

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7627331号

(P7627331)

(45)発行日 令和7年2月5日(2025.2.5)

(24)登録日 令和7年1月28日(2025.1.28)

(51)国際特許分類

F I

H 1 0 N 10/856(2023.01)

H 1 0 N 10/856

H 1 0 N 10/855(2023.01)

H 1 0 N 10/855

H 1 0 N 10/857(2023.01)

H 1 0 N 10/857

請求項の数 6 (全18頁)

| | | | |
|-------------------|-----------------------------|----------|--------------------|
| (21)出願番号 | 特願2023-500905(P2023-500905) | (73)特許権者 | 000003296 |
| (86)(22)出願日 | 令和4年2月16日(2022.2.16) | | デンカ株式会社 |
| (86)国際出願番号 | PCT/JP2022/006215 | | 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 |
| (87)国際公開番号 | WO2022/176921 | (74)代理人 | 100088155 |
| (87)国際公開日 | 令和4年8月25日(2022.8.25) | | 弁理士 長谷川 芳樹 |
| 審査請求日 | 令和5年7月14日(2023.7.14) | (74)代理人 | 100128381 |
| (31)優先権主張番号 | 特願2021-25296(P2021-25296) | | 弁理士 清水 義憲 |
| (32)優先日 | 令和3年2月19日(2021.2.19) | (74)代理人 | 100185591 |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP) | | 弁理士 中塚 岳 |
| | | (72)発明者 | 丹羽 亮太 |
| | | | 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 |
| | | | デンカ株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 浅見 健志 |
| | | | 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 |
| | | | デンカ株式会社内 |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 分散液及びその製造方法、熱電変換膜及びその製造方法、並びに熱電変換モジュール

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性高分子と、カーボンナノチューブと、分散媒とを含有し、

下記条件(1)及び下記条件(2)を満たす、分散液(ただし、非オニウム塩構造の有機系ドーパントであって飽和カロメル電極に対する酸化還元電位が0V以上であるドーパントを含有する場合を除く。)。

条件(1)：前記分散液のレオメータによって計測される周波数1Hzにおけるひずみ0.5%の貯蔵弾性率(25)が60Pa以上1000Pa以下である。

条件(2)：前記分散液から形成される塗膜の波長532nmのラマン分光分析によるGバンドとDバンドとの強度比(G/D比)が2.0以上2.00以下である。

10

【請求項2】

第一の分散液から第二の分散液を製造する分散液(ただし、非オニウム塩構造の有機系ドーパントであって飽和カロメル電極に対する酸化還元電位が0V以上であるドーパントを含有する分散液を除く。)の製造方法であって、

導電性高分子と、カーボンナノチューブと、分散媒とを含有する第一の分散液を準備する工程と、

前記第一の分散液を攪拌処理して、レオメータによって計測される周波数1Hzにおけるひずみ0.5%の貯蔵弾性率(25)が前記第一の分散液よりも大きい第二の分散液を得る工程と、

を備え、

20

前記第二の分散液の前記貯蔵弾性率（ 2.5 ）が 60 Pa 以上 1000 Pa 以下であり、前記第二の分散液から形成される塗膜の波長 532 nm のラマン分光分析によるGバンドとDバンドとの強度比（G/D比）が 2.0 以上 20.0 以下である、分散液の製造方法。

【請求項3】

導電性高分子と、カーボンナノチューブとを含有し、波長 532 nm のラマン分光分析によるGバンドとDバンドとの強度比（G/D比）が 2.0 以上 20.0 以下であり、膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、電気伝導率（ 2.5 ）が 3000 S/cm 以上 10000 S/cm 以下である、熱電変換膜。

10

【請求項4】

シート抵抗（ 2.5 ）が $0.001\text{ }\Omega/\square$ 以上 $1.5\text{ }\Omega/\square$ 以下である、請求項3に記載の熱電変換膜。

【請求項5】

請求項1に記載の分散液を基板に塗布し、塗布された分散液から分散媒を除去する工程を備える、熱電変換膜の製造方法。

【請求項6】

請求項3又は4に記載の熱電変換膜を備える、熱電変換モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、分散液及びその製造方法、熱電変換膜及びその製造方法、並びに熱電変換モジュールに関する。

【背景技術】

【0002】

熱電変換はゼーベック効果を利用して熱を直接電気に変換する技術であり、化石燃料を使用した際に生じる廃熱等を電気に変換するエネルギー回収技術として注目されている。

【0003】

従来、熱電変換材料として、無機材料が主に検討されている。しかし、曲面への設置が困難である点、希少元素又は毒性元素を使用する点、大面積への設置に適さない点等の問題点から、熱電変換材料として有機材料が注目されており、有機材料からなる熱電変換膜を備える熱電変換モジュールが検討されつつある（例えば、特許文献1～3）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2013-098299号公報

【文献】特開2003-332638号公報

【文献】特開2000-323758号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

ところで、有機材料からなる熱電変換膜を備える熱電変換モジュールを実用化させるためには、さらなる出力の向上が求められている。熱電変換モジュールの出力を向上させるためには、熱電変換膜の膜厚を高くし、さらに熱電変換膜の電気伝導率を向上させて、熱電変換膜の内部抵抗を低減することが重要である。

【0006】

しかしながら、本発明者らの検討によると、従来の熱電変換膜の形成材料では、形成材料から形成される塗膜において、カーボンナノチューブに由来する導電性が低下してしまうことが見出された。カーボンナノチューブに由来する導電性が低下すると、熱電変換膜の電気伝導率が低下することから、熱電変換モジュールの出力を向上させることができな

50

い。

【 0 0 0 7 】

そこで、本発明は、十分な膜厚を有し、かつ電気伝導率に優れる熱電変換膜を形成することが可能な分散液及びその製造方法を提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者らが上記課題を解決すべく鋭意検討したところ、所定の範囲の貯蔵弾性率を有し、分散液から形成される塗膜の G / D 比（波長 5 3 2 n m のラマン分光分析による G バンドと D バンドとの強度比）が所定の範囲となる分散液を用いることによって、十分な膜厚を有し、かつ電気伝導率に優れる熱電変換膜を形成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明は、[1] に記載の分散液、[2] に記載の分散液の製造方法、[3] ~ [5] に記載の熱電変換膜、[6] に記載の熱電変換膜の製造方法、及び [7] に記載の熱電変換モジュールを提供する。

【 0 0 1 0 】

[1] 導電性高分子と、カーボンナノチューブと、分散媒とを含有し、下記条件（ 1 ）及び下記条件（ 2 ）を満たす、分散液。

条件（ 1 ）：分散液のレオメータによって計測される周波数 1 H z におけるひずみ 0 . 5 % の貯蔵弾性率（ 2 5 ）が 6 0 P a 以上である。

20

条件（ 2 ）：分散液から形成される塗膜の波長 5 3 2 n m のラマン分光分析による G バンドと D バンドとの強度比（ G / D 比）が 1 0 以上である。

[2] 第一の分散液から第二の分散液を製造する分散液の製造方法であって、導電性高分子と、カーボンナノチューブと、分散媒とを含有する第一の分散液を準備する工程と、第一の分散液を攪拌処理して、レオメータによって計測される周波数 1 H z におけるひずみ 0 . 5 % の貯蔵弾性率（ 2 5 ）が第一の分散液よりも大きい第二の分散液を得る工程とを備え、第二の分散液の貯蔵弾性率（ 2 5 ）が 6 0 P a 以上であり、第二の分散液から形成される塗膜の波長 5 3 2 n m のラマン分光分析による G バンドと D バンドとの強度比（ G / D 比）が 1 0 以上である、分散液の製造方法。

[3] 導電性高分子と、カーボンナノチューブとを含有し、波長 5 3 2 n m のラマン分光分析による G バンドと D バンドとの強度比（ G / D 比）が 1 0 以上である、熱電変換膜。

30

[4] 膜厚が 1 μ m 以上である、[3] に記載の熱電変換膜。

[5] シート抵抗（ 2 5 ）が 1 . 5 / 以下であり、かつ電気伝導率（ 2 5 ）が 1 0 0 0 S / c m 以上である、[4] に記載の熱電変換膜。

[6] [1] に記載の分散液を基板に塗布し、塗布された分散液から分散媒を除去する工程を備える、熱電変換膜の製造方法。

[7] [3] ~ [5] のいずれかに記載の熱電変換膜を備える、熱電変換モジュール。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、十分な膜厚を有し、かつ電気伝導率に優れる熱電変換膜を形成することが可能な分散液及びその製造方法が提供される。また、本発明によれば、このような分散液を用いた熱電変換膜及びその製造方法が提供される。さらに、本発明によれば、このような熱電変換膜を用いた熱電変換モジュールが提供される。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明の実施形態について説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【 0 0 1 3 】

[分散液及びその製造方法]

一実施形態の分散液は、導電性高分子と、カーボンナノチューブ（以下、「CNT」と

50

いう場合がある。)と、分散媒とを含有する。本実施形態の分散液は、下記条件(1)及び下記条件(2)を満たす。

条件(1): 分散液のレオメータによって計測される周波数1 Hzにおけるひずみ0.5%の貯蔵弾性率(25)が60 Pa以上である。

条件(2): 分散液から形成される塗膜の波長532 nmのラマン分光分析によるGバンドとDバンドとの強度比(G/D比)が10以上である。

【0014】

本実施形態の分散液は、例えば、第一の分散液から第二の分散液を製造する分散液の製造方法によって製造することができる。ここでは、第二の分散液が本実施形態の分散液に対応する。本実施形態の分散液は、例えば、導電性高分子と、CNTと、分散媒とを含有する第一の分散液を準備する工程(以下、「第一の工程」という場合がある。)と、第一の分散液を攪拌処理して、レオメータによって計測される周波数1 Hzにおけるひずみ0.5%の貯蔵弾性率(25)が第一の分散液よりも大きい第二の分散液を得る工程(以下、「第二の工程」という場合がある。)とを備える製造方法によって製造することができる。

【0015】

以下では、分散液の製造方法を主に説明しつつ、分散液の含有成分等を詳細に説明する。なお、条件(1)における貯蔵弾性率は、後述の第二の分散液の貯蔵弾性率に対応し、条件(2)におけるG/D比は、後述の第二の分散液から形成される塗膜の波長532 nmのラマン分光分析によるGバンドとDバンドとの強度比(G/D比)に対応する。また、本実施形態の分散液における分散媒は、後述の分散媒A及び分散媒Bで例示される分散媒と同様であってよい。分散液の固形分濃度は、後述の第二の分散液中の固形分(導電性高分子及びCNT)濃度と同様であってよい。

【0016】

(第一の工程)

第一の工程は、導電性高分子と、CNTと、分散媒とを含有する第一の分散液を準備する工程である。第一の分散液は、例えば、導電性高分子と導電性高分子を分散又は溶解させる分散媒Aとを含む分散液Aと、CNTとCNTを分散させる分散媒Bとを含む分散液Bとを混合することによって得ることができる。このように第一の分散液を調製することによって、緻密な構造の熱電変換膜が得られ易くなる傾向にある。

【0017】

導電性高分子は、特に制限されないが、例えば、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(以下、「PEDOT」という場合がある。)及びポリスチレンスルホン酸(以下、「PSS」という場合がある。)からなる導電性高分子(以下、「PEDOT/PSS」という場合がある。)であってよい。PEDOT/PSSは、PEDOTとPSSとから構成される導電性高分子であり、PSSをドーピングしたPEDOTということもできる。

【0018】

PEDOT/PSSにおいて、PEDOT及びPSSの含有量比は特に限定されず、所望の材料特性に応じて適宜変更することができる。PEDOTに対するPSSの質量比(PSSの質量/PEDOTの質量)は、例えば、1以上であってよく、好ましくは1.25以上、より好ましくは1.5以上である。また、PEDOTに対するPSSの質量比は、例えば、30以下であってよく、好ましくは20以下である。

【0019】

分散液Aにおける導電性高分子の含有量は特に限定されない。導電性高分子の含有量は、分散液Aの全量基準で、例えば、0.1質量%以上であってよく、好ましくは0.5質量%以上である。また、導電性高分子の含有量は、分散液Aの全量基準で、例えば、5質量%以下であってよく、好ましくは2.5質量%以下である。このような含有量とすることによって、導電性高分子の分散性が向上する傾向にある。

【0020】

分散媒Aは、導電性高分子を分散可能な又は溶解可能な分散媒であれば特に制限されな

10

20

30

40

50

い。分散媒 A は、例えば、極性液体であってよく、水系分散媒であってもよい。なお、水系分散媒とは、水、又は、水と有機分散媒との混合分散媒を意味する。分散媒 A は、プロトン性分散媒であっても非プロトン性分散媒であってもよいが、好ましくはプロトン性分散媒である。

【0021】

分散媒 A が極性液体であるとき、極性液体の比誘電率 (20) は、例えば、10 以上であってよく、好ましくは15 以上、より好ましくは20 以上である。例えば、水の比誘電率 (20) は、80 である。このような極性液体を分散媒 A として用いることによって、導電性高分子の分散性が向上し、より緻密な構造の熱電変換膜が得られ易くなる傾向にある。

10

【0022】

熱電変換膜を形成する際の分散媒の除去が容易になる観点から、分散媒 A の沸点は、好ましくは250 以下、より好ましくは200 以下である。また、分散媒 A の沸点は、取扱い性及び作業の安全性の観点から、好ましくは50 以上、より好ましくは60 以上である。

【0023】

分散媒 A としては、例えば、水、アルコール類 (メタノール、エタノール等)、アミド類 (N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン等)、ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン等)、グリコール類 (エチレングリコール、ジエチレングリコール等)、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等が挙げられる。分散媒 A は、一種を単独で用いてよく、二種以上を混合して用いてもよい。これらの中でも、分散媒 A は、好ましくは水、メタノール、及びエタノールからなる群より選ばれる少なくとも一種であり、より好ましくは水である。好適な一態様において、分散液 A は、導電性高分子の水分散液であってよい。

20

【0024】

分散液 A は、導電性高分子及び分散媒 A 以外の他の成分をさらに含有してよい。他の成分としては、例えば、高沸点の極性溶媒 (例えば、ジメチルスルホキシド (沸点: 189)、エチレングリコール (沸点: 197)、N, N - ジメチルホルムアミド (沸点: 153)、N - メチルピロリドン (沸点: 202) 等)、イオン液体 (例えば、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム塩等)、糖アルコール類 (例えば、ソルビトール、アラビトール、キシリトール等) 等が挙げられる。分散液 A がこれらの成分を含有することによって、熱電変換膜の電気伝導率が一層向上する場合がある。

30

【0025】

CNT は、単層、二層及び多層のいずれであってもよく、熱電変換膜の電気伝導率が一層向上する観点から、単層が好ましい。

【0026】

CNT は、単層CNT を含むことが好ましい。CNT の全量に対する単層CNT の含有量は、好ましくは25 質量% 以上、より好ましくは50 質量% 以上であり、100 質量% であってもよい。

【0027】

単層CNT の直径は、特に限定されないが、例えば、20 nm 以下であってよく、好ましくは10 nm 以下、より好ましくは3 nm 以下である。なお、単層CNT の直径の下限は、特に限定されないが、例えば、0.4 nm 以上であってよく、0.5 nm 以上であってもよい。

40

【0028】

本明細書中、単層CNT の直径は、ラマン分光によって $100 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ に現れるピークの波数 (cm^{-1}) から、直径 (nm) = $248 /$ の式によって求めることができる。

【0029】

単層CNT の評価方法として、波長532 nm のラマン分光分析によるGバンドとDバ

50

ンドとの強度比（ G/D 比）が知られている。本実施形態において、単層CNTの G/D 比は、好ましくは10以上、より好ましくは20以上である。このような単層CNTを用いることによって、電気伝導率に一層優れる熱電変換膜が得られる傾向にある。なお、上記 G/D 比の上限は、特に限定されないが、例えば、200以下であってよく、150以下であってよい。

【0030】

分散液BにおけるCNTの含有量は特に限定されない。CNTの含有量は、分散液Bの全量基準で、例えば、0.001質量%以上であってよく、好ましくは0.01質量%以上である。このような含有量とすることによって、第二の工程で得られる第二の分散液の貯蔵弾性率をより向上させることができる。また、CNTの含有量は、分散液Bの全量基準で、例えば、10質量%以下であってよく、好ましくは2質量%以下である。このような含有量とすることによって、CNTの分散性がより向上し、熱電変換膜の電気伝導率が一層向上する傾向にある。

10

【0031】

分散液B中のCNTの含有量は、分散液Bを調製した後に、分散媒Bを揮発させて分散液Bを濃縮することによって高めることができる。このように分散液Bを濃縮して分散液B中のCNTの含有量を高めることによって、第二の工程で得られる第二の分散液の貯蔵弾性率をより向上させることができる。

【0032】

分散媒Bは、好ましくは分散媒Aと相溶する分散媒である。分散媒Bは、例えば、極性液体であってよく、水系分散媒であってよい。なお、水系分散媒とは、水、又は、水と有機分散媒との混合分散媒を意味する。分散媒Bは、プロトン性分散媒であっても非プロトン性分散媒であってもよいが、好ましくはプロトン性分散媒である。

20

【0033】

分散媒Bが極性液体であるとき、極性液体の比誘電率（ ϵ ）は、例えば、10以上であってよく、好ましくは15以上、より好ましくは20以上である。このような極性液体を分散媒Bとして用いることによって、分散液B中のPEDOT/PSSの分散性が向上し、より緻密な構造の熱電変換膜が得られ易くなる傾向にある。

【0034】

熱電変換膜を形成する際の分散媒の除去が容易になる観点から、分散媒Bの沸点は、好ましくは250以下、より好ましくは200以下である。また、分散媒Bの沸点は、取扱い性及び作業の安全性の観点から、好ましくは50以上、より好ましくは60以上である。

30

【0035】

分散媒Bとしては、例えば、水、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等）、アミド類（N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）、グリコール類（エチレングリコール、ジエチレングリコール等）、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等が挙げられる。分散媒Bは、一種を単独で用いてよく、二種以上を混合して用いてもよい。これらの中でも、分散媒Bは、好ましくは水、メタノール、エタノール、N-メチルピロリドン、及びジメチルスルホキシドからなる群より選ばれる少なくとも一種であり、より好ましくは水である。好適な一態様において、分散液Bは、CNTの水分散液であってよい。また、分散媒Bは、分散媒Aと同種でも異なってもよい。

40

【0036】

分散液Bは、CNTを分散媒Bに分散させるための分散剤をさらに含有してよい。分散剤の種類及び含有量は、CNTが分散媒Bに分散可能な範囲であれば特に限定されない。なお、分散剤は、一種を単独で用いてよく、二種以上を混合して用いてもよい。

【0037】

分散媒Bが極性液体であるとき、分散剤として、例えば、界面活性剤を好適に用いることができる。界面活性剤としては、例えば、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性

50

剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が挙げられる。

【0038】

界面活性剤の具体例としては、アルキルアミン塩（例えば、モノメチルアミン塩酸塩等）、第四級アンモニウム塩（例えば、塩化テトラメチルアンモニウム等）等のカチオン性界面活性剤；アルキルベンゼンスルホン酸塩（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸塩等）、芳香族スルホン酸系界面活性剤（例えば、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸塩等）、エーテルサルフェート系界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等）、ホスフェート系界面活性剤（例えば、ラウリルリン酸ナトリウム等）、カルボン酸系界面活性剤（例えば、オクタン酸ナトリウム等）等のアニオン性界面活性剤；アルキルベタイン系界面活性剤（例えば、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン等）、アミノオキサイド系界面活性剤（例えば、ラウリルジメチルアミンN - オキサイド等）等の両性界面活性剤；糖エステル系界面活性剤（例えば、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等）、脂肪酸エステル系界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレン樹脂酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸ジエチル等）、エーテル系界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン・ポリプロピレングリコール等）等のノニオン性界面活性剤；高分子系分散剤（例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸アンモニウム塩、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩等の水溶性ポリマー、カルボキシメチルセルロース及びその塩（ナトリウム塩、アンモニウム塩等）、ポリアクリル酸及びその塩（ナトリウム塩等）、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、アミロース、シクロアミロース、キトサン等の糖類ポリマー）などが挙げられる。

10

20

【0039】

これらの中でも、界面活性剤は、好ましくはアニオン性界面活性剤である。アニオン性界面活性剤は、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩である。アルキルベンゼンスルホン酸塩は、好ましくはドデシルベンゼンスルホン酸塩である。ドデシルベンゼンスルホン酸塩は、好ましくはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムである。

【0040】

分散液Bにおける分散剤の含有量は特に限定されない。分散剤の含有量は、分散液Bの全量基準で、例えば、0.5質量%以上であってよく、好ましくは1質量%以上である。また、分散剤の含有量は、例えば、10質量%以下であってよく、好ましくは5質量%以下である。分散剤の含有量を調整することによって、CNTの分散性が一層向上し、熱電変換膜の電気伝導率が一層向上する傾向にある。

30

【0041】

分散液Bは、CNT、分散媒B及び分散剤以外の他の成分をさらに含有してよい。他の成分としては、例えば、有機バインダー等が挙げられる。

【0042】

分散液A中の導電性高分子と分散液B中のCNTとの含有量比は特に限定されず、所望の材料特性に応じて適宜変更することができる。例えば、分散液B中のCNTの含有量は、導電性高分子及びCNTの合計量を基準として、例えば、20質量%以上であってよく、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上、特に好ましくは60質量%以上である。また、分散液B中のCNTの含有量は、導電性高分子及びCNTの合計量を基準として、例えば、95質量%以下であってよく、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、さらに好ましくは80質量%以下である。CNTの含有量が上記範囲であると、電気伝導率に優れる熱電変換膜が得られ易い傾向にある。

40

【0043】

分散液Aと分散液Bとを混合する方法に特に制限はなく、例えば、分散液Aに分散液Bを添加してもよく、分散液Bに分散液Aを添加してもよく、分散液A及び分散液Bを同時

50

に他の容器に投入して混合してもよい。

【0044】

このようにして、第一の分散液を得ることができる。第一の分散液中の固形分（導電性高分子及びCNT）濃度は、例えば、0.01質量%以上であってよく、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは2質量%以上である。なお、第一の分散液中の固形分（導電性高分子及びCNT）濃度は、第一の分散液を濃縮することによって高めることができる。第一の分散液中の固形分（導電性高分子及びCNT）濃度は、例えば、10質量%以下であってよく、好ましくは8質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

【0045】

第一の分散液の貯蔵弾性率 G' （25）は、特に制限されないが、200Pa以下であってよく、100Pa以下、100Pa未満、80Pa未満、又は60Pa未満であってよい。第一の分散液の貯蔵弾性率 G' の下限は、特に限定されないが、例えば、0.1Pa以上であってよく、1Pa以上であってよい。なお、本明細書において、貯蔵弾性率とは、レオメータを用いて、25において、周波数1Hzにて、ひずみを0.01%から1000%まで変えて粘弾性測定を実施し、ひずみ0.5%であるときの貯蔵弾性率の値を意味する。

【0046】

（第二の工程）

第二の工程は、第一の分散液を撹拌処理して、貯蔵弾性率が第一の分散液よりも大きい第二の分散液を得る工程である。ここで、第二の分散液の貯蔵弾性率は60Pa以上である。

【0047】

撹拌処理の方法は、第一の分散液の貯蔵弾性率を所定の範囲に上昇させることができる方法であれば特に制限されない。本発明者らの検討によると、第一の分散液に対してせん断力を与えることが可能な撹拌装置を用いて撹拌することが有効であることが見出された。第一の分散液を、このような撹拌装置を用いて撹拌することによって、第一の分散液中の単層CNTの G/D 比を十分に維持したまま貯蔵弾性率を所定の範囲に向上させることができ、また、与えるせん断力を高めることによって貯蔵弾性率をより向上させることができる。このようにして得られる第二の分散液を用いることによって、十分な膜厚を有し、電気伝導率に優れる熱電変換膜を形成することが可能となる。

【0048】

撹拌装置としては、例えば、自転公転式ミキサー、回転式ホモジナイザー、ロータ/ステータ式ホモジナイザー、圧力式ホモジナイザー、薄膜旋回型ミキサー等が挙げられる。撹拌装置は、自転公転式ミキサー、回転式ホモジナイザー、ロータ/ステータ式ホモジナイザー、圧力式ホモジナイザー、及び薄膜旋回型ミキサーからなる群より選ばれる撹拌装置であってよく、自転公転式ミキサー又は回転式ホモジナイザーであってよい。

【0049】

撹拌処理の撹拌時間は、例えば、1分以上であってよく、好ましくは2分以上、より好ましくは5分以上である。撹拌処理の撹拌時間の上限は、特に制限されないが、例えば、24時間以下であってよく、20時間以下であってよい。

【0050】

撹拌処理の撹拌温度は、第一の分散液の貯蔵弾性率を所定の範囲に上昇させ易いことから、例えば、20以上であってよく、好ましくは25以上、より好ましくは30以上である。撹拌処理の撹拌温度の上限は、特に制限されないが、例えば、95以下であってよく、80以下であってよい。

【0051】

第二の分散液中の固形分（導電性高分子及びCNT）濃度は、第一の分散液中の固形分（導電性高分子及びCNT）濃度と同様であってよい。なお、第二の分散液中の固形分（導電性高分子及びCNT）濃度は、第二の分散液を濃縮することによって高めることができる。

10

20

30

40

50

【0052】

第二の分散液の貯蔵弾性率 G' (25) は、60 Pa 以上である。第二の分散液の貯蔵弾性率がこのような範囲であることによって、十分な膜厚を有する熱電変換膜を形成することができる。第二の分散液の貯蔵弾性率 G' は、好ましくは80 Pa 以上、より好ましくは100 Pa 以上である。第二の分散液の貯蔵弾性率の上限は、特に限定されないが、例えば、1000 Pa 以下であってよく、500 Pa 以下であってよい。

【0053】

第一の分散液の貯蔵弾性率 G' (25) に対する第二の分散液の貯蔵弾性率 G' (25) の比 (第二の分散液の貯蔵弾性率 G' / 第一の分散液の貯蔵弾性率 G') は、例えば、1.5 以上であってよい。当該比がこのような範囲であることによって、十分な膜厚を有する熱電変換膜を形成することができる。当該比は、2 以上、3 以上、又は4 以上であってよい。当該比の上限は、特に限定されないが、例えば、500 以下であってよく、100 以下又は30 以下であってよい。

10

【0054】

第二の分散液の粘度 (レオメータによって計測されるせん断速度 0.01 / s における粘度) (25) は、例えば、100 Pa · s 以上であってよい。第二の分散液の当該粘度がこのような範囲であることによって、十分な膜厚を有する熱電変換膜を形成し易い傾向にある。第二の分散液の当該粘度は、好ましくは400 Pa · s 以上、より好ましくは1000 Pa · s 以上である。第二の分散液の当該粘度の上限は、特に限定されないが、例えば、5000 Pa · s 以下であってよく、1000 Pa · s 以下であってよい。なお、本明細書において、粘度は、レオメータを用いて、25 において、せん断速度 0.01 / s でせん断を印加し続け、印加開始後10秒以降における粘度の値を意味する。

20

【0055】

第二の分散液から形成される塗膜の波長 532 nm のラマン分光分析による G バンドと D バンドとの強度比 (G/D 比) は、10 以上であり、好ましくは20 以上である。塗膜の G/D 比がこのような範囲であることによって、得られる熱電変換膜の電気伝導率に優れる傾向にある。塗膜の G/D 比の上限は、特に限定されないが、例えば、200 以下であってよく、150 以下であってよい。

【0056】

第二の分散液から形成される塗膜の波長 532 nm のラマン分光分析による G バンドと D バンドとの強度比 (G/D 比) は、例えば、以下の方法によって求めることができる。第二の分散液をスライドガラス上に滴下し、60 で30分間乾燥させて得られる塗膜 (厚さ: 2.4 μm) をラマン分光測定に供する。ラマン分光測定には、堀場製作所製「XploRA Plus」を用いて行い、波長 532 nm のレーザー光源を用いて、膜上の任意の5点におけるラマンスペクトルを得る。ラマンスペクトルにおいて 1560 ~ 1620 cm^{-1} の範囲内の最大ピーク強度を G バンド、1310 ~ 1360 cm^{-1} の範囲内の最大ピーク強度を D バンドとしたときの G バンドと D バンドとの強度比 (G/D) を求め、5点それぞれの G/D の平均値を塗膜の G/D 比とする。

30

【0057】

本実施形態の分散液は、熱電変換膜を形成するために好適に用いることができる。

40

【0058】

[熱電変換膜及びその製造方法]

一実施形態の熱電変換膜は、導電性高分子と、CNT とを含有する。当該熱電変換膜において、波長 532 nm のラマン分光分析による G バンドと D バンドとの強度比 (G/D 比) は10 以上である。なお、波長 532 nm のラマン分光分析による G バンドと D バンドとの強度比 (G/D 比) は、上記の第二の分散液から形成される塗膜の波長 532 nm のラマン分光分析による G バンドと D バンドとの強度比 (G/D 比) に対応する。

【0059】

本実施形態の熱電変換膜は、上記分散液を基板に塗布し、塗布された分散液から分散媒を除去する工程 (塗膜形成工程) を備える製造方法によって製造することができる。熱電

50

変換膜の製造方法は、ゼーベック係数及び電気伝導率をより向上させることができることから、塗膜形成工程で得られる塗膜を溶剤に曝して、溶剤の少なくとも一部を塗膜に含浸させる工程（溶剤処理工程）と、塗膜に含浸した溶剤の少なくとも一部を除去する工程（溶剤除去工程）とをさらに備えていてもよい。

【0060】

（塗膜形成工程）

塗膜形成工程は、上記分散液を基板に塗布し、塗布された分散液から分散媒を除去する工程である。塗膜形成工程では、基板上に導電性高分子及びCNTからなる塗膜が形成される。当該塗膜は、熱電変換膜として作用し得る。

【0061】

基板上に分散液を塗布する方法は、特に制限されず、例えば、ドクターブレード法、キャスト法、ディップコート法、スプレーコート法、スピコート法、ディスペンサー法、メタルマスク印刷法等の様々な方法を利用できる。

【0062】

基板としては、特に限定されず、例えば、ガラス基板、樹脂基板、導電性基板等が挙げられる。基板は、熱電変換モジュールへの利用が容易となる観点から、導電性基板であってよい。なお、導電性基板は、電極として利用可能な導電部を有する基板であり、例えば、熱電変換モジュール用の電極として利用可能な基板であってもよい。

【0063】

導電性基板としては、公知の種々の導電性基板を用いることができる。導電性基板は、腐食又は溶出し難い観点から、好ましくはスズドープ酸化インジウム（ITO）、フッ素ドープ酸化スズ（FTO）及びステンレス鋼からなる群より選択される少なくとも一種の導電材料を含む基板、より好ましくはFTO及びステンレス鋼からなる群より選択される少なくとも一種の導電材料を含む基板である。導電性基板は、上記導電材料からなる基板であってもよい。

【0064】

塗膜（熱電変換膜）の膜厚は、例えば、1 μm以上であってよく、2 μm以上、5 μm以上、10 μm以上、20 μm以上、50 μm以上、又は70 μm以上であってもよい。上記分散液は所定の範囲の貯蔵弾性率を有することから、十分な膜厚を有する熱電変換膜を形成することができる。塗膜（熱電変換膜）の膜厚の上限は、例えば、1000 μm以下であってよく、500 μm以下であってもよい。

【0065】

なお、後述する溶剤処理工程及び溶剤除去工程を経ると、上記塗膜の厚さは減少する傾向がある。そのため、所望の膜厚を有する熱電変換膜を得るためには、上記塗膜をその膜厚より厚くすることが好ましい。例えば、上記塗膜の厚さは、熱電変換膜の所望の膜厚に対して500%以上とすることが好ましく、1000%以上とすることがより好ましい。

【0066】

（溶剤処理工程）

溶剤処理工程は、塗膜形成工程で得られた塗膜を溶剤に曝す工程である。この工程によって、溶剤の少なくとも一部が塗膜に含浸する。

【0067】

溶剤処理工程では、塗膜を溶剤に曝すことによって、導電性高分子に僅かに混在する低分子量成分、金属イオン等の不純物が除去される、導電性高分子の凝集状態が変化する、導電性高分子とCNTとの密着性が向上する等の影響によって、塗膜の電気伝導率を向上させることができる。

【0068】

塗膜は、CNT同士を導電性高分子が結合した多孔質構造を有していてもよい。この場合、塗膜を溶剤に曝すことによって、CNT間の空隙に導電性高分子が流動し、より緻密な構造が形成され、これにより電気伝導率が一層向上すると考えられる。また、第二の分散媒にCNTを分散させるための分散剤が配合されている場合、溶剤によって塗膜から当

10

20

30

40

50

該分散剤が除去され、これによる電気伝導率の向上も考えられる。これらの影響によって、溶剤処理工程後の塗膜は、溶剤処理工程前より体積が減少する傾向がある。

【 0 0 6 9 】

上記の効果が顕著に得られることから、溶剤は好ましくは極性液体を含む。また、溶剤が極性液体であるとき、その比誘電率（ 2 0 ）は、例えば 1 0 以上であってよく、 1 5 以上であることが好ましく、 2 0 以上であることがより好ましい。

【 0 0 7 0 】

溶剤は、プロトン性溶剤であっても非プロトン性溶剤であってもよい。溶剤は、好ましくは非プロトン性溶剤を含む。

【 0 0 7 1 】

溶剤の沸点は、好ましくは 7 0 以上、より好ましくは 9 0 以上、さらに好ましくは 1 1 0 以上、特に好ましくは 1 5 0 以上である。後述の溶剤除去工程で加熱処理を行う場合において、溶剤の沸点が 7 0 以上であると、加熱処理の初期段階で溶剤の大半が除去されることを防ぐことができ、加熱処理の効果が十分に発現し易い傾向にある。上記の好適な沸点範囲を有する溶剤を用いることによって、加熱処理の効果がより顕著に奏される傾向にある。

【 0 0 7 2 】

溶剤としては、例えば、水、アセトニトリル、エタノール、エチレングリコール、ジメチルスルホキシド（ D M S O ）、 N - メチルピロリドン、 N , N - ジメチルホルムアミド、 N , N - ジメチルアセトアミド等が挙げられる。なお、溶剤は、一種を単独で用いてよく、二種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 7 3 】

溶剤は、第一の分散媒及び第二の分散媒と同種であってもよいが、好ましくは異なる溶剤である。第一の分散媒及び第二の分散媒とは異なる溶剤を用いることによって、塗膜形成時には生じなかった構造変化を生じさせることができ、より電気伝導率に優れた熱電変換膜が得られやすくなる。

【 0 0 7 4 】

塗膜を溶剤に曝す方法は、特に限定されず、例えば、溶剤中に塗膜を浸漬する、溶剤を塗膜に塗布する等の方法が挙げられる。これらの中でも、塗膜の形状を維持したまま容易に溶剤に曝すことができる観点から、溶剤中に塗膜を浸漬する方法が好ましい。

【 0 0 7 5 】

溶剤処理工程では、溶剤が含浸した溶剤含浸塗膜が得られ、この溶剤含浸塗膜が溶剤除去工程に供される。なお、溶剤処理工程で使用した溶剤の中でも、塗膜に含浸又は付着したもの以外は、溶剤処理工程の最後に除去される。例えば、溶剤処理工程で溶剤中に塗膜を浸漬した場合は、溶剤中から塗膜を取り出してから、溶剤除去工程に供する。

【 0 0 7 6 】

（溶剤除去工程）

溶剤除去工程では、上記の溶剤含浸塗膜から、溶剤の少なくとも一部を除去する。溶剤除去工程では、必ずしも溶剤の全てを除去する必要はなく、熱電変換膜として十分に機能する範囲で、熱電変換膜中に溶剤が残存していてもよい。

【 0 0 7 7 】

溶剤除去工程は、例えば、自然乾燥により溶剤を除去する工程であってよく、加熱処理、減圧処理等を行って、溶剤を除去する工程であってもよい。

【 0 0 7 8 】

溶剤除去工程は、溶剤が含浸した塗膜を加熱処理する工程を含んでいてよい。ここでは、加熱によって導電性高分子との相溶性が向上した溶剤が、塗膜中の導電性高分子を流動させることで、C N T 間の空隙が充填されてより緻密な構造が形成されと考えられる。そのため、電気伝導率がより顕著に向上する傾向がある。

【 0 0 7 9 】

加熱処理の温度は、特に限定されず、例えば、 4 0 以上であってよく、好ましくは 5

10

20

30

40

50

0 以上、より好ましくは 60 以上である。加熱処理の温度を上げることで、熱電変換膜のゼーベック係数が向上する傾向がある。また、加熱処理の温度は、例えば、250 以下であってよく、好ましくは 225 以下、より好ましくは 200 以下である。加熱処理の温度を下げることで、熱電変換膜の電気伝導率が向上する傾向がある。ここでは、加熱処理の温度によって、ゼーベック係数及び電気伝導率が変動する傾向がある。このため、加熱処理の温度は、例えば上記の範囲内で、ゼーベック係数及び電気伝導率の数値のバランスを見て、適宜選択してよい。

【0080】

加熱処理の時間は特に限定されない。加熱処理の時間は、例えば、1 分以上であってよく、好ましくは 10 分以上であり、12 時間以下であってよく、好ましくは 6 時間以下である。

10

【0081】

なお、加熱処理は、必ずしも溶剤の除去を目的とするものである必要はなく、本態様に係る溶剤除去工程は、加熱処理の後に、溶剤を除去する工程をさらに含んでいてもよい。

【0082】

本実施形態では、塗膜形成工程を得られる塗膜を熱電変換膜として使用できるが、溶剤処理工程及び溶剤除去工程を経ることで、ゼーベック係数及び電気伝導率により優れた熱電変換膜を得ることができる。このようにして得られる熱電変換膜又は溶剤処理後の熱電変換膜は、十分な膜厚を有し、電気伝導率に優れることから、熱電変換モジュールに好適に用いることができる。

20

【0083】

熱電変換膜のシート抵抗 (25) は、熱電変換モジュールの出力向上の観点から、例えば、1.5 / 以下であってよく、好ましくは 1.0 / 以下、より好ましくは 0.5 / 以下である。熱電変換膜のシート抵抗の下限は、特に制限されないが、例えば、0.001 / 以上であってよい。

【0084】

熱電変換膜の電気伝導率 (25) は、熱電変換モジュールの出力向上の観点から、例えば、1000 S / cm 以上であってよく、好ましくは 2000 S / cm 以上、より好ましくは 3000 S / cm 以上である。熱電変換膜の電気伝導率の上限は、特に制限されないが、例えば、10000 S / cm 以下であってよい。

30

【0085】

熱電変換膜のゼーベック係数は、熱電変換モジュールの出力向上の観点から、例えば、10 μ V / K 以上であってよく、好ましくは 20 μ V / K 以上、より好ましくは 25 μ V / K 以上である。熱電変換膜のゼーベック係数の上限は、特に制限されないが、例えば、100 μ V / K 以下であってよい。

【0086】

本実施形態の熱電変換膜は、熱電変換モジュール用として好適に用いることができる。また、本実施形態の熱電変換膜は、ペルチェ素子、温度センサー等の用途にも好適に用いることができる。

【0087】

40

[熱電変換モジュール]

一実施形態の熱電変換モジュールは、上記熱電変換膜を備える。より具体的には、熱電変換モジュールは、二つの導電性基板と、当該導電性基板の間に配置された、上記熱電変換膜とを備える。このような熱電変換モジュールは、上記の熱電変換膜を用いていることから、電気伝導率に優れる。

【0088】

二つの導電性基板は、それぞれ第一の電極及び第二の電極ということもできる。

【0089】

本実施形態の熱電変換モジュールは、例えば、熱電変換膜を 2 つの導電性基板の間に配置する積層工程を備える製造方法によって、製造されたものであってよい。

50

【0090】

積層工程は、例えば、一方の導電性基板上に熱電変換膜（熱電変換層）を形成し、形成された熱電変換膜上に、他方の導電性基板を積層する工程であってよい。また、積層工程は、例えば、熱電変換膜の両面に二つの導電性基板を貼付する工程であってよい。

【0091】

熱電変換モジュールは、上記以外の構成をさらに備えていてよい。例えば、熱電変換モジュールは、熱電変換膜を封止するための封止材、熱電変換モジュール同士を電氣的に接続するため又は外部の回路に電力を取り出すための配線、熱電変換モジュールの熱伝導性を制御するための断熱材又は熱伝導性材料等をさらに備えていてよい。

【実施例】

【0092】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0093】

[実施例1]

(分散液の調製)

分散液AとしてのHeraeus製「Clevious PH1000」(PEDOT/ PSS水分散液、固形分濃度：1.2質量%)と、分散液Bとしての製品1(単層CNT水分散液、単層CNT濃度：0.2質量%、単層CNTの直径：1.4nm、G/D比：28.5)とを準備した。なお、分散液Bは、分散液Bの全量基準で、0.8質量%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(界面活性剤)を含有している。0.28gの分散液Aと5gの分散液Bとを混合することによって、単層CNTの含有量がPEDOT/ PSS及び単層CNTの合計量を基準として75質量%である第一の分散液を得た。次いで、第一の分散液を、攪拌温度30℃以下にて自転公転式ミキサー(シンキー製「あわとり練太郎 ARE-310」)で攪拌処理(処理時間：10分間)して、第二の分散液(分散液)を調製した。

【0094】

(第一の分散液及び第二の分散液(分散液)の貯蔵弾性率)

実施例1の第一の分散液及び分散液について、粘弾性測定を実施した。測定装置(レオメータ)としてはAnton Paar製「MCR302」を、測定治具としては25mmパラレルプレート(ギャップ1mm)を用いて、25℃において、周波数1Hzにて、ひずみを0.01%から1000%まで変えて粘弾性測定を実施した。実施例1の第一の分散液及び分散液のひずみ0.5%における貯蔵弾性率G'の値はそれぞれ4.1Pa、93Paであった。

【0095】

(分散液の粘度)

実施例1の分散液について、粘度測定を実施した。測定装置(レオメータ)としてAnton Paar製「MCR302」を、測定治具として25mmパラレルプレート(ギャップ：1mm)を用いて、25℃において、せん断速度0.01/sでせん断を印加し続け、印加開始後10秒以降における粘度の値を測定した。実施例1の分散液のせん断速度0.01/sにおける粘度の値は463Pa・sであった。

【0096】

(塗膜のG/D比)

実施例1の分散液をスライドガラス上に滴下し、60℃で30分間乾燥させて得られる塗膜(厚さ：2.4μm)をラマン分光測定に供した。ラマン分光測定には、堀場製作所製「XploRA Plus」を用いて行い、波長532nmのレーザー光源を用いて、膜上の任意の5点におけるラマンスペクトルを得た。ラマンスペクトルにおいて1560~1620cm⁻¹の範囲内での最大ピーク強度をGバンド、1310~1360cm⁻¹の範囲内での最大ピーク強度をDバンドとしたときのGバンドとDバンドとの強度比(G/D)を求め、5点それぞれのG/Dの平均値を塗膜のG/D比とした。実施例1の塗膜

10

20

30

40

50

の G / D 比は 27.9 であった。

【0097】

(分散液の塗工)

スライドガラスに貼り付けたポリイミドフィルム(厚さ: 100 μm)上に、岩下エンジニアリング製ディスペンサー「AD3000C」及び卓上型ロボット「EZROBO-5GX」を用いて、縦6.0 mm \times 横5.0 mmの領域に上記の分散液を塗工し、60で1時間乾燥させて、熱電変換膜を作製した。塗工する液量については、作製される熱電変換膜の横幅が7.0 mm以下となるように設定した。

【0098】

(熱電変換膜の膜厚)

熱電変換膜を、レーザーテック製「OPTELICS HYBRID」を用いて膜厚を測定した。熱電変換膜の断面プロファイルから、断面積及び幅を算出し、商(断面積/幅)から膜厚を算出した。実施例1における熱電変換膜の膜厚は15.2 μm であった。

【0099】

(溶剤処理後の熱電変換膜の作製)

上記の熱電変換膜を溶剤としてのジメチルスルホキシド(DMSO)に室温(25)で5分間、浸漬処理した。その後、60で30分加熱乾燥処理して、溶剤処理(溶剤処理工程及び溶剤処理工程)後の熱電変換膜を作製した。

【0100】

(溶剤処理後の熱電変換膜の膜厚)

溶剤処理後の熱電変換膜を、レーザーテック製「OPTELICS HYBRID」を用いて膜厚を測定した。溶剤処理後の熱電変換膜の断面プロファイルから、断面積及び幅を算出し、商(断面積/幅)から膜厚を算出した。実施例1における溶剤処理後の熱電変換膜の膜厚は3.8 μm であった。

【0101】

(ゼーベック係数の算出)

溶剤処理後の熱電変換膜が塗工されたポリイミドフィルムを15 mm \times 15 mmに切り出して、試験片の一端を冷却し、もう一端を加熱し、両端に約5の温度差を発生させ、冷却及び加熱を止め、温度差が緩和する間に両端に生じる温度差及び電圧をアルメル-クロメル熱電対で計測し、温度差及び電圧の傾きからゼーベック係数を算出した。実施例1の溶剤処理後の熱電変換膜のゼーベック係数は26 $\mu\text{V}/\text{K}$ であった。

【0102】

(電気伝導率及びシート抵抗の算出)

溶剤処理後の熱電変換膜が塗工されたポリイミドフィルムを15 mm \times 15 mmに切り出して、三菱ケミカルアナリテック社「抵抗率計口レスタGP MCP-T610型」(プローブ: QPPを使用)を用いて、25における電気伝導率及びシート抵抗を、四端子法にて測定した。実施例1の溶剤処理後の熱電変換膜の電気伝導率は3400 S/cm、シート抵抗は0.77 / であった。

【0103】

[実施例2]

攪拌処理方法を、自転公転式ミキサーから回転式ホモジナイザー(IKA製「T18 digital ULTRA-TURRAX」)(回転数: 3000 rpm、処理時間: 5分間)に変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例2の第二の分散液(分散液)を調製し、実施例2の熱電変換膜を作製した。実施例2の第一の分散液及び分散液のひずみ0.5%における貯蔵弾性率G'の値はそれぞれ6.1 Pa、66 Paであった。実施例2の分散液のせん断速度0.01/sにおける粘度は293 Pa \cdot sであった。実施例2の塗膜のG/D比は28.2であった。実施例2における熱電変換膜の膜厚は9.2 μm であった。実施例2における溶剤処理後の熱電変換膜の膜厚は2.4 μm であった。実施例2の溶剤処理後の熱電変換膜のゼーベック係数は25 $\mu\text{V}/\text{K}$ であり、電気伝導率は3400 S/cm、シート抵抗は1.13 / であった。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 4 】

[実施例 3]

攪拌処理方法を、自転公転式ミキサーから回転式ホモジナイザー（I K A 製「T 1 8 d i g i t a l U L T R A - T U R R A X」）（回転数：8 0 0 0 r p m、処理時間：4 0 分間）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 の第二の分散液（分散液）を調製し、実施例 3 の熱電変換膜を作製した。実施例 3 の第一の分散液及び分散液のひずみ 0 . 5 % における貯蔵弾性率 G' の値はそれぞれ 5 . 2 P a、1 2 8 P a であった。実施例 3 の分散液のせん断速度 0 . 0 1 / s における粘度は 1 4 5 7 P a · s であった。実施例 3 の塗膜の G/D 比は 2 7 . 8 であった。実施例 3 における熱電変換膜の膜厚は 1 6 . 5 μ m であった。実施例 3 における溶剤処理後の熱電変換膜の膜厚は 4 . 2 μ m であった。実施例 3 の溶剤処理後の熱電変換膜のゼーベック係数は 2 7 μ V / K であり、電気伝導率は 3 2 0 0 S / c m、シート抵抗は 0 . 7 4 / であった。

10

【 0 1 0 5 】

[実施例 4]

製品 1 を真空引きによって単層 C N T の含有量が 0 . 4 質量% となるまで濃縮した単層 C N T 水分散液を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 4 の第二の分散液（分散液）を調製し、実施例 4 の熱電変換膜を作製した。実施例 4 の第一の分散液及び分散液のひずみ 0 . 5 % における貯蔵弾性率 G' の値はそれぞれ 7 0 . 9 P a、3 0 5 P a であった。実施例 4 の分散液のせん断速度 0 . 0 1 / s における粘度は 1 3 0 5 P a · s であった。実施例 4 の塗膜の G/D 比は 2 8 . 1 であった。実施例 4 における熱電変換膜の膜厚は 5 6 μ m であった。実施例 4 における溶剤処理後の熱電変換膜の膜厚は 1 4 μ m であった。実施例 4 の溶剤処理後の熱電変換膜のゼーベック係数は 2 7 μ V / K であり、電気伝導率は 3 5 0 0 S / c m、シート抵抗は 0 . 2 0 / であった。

20

【 0 1 0 6 】

[実施例 5]

製品 1 を真空引きによって単層 C N T の含有量が 0 . 6 質量% となるまで濃縮した単層 C N T 水分散液を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 5 の第二の分散液（分散液）を調製し、実施例 5 の熱電変換膜を作製した。実施例 5 の第一の分散液及び分散液のひずみ 0 . 5 % における貯蔵弾性率 G' の値はそれぞれ 8 8 . 1 P a、4 0 5 P a であった。実施例 5 の分散液のせん断速度 0 . 0 1 / s における粘度は 1 3 5 8 P a · s であった。実施例 5 の分散液における塗膜の G/D 比は 2 7 . 4 であった。実施例 5 における熱電変換膜の膜厚は 9 9 μ m であった。実施例 5 における溶剤処理後の熱電変換膜の膜厚は 2 5 μ m であった。実施例 5 の溶剤処理後の熱電変換膜のゼーベック係数は 2 5 μ V / K であり、電気伝導率は 3 4 0 0 S / c m、シート抵抗は 0 . 1 2 / であった。

30

【 0 1 0 7 】

[比較例 1]

攪拌処理方法を、自転公転式ミキサーからマグネティックスターラー（回転数：3 0 0 r p m、処理時間：1 0 分）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の第二の分散液（分散液）を調製し、比較例 1 の熱電変換膜を作製した。比較例 1 の第一の分散液及び分散液のひずみ 0 . 5 % における貯蔵弾性率 G' の値はそれぞれ 6 . 3 P a、6 . 6 P a であった。比較例 1 の分散液のせん断速度 0 . 0 1 / s における粘度は 1 7 . 7 P a · s であった。比較例 1 の塗膜の G/D 比は 2 8 . 5 であった。比較例 1 における熱電変換膜の膜厚は 2 . 3 μ m であった。比較例 1 における溶剤処理後の熱電変換膜の膜厚は 0 . 6 μ m であった。比較例 1 の溶剤処理後の熱電変換膜のゼーベック係数は 2 3 μ V / K であり、電気伝導率は 3 4 0 0 S / c m、シート抵抗は 4 . 9 0 / であった。

40

【 0 1 0 8 】

[比較例 2]

攪拌処理方法を、自転公転式ミキサーから超音波ホモジナイザー（マイクロテック・ニチオン製「NR - 5 0 M」）（出力 2 0 %、処理時間 6 0 分）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 の第二の分散液（分散液）を調製し、比較例 2 の熱電変換膜を

50

作製した。比較例 2 の第一の分散液及び分散液のひずみ 0.5 % における貯蔵弾性率 G' の値はそれぞれ 5.4 Pa、1 Pa 未満であった。比較例 2 の分散液のせん断速度 0.01 / s における粘度は 0.029 Pa・s であった。比較例 2 の塗膜の G/D 比は 8.8 であった。比較例 2 における熱電変換膜の膜厚は 1.3 μm であった。比較例 2 における溶剤処理後の熱電変換膜の膜厚は 0.3 μm であった。比較例 2 の溶剤処理後の熱電変換膜のゼーベック係数は 22 $\mu\text{V/K}$ であり、電気伝導率は 550 S/cm、シート抵抗は 60.61 / Ω/\square であった。

【0109】

【表 1】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 第一の分散液の貯蔵弾性率 G' (Pa) | 4.1 | 6.1 | 5.2 | 70.9 | 88.1 | 6.3 | 5.4 |
| 第二の分散液の貯蔵弾性率 G' (Pa) | 93 | 66 | 128 | 305 | 405 | 6.6 | <1 |
| 第二の分散液の粘度 (Pa・s) | 463 | 293 | 1457 | 1305 | 1358 | 17.7 | 0.029 |
| G/D 比 | 27.9 | 28.2 | 27.8 | 28.1 | 27.4 | 28.5 | 8.8 |
| 熱電変換膜の膜厚 (μm) | 15.2 | 9.2 | 16.5 | 56 | 99 | 2.3 | 1.3 |
| 溶剤処理後の熱電変換膜の膜厚 (μm) | 3.8 | 2.4 | 4.2 | 14 | 25 | 0.6 | 0.3 |
| ゼーベック係数 ($\mu\text{V/K}$) | 26 | 25 | 27 | 27 | 25 | 23 | 22 |
| 電気伝導率 (S/cm) | 3400 | 3400 | 3200 | 3500 | 3400 | 3400 | 550 |
| シート抵抗 (Ω/\square) | 0.77 | 1.13 | 0.74 | 0.20 | 0.12 | 4.90 | 60.61 |

【0110】

10

20

30

40

50

表 1 に示すとおり、所定の要件を満たす実施例 1 ～ 5 の分散液は、所定の要件を満たさない比較例 1、2 の分散液に比べて、形成される熱電変換膜の膜厚が高く、シート抵抗も低かった。これらの結果から、本発明の分散液が、十分な膜厚を有し、電気伝導率に優れた熱電変換膜を形成することが可能であることが確認された。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 櫻井 康成
東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 デンカ株式会社内

審査官 田邊 顕人

(56)参考文献 特開 2 0 1 9 - 0 3 6 5 9 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 8 / 1 5 9 6 8 5 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 9 / 0 1 7 1 7 0 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 5 / 0 4 6 2 5 4 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 7 / 1 1 9 3 6 1 (W O , A 1)
特開 2 0 2 0 - 1 3 8 8 9 0 (J P , A)
特表 2 0 1 8 - 5 3 0 9 0 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 1 2 1 1 3 3 (W O , A 1)
特開 2 0 1 6 - 1 5 3 3 6 7 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 1 7 0 6 5 9 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 1 0 N 1 0 / 8 5 6
H 1 0 N 1 0 / 8 5 5
H 1 0 N 1 0 / 8 5 7