

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6974854号
(P6974854)

(45) 発行日 令和3年12月1日(2021.12.1)

(24) 登録日 令和3年11月9日(2021.11.9)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 L 35/32 (2006.01)	H O 1 L 35/32 A
H O 1 L 35/34 (2006.01)	H O 1 L 35/32 Z
H O 1 L 35/24 (2006.01)	H O 1 L 35/34
H O 1 L 35/22 (2006.01)	H O 1 L 35/24
H O 2 N 11/00 (2006.01)	H O 1 L 35/22

請求項の数 11 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-538450 (P2018-538450)	(73) 特許権者	504143441
(86) (22) 出願日	平成29年9月6日(2017.9.6)		国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/032179		奈良県生駒市高山町8916-5
(87) 国際公開番号	W02018/047882	(74) 代理人	110000822
(87) 国際公開日	平成30年3月15日(2018.3.15)		特許業務法人グローバル知財
審査請求日	令和2年5月27日(2020.5.27)	(72) 発明者	中村 雅一
(31) 優先権主張番号	特願2016-173221 (P2016-173221)		奈良県生駒市高山町8916-5 国立大
(32) 優先日	平成28年9月6日(2016.9.6)		学法人奈良先端科学技術大学院大学内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72) 発明者	伊藤 光洋
			奈良県生駒市高山町8916-5 国立大
			学法人奈良先端科学技術大学院大学内
		(72) 発明者	小泉 拓也
			奈良県生駒市高山町8916-5 国立大
			学法人奈良先端科学技術大学院大学内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 n 型熱電変換素子のセル直列構造を有する機能性素子とその作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

絶縁性基材の厚み方向の温度差を利用する π 型熱電変換セルの直列構造が複数並列に並び、 p 型と n 型が切り換わる部位で、発電時に同電位となる段間が電氣的に接続されるトポロジーを有する素子であって、

前記絶縁性基材は、断熱性と柔軟性を有するシート状または帯状で、使用環境において基材単体で形状保持し得る基材強度を有し、

前記素子は、断熱性を有する導電性繊維状物質から成る n 型紡績系と p 型紡績系が、前記絶縁性基材に交互かつ並行して縫い込まれ、それぞれ前記絶縁性基材の表面と裏面を交互に貫通する際に互いに電氣的に接続されており、

前記 n 型紡績系と前記 p 型紡績系が、それぞれ前記絶縁性基材の表面と裏面を交互に貫通する際に、前記 n 型紡績系と前記 p 型紡績系が交差あるいは接触させられ、交点あるいは接点に導電性ペーストによる電氣的接続の補強が設けられ、

前記絶縁性基材と前記 n 型紡績系が互いに緩やかに結合し、前記絶縁性基材と前記 p 型紡績系が互いに緩やかに結合し、 π 型熱電変換セルが電気回路として直列接続と並列接続の両方で網目状に縦横に接続され、断線に対する素子の耐性を高めたことを特徴とする機能性素子。

【請求項 2】

前記導電性繊維状物質の長手方向の熱伝導率が、 10 W/mK 未満に抑制されていることを特徴とする請求項 1 に記載の機能性素子。

【請求項 3】

前記 n 型紡績系と前記 p 型紡績系が、前記絶縁性基材の厚み方向に対して斜めに貫通し、前記絶縁性基材の表面と裏面にそれぞれ露出される部分を増減させたことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の機能性素子。

【請求項 4】

前記 n 型紡績系と前記 p 型紡績系が帯状、又は、前記 n 型紡績系と前記 p 型紡績系の断面が多角形もしくは楕円形であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の機能性素子。

【請求項 5】

前記絶縁性基材は、伸縮性を有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の機能性素子。

10

【請求項 6】

前記絶縁性基材は、布又は紙、あるいは、発泡ポリマー、エラストマー、綿状凝集体及びゲル状凝集体から選択される素材を板状あるいはシート状に加工したものの何れかであることを特徴とする請求項 5 に記載の機能性素子。

【請求項 7】

前記絶縁性基材は、縫製されたものであり、縫製される際に、前記 n 型紡績系と前記 p 型紡績系が、同時に縫製されたことを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れかに記載の機能性素子。

【請求項 8】

20

前記絶縁性基材は、 π 型熱電変換セルの厚みと実質的同一の径を有する縦系と横系を用いて縫製されたことを特徴とする請求項 7 に記載の機能性素子。

【請求項 9】

前記 n 型紡績系及び前記 p 型紡績系は、カーボンナノチューブ (CNT)、カーボンナノファイバー (CNF)、グラフェン、グラフェンナノリボン、フラーレンナノウィスカー及び無機半導体ウィスカーの群から選択される 1 種以上の導電性ナノファイバーと、ポリマー、デンドリマー、ポリペプチド及びタンパク質の群から選択される 1 種以上を主成分とする絶縁性材料又は導電性材料との複合材料から成ることを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れかに記載の機能性素子。

【請求項 10】

30

前記 n 型紡績系及び前記 p 型紡績系は、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の径の CNT から成る繊維を複数撚り合せた撚糸であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 に記載の機能性素子。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 の機能性素子の製造方法であって、

前記 n 型紡績系と前記 p 型紡績系の一方を第 1 紡績系、他方を第 2 紡績系とし、前記絶縁性基材の表面と裏面の一方を第 1 面、他方を第 2 面として、

第 1 紡績系が前記絶縁性基材に直線状に波縫いされている状態で、

波縫いされた第 1 紡績系に並行に隣接して第 2 紡績系を波縫いする際に、第 1 面で一工程前に縫った第 1 紡績系の第 1 面に露出している部分を交差させ、少なくとも 1 回捻じった後に縫うステップ、

40

次に、波縫いされた第 2 紡績系に並行に隣接して第 1 紡績系を波縫いする際に、第 2 面で一工程前に縫った第 2 紡績系の第 2 面に露出している部分を交差させ、少なくとも 1 回捻じった後に縫うステップ、

上記のステップを繰り返すことにより、波縫いの方向と直交する方向に電流経路が形成され、該電流経路に沿って π 型構造直列接合が形成されることを特徴とする機能性素子の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、フレキシブル熱電デバイスを構成できる機能性素子ならびにその作製技術に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、身の周りの未利用のエネルギーを回収して利用する、エナジーハーベスティングが注目を集めている。このような技術の中でも、熱を回収して電気エネルギーに変換する熱電変換技術への期待が大きい。身の回りで利用されているエネルギー全体量の約70%が活用されることなく排熱となっているからである。

しかし、従来の面積単価の高い熱電変換素子では経済的メリットが得にくいという理由から、これまでのところ限定的な利用に留まっている。そこで、大面積に対して低コストで利用でき、様々な形状の表面に対応できる柔軟性があり軽量化が図られた大面積フレキシブル熱電デバイスを実現することにより、使用用途が大きく広がる可能性がある。例えば、スマートビルディングなどで用いるセンサーネットワークにおける分散型自立電源や、体温による小型電気デバイスの駆動電源などに用いることが期待できる。

【0003】

このような背景から有機材料や有機無機複合材料が有望な熱電材料として注目され始め、研究の発展とともにその性能は大きく向上してきた。しかし、多くの有機材料はもともと電極やトランジスタ、太陽電池材料として使用することを念頭に開発されてきた。そのため、薄膜での利用が一般的であり、熱電デバイスに必要な十分な厚みの高品質な熱電変換材料を得ることは容易ではない。

【0004】

一般に、熱電変換材料の性能は、パワーファクター $PF (= \alpha^2 \sigma)$ 及び無次元性能指数 $ZT (= \alpha^2 \sigma T / \kappa)$ で評価される。ここで、 α はゼーベック係数、 σ は導電率、 κ は熱伝導率、 T は絶対温度である。パワーファクター PF は、熱電変換材料から得られる電力に対応し、無次元性能指数 ZT は、エネルギー変換効率に対応しており、共に値が大きい方が熱電変換材料としての性能が良い。熱電変換素子の変換効率は、理想的には ZT のみで決まり、デバイス構造に依存しない。

【0005】

これは温度差 ΔT がついた定常状態において、全ての熱流が熱電材料を通じて低温側に流れているという仮定のもとに導出された指標であり、実際のデバイスでは ΔT は材料だけではなくデバイス構造にも依存し、厚みが厚いほどまた熱伝導率が小さいほど ΔT は大きくなる。つまり、無次元性能指数 ZT はデバイス構造に依存しない値であるが、実際の熱電デバイスの出力や効率はデバイス構造に大きく依存することになる。

例えば、体温 37℃、外気温 22℃ の 15℃ の温度差がついた界面に対して、熱伝導率が 0.1 W/mK のデバイスを貼り付けるとすると、温度差を 10℃ つけるためには 5 mm 程度の厚みが必要となる。仮に 200 μm 程度の小さい厚みでは、1℃ 程度の温度差しかつかない。室温付近では熱電デバイスの効率と温度差には、ほぼ線形の関係があることから、熱電デバイスの厚みと熱電効率の関係は、厚みが大きくなると温度差は 15℃ に近づき、熱電効率が飽和する。高い熱電効率を得るためには、熱電デバイスに十分な膜厚が必要なのである。

【0006】

特に、ゼーベック効果によって生じる熱起電力はデバイスの低温側と高温側の温度差に比例することから、デバイスに十分な温度差をつけることが重要となる。

しかしながら、デバイスの低温側と大気中との界面には対流熱抵抗が存在しているため、高温側からの熱流がせき止められ、薄膜形状（数百 μm）では殆ど温度差がつかないという実態がある。また、薄膜材料でミリメートルオーダーの膜厚を成膜するのは困難である。従来のフレキシブル熱電デバイスは、薄膜材料を使用していることから、その厚みは 200 μm 程度以下であり、実用的な高出力が得られ難いという問題点があった。

【0007】

そのため、熱電デバイスの面内方向に対して温度差をつける（例えば、非特許文献 1 を

10

20

30

40

50

参照)、或は、薄膜をスタックすることによって熱電デバイスの厚み方向に温度差をつけている(例えば、非特許文献2を参照)。多くが前者、すなわち、面内方向に対して温度差をつける方法を用いているが、この方法ではフレキシブル熱電デバイスの用途として考えられる医療用モニタリングやスマートビルディングなどの分散型電源として使用することができず、使用用途が限定されてしまうといった問題がある。また、後者、すなわち、厚み方向に温度差をつける方法では、膜厚制御が困難であり、また基板が必要となることから、熱流の多くが基板を通じて流れるため、効率が低下してしまうといった問題がある。

【0008】

一方、織物構造体を形成する熱電デバイスが知られている。例えば、消防衣服などの耐熱防護服用の生地として用いられ、環境温度を定量的に測定することが可能な熱電対含有織物がある(特許文献1を参照)。これは、複数の経糸と複数の緯糸とが交差して織られ、経糸同士の間又は緯糸同士の間、少なくとも一対の第一の熱電対素線と第二の熱電対素線が織り込まれている熱電対含有織物である。すなわち、織糸の間に熱電対素線を織り込んだものである。また、実質的に横糸方向を向くような複数のワイヤの網状組織により形成される熱電構造体がある(特許文献2を参照)。

また、絶縁性繊維からなる経糸に、熱電対を形成する2種の金属繊維Xと金属繊維Yとを交互に緯糸として織り込まれたもので、全体として緯糸が金属繊維Xと金属繊維Yとからなる熱電対列を形成する熱電変換材料が知られている(特許文献3を参照)。

【0009】

特許文献1の熱電デバイスの場合、電極を形成しなければならず、金属線を利用していることから熱電効率が大きく低下することが問題である。また、特許文献2の熱電構造体の場合、熱電対としての使用を想定しており、 π 型構造をもっていないことから熱電効率が悪いことが問題である。さらに、特許文献1の熱電デバイスと特許文献2の熱電構造体と特許文献3の熱電変換材料の全てが、温度差を面内方向につける構造になっており、厚さ方向につける構造になっていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2010-090492号公報

【特許文献2】特開2007-329456号公報

【特許文献3】特開弊10-9969号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】C. A. Hewitt et al., Nano Lett., 12, 1307 (2012)

【非特許文献2】K. Suemori et al., Appl. Phys. Lett. 102, 153902(2013)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

上述の如く、従来のフレキシブル熱電デバイスでは、熱起電力はデバイスの低温側と高温側の温度差に比例することから、デバイスに十分な温度差をつけることが重要であるにも関わらず、数百 μm 程度の薄膜形状では殆ど温度差がつかないという問題があった。

また、熱電デバイスを構成するP型とN型の半導体層とは別に、それらを直列に多数接続する電極を形成する必要があるが、界面抵抗の増加による熱電効率の低下、経時劣化、プロセスの複雑化などの問題があった。

【0013】

上記状況に鑑みて、本発明は、温度差を得るための十分な厚みがあるフレキシブル熱電デバイスを得るための構造として、熱電材料によって構成され十分な柔軟性と機械的強度を持つ系が、熱伝導率の小さいフレキシブルな絶縁性基材に縫い込まれた織物構造を有する機能性素子およびその作製方法を提供することを目的とする。また、断線に対して出力

10

20

30

40

50

特性が低下しにくい機能性素子およびその作製法を提供することを目的とする。

なお、本明細書において、機能性素子は、発電を目的とする素子、冷却/加熱を目的とする素子、温度センシングを目的とする素子など様々な機能を発揮できる素子という意味で用いている。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記目的を達成すべく、本発明の機能性素子は、絶縁性基材の厚み方向の温度差を利用する π 型熱電変換セルの直列構造が複数並列に並び、p型とn型が切り換わる部位で、発電時に同電位となる段間が電氣的に接続されるトポロジーを有する素子である。絶縁性基材は、断熱性と柔軟性を有するシート状または帯状で、使用環境において基材単体で形状保持し得る基材強度を有する。素子は、断熱性を有する導電性繊維状物質から成るn型紡績糸とp型紡績糸が、絶縁性基材に交互かつ並行して縫い込まれ、それぞれ絶縁性基材の表面と裏面を交互に貫通する際に互いに電氣的に接続されている。そして、絶縁性基材と紡績糸が互いに緩やかに結合し、 π 型熱電変換セルが電気回路として直列接続と並列接続の両方で網目状に縦横に接続され、断線に対する素子の耐性を高めている。本発明の機能性素子は、 π 型熱電変換セルが直列接続と並列接続の両方で網目状に縦横に接続されており、断線に極めて強い構造である。フレキシブル熱電デバイスにおいて、絶縁性基材と紡績糸が相互に緩やかに結合した網目構造であることによって、紡績糸の切断による出力低下を抑制する効果が得られる。

【0015】

上記構成の機能性素子によれば、導電性繊維状物質から成るn型紡績糸とp型紡績糸が、絶縁性基材の表面と裏面を交互に貫通するように縫い込まれることで、 π 型熱電変換素子のセル直列構造を形成し、絶縁性材料の厚さによって、温度差方向に対する素子の厚み制御ができるため、表と裏で十分な温度差をつけることができ、効率の低下がないフレキシブル熱電変換素子を提供することができる。

本発明の機能性素子における導電性繊維状物質の長手方向の熱伝導率が、 10 W/mK 未満に抑制されていることが好ましい。より好ましくは、導電性繊維状物質の長手方向の熱伝導率が、 1 W/mK 未満、更に好ましくは、 0.1 W/mK 未満に抑制されている。導電性繊維状物質の長手方向の熱伝導率を抑制することにより、本発明の機能性素子の断熱性を持たせる。本発明の機能性素子では、上述の通り、絶縁性材料の厚さによって、温度差方向に対する素子の厚み制御を行い、絶縁性材料の表と裏で十分な温度差をつける。絶縁性材料の表と裏の間には、導電性繊維状物質が貫通することになるので、導電性繊維状物質の径方向（横断方向）ではなく、長手方向の熱伝導率を抑制することにより、本発明の機能性素子の断熱性が向上する。

導電性繊維状物質が断熱性を有することにより、機能性素子のフレキシブル熱電デバイス全体が断熱性にでき、導電性繊維状物質の断熱性を高めることによって、全体の断熱性能を向上することができる。

本発明の機能性素子を用いるフレキシブル熱電デバイスが想定している使用温度（高温側）は、 35 （体温）～ 100 程度までの場合には、低温側の冷却として、自然空冷で対応可能である。

なお、導電性繊維状物質を横断する方向より長手方向のほうが際だって熱伝導率が高いと推察する。特に、カーボンナノチューブ（CNT）の場合はその比が数十倍～数百倍に達すると推察できる。

【0016】

本発明の機能性素子は、n型紡績糸とp型紡績糸が、それぞれ絶縁性基材の表面と裏面を交互に貫通する際に糸を交差させられ、少なくとも1回捻じられ接合されたことが好ましい。

【0017】

本発明の機能性素子は、n型紡績糸とp型紡績糸が、それぞれ絶縁性基材の表面と裏面を交互に貫通する際に糸を交差させられ、交点に導電性ペーストによる電氣的接続の補強

10

20

30

40

50

が設けられたことが好ましい。

【0018】

本発明の機能性素子は、n型紡績糸とp型紡績糸が、それぞれ絶縁性基材の表面と裏面を交互に貫通する際に糸を交差あるいは接触させられ、交点あるいは接点が接着されたことが好ましい。

【0019】

本発明の機能性素子は、n型紡績糸とp型紡績糸が、絶縁性基材の厚み方向に対して斜めに貫通し、絶縁性基材の表面と裏面にそれぞれ露出される部分を増減させたことが好ましい。

【0020】

本発明の機能性素子は、露出部での熱抵抗を小さくするために、n型紡績糸とp型紡績糸が帯状、又は、n型紡績糸とp型紡績糸の断面が多角形もしくは楕円形であることが好ましい。

紡績糸の断面を、例えば、長方形や長楕円形あるいは星形など比表面積が大きい形状にすることにより、露出部での熱抵抗を小さくできる。

【0021】

本発明の機能性素子において、絶縁性基材は、柔軟性と断熱性を有することが好ましく、具体的には、布又は紙、あるいは、発泡ポリマー、エラストマー、綿状凝集体及びゲル状凝集体から選択される素材を板状あるいはシート状に加工したものの何れかを好適に用いることができる。ここで、布とは、多数の繊維を薄く広い板状に加工したものであり、繊維物、編み物（メリヤス生地）、レース、フェルト、不織布、絹織物、毛織物が含まれる。

【0022】

本発明の機能性素子において、絶縁性基材は、縫製されたものであり、縫製される際に、n型紡績糸とp型紡績糸が、同時に縫製されたことが好ましく、より好ましくは、 π 型熱電変換セルの厚みと実質的同一の径を有する縦糸と横糸を用いて縫製されたことである。

【0023】

ここで、導電性繊維状物質から成る紡績糸は、カーボンナノチューブ（CNT）、カーボンナノファイバー（CNF）、グラフェン（Graphene）、グラフェンナノリボン（Graphene Nanoribbon）、フラーレンナノウィスカー（Fullerene Nano Whisker）及び無機半導体ウィスカー（Whisker）の群から選択される1種以上の導電性ナノファイバーと、ポリマー、デンドリマー、ポリペプチド、タンパク質の群から選択される1種以上を主成分とする絶縁性材料もしくは導電性材料との複合材料から成るものを用いることができる。

グラフェンナノリボンは、例えば、文献（H.Sakaguchi et al., "Width-Controlled Sub-Nanometer Graphene Nanoribbon Films Synthesized by Radical-Polymerized Chemical Vapor Deposition", Advanced Materials, Volume 26, Issue 24, pp.4134-4138, 2014）に作製方法や物性が開示されている。

フラーレンナノウィスカーは、例えば、文献（宮澤薫一，"フラーレンナノウィスカーの合成と性質"，表面科学 Vol. 28, No. 1, pp. 34-39, 2007）に作製方法や物性が開示されている。

【0024】

また、導電性繊維状物質から成る紡績糸は、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の径のカーボンナノチューブ（CNT）から成る繊維を複数撚り合せた撚糸（以下「CNT紡績糸」という）を好適に用いることができる。

CNT 1本の直径は、 $1 \sim 2 \text{ nm}$ であり、CNTを繊維にする場合に最も細いものとして 10 nm 程度まであり得るが、機械的強度の観点から、少なくとも $0.1 \mu\text{m}$ 以上の径のCNT紡績糸を用いる。また、多く撚り合せることにより $100 \mu\text{m}$ 以上の径のCNT紡績糸も実現可能であるが、絶縁性基材の表面と裏面に交互に縫い込む際の作業容易性が要求されるため、 $100 \mu\text{m}$ 以下の径のCNT紡績糸を用いる。

10

20

30

40

50

【0025】

CNTやその複合材料は、CNTの柔軟性や高いアスペクト比を生かすことによって、糸状に形成することができる。CNT紡績糸を用いることにより、複雑な形状に加工した基板を使用することなく3次元構造デバイスを作製することができ、温度差方向に対するデバイスの長さも自由に制御することが可能となる。さらに、CNTの配向が長手方向にそろうことによる導電率やゼーベック係数の向上も見込まれる。また、紡績糸の形状を活かすことにより、服に直接縫い付けるといったテクスタイルエレクトロニクスの素材として幅広い応用が期待できる。

なお、CNTから成る繊維は、CNTとCNTの接合部に籠状タンパク質が挿入されることが好ましい。CNTとCNTの接合部に籠状タンパク質が挿入されることにより、接合部の絶縁性のシェル部によって局所的なフォノン（格子振動）反射が生じ、熱電変換材料全体としての熱伝導率が低くなり、断熱性の基材と組み合わせることによって熱電変換効率をさらに向上させることができる。さらに、籠状タンパク質の内部に無機半導体粒子を内包させることで、接合部において電子あるいはホールを選択的にトンネル輸送することができ、導電率とゼーベック係数を向上させることができる。

10

【0026】

次に、本発明の機能性素子の製造方法について説明する。

本発明の機能性素子の製造方法は、上述した機能性素子の製造方法であって、下記のステップ1)、2)を繰り返すことにより、波縫いの方向と直交する方向に電流経路が形成され、該電流経路に沿って π 型構造直列接続が形成させる。

20

(ステップ1)

n型紡績糸とp型紡績糸の一方を第1紡績糸、他方を第2紡績糸とし、絶縁基材の表面と裏面の一方を第1面、他方を第2面として、第1紡績糸が絶縁性基材に直線状に波縫いされている状態で、波縫いされた第1紡績糸に並行に隣接して第2紡績糸を波縫いする際に、第1面で一工程前に縫った第1紡績糸の第1面に露出している部分を交差させ、少なくとも1回捻じった後に縫う。

(ステップ2)

次に、波縫いされた第2紡績糸に並行に隣接して第1紡績糸を波縫いする際に、第2面で一工程前に縫った第2紡績糸の第2面に露出している部分を交差させ、少なくとも1回捻じった後に縫う。

30

【0027】

n型紡績糸とp型紡績糸のそれぞれを、電気的および熱的に絶縁性を有する布状の基材に縫い込むだけで、単一の熱電変換セルだけにとどまらず、熱電変換セルを多数直列接続する構造を簡単に形成することができる。このような素子構造によって、十分な厚みを持ったフレキシブル熱電デバイスを作製することが容易となり、大気への放熱に制限されがちなフレキシブル熱電デバイスの応用（人体に貼り付ける、建造物に作り付ける等）において、素子の両面間に十分な温度差を得ることが容易で、高い変換効率を得られるようになる。

衣服や車のシートの表皮などに用いる場合に適した1mm程度の厚みの素子から、建築用断熱材料に用いるための10cm程度の厚みの素子までスケラブルに用いることができる熱電デバイスの作製方法であり、幅広い用途に用いることができる。

40

【発明の効果】

【0028】

本発明の機能性素子によれば、温度差を得るために十分な厚みがある断熱性のフレキシブル熱電デバイスを提供できるといった効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】厚み方向の温度差を利用する π 型熱電変換セルの直列構造の説明図

【図2】従来の π 型熱電変換セルの直列構造の接続トポロジーの説明図

【図3】 π 型熱電変換セルが直列接続と並列接続の両方で網目状に縦横に接合された本発

50

明の機能性素子の接続トポロジーの説明図

【図 4】本発明の機能性素子の模式図 1

【図 5】本発明の機能性素子の模式図 2

【図 6】本発明の機能性素子における π 型熱電変換セルの説明図

【図 7】実施例 1 の機能性素子の模式図

【図 8】CNT 紡績系の作製方法の説明図

【図 9】機能性素子の作製方法の説明図 1

【図 10】機能性素子の作製方法の説明図 2

【図 11】機能性素子の作製方法の説明図 3

【図 12】PEI を用いて CNT 紡績系のキャリアドーピングを行った場合の浸漬時間と導電率及びゼーベック係数の相関グラフ

10

【図 13】機能性素子の熱電特性グラフ

【図 14】機能性素子の作製方法のフロー図

【図 15】機能性素子の一部断線による影響についての説明図

【図 16】実施例 3 の機能性素子の模式図

【図 17】実施例 3 の機能性素子の熱電出力特性グラフ

【図 18】実施例 3 の機能性素子における断線箇所の説明図

【図 19】シミュレーションに用いた機能性素子の等価回路モデル

【図 20】切断確率の変化に伴う実施例 3 の機能性素子の出力の変化を示すグラフ

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0030】

以下、本発明の実施形態の一例を、図面を参照しながら詳細に説明していく。なお、本発明の範囲は、以下の実施例や図示例に限定されるものではなく、幾多の変更及び変形が可能である。

【実施例 1】

【0031】

厚み方向の温度差を利用する π 型熱電変換セルの直列構造について、図 1 を参照して説明する。なお、この図では、従来型の熱電変換素子において多くの場合に用いられている n 型半導体部と p 型半導体部を接続する金属配線を、単純化のために省略している。

π 型構造熱電変換セルは、p 型半導体部と n 型半導体部から構成され、各セルが直列接続されて熱電変換素子になる。 π 型熱電変換セルでは、熱電変換素子の表面と裏面に温度差が生じると、ゼーベック効果によって起電力が発生する。そのため、熱電変換素子は片面を加熱し（高温側）、他方の面を冷却（低温側）することにより、熱電変換素子に温度差が生じて発電する。

30

【0032】

図 2 (1) は、5 個の π 型熱電変換セル（ π 型熱電対 1 ~ 5）の直列構造の接続トポロジーを示している。直列構造の両端には、それぞれ電極 1, 2 が形成されている。 π 型熱電対 1 ~ 5 は、図 1 のように、それぞれ厚み方向の温度差を利用して発電する。 π 型熱電対 1 に生じた起電力によって、電極 1 の電位（ V_0 ）から π 型熱電対 1 の端部の電位は V_1 になる。同様に、 π 型熱電対 2 に生じた起電力によって、 π 型熱電対 2 の端部の電位は V_2 になる。同様に、 π 型熱電対 3 に生じた起電力によって、 π 型熱電対 3 の端部の電位は V_3 になる。そして、 π 型熱電対 4 に生じた起電力、 π 型熱電対 5 に生じた起電力によって、電極 2 の電位は V_5 になる。

40

また、図 2 (2) は、5 個の π 型熱電変換セルの直列構造を 1 ブロックとして、5 ブロックが並列に接続された接続トポロジーを示している。

【0033】

一方、図 3 は、本発明の機能性素子の接続トポロジーを示している。図 3 に示すように、本発明の機能性素子は、p 型と n 型が切り換わる部位で、同電位の段間が接続されるトポロジーを有している。図 3 において、点線部分だけをみると、経路中 n 型のみまたは p 型のみが接続されている。

50

【0034】

図3に示す接続トポロジーと等価な構造を図4および図5に示す。

図に示すように、電極1から電極2へ向かう電流経路に沿って π 型熱電変換セルが直列接続されている。また、 π 型熱電変換セルの半セル毎に並列接続されている。これにより、 π 型熱電変換セルが直列接続と並列接続の両方で網目状に縦横に接続されている。

図4において、点線部分の部分がそれぞれ1個の π 型熱電変換セルを形成している。

また、電流経路の取り方を変えると、図5において、点線部分の部分がそれぞれ1個の π 型熱電変換セルを示している。トポロジー的には図3と図4あるいは図5は等価である。

【0035】

本発明の機能性素子における π 型熱電変換セルについて、図6を参照して説明する。

図4あるいは図5で説明した接続から電氣的接続を現すための細線を取り去り、代わりにp型紡績系あるいはn型紡績系を想定して、それらを蛇行して接続させると図6となる。図6において、実線で示された部分が表面側、点線で示された部分が裏面側になるように3次元構造を形成すると、長方形で囲まれた部分がそれぞれ1個の π 型熱電変換セルとなっている。すなわち、トポロジー的には図3から図4に至るまで、すべて等価である。

図6に描かれた長方形および符号A～Cは、この素子においてセル直列接続と見なすことができる電流経路の例を示すためのものである。符号Aで示す領域は、p型紡績系とn型紡績系の一つの交点を直線的につなぐp型紡績系辺とn型紡績系辺の組を1つの π 型セルと見なす場合が描かれている。図の下から左上に2セル分進み、次に右上に1セル分進むように経路をたどると、3セルの直列接続と見なすことができる。また、符号Bで示す領域は、p型紡績系とn型紡績系の一つの交点を屈曲してつなぐp型紡績系辺とn型紡績系辺の組を一つの π 型セルと見なす場合が描かれている。図の下から系上をジグザグに進むように経路をたどると、3セルの直列接続と見なすことができる。符号Cで示す領域は π 型セルのとりかたとして符号Aのときと符号Bのときのもの混在する場合が描かれている。屈曲してつながれた π 型セルをつないで下から2セル進み、そこから右上に直線的につながれた π 型セルを1セル進むように経路をたどると、3セルの直列接続と見なすことができる。

このように、本発明の機能素子では、どの交点を見ても2つのp型紡績系辺と2つのn型紡績系辺の任意の組み合わせによる4種の π 型セルが定義でき、発電時の電位が単調に変化してゆく方向に経路をたどるとき、多数の任意の直列接続経路をとることができる。このトポロジー的特徴によって、断線に対して出力特性が低下しにくいという利点を得ることができるものである。

【0036】

図7は、本実施例の機能性素子の模式図を示している。本発明の機能性素子は、導電性ナノファイバーのp型紡績系1とn型紡績系2が、不織布などのシート状絶縁性基材3に縫い込まれたものであり、p型紡績系1とn型紡績系2はそれぞれ絶縁性基材3の表面と裏面を波縫いされ、表面と裏面に交互に貫通する際に互いに接合されるように縫い込まれている。図7では、4本のp型紡績系1と3本のn型紡績系2が、それぞれ絶縁性基材の表面と裏面を交互に貫通する際に糸を交差させられ、1回捻じられ係合し接合されている。p型紡績系1とn型紡績系2はそれぞれ縫い目が6本設けられている。これにより π 型熱電変換セルが直列接続と並列接続の両方で網目状に縦横に接続された構造が形成されている。図7に示す網目構造は、直列数3・5ユニット、並列数12ユニットの構造と呼ぶことができる。

ここで、本明細書における「網目構造素子の直列数」とは、対極の電位を結ぶ電圧降下の接続方向に π 型熱電変換セルのユニット数を数えるものであるとし、また、「網目構造素子の並列数」とは、等電位を結ぶ接続方向に熱電系の結節点を数え、結節点が最も少ない列の結節点数の2倍とする。但し、その両端などで熱電系のが次の段に接続されていないものがあれば、それを減ずると定義する。

【0037】

π 型熱電変換セルの直列構造の末端は、導電性ナノファイバーの紡績系よりも電気抵抗が低い銅線 4 が用いられ、電流収穫配線とされている。銅線 4 は、絶縁性基材 3 の表面と裏面を交互に貫通するように縫い込まれ、絶縁性基材 3 の表面及び裏面において、p 型紡績系と交差して係合している。この実施例では p 型紡績系の両端のみに銅線が接続されているが、縫い目ごとに接続されていても良い。

p 型紡績系 1、n 型紡績系 2 及び銅線 4 が係合される箇所には、交点の電氣的接続を補強するために銀ペースト 5 が塗布されている。なお、銀ペーストに限られず、カーボンペーストなど各種導電性ペーストであっても構わない。

以下では、導電性ナノファイバーの紡績系として、CNT 紡績系について説明する。

【0038】

< CNT 紡績系の作製方法 >

CNT は、HiPCO 法（鉄を触媒として、一酸化炭素を炭素源として成長させる手法）を用いて作られた NanoIntegris 社のものを使用した。超音波分散させ、3 重量%の SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) 水溶液に分散させた。図 8 を参照して、CNT 紡績系の作製方法について説明する。

まず、ディスペンサー 12 に入れた CNT 分散剤 11 を回転台 13 に乗せた容器 14 内の凝集液 15 に吐出することによって、流体力学的に延伸紡糸を行った。凝集液 15 は、5 重量%の PVA (Polyvinyl alcohol) 水溶液を用いた。回転速度は約 50 rpm、中心軸から 3 cm 程度離れたところで水流に対し並行になるように、ディスペンサー 12 のノズルの向きと位置を調整して、CNT 分散剤 11 の吐出を行って紡糸状 CNT 16 を作製した。その後、溶媒を純水に置換して、紡糸状 CNT 16 を一方の端から引き上げ、大気中で乾燥させることにより、CNT 紡績系を作製した。得られた CNT 紡績系の直径は 10 ~ 30 μm 程度であった。

【0039】

得られた CNT 紡績系について熱電測定を行った。測定結果を下記表 1 に示す。表 1 には、CNT 紡績系と同じ分散条件で作製した無配向の CNT 薄膜の測定結果を比較用として示している。なお、測定は全て大気中で行った。

【0040】

【表 1】

	α ($\mu\text{V}/\text{K}$)	σ (S/cm)	PF ($\mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$)
CNT 紡績系	39.5	29.6	4.6
CNT 薄膜	19.5	41.3	1.6

【0041】

上記表 1 の結果から、CNT 紡績系では、CNT 薄膜と比較し、導電率が減少したものの、ゼーベック係数が増加したことにより、パワーファクターは CNT 薄膜と比べて 2 . 9 倍に増加した。CNT 紡績系では、長手方向が電流方向により配向していると考えられるにも関わらず導電率は減少した結果となった。この要因として、PVA への正孔移動によるキャリア数の減少と、紡績系を形成する際に絶縁体である PVA が CNT 間に入り込んだことによるものと推察する。また、CNT 紡績系のゼーベック係数が大きく増加していることについては、同様に、PVA への正孔移動と共に、CNT 間に入り込んだ PVA が CNT 接合部でのゼーベック効果を増強している可能性がある。つまり、適切な凝集剤を選択することで、CNT のキャリアや界面を制御することが可能であり、適切な凝集剤を選択することで更なる熱電性能の向上が図れる可能性があることがわかる。また、後述のキャリアドーピングによってキャリア密度を最適化することでも、熱電性能は向上する。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

< C N T 紡績系に対するキャリアドーピングについて >

n 型ドーパントとして知られている P E I (Polyethyleneimine) を用いて、C N T 紡績系のキャリアドーピングを行った。n 型ドーピングは 1 重量 % の P E I 水溶液 (溶媒 : メタノール) に対して、C N T 紡績系を一定時間浸すことで行った。浸漬時間と、導電率及びゼーベック係数の関係を図 1 2 に示す。

C N T 紡績系を P E I に浸漬して十分な時間ドーピングを行うと、ゼーベック係数が n 型に変化しており、P E I がドナーとして機能していることがわかる。導電率の時間変化については、ドーピング当初は、ドナー分子によって電子が注入されると、C N T に本来存在するホールを打ち消し、真性に近づき導電率がいったん減少するが、ドーピングが更

10

に進行すると電子が多数キャリアとなって導電率が増加する。

ゼーベック係数 S は、下記数式 1 のように、電子とホールの各々の導電率の重みをもったゼーベック係数の和となる。

【 0 0 4 3 】

【 数 1 】

$$S = S_e \frac{\delta_e}{\delta_e + \delta_h} + S_h \frac{\delta_h}{\delta_e + \delta_h}$$

【 0 0 4 4 】

20

ここで、 S_e は電子のゼーベック係数、 S_h はホールのゼーベック係数、 δ_e は電子の導電率、 δ_h はホールの導電率である。ドーピングを行う前は、 $\delta_e \ll \delta_h$ であるため、 $S = S_h$ である。ドーピングによりホールの導電率が減少するため、電子のゼーベック効果を影響が無視できなくなり、全体のゼーベック係数が減少する。さらに、ドーピングが進むと、 $\delta_e \gg \delta_h$ となり、 $S = S_e$ となる。このことから、作製した C N T 紡績系は、従来の C N T 薄膜と同様にドーパントによるキャリア制御が可能であることがわかる。

【 実施例 2 】

【 0 0 4 5 】

次に、機能性素子の作製方法について、図 9 ~ 1 1 を参照して説明する。

図 9 では、1 本の p 型 C N T 紡績系が絶縁性基材 3 に波縫いされた状態を示している。図 9 に示すように、絶縁性基材 3 には、p 型 C N T 紡績系 1 a が絶縁性基材 3 の表面と裏面を交互に貫通するように、直線状に波縫いで縫い込まれている。

30

【 0 0 4 6 】

図 1 0 は、p 型 C N T 紡績系及び n 型 C N T 紡績系が並列に 1 本ずつ縫い込まれた状態を示している。p 型 C N T 紡績系 1 a が絶縁性基材 3 に縫い込まれた状態で、次に、n 型 C N T 紡績系 2 a を p 型 C N T 紡績系 1 a の横に並行に縫い込む。図 4 に示すように、n 型 C N T 紡績系 2 a を縫い込む際、p 型 C N T 紡績系 1 a を縫い込む場合と同様に、絶縁性基材 3 の表面と裏面を交互に貫通するように縫い込まれている。そして、p 型 C N T 紡績系 1 a と n 型 C N T 紡績系 2 a は、絶縁性基材 3 の表面上に表出した箇所同士を交差させて、1 回捻じらせて係合して接合させている。係合した交点には、ここでは図示しないが

40

銀ペーストが塗布されて、電気的接続が補強されている。

【 0 0 4 7 】

図 1 1 は、p 型 C N T 紡績系及び n 型 C N T 紡績系をそれぞれ 4 本ずつ縫い込んだ状態を示している。p 型 C N T 紡績系 1 b が絶縁性基材 3 に縫い込まれる際、図 1 1 に示すように、p 型 C N T 紡績系 1 a を縫い込む場合と同様に、絶縁性基材 3 の表面と裏面を交互に貫通するように縫い込まれている。そして、p 型 C N T 紡績系 1 b と n 型 C N T 紡績系 2 a は、絶縁性基材 3 の裏面上に表出した箇所同士を交差させて、1 回捻じらせて係合させている。係合した交点には、ここでは図示しないが銀ペーストが塗布されて、電気的接続が補強されている。

【 0 0 4 8 】

50

次に、n型CNT紡績系2bが縫い込まれる。n型CNT紡績系2bの縫い込み方法については、n型CNT紡績系2aの縫い込み方法と同様である。また、p型CNT紡績系1bとn型CNT紡績系2bの編み込み方法については、p型CNT紡績系1aとn型CNT紡績系2aの編み込み方法と同様である。

【0049】

次に、p型CNT紡績系1cが縫い込まれる。p型CNT紡績系1cの縫い込み方法については、p型CNT紡績系1bの縫い込み方法と同様である。また、n型CNT紡績系2bとp型CNT紡績系1cの編み込み方法については、n型CNT紡績系2aとp型CNT紡績系1bの編み込み方法と同様である。

【0050】

次に、n型CNT紡績系2cが縫い込まれる。n型CNT紡績系2cの縫い込み方法については、n型CNT紡績系(2a, 2b)の縫い込み方法と同様である。また、p型CNT紡績系1cとn型CNT紡績系2cの編み込み方法については、p型CNT紡績系1aとn型CNT紡績系2a、又は、p型CNT紡績系1bとn型CNT紡績系2bの編み込み方法と同様である。

【0051】

次に、p型CNT紡績系1dが縫い込まれる。p型CNT紡績系1dの縫い込み方法については、p型CNT紡績系(1b, 1c)の縫い込み方法と同様である。また、n型CNT紡績系2cとp型CNT紡績系1dの編み込み方法については、n型CNT紡績系2aとp型CNT紡績系1b、又は、n型CNT紡績系2bとp型CNT紡績系1cの編み込み方法と同様である。

【0052】

このように、p型CNT紡績系1を縫い込む際には隣接する1工程前のn型CNT紡績系2を裏面において編み込むようにして、また、n型CNT紡績系2を縫い込む際には隣接する1工程前のp型CNT紡績系1を裏面において編み込むようにして、絶縁性基材3に縫い込む。

【0053】

図14は、本発明の機能性素子の作製方法のフロー図を示している。図14に示すように、まず、p型紡績系が絶縁性基材に直線状に波縫いされる(ステップS01)。次に、波縫いされたp型紡績系に並行に隣接してn型紡績系を波縫いする際に、表面で一工程前に縫ったp型紡績系の表面に露出している部分を交差させ、1回捻じった後に縫う(ステップS02)。波縫いされたn型紡績系に並行に隣接してp型紡績系を波縫いする際に、裏面で一工程前に縫ったn型紡績系の裏面に露出している部分を交差させ、1回捻じった後に縫う(ステップS03)。ステップ2, 3を必要な回数だけ繰り返す(ステップS04)。

なお、図4に示すような電流収穫配線として銅などの良導体の細線を両端部に用いる場合、例えばステップS01において、p型紡績系を用いる代わりに良導体細線を用い、さらに繰り返しの最終のステップS03において、p型紡績系を用いる代わりに良導体細線を用いれば良い。

繰り返しによって形成された構造は、波縫いの方向とは直交する方向が電流経路となり、その電流経路に沿ってπ型構造直列接続が形成され、波縫い方向にはそのπ型構造が半セル毎に、すなわち等電位となる点同士が横に並列接続された構造となる。

【0054】

ここで、本発明の機能性素子の一部断線による影響について図15を参照して説明する。

図15(1)は、従来技術であるπ型構造直列構造を基本とする熱電変換素子において、面積増によって十分な発電電力量を得るために、直列接続ユニットを3組並置したものを示している。これら3組の直列接続ユニットは、素子外部において並列接続される。

この素子において、図の×印で示された箇所で電流経路に断線が生じた場合を考える。この1カ所の断線によって、灰色に塗られた直列接続ユニット1組が完全に発電動作を停

10

20

30

40

50

止する結果となる。

例えば、 π 型セルが10段直列接続されたユニットを10組並置し、外部で並列接続させた大面積素子を考える。この大面積素子において、どこか1カ所で紡績系が断線すると、合計の電気コンダクタンスが90%（すなわち、電気抵抗は約110%）になり、最大発電電力量も90%に低下する。すなわち、10%の発電電力低下が起こる。

【0055】

図15(2)は、本発明の機能性素子の網目構造の熱電変換素子を示している。

図15(2)に示す機能性素子において、図の×印でしめされた箇所で電流経路に断線が生じた場合を考える。この1カ所の断線によって、灰色に塗られた π 型構造半セルは発電動作を停止するが、電流経路のトポロジーが網目構造となっていることから、同一の π 型構造セルに属すると見なすことができる隣接した半セルを含めて全てのセルに電流経路が確保されていることから断線した縫い目部分以外の発電動作に影響は及ばない。

例えば、 π 型セル10×10ユニットの網目構造を持つ大面積素子を考える。総セル数は、前述の従来型直列接続による大面積素子と同じである。この大面積素子において、どこか1カ所で紡績系が断線すると、合計の電気コンダクタンスは約99%（すなわち、電気抵抗は約101%）、最大発電電力量は約99%になる。すなわち、発電電力低下は1%に抑制される。

【0056】

（本発明の機能性素子の熱電特性について）

図8に示した方法によってCNT複合材料を紡糸したp型紡績系、および、それに対して図12に示した方法によってドーピングを施したn型紡績系を用い、図11及び図14に示した方法によって、図7に示した網目構造を有する機能性素子を作製したものの熱電特性を評価した。

機能性素子の熱電出力特性グラフを図13に、解放端電圧を下記表2に示す。表2から、表面と裏面との間の温度差に比例して、解放端電圧が増加していることがわかる。また、図13に示すように、出力特性も負荷抵抗に応じて出力電力が電圧に対して放物線を描く理論どおりの特性となっている。

この機能性素子は十分な柔軟性を有しており、曲げ、捻り、および数%程度の引っ張りに対して、素子抵抗が変化しないことが確認された。また、断熱性基材と熱伝導率が低いCNT複合材料紡績系を用いているため、大気中において片面を手で触れるだけで温度差5～10に相当する出力が得られることが確認された。

【0057】

【表2】

温度差(°C)	出力電圧(mV)
0	0.00
5	0.84
10	1.64
15	2.50
20	3.31
25	4.11

【実施例3】

【0058】

本実施例では、実施例1、2と同様の構造であって、より高性能な機能性素子について

説明する。本実施例の機能性素子の構造は、図7に示す機能性素子の模式図と同様である。すなわち、本実施例の機能性素子は、図7に示すように、導電性ナノファイバーのp型紡績系1とn型紡績系2が、不織布などのシート状絶縁性基材3に縫い込まれたものであり、p型紡績系1とn型紡績系2はそれぞれ絶縁性基材3の表面と裏面を波縫いされ、表面と裏面に交互に貫通する際に互いに接合されるように縫い込まれている。

図7の模式図では、4本のp型紡績系1と3本のn型紡績系2が、それぞれ絶縁性基材の表面と裏面を交互に貫通する際に糸を交差させられ、1回捻じられ係合し接合され、p型紡績系1とn型紡績系2はそれぞれ縫い目が6本設けられ、これによりπ型熱電変換セルが直列接続と並列接続の両方で網目状に縦横に接続された構造（直列数3・5ユニット、並列数12ユニットの構造）が形成されているが、本実施例では、図16の模式図に示すように、3本のp型紡績系1と2本のn型紡績系2が、それぞれ絶縁性基材の表面と裏面を交互に貫通する際に糸を交差させられ、1回捻じられ係合し接合され、p型紡績系1とn型紡績系2はそれぞれ縫い目が7本設けられ、これによりπ型熱電変換セルが直列接続と並列接続の両方で網目状に縦横に接続された構造（直列数2・5ユニット、並列数14ユニット）が形成されている。

【0059】

また、実施例1, 2ではp型紡績系の両端のみ、すなわち、π型熱電変換セルの直列構造の末端のみに銅線4が接続されているが、本実施例の機能性素子では、縫い目ごとに銅線が接続される構造とした。すなわち、銅線4は、絶縁性基材3の表面と裏面を交互に貫通するように縫い込まれ、絶縁性基材3の表面及び裏面において、縫い目ごとにp型紡績系と交差して係合され、縫い目ごとにπ型熱電変換セルに接続されるようにした。すなわち、銅線、p型紡績系、n型紡績系、p型紡績系、n型紡績系、p型紡績系、銅線という順番で縫い込み、銅線とp型紡績系も縫い目ごとに交差させたものとなっている。

p型紡績系1、n型紡績系2及び銅線4が係合される箇所には、交点の電氣的接続を補強するために銀ペースト5が塗布された。

【0060】

< CNT紡績系の作製方法 >

CNT紡績系の作製方法は、実施例1と同様であるが、使用したCNTおよび凝集液が異なり、作製したCNT紡績系の径に違いがある。実施例1と同様に、図8を参照して説明する。

CNTは、eDIPS法（enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis method）を用いて作られたものを使用した。超音波分散させ、3重量%のSDS（Sodium Dodecyl Sulfate）水溶液に分散させ、さらにバインダーとして0.01重量%のポリエチレングリコールを添加した。図8に示すように、ディスペンサー12に入れたCNT分散剤11を回転台13に乗せた容器14内の凝集液15に吐出することによって、流体力学的に延伸紡糸を行った。凝集液15は、純メタノールを用いた。回転速度は約50rpm、中心軸から3cm程度離れたところで水流に対し並行になるように、ディスペンサー12のノズルの向きと位置を調整して、CNT分散剤11の吐出を行って紡糸状CNT16を作製した。その後、溶媒を純水に置換して、紡糸状CNT16を一方の端から引き上げ、大気中で乾燥させることにより、CNT紡績系を作製した。得られたCNT紡績系の直径は30~50μm程度であり、実施例1のCNT紡績系（直径10~30μm程度）より太い紡績系が作製できた。

【0061】

< CNT紡績系に対するキャリアドーピングについて >

イオン液体として知られる[BMI]PF₆を用いて、CNT紡績系のn型ドーピングを行った。ドーパント溶液として、[BMI]PF₆にDMSO（Dimethyl sulfoxide）を体積比10%となるように添加し、CNT紡績系を24時間浸漬することでドーピングを行った。ここで、DMSOは、[BMI]PF₆がCNT紡績系へ浸透するのを補助する役割がある。浸漬後のCNT紡績系に付着するイオン液体は、実験用コットン布で拭き取った。

上記の n 型ドーピングにより、本来、p 型特性（ゼーベック係数； $47.8 \mu\text{V/K}$ ）であった CNT 紡績糸が、n 型特性（ゼーベック係数； $-49.1 \mu\text{V/K}$ ）となることを確認した。

【0062】

上述のイオン液体による CNT 紡績糸に対するキャリアドーピングの効果の機序は現時点で断定できないものの、紡績糸に残されたイオン液体の成分分析の結果から（下記表 3 を参照）、以下のように推察する。

イオン液体を用いて、CNT 紡績糸に対するキャリアドーピングを施すと、少数ではあるが一定割合で存在する乖離フッ素イオンが CNT と電荷交換し、CNT に電子を供与して自身は中性となる。中性となったフッ素はフッ素ガスとして、またフッ素イオンを生みだす際に中性となったリンフッ化物分子もガスとして大気中に放出される。このような、大気への陰イオン成分（ PF_6^- ）の放出のため、CNT に付着したイオン液体のイオンバランスが崩れ、負電荷の一部を CNT が受け持つことで n 型化すると推察する。

下記表 3 は、イオン液体の [BMIM] PF_6 を用いてドーピングした CNT 紡績糸の SEM-EDX 元素分析結果を示している。

【0063】

【表 3】

Element	Atomic ratio		
	Ionic liquid	Doped thread	Ratio (thread/ionic liquid)
N	2	2	-
F	6	4.62	0.77
P	1	0.79	0.79

【0064】

（機能性素子の熱電特性について）

本実施例の機能性素子の熱電特性を評価した。本実施例の機能性素子の熱電出力特性グラフを、図 17 に示す。CNT 紡績糸の作製法ならびにドーピング法の改良により、図 13 と比較して直列数が少ないにもかかわらず同等の出力電圧が得られており（図 13 の場合は直列数が 3.5 ユニットであるのに対して、図 17 の場合は直列数が 2.5 ユニットである）、出力電力は増加していた。また、負荷抵抗に応じて出力電力が電圧に対して、放物線を描く理論どおりの特性となっていた。

本実施例の機能性素子は十分な柔軟性を有しており、曲げ、捻り、および数％程度の引っ張りに対して、素子抵抗が変化しないことが確認された。また、断熱性基材と熱伝導率が低い CNT 複合材料紡績糸を用いているため、大気中において片面を手で触れるだけで温度差 5 ～ 10 に相当する出力が得られることが確認された。

【0065】

本実施例の機能性素子の 1 カ所断線前後の熱電特性について説明する。図 18 に示すように、断線箇所 8 の 1 カ所のみ切断した後の熱電特性を評価した。下記表 4 は、本実施例の機能性素子における 1 カ所切断前後の最大発電電力量を示している。下記表 4 から、表面と裏面との間の温度差の二乗に比例して、最大発電電力量が増加していることがわかる。素子抵抗は、切断前は 239 Ω であり、切断後は 262 Ω であった。

【0066】

【表 4】

温度差 (°C)	切断	最大発電電力量 (nW)	発電電力量の相対値 (切断後／切断前)
5	前	0.51	1.060
	後	0.54	
10	前	1.85	1.070
	後	1.98	
15	前	5.47	0.898
	後	4.91	
20	前	9.54	0.997
	後	9.51	
25	前	16.20	0.944
	後	15.30	

10

20

【 0 0 6 7 】

最大発電電力量の断線による影響を評価するに当たって、本機能性素子が柔軟性と伸縮性に富むことから、付与された温度差とその素子内分布を厳密に一定にすることが困難であるという課題がある。それにより、測定値にばらつきや時間によるゆらぎが生じることから、表 4 の各温度における発電電力量相対値の平均を取ることによって、その影響を軽減することとした。表 4 の各温度における発電電力量相対値の平均は、0.994 であり、最大出力の低下は、1 カ所の断線によって 0.6 % 程度にとどまったと判断される。これは理論的に予測された 2.5 % よりやや良い成績であるが、上述の誤差要因を考えると妥当な値であると判断される。

また、測定された素子抵抗の変化から、素子コンダクタンスは 0.912 倍であり、1 カ所の断線による低下は 8.8 % 程度であったと判断される。これは理論的に予測された 4.8 % よりやや大きい、各セルの抵抗値にバラツキがあるための誤差であると推測される。

30

【 0 0 6 8 】

本実施例による機能性素子の網目状構造の切断耐性をより定量的に評価するため、等価な回路を用いたモンテカルロ回路シミュレーションを実施した。図 19 は、シミュレーションに用いた機能性素子の等価回路モデルを示している。図 19 の等価回路モデルは、p 型または n 型の熱電系における結節点から結節点までの等価回路を、符号 21 で示されるような電圧源で表したモデルである。図 19 の等価回路モデルにおいて、電圧源は、それぞれ、 V_p または V_n の熱起電力を与えることができ、図示しないが電圧源の内部に直列に抵抗 R が接続されている。今回のモンテカルロ回路シミュレーションでは、この熱起電力を $V_p = V_n = 0.001$ (V) として回路シミュレーションを実施した。モンテカルロ回路シミュレーションでは、電圧源 ($V_1 \sim V_{60}$) の各々の抵抗 R の値を、与えられた切断確率で無限大と見做せるほど大きく設定し、それ以外は 100Ω として、回路に生じる電圧と電流を計算した。

40

なお、図 19 において、電圧源 (V_{61}, V_{62}) は、素子の電流 - 電圧特性を得るために入れた電圧源であり、これらは内部抵抗は 0 (ゼロ) としている。また、符号 22 で示される三角マークは、基準電位 (0 V) を表している。

図 19 に示す等価回路モデルは、 π 型熱電変換セルの直列数 3 ユニット、並列数 10 ユニットの接続に相当する回路であり、各編み目の発電機能は、内部抵抗を持った電圧源で

50

表されている。電圧源の内部抵抗を乱数によって設定された確率で無限大とみなせるほどに大きくすることで、ある一定確率で編み目を構成する紡績糸が切断されることの影響を再現した。計算は、リニアテクノロジー社の L T s p i c e を用いた。

【 0 0 6 9 】

編み目を構成する C N T 紡績糸の切断確率を 0 から 5 0 % まで変化させ、それぞれ 1 0 0 回ずつ試行した結果の機能性素子の出力の変化を図 2 0 に示す。図 2 0 に示すグラフの縦軸は、切断がないときの出力で規格化した機能性素子の最大出力電力を表しており、エラーバーは 1 0 0 回の試行結果の最大と最小を表し、グラフ中の “ o . ” はその平均を表している。図 2 0 に示すグラフでは、機能性素子に期待される出力は、切断確率の上昇に伴って、ほぼ直線的に減少してゆくが、5 0 % の切断確率となっても、まだ機能性素子の出力は残存する可能性が高いことが示されている。

10

比較のために、同等の直列数と並列数であるが網目状の接続を有さない、従来型の単純な並列数 1 0 ユニットのの場合の素子の出力の計算結果を、切断確率 2 0 % について点線で示してある。切断確率 2 0 % において、従来型の単純な並列数 1 0 ユニットの場合は、既に出力が全く失われる可能性があるのに対して、本実施例の機能性素子の場合は、最低でも 3 0 % 程度の出力が残存していることが示された。この結果は、本実施例の機能性素子の構造が、実使用環境下での機能性素子の主力安定性と寿命の延長に大きく貢献することを示すものである。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 7 0 】

20

本発明の機能性素子は、スマートハウスやスマートビルディングのためのセンサマトリックスを形成するための分散電源や、エナジーハーベスティング素子として、住宅、オフィス、自動車における排出熱エネルギーの再利用を図る熱電変換素子、ステッカー型の生体情報計測器（体温、脈拍、心電モニターなど）の電源などに利用できる。

また、熱電変換素子は熱電対と同じ構造を有していることから、本発明の機能性素子は、汎用性の高い面状の高感度内外温度差センサ、自動車のシートやオフィスの椅子あるいはカーペットなどに組み込む人感センサなどにも利用できる。

また、発電に用いるゼーベック効果と冷却に用いるペルチェ効果は本質的に可逆の現象であることから、本発明の機能性素子は、自動車、電車、航空機などの座面や背もたれに用いる布状ペルチェ冷却素子、加熱・冷却機能を備えた衣服などにも利用できる。

30

【 符号の説明 】

【 0 0 7 1 】

1 , 1 a ~ 1 d p 型 C N T 紡績糸

2 , 2 a ~ 2 c n 型 C N T 紡績糸

3 絶縁性基材

4 銅線

5 銀ペースト

6 a , 6 b 断線箇所

7 a , 7 b 不良化範囲

8 断線箇所

40

1 0 C N T

1 1 C N T 分散剤

1 2 ディスペンサー

1 3 回転台

1 4 容器

1 5 凝集液

1 6 紡糸状 C N T

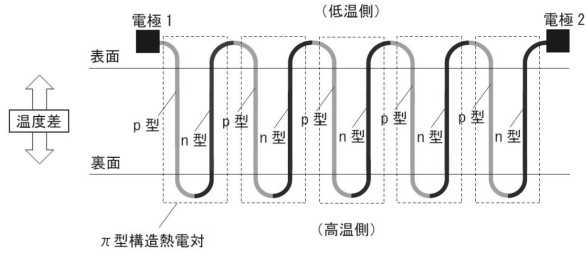
2 1 電圧源

2 2 基準電位

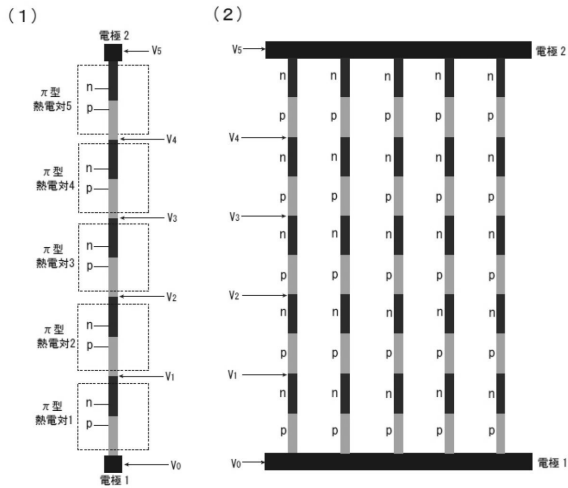
V 1 ~ V 6 2 電圧源

50

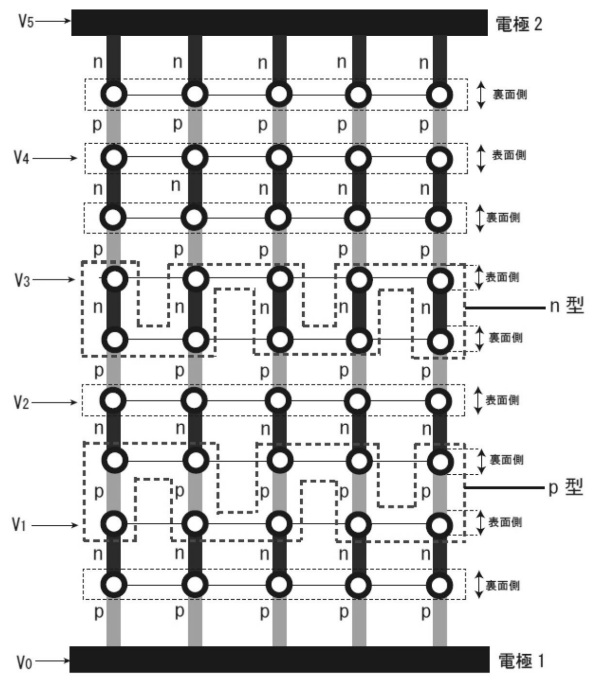
【図 1】



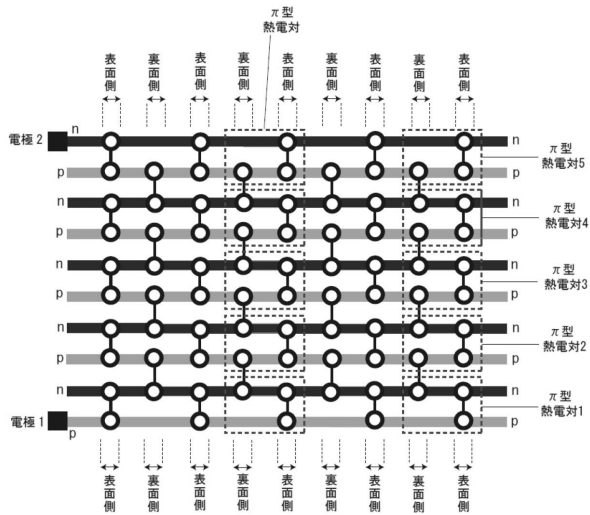
【図 2】



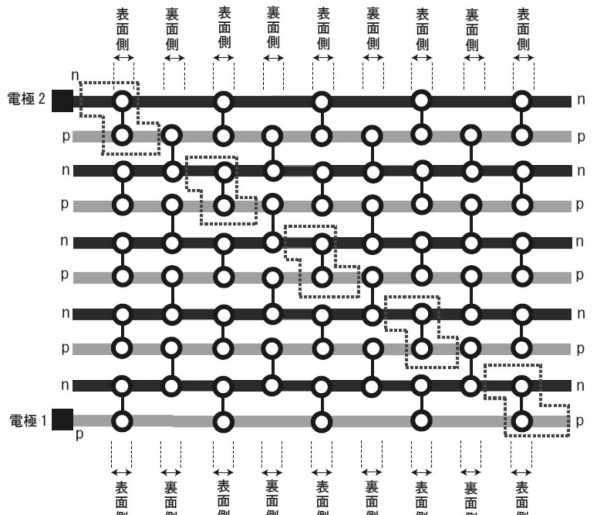
【図 3】



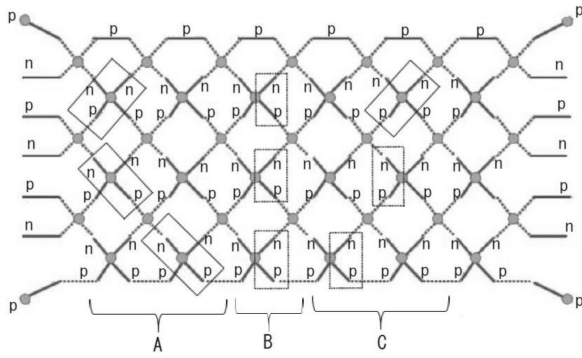
【図 4】



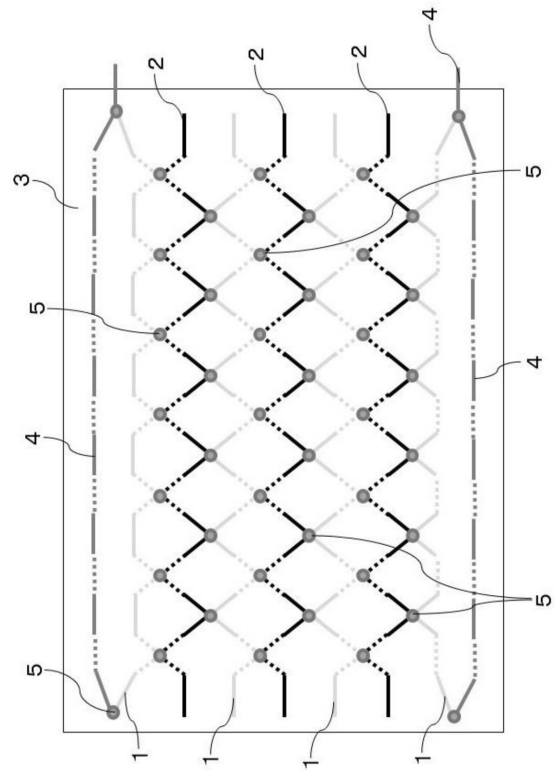
【図 5】



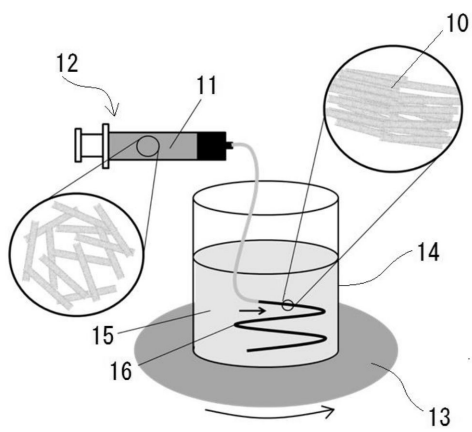
【図 6】



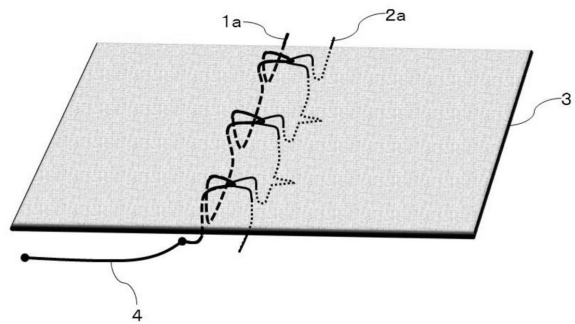
【図 7】



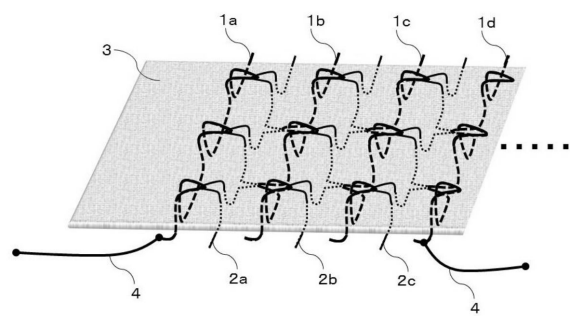
【図 8】



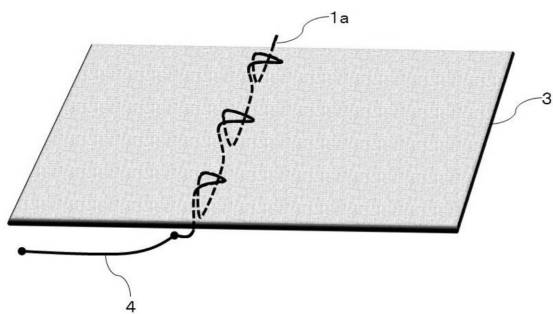
【図 10】



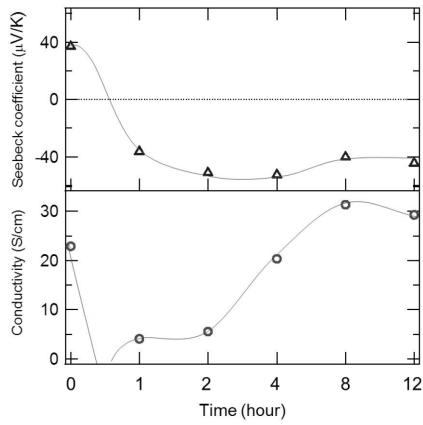
【図 11】



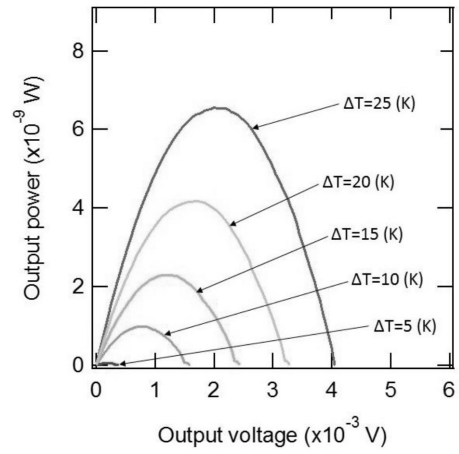
【図 9】



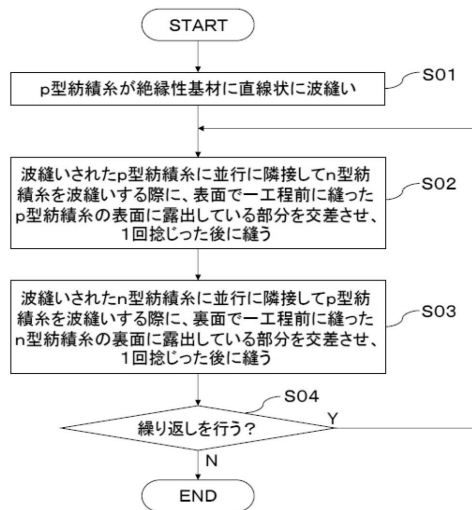
【図 1 2】



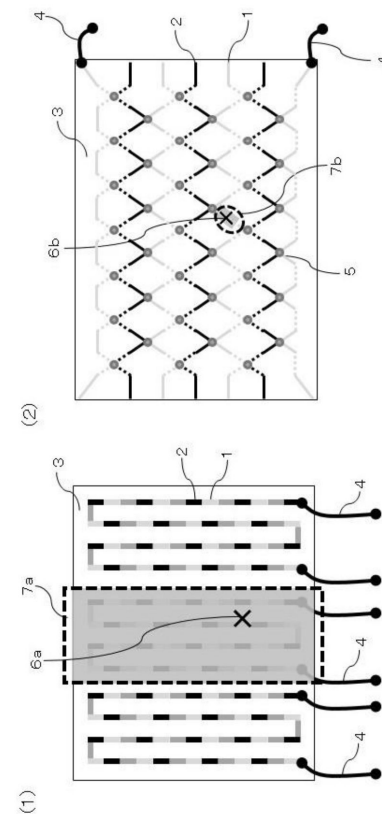
【図 1 3】



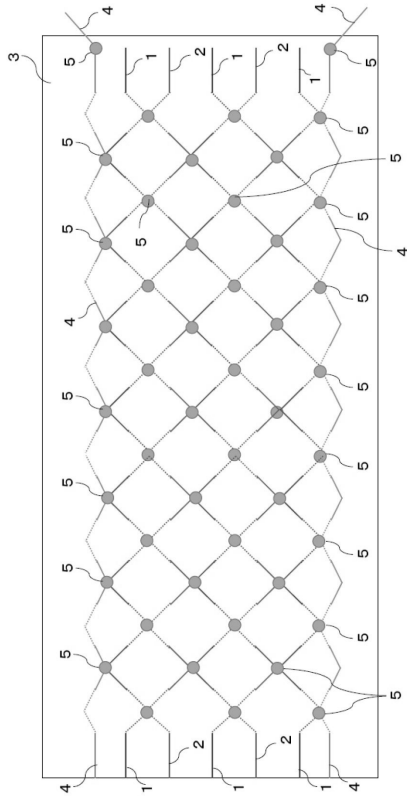
【図 1 4】



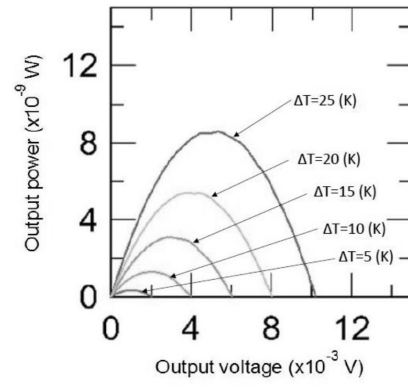
【図 1 5】



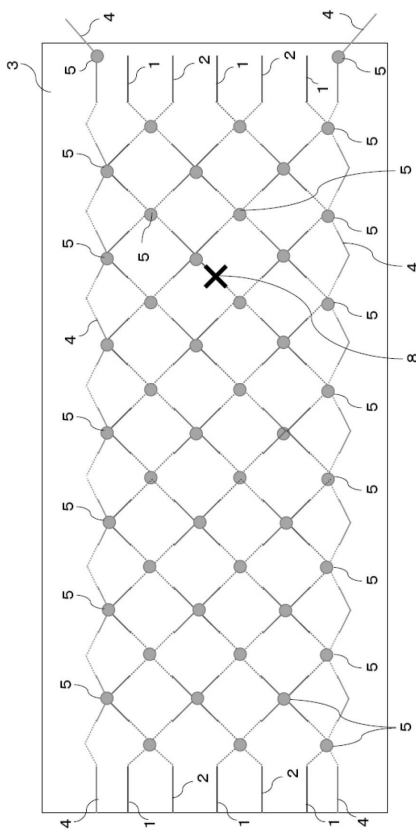
【図 16】



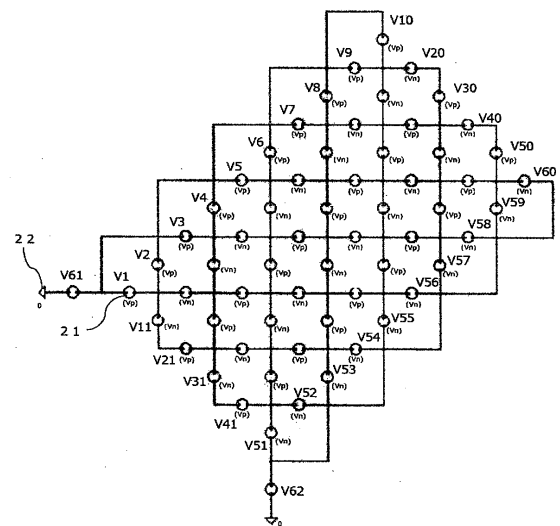
【図 17】



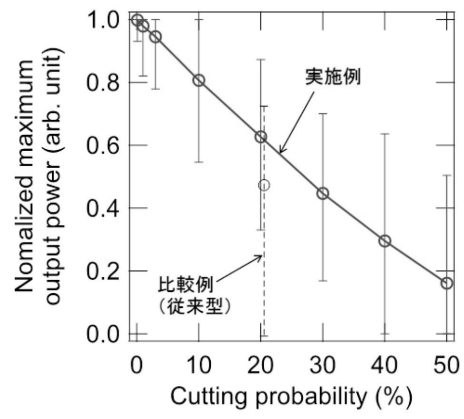
【図 18】



【図 19】



【図 20】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
D 0 2 G	3/04	(2006.01)	H 0 2 N	11/00	A
B 3 2 B	5/02	(2006.01)	D 0 2 G	3/04	
			B 3 2 B	5/02	C

審査官 安田 雅彦

- (56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 0 9 2 9 7 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 3 1 1 4 2 1 (U S , A 1)
 国際公開第 2 0 1 4 / 0 6 4 4 5 5 (W O , A 1)
 特表 2 0 1 0 - 5 3 7 4 1 0 (J P , A)
 独国特許出願公開第 1 9 8 3 3 1 8 0 (D E , A 1)
 特開 2 0 0 7 - 3 2 9 4 5 6 (J P , A)
 欧州特許出願公開第 0 2 4 9 8 3 1 0 (E P , A 2)
 国際公開第 2 0 1 3 / 0 4 1 0 9 4 (W O , A 2)
 米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 5 7 1 7 6 (U S , A 1)
 米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 2 5 9 3 0 (U S , A 1)
 米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 0 7 0 6 5 0 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 3 5 / 0 0 - 3 4
 H 0 1 L 5 1 / 0 0
 H 0 1 L 5 1 / 3 0
 H 0 2 N 1 1 / 0 0
 B 3 2 B 5 / 0 2 - 1 2
 D 0 2 G 3 / 0 2 - 2 0