

## 半導体性カーボンナノチューブシートの熱電変換材料に関する研究

黄, 文莘

<https://hdl.handle.net/2324/2236207>

---

出版情報 : 九州大学, 2018, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 黄 文萃

論 文 名 : 半導体性カーボンナノチューブシートの熱電変換材料に関する研究

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

トリリオンセンサー社会、IoT 社会の独立電源として温度差を利用した熱電変換が注目されている。特に単層カーボンナノチューブ (SWNT) は高電気伝導率でさらに高強度・軽量、化学安定性が高く、大面積化・製膜可能であることから、フレキシブル熱電変換材料として極めて有望である。SWNT はバンド構造により、金属性 SWNT (m-SWNT) と半導体性 SWNT (s-SWNT) に分けられ、理論計算により、s-SWNT は状態密度にシャープな特異点を持つため、温度差当たりの起電力 (ゼーベック係数) が高い示唆される。熱電変換の性能は、無次元熱電変換性能指数  $ZT$  で示され、式 (1) で表される。

$$ZT = (\sigma S^2 / \kappa) \cdot T \quad (1)$$

ここで、 $Z$ : 性能指数、 $\sigma$ : 電気伝導率、 $S$ : ゼーベック係数、 $\kappa$ : 熱伝導率、 $T$ : 測定温度である。この式から、ゼーベック係数と電気伝導率が大きく、熱伝導率が小さいと高い  $ZT$  を示し、高い熱電変換率が得られることが理解できる。一方、 $T$  の影響を除くため、パワーファクター ( $PF = \sigma S^2$ ) を用いて熱電材料の性能を評価する場合もある。本論文では、シート状 SWNT の熱電変換率 ( $ZT$  と  $PF$ ) を向上するため、「SWNT の熱伝導率の抑制」、「熱電変換率の s-SWNT 純度依存性評価」及び「抽出剤が s-SWNT 熱電特性の影響」という 3 つの方面から研究を行った。

第 1 章では、本論文のメインとなる熱電変換についてと、SWNT を熱電変換材料としての優れた性能及び実用化されるまでの問題点についてと、SWNT 熱電変換材料の報告例についてまとめた。また、本論文の構成について紹介する。

SWNT は高い熱伝導率を持つため、熱電変換材料として不利である。そこで、SWNT の高い電気伝導度を維持しつつ、熱伝導率を抑え更に高い加工性を付与する工夫としてポリマーとの複合化を考えた。当研究室はジアクリレート系硬化性モノマーである R712 樹脂 (2, 2'-methylenebis[p-phenylene poly(oxyethylene)oxy]diethyldiacrylate) が SWNT を高分散化でき、光重合開始剤存在下で UV 光を照射することでフィルム (SWNT/R712 フィルム) が作製できることを報告し、R712 への SWNT 添加で電気伝導性は効率的に向上するのに対し、熱伝導率は増加しないことを示し、熱電材料への可能性を報告している。第 2 章では、SWNT/R712 フィルムの最適な作製条件 (攪拌法、SWNT の種類) を探索し、得られたフィルムの熱電特性を評価して、SWNT の熱伝導率を約 1/10000 まで (一本 SWNT に対し)、約 1/73 まで (SWNT シートに対し) 抑制されたと報告した。また、樹脂のインク性を利用し、Screen printing で大面積 SWNT/R712 熱電変換素子を作製した。

第2章で作製した SWNT/R712 フィルムの電気伝導率は、SWNT のみからなるシートより 3, 4 桁小さく、実用化にはさらなる向上の必要があるため、第3章では、SWNT のみからなる材料 (SWNT シート) の熱電変換材料への展開を検討してきた。SWNT のうち、s-SWNT は高いゼーベック係数と  $PF$  を持つと実験で報告されたが、 $ZT$  はまだ実験で評価されていない。そこで、第3章では、市販の m-SWNT と s-SWNT を混合することで、s-SWNT の純度は 2%~98% s-SWNT シートを作製し、それらのシートの電気伝導率、ゼーベック係数、熱伝導率を評価したうえで、 $ZT$  を計算した。s-SWNT 純度の向上につれて、シートの電気伝導率が減少、ゼーベック係数が増加、計算された  $PF$  が増加という結論が得られた。また、熱伝導率は s-SWNT の純度が異なってもほぼ一定という結果が得られたため、 $ZT$  が s-SWNT の純度の向上につれて増加するという結論に至り、高純度 s-SWNT シートの熱電特性の優位性を明らかにした。

Ferguson らは s-SWNT のみからなるシート、つまり、s-SWNT を未分離 SWNT から抽出する際に使用する抽出剤なしの s-SWNT シートが抽出剤ありのシートより、電気伝導率は 2 倍、 $PF$  は 2.5 倍向上されたと報告した。しかし、Ferguson らは H-bonded 超分子ポリフルオレン (PFO) を s-SWNT を抽出したため、抽出剤を除去する際に、酸処理することでポリマーを分解したうえで、除去を行った。この操作は煩雑で、分解されたポリマーを再利用する際に、再合もしなければならぬため、抽出剤を簡単に除去する方法が必要となる。そこで、当研究室で開発したフラビン (FC12) 抽出法では、FC12 が小分子のため、s-SWNT の抽出後、簡単に溶媒洗浄で除去可能である。第4章では、FC 抽出法を利用し、FC12 がありとなしの s-SWNT シートを作製し、FC12 の除去による s-SWNT シートの熱電特性を評価した。抽出後の s-SWNT シートを塩化メチレンに含浸することで、シートの電気伝導率は FC12 除去前より 2 桁増加されたため、 $ZT$  も 2 桁向上された。

第5章では、本論文のまとめについて論述する。各章で得られた結果を踏まえた将来展望を示す。

以上、本研究では、SWNT を熱電変換材料として利用するため、SWNT の熱伝導率の抑制を検討し、SWNT の  $ZT$  の s-SWNT 純度依存性を評価し、さらに、抽出剤が s-SWNT 熱電特性の影響も論述した。本研究は、SWNT の熱電特性の基礎研究となり、SWNT 熱電変換材料の実用化に大きく寄与していると考えられる。

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあけ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。  
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)

5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワードプロ浄書すること(手書きする場合は楷書体)。

この様式で提出された書類は、「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。