

論文内容の要旨

博士論文題目 カーボンナノチューブを利用した低熱伝導率
熱電材料および布状熱電変換素子に関する研究

氏 名 伊藤 光洋

(論文内容の要旨)

身の周りの廃熱から電力を得ることのできる熱電変換素子は IoT 用電源として有望であり、ヘルスマニタ用電源など多くの応用が期待される。そのため、高い柔軟性と軽量性を特徴とするカーボンナノチューブ (CNT) 複合材料がフレキシブル熱電材料として有望視され、研究が盛んに行われている。しかし、熱電素子を体に貼り付け、大気への自然放熱を利用し温度差を付けることを想定すると十分な温度差を得て高い出力を得るためには、材料の低熱伝導化と素子の厚みと柔軟性の両立が不可欠である。本研究では、これら 2 つの課題を解決する統合的な材料/素子設計を確立することを目的とした。

まず、材料設計として柔軟な絶縁性シェルと半導体コアからなるコアシェル型分子を CNT 単繊維間に挿入することで、電気伝導を阻害せずに熱伝導率を抑制する新しい熱電材料デザインを考案した。この構造を実現するため、小林らによって報告されたナノカーボン材料に親和性の高いペプチドアプタマーを付与した Dps 変異体を使用した。その結果、p 型半導体コアを使用し、吸着率を最適化することで、導電率、ゼーベック係数を増強した上で熱伝導率を大きく抑制できることが示された。

素子設計として CNT 紡績糸を布に縫うことで作製する布状熱電変換素子を考案した。その実証のため独自に発見したイオン液体による n 型ドーピング効果を利用して、CNT 紡績糸に p/n 縞状ドーピングを施し、約 3 mm 厚の不織布に縫い込むことで素子作製を行った。作製された布状熱電変換素子において大気中で指に軽く触れるだけで十分な熱起電力が発生することを確認した。この素子作製法は、 π 型セルやその直列構造を形成するための配線プロセスを必要とせず、素子の厚みや面積の設計に自由度が高く、さらに、基材である布の柔軟性、伸縮性、断熱性を活かすことができるという数多くの利点を有している。

今後これらの技術を組み合わせることで、きわめて低い熱伝導率を有する CNT 紡績糸が実現し、布状熱電変換素子が実用化に至ることが期待される。

氏名	伊藤 光洋
----	-------

(論文審査結果の要旨)

本論文は、ヘルスマニタ用電源など多くの応用が期待されているフレキシブル熱電変換素子を実用化するための課題である、材料の低熱伝導化、および、素子厚みと柔軟性の両立を解決することを目的とし、大きく分けて2種類の研究を行ったものである。

まず、材料の低熱伝導化について、柔軟な絶縁性シェルと半導体コアからなるコアシェル型分子をカーボンナノチューブ(CNT)繊維間に挿入することで、電気伝導を阻害せずに熱伝導率を抑制する新しい熱電材料設計を提案した。これに熱流を与えると、シェル/CNT界面においてフォノンが反射されるが、半導体コアを通じて電子が選択的かつ方向性を持って透過することを利用する。これに対して、様々な半導体コアを内包させることができ、特定の/aptamerを付与した変異体(本論文ではC-Dpsと称している)がCNTに高密度吸着することが知られている、かご状タンパク質Dps(DNA binding protein starved cells)を用いて、アイデアの実証を行った。水系溶媒中でC-Dpsを適切な密度でCNTに吸着させ、そこから凝集体を形成する方法を検討した後に、得られた凝集体の熱電特性を評価した。それにより、接合部ゼーベック効果が材料のマクロな特性に表れること、被覆率の最適化によりゼーベック係数だけでなく導電率も向上すること、導電率を損なうことなく熱伝導率を大幅に低減させられることなどを示し、提案した材料デザインが、低熱伝導率、高 ZT 熱電材料を実現するために有効であることを実証した。

次に、厚みと柔軟性を両立させる素子設計として、糸状にした熱電材料を布に縫うことで作製する「熱電布」を考案し、CNT紡績糸を熱電材料として使用することでそれを実証した。作製されたCNT紡績糸に、独自に発見したイオン液体によるn型ドーピング効果を利用してp/n縞状ドーピングを施し、約3mm厚の不織布に対してp/n周期を合わせて縫い込むことで素子作製を行った。作製された布状熱電変換素子は、十分な曲げ耐性を持ち、片面に指で軽く触れるだけで十分な温度差による熱起電力が発生することを示した。この素子構造および作製法は、 π 型セル直列構造を形成するための配線プロセスを必要とせず、素子の厚みや面積の設計に自由度が高く、基材である布の柔軟性、伸縮性、断熱性を活かすことができるという数多くの利点を有している。

今後、本研究によって生みだされた2種類の基本技術を組み合わせることで、きわめて低い熱伝導率を有するCNT紡績糸と、それを用いた布状熱電変換素子が得られ、実用的な性能が得られると期待される。

以上のように、本論文は、ウェアラブル用途で高い性能を発揮するフレキシブル熱電変換素子実現に向けて、新規性の高い2種類の要素技術を提案し、有効性を実証したものであり、工学的に高い価値を有する。よって、審査委員一同は、本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。