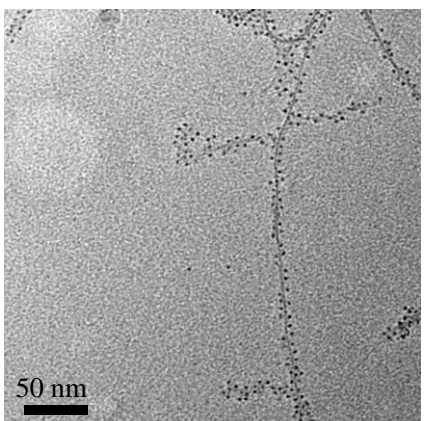
(c)



(d)



(e)



(f)

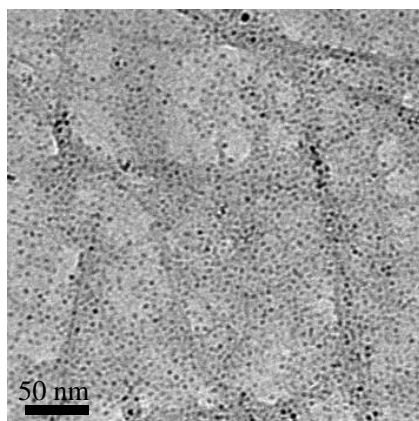


図 4.8 CNT と C-Dps(Co)の吸着量評価 (a) CNT-A (b) CNT-B (c) CNT-C (d) CNT-D (e) CNT-E (f) CNT-F (ただし CNT-F は分離作業を行っていない)

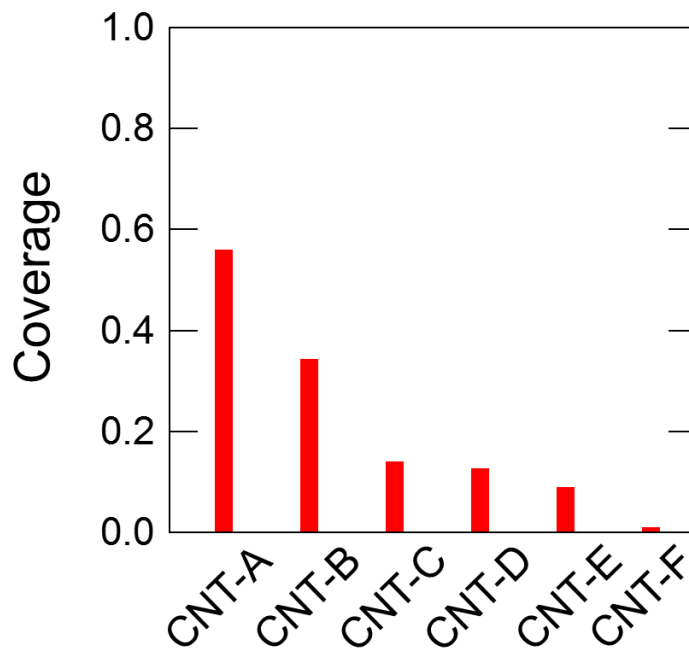


図 4.9 CNT の種類と C-Dps の吸着量の関係  
タンパク質は C-Dps(Co)を使用

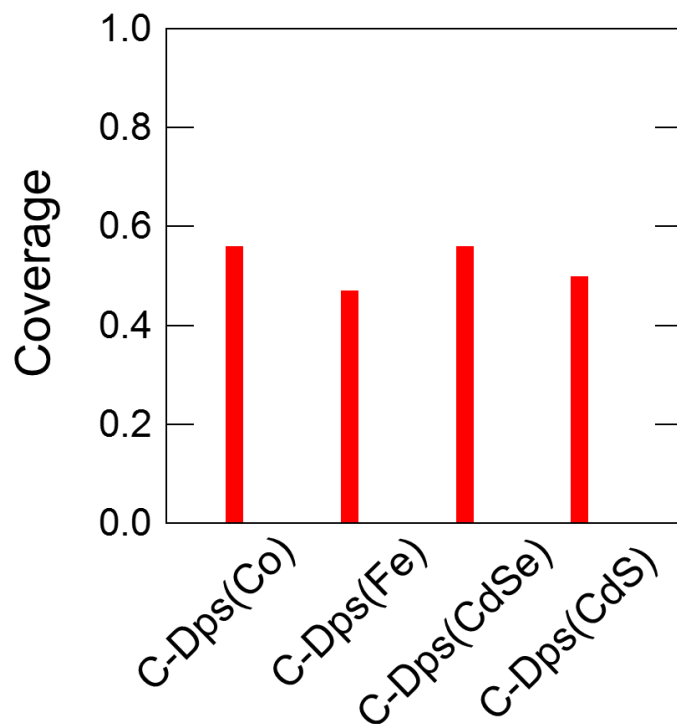


図 4.10 コアの種類と C-Dps の吸着量の関係  
CNT は CNT-A を使用

## 4-7 熱電変換特性評価

### 4-7-1 導電率とゼーベック係数のコア材料依存性

図 4.11 にゼーベック係数と導電率のコア依存性の結果を示す。CNT は最も吸着量の多い CNT-A を使用している。図中の斜線は等パワーファクター線を表している。すなわち右上ほどパワーファクターが高い。エラーバーは信頼区間 95% を表している。今回の測定ではすべてのサンプルでゼーベック係数が正の値を示した。図 4.11 から CNT(pristine)の結果と比べ、CNT / C-Dps(Fe)、CNT / C-Dps(Co)では導電率、ゼーベック係数ともに増加していることが、反対に CNT / C-Dps(CdS)、CNT / C-Dps(CdSe)ではともに減少していることがわかる。特に CNT / C-Dps(Co)では CNT(pristine)と比べ、パワーファクターが約 15 倍と大きく向上している。これらの結果は C-Dps のコア粒子の種類、つまりコア粒子の電子準位が熱電特性に大きく影響していることを示している。

導電率の増減のコア依存性は、CNT / C-Dps(apo)と比較し、コア粒子が存在することによってトンネル電流が流れやすくなったという効果と、熱平衡時の電荷移動による CNT へのキャリアドーピング効果が考えられる。CNT / C-Dps(CdS)、CNT / C-Dps(CdSe)では導電率が減少していることから、このうち後者が主に効いていると考えられる。つまり、様々な欠陥や吸着不純物によって p 型半導体性を示す CNT に、さらに C-Dps(Fe)、C-Dps(Co)からホールがドーピングされたことにより導電率が向上するのに対して、C-Dps(CdS)、C-Dps(CdSe)ではドナーによる補償効果によって導電率が減少したと考えられる。

一方、キャリアドーピングだけでは導電率とゼーベック係数にトレードオフの関係があり、今回のように導電率、ゼーベック係数ともに増加、もしくは減少するという結果を説明することができない。そこでキャリアドーピングの効果に加え、接合部でのゼーベック効果を考える必要がある。

図 4.12 に CNT / C-Dps / CNT の接合の模式図を示す。コア粒子については、価電子帯端および伝導帯端のエネルギー位置が、CNT については電子のフェルミ=ディラック分布  $f(E)$  が描かれている。性能が向上した C-Dps(Co)の内包物である  $\text{Co}_3\text{O}_4$  は多くの場合、p 型の半導体になることが知られている[10] {図 4.12(a)}。一方、性能が低下した CdSe および CdS は多くの場合、n 型の半導体になる[11] {図 4.12(b)}。C-Dps(Fe) の内包物である  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  は報告が少なく、p 型、n 型の判断は難しいが、図 4.11 の結果から p 型半導体になっていると推測される。p 型の半導体図中のそれぞれのフェルミディラック関数は、左側が低温、右側が高温の状態を表している。高温側でのキャリアの熱励起が盛んになるに従ってフェルミ準位に近い価電子帯、もしくは伝導帯を通じてキャリアが低温側に移

動する。これにより生じるゼーベック係数の大きさは、(4.1)のように CNT の状態密度、コア材料の透過関数（状態密度）、フェルミ準位とバンド端のエネルギー差(図 4.12 中の $\Delta E$ )によって決定する。さらに(2.39)のようにコア中のホール、電子の導電率の大きさにより p 型か n 型かが決定する。ここで p 型のコア粒子ではホールが多数キャリアであることから $\sigma_e \ll \sigma_h$ 、n 型では電子が多数キャリアであることから $\sigma_e \gg \sigma_h$ となり p 型のコア粒子では p 型のゼーベック効果が生じ、n 型のコア粒子では n 型のゼーベック効果が生じると考えられる。今回の実験では CNT そのものが p 型として機能しているため、p 型コアを持つ接合部のゼーベック効果が加わることによって複合材料としてのゼーベック係数が増強される。n 型コアを持つ接合部では CNT の多数キャリアがホールであることから(2.39)より、生じるゼーベック効果が n 型か p 型は断定することが難しいが、今回の結果ではゼーベック係数が減少していることから接合部では n 型のゼーベック効果が生じていると推定される。

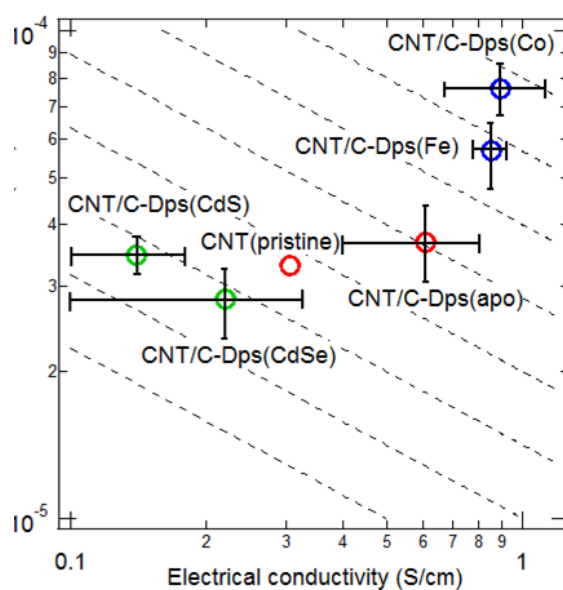


図 4.11 導電率とゼーベック係数のコア依存性

(a)

(b)

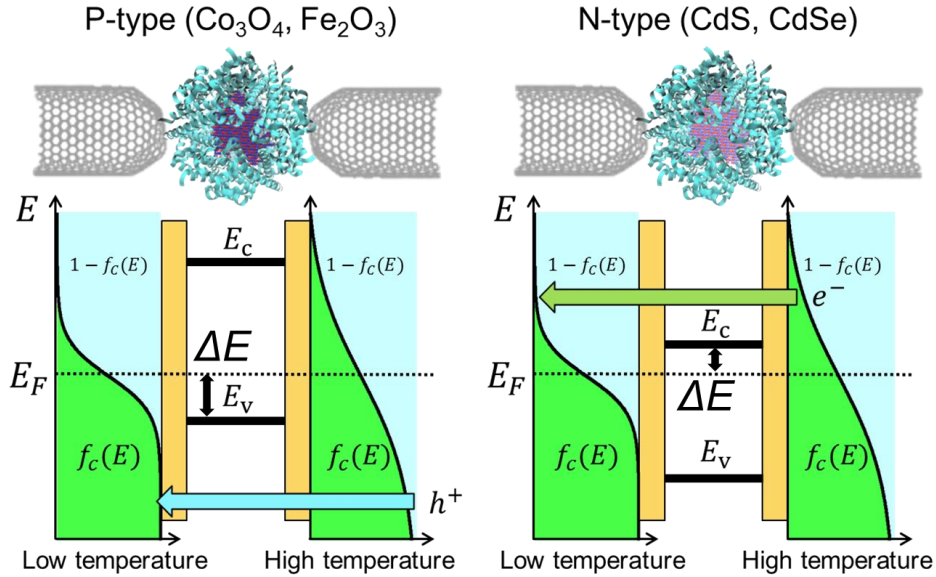


図 4.12 CNT/C-Dps/CNT 接合部でのゼーベック効果

#### 4-7-2 導電率とゼーベック係数の吸着率依存性

図 4.13 に C-Dps(Co) との複合化によるゼーベック係数と導電率の変化の CNT の種類に対する依存性の結果を示す。また、図 4.14 は CNT/C-Dps/CNT の接合部を模式的に示している。実際の膜中では CNT はランダムネットワークを構成しており、図 4.13 のように CNT 同士が配向しているわけではない。4.9 に示したように CNT の種類により C-Dps の吸着量は大きく異なっており、それによって C-Dps(Co) との複合化によるゼーベック係数と導電率の変化にも違いが生じている。まず、C-Dps が吸着しなかった CNT-F に関しては C-Dps(Co) との複合化により、ゼーベック係数は変化せず、導電率だけが大きく減少している。この導電率の減少は図 4.14(a) に示すように過剰な C-Dps が CNT 間に多く存在するため、キャリアの伝導が妨げられてしまうことと、C-Dps の体積比率が大きいためだと考えられる。また、吸着のない CNT-F の場合に限り、ゼーベック係数が変化していないことからゼーベック係数の向上のためには単に C-Dps と複合化するだけではなく、吸着量を制御する必要があることがわかる。これは、吸着量がある程度ないと、コアシェル分子を含まない接合が主勢にならないためであると

考えられる。次に CNT-B、CNT-C、CNT-D、CNT-E に関しては、導電率は減少しているもののゼーベック係数は増加している。導電率の減少は CNT の体積比率が減少したことと、また、吸着量が少ないため CNT/C-Dps/CNT 接合部のキャリアパスが減少したことが考えられる {図 4.14(b)}。ゼーベック係数の増加は接合部ゼーベック効果の加算、または半導体コアからの脱ドーピングによるゼーベック係数の増加の両方が考えられる。最も吸着量の高かった CNT-A は導電率、ゼーベック係数ともに増加している。これはキャリアドーピングもしくはキャリアパスの増加により導電率が増加し {図 4.14(c)} 接合部ゼーベック効果によりゼーベック係数が増加したためであると考えられる。以上の結果から、C-Dps の CNT に対する吸着量を最適化し、適切なコア材料を選択することでゼーベック係数と導電率が同時に改善することができることが確認された。

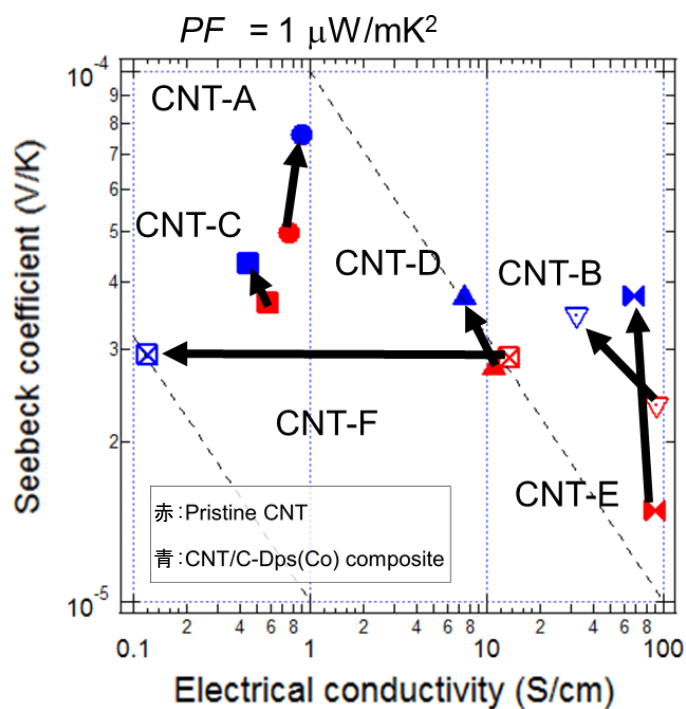


図 4.13 CNT と CNT/C-Dps(Co) 複合材料のゼーベック係数と導電率の比較

図中の赤点は CNT、青点は CNT/C-Dps(Co) を示している。

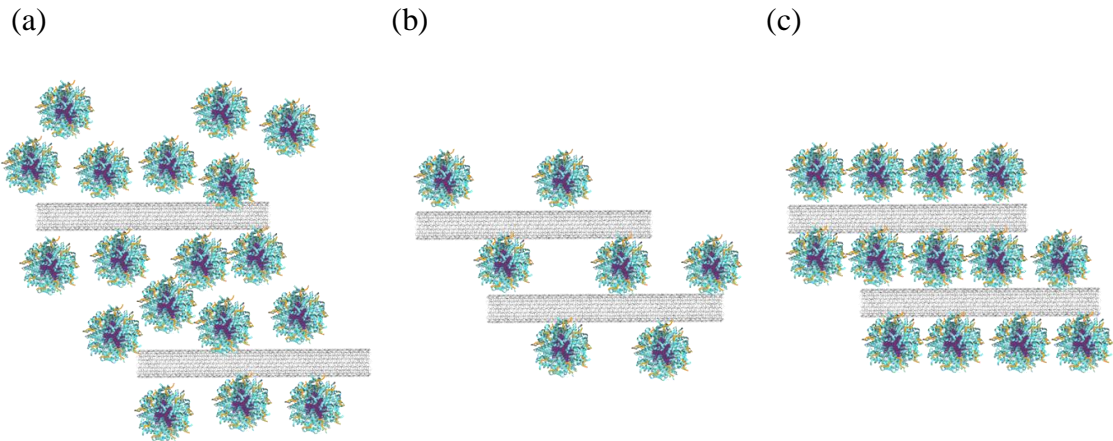


図 4.14 吸着量の違いによる CNT/C-Dps/CNT 接合部の様子。ただし、実際の膜中では CNT はランダムネットワークを構成しており、CNT 同士は配向していない。

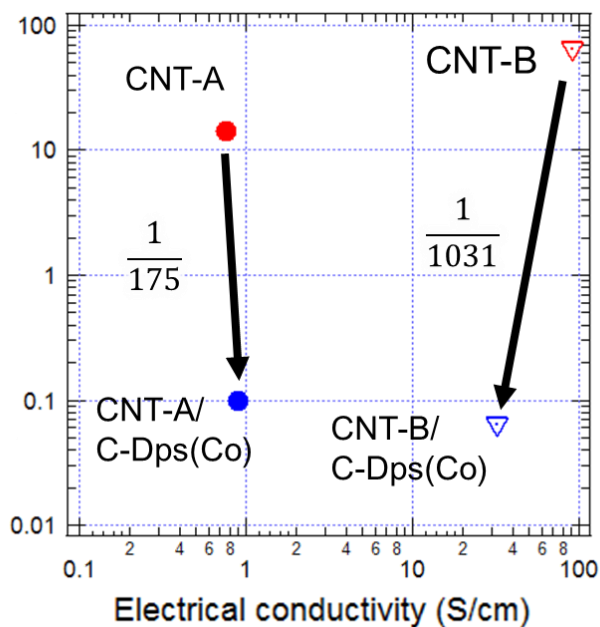
### 4-7-3 熱伝導率測定

図 4.15(a)、(b)に CNT-A と CNT-B の C-Dps(Co)との複合化に伴う熱伝導率と導電率、 $PF$  の変化を示す。熱伝導率の測定は温度波熱分析法を用いて厚み方向の熱伝導率を測定した。CNT-A、CNT-B とともに C-Dps(Co)との複合化によって熱伝導率がそれぞれ 1/175、1/1031 倍になっており、大きく減少していることがわかる。複合材料の熱伝導率は 0.1 W/mK を下回っており、CNT という高熱伝導材料を使用しているにも関わらず、断熱材に匹敵する低熱伝導材料を実現することに成功した。CNT 中の熱伝導の大部分はフォノンが担っていることが知られており[12]、図 4.15(a)に示されたように導電率の増減に対し熱伝導率が大きく減少しているのは図 4.4 のようなフォノン伝導のみが阻害されるような理想的な構造が実現されているためだと考えられる。

表 4.4 にこれまでに求めた CNT-A および CNT-B の導電率、ゼーベック係数、熱伝導率、またそれらより求められる  $PF$ 、および  $ZT$  の値の値を示す。ここで導電率、ゼーベック係数は基板の面内方向、熱伝導率は厚み方向に測定を行っているため、 $ZT$  の値自体の信頼性に問題があることに留意する必要がある。熱伝導率測定用の試料は図 4.7(b)に示されるような数十  $\mu\text{m}$  厚の凝集体であり、その中では CNT はランダムな配向で縦横に絡み合っていると考えられるが、ゼーベック係数および導電率測定用の試料は薄膜であり、CNT の膜厚方向への配向が制限されているために、特に導電率が大きめになっていると推測される。CNT-A、CNT-B とともに  $PF$  の変化に対して熱伝導率は大きく減少した結果、 $ZT$  が

それぞれ 2630 倍、826 倍と大きく向上していることがわかる。このことからこの手法が低熱伝導率を保ちながら  $ZT$  を高める有効な手段であることを示している。

(a)



(b)

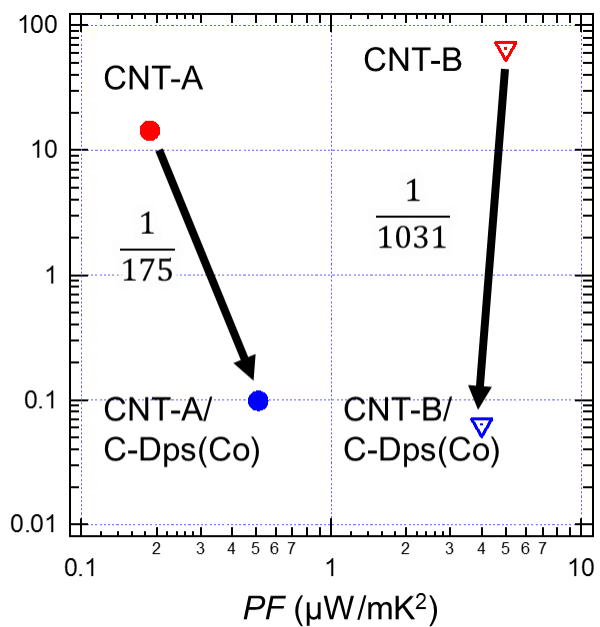


図 4.15 CNT-A と CNT-B の C-Dps(Co) との複合化による熱伝導率の変化

(a) 熱伝導率と導電率の変化 (b) 熱伝導率と  $PF$  の変化

表 4.4 CNT-A および CNT-B の導電率、ゼーベック係数、熱伝導率、 $PF$ 、および  $ZT$

	$\sigma$ (S/cm)	$\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$\kappa$ (W/mK)	$PF$ (W/mK <sup>2</sup> )	$ZT$
CNT-A	0.30	56.0	17.2	0.19	$5.7 \times 10^{-7}$
CNT-A/C-Dps(Co)	0.89	73.7	0.098	0.51	$1.5 \times 10^{-3}$
CNT-B	91.3	23.5	65	5.0	$2.3 \times 10^{-5}$
CNT-B/C-Dps(Co)	28.6	37.2	0.063	4.0	0.019

#### 4-7-4 温度依存性

図 4.16 に CNT-A/C-Dps(Co) のゼーベック係数と導電率の温度依存性を示す。タンパク質は高温ではその立体構造が崩れ凝固することが知られている。図 4.16 からわかるように、ゼーベック係数、導電率ともに温度を上げることで不可逆な変化が起こっている。これは、タンパク質が凝固し、CNT/C-Dps/CNT 接合部の構造が変化してしまったためであると考えられる。CNT-A/C-Dps(Co) の導電率は温度上昇とともにおよそ 50°C でピークを向かえ、その後急激に減少する。これは 50°C 付近でタンパク質の変成が始まったことを意味している。同様にゼーベック係数も 50°C 付近でピークを示している。導電率と異なり、ゼーベック係数が減少しないのは、温度を下げたときにゼーベック係数の温度依存性からわかるように CNT 自体が温度に対して正の係数を持っているためである。

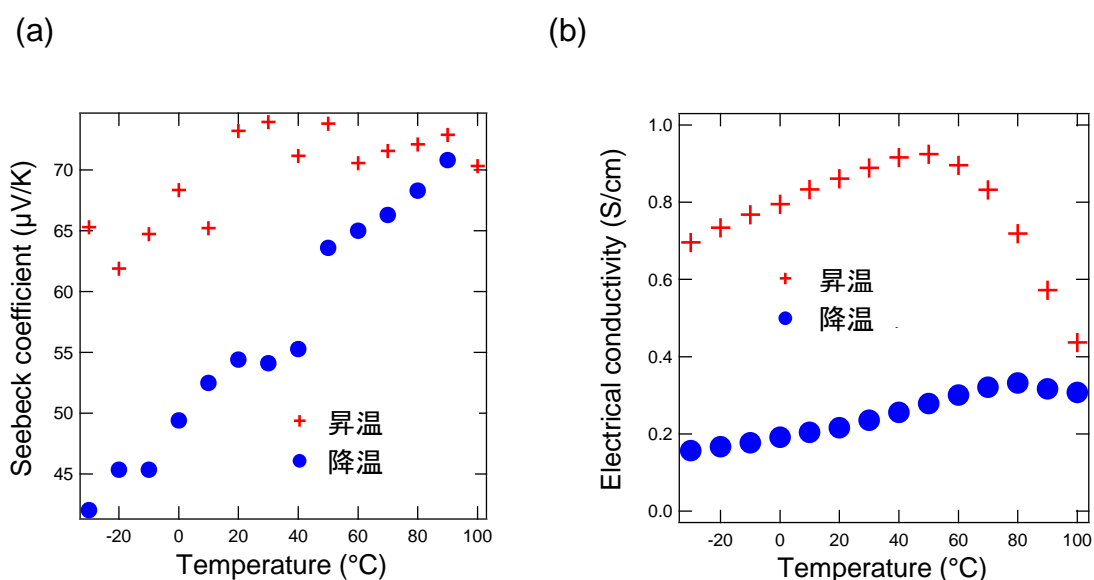


図 4.16 CNT/C-Dps 複合材料の温度依存性 (a)導電率 (b)ゼーベック係数の変化

#### 4-7-5 長期安定性

図 4.17 に CNT-A/C-Dps(Co)の熱電特性の長期安定性を示す。一度目の測定終了後にデシケータ中で真空保存し、1年6ヶ月後に再度測定した。1年6ヶ月後の測定では導電率は約20%低下したが、ゼーベック係数はほぼ変化しないという結果となった。ゼーベック係数が変化していないことから、電流パスに含まれる CNT/Dps/CNT 接合部の熱電特性が変化していないことがわかる。導電率の減少は真空保存による脱ドーブやコアからのドーピングの減少、また Dps を介さない CNT/CNT 接合部の劣化が理由として考えられる。ゼーベック係数が変化していないのはゼーベック係数の向上を担うコア部分が劣化していないためである。タンパク質を使用しながら真空保存では1年6ヶ月という長期にわたって大きな性能劣化が見られなかった。このことからポリマーコーティングなどによりパッシベーションを行うことで大気中との接触を制限し、微生物によるタンパク質の分解を防ぎ、劣化を抑制できると考えられる。

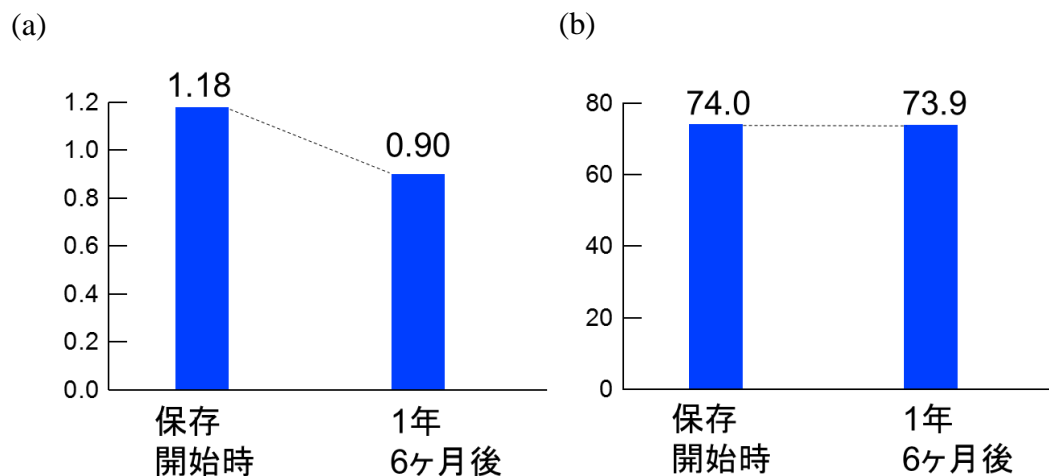


図 4.17 CNT-A/C-Dps(Co)複合材料の長期安定性 (a)導電率 (b)ゼーベック係数の変化

#### 4-8 接合部ゼーベック効果

CNT/C-Dps/CNT 接合部で生じるゼーベック係数は次の式(4.1)を用いて計算することができる[13]。

$$\alpha = \frac{k_B}{q} \frac{\int \tau_{\text{core}} \left( \frac{E - \mu}{k_B T} \right) \nu(E) \frac{\partial f_F}{\partial E} D_{\text{CNT}} dE}{\int \tau_{\text{core}} \nu(E) \frac{\partial f_F}{\partial E} D_{\text{CNT}} dE} \quad (4.1)$$

ここで  $D_{\text{CNT}}$ 、 $\tau_{\text{core}}$ 、 $\nu$  はそれぞれ CNT の状態密度、コア粒子の透過関数、透過速度を示している。これはバルク材料において第 2 章の式(2.27)の Mott の式に対応する式である。コア粒子の透過関数がコア粒子の状態密度に比例すると仮定し、CNT の状態密度を 1 次元半導体の状態密度 ( $\nu(E) \propto E^{1/2}$ )、コア粒子の状態密度を 3 次元半導体の状態密度 ( $D(E) \propto E^{1/2}$ ) として計算した結果が図 4.18 である。ここで  $\Delta E$  は図 4.11 に示されるようにフェルミ準位と p 型の場合は価電子帯端、n 型の場合は伝導帯端とのエネルギー差である。この結果からコア粒子の電子準位を制御することでゼーベック係数が増加することがわかる。さらにコア材料の電子準位の測定を行うことで、これらの結果と比較が可能になる。この結果からは接合部のゼーベック係数として少なくとも  $100 \mu\text{V/K}$  程度の加算が見込まれることがわかる。しかし、実際には温度差は接合部だけではなく、CNT にも生じているため、マクロ材料全体で加算されるゼーベック係数はこの値よりも小さくなる。そのため、ゼーベック係数を増加させるためには、CNT/C-Dps 中の並列構造を減らすことで温度差を C-Dps に集中させる必要があることがわかる。

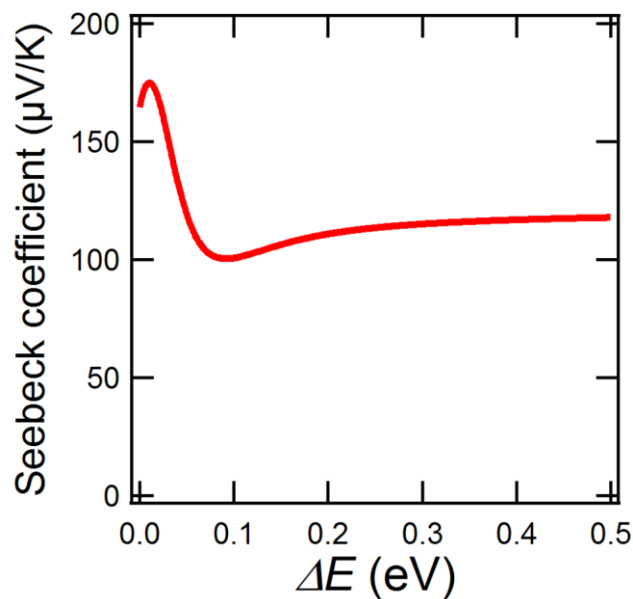


図 4.18 接合部の電子準位の違いによるゼーベック係数の違い

#### 4-9 おわりに

低熱伝導率熱電材料の実現のためコアシェル型分子による CNT 接合部の熱・キャリア輸送制御の方法を考案した。C-Dps のコア材料を p 型半導体にすることでゼーベック係数と導電率が同時に向上することから接合部ゼーベック効果がマクロ材料に加算されることが実証された。C-Dps の CNT に対する被覆率を 0.5 程度に制御することでゼーベック係数だけで導電率の向上が可能であることがわかった。また、C-Dps との複合化により  $PF$  を減少させることなく熱伝導率を大きく抑制することが可能であることを実証した。以上のことからコアシェル型分子を利用した CNT 接合制御が低熱伝導率、高  $ZT$  を実現する有効な手法であることが実証されてた。

#### 参考文献

- [1] K. Yanagi, S. Kanda, Y. Oshima, Y. Kitamura, H. Kawai, T. Yamamoto, T. Takenobu, Y. Nakai, and Y. Maniwa, *Nano Lett.* **14**, 6437 (2014).
- [2] K. Suemori, Y. Watanabe, and S. Hoshino, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 113902 (2015).

- [3] N. Toshima, K. Oshima, H. Anno, T. Nishinaka, S. Ichikawa, A. Iwata, and Y. Shiraishi, *Adv. Mater.*, **13**, 1 (2015).
- [4] F. J. Molinos, A. Palma, F. Gamiz, J. Bangqueri, and J. A. L. Villanueva, *J. Appl. Phys.* **90**, 3396 (2001).
- [5] M. Uchida, S. Kang, C. Reichhardt, K. Harlen, and T. Douglas, *Biochim. Biophys. Acta* **180**, 834 (2010).
- [6] M. Okuda, Y. Suzumoto, K. Iwahori, S. Kang, M. Uchida, T. Douglas, and I. Yamashita *Chem. Commun.* **46**, 8797 (2010).
- [7] D. Kase, J. L. Kulp, M. Yudasaka, J. S. Evans, S. Iijima, and K. Shiba, *Langmuir* **20**, 8939 (2004).
- [8] M. Kobayashi, S. Kumagai, B. Zheng, Y. Uraoka, T. Douglas, and I. Yamashita, *Chem. Commun.* **27**, 3475 (2011).
- [9] 丸山茂夫, カーボンナノチューブ・グラフェンの応用研究最前線, 株式会社 エヌ・ティー・エス
- [10] J. Luo L. Ma, T. He, C. F. Ng, S. Wang, H. Sun, and H. J. Fan, *J. Phys. Chem. C* **116**, 11956 (2012).
- [11] M. T. Greiner, M. G. Helander, W. M. Tang, J. Qiu, and Z. H. Lu, *Nat. Mater.* **11**, 76 (2012).
- [12] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, and A. Zettl, *Phys. Rev.* **4**, 59 (1999).
- [13] P. Mani, N. Nakpathomkun, E. A. Hoffmann and H. Linke, *Nano Lett.* **11**, 4679 (2011).

## 第5章 カーボンナノチューブ紡績糸による布状熱電変換素子の開発

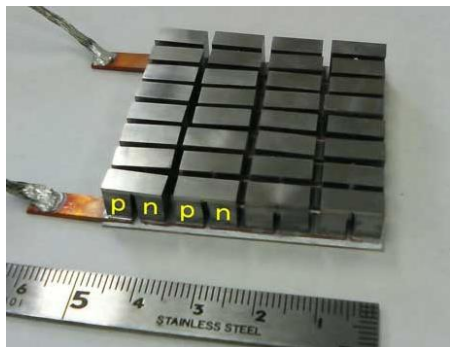
### 5-1 はじめに

序論で述べたようにフレキシブル熱電変換素子の実用化のために十分な素子の厚み（～2 mm）と柔軟性を両立するための素子設計が求められている。従来の無機熱電材料による熱電素子は図5.1(a)のように十分な厚みを確保することは容易であるが、材料が硬く重いという欠点がある。また、冷却を自然空冷で行うにあたり放熱速度を確保するために図5.1(b)のようなヒートシンクを用いる必要がある、この状態では身に着けるのに適さない。このようなヒートシンクを用いる理由は無機熱電材料の熱伝導率がそれほど低くないため、素子の放熱面を大きくする必要があるからである。

そのため近年では有機材料やカーボン材料を利用したフレキシブル熱電変換素子の研究が盛んに行われており、モジュール化に関する報告も多くされるようになった。モジュール化されたフレキシブル熱電素子の構造は図5.2(a)のような温度差を面内方向につけるか、もしくは図5.2(c)のような厚み方向につけるかで大きく二分される。特に後者ではp型のみを使用したUnileg型構造の素子が主である。前者は作製が容易であり温度差の確保もしやすいため、報告されている多くが前者である{図5.2(b)}[3,4]。しかしこの素子構造では放熱面に貼り付けて温度差をつけることができないため、体温廃熱を回収するという用途で使用することは難しい。次に後者として報告されている例はあるものの、多くは素子の厚みが百数十 $\mu\text{m}$ 程度であり、十分な温度差を確保するのは難しい{図5.2(d)}[5,6]。これは従来の印刷プロセスではこのような厚みを持った高品質な固体活性層を作製することは容易ではないこと、またモジュール構造を保持するための基材から直接活性層が応力を受けるため、十分なフレキシブル性を確保することが困難であることが理由として挙げられる。本研究では、これらの課題を解決するために、糸状にした熱電材料を布に縫うことで作製する「熱電布」を考案した（図5.3）。本研究により開発された素子作製法は、 $\pi$ 型セルやその直列構造を形成するための複雑な配線プロセスを必要とせず、素子の厚みや面積の設計に自由度が高く、さらに、基材である布の柔軟性、伸縮性、断熱性を活かすことができるという数多くの利点を有している。また、服そのものを熱電変換素子とすることが可能であり、ウェアラブルエレクトロニクス用電源として極めて有望である。本研究ではこれを実証するために、ウェットスピニング

法によって作製したCNT紡績糸を熱電材料として使用した。作製したCNT紡績糸に、p型とn型が交互になるように縞状ドーピングを施し、布に縫いこむことで熱電布を作製した。

(a)



(b)

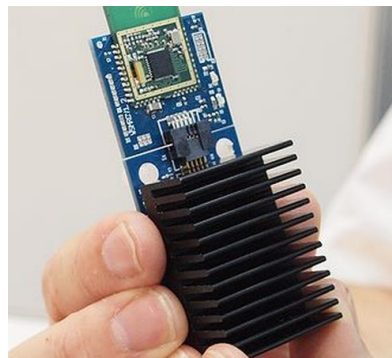
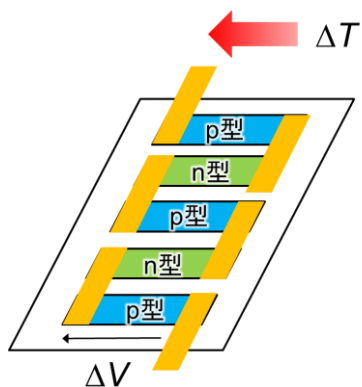
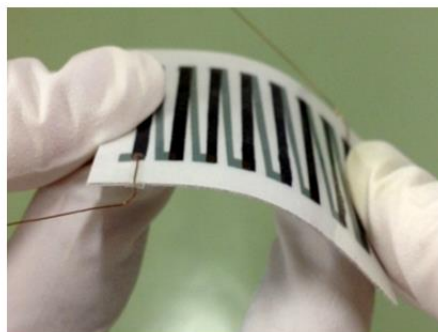


図 5.1 (a) 無機熱電材料を利用した従来の熱電素子[1] (b) 放熱のために使用されるヒートシンク[2]

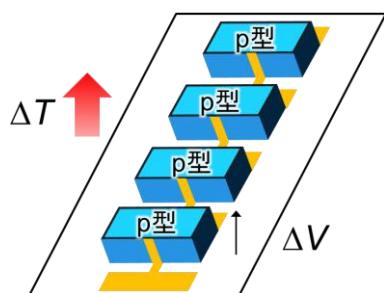
(a)



(b)



(c)



(d)

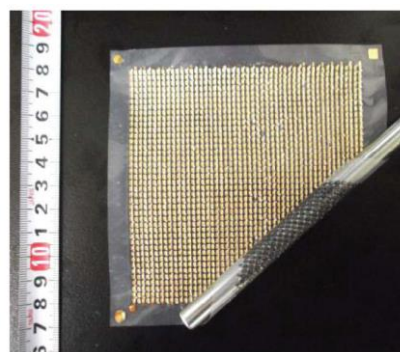


図 5.2 (a) 温度差を面内方向につける素子構造と(b)その報告例[3] (c) 温度差を厚み方向につける素子構造 (Unileg 型) と(d)その報告例[5]

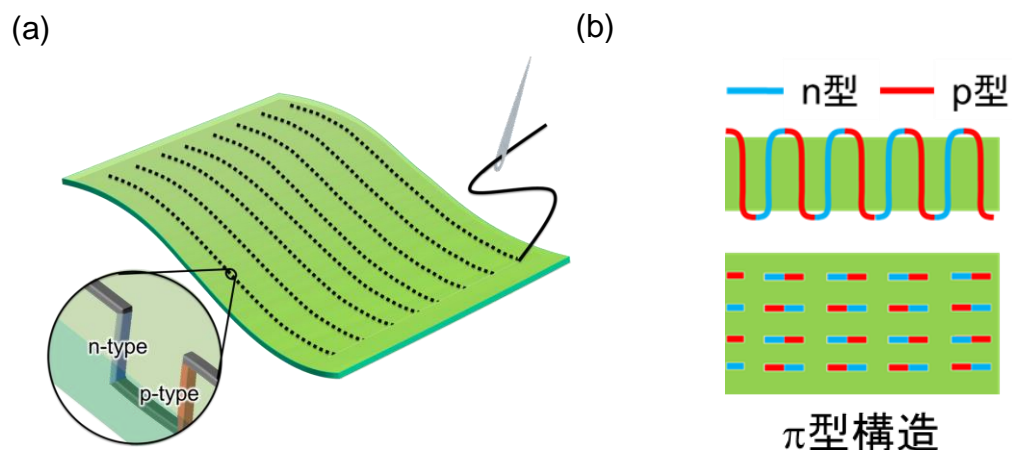


図 5.3 (a) 糸状にした熱電材料により実現する熱電布 (b) 熱電布の断面図

## 5-2 ウェットスピニング法

ウェットスピニング法[7,8]を用いて CNT 紡績糸を作製した。ディスペンサーに入れた CNT 分散液を回転台に乗せた凝集液に吐出することによって、流体力学的に延伸紡糸を行う（図 5.4(a)[7]）。CNT には改良直噴熱分解合成法(eDIPS: enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis method)[9]を用いて合成された CNT-B 使用し(表 4.1)、凝集液にはメタノールを用いた。回転速度は約 20 rpm、中心軸から 6 cm 程度離れたところで水流に対し、並行になるようにノズルの向きと位置を調整し CNT 分散液の吐出を行った。吐出直後には、直径 1 mm 前後のごく弱く延伸された紡績糸が形成されている（図 5.4(b)）。その後、溶媒を純水に置換し、紡績糸を一方の端から引き上げ、大気中で乾燥させることにより、CNT 紡績糸を作製した（図 5.4(c),(d)）。図 5.4(e)の SEM 画像からわかるようにおよそ直径 40 $\mu$ m 程度の CNT 紡績糸が作製される。

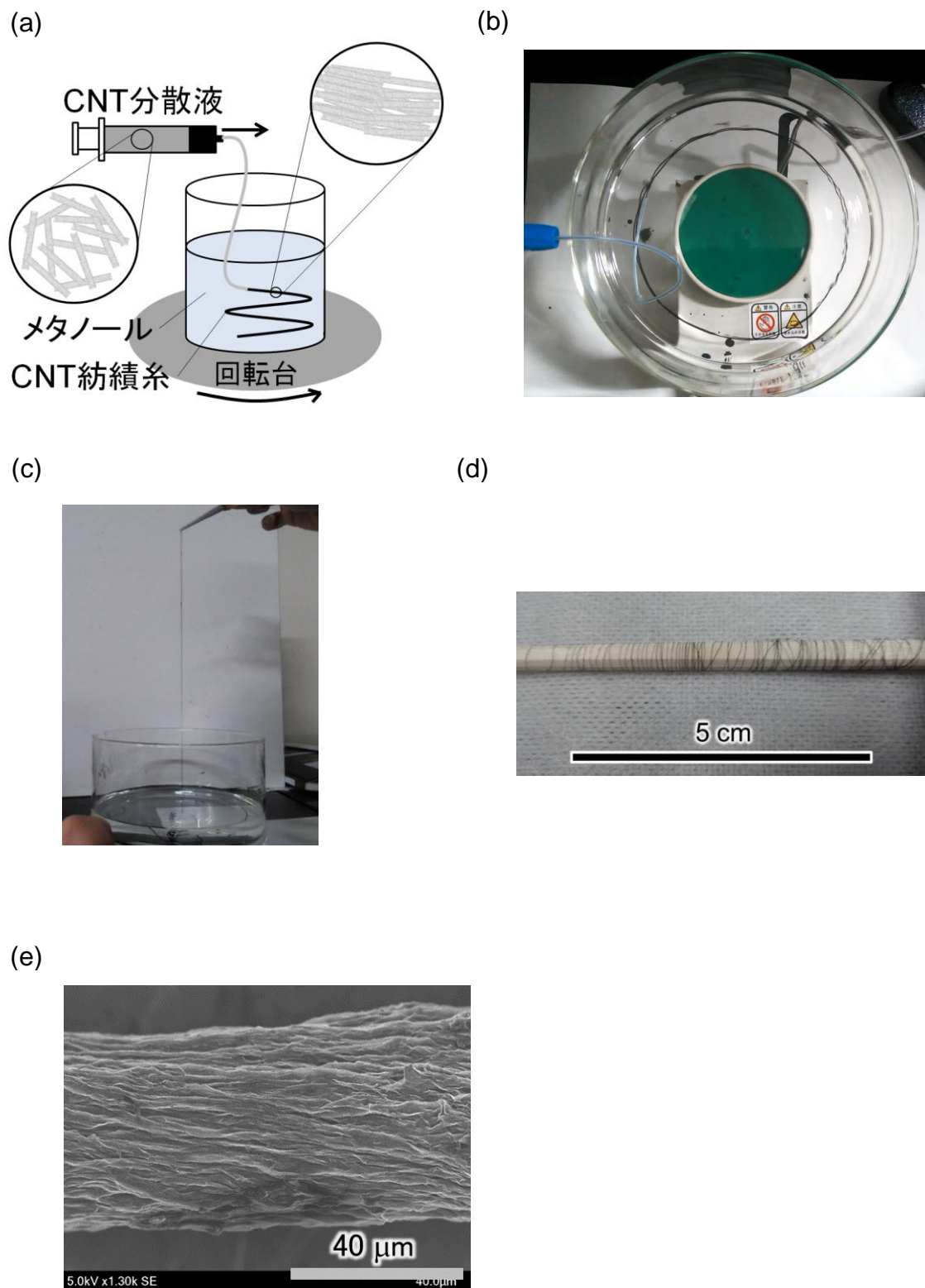


図5.4 (a) ウェットスピニング法によるCNT紡績糸の作製 (b) 吐出直後の様子 (c) 引き上げの様子 (d) 巻き取られたCNT紡績糸 (e)CNT紡績糸のSEM画像

## 5-3 高性能 CNT 紡績糸の作製

### 5-3-1 分散法の検討

CNTはチューブ間がファンデルワールス引力によって凝集し、ロープ状や束状（バンドル）になる傾向がある。そのため、界面活性剤を用いることで水溶液中に分散させる。本研究では0.15 wt%のCNTに対し界面活性剤として4 wt%のSodium dodecyl sulfate (SDBS)水溶液を使用した。分散にはホモジナイザー

（BRANSON, Sonifier 400W）を使用し超音波処理することで、CNT分散液を作製した。

超音波処理による分散はCNTの切断や欠陥導入[10]が起こるため、超音波時間が導電率、ゼーベック係数に影響を与えると考えられる。図5.5にG/D比、導電率、ゼーベック係数、*PF*の超音波時間との関係を示す。G/D比はラマン測定より測定したGバンドのピークとDバンドのピークの比から導出した。GバンドとDバンドはそれぞれ炭素の6員環の面内振動に由来する $1590\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークであり、Dバンドは構造欠陥に由来する $1350\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークである。この比であるG/Dは欠陥量の指標として用いられる。図5.5から超音波時間が増加するに伴ってG/D比が増加しており、CNTの欠陥が増加していることがわかる。このことから超音波時間増加に対するゼーベック係数の減少は欠陥増加によりCNT中のキャリア密度が増加したためであると考えられる。導電率は分散性向上、キャリア密度増加により初めは向上し、その後CNTが切断され短くなることによる低導電率化が支配的になると考えられる。これらの結果から長時間の超音波処理は*PF*を減少させてしまうことがわかる。

そこで超音波処理の代替手段として、イオン液体によるCNTの分散を試みた。イオン液体は室温付近で液体相を示すイオン性の化合物であり、イオン液体を分散剤として使用することでCNT表面の $\pi$ - $\pi$ 相互作用を遮蔽しCNTの凝集を防ぐことができる[11]。CNTとイオン液体を混合し乳鉢を用いて攪拌混合することで、強い剪断力により切断や欠陥や生じないように分散を行う。本実験ではイオン液体として1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([BMIM]PF<sub>6</sub>)を使用した。このイオン液体はメタノールに可溶なため、吐出直後にメタノール中に溶解し、CNT紡績糸中には残留しないと考えられる。図5.6にEnergy Dispersive X-ray Spectroscopy(SEM-EDX)によるCNT紡績糸と[BMIM]PF<sub>6</sub>の元素分析の結果を示す。図5.6からわかるようにCNT紡績糸中には[BMIM]PF<sub>6</sub>由来のN、F、Pの元素は存在しないことから、分散に使用した[BMIM]PF<sub>6</sub>はCNT紡績糸中には残留しないことが確認された。

表5.1に分散方法の違いによるCNT紡績糸の熱電特性の違いを示す。表中のAs

grownはeDIPS法で合成後に液中に分散させることなく測定したCNT膜の結果である。この結果から今回使用したCNTは本来 $\sim 60 \mu\text{V/K}$ 程度のゼーベック係数を有しており、超音波法（超音波時間 5分）により作製されたCNT紡績糸は図5.5のように超音波処理の工程でゼーベック係数が減少してしまったと考えられる。一方、イオン液体分散により作製したCNT紡績糸はAs grownと同程度のゼーベック係数を示していることから、欠陥増加によるゼーベック係数の低下を防ぐことに成功した。それによりイオン液体によるCNT紡績糸では超音波分散によるものと比較し、 $PF$ が4.5倍向上している。

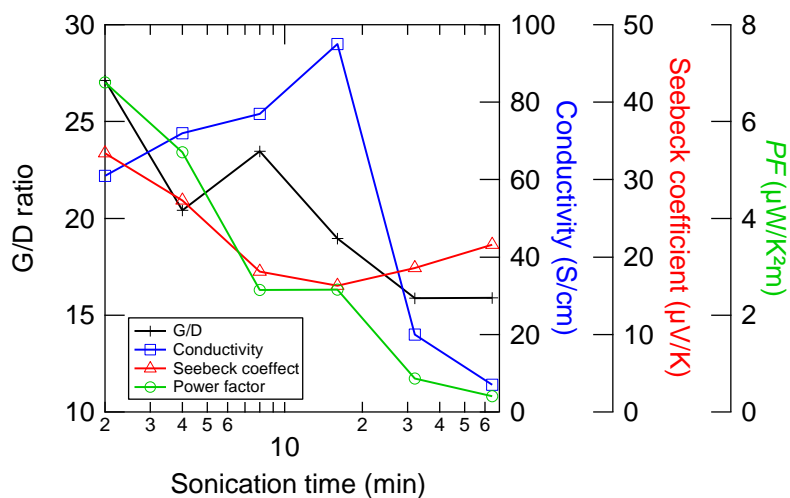


図 5.5 CNT 薄膜の超音波時間による G/D 比、導電率、ゼーベック係数、 $PF$  の変化

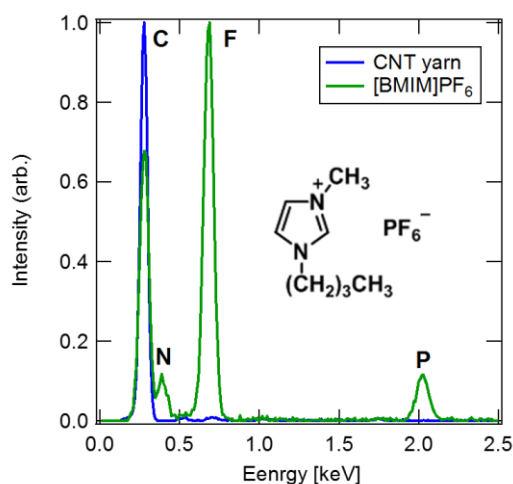


図 5.6 イオン液体により分散を行った CNT 紡績糸と [BMIM]PF<sub>6</sub> の SEM-EDX 観察の結果

表 5.1 CNT 紡績糸の分散方法の違いによる導電率、ゼーベック係数、 $PF$  の変化

分散方法	$\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$\sigma$ ( $\text{S/cm}$ )	$PF$ ( $\mu\text{W/mK}^2$ )
超音波分散	27.8	316	24.5
イオン液体分散	63.2	276	110
再分散法	46.3	518	111
As grown	57.7	-	-

イオン液体分散により高性能CNT紡績糸の作製が可能となったが、この手法ではイオン液体の高い粘性により吐出量が不安定になり均質な長い糸を作製することが困難である。そこで、イオン液体によるCNTの分散を利用し、できる限り少ない超音波処理時間でCNTの水分散液を作製することを試みた。イオン液体分散によって作製したCNT分散液を多量の水・メタノール混合液（1:1）中で攪拌し、イオン液体を十分に希釈した。この溶液を吸引ろ過し、同様の希釈を3回行い、イオン液体が除かれたCNTのみを回収した。CNTを超音波分散法と同様に水分散液に添加し、超音波処理を行うことでCNT分散液を作製した（図 5.7）。ここで超音波処理を行うCNTはイオン液体により一度分散し、ある程度バンドルが弱まっているため、超音波処理時間が1分でCNT分散液を作製することが可能である。これは、超音波処理のみによるCNT分散液作製に比べて、5分の1の超音波処理時間である。

再分散法によるCNT紡績糸の熱電特性を表5.1に示す。イオン液体法による分散と比較すると、短時間ではあるが超音波処理が含まれたため、ゼーベック係数が減少している。しかし、導電率が増加していることからイオン液体法と同程度の $PF$ を達成することができた。また、水溶液中に分散させるため長い糸が作製可能であることから以降の実験では再分散法を用いてCNT紡績糸を作製する。



うるだけの十分な強度を有していないことから、以降の実験ではポリマー濃度 0.01 wt% の CNT 紡績糸を使用する。

図 5.10 に添加ポリマーの違いによる  $PF$  の変化を示す。ポリマー濃度は全て 0.01 wt% である。この  $PF$  の違いは使用したポリマーがメタノールに可溶であることから、吐出直後にメタノール中に溶解するポリマーの量が異なるためであると考えられる。つまり、 $PEG < PVP < PVA$  の順に最終的に CNT 紡績糸に含有される量が多くなっていると推測される。

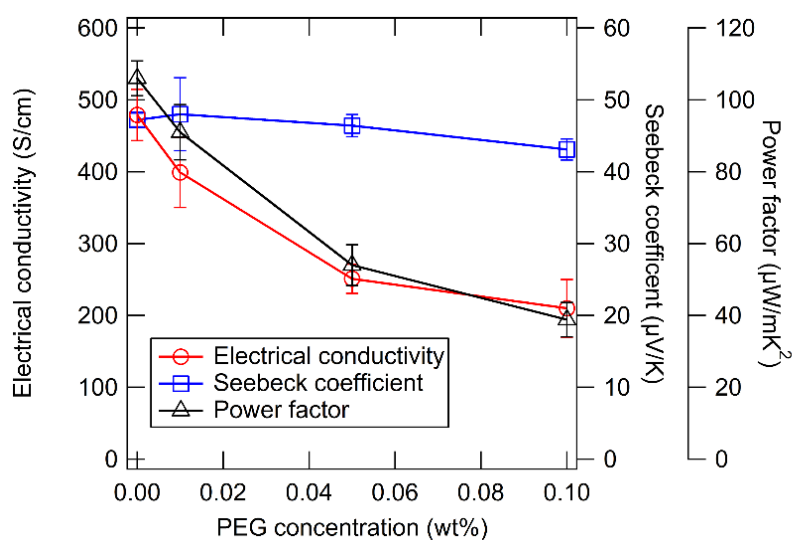


図 5.9 導電率、ゼーベック係数、 $PF$  の PEG 濃度依存性

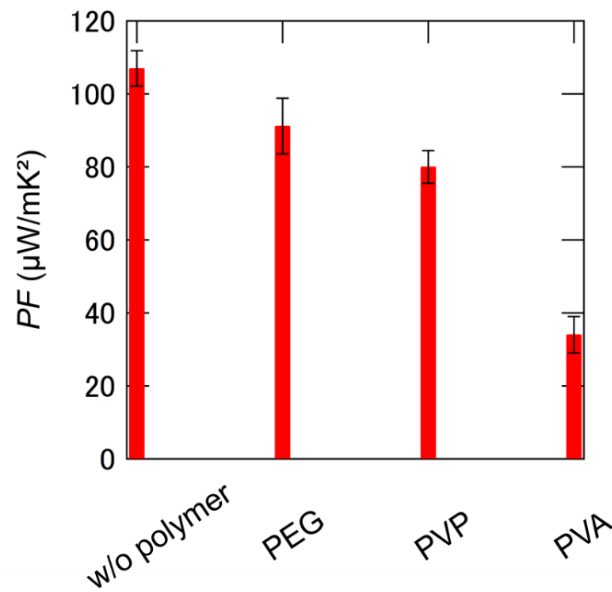


図 5.10  $PF$  のポリマー依存性

### 5-3-3 熱伝導率測定

PEG の濃度を変化させ、各濃度での CNT 紡績糸の熱伝導率測定を行った。測定は第3章で説明した  $3\omega$  法を用いて行った。図 5.11 に測定例として PEG0.01 wt% 含有の CNT 紡績糸の熱伝導率測定の結果を示す。図 5.11(a) は  $V_{3\omega}$  の周波数依存性であり、式(3.4)を用いて精度良くフィッティングされていることがわかる。図 5.11 (b)は  $V_{3\omega}$  の電流依存性であり、電流の 3 乗の値でフィッティングを行っている。およそ電流の 3 乗の項でうまくフィッティングされており、 $3\omega$  法の測定が適切に行われていることがわかる。図 5.11(c)は抵抗値の温度依存性であり、この結果から 300 K の上下 2K の値を用いて 300K での抵抗値の温度依存性  $R'$  を求めた。

同様の測定を行い、各 PEG 濃度における CNT 紡績糸の熱伝導率を測定した。図 5.12 に示されたように PEG を添加しない CNT 紡績糸と比較し、PEG を添加することで熱伝導率が大きく低下していることがわかる。しかし、最も熱伝導率の低いものでも 10 W/Km を超える熱伝導率を示しており、ウェアラブル熱電素子として求められる熱伝導率 0.1 W/Km と比較して 2桁ほど高い値となっている。また、熱伝導率が高いため  $ZT$  の値も  $\sim 0.001$  と低くなっていることから材料、素子性能向上のためには熱伝導率の抑制が不可欠である。PEG 濃度を増やしていくことで熱伝導率は減少していくと考えられるが、図 5.9 の結果が示すように  $PF$  も減少してしまうことから  $ZT$  の大きな向上は見込めない。そのため第4章で述べたタンパク質との複合化のような方法で、 $PF$  を減少させることな

く熱伝導率を大きく減少させた CNT 紡績糸を実現する必要がある。

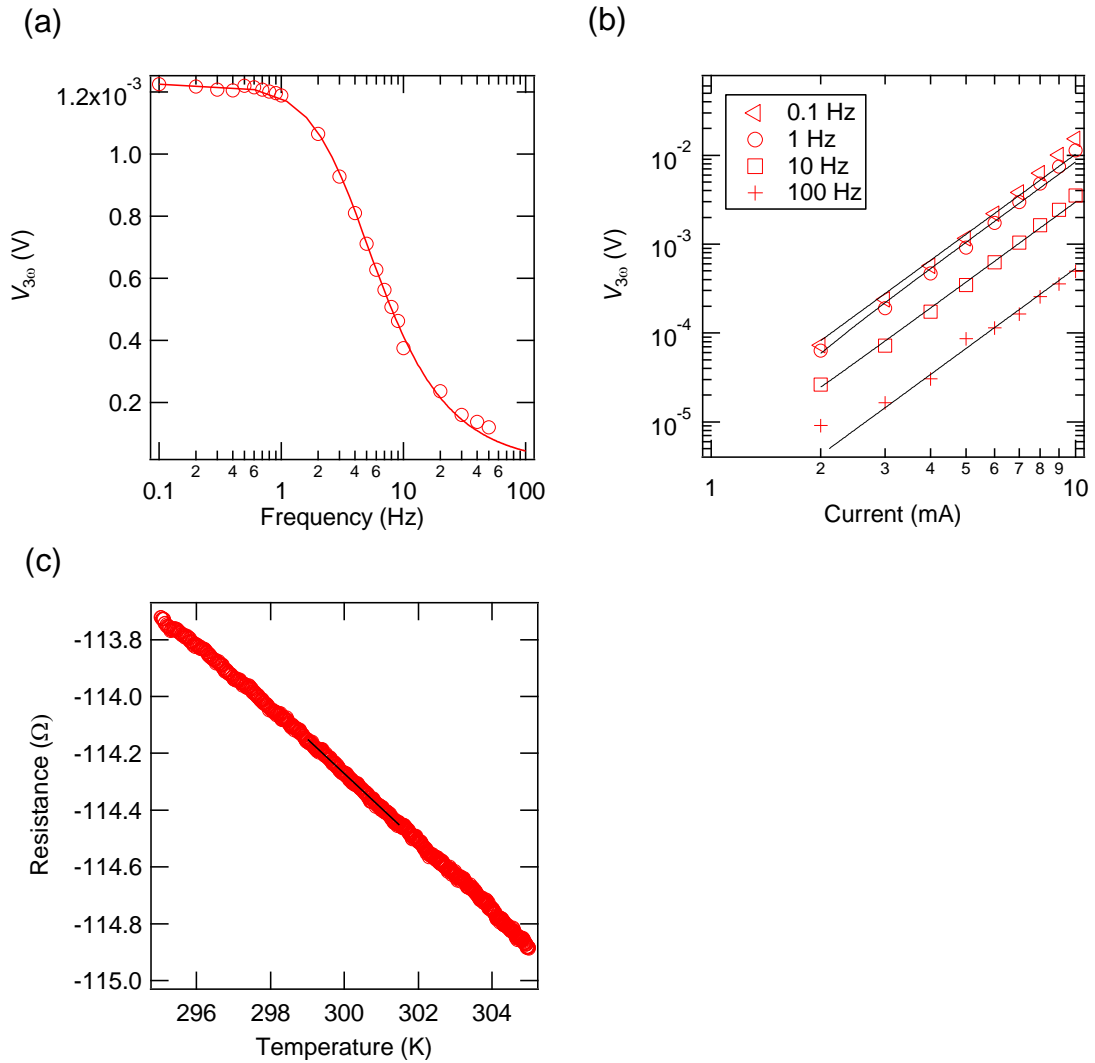


図 5.11 PEG0.01 wt% の CNT 紡績糸の熱伝導率測定 (a)  $V_{30}$  の周波数依存性 (b)  $V_{30}$  の電流依存性 (c) 抵抗の温度依存性

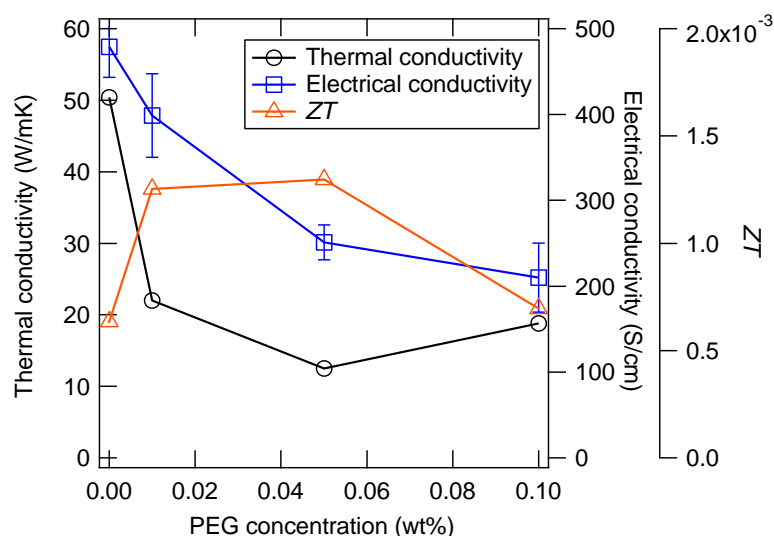


図 5.12 各 PEG 濃度における熱伝導率、導電率、 $ZT$

## 5-4 素子作製法

### 5-4-1 CNT 紡績糸の n 型ドーピング

今回作製された CNT 紡績糸は p 型を示しており、 $\pi$ 型構造の形成のためには n 型の CNT 紡績糸が必要である。そこで本研究では CNT に対する n 型ドーパントとして知られる polyethyleneimine (PEI, MW: 2500) (図 5.13)[12]を用いて CNT 紡績糸の n 型ドーピングを行った。ドーピングは 1 wt% 水溶液に CNT 紡績糸を一定時間浸すことで行う。浸漬時間と導電率、ゼーベック係数の関係を図 5.14 に示す。CNT に十分な時間ドーピングを行うとゼーベック係数が n 型に変化しており、ドーパントがドナーとして機能していることがわかる。導電率の時間変化については次のように考えられる。ドナー分子によって電子が注入されるため CNT に元々存在するホールを打ち消し、真性に近づくため、導電率が一度減少する。ドーピングがさらに進行すると今度は電子が多数キャリアとなり、導電率が増加していく。ゼーベック係数は式(2.39)のように、電子とホールそれぞれの導電率の重みをもったゼーベック係数の和となる。ドーピングを行う前では  $\sigma_e \ll \sigma_h$  であるため、 $S = S_h$  である。ドーピングによりホールの導電率が減少するため、電子のゼーベック効果を影響が無視できなくなり、全体のゼーベック係数が減少する。さらに、ドーピングが進むと、 $\sigma_e \gg \sigma_h$  となり、 $S = S_e$  となる。このことから CNT 紡績糸においても従来の CNT 薄膜同様にドーパント

によるキャリア制御が可能であることがわかった。

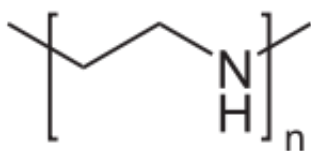


図 5.13 PEI の分子構造

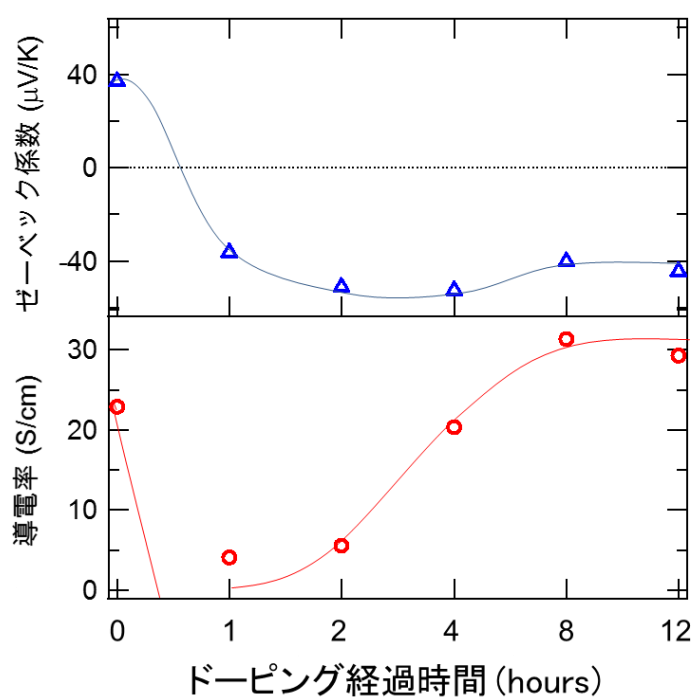


図 5.14 PEI による n 型ドーピングのドーピング時間依存性

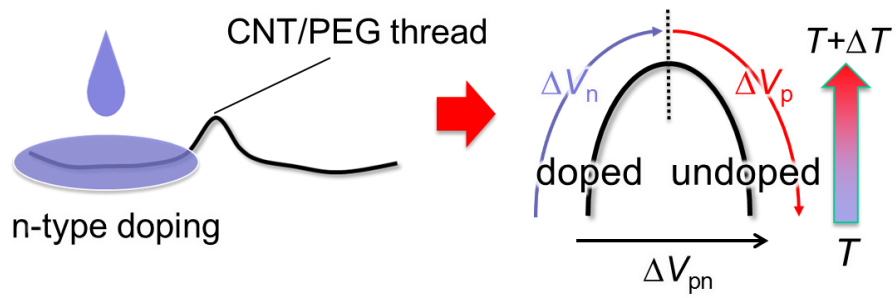
#### 5-4-2 n型ドーパントによる部分ドーピング

図 5.3(b)のような $\pi$ 型構造を形成するためには1本のCNT 紡績糸をp/nの縞状にドーピングする必要がある。そこでまず1セル分の $\pi$ 型構造を形成するためにCNT 紡績糸に部分的なn型ドーピングを施し、このようなドーピングが可能であるか確かめた。

図 5.15(a)に CNT 紡績糸の部分ドーピングとその熱起電力の測定方法を示す。CNT 紡績糸の片側のみをn型ドーパントに浸漬し、部分ドーピングを行う。その後、ドーピングを行った側 ( $\Delta V_n$ )、ドーピングを行わなかった側 ( $\Delta V_p$ )、また全体の熱起電力 ( $\Delta V_{pn}$ ) を測定した。この際にドーピングを行った部分を見分けるためにドーピングを行った部分と行わない部分の境界に銀ペーストを塗布した。ドーピング前は図 5.15(b)のように $\Delta V_n$ 、 $\Delta V_p$ の両方がp型の熱起電力を示しており、互いに打ち消しあうことで全体の熱起電力は回収できない。ドーピング後の熱起電力測定の結果を図 5.16(a)に示す。ドーピングを行った側の熱起電力がn型を示しており ( $\alpha_n = -26.5 \mu\text{V/K}$ )、ドーピングに成功したことがわかる。しかし、ドーピングを行っていない側もn型化しており ( $\alpha_p = -17.8 \mu\text{V/K}$ )、これらが互いに起電力を打ち消すため全体として回収できる熱起電力は小さくなっている ( $\alpha_{pn} = -6.2 \mu\text{V/K}$ )。これはn型ドーパントがドーピングを行っていない側まで浸透してしまったためだと考えられる。

そこでこの浸透によるn型化を防ぐためにドーピングを行わない側をブランク溶媒としてメタノールに浸漬した状態で部分ドーピングを行った。このブランク溶媒により浸透してきたn型ドーパントがブランク溶媒に溶解することで、ブランク溶媒に浸した部分のn型を防ぐことができる。その結果が図 5.16(b)であり、ブランク溶媒によりドーピングを行っていない側はp型に保たれたまま、ドーピングを行った側だけがn型化されていることがわかる。そのため全体として回収できる熱起電力も大きくなっている。以上から部分ドーピングにより、1本のCNT 紡績糸中に $\pi$ 型構造を形成することが可能であることが示された。

(a)



(b)

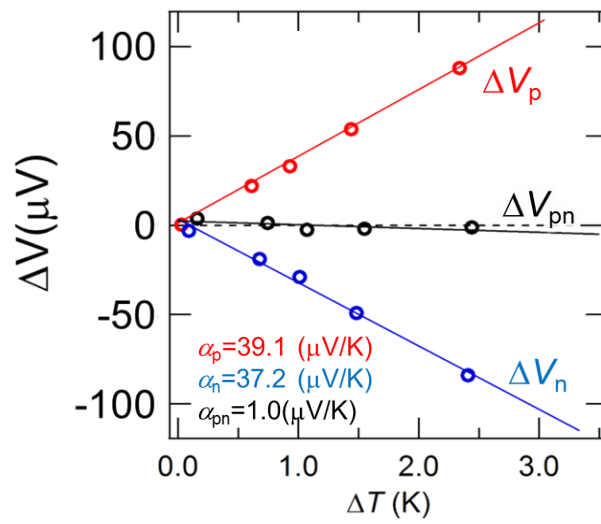
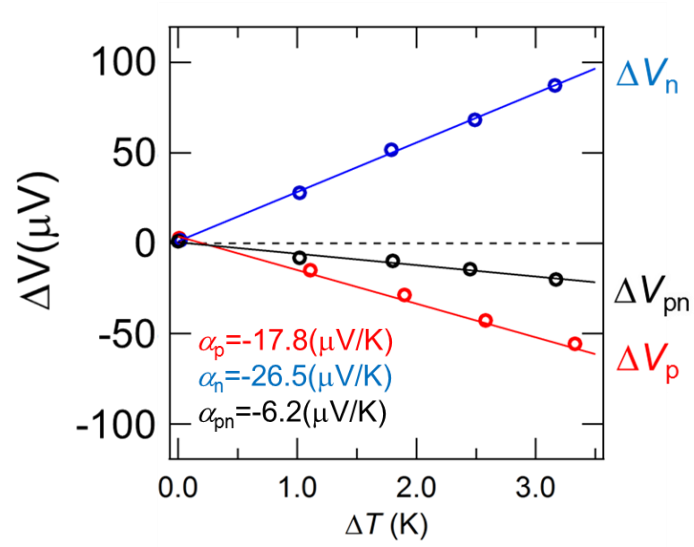


図 5.15 (a) CNT 紡績糸の部分ドーピング (左) とその熱起電力測定 (右)  
(b) ドーピング前の熱起電力測定

(a)



(b)

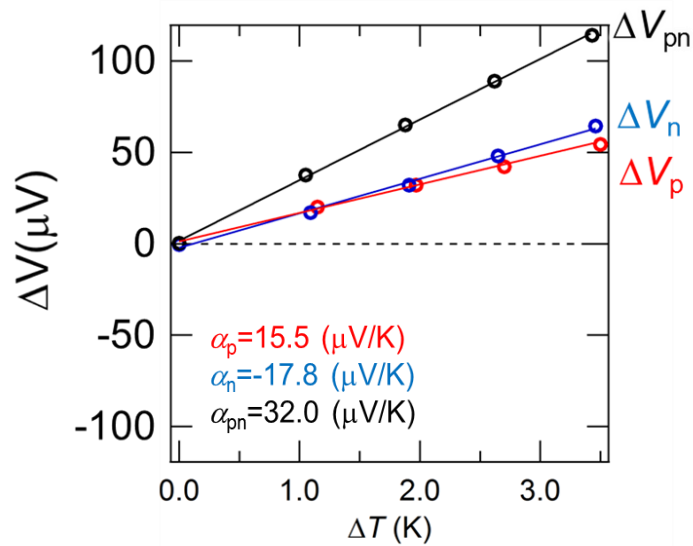


図 5.16 部分ドーピングを施した CNT 紡績糸の熱起電力測定  
(a)ブランク溶媒なし (b)ブランク溶媒あり

### 5-4-3 イオン液体による n 型ドーピング

これまでに PEI を用いた部分ドーピングにより、1 本の CNT 紡績糸に  $\pi$  型構造を形成することが可能であることが確認された。しかし、PEI を使用した部分ドーピングではブランク溶媒が必要であり、またブランク溶媒を用いても、図 5.16 のようにもともと  $39.1 \mu\text{V/K}$  であったゼーベック係数が部分ドーピング後は  $15.5 \mu\text{V/K}$  に低下していることから浸透は完全には防げないことがわかる。また、PEI によるドーピングは大気中で不安定であり、大気中に放置するとおよそ 1 日程度で再度 p 型に戻ってしまう。

一方、様々なドーパントを検討する過程でイオン液体 [BMIM]PF<sub>6</sub> が CNT への大気中で安定な n 型ドーパントとして機能することを発見した。イオン液体の高い粘性によって部分ドーピングの際の浸透を防ぐことができると考えられる。ドーピングは 10 wt% の DMSO を含有したイオン液体に 24 時間浸漬することで行った。図 5.17 に [BMIM]PF<sub>6</sub> による n 型ドーピングの大気中安定性を示す。大気中で 10 日間にわたり放置した結果、導電率は 10% ほど減少したもののゼーベック係数はほぼ変わらず、安定した n 型ドーピングがされているといえる。

このようなイオン液体による n 型ドーピング効果は、半導体性ポリマーである polyaniline についての報告はあるが [13]、CNT についてはこれまでに報告されていない。そのメカニズム解明のため、SEM-EDX により元素分析を行った。図 5.18 にドーピング前と後の CNT 紡績糸と EDX スペクトルを示す。ドーピング前と比較しドーピング後の CNT 紡績糸では [BMIM]PF<sub>6</sub> のカチオン由来の N 元素、アニオン由来の P、F 元素のピークが確認され、ドーピング後の CNT 紡績糸中に [BMIM]PF<sub>6</sub> が存在していることが確かめられた。n 型ドーピングの原因としてまず考えられるのがアニオンと SWNT の電荷移動ドーピングである [14]。しかし、PF<sub>6</sub><sup>-</sup> の求核性は低いため PF<sub>6</sub><sup>-</sup> と SWNT の電荷移動は起こりにくい。用いたイオン液体の純度は >95 % であることから不純物として I<sup>-</sup> のような求核性の高いアニオンが含まれている可能性があるが、EDX スペクトルからはこのような元素は確認されなかった。SEM-EDX の結果から [BMIM]PF<sub>6</sub> を基準とし、ドーピング後の CNT 紡績糸中の N、P、F 元素の元素比を見積もった結果が表 5.2 である。イオン液体の元素比が N:P:F=2:6:1 なのに対し、ドーピング後の CNT 紡績糸中では N:P:F=2:4.62:0.79 となっており、アニオン由来の P、F 元素がいずれもおおよそ 80 % 程度に減少していることがわかる。このことから [10] と同様にドーピング後の CNT 紡績糸中には過剰なカチオンが存在し、電荷中性条件を満たすために CNT が n 型化すると考えられる。n 型化に必要な電子は PF<sub>6</sub><sup>-</sup> や大気中の水分から生じたと推測される。アニオンからは平衡状態 ( $\text{PF}_6^- \rightleftharpoons \text{PF}_5 + \text{F}^-$ ) で生じた F<sup>-</sup> より次のように CNT が n 型化される。



$\text{F}_2$  や  $\text{PF}_5$  は常温で気体であることから、アニオンが減少したと考えられる。また、大気中に存在する水分から生じた  $\text{OH}^-$  から次のように CNT を n 型化することが可能である[14]。

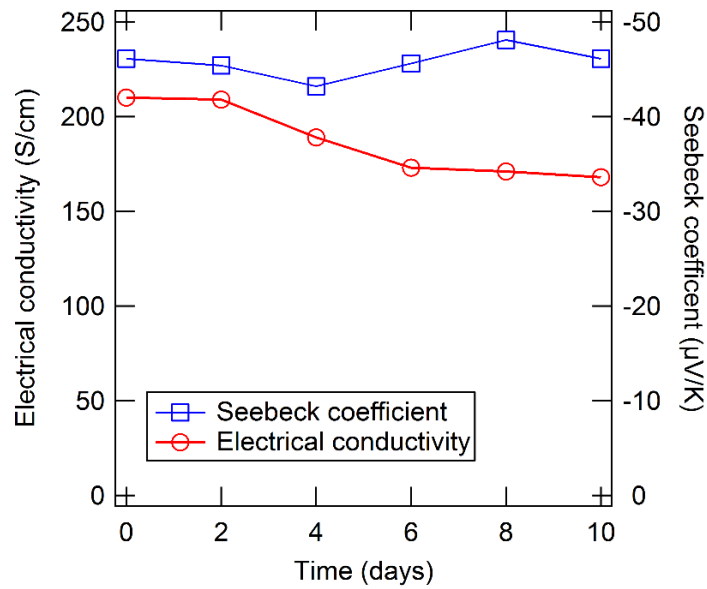


図 5.17 [BMIM]PF<sub>6</sub>による n 型ドーピングの大気中安定性

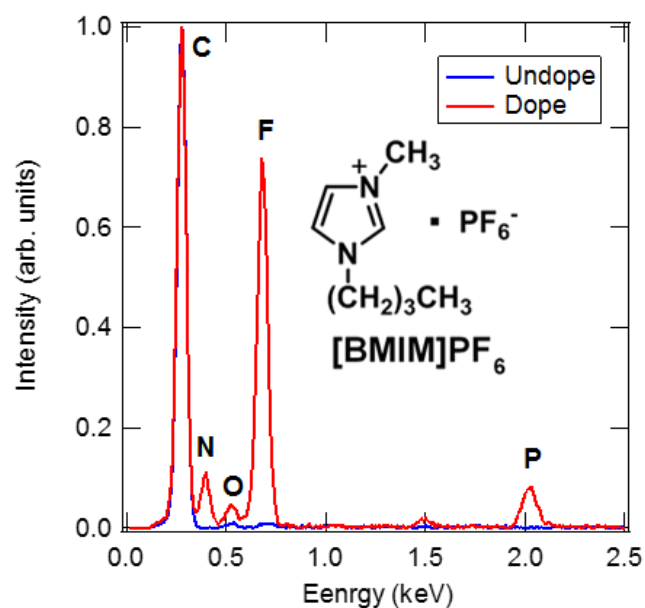


図 5.18 ドーピング前の CNT 紡績糸とドーピング後の CNT 紡績糸の EDX スペクトル

表 5.2 [BMIM]PF<sub>6</sub>によりドーピングされた CNT 紡績糸の元素分析

Element	Atomic ratio		
	Ionic liquid (reference)	Doped thread	Ratio
N	2	2	—
F	6	4.62	0.77
P	1	0.79	0.79

この[BMIM]PF<sub>6</sub>によるドーピングを用いてブランク溶媒を使用せず CNT 紡績糸の部分ドーピングを行い、図 5.15(b)と同様に熱起電力を測定した結果が図 5.19 である。ブランク溶媒を使用しなくてもドーピングを行った側は n 型に、行っていない側は p 型に保たれており部分ドーピングが適切に施されていることが確認された。また、熱起電力の値も ( $\alpha_n = -49.1 \mu\text{V/K}$ ,  $\alpha_p = 47.8 \mu\text{V/K}$ ) となっており、それぞれ図 5.9、または図 5.17 のゼーベック係数と同程度であることからドーパントの浸透による熱起電力の低減も生じていない。よって、粘性の高いイオン液体を用いることでドーパントの浸透が抑制されることが確認された。

イオン性の材料を熱電材料に用いた際に問題となるのがイオンゼーベック効

果である[15]。イオンゼーベック効果は電子、ホールの代わりにイオンの拡散により温度差によって電位差を生じる現象である。イオン性の材料ではこのイオンゼーベック効果と通常のゼーベック効果の和が熱起電力として観測される。しかし、イオンの拡散による電流はアノードおよびカソードの双方で効果的な電子移動が成されないかぎり過渡的であり、また、定常電流が得られてもイオン導電率が一般に低いことから大きな出力電力が得られないため実用的ではない。それに対して、イオンゼーベック効果の寄与がある状態での解放端電圧からゼーベック係数を評価すると、性能を過大評価してしまうことになる。そこでイオンゼーベックの寄与を調べるためにイオン液体ドーピングによって部分ドーピングを施した CNT 紡績糸における電流出力を測定した。測定は図 5.15(a)と同様に設置し、温度差を 1K とし、ドーピングを行った側、行っていない側の合わせた全体の電流出力を測定した (図 5.20)。イオンゼーベック効果ではおよそ 100~1000 秒で出力特性に対する寄与がほとんどなくなるため[12]、図 5.20 の温度差をつけてから 1h 程度の間に出力量が減少するのはイオンゼーベック効果の寄与によるものであることが疑われる。しかし、全体の電流出力に対し 10%程度の値であることからイオンゼーベック効果の寄与は小さいといえる。また、12 時間の間安定して電流出力が観測できることからドーパントの拡散によるドーピングの不均一化も生じていないと考えられる。以上からイオン液体によるドーピングを利用した場合でも安定した出力電力を得ることができる。

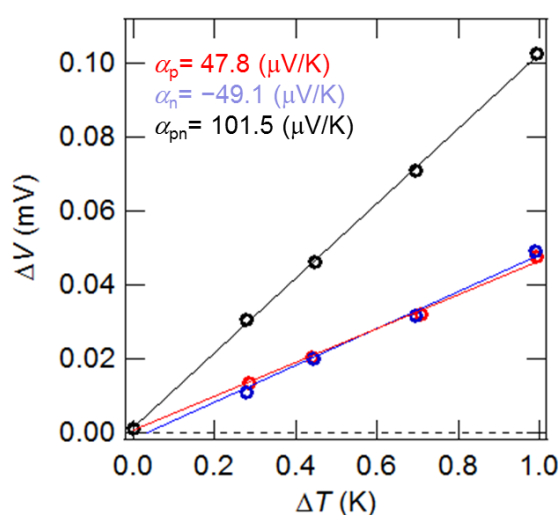


図 5.19 [BMIM]PF<sub>6</sub>により部分ドーピングを施した CNT 紡績糸の熱起電力測定

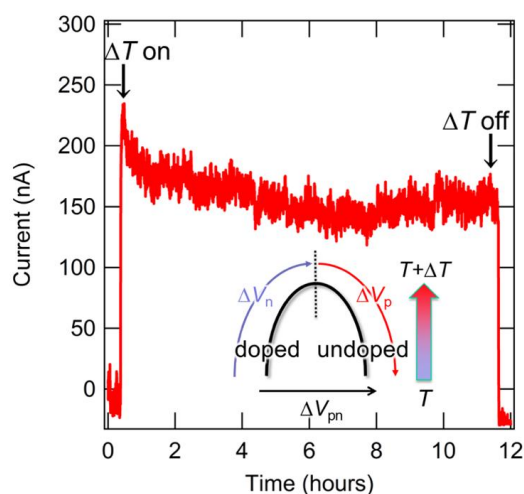


図 5.20 部分ドーピングさせた CNT 紡績糸の  
出力電流の安定性

#### 5-4-4 縞状ドーピングによる布状熱電変換素子の作製

これまでに 1 本の CNT 紡績糸に  $\pi$  型構造を形成することに成功した。しかし、素子作製のためには  $\pi$  型構造を周期的に必要なセル数だけ作成する必要がある。そこで図 5.21 のように CNT 紡績糸を治具に巻きつけ、片側のみをドーピングすることで周期的に  $p/n$  の縞状ドーピングを行う手法を考案した。これにより治具の大きさにより自在にドーピングの間隔を調節することが可能であり、一度に複数の  $\pi$  型構造を簡易に作成することができる。この際に部分ドーピングと同様にドーピングを行った部分を見分けるためにドーピングを行った部分と行わない部分に銀ペーストを塗布した。このように縞状ドーピングされた CNT 紡績糸を針を用いて間隔を調節しながらおよそ 3 mm 厚の布に縫い込み熱電布を作製した。図 5.22 は熱電布の写真であり、この熱電布には 8 セル分が縫い込まれている。

図 5.22(b) は作製した熱電布の曲げ耐性の実験結果である。図中の写真のように熱電布を折りたたんだ状態で抵抗値を測定したが、抵抗値に変化は見られなかった。また、曲げの動作を 160 回繰り返し、抵抗値を測定したところ、抵抗値の減少は 2 % 以下であり、安定した曲げ耐性が確認された。このような曲げ耐性は従来のフレキシブル熱電素子を比べても高いものである[16, 5]。これは従来の熱電素子と異なり、活性層である CNT 紡績糸が基板である布に固定されていないために、曲げ応力を受けにくいからである。このような高い曲げ耐性はウェアラブル素子への応用を考えると非常に有利な点である。

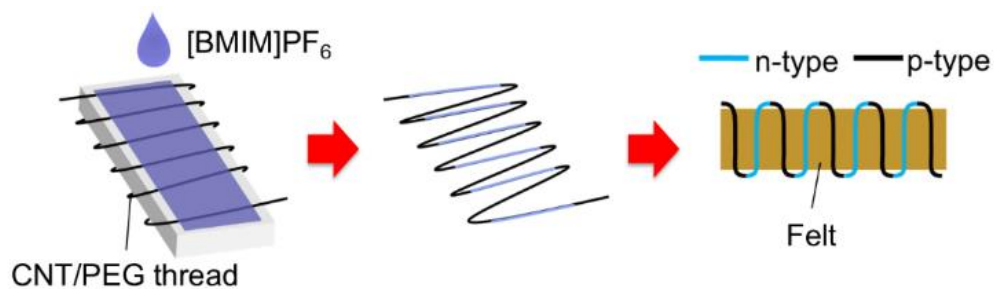


図 5.21 縞状ドーピングによる熱電布の作製

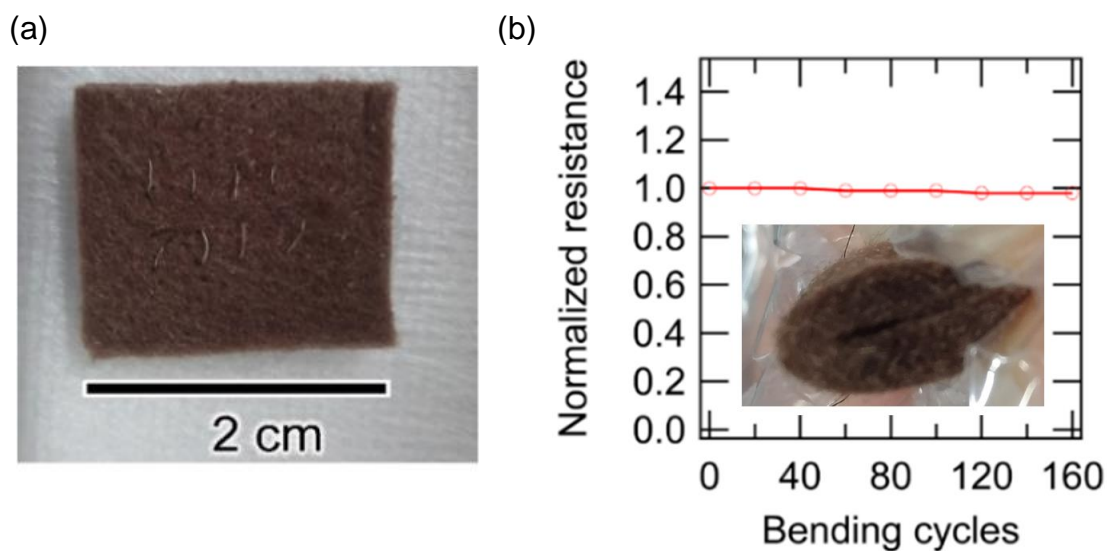


図 5.22 (a) 作製された熱電布 (b) 熱電布の曲げ耐性

#### 5-4-5 布状熱電変換素子の出力特性

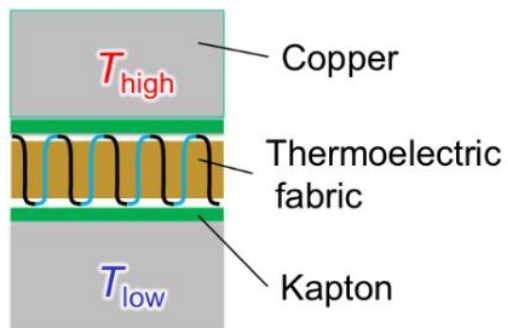
作製した熱電布の出力特性の結果を図 5.23 に示す。図 5.23(a)のように熱電布の上下を銅ブロックで挟み、銅ブロックの温度を制御することで熱電布に温度差をつけた。漏電を防ぐために銅ブロックと熱電布の間にはカプトン(～ 50 $\mu$ m)を挟みこんだ。温度差は低温側を 300 K に固定し、 $\Delta T = T_{\text{high}} - T_{\text{low}} = 5, 10, 15, 20, 25$  (K)となるように高温側の温度を上げて熱起電力を測定した。図 5.23(b)のように熱電素子として一般的な放物線状の出力特性を示している。また、印加した温度差に比例した開放端電圧も観測されており(図 5.23(c))、熱電布が熱電素子として正常に駆動していることが確認された。図 5.23(c)から見積もられる 1 セ

ルあたりの熱起電力は $\sim 60 \mu\text{V/K}$ となっており、部分ドーピングによって得られた熱起電力よりも低い値となっている。これは熱電布が柔らかいため、熱接触のための面圧をかけることができず、接触が弱く不均一になり大きな熱抵抗がカプトンと熱電布の各所に生じることで、実際に CNT 紡績糸に印加されている温度差が低下してしまうためだと考えられる。

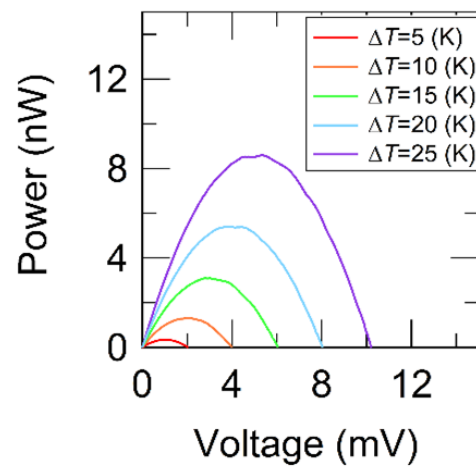
実使用環境を想定し、図 5.24(a)のように大気中 (297K) で熱電布の片側を指で軽く触れ、逆側を自然放熱することで温度差をつけ発電する実験を行った。漏電を防ぐために触れる際にはカプトンを介している。図 5.24(b)に示したように触れた瞬間から熱起電力が生じ、4 秒後には安定して $\sim 2.3 \text{ mV}$ の電圧が回収できていることがわかる。この電圧から図 5.23(c)の結果を用いて CNT 紡績糸に生じている温度差を見積もるとおよそ  $5 \text{ K}$  となり妥当な値だといえる。

熱電布との比較のために市販の熱電素子 (Thermal Electronics、TEC1-03104、31 セル、材料:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) を用いて同様の測定を行った。体温による発電の実験では図 5.25(a)のように  $4.8 \text{ mV}$  の電圧が安定して得られた。また、図 5.23(a)と同様に温度差をつけ熱起電力を測定したところ熱電素子全体のゼーベック係数が  $8.4 \text{ mV/K}$  となった。これらの値から指で触れた際に熱電素子の活性層に生じている温度差を見積もったところ  $0.6 \text{ K}$  となった。これは熱電布で得られた  $5 \text{ K}$  よりも非常に小さい値であり、従来の熱電素子ではウェアラブル素子への応用を考えると熱抵抗が小さすぎるということがわかる。

(a)



(b)



(c)

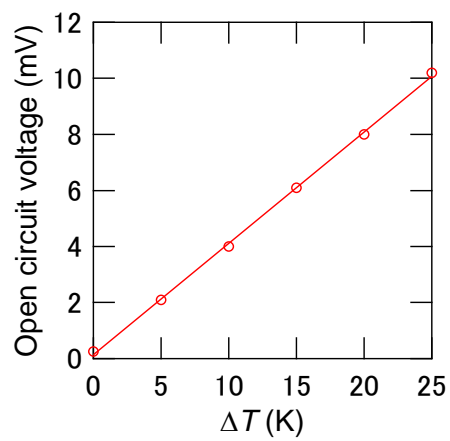


図 5.23 (a) 熱電布の出力特性の測定方法 (b) 熱電布の出力特性  
(c) 熱電布の熱起電力

(a)



(b)

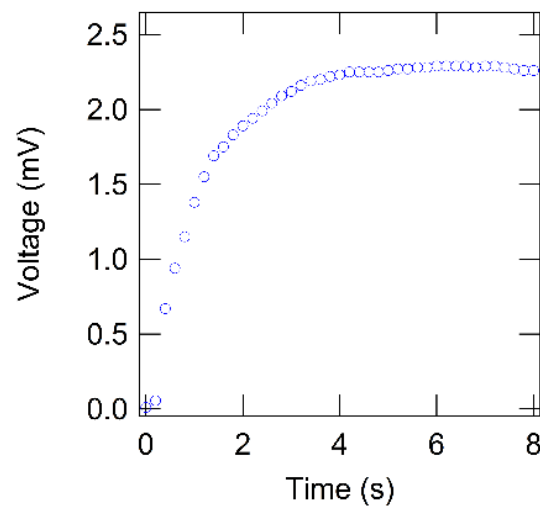


図 5.24 (a) 大気中での体温による熱電布の発電 (b) 起電力の時間経過

(a)



(b)

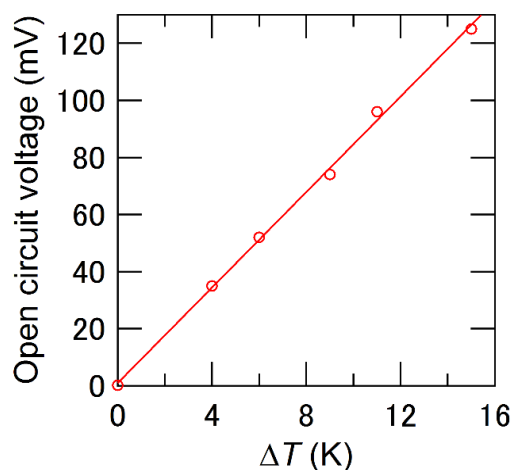


図 5.25 (a) 市販熱電素子の体温による発電 (b) 市販熱電素子の熱起電力

今回試作した熱電布の体温による発電はおよそ  $0.5 \text{ nW}$  であり、ウェアラブル素子を駆動させるために十分な電力ではない。試作した熱電布の問題点として CNT 紡績糸が細いため全体としての抵抗値が大きくなってしまふこと、CNT 紡績糸の熱伝導率が高いことと集積率が十分でないことが上げられる。1 番目の問題は CNT 紡績糸を束ねることで解決することができる。また、2 番目の問題は第 4 章で述べたようにタンパク質との複合化により  $0.1 \text{ W/Km}$  程度まで熱伝導率を下げる事が可能である。また、手縫いの現段階では集積率を上げるのは難しいが、実用化の段階では機械化されることから集積率を改善することは容易である。このように熱伝導率を  $0.1 \text{ W/Km}$  程度まで下げた上で CNT 紡績糸を 50 本束ね、 $1 \text{ mm}$  間隔で作製された熱電布の出力を見積もると  $1.6 \text{ mW/m}^2$  程度となる。これは成人男性の平均表面積の  $1.7 \text{ m}^2$  のおよそ 35% を熱電布で覆うことで  $1 \text{ mW}$  程度の出力が得られることとなる。

## 5-5 おわりに

厚みと柔軟性を備えたフレキシブル熱電素子のために糸状にした熱電材料を布に縫い込んで作製する熱電布の考案と実証を行った。分散法や添加ポリマーを最適化し、ウェットスピニング法によって CNT 紡績糸を作製した。イオン液体[BMIM]PF<sub>6</sub>が CNT に対する安定な n 型ドーパントとして機能することを発見し、CNT 紡績糸に対する安定した p/n 縞状ドーピングを実現した。p/n 縞状ドーピングされた CNT 紡績糸を布に縫い込むことで熱電布を作製し、その熱電特性を確認した。また、作製した熱電布の高い曲げ耐性を実証した。断熱性の高い布を使用することで体温と自然空冷により十分な温度差が確保されることが分かった。作製が容易で大面積に応用できること、曲げ耐性が高いことからウェアラブル素子用電源として有望であると考えられる。

## 参考文献

- [1] [http://www.furukawakk.co.jp/info/2008/080820\\_release.html](http://www.furukawakk.co.jp/info/2008/080820_release.html)
- [2] <http://ednjapan.com/edn/articles/1207/18/news017.html>
- [3] S. L. Kim, K. Choi, A. Tazebay, and C. Yu, *ACS Nano* **8**, 2377 (2014).
- [4] C. A. Hewitt, A. B. Kaiser, S. Roth, M. Craps, R. Czerw, and D. L. Carroll, *Nano Lett.* **12**, 1307 (2012).
- [5] K. Suemori, S. Hoshino, and T. Kamata, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 153902 (2013).
- [6] [http://www.fujifilmholdings.com/ja/sustainability/activityreport/collaboration/highly\\_functional/2013/activity.html](http://www.fujifilmholdings.com/ja/sustainability/activityreport/collaboration/highly_functional/2013/activity.html)
- [7] B. Vigolo, *Science* **290**, 1311 (2000).
- [8] N. Behabtu, M. J. Green, and M. Pasquali, *Nano today* **3**, 24 (2008).
- [9] T. Saito, S. Ohshima, T. Okazaki, S. Ohmori, M. Yumura, and S. Iijima, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2008, **8**, 6153.
- [10] P. Vichchulada, M. A. Cauble, E. A. Abdi, E. I. Obi, Q. Zhang, and M. D. Lay, *J. Phys. Chem.* **114**, 12490 (2010).
- [11] J. Wang, H. Chu, and Y. Li, *ACS Nano* **2**, 2 (2008).
- [12] D. D. Freeman, K. Choi, and C. Yu, *PLOS ONE* **7**, e47822 (2012).
- [13] D. Yoo, J. J. Lee, C. Park, H. H. Choi, and J. H. Kim, *RSC Adv.* **6**, 37130 (2016).

- [14] Y. Nonoguchi, M. Nakano, T. Murayama, H. Hagino, S. Hama, K. Miyazaki, R. Matsubara, M. Nakamura, and T. Kawai, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 3021 (2016).
- [15] H. Wang, U. Ail, R. Gabrielsson, M. Berggren, and X. Crispin, *Adv. Energy. Mater.* **5**, 15044 (2015).
- [16] S. J. Kim, J. H. We, and B. J. Cho, *Energy Environ. Sci.* **7**, 1959 (2014).

## 第 6 章 低熱伝導率熱電材料と布状熱電変換素子の融合に向けて

本研究の前半においてタンパク質 C-Dps との複合化による CNT 複合材料の低熱伝導率化に、後半において CNT 紡績糸を利用した柔軟性と厚みを兼ね備えた熱電布の作製に成功した。これらは、いずれも実用的な性能を兼ね備えたウェアラブルエレクトロニクス用フレキシブル熱電変換素子を実現するためのキーテクノロジーとなり得るものである。ただし、後半の実験には、新しい素子構造とその作製法の有効性を実証することを優先したため、作製プロセスに解決すべき課題が多い CNT/C-Dps 複合材料を用いず、CNT/ポリマー複合材料によって実験を行った。これまでに作製された CNT/ポリマー複合材料の熱伝導率は最も低いものでも  $10 \text{ W/mK}$  程度であり、第 1 章において掲げた要求値より 100 倍程度大きくなっている。そのため、このまま高密度化を行うと素子の熱抵抗が小さくなり、表裏面で生じる温度差が小さくなる。それにより第 1 章で説明したように熱電変換素子の出力が大きく低下してしまう。そこで、本研究の前半で得られた  $PF$  を向上させつつ、CNT 複合材料の熱伝導率を  $0.1 \text{ W/mK}$  以下に抑制する技術を組み合わせる必要がある。それにより十分な長さや強度をもち、 $0.1 \text{ W/mK}$  程度の熱伝導率を実現した CNT/C-Dps 複合材料紡績糸を作製することが可能であると考えられる。作製した CNT/C-Dps 複合材料紡績糸によって布状熱電変換素子を形成することで高密度化を行った素子においても温度差を確保することができ、十分なエネルギー変換効率を得ることができる。

CNT/C-Dps 複合材料を紡糸することは、低熱伝導率の糸状熱電コンポーネントが得られると言う効果だけではなく、CNT/C-Dps 複合材料において CNT が一軸配向することで熱電性能そのものが向上するという効果も期待される。まず、CNT は一軸配向方向に高い導電率をもつため、導電率の向上が見込まれる。また、配向により直列接続構造の割合が増えることで、温度勾配が C-Dps 部分に集中し、熱伝導率の低減とゼーベック係数の増強が見込まれる。さらに電流経路に占める直列接続構造の割合が増えることで、CNT/C-Dps 複合材料中で生じていると考えられる接合部ゼーベック効果の短絡構造が減少し、ゼーベック係数の増強も期待される。

CNT/C-Dps 複合材料による布状熱電変換素子の実現ために解決すべき課題は次の通りである。

- ・ CNT/C-Dps 複合材料作製方法のスケールアップ
- ・ C-Dps を変性させない凝集液の選択
- ・ 作製した CNT/C-Dps 紡績糸の n 型ドーピング法の確立

まず 1 つ目の課題は、紡績糸作製に必要な CNT 複合材料の量がこれまでの C-Dps との複合化プロセスで 1 度に作製していた量の 100 倍程度であるという点にある。本研究で用いた複合化プロセスには遠心分離と超音波処理の工程が含まれており、スケールアップは容易ではなく、これらの代替となりスケールアップが可能なプロセスを構築する必要がある。まず、遠心分離の代替手段として C-Dps が透過可能で CNT が透過不能な孔径数百 nm 程度のフィルタを使用し吸引ろ過を行うことで過剰な C-Dps を除去し CNT/C-Dps 複合材料だけを回収することが可能になる。次に超音波処理の代替手段として、例えばボールミルを用いた分散が考えられる[1]。ホモジナイザーを用いた超音波処理は超音波が印加される部分が局所的であるため、均一に分散させつつスケールアップをすることが難しい。それに対しボールミルでは用いるボールの大きさによりスケールアップが容易である。以上の二つの新しいプロセスを導入することにより CNT/C-Dps 紡績糸が作製可能になる程度までスケールアップが可能になると考えられる。

2 つ目の課題は、作製した CNT/C-Dps 複合材料を現状のウェットスピニングに適応すると、凝集剤として使用しているメタノールによってタンパク質が変性してしまうという点にある。それに対して、凝集液として例えばポリマー溶液を使用するという対策が考えられる。ウェットスピニングにおいて凝集液を純水にしてしまうと、CNT は吐出直後に糸の形状を保つことなくちりちりになってしまう。そこで純水に水溶性ポリマー（PVA など）を 5% 程度溶解しておくことでポリマーがバインダーとして働き、CNT/C-Dps 紡績糸の作製が可能になると考えられる。

3 つ目の課題は、CNT/C-Dps 紡績糸の n 型ドーピング法の確立にある。これまでに作製した CNT/C-Dps は全て p 型であったため n 型ドーパントによる n 型化が不可欠である。第 5 章で用いた [BMIM]PF<sub>6</sub> が第一候補となるが、[BMIM]PF<sub>6</sub> によって C-Dps が変性するような場合は他のイオン液体や大気中での安定性が報告されている n 型ドーパント[2]を使用する必要がある。また、n 型ドーピングされる CNT/C-Dps のコア材料をどうするかという問題もある。これまでに最も性能が高いものは Co 酸化物をコアに使用した場合であった。しかし、n 型化により電子が多数キャリアとなった CNT/C-Dps 中では Co 酸化物は導電率、ゼーベック係数ともに減少させる方向に働いてしまう。そのため、n 型を行う CNT/C-Dps では Co と同程度の被覆率を示し、n 型として機能した CdSe をコア材料として使用することが望ましいと考えられる。もともと n 型として機能した CdSe は n 型化した際には導電率、ゼーベック係数ともに増加させる方向に機能すると考えられる。

以上のようにドーピングを施すかどうかでコア材料を変える必要があるが、このプロセスを部分ドーピングに適応するには 1 本の CNT/C-Dps 紡績糸中に C-Dps(Co)と C-Dps(CdSe)が交互に使用されている必要がある。そのためには CNT/C-Dps(Co)と CNT/C-Dps(CdSe)の 2 つの分散液を用意し、交互かつ連続的に吐出されるように自動制御を行う必要がある。しかし、これらの制御は容易ではない。そこで CNT/C-Dps(Co)紡績糸と CNT/C-Dps(CdSe)紡績糸をそれぞれ作製し、その後 CNT/C-Dps(CdSe)紡績糸を n 型ドーパントにより n 型化した後、図 6.1 のように縫い目ごとに両者が交差するようにして網目状にフェルトに縫いこむことで、 $\pi$ 型構造を作製する方法が考えられる。この方法で作製した布状熱電変換素子は部分ドーピングによる方法と異なり、p 型、n 型の紡績糸をそれぞれ作製できるため、p 型、n 型の制御が容易である。また、これまでに直列接続を主とする構造とは異なり、セル毎に並列構造が加わることで素子として断線にも強くなると考えられる。

今後、以上のような技術を組み合わせることで、低熱伝導率とウェアラブル環境での高い性能を持つ CNT/C-Dps 複合材料による布状熱電変換素子を完成させることができると考えられる。

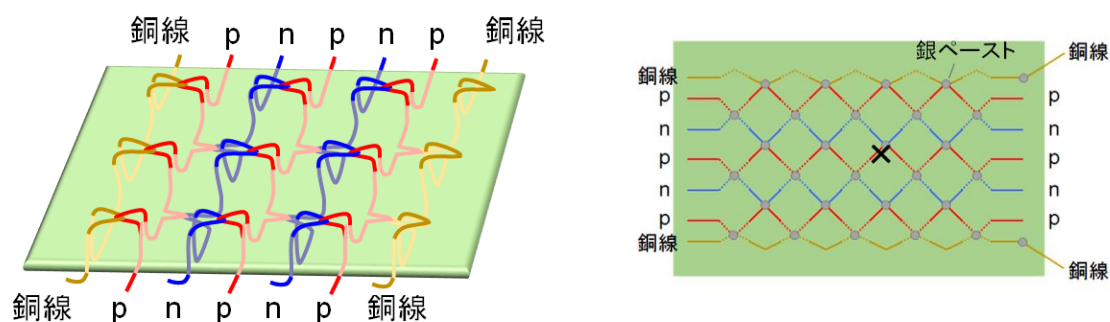


図 6.1 編み込み型布状熱電変換素子

## 参考文献

- [1] K. Suemori, Y. Watanabe, and S. Hoshino, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 1139022 (2015).

- [2] Y. Nonoguchi, M. Nakano, T. Murayama, H. Hagino, S. Hama, K. Miyazaki, R. Matsubara, M. Nakamura, and T. Kawai, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 3021 (2016).

## 第7章 結論

本研究では、ウェアラブル用途を想定したフレキシブル熱電変換素子を実現するために克服すべき2つの大きな課題を解決することを目的とした。

第一の課題は、熱電材料としてフレキシブル性と高い $ZT$ を有するだけでなく、熱伝導率を  $0.1 \text{ W/Km}$  以下に抑制しなければならないというものである。これに対して、コアシェル型分子と CNT の橋渡し構造により熱伝導率の抑制とゼーベック係数の増強を同時に行う方法を考案し、それによって高い  $PF$  を保ったまま熱伝導率が十分に抑制されることを実証することを目指した。そのために、半導体コアを内包し、CNT への吸着能を有する C-Dps を用い、CNT への吸着量を最適化した上で、その熱電特性を評価した。

第二の課題は、熱電変換素子として、断熱性に加えて  $2 \text{ mm}$  以上の厚みと柔軟性を兼ね備えたものが必用というものである。これに対して、CNT 紡績糸を熱電材料コンポーネントとする布状熱電変換素子の構造と作製プロセスを考案し、その高い柔軟性とウェアラブル用途に対する適性を有することを実証することを目指した。そのために、ウェットスピニング法によって作製された CNT 紡績糸の熱電性能を最適化し、それに縞状ドーピングを行う方法を検討し、さらに、それをフェルト基材に縫うことで布状熱電変換素子を作製し、その出力特性などを評価した。

本研究によって得られた結果を以下に示す。

### コアシェル型分子を利用したカーボンナノチューブ接合制御による熱電特性の向上

- ・タンパク質のコア材料を変えることで CNT/C-Dps 複合材料のゼーベック係数と導電率が制御できることを示した。接合部ゼーベック効果により p 型半導体を使用した際は導電率、ゼーベック係数が同時に増加し、n 型半導体の際には同時に減少する。

- ・CNT/C-Dps の導電率、ゼーベック係数が C-Dps の CNT に対する吸着量に大きく依存することが示された。吸着量が増加するにつれ、CNT 間のキャリアパスが増加するため導電率が増加する。また、接合部ゼーベック効果が増加するためゼーベック係数も増加する。

- ・CNT を C-Dps と複合化することによって熱伝導率が大きく減少することがわかった。導電率の増減と比較し、熱伝導率の減少が非常に大きいことから

CNT/C-Dps の橋渡し構造によりフォノン伝導が効率よく阻害されていることが示された。また、コア材料 Co 酸化物を使用することで  $PF$  の増減に対し、熱伝導率の減少が非常に大きいことから低熱伝導率を有した高性能熱電材料の実現のために有効な手段であることが示された。

- ・CNT/C-Dps 複合材料の長期安定性を確認した。1 年 6 ヶ月という長期間において大きな劣化が生じないことが示された。

### カーボンナノチューブ紡績糸による布状熱電変換素子の開発

- ・超音波処理の経過時間を増加させると欠陥が増加し、 $PF$  が減少することを示した。そのため、再分散法により一度バンドルをほぐしてから分散を行うことで超音波処理時間が短くなり、 $PF$  の減少を低減できることを示した。

- ・CNT 分散液に添加するポリマーの種類と濃度により、ゼーベック係数が変化しない一方、導電率が大きく変化することを示した。特に PEG を使用することで  $PF$  を大きく減少させることなく、十分な強度を有した CNT 紡績糸が作製できることを示した。

- ・PEG の添加により CNT 紡績糸の熱伝導率が減少することが示された。しかし、その熱伝導率は  $\sim 10 \text{ W/Km}$ 、 $ZT \sim 0.001$  程度であり、さらなる熱伝導率の抑制が必要である。

- ・イオン液体[BMIM]PF<sub>6</sub>が CNT に対する安定した n 型ドーパントとして機能することを示した。SEM-EDX の結果よりドーピング後の CNT 紡績糸中には過剰なカチオンが存在することが確認されていることから電荷中性条件を満たすために CNT が n 型化されることが示唆される。また、[BMIM]PF<sub>6</sub> を使用した部分ドーピングによりブランク溶媒を使用することなく、1 本の CNT 紡績糸に  $\square$  型構造を形成することが可能であることが示された。

- ・p/n 縞状ドーピングにより簡易に布状熱電変換素子を作製する方法を示し、作製された素子が高い曲げ耐性を有していることを示した。その出力特性から熱電素子として正常に動作していることを確認した。また体温による発電実験により従来の素子と比べ十分な温度差が活性層に生じていることを確認した。

## 謝辞

本研究を進める上で多くの方々のご協力をいただきました。本研究を結ぶにあたり、謝辞を述べさせていただきます。

本論文は奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 有機固体素子科学研究室 中村雅一教授の熱心なご指導の下にまとめることが出来ました。中村雅一教授には、半導体に関する基礎物性理論をはじめ、実験結果、考察に関する有益なご指導、ご提言、また幅広い科学的知見を賜りました。ここに深く感謝いたします。

同研究科 凝縮系物性学研究室 大門寛教授、量子物性科学研究室 柳久雄教授、光情報分子化学研究室 河合壮教授、情報機能素子科学研究室 石河泰明准教授にはスーパーバイザーとして修士論文を作成する上で有益なご提言やご指導を賜りました。ここに深く感謝いたします。

同研究科 メゾスコピック研究室 山下 一郎客員教授には共同研究に当たり、有益なご提言やご指導を賜りました。ここに深く感謝いたします。

同研究科 メゾスコピック研究室 岡本尚文氏には共同研究に当たり、有益なご提言やご指導を賜りました。ここに深く感謝いたします。

産業技術総合研究所 材料・化学領域 ナノ材料研究部門 斉藤毅氏には共同研究に当たり、有益なご提言やご指導を賜りました。ここに深く感謝いたします。

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 有機固体素子科学研究室 小島広孝特任助教には実験方針や実験系の構築に対するアドバイスを頂くと共に、豊富な知識に基づき実験結果、考察に対する有益なご指導、ご提言を頂きました。ここに深く感謝いたします。

同研究室 秘書 玉井明子氏には研究活動に伴う諸手続き等において心強いサポートを賜りました。ここに深く感謝いたします。

この2年間苦楽をともに研究に励んできた、同研究室 博士前期課程2年小泉拓也氏、志水裕貴氏、中川真理雄氏、信長賢輝氏、森田麻美氏には研究活動だけでなく、学生生活においても有益な御指導、御提言を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

最後に、この5年間素晴らしい環境を提供して下さった本研究室の皆様から心からお礼を申し上げるとともに、2年間支え続けてくれた家族、友人の皆様から心より感謝し謝辞とさせていただきます。本当にありがとうございました。