

解 説

「やわらかい」熱電材料 —有機分子による熱およびキャリア輸送制御—

中村 雅一, 小島 広孝

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学領域

(受取日: 2019 年 2 月 22 日, 受理日: 2019 年 3 月 5 日)

“Soft” Thermoelectric Materials – Control of Heat and Carrier Transports Using Organic Molecules –

Masakazu Nakamura and Hirotaka Kojima

Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology

(Received Feb. 22, 2019; Accepted Mar. 5, 2019)

Upon using thermoelectric generators (TEGs) as an energy harvester for wearable or room ambient electronics, mechanical flexibility, lightness, and low thermal conductivity are major issues. Because natural air cooling is assumed for such applications, very low thermal conductivity and millimeter thicknesses are required to obtain sufficient temperature difference between the front and back sides of the TEG. In this report, two approaches in the authors' group are introduced. The first one is a novel device structure and fabrication method using CNT yarn with p/n doping and a fabric substrate. It is highly durable against bending or stretching because of the mechanical isolation of the thermoelectric components from the substrate. A key issue is how to suppress the high thermal conductivity of CNTs. A protein molecule is used as a gate for the phonon propagation and as a tunneling junction for electrons. The second one is to use molecular solids of organic semiconductors. Giant Seebeck coefficients, > 0.1 V/K, are found to appear in such materials near room temperature range. Owing to the extremely large Seebeck coefficient, the device structure can be ultimate simple without connecting many p/n semiconductor blocks as in conventional TEGs.

Keywords: Seebeck effect, organic semiconductor, carbon nanotube, protein, heat transport, electron-phonon interaction

1. はじめに

我々の身の回りを改めて探してみると、すでに孤立小型電子機器が数多く存在していることに気づく。家庭用から医療用までのヘルスケア機器、モノのインターネット (IoT) 時代の様々なセンサネットワークなど、エレクトロニクスの機能が各所に散在しつつ増加する流れが今後ますます強まってゆくであろう。その際に、各ユースポイントでの分散エネルギー源として、環境エネルギーから電気を生み出すエナジーハーベスティング技術の必要性が高まってゆくと考えられる。

この目的においては、大容量の集中型発電や中容量の分散型発電とは異なり、利用できるエネルギー流束が小さいことを想定しなければならない。例えば、筆者 (中村) の体表面積を医学分野で古くから使われているデュ・ボアの式を用いて求めると約 1.82 m^2 となる。人体の発熱量の典型値を 100 W とすると約 55 W/m^2 のエネルギー流束である。太陽光エネルギーの地上でのピーク値や、風力、潮力などが 1 kW/m^2 のオーダーのエネルギー流束であることと比較すると、エネルギー密度が圧倒的に小さいと言える。

ただし、比較対象を屋内環境で収穫可能なエネルギー源に限ると、事情が変わってくる。**Table 1** は、屋内環境で利用できる主な環境エネルギーと、それらを用いたエナジーハーベスターの特徴をまとめたものである。これら主要な環境エネルギーの中で、熱エネルギーは決して密度が小さいわけではない。さらに、他の環境エネルギーとの違いとして、特に人体を想定する場合に最低値が 0 ではないことが特筆すべき点である。人体、あるいは、動物なども含めた生体に用いる場合には、常に発電し続けることができるという点は大きな利点である。これらの利点に対し、他の環境エネルギーを利用する場合と比較して典型的なエネルギー変換効率が際だって低いことが欠点である。これを補うためには、設置の容易さや使用者が冷たさ、硬さ、張り付き感などの違和感を覚えないという「使い勝手」を重視し、できる限りの大面積素子によって多くのエネルギーを収穫するという戦略が必要となる。

本稿では、まず筆者らが目指している「やわらかい」熱電材料を開拓するための方針と、有機熱電材料の広範囲探索結果について概説し、筆者らが有望と考えている二つの研究アプローチについて簡単に紹介する。

Table 1 Comparison of various ambient energies in indoor environment and energy harvesters for them.

Energy type	Typical energy density in indoor environment (per 1 cm ²)	Energy conversion mechanism	Typical conversion efficiency (%)	Lower limit of thickness	Mechanical flexibility
Room light	0-300 μW	Photodiode (Photo-voltaic)	10-20	A few ten – a few hundred μm	Excellent
Radio wave	0-1 μW (without special transmitter)	Antenna + Rectifier	30	A few ten – a few hundred μm	Excellent
Vibration / Pressure	0-1 mW (vibration) A few ten mW (pressure)	(1) Electro-magnetic	50	A few – a few ten mm	Poor
		(2) Electrostatic	30	1 – a few mm	Poor
		(3) Piezo electric	30	1 – a few mm	Fair
Heat	> 5 mW (human body) 0-2 mW (building wall)	Seebeck effect	0.05-0.5	a few hundred μm – a few mm	Good

2. 熱電変換の基礎とウェアラブル用途での要求

熱電材料の性能は無次元性能指数

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1)$$

で表され、これに対して、期待される最大のエネルギー変換効率は、

$$\eta = \frac{T_H - T_L}{T_H} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_L}{T_H}} \quad (2)$$

となる。ここで、 α はゼーベック係数、 σ は導電率、 κ は熱伝導率、 T は絶対温度、 T_H および T_L はそれぞれ素子の高温側および低温側の温度である。(2)式の第1因子は理想的熱機関のカルノー効率に相当し、温度差が小さい場合にはこれが変換効率の上限を大幅に押さえている。表1に示したエネルギー変換効率が極めて小さくなっている第一の理由はこれである。(2)式は ZT 増加に対して単調に増加する関数であり、 ZT 無限大に向けて飽和するが、実用的熱電材料における典型値である $ZT=1$ 前後ではまだ飽和傾向は弱い。従って、熱電材料開発では、 ZT が少しでも大きい材料を探すことが王道であった。すなわち、ゼーベック係数や導電率が大きく、熱伝導率が小さい物質が優れた熱電材料である。

ZT をいかに大きくするかを考えるにあたり、まず(1)式の分子側に相当するパワーファクター ($=\alpha^2\sigma$) を構成するゼーベック係数と導電率の関係について整理する。平衡状態において温度勾配によるキャリアの拡散流と電場によるドリフト流が等しくなるという現象の本質より、ゼーベック係数は次式で表される。

$$\alpha(T) = -\frac{1}{eT} \cdot \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\epsilon - \mu_e) \sigma_s(\epsilon, T) \left[-\frac{\partial f_{FD}(\epsilon, T)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} \sigma_s(\epsilon, T) \left[-\frac{\partial f_{FD}(\epsilon, T)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon} \quad (3)$$

ここで、 e は素電荷、 μ_e は電子の化学ポテンシャル、 σ_s はスペクトル伝導度と呼ばれる特定のエネルギー範囲を持つキャリアの導電率に対する寄与分を表す関数、 f_{FD} はフェルミ=ディラック関数である。この式はほとんどの材料に対して一般式として使えんと考えられているが、このままでは実験屋にとって使い勝手が悪く、 α と σ の関係も見通しが悪い。そこで、特に応用分野では、ケースバイケースで妥当であると考えられる近似を用い、より簡単な式に変形したものが用いられる。それら近似式を無条件に用いることの危険性が指摘されているが、²⁾ 本稿では後の議論に必要な非縮退半導体の場合について、よく知られた α と σ の関係を示す。

三次元 n 型非縮退半導体のスペクトル伝導度は、教科書的に

$$\sigma_s(\epsilon, T) \propto (\epsilon - \epsilon_c)^{3/2+\gamma} \quad (4)$$

と近似される。(3)式に対してこのスペクトル伝導度を代入し、 f_{FD} に対するボルツマン近似および移動度を定数とする導電率の式を用いることで、

$$\alpha = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{5}{2} + \gamma - \ln \frac{\sigma}{\sigma_0} \right) \quad (5)$$

という関係式が得られる。ここで、 ϵ_c は伝導帯端エネルギー、 γ は散乱機構によって決まる定数、 k_B はボルツマン定数、 σ_0 は材料と温度によって決まる定数であり、これも教科書的な実効状態密度を考えると、

$$\sigma_0 = 2e\mu \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (6)$$

と書ける。ここで、 μ および m^* はそれぞれキャリアの移動度および有効質量である。(5)式より、同種の半導体では不純物ドーピングによって σ を増加させると α は減少することがわかる。パワーファクターを最大化するためには、一般的に半導体としてはかなり高キャリア密度となる領域で不純物量を制御する。

次に、(1)式の分母にあたる熱伝導率について整理する。固体の熱伝導率は、一般的に、フォノンが担う格子熱伝導率と電子が担う電子熱伝導率からなる。電子熱伝導率は、(3)式と同様の輸送理論から導き出され、ヴィーデマン=ランツ則として知られる導電率と電子熱伝導率が比例する現象が知られている。しかし、それが顕在化するのは金属や極めてキャリア密度が高い縮退半導体のみと考えてよく、多くの物質では格子熱伝導率が主成分となる。

熱伝導率の点において、有機材料は本質的に有望である。固体中での熱伝導は格子振動 (フォノン) の輸送であり、その速度は一般的に弾性率が大きい物質ほど大きくなる。有機固体は、格子を形成する相互作用がもたらすファンデルワールス力であることから弾性率が小さく、分子間を伝わるフォノンの群速度が小さい。また、一部の有機分子やタンパク質などは骨格自体が極めて柔軟であり、分子内での振動の伝達も極めて遅い。実際、大部分の有機固体の κ は、低分子/高分子に関わらずおよそ 0.1~0.5 W/mK の範囲に入る。それに対して、無機半導体の典型例であるシリコンは約 100 W/mK、 κ が小さいことで知られている多くの無機熱電材料でも 1~10 W/mK である。従って、典型的な無機熱電材料に対して、同じ ZT 値を得るために必要なパワーファクターは 1/10 程度以下で良いことになる。

ウェアラブルあるいは住環境などで用いるフレキシブル熱電変換素子にとって、 κ が小さいということは ZT 値が大きくなること以上に重要なファクターである。そのような用途では、低温側に水冷機構や大きな冷却フィンなどを使えない場合が多く、熱の放出はもっぱら平面から大気への自然放熱に頼ることになる。それが熱流の律速過程とな

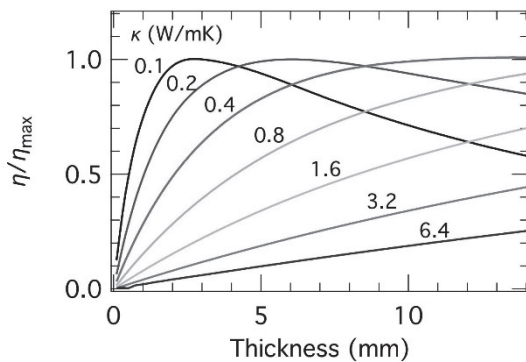


Fig.1 Dependence of thermoelectric conversion efficiency on the device thickness and thermal conductivity. The efficiency was calculated by assuming a skeleton-type thermoelectric device, negligible temperature drops due to the electrodes, a 37 °C human body, and 22 °C air. The calculated data were normalized by the maximum value in this graph.

り、素子に十分な温度差が生じにくいからである。**Fig.1**に、素子からの自然空冷を前提として、実使用環境での変換効率を素子の熱伝導率と厚さの関数として計算した結果を示す。³⁾ 熱電材料の能力を十分に活かすためには、有機材料として比較的小さい 0.1 W/mK 程度の熱伝導率をもってしても、数 mm 程度の厚みが必要である。

熱電物性を考える上での有機材料の特徴として、このように熱伝導率が小さいだけでなく、分子振動とキャリア輸送のカップリングが大きいことも興味深い点である。実際、我々が一番期待しているところは、格子熱輸送とキャリア輸送が独立でないために(3)式ですら成り立たないケースである。すでに知られている例では、フォノンドラッグと呼ばれる現象がそれに相当する。一般に低温にした金属や半導体に見られる現象であるが、フォノン-電子相互作用が優勢な条件において、フォノンが電子に運動量を与えることによってゼーベック効果が増強される現象である。一般的に、有機半導体における室温付近でのキャリア輸送は、ホッピング伝導あるいはホッピング伝導とバンド伝導の境界領域であると考えられている。何れも格子あるいは分子振動がキャリア輸送に与える影響が大きく、その間の相互作用を考えると何らかの特殊な状況が見いだされても不思議ではないと考えている。

このように、有機系材料では、分子構造およびファンデルワールス固体としての構造の柔らかさから来る機械的柔軟性だけでなく、柔軟な分子構造や分子間相互作用に起因する小さい熱伝導率、分子振動と局在キャリアとの結合の強さから来る熱輸送とキャリア輸送の相互作用など、堅牢な格子とバンドを前提とする無機熱電材料では見られない「やわらかい」熱電物性が主役になり得るところに、研究の面白さと熱電性能のブレークスルーへの期待が持てるのである。

3. 有機系材料の熱電特性広範囲探索結果

我々が有機系熱電材料の探索を始めた 2007 年の時点では、有機系材料の熱電特性に主眼を置いた論文は限られていた。^{4,7)} そのため、できるかぎり幅広い材料の熱電特性を評価することで、フレキシブル熱電素子のために有望な材料群や従来のゼーベック効果の概念を拡張するような材料群を探索することから研究をスタートした。その際、様々な有機材料の熱伝導率が前述のような狭い範囲に入っていることから、微量での測定が困難な熱伝導率の評価を省略し、まずはパワーファクターによってスクリーニングを行うこととした。さらに、真空中でガス吸着を含めた純度コントロールをきちんと行いたい、薄膜や微小結晶でも測りたい、極めて高抵抗な試料も測りたいという有機系特有の要求を全て満たすために、独自の評価装置を製作した⁸⁾。

この装置を用い、これまでに様々な有機材料（有機/無機複合材料を含む）のゼーベック係数および導電率を評価した結果を抜粋して、**Fig.2** に示す。考察のために、他の研究グループから報告されている有機材料⁹⁻¹³⁾ および無機材料¹⁴⁻²⁰⁾ についての値もプロットしてある。

カーボンナノチューブ(CNT)複合材料を含む有機導体(△印)は(5)式には従わないため、ゼーベック係数に明確な導電率依存性は見られず、およそ 10~40 μV/K の範囲に分布している。ただし、例えば PEDOT:PSS にジメチルスルホキシド(DMSO)処理を施すなどして高導電率化したものについて、大きなパワーファクターが得られることが見いだされている。¹³⁾ PEDOT:PSS では以前から大きな ZT 値が報告²¹⁾ されており、無機熱電材料と同等のゼーベック係数-導電率領域に食い込んでいることから、従来の熱電デバイスの延長線上で用いることができる可能性が高い有機

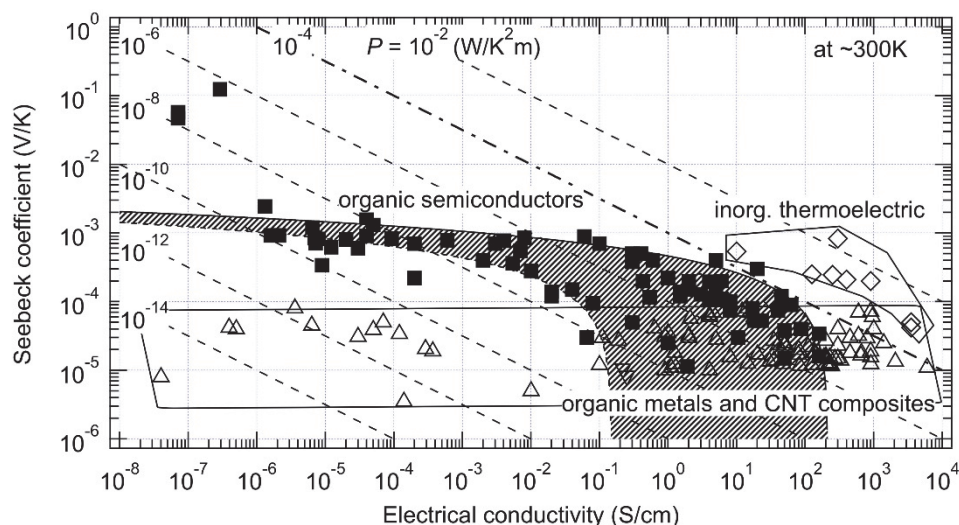


Fig.2 Distribution of the Seebeck coefficient – electrical conductivity values of various organic-based materials. The oblique dashed lines indicate equi-power-factor lines. A dash-dot line approximately corresponds to $ZT = 0.1$ when the thermal conductivity is a typical value of organic materials. A hatched area indicates the typical values of organic semiconductors predicted by eq. (5).

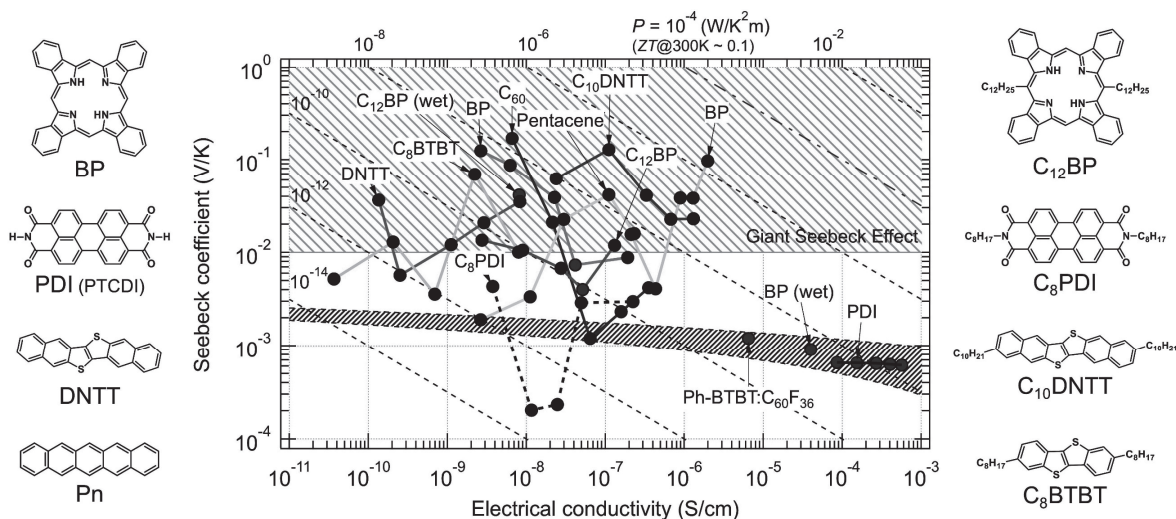


Fig.3 Distribution of the Seebeck coefficient – electrical conductivity values of pure organic semiconductor thin films. Each set of connected marks was measured with the same sample by increasing the temperature from 300 (left sides) to 360 K (right sides).

材料であると思われる。さらに、これに次ぐ大きなパワーファクターが得られている材料として、CNT 複合材料がある。¹²⁾

Fig.2 中の斜線で示された領域は、上限が有機半導体として報告例のある μ および m^* のうち最もゼーベック係数が大きくなる組合せを(5)式および(6)式に代入したもの、下限が電界効果トランジスタなどで使われる有機半導体材料のうち導電率が小さくなる典型値を代入したものである。半導体材料 (■印) については、大部分がこの領域内に収まっていることがわかる。**Fig.2** に表示された半導体カテゴリーに入る材料のうち、(5)式による限界を大きく超えるゼーベック係数が得られているものとして、**Fig.2** の左上にプロットされている高抵抗な高純度 C₆₀ 薄膜がある。

以上のように様々なカテゴリーの属する有機系材料を広く見ることによって、有機系熱電材料としてどこを攻めるべきかが明確になった。以下では、我々が現在力を入れて研究している材料系である、C₆₀ に代表される巨大ゼーベック効果が現れる低分子半導体材料、ならびに、CNT 複合材料についての研究成果の一部を紹介し、それぞれの材料群の特徴を解説する。

4. 低分子有機半導体における巨大ゼーベック効果

前述した材料探索研究の過程で、C₆₀ の高純度薄膜において従来理論では説明できない巨大なゼーベック係数が発現することを見いだした。この巨大ゼーベック効果の定常性や再現性などを調べていくうちに、温度を室温から上昇させていくとゼーベック係数が急激に小さくなることが分かった²²⁾。著者らが有機半導体材料の熱電特性探索を室温で行っていたのに対して、偶然 C₆₀ が室温付近で巨大なゼーベック係数を持ち、我々が高抵抗試料のゼーベック係数を測定できる装置を持っていたという幸運が重なったことによる発見である。そこで、すでに室温で測定済みのものも含め、トランジスタなどに使われる様々な有機半導体の高純度薄膜について、温度を変えながら熱電特性を測定してみた。その結果、驚くべきことに、数多くの有機半導体材料において、巨大ゼーベック効果が確認された (**Fig.3**)²³⁾。

このように、巨大ゼーベック効果という特殊な現象が有機半導体にとってありふれた現象であることが確認されたが、なぜ巨大なゼーベック係数が生じるのか、また、最大

ゼーベック係数やそれが得られる温度を決める因子は何かなど、まだまだ未解明なところが多い。例えば、**Fig.3** の結果を見る限り、巨大ゼーベック効果を発現するか否かやゼーベック係数が極大を持つ温度と分子構造や側鎖の有無の間には明確な関係は見られない。また、(a)高純度な有機低分子半導体薄膜や単結晶でのみ発現する、(b)不純物添加や光照射によってキャリア密度がある程度大きくなると消失する、(c)室温～100℃の間で極大を持つことが多い、などの知見は得られている。

物性物理学的には、長い熱電研究の歴史の中で広く通用してきた(3)式で説明がつかないところに面白みがある。従来理論においても、フェルミエネルギーが伝導バンド端からギャップ中に向けて離れていくと、それに比例してゼーベック係数が大きくなることが知られている。しかし、**Fig.3** に示された分子群の HOMO-LUMO ギャップは高々 3 eV 程度であり、その場合に予想される最大のゼーベック係数は 5 mV/K 程度でしかない。この値は、孤立準位や 1 次元バンドなどのスペクトル伝導度を仮定して計算しても桁は変わらない。従って、(3)式的前提である、電子のみを独立して考える線形応答理論が適用できない現象であると考えるべきであろう。

有機半導体の中を流れる電流は、**Fig.4** のように分子骨格の歪みや周辺分子の誘電分極の衣をまとったポーラロンと呼ばれる準粒子が担っている。しかも、室温以上の温度で

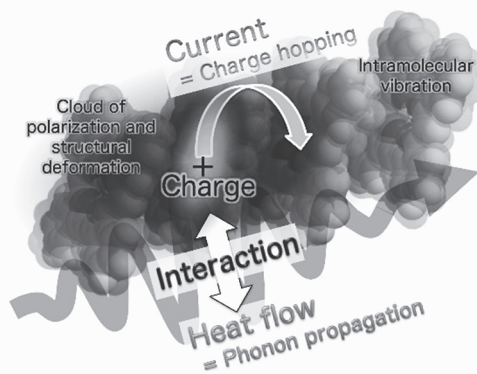


Fig.4 Schematic illustration showing a possible mechanism of the giant Seebeck effect in organic semiconductors.

のキャリア輸送は分子振動の影響によりバンド伝導ではなく、分子内振動と強く結びついたホッピング伝導となることが多い。このとき、ポーラロンの流れである電流と分子振動の流れである熱流の間には、強い相互作用が働く。従来の理論は、電流と熱流をできるかぎり独立させて取り扱っていることから、いわゆる振電相互作用が巨大ゼーベック効果を説明する鍵ではないかと考えている。「かたい」格子と「かたい」バンドを基本として展開される理論ではなく、「やわらかい」格子と「やわらかい」キャリアが絡み合う有機材料特有の熱電現象として、理論構築をスタート地点からやり直す必要があるわけである。

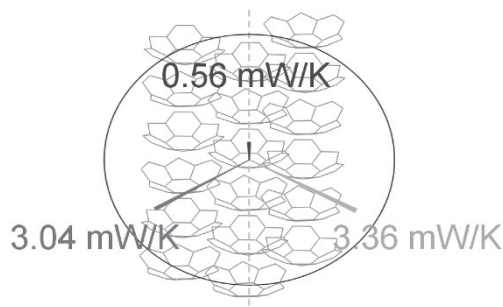


Fig.5 Anisotropic thermal conductivity in a sumanene crystal at 300 K calculated with classical molecular dynamics. Thermal conductivity is lower along the column direction (dashed line) while carrier mobility is known to be higher along it.

さらに、キャリアだけでなく熱もホッピング的に輸送され、両者の速度が同程度であることも重要なのではないかと考えている。**Fig.5**は、1次元性の高い分子カラム構造を形成するスマネン²⁴⁾における熱輸送を分子動力学シミュレーションから求めた結果である。²⁵⁾スマネンにおいても、巨大ゼーベック効果は確認されている。この材料の結晶中では、キャリア輸送は分子カラム方向が高速となるのに対し、熱輸送では同方向のほうが低速になっている。実験的に求められたキャリア移動度からカラム方向キャリアホッピングレートを、この計算から求められた熱伝導率から分子振動のカラム方向ホッピングレートを求めたところ、興味深いことに両者は同程度であった。分子振動とキャリアの相互作用が大きいだけでなく、両者の走行速度が同程度であることが、熱流から電流にエネルギーを受け渡すために有利に働いているのではないかと推測している。

応用面では、ゼーベック係数が 100 mV/K を超えることに特別な意味がある。従来の熱電材料では、パワーファクターが最大値をとるように不純物量（すなわちフェルミエネルギー）を調整すると、ゼーベック係数は 0.1 mV/K 程度になる。人体などの低温熱源によって素子に生じる温度差

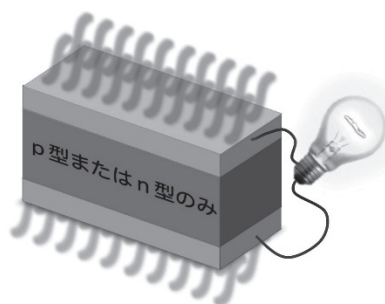


Fig.6 Schematic illustration of a revolutionary simple TEG using the giant Seebeck effect. Note that the illustration is magnified for the thickness direction.

はたかだか 10 K であるから、電子回路の動作に必要な 1 V 程度の電圧を得るためには 1000 個程度のセルを直列接続しなければならない。ところが、巨大ゼーベック効果によって低不純物領域（フェルミエネルギーがバンドギャップの中央付近になる）にパワーファクターの新たな極大が生じると、100 mV/K 以上の大きなゼーベック係数を発電に使えることになる。つまり、**Fig.6**のように単一材料を電極でラミネートするだけで 1 V の電圧が得られるわけである。これは、特性のそろった p 型と n 型の材料をそろえなくても良いという点、作製コストの点、さらに、フレキシブル性の点で有利となる。もちろん、有機結晶が本質的に持つ低い熱伝導率も有利な点である。

5. タンパク質単分子接合による熱・キャリア輸送の独立制御

CNT 複合材料において、金属的な高い導電率を持ちながら、比較的大きなゼーベック係数が得られる場合がある。ただし、CNT は極めて熱伝導率が高いことが知られており、そのままでは大きな ZT を得るためだけでなく、前述のように素子を薄型化させるためにも不利である。そこで筆者らは、様々な無機コア粒子を内包する能力を持つかご状タンパク質である *Listeria innocua* Dps に CNT に選択的に吸着する能力を付与したもの²⁶⁻²⁸⁾ (**Fig.7(a)**)。以下、これを C-Dps と称する。) を利用し、分子の機能によってパワーファクターを犠牲にすることなく熱輸送を抑える新たな熱電複合材料設計を試みた。²⁹⁾

Fig.7(b)に、無機粒子を内包した C-Dps 分子で 2 本の CNT が橋渡しされた接合部の模式図を示す。ナノカーボン、タンパク質および無機ナノ粒子という、3つの異なる材料分野がナノスケールで融合した、ユニークな系である。この分子を金属半導体混合状態の CNT に水中で吸着させ、C-Dps 吸着 CNT を遠心分離などによって純化した後に、その水分散液からキャスト法によって不織布状の CNT/C-Dps 複合材料薄膜を形成した。このようなナノコンポジットの熱電特性を評価したところ、パワーファクターを低下させることなく、CNT のみを凝集させたものに対して最大のケースで約 1/1000 にまで熱伝導が抑制されることが確認さ

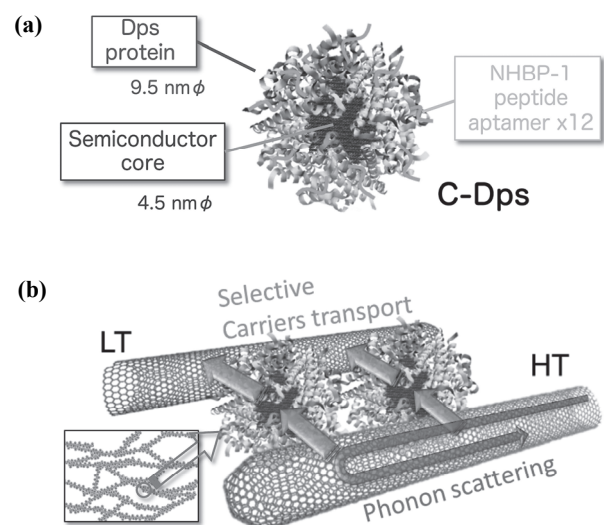


Fig.7 Schematic drawings of (a) a cage-shaped C-Dps molecule (diameter: ca. 9 nm) with modified peptide aptamers and a semiconductor core (diameter: ca. 4.5 nm) and (b) two C-Dps molecules bridging two CNTs.

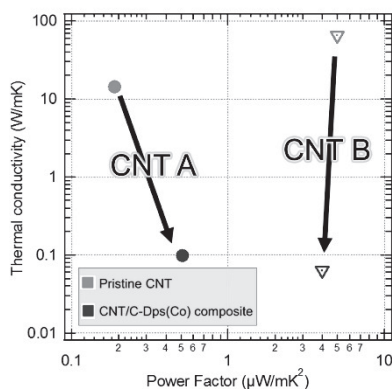


Fig.8 Influence of protein junction formation on the thermal conductivity and power factor of CNT films.

れた (Fig.8)。なお、この熱伝導率測定では、温度波分析法を用い、厚さの異なる試料を測定することによって装置との熱接触抵抗の影響を切り分けて測定している。

このような熱伝導率の劇的な低下は、Fig.7(b)に描かれているような分子接合が高頻度で形成されているためであることは間違いないが、熱流経路に対するタンパク質の比率は決して大きいわけではなく、低熱伝導率物質の単なる直列接合では説明がつかない。従って、CNT/C-Dps 界面の熱抵抗が重要であると考えられる。ところが、このような分子接合の界面熱抵抗は、まだ十分に理解されているとはいえない。この場合、単純に CNT のフォノン状態密度とタンパク質分子内振動の密度を比較しても、共に炭素骨格であることからそれほどマッチングが悪いようには見えない。弾性率が極端に異なる物質の界面であることこそが熱輸送を妨げる鍵であると思われる。

ところで、CNT 複合材料によってただちにフレキシブルな熱電変換素子が完成するわけではない。一般に CNT や CNT を多く含む複合材料は堅くてもろいものとなり、そのままでは 2 節で述べた数 mm の厚みと柔軟性を両立できないからである。この条件を満たすための素子構造とその作製法の一つとして、我々のグループでは CNT 複合材料を紡糸し、形成された糸を望ましい厚さの布状基材に縫い込むことでフレキシブルな熱電変換素子を作る方法を提案している。³⁰⁾ Fig.9 に、縞状ドーピングされた熱電材料糸による布状熱電変換素子の構造を示す。熱電材料を柔軟性が得られる程度に細い糸状に形成し、ドーピング法を工夫することによって、p/n 縞状ドーピングを行う。それを基本ユニットとして、縞状ドーピングとピッチを合わせて布に縫い込むことで、断面図のように、 π 型セル直列接続構造が形成される。

縞状ドーピングパターンは、紡糸時に p 型となっている CNT 紡績糸をプラスチック小片に巻きつけ、片側のみに n 型のドーピング剤を塗布することで形成した。治具の大きさにより自在にドーピングピッチを調節することができ、一度に複数の π 型構造を容易に作製することができる。このように縞状ドーピングされた CNT 紡績糸をドーピングピッチに合わせて約 3 mm 厚の布に縫い込み、熱電布を作製した。Fig.10(a)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む動作を 160 回繰り返したが、素子抵抗の変化は 2% 以下である。これは既報のフレキシブル熱電素子による結果^{31,32)} と比べ、十分高い曲げ耐性である。このような高い曲げ耐性が得られるのは、活性材料である CNT 紡績糸が基材に強く固定されていないため、活性材料が曲げ応力を受けにくいことによる。これは、ウェアラブル用途において非常に有利な点であると言える。

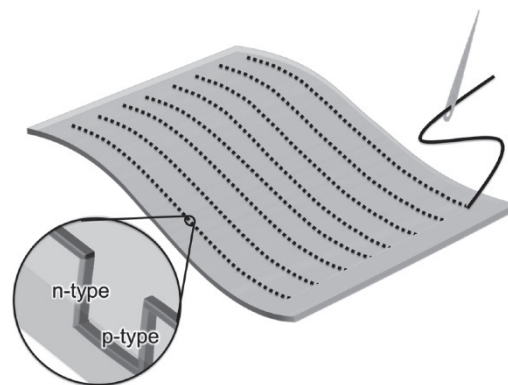


Fig.9 Schematic drawing of a fabric-type thermoelectric module with a p/n-stripe-doped CNT yarn.

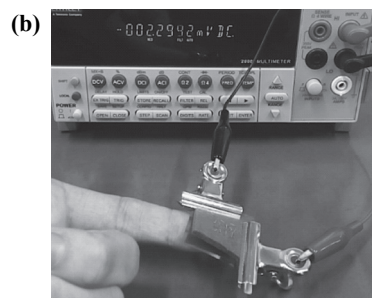
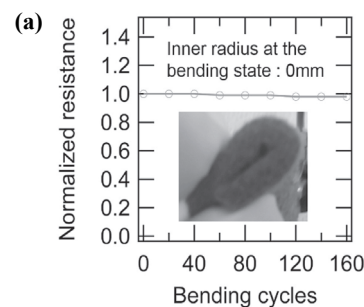


Fig.10 (a) Folding test of the thermoelectric fabric using CNT composite yarn. (b) Operation test of the thermoelectric fabric by touching one side of the device in air. Approximately 5 K temperature difference was obtained against 9 K difference between the finger and air.

実使用環境を想定し、この試作素子に対して、Fig.10(b)のように大気中 (24 °C) で熱電布の片面を指で軽く触れ、もう一方の面を自然空冷して発電する実験を行った。漏電を防ぐために触れる側にはカプトンフィルムを挟んでいる。触れた瞬間から熱起電力が立ち上がり、4 秒後には安定して約 2.3 mV の電圧が出力された。この電圧から素子に生じている温度差を見積もると、およそ 5 K となった。一方、市販の熱電素子 (Thermal Electronics, TEC1-03104, 31 セル, 材料: Bi₂Te₃) を用いた対象実験では、温度差は約 0.6 K しか得られなかった。この差は、ウェアラブル用途において熱電材料および素子を低熱伝導率化することの重要性を示すものである。

なお、ここに示した例では素子試作の容易性を重視して CNT/ポリマー複合材料を用いたため、熱伝導率はまだ十分に抑制されていない。現在、CNT/C-Dps 複合材料の紡糸方法を確立し、高性能化するための研究が進んでおり、今後よりウェアラブル用途に適した素子が得られるようになることを期待している。

6. おわりに

本稿では、筆者らが行っているウェアラブルデバイスや屋内環境用エネルギーハーベスターを目指した研究をベースに、従来から知られている ZT 向上という意味を超えて低熱伝導率化や熱輸送理解の必要性があることを多少なりとも強調したつもりである。このような研究の発展のためには、微少量の試料でも正確な熱伝導率（熱拡散率）を測定する技術や、分子スケールでの界面熱抵抗を理解することが重要であるが、その点がまさに我々が今直面している研究の壁でもある。また、本稿でも紹介した CNT 複合材料紡績糸の物性評価を行う過程で、組成や製法によって極めて高い熱伝導率が得られる場合があることも見いだされている。この点についても現在研究を進めているが、やはり同じ壁が立ちはだかっている。日本熱測定学会におられる専門家の方々のご助言やご協力を切に願うところである。

謝 辞

本研究のこれまでの共同研究者である、伊藤光洋博士（NAIST、現 古河電気工業）、阿部竜氏（NAIST）、酒井正俊准教授（千葉大学）、松原亮介助教（NAIST、現 静岡大学）、岡本尚文氏（NAIST）、山下一郎教授（NAIST、現 大阪大学）、稲垣剛教授（NAIST、現 大阪物療大学）、葛原大軌准教授（NAIST、現 岩手大学）、山田容子教授（NAIST）、山本達也博士、薬師寺秀典博士、池田征明博士（以上、日本化薬）、伊澤誠一郎助教、平本昌宏教授（以上、分子科学研究所）、焼山佑美准教授、櫻井英博教授（以上、大阪大学）、ならびに、実験を担当して頂いた学生諸氏に感謝致します。

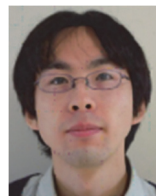
本研究は、JSPS 科研費 20655040, 16H04333（中村）および 17H05158（小島）の助成、ならびに、文部科学省特別経費による NAIST「グリーンフォトンクス研究プロジェクト」の支援を受けて行われたものである。また、成果の一部は、JST, CREST, JPMJCR18I3 の支援を受けたものである。

文 献

- 1) D. Du Bois and E. F. Du Bois, *Arch. Intern. Med.* **17**, 863 (1916).
- 2) 竹内恒博, 日本熱電学会誌 **8**, 17 (2011).
- 3) M. Ito, T. Koizumi, H. Kojima, T. Saito, and M. Nakamura, *J. Mater. Chem. A* **5**, 12068-12072 (2017).
- 4) D. Moses, A. Deneststein, J. Chen, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **25**, 7652 (1982).
- 5) T. Mori, H. Inokuchi, A. Kobayashi, R. Kato, and H. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **38**, 5913 (1988).
- 6) H. Yan and N. Tushima, *Chem. Lett.* **28**, 1217 (1999).
- 7) Y. Shinohara, K. Ohara, Y. Imai, Y. Isoda, and H. Nakanishi, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **29**, 1921 (2004).
- 8) M. Nakamura, A. Hoshi, M. Sakai, and K. Kudo, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1197**, 1197-D09-07 (2010).
- 9) K. Harada, M. Sumino, C. Adachi, S. Tanaka, and K. Miyazaki, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 253304 (2010).
- 10) A. Barbot, C. DiBin, B. Lucas, B. Ratier, and M. Aldissi, *J. Mater. Sci. B*, 2785 (2013).
- 11) T. Menke, D. Ray, J. Meiss, K. Leo, and M. Riede, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 093304 (2012).
- 12) 末森浩司, 山本龍登, 星野聰, 鎌田俊英, 第 59 回応用物理学関係連合講演会（東京）, 予稿集 16p-E7-7 (2012).
- 13) G-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, *Nature Mater.* **12**, 719 (2013).
- 14) 日本熱物性学会編,「新編熱物性ハンドブック」(p.130), 養賢堂 (2008).
- 15) S. N. Girard, J. He, X. Zhou, D. Shoemaker, C. M. Jaworski, C. Uher, V. P. Dravid, J. P. Heremans, and M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 16588 (2011).
- 16) V. Jovic and J. P. Heremans, *J. Electron. Mater.* **38**, 1504 (2009).
- 17) 日本セラミックス協会・日本熱電学会編,「熱電変換材料」(pp.106-118), 日刊工業新聞社 (2005).
- 18) J. Tani and H. Kido, *J. Appl. Phys.* **88**, 5810 (2000).
- 19) K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, and S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* **315**, 234 (2001).
- 20) N. P. Blake, S. Lattner, J. D. Bryan, G. D. Stucky, and H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **115**, 8060 (2001).
- 21) 例えば, 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)など.
- 22) H. Kojima, R. Abe, M. Ito, Y. Tomatsu, F. Fujiwara, R. Matsubara, N. Yoshimoto, and M. Nakamura, *Appl. Phys. Express* **8**, 121301 (2015).
- 23) H. Kojima, R. Abe, F. Fujiwara, M. Nakagawa, K. Takahashi, D. Kuzuhara, H. Yamada, Y. Yakiyama, H. Sakurai, T. Yamamoto, H. Yakushiji, M. Ikeda, and M. Nakamura, *Mater. Chem. Front.* **2**, 1276 (2018).
- 24) H. Sakurai, T. Daiko, and T. Hirao, *Science* **301**, 1878 (2003).
- 25) H. Kojima, M. Nakagawa, R. Abe, F. Fujiwara, Y. Yakiyama, H. Sakurai, and M. Nakamura, *Chem. Lett.* **47**, 524 (2018).
- 26) K. Iwahori, K. Yoshizawa, M. Muraoka, and I. Yamashita, *Inorg. Chem.* **44**, 6393 (2005).
- 27) K. Iwahori, T. Enomoto, H. Furusho, A. Miura, K. Nishio, Y. Mishima, and I. Yamashita, *Chem. Mater.* **19**, 3105 (2007).
- 28) M. Kobayashi, S. Kumagai, B. Zheng, Y. Uraoka, T. Douglas, and I. Yamashita, *Chem. Commun.* **47**, 3475 (2011).
- 29) M. Ito, N. Okamoto, R. Abe, H. Kojima, R. Matsubara, I. Yamashita, and M. Nakamura, *Appl. Phys. Express* **7**, 065102 (2014).
- 30) M. Ito, T. Koizumi, H. Kojima, T. Saito, and M. Nakamura, *J. Mater. Chem. A* **5**, 12068 (2017).
- 31) S. J. Kim, J. H. We, and B. J. Cho, *Energy Environ. Sci.* **7**, 1959 (2014).
- 32) K. Suemori, S. Hoshino, and T. Kamata, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 153902 (2013).



中村 雅一
Masakazu Nakamura
E-mail: mnakamura@ms.naist.jp



小島 広孝
Hirotaka Kojima
E-mail: kojimah@ms.naist.jp