

平成26年1月29日

公立大学法人首都大学東京
 学校法人東京理科大学
 独立行政法人科学技術振興機構



カーボンナノチューブが、熱を電気エネルギーに変換する 優れた性能を持つことを発見

—フレキシブル熱電変換素子の実現に一步前進—

首都大学東京理工学研究科 真庭豊 教授、東京理科大学工学部 山本貴博 講師、産業技術総合研究所ナノシステム研究部門 片浦弘道 首席研究員の研究チームは、共同で高純度の半導体型単層カーボンナノチューブ (s-SWCNT) フィルムが、熱を電気エネルギーに変換する優れた性能をもつことを見いだしました。

尺度となるゼーベック係数は実用レベルの Bi_2Te_3 系熱電材料に匹敵します。このフィルムのゼーベック係数は含まれる s-SWCNT の比率に依存して敏感に変化するため、s-SWCNT の配合比率の異なる2種の SWCNT を用いて容易に熱電変換素子を作ることができます。さらに、この電圧発生には、SWCNT 間の結合部分が重要な役割を担うことを理論計算により見いだしました。今後、SWCNT の耐熱性や柔軟性などの優れた特徴を活かし、高性能の新規熱電変換素子の開発につなげていく予定です。

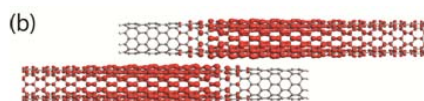
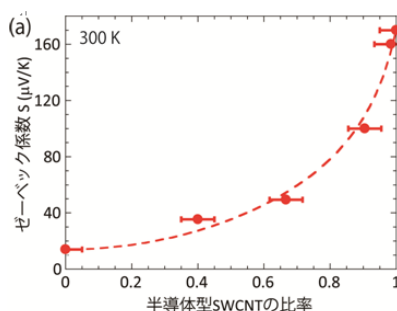
本研究成果は、専門誌 Appl. Phys. Expr.(APEX)に「Giant Seebeck coefficient in semiconducting single-wall carbon nanotube film」のタイトルで Vol.7 No2 に発表される予定です。

本研究の一部は、独立行政法人科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業 (CREST)、首都大学東京傾斜的研究補助金および文部科学省の科学研究費補助金の支援を受けて行われました。

— ポイント —

- カーボンナノチューブ(CNT)において実用 Bi_2Te_3 系熱電材料に匹敵する巨大ゼーベック効果を発見。
- CNT 界面における電圧発生機構を提案。
- 全 CNT 熱電変換素子を実現。

[図 1]



(a) 半導体型ナノチューブの割合とゼーベック係数 S の関係。
 (b) SWCNT 間結合部の電子状態の様子 (例)。

【お問い合わせ先】

首都大学東京理工学研究科物理学専攻 真庭 豊、中井祐介
 TEL : 042-677-2490, 2498 E-mail: maniwa@phys.se.tmu.ac.jp, nakai@tmu.ac.jp
 東京理科大学工学部 山本貴博
 TEL : 03-5876-1486 E-mail: takahiro@rs.tus.ac.jp
 産業技術総合研究所ナノシステム研究部門 片浦弘道
 TEL : 029-861-2551 E-mail: h-kataura@aist.go.jp

研究の背景・経緯

今日、先進国で消費されているエネルギーの約 3 分の 2 が未利用のまま排熱として環境に放出され、この廃熱エネルギーを効率よく利用可能なエネルギー形態に変換する技術の開発が強く望まれています。いわゆるゼーベック効果と呼ばれる現象を利用した、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電変換技術は、そのような技術の一つとして注目されています。

本研究では、熱電変換素子を構成する主要材料として、カーボンナノチューブ (CNT) の可能性を探求しました。CNT がフレキシブルエレクトロニクス材料として利用可能であることは良く知られており、実際、CNT を用いた熱電変換素子は柔軟で室温近くで動作可能であることが実証され (関連情報を参照)、現在、実用レベルをめざした、より高性能な素子開発が続けられています。

研究の詳細

本研究では、CNT 熱電変換素子の心臓部ともいべき熱電変換材料としての単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を研究しました。

SWCNT は金属型 (m-SWCNT) と半導体型 (s-SWCNT) の 2 種類に大別され、通常の方法では、この 2 種類の SWCNT が混在して生成されています。従来の研究では、このような m-SWCNT と s-SWCNT が混在した材料が使われていましたが、本研究では s-SWCNT を高純度に濃縮する技術を用いることにより、(m-SWCNT)/(s-SWCNT) の存在比を制御したフィルム状の材料を開発しました。

その結果、**図 1** に示すように、s-SWCNT の割合によって、熱を電気 (温度差を電圧) に変換する効率を表すゼーベック係数 S が 10 倍以上変化することが分かりました。最も高純度の s-SWCNT 材料では、s-SWCNT の混合比が約 67% の従来型 SWCNT の約 2.8 倍、実用 Bi_2Te_3 系熱電材料に匹敵する $170 \mu\text{V}/\text{K}$ が得られました。また、単位面積、単位温度差当たりの発電電力の尺度となるパワーファクター P が、従来型 SWCNT の約 4 倍となりました。この結果は純度が違う SWCNT 材料を組み合わせるだけで、容易に熱電変換素子を作製可能であることを意味し、**図 2** にその例を示します。さらに、ドーパ剤を注入することにより、従来型 SWCNT にドーパした場合のパワーファクターの約 4 倍である $108 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ が得られることが分かりました。

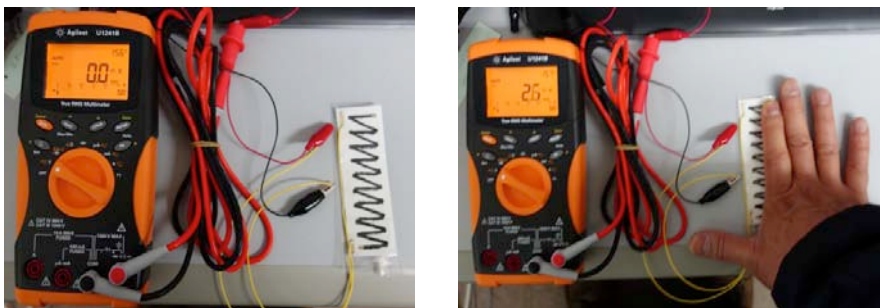


図 2 s-SWCNT フィルムと (m-SWCNT) と (s-SWCNT) が混在したフィルムを 10 対組み合わせて作製した CNT 熱電変換素子。この素子は SWCNT を分散させた 2 種類のペーパーストを基盤 (厚紙) に塗布するだけで作ることができます。一端を手のひらで温めることにより、約 2.6mV の電圧が発生しました。

得られた巨大ゼーベック効果の原因はなにか、大変重要な問題です。本研究では理論的シミュレーションを行い、フィルム状試料内に多数存在する SWCNT と SWCNT 間の接触部分が重要な役割を担っていることが示唆されました (図 1 (b))。SWCNT は高い固有の熱伝導度をもつため、普通に考えると熱電変換材料としての利用は難しいように思われるのですが、この機構では、熱の伝わりにくい SWCNT 間の接触部分で電圧が生じるため、熱電変換性能として良い結果が得られたと考えられます。今後の実用熱電変換素子の開発においても、このような界面制御が重要な一つの要素となると思われます。

発表論文

Giant Seebeck coefficient in semiconducting single-wall carbon nanotube film, by Yusuke Nakai, Kazuya Honda, Kazuhiro Yanagi, Hiromichi Kataura, Teppei Kato, Takahiro Yamamoto, and Yutaka Maniwa, Appl. Phys. Expr., Vol.7 No2 掲載予定。(2014年1月29日オンライン掲載予定)

用語の説明

◆ゼーベック効果

物体の両端に温度差を与えると、そこに電圧(起電力)が発生する現象。単位温度差(1K、1°Cなど)を与えたときに発生する電圧をゼーベック係数 S と呼びます。 S が大きいほど同じ温度差でも大きな電圧が得られます。また、温度差が大きいほど大きな電圧が得られます。 S は材料の種類に依存して、その大きさや符号(プラスの電圧が発生するか、マイナスの電圧が発生するか)が異なります。実際の熱電変換素子は、 S が違う 2 種類以上の材料を組み合わせで構成されています。

◆単層カーボンナノチューブ (SWCNT : Single-Wall Carbon Nanotube)

カーボンナノチューブ(CNT)は炭素原子のみからなる一次元性のナノ炭素材料です。その化学構造はグラファイト層(1層のものはグラフェンと呼ばれる)を丸めてつなぎ合わせたもので表され、層の数が1枚だけのものを単層カーボンナノチューブ(SWCNT)と呼び、グラファイト層の巻き方(らせん度)に依存して電子構造が金属的になったり半導体的になったりします。SWCNTの構造(直径とらせん構造)は2つの整数の組(m, n)によって指定されます。これをSWCNTの指数と呼びます。典型的なSWCNTの大きさは、直径が0.4~3nm、長さがおよそ0.1~数10 μ mです。

研究チーム

○首都大学東京【学長 原島文雄】

理工学研究科物理学専攻 真庭 豊 教授
柳 和宏 准教授
中井祐介 助教
理工学研究科学生 本田和也

○東京理科大学【学長 藤嶋 昭】

工学部第一部教養 山本貴博 講師
工学研究科学生 加藤哲平

○産業技術総合研究所【理事長 中鉢良治】

ナノシステム研究部門 片浦弘道 首席研究員

関連情報

○奈良先端大プレスリリース（2013.11.18）：

しなやかな材料による温度差発電

～世界初の熱電発電シートを開発 身の回りの排熱の利用やウェアラブルデバイスの電源に～

http://www.naist.jp/pressrelease/detail_j/topics/1647/

○産総研プレスリリース（2011.9.30）：

印刷して作る柔らかい熱電変換素子

http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2011/pr20110930/pr20110930.html