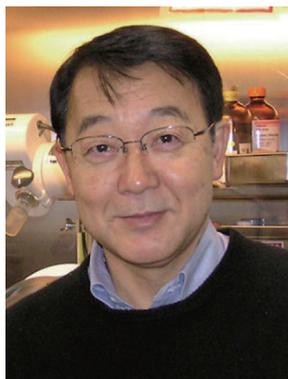


カーボンナノチューブを搭載したフレキシブル π 型熱電発電シート

奈良女子大学 棚瀬 知明

奈良先端科学技術大学院大学 野々口 斐之



(左から) 奈良女子大学 棚瀬 知明, 奈良先端科学技術大学院大学 野々口 斐之

 はじめに

奈良先端大、分子・物質合成プラットフォームでは、本学物質科学教育研究センターにて整備してきた分子・物質合成に関する先端研究技術や設備を産官学の幅広い研究者や研究チームに対して柔軟に共用する事を目的としている。本課題は本学近隣機関でもある奈良女子大 棚瀬知明教授と協力して、カーボンナノチューブ・ホスフィン複合熱電発電材料のキャリアチューニング性と熱電変換特性を当拠点設備により検討したものである。

 1. 研究の背景

東北東日本大震災以降の原子力発電への不安の高まりやこれを受けた原発の停止の一方でアジア地域の需要急増に伴う石油資源の高騰や長期的には資源枯渇など、エネルギー供給に関する課題がクローズアップされている。太陽光や風力などの再生可能エネルギーによる発電の増進が国を挙げて進められている。従来はコストメリットが十分でないと見られてきた発電方式であっても、需給バランスの観点から使わざるを得ないエネルギーや、価格の高騰にともなうコストメリットの顕在化に伴い大きな経済効果を生み出すエネルギーなど、関連分野のニー

ズが大きく変わりつつある。熱電発電は温度差を直接、電力に変える発電技術で、タービン発電などのような高圧ガスや大規模設備が必要ないことや、小さな温度差でも発電できることから、建物や工業プラントなどの廃熱利用のほか、自動車やウェアラブル IT 機器等の補完エネルギー源としてもその開発が期待されている。特に廃熱などの比較的低温領域の熱源においては赤外線放射が小さく空気層の断熱効果が大きいため熱源と密着させる事が必要不可欠となる。このためフレキシブルで軽量の熱電変換素子は特に低温領域での利用範囲を大きく広げるものと期待される。熱電変換素子はその構造がシンプルで、材料性能がそのまま素子性能に反映されやすいとされている [1]。本稿では熱電発電に関する基本的な考え方をまとめ、さらに最近の我々の研究成果をまとめる。

 2. 熱電変換材料の性能要件

熱電発電の原理であるゼーベック効果は固体の両端に温度差 ΔT を与えると、両端に電位差 V が発生する現象である。この熱起電力は温度差に比例し、その比例係数 α はゼーベック係数と呼ばれる。

$$V = -\alpha \Delta T \quad (1)$$

図1のように半導体や金属のように荷電キャリアが移動可能な固体の両端に高温 (T_H) および低温 (T_L) に相当する温度差を仮定する。この場合、高温端、低温端ではそれぞれ T_H , T_L におけるボルツマン分布則に応じて、荷電キャリアが熱励起される。この結果、高温端では荷電キャリアの密度が高くなるため、拡散方程式にしたがって高密度 (高温) 領域から低密度 (低温) 領域に向けて荷電キャリアが拡散する。通常、これら荷電キャリアはその符号に応じて、有効質量や拡散係数が異なる。たとえば図1の例のように負の荷電キャリアが大きな拡散係数を有しているいわゆる n 型材料では高温部から低温部に向けて負電荷の輸送が起これ、低温側が負に帯電し、高温側が正に帯電する。導電性高分子のような p 型材料の場合には帯電が反転する。(1) 式の ΔT や V は p 型材料場合に α が正になるように定義される。実際に熱電位差を計測して α が正なら p 型材料、負ならば n 型材料と判別される。

ゼーベック効果がボルツマン分布に支配されることから、ゼーベック係数が電子エネルギー準位の分布や縮退度を包括的に示す状態密度関数と密接に関係することが予想できる。金属や半導体などに対する大掴みの近似によれば、 α は状態密度分布関数 (DOS (E)) のフェルミエネルギー近傍 ($E=E_F$) での傾きに比例する [2]。

$$\alpha \propto \left. \frac{\delta \text{DOS}(E)}{\delta E} \right|_{E=E_F} \quad (2)$$

縦軸にエネルギー E 、横軸に状態密度 DOS (E) を示す図2では、フェルミエネルギーにおける接線の傾きが小さい材料で大きな α が期待される。図2bに例示するカーボンナノチューブや導電性高分子などの有機半導体材料は低次元性が強く、高い発電性能が期待される。絶縁性高分子のような完全に離散化した電子準位を有する材料ではより大きな α すなわち熱起電力が期待される。

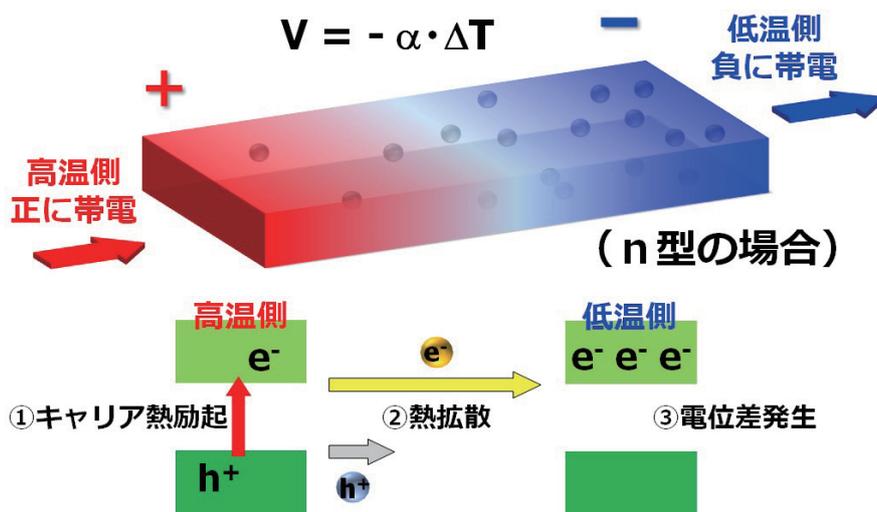


図1 熱電起電力発生概念図。

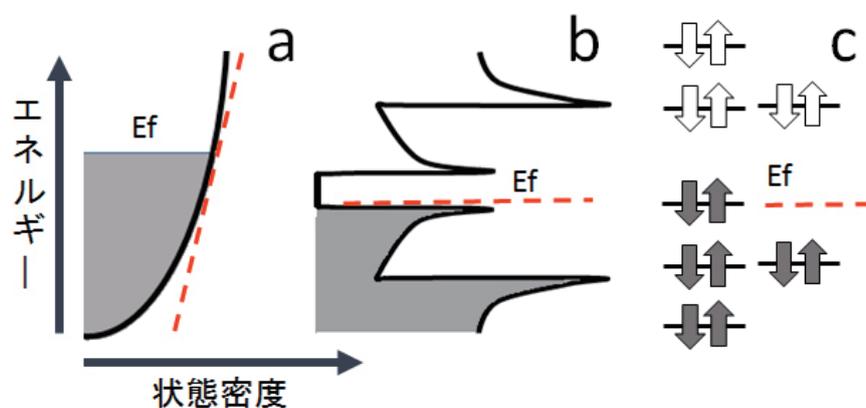


図2 状態密度関数のイメージ図。

(a) 3次元金属, (b) カーボンナノチューブなど1次元半導体, (c) 分子や絶縁性高分子など。破線は状態密度関数のフェルミ面での接線を示す。

図1の熱電材料の両端を電気抵抗や熱伝導性がかなり低い導線で短絡することを考える。この場合、電圧 $V (= \alpha \Delta T)$ の電池を短絡した場合と等価回路となるので、流れる定常電流 I や外部回路への最大出力 P_0 は σ を熱電材料の導電率とするとそれぞれ下式となる。

$$I = V/R \propto \alpha \Delta T \quad (3)$$

$$P_0 = IV \propto \alpha^2 \sigma \Delta T^2 \quad (4)$$

(4) 式から明らかなように出力ワット数の大きな熱電発電素子のためには $\alpha^2 \sigma$ の大きな材料が有利となる。この因子はパワーファクター PF ($= \alpha^2 \sigma$) と呼ばれる。絶縁性分子結晶は大きい熱起電力 V を与えるが、 σ がほぼゼロとなるため P_0 や PF がゼロとなり発電目的には使えない。

一定の温度差 ΔT が与えられている場合のエネルギー変換効率 η はパワーファクターから求められる発電電流量と自発的な熱伝導による熱エネルギーの漏れの大きさの比率でおおむね決まる。このことから、エネルギー変換効率の大きな材料は (5) 式で与えられる Z が大きい材料が有利となる。

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} \quad (5)$$

ここで κ は熱伝導率で自発的な熱伝導によるロスに相当する。高温部と低温部の温度 T_H と T_L の平均温度を ΔT とすると η は (6) 式で与えられる。

$$\eta_{max} = \frac{\Delta T}{T_h} \frac{(1+ZT)^{1/2}-1}{(1+ZT)^{1/2}+(T_L/T_H)} \quad (6)$$

ZT はエネルギー変換効率を示す熱電変換材料の性能指数として取り扱われる。一例として 20 度と 80 度の温度差の場合の η と ZT の関係を図3に示す。 $ZT=1$ は、約 3% のエネルギー変換効率に相当し、多くの開発計画において実用可能性を判定する目安として取り扱われている。もちろん、 ZT や η も T や ΔT に大きく依存するので材料間の性能の比較には注意が必要である。たとえば $ZT > 2$ の高性能熱電変換材料が無機材料を中心に多く報告されており、有機系材料の付け入る余地はないと思われるかもしれないが、いずれも 150℃ 以上の中高温域での性能であり、排熱などの余剰エネルギーの大半を占める 100℃ 以下では導電性高分子はかなり有望と考えられる。

次に実際の熱電発電素子のイメージを考える。熱電発電素子の構造は極めてシンプルで、図4aのように高温部と低温部に電極を接続すれば電力が得られる。図4aの例では高温源と室温との温度差を使う場合には高温側の電極から室温の負荷への導電線が必要となる。導電線とし

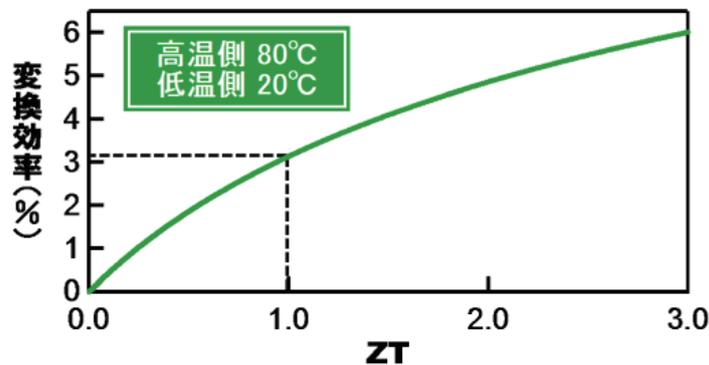


図3 エネルギー変換効率と ZT 値の相関

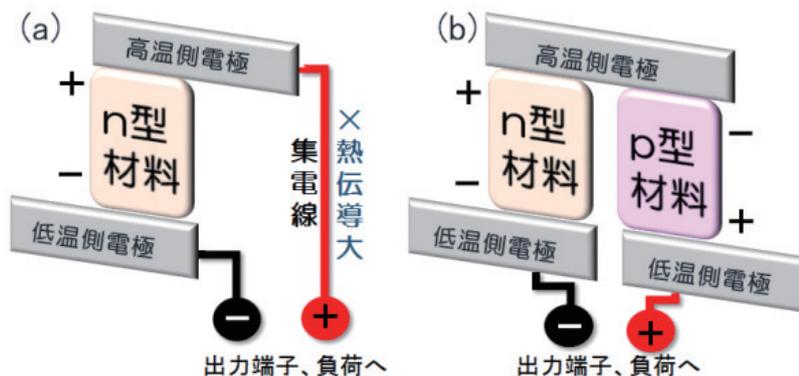


図4 単極型 (a), VSパイ型 (b)

て金属線を利用すると、熱エネルギーのほとんどは導電線を通じた熱伝導で失われるため、素子としてのエネルギー変換効率は大幅に低下する。この問題を解決するためには図 4b のように p 型と n 型の熱電発電材料を直列に接続するいわゆる π 型熱電発電素子を構築することが必要とされる。 π 型熱電発電素子の最大エネルギー変換効率も (5), (6) 式により計算されるが、ここで大雑把に言うと (5) 式における熱伝導率は p 型, n 型の熱電変換材料の高い方の値, 導電率はそれぞれの低い方の値を代入して計算される。このため両者の面積や厚みを同じ程度と仮定すると、両者が同程度の導電率と熱伝導率を有することが重要と考えられる。



3. フレキシブル熱電発電シートに向けたカーボンナノチューブの n 型化

2 節で述べたようにカーボンナノチューブ (CNT) は低次元半導体として大きな α が期待できることや、バンドギャップが 0.1eV 程度と比較的小さく室温域での荷電キャリアの熱励起に有利である。このため利用可能な余剰熱エネルギーの大半を占める 100℃以下での熱エネルギーの利用に向けて魅力的な材料と言える。また、キャリア輸送に関しては p 型, n 型いずれも可能であることや、量産技術の進歩やフレキシブルなシート化が可能なこと

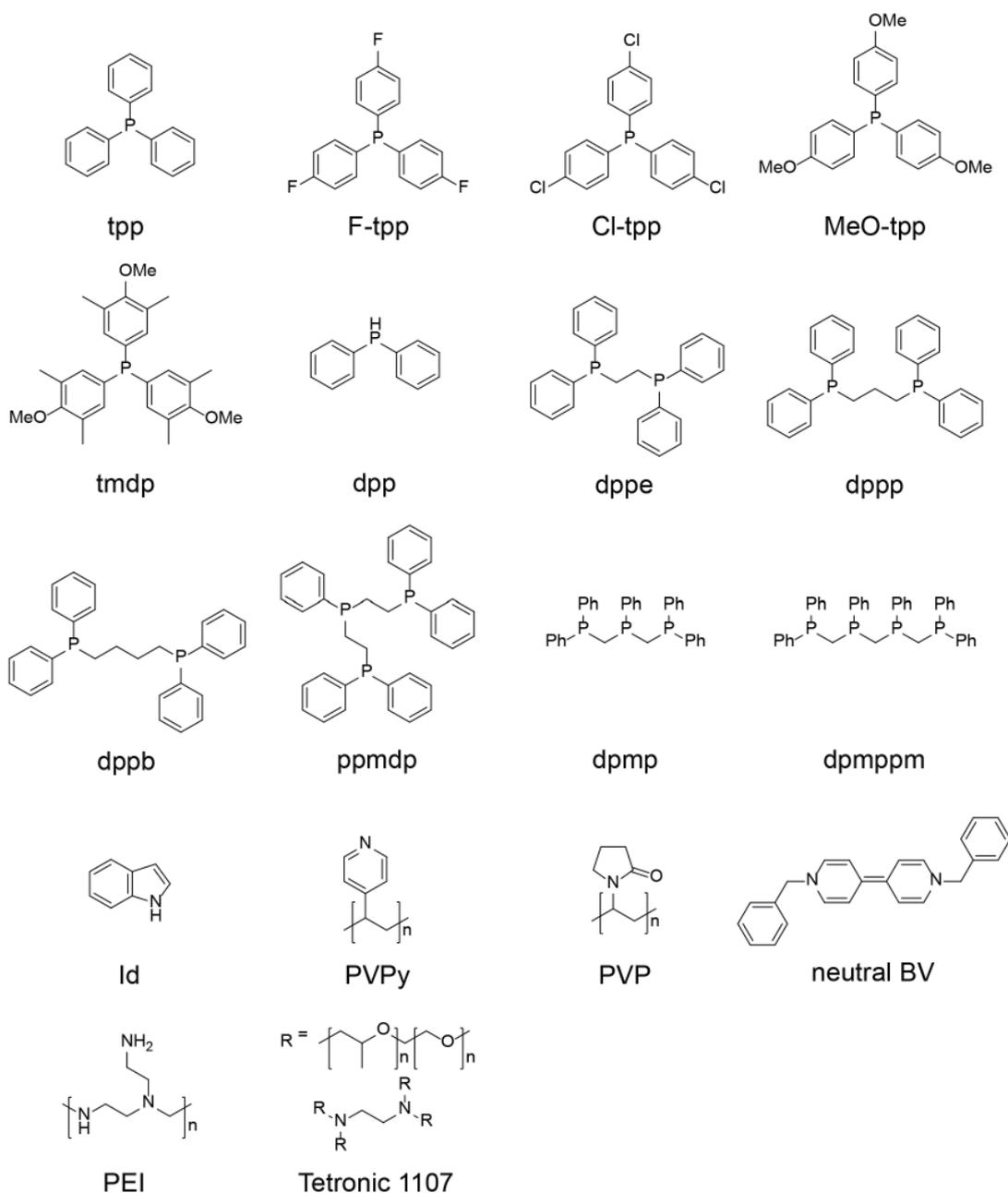


図 5 CNT の n 型化に有効なドーパント分子群

など実用化に向けても利点が期待できる。従来、CNTはp型熱電材料として考えられてきたが、ポリエチレンイミンと複合化することでn型化が可能であると報告された[3]。類似分子による処理でもn型化が見いだされた[4]。我々は、これらのCNTへの分子ドーピング機構とドーピング処理技術の最適化に関して検討を行ってきた。検討の結果、図5に示す分子材料は溶液中でCNTに化学吸着しCNTをn型材料化することを見出した[5]。さらに、CNTの伝導帯にドーパントの非共有電子対から熱励起による電子注入がおこるため、CNTがn型化することが示された。このようにして得られたn型CNTとp型CNTからなるシートを組み合わせて、フレキシブルな π 型熱電発電シートを構築することに成功した。

赤外輻射が小さい室温付近の熱源から電力を得るためには、熱電発電素子を密着させる必要があり、その点でもカーボンナノチューブは靱性が高く有望と考えられる。最近、CNTを基盤に半導体ナノ結晶[6]、導電性高分子[7]、無機錯体ナノ粒子[8]などとの複合化や半導体性CNTの高濃度化[9]などによりその熱電変換特性を増強させることが提案されており、今後も発展が期待される。

本研究は文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム事業、文部科学省特別経費「グリーンフォトンクス研

究教育推進拠点整備事業」および科学研究費補助金・研究活動スタート支援(No. 23810021)および新学術領域研究「配位プログラミング」の支援を受けました。深く感謝申し上げます。



参考文献

- [1] "熱電変換材料" 日本セラミックス協会・日本熱電学会 編, 日刊工業新聞社 (2005)
- [2] 太田裕道, 高分子, **11**, 785 (2014)
- [3] C. Yu, et al., *Carbon*, **49**, 4745 (2011)
- [4] Y. H. Lee, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 327 (2009)
- [5] Y. Nonoguchi, et al., *Sci. Rep.*, **3**, 3344 (2013)
- [6] M. Nakamura, et al., *Appl. Phys. Express*, **7**, 065102 (2014)
- [7] M. Campoy Quiles, et al., *Energ. Environ. Sci.*, **6**, 918 (2013)
- [8] Y. Nonoguchi, et al., *Chem. Lett.*, **43**, 1254 (2014)
- [9] Y. Nakai, et al., *Appl. Phys. Express*, **7**, 025103 (2014)

(奈良先端科学技術大学院大学 野々口 斐之)



【お問い合わせ】

分子・物質合成プラットフォーム
奈良先端科学技術大学院大学
☎ 0743-72-6170
E-mail nano-net@ms.naist.jp

ホームページ

<http://mswebs.naist.jp/nanopla/>