真空中通電加熱処理による乾式 CNT 紡績糸熱電変換素子の物性向上

Improvement of the thermoelectric performance of dry-spinning CNT yarn thermoelectric generator by heat treatment

岡大院自然 [1]，筑波大 [2] °(M1)大元 一輝 [1]，井上 寛隆 [1]
羽田 真毅 [1,2]，西川 亘 [1]，山下 善文 [1]，林 靖彦 [1]
Okayama Univ.[1]，Tsukuba Univ.[2] °Kazuki Omoto[1]，Hirotaka Inoue[1]，Masaki Hada[1,2]
Takeshi Nishikawa[1]，Yoshifumi Yamashita[1]，Yasuhiko Hayashi[1]
E-mail:hayashi.yasuhiko@okayama-u.ac.jp

熱電変換素子により，本来捨てられるはずであった熱エネルギーを電力に変換することが可能となる．しかし，高い熱電特性を示す Bi_2Te_3 等の物質は，毒性の強い元素が使用され，また素子のコストが高いという課題が指摘されている．我々は，低毒性・低コスト・高出力を目指し，カーボンナノチューブ（CNT）を用いた熱電変換素子の研究を行っている．熱電変換材料は，高いゼーベック係数，高い導電率，低い熱伝導率によって高い性能指数を得られる．CNT あるいは CNT 紡績糸（無数の CNT を撚り合わせた一本の糸）を用いた熱電素子は，従来の熱電変換材料に比べ熱電性能が劣っていた．このため，CNT にドーピングをして導電性を向上させ熱電特性を向上させる報告はあるが，著しい性能向上には至っていない[1]．本研究では，CNT 紡績糸中に残留するアモルファスカーボン（*a*-C：合成後に残留する未反応炭素）がドーピングの効果を妨げている可能性を考え，ドーピングの前処理として CNT 紡績糸の真空中通電加熱処理を行い，ゼーベック係数，導電率の向上を試みた．

乾式法により作製した CNT 紡績糸を，真空中通電加熱処理を施した後に，*n* 型ドープ剤ポリエチレンイミン（PEI）溶液中に 6 時間浸漬した試料に対し，ゼーベック係数，導電率の測定を行った．処理後，*n* 型ドープした CNT 紡績糸のゼーベック係数，導電率はともに大きく向上することが分かった．ラマン分光測定により，CNT の結晶性に由来する G バンドと欠陥に由来する D バンドの強度比（I_G/I_D）を評価したところ未処理と比較すると I_G/I_D の向上が見られ，CNT 紡績糸の結晶性向上が確認された． I_G/I_D とゼーベック係数，導電率の相関性の可能性を考え，ドーピング時のゼーベック係数，導電率の I_G/I_D 依存性を調べた．その結果を図に示す．図 1 より I_G/I_D が大きくなるとともにゼーベック係数，導電率ともに向上していることが分かる．この結果からゼーベック係数および導電率が同時に向上した理由として，CNT に残留する *a*-C が多く除去されることによりドーパント剤がグラフェン・ウォールとの親和性が高まり，フェルミエネルギー近傍における状態密度が増加し，そこに存在するキャリアも増加することで熱電性能が向上したと考えている．本研究から，CNT 紡績糸を用いた熱電変換素子の開発において，真空中通電加熱前処理が性能指数向上に有効であることを初めて示した．

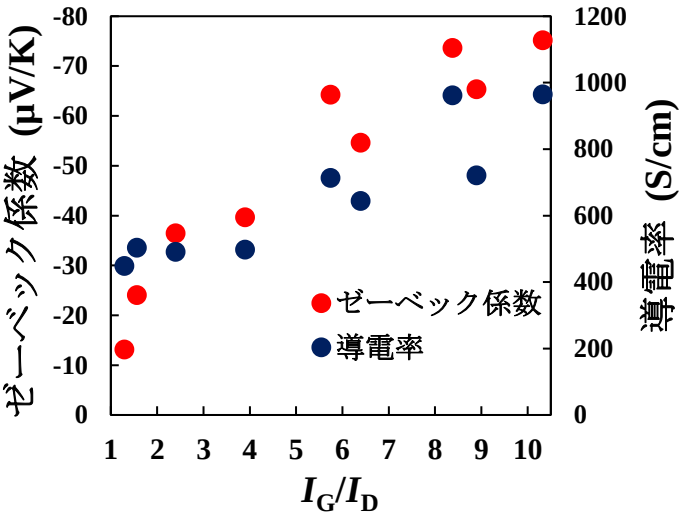

図 1. ゼーベック係数，導電率の I_G/I_D 依存性

[1] Jaeyoo Choi *et al.*, *ACS Nano* **11** (8) 7608 (2017).

© 2019年 応用物理学会