

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6499450号
(P6499450)

(45) 発行日 平成31年4月10日(2019.4.10)

(24) 登録日 平成31年3月22日(2019.3.22)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 L 35/24 (2006.01)	HO 1 L 35/24	
HO 1 L 35/34 (2006.01)	HO 1 L 35/34	
HO 1 L 35/22 (2006.01)	HO 1 L 35/22	
HO 1 L 51/00 (2006.01)	HO 1 L 29/28	1 0 0 Z
HO 1 L 51/30 (2006.01)	HO 1 L 29/28	2 5 0 E
請求項の数 9 (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-1758 (P2015-1758)
 (22) 出願日 平成27年1月7日(2015.1.7)
 (65) 公開番号 特開2016-127210 (P2016-127210A)
 (43) 公開日 平成28年7月11日(2016.7.11)
 審査請求日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(73) 特許権者 000004628
 株式会社日本触媒
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 牧野 朋未
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒内
 (72) 発明者 小野 博信
 姫路市網干区興浜字西沖992番1号 株
 式会社日本触媒内
 審査官 田邊 顕人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化グラフェン複合組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化グラフェンを含む酸化グラフェン複合組成物であって、
 該酸化グラフェンは、XPS測定で得られるナロースキャンスペクトルにおける0.1s領域の全ピーク面積とC1s領域の全ピーク面積との比率が5:95~70:30であり、
 該組成物は、更にポリイミド及び/又はその前駆体を含む
 ことを特徴とする酸化グラフェン複合組成物。

【請求項2】

前記前駆体は、ポリアミド酸を含む
 ことを特徴とする請求項1に記載の酸化グラフェン複合組成物。

10

【請求項3】

前記酸化グラフェンは、グラフェン結晶の(0 0 2)面に由来するX線回折ピークからScherrerの式により算出される結晶子径が5nm以上、40nm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の酸化グラフェン複合組成物。

【請求項4】

前記ポリイミド及び/又はその前駆体は、フッ素原子を含有する
 ことを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の酸化グラフェン複合組成物。

【請求項5】

請求項1~4のいずれかに記載の酸化グラフェン複合組成物を用いてなる
 ことを特徴とする熱電変換材料。

20

【請求項6】

酸化グラフェン及び樹脂を含む熱電変換材料であって、
 該酸化グラフェンは、グラフェン結晶の(0 0 2)面に由来するX線回折ピークから
 Scherrerの式により算出される結晶子径が5nm以上、40nm以下であり、かつXPS測定で得られるナロースキンスペクトルにおけるO1s領域の全ピーク面積と
 C1s領域の全ピーク面積との比率が5:95~70:30であり、

該樹脂は、芳香族ポリマーを含む
 ことを特徴とする熱電変換材料。

【請求項7】

前記樹脂は、フッ素原子を含有する
 ことを特徴とする請求項6に記載の熱電変換材料。

10

【請求項8】

請求項5~7のいずれかに記載の熱電変換材料を用いてなる熱電変換層を含んで構成される
 ことを特徴とする熱電変換素子。

【請求項9】

請求項8に記載の熱電変換素子を含んで構成される
 ことを特徴とする熱電変換装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、炭素材料複合組成物に関する。より詳しくは、熱電変換用途に特に好適に用いられる炭素材料複合組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素材料複合組成物は、炭素材料を樹脂等に複合させて強度等の物性を向上したものであり、例えば、機械部品材料、電気・電子部品材料、自動車部品材料、土木建築材料、成形材料等として有用である。

【0003】

ところで、熱電変換素子(熱電変換モジュール)は、熱エネルギーと電力エネルギーとを相互に変換する素子である。近年、エコロジー運動や省エネルギー気運の高まりから、熱電変換素子を用いた地熱・温泉熱発電、太陽熱発電、工場や自動車等の廃熱発電等、エナジーハーベスト(環境発電)へのニーズが高まっている。

30

【0004】

従来の熱電変換材料であるビスマス・テルルは非常に脆いため、ビスマス・テルルを用いてなる熱電変換素子に力が加わると割れや欠けを生じやすく、十分な性能を発揮できなくなる。ここで、炭素材料を複合して強度等の物性を向上した炭素材料複合組成物を熱電変換材料に用いることが検討されている(例えば、特許文献1~3参照。)

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0005】

【特許文献1】特開2014-192190号公報

【特許文献2】特開2014-33170号公報

【特許文献3】国際公開第2012/121133号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来の炭素材料複合組成物は、熱電性能等の諸特性を更に向上するための工夫の余地があった。

【0007】

50

なお、熱電性能は、熱電変換素子中の熱電変換層における性能指数 Z (K^{-1}) と絶対温度 (K) との積である無次元性能指数 ZT を用いて評価される。該無次元性能指数 ZT は、下記式で表される。

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

式中、 S は、ゼーベック係数 ($V K^{-1}$) を表す。 σ は、電気伝導率 ($\Omega^{-1} m^{-1}$) を表す。 κ は、熱伝導率 ($W m^{-1} K^{-1}$) を表す。 T は、絶対温度 (K) を表す。

なお、 $S^2 \cdot \sigma / \kappa$ をパワーファクター (PF) とも言う。パワーファクター (PF) が大きいほど、無次元性能指数 ZT が大きくなり、熱電性能が優れる。

【0008】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、熱電性能等の諸特性に優れ、特に熱電変換材料用途に好適に用いることができる炭素材料複合組成物を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、熱電変換素子等に好適に用いることができる材料について種々検討し、強度等の基本的性能に優れる炭素材料複合組成物に着目した。そして、本発明者らは、炭素材料及び樹脂を含む炭素材料複合組成物であって、該炭素材料は、グラフェン骨格を有し、該組成物は、更にポリイミド及びノ又はその前駆体を含む炭素材料複合組成物に想到した。本発明者らは、この炭素材料複合組成物を用いて得られる熱電変換層のパワーファクターが非常に高く、熱電性能が優れるものであり、熱電変換素子に特に好適に使用できる

20

【0010】

本発明者らは更に、炭素材料及び樹脂を含む熱電変換材料であって、上記炭素材料は、グラフェン骨格を有し、グラフェン結晶の (002) 面に由来する X 線回折ピークから Scherrer の式により算出される結晶子径が 5 nm 以上、 40 nm 以下であり、上記樹脂は、芳香族ポリマーを含む熱電変換材料に想到した。本発明者らは、この熱電変換材料を用いて得られる熱電変換層のパワーファクターも非常に高く、熱電性能が優れるものであり、熱電変換素子に特に好適に使用できることを見出した。

以上のようにして本発明者らは上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達したものである。

30

【0011】

すなわち本発明は、炭素材料を含む炭素材料複合組成物であって、上記炭素材料は、グラフェン骨格を有し、上記組成物は、更にポリイミド及びノ又はその前駆体を含む炭素材料複合組成物である。

本発明はまた、本発明の炭素材料複合組成物を用いてなる熱電変換材料でもある。

本発明は更に、炭素材料及び樹脂を含む熱電変換材料であって、上記炭素材料は、グラフェン骨格を有し、グラフェン結晶の (002) 面に由来する X 線回折ピークから Scherrer の式により算出される結晶子径が 5 nm 以上、 40 nm 以下であり、上記樹脂は、芳香族ポリマーを含む熱電変換材料でもある。

本発明はそして、本発明の熱電変換材料を用いてなる熱電変換層を含んで構成される熱電変換素子でもある。

40

本発明はまた、本発明の熱電変換素子を含んで構成される熱電変換装置でもある。

以下に本発明を詳述する。

なお、以下において段落に分けて記載される個々の本発明の好ましい特徴を 2 つ以上組み合わせ合わせた形態も、本発明の好ましい形態である。

【0012】

< 本発明の炭素材料複合組成物 >

本発明の炭素材料複合組成物は、炭素材料を含む炭素材料複合組成物であって、上記炭素材料は、グラフェン骨格を有し、上記組成物は、更にポリイミド及びノ又はその前駆体を含むものである。これにより、本発明の炭素材料複合組成物を用いてなる熱電変換層のパ

50

ワーファクターを非常に高いものとする事ができる。この効果は、グラフェン骨格を有する炭素材料はアスペクト比が大きく、炭素材料間のネットワーク構造を形成しやすいこと、ポリイミド及びノ又はその前駆体中で当該ネットワーク構造を好適に形成できること等に由来するものと考えられる。

また本発明の炭素材料複合組成物を用いてなる熱電変換層等の成形体は、十分な強度・離型性（成膜後の基材からの離型性）を有するために自立膜とすることが可能となり、種々の用途に好適に使用できる。

【0013】

（グラフェン骨格を有する炭素材料）

上記グラフェン骨格を有する炭素材料（以下では、本発明に係る炭素材料とも言う。）は、 sp^2 結合で結合した炭素（C）を有し、該炭素が平面的に並んだものである限り特に制限されないが、酸素（O）と結合した炭素を有するものであることが好ましい。より好ましくは、グラフェンの炭素に酸素が結合した酸化グラフェンである。

なお、一般的にグラフェンとは、 sp^2 結合で結合した炭素原子が平面的に並んだ1層からなるシートをいい、グラフェンシートが多数積層されたものはグラファイトといわれるが、本発明におけるグラフェン骨格を有する炭素材料や、本発明における酸化グラフェンには、1層のみからなるシートのみではなく、数層～100層程度積層した構造を有するものも含まれる。後述するグラフェン結晶も同様である。

このような積層した構造を有する酸化グラフェンは、例えば、グラファイトを公知の酸化剤で処理して得ることができる。

本発明に係る炭素材料は、更に、カルボキシル基、水酸基、硫黄含有基等の官能基を有していてもよい。

【0014】

本発明に係る炭素材料は、XPS測定で得られるO1s領域（ナローキャンスペクトル）の全ピーク面積とC1s領域（ナローキャンスペクトル）の全ピーク面積との比率が5：95～70：30であることが好ましい。

上記比率は、5：95～50：50であることがより好ましく、10：90～30：70であることが更に好ましく、12：88～30：70であることが特に好ましい。

ここで、O1s領域の全ピーク面積とは、O1s領域に観測される全てのピークの面積の合計のことであり、ベースラインのノイズの幅の2倍以上の高さのピーク全ての面積の合計である。C1s領域の全ピーク面積も同様である。

【0015】

また、本発明に係る炭素材料は、XPS測定で得られるC1sスペクトル（ナローキャンスペクトル）におけるC-O結合由来のピークの面積と炭素原子間の結合由来のピークの面積との比率が5：95～70：30であることが好ましい。

上記比率は、5：95～50：50であることがより好ましく、10：90～30：70であることが更に好ましく、12：88～30：70であることが特に好ましい。

上記比率は、本発明に係る炭素材料を後述する実施例の条件でXPS測定することにより測定することができる。

XPS測定で得られるC1sスペクトルのC-O結合由来のピークは、285～287eV付近、炭素原子間の結合由来のピークは、284～285eV付近に観測される。

ピーク面積は、バックグラウンド補正をShirley法で行い、フィッティング関数としてGauss-Lorentz関数を用いたピークフィット（ピーク分離）により求めることができる。

なお、実施例では樹脂に複合する前の炭素材料に対してXPS測定を行っているが、炭素材料複合組成物から炭素材料を通常の手法で抽出・精製してXPS測定してもよい。

【0016】

本発明に係る炭素材料は、グラフェン結晶の（002）面に由来するX線回折ピークからScherrerの式により算出される結晶子径が5nm以上、40nm以下であることが好ましい。

10

20

30

40

50

上記結晶子径は、6 nm以上であることがより好ましく、8 nm以上であることが更に好ましく、10 nm以上であることが特に好ましい。また、該結晶子径は、35 nm以下であることがより好ましく、30 nm以下であることが更に好ましく、25 nm以下であることが特に好ましい。

上記結晶子径は、後述する実施例の方法を行うことにより測定することができる。

【0017】

本発明に係る炭素材料は、比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましく、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが一層好ましく、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが特に好ましい。このような比表面積の炭素材料を用いることによって、樹脂と複合化させた際に、高い分散性を維持することが可能となる。該比表面積は、上限は特に限定されないが、例えば $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることができる。

上記比表面積は、窒素吸着BET法で比表面積測定装置により測定することができる。

【0018】

本発明に係る炭素材料は、平均粒子径が $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるものが好ましい。また、該平均粒子径は、5 nm以上であることが好ましい。

上記平均粒子径は、粒度分布測定装置により測定することができる。

本発明に係る炭素材料の形状としては、微粉状、粉状、粒状、顆粒状、鱗片状、多面体状、ロッド状、曲面含有状等が挙げられる。なお、平均粒子径が上述のような範囲の粒子は、例えば、粒子をボールミル等により粉砕し、得られた粗粒子を分散剤に分散させて所望の粒子径にした後に乾固する方法や、該粗粒子をふるい等にかけて粒子径を選別する方法のほか、粒子を製造する段階で調製条件を最適化し、所望の粒径の(ナノ)粒子を得る方法等により製造することが可能である。

【0019】

本発明の炭素材料複合組成物は、組成物の固形分100質量%中、本発明に係る炭素材料を2質量%以上含有することが好ましく、10質量%以上含有することがより好ましく、25質量%以上含有することが更に好ましく、40質量%以上含有することが特に好ましい。また、本発明の炭素材料複合組成物を用いてなる成形体を十分な強度・離型性を有するものとし、自立膜を構成し易くする観点からは、該炭素材料の含有量は、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることが更に好ましく、60質量%以下であることが特に好ましい。

本発明に係る炭素材料は単独で用いてもよいし、2種類以上混合して用いてもよい。

【0020】

また本発明の炭素材料複合組成物は、本発明に係る炭素材料を含む限り、円筒形状のカーボンナノチューブ等の本発明に係る炭素材料以外の炭素材料を1種以上含んでもよい。

【0021】

(樹脂及びその原料成分)

本発明の炭素材料複合組成物は、ポリイミド及び/又はその前駆体を含むものである。該前駆体とは、ポリイミドの前駆体樹脂及び/又は該前駆体樹脂の原料成分を言う。

以下では、先ず、ポリイミドの前駆体について説明し、次いで、該前駆体を用いて得られるポリイミドについて説明する。

【0022】

〔ポリイミドの前駆体〕

上記ポリイミドの前駆体は、該前駆体を原料として用いてポリイミドを得ることができるものであれば特に限定されない。該前駆体としては、ポリアミド酸、ポリアミド酸を得るための酸二無水物とジアミンとの混合物が挙げられるが、前駆体がポリアミド酸を含むことが本発明における好ましい形態の1つである。言い換えれば、上記前駆体がポリアミド酸含有組成物であることが好ましい。

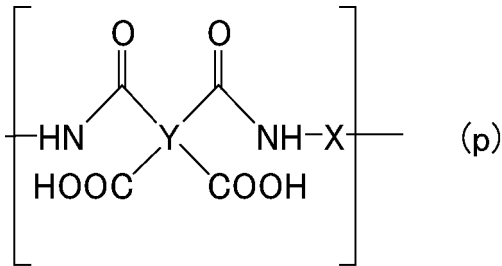
【0023】

上記ポリアミド酸は、下記一般式 (p) で表される構成単位を有するものであることが好ましい。なお、下記一般式 (p) 中の X は、2 価の有機基を表し、直鎖、分岐鎖、又は、環を有していてもよい。該 2 価の有機基は、更にヘテロ原子 (好ましくは、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等) を含有する官能基を有していてもよい。該 2 価の有機基としては、環状アルキル、鎖状アルキル、環状アルケン、鎖状アルケン、グリコール等に由来する 2 価の脂肪族有機基；ベンゼン、ビフェニル、ビフェニルエーテル、ビスフェニルベンゼン、ビスフェノキシベンゼン等に由来する 2 価の芳香族有機基；該 2 価の脂肪族有機基及び該 2 価の芳香族有機基がそれぞれ 1 つ以上結合した 2 価の有機基が挙げられる。また、Y は、4 価の有機基を表し、直鎖、分岐鎖、又は、芳香環等の環を有していてもよく、芳香環を有することが好ましい。該 4 価の有機基は、更にヘテロ原子 (好ましくは、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等) を含有する官能基を有していてもよい。

10

【0024】

【化1】



20

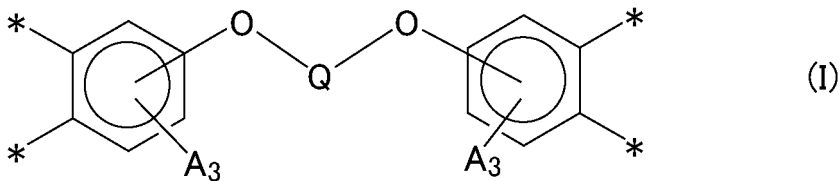
【0025】

上記ポリアミド酸は、エーテル結合を有することが好ましい。これにより、得られるポリイミドが柔軟性に優れたものとなる。

【0026】

中でも、ポリアミド酸が上記一般式 (p) で表される構成単位を有し、上記 X 及び Y の少なくとも 1 つがエーテル結合を有することが好ましく、上記 Y がエーテル結合を有することがより好ましく、エーテル結合を 2 個以上有することが更に好ましく、下記一般式 (I) :

【化2】



30

【0027】

(式中、A は、同一又は異なって、水素原子又はフッ素原子を表す。Q は、2 価の有機基を表す。* 部分が、それぞれ、上記一般式 (p) 中の炭素原子と結合する。) で表される 4 価の有機基であることが特に好ましい。上記ポリアミド酸がこのような構造を有することによって、耐熱性、強度、離型性、有機溶剤への溶解性等に更に優れたポリイミドを得ることが可能になる。なお、A₃ との表記は、A で表される原子がベンゼン環に 3 つ結合していることを表す。後述する一般式 (III-1) ~ (III-5)、(IV-1) ~ (IV-8)、(i)、(iii-1) ~ (iii-5) における複数の原子がベンゼン環に結合することを示す記号も同様に、当該複数の原子がベンゼン環に結合していることを表す。

40

【0028】

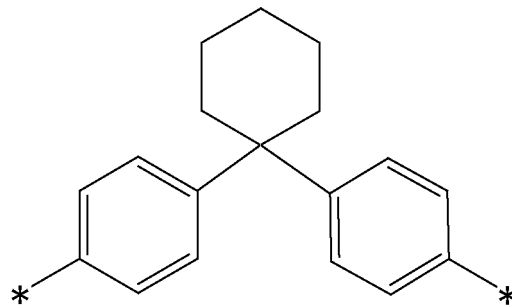
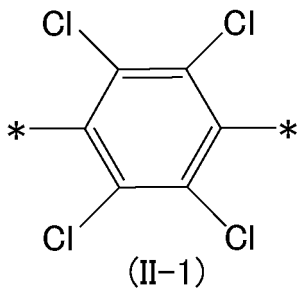
上記 Q で表される 2 価の有機基は、直鎖、分岐鎖、又は、環を有していてもよい。該 2 価の有機基は、更にヘテロ原子 (好ましくは、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等) を含有する置換基を有していてもよい。該 2 価の有機基としては、例えば、環状アルキル、鎖状ア

50

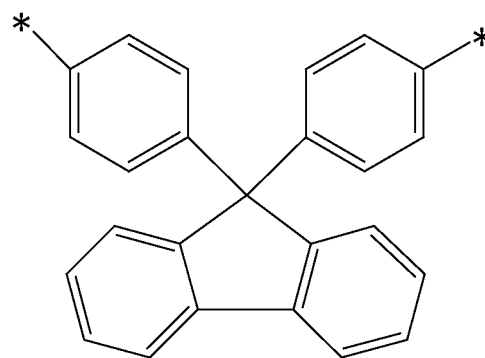
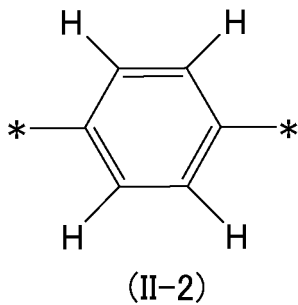
ルキル、環状アルケン、鎖状アルケン、グリコール等に由来する2価の脂肪族有機基；ベンゼン、ビフェニル、ビフェニルエーテル、ビスフェニルベンゼン、ビスフェノキシベンゼン等に由来する2価の芳香族有機基；脂肪族有機基及び芳香族有機基がそれぞれ1つ以上結合してなる有機基等が挙げられる。該2価の有機基としては、これらの中でも、芳香族有機基をもつものが好ましく、下記化学式(II-1)~(II-7)：

【0029】

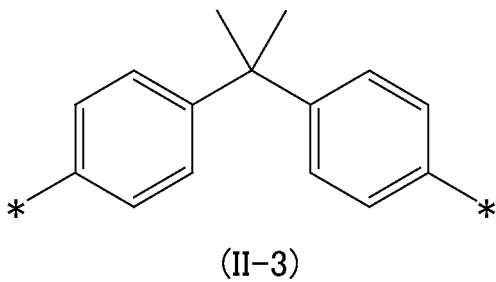
【化3】



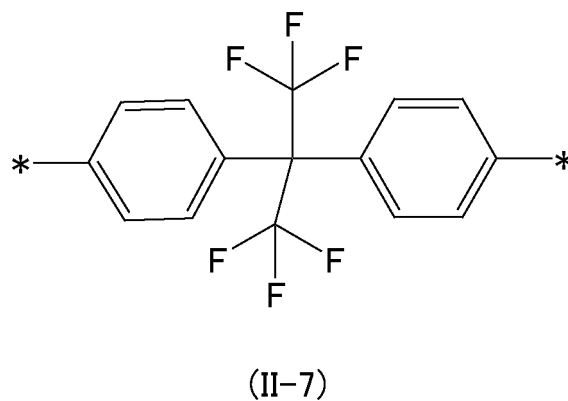
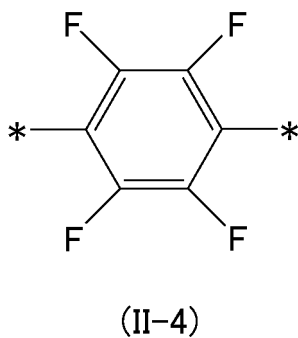
10



20



30



40

【0030】

(式中、*部分が、それぞれ、上記一般式(I)中のエーテル結合の酸素原子と結合する。)で表される2価の有機基がより好ましい。

【0031】

上記Qで表される2価の有機基としてはまた、少なくとも1つのハロゲン原子又はハロゲ

50

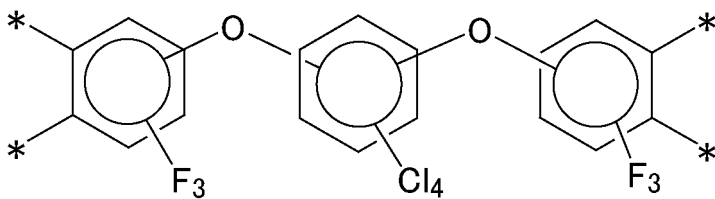
ン化アルキル基を有するものが好適である。これにより、耐熱性や、誘電特性、電気特性等の各種物性に優れたポリイミドが得られやすくなる。上記Qで表される2価の有機基は、中でも、少なくとも1つのフッ素原子又はフッ化アルキル基を有するベンゼン環をもつ基であることが好ましく、ベンゼン環上のすべての水素原子がフッ素原子又はフッ化アルキル基で置換されたベンゼン環を有する基であることがより好ましい。該フッ化アルキル基の炭素数は1~20であることが好ましく、1~10であることがより好ましく、1~5であることが更に好ましく、1であることが特に好ましい。該フッ化アルキル基としては、例えば、三フッ化メチル基が特に好ましい。

【0032】

上記一般式(I)で表される4価の有機基として具体的には、例えば、下記式(III-1)~(III-9)で表される有機基等が好適なものとして挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

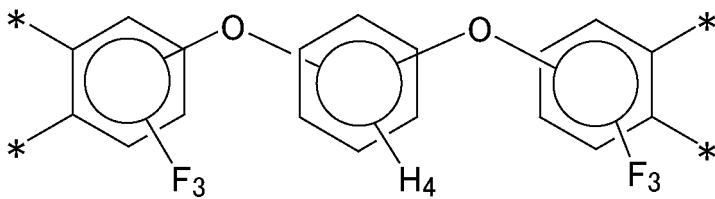
【0033】

【化4】



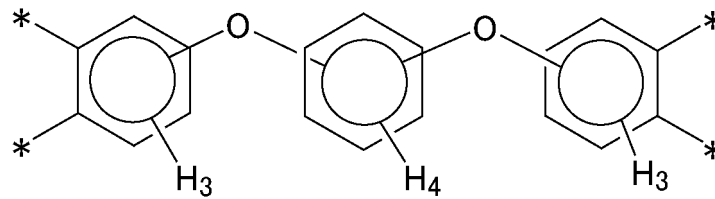
(III-1)

10



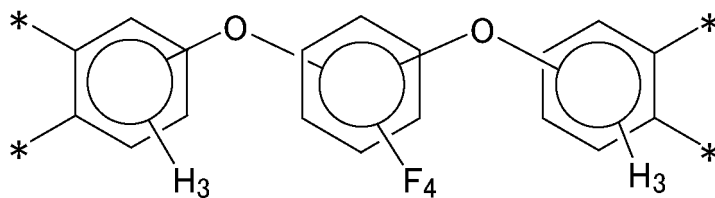
(III-2)

20



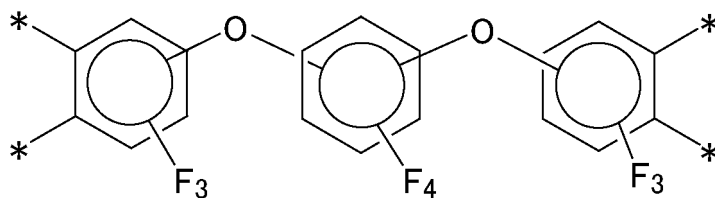
(III-3)

30



(III-4)

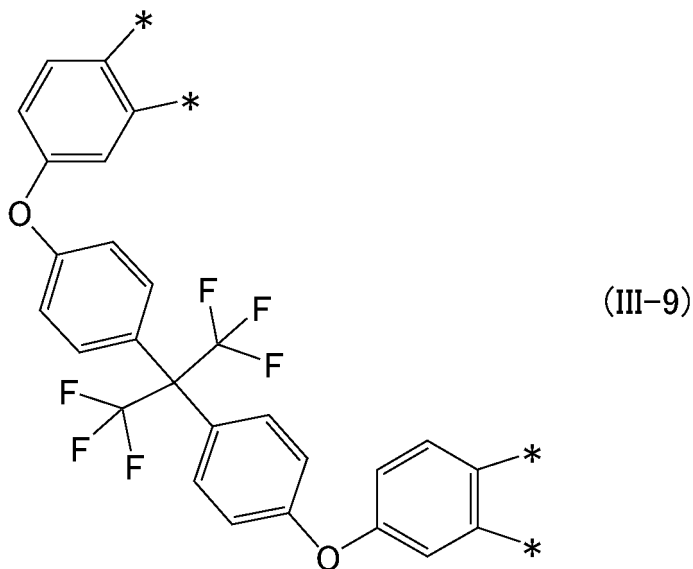
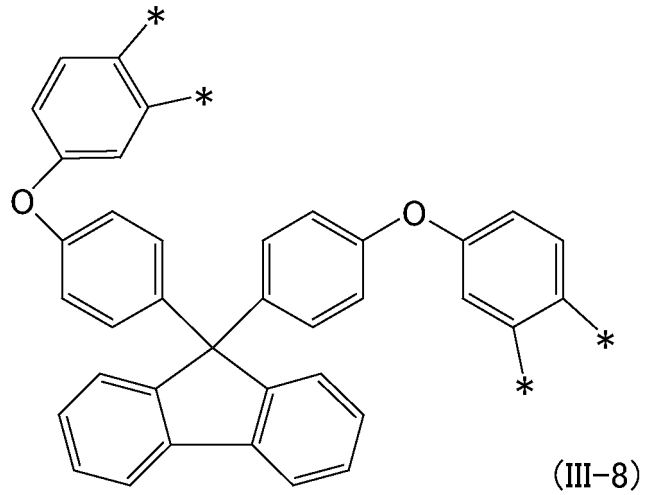
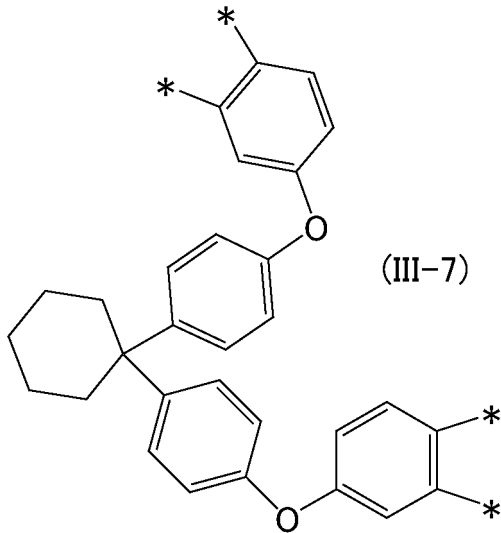
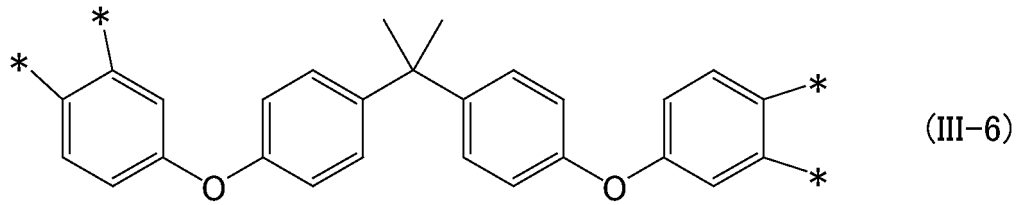
40



(III-5)

【0034】

【化5】



【0035】

また上記一般式(p)において、Xで表される2価の有機基としては、上述したQで表される2価の有機基と同様に、2価の脂肪族有機基、2価の芳香族有機基、脂肪族有機基及び芳香族有機基がそれぞれ1つ以上結合してなる有機基等が挙げられ、これらの中でも、芳香族有機基をもつものが好ましく、具体的には、下記一般式(IV-1)~(IV-8)：

【0036】

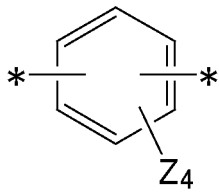
10

20

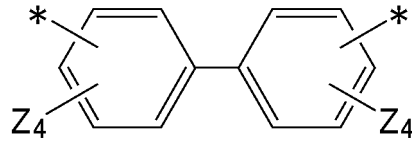
30

40

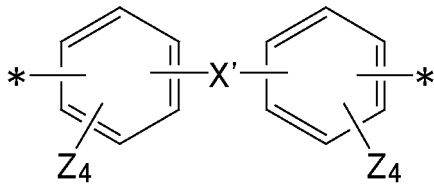
【化6】



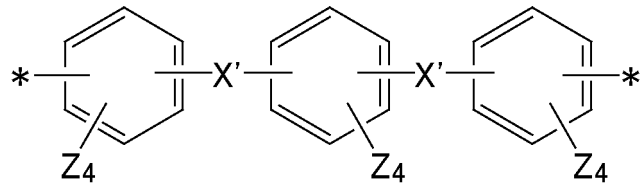
(IV-1)



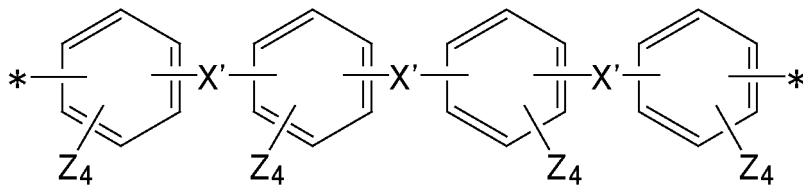
(IV-2)



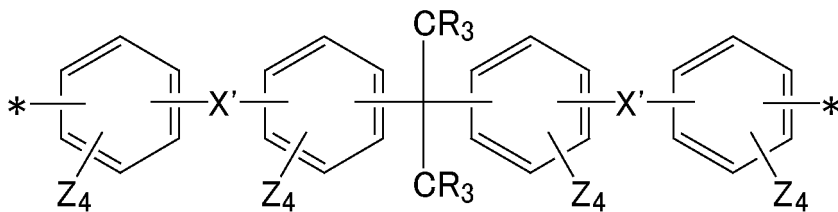
(IV-3)



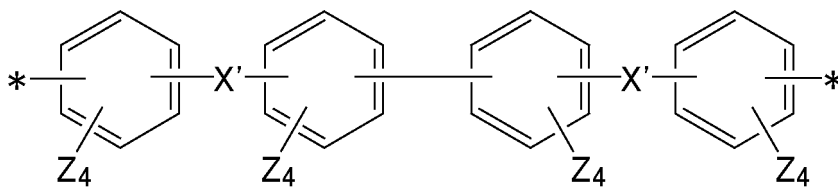
(IV-4)



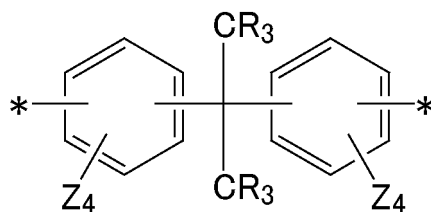
(IV-5)



(IV-6)



(IV-7)



(IV-8)

【0037】

(式中、Zは、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アリアル基、又は、ハロゲン

10

20

30

40

50

原子（好ましくは、フッ素原子）を表す。該アルキル基又はアリール基は、ハロゲン原子等の置換基（好ましくは、フッ素原子）で置換されていてもよい。なお、Zは、各有機基中・各ベンゼン環中で、同一でもよく、異なってもよい。Rは、同一又は異なって、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子）又は水素原子を表す。Xは、同一又は異なって、酸素原子、窒素原子、炭素原子、 $-S-$ 、又は、 $-S(=O)-$ を表す。）で表される基がより好ましい。*部分が、上記一般式（p）中のN原子と結合する。）で表される2価の有機基がより好ましい。

【0038】

上記一般式（IV-1）～（IV-8）で表される有機基は、少なくとも1つのハロゲン原子を有することが好ましい。例えば、各有機基が有するZで表される基の少なくとも1つがハロゲン原子を有することが好ましい。これにより、耐熱性、誘電特性、電気特性等の各種物性に優れたポリイミドが得られやすくなる。中でも、各有機基が有する各ベンゼン環が、それぞれ、少なくとも1つのハロゲン原子を有することがより好ましい。特に好ましくは、各有機基が有するZの全てがハロゲン原子又はハロゲン化アルキル基であることである。上述したハロゲン原子は、フッ素原子であることが好ましい。上記ハロゲン化アルキル基は、フッ化アルキル基であることが好ましい。また、該ハロゲン化アルキル基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～10であることがより好ましく、1～5であることが更に好ましく、1であることが一層好ましい。該ハロゲン化アルキル基は、例えば、三フッ化メチル基であることが特に好ましい。

【0039】

上記ポリアミド酸含有組成物は、ポリアミド酸を1種含むものであってもよく、2種以上含むものであってもよい。該ポリアミド酸は、後述する酸二無水物とジアミンとの混合物を通常的手法により反応させて得ることができる。なお、上記ポリアミド酸含有組成物は、更に、ポリアミド酸の原料である酸二無水物、ジアミンや、その他の成分を含んでいてもよい。

また上記ポリイミドの前駆体は、ポリアミド酸の原料である酸二無水物とジアミンとの混合物であってもよい。

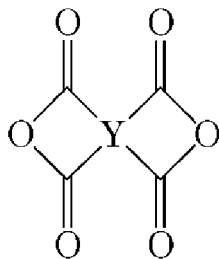
【0040】

[酸二無水物]

上記酸二無水物としては、下記一般式（1）で表される化合物が好ましい。なお、式中のYは、上記一般式（p）中のYと同様である。

【0041】

【化7】



(1)

【0042】

上記酸二無水物としては、例えば、下記の化合物等が好適である。

3,3',4,4'-ピフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2,3',3,4'-ピフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボンジフェニルエーテル酸二無水物等の、1分子内に1個のエーテル結合を有する酸二無水物；

【0043】

1,4'-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラクロロベンゼン酸二無水物、1,4'-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)ベンゼン酸二無水物、1,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン酸二無水物、1,4

10

20

30

40

50

-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)テトラフルオロベンゼン酸二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン酸二無水物〔10FEDAN〕、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)オクタフルオロピフェニル酸二無水物、2,2-ビス〔4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパン二無水物、1,1-ビス〔4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕シクロヘキサン二無水物、9,9-ビス〔4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕フルオレン二無水物、2,2-ビス〔4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン二無水物、4,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物等の、1分子内にエーテル結合を2個以上有する化合物；

【0044】

ピロメリット酸二無水物、3,3,4,4-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3,4,4-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3,3,4,4-テトラカルボキシジフェニルメタン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,6-ジクロルナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,7-ジクロルナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-テトラクロルナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-フランテトラカルボン酸二無水物、2,3,4,5-チオフェンテトラカルボン酸二無水物、3,3,4,4-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、3,3,4,4-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、ジフルオロピロメリット酸二無水物、ジクロロピロメリット酸二無水物、トリフルオロメチルピロメリット酸二無水物、1,4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、ジ(ヘプタフルオロプロピル)ピロメリット酸二無水物、ペンタフルオロエチルピロメリット酸二無水物、5,5-ビス(トリフルオロメチル)-3,3,4,4-テトラカルボキシビフェニル酸二無水物、1,2,5,5-テトラキス(トリフルオロメチル)-3,3,4,4-テトラカルボキシビフェニル酸二無水物、5,5-ビス(トリフルオロメチル)-3,3,4,4-テトラカルボキシベンゾフェノン酸二無水物、3,4,9,10-テトラカルボキシペリレン酸二無水物、3,3,4,4-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3,3,4,4-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)テトラメチルジシロキサン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸無水物；

【0045】

ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,5,6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ビスシクロ〔2,2,2〕-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族又は脂環式テトラカルボン酸二無水物；1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト〔1,2-c〕フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト〔1,2-c〕フラン-1,3-ジオン等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物等の、分子内にエーテル結合を有さない化合物。

10

20

30

40

50

なお、本明細書中、酸二無水物が有する酸無水物基 ($O = C - O - C = O$) 中の $C - O - C$ 結合はエーテル結合とはみなさない。

上記酸二無水物は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

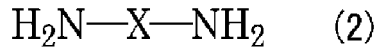
【0046】

[ジアミン]

上記ジアミンとしては、下記一般式(2)；

【0047】

【化8】



10

【0048】

で表される化合物が好ましい。なお、式中のXは、上記一般式(p)中のXと同様である。

【0049】

上記ジアミンの中でも、例えば、2,3,5,6-テトラフルオロ-1,4-ジアミノベンゼン、1,3-ジアミノ-2,4,5,6-テトラフルオロベンゼン(4FMPD)、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ピフェニル(TFMB)、ビス(4-アミノフェニル)エーテル(ODA)、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(HFBAPP)、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ピフェニル(BAPB)、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-Q)、ビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル(8FODA)、1,4-ジアミノ-2-トリデカフルオロヘキシルベンゼン(13FPD)、ビス(オクタフルオロ-4'-アミノピフェニル-4-イル)エーテル(16FPD)等が好適である。

20

上記ジアミンは、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

【0050】

上記酸二無水物とジアミンとの配合比としては、酸二無水物の総量1モルに対し、ジアミンの総量が0.6~1.4モルであることが好ましい。これにより、耐熱性等により優れたポリアミド酸及び/又はポリイミドを得ることが可能になる。該ジアミンの総量は、より好ましくは0.75~1.25モルである。

30

【0051】

[ポリアミド酸の調製例(酸二無水物とジアミンとの反応)]

上記酸二無水物とジアミンとの反応工程は、有機溶媒中で行われることが好ましい。

上記有機溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルイソブチルケトン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ニトロベンゼン、ニトロメタン、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、メタノール等の極性溶媒；トルエンやキシレン等の非極性溶媒等が挙げられ、中でも、極性溶媒が好ましい。該有機溶媒は、単独で使用してもよいし、2種以上の混合物として使用してもよい。

【0052】

上記有機溶媒の量は、有機溶媒と、ポリアミド酸の原料(酸二無水物及びジアミン)との合計量100質量%に対し、40~99質量%であることが好ましく、50~97質量%であることがより好ましい。

40

【0053】

上記反応工程は、例えば空気中、又は、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中(好ましくは、不活性ガス雰囲気中)で行うことができる。また、重合反応温度を-20~80とすることが好ましく、0~50とすることがより好ましい。このような温度で重合反応を行うことで、ポリアミド酸又は該ポリアミド酸を用いて得られるポリイミドの重量平均分子量を後述する好ましい範囲にすることができる。

また、重合反応時間は、1時間~10日とすることが好ましく、より好ましくは1日~7

50

日である。

【0054】

上記ポリアミド酸含有組成物においては、組成物中の水分が多いと、ポリアミド酸の解重合が起こり、ポリアミド酸の分子量が低下するおそれがある。また、それに起因して、上記ポリアミド酸含有組成物を用いて膜を調製する場合に、膜の強度が充分とはならず、膜として取り出すことができなくなるおそれもある。したがって、上記前駆体においては、水分量が1000ppm以下であることが好ましい。また、該水分量は、30ppm以上であることが好ましい。水分量が少なすぎると、ポリアミド酸の分子量が大きくなりすぎ、得られるポリイミドが増粘により取扱い困難となるおそれがある。

【0055】

後述するポリイミドを得るためにポリアミド酸含有組成物を熱処理に供する場合、ポリアミド酸含有組成物の固形分濃度が3～80質量%であることが好ましい。この範囲外であると、当該組成物をフィルムやシート状に展開して熱処理を行う際に、当該組成物を均一に展開できず、厚みにバラツキが生じるおそれがある。該固形分濃度が4～70質量%であることがより好ましく、5～60質量%であることが更に好ましい。

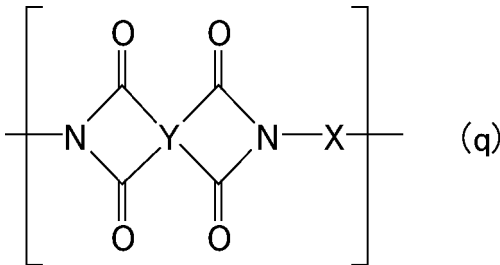
【0056】

〔ポリイミド〕

上記ポリイミドは、下記一般式(q)で表される構成単位を有するものである。なお、下記一般式(q)中のX、Yは、それぞれ、上記一般式(p)中のX、Yと同様である。本明細書中、下記一般式(q)で表される構成単位を有する樹脂は、上記一般式(p)で表される構成単位を有していてもポリイミドと言う。

【0057】

【化9】



【0058】

上記ポリイミド及び/又はその前駆体は、ハロゲン原子(好ましくは、フッ素原子)を有するハロゲン化ポリイミド及び/又はその前駆体であることが好ましい。

上記ハロゲン化ポリイミド及び/又はその前駆体は、該ハロゲン化ポリイミド及びその前駆体の合計100質量%中、ハロゲン原子(特に好ましくは、フッ素原子)を1質量%以上含むことが好ましく、5質量%以上含むことがより好ましく、10質量%以上含むことが更に好ましい。また、該ハロゲン化ポリイミド及び/又はその前駆体は、該ハロゲン化ポリイミド及びその前駆体の合計100質量%中、ハロゲン原子(特に好ましくは、フッ素原子)を60質量%以下含むことが好ましく、50質量%以下含むことがより好ましく、40質量%以上含むことが更に好ましい。このような範囲とすることにより、本発明の効果をより十分に発揮できる。

上記ハロゲン化ポリイミド及びその前駆体の合計量とは、ポリイミド及びその前駆体のいずれか一方のみを用いる場合は、当該一方の量を意味する。

上記ポリイミドのその他の好ましい構成は、上述したポリアミド酸の好ましい構成と同様である。

【0059】

上記ポリイミドは、通常、酸二無水物とジアミンとを用いて得られるポリアミド酸を更にイミド化して得られるものである。該イミド化は、例えば、ポリアミド酸含有組成物を熱処理する工程を含む方法により行うことが好ましい。ここで、該熱処理工程を含む方法は

10

20

30

40

50

、更にその他の工程を含むものであってもよい。

【0060】

上記熱処理は、空気中で行ってもよいが、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

上記熱処理温度は、200以上であることが好ましく、250以上であることがより好ましく、280以上であることが更に好ましい。該熱処理温度は、400以下であることが好ましく、380以下であることがより好ましく、330以下であることが更に好ましい。

また、該熱処理温度に加熱する熱処理時間は0.5～5時間であることが好ましく、1～2時間であることがより好ましい。

上記熱処理は、連続的に行ってもよいし、断続的に行ってもよい。熱処理を断続的に行う場合は、熱処理温度に加熱する時間の合計を上記熱処理時間とする。

【0061】

上記熱処理は、有機溶媒中に行ってもよいし、有機溶媒の不存在下で行ってもよい。この際、上記ポリアミド酸含有組成物としては、ポリアミド酸を得るための反応で得られた溶液の形態をそのまま使用してもよいし、ポリアミド酸含有組成物を固体として分離した後、有機溶媒に再溶解して加熱処理してもよい。なお、ポリアミド酸含有組成物の固形分濃度の好ましい範囲は、上述した通りである。有機溶媒としては、ポリアミド酸を得るための反応で用いられる極性溶媒や非極性溶媒の1種又は2種以上を使用することができる。

【0062】

以下では、上述した樹脂（ポリアミド酸等の前駆体樹脂、又は、ポリイミド）の好ましい物性等について説明する。

【0063】

上記樹脂がポリイミドを含む場合、上記樹脂は、イミド化率が20%以上であることが好ましい。該イミド化率の上限は特に限定されず、100%であってもよい。

上記イミド化率は、FT-IR（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製 Nicolet Nexus 670）によるフィルム状ポリイミド分析で、ポリイミドのC-N伸縮振動に由来する 1370 cm^{-1} 付近の吸光度（ $A(1370\text{ cm}^{-1})$ ）とベンゼン環骨格振動に由来する 1500 cm^{-1} 付近の吸光度（ $A(1500\text{ cm}^{-1})$ ）との吸光度比（ $A(1370\text{ cm}^{-1})/A(1500\text{ cm}^{-1})$ ）を用いて、以下の式に基づいて算出した。

$$\text{イミド化率}(\%) = \left[\frac{A(1370\text{ cm}^{-1})}{A(1500\text{ cm}^{-1})} \right] \div \left[\frac{A(1370\text{ cm}^{-1})}{A(1500\text{ cm}^{-1})} \right]_{\text{熱処理後のフィルム状ポリイミド}} \times 100$$

なお、上記 $\left[\frac{A(1370\text{ cm}^{-1})}{A(1500\text{ cm}^{-1})} \right]$ は、フィルム状ポリイミドフィルムを、完全イミド化（イミド化率：100%）する温度及び時間の条件で処理したフィルム状ポリイミドにおける測定値である。

【0064】

上記ポリイミドは、重量平均分子量が5万～200万であることが好ましく、6万～150万であることがより好ましく、7万～120万であることが更に好ましい。また、上記ポリアミド酸は、重量平均分子量が、ポリアミド酸をイミド化（好ましくは、イミド化率が100%となるようにイミド化）した場合に得られるポリイミドが上記重量平均分子量範囲となるような重量平均分子量であることが好ましい。

上記重量平均分子量は、後述する実施例の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）により、標準ポリスチレンの検量線を用いて測定することができる。

【0065】

上記樹脂の重量平均分子量を上記好ましい範囲にする方法は、特に制限されず、酸二無水物の一部を開環させる水等の添加剤をポリアミド酸重合時に添加する方法、上述した重合時の温度を制御する方法を用いることができる。これらの中でも、該添加剤（より好ましくは、水）を添加する方法が工業的に安価で行える点から好ましい。

10

20

30

40

50

【0066】

本発明の炭素材料複合組成物は、本発明の炭素材料複合組成物を用いてなる成形体において、熱電性能を向上するとともに、十分な強度、離型性をもつものとして自立膜を構成し易くする観点からは、組成物の固形分100質量%中、上記ポリイミド及びその前駆体を10質量%以上含有することが好ましく、20質量%以上含有することがより好ましく、30質量%以上含有することが更に好ましく、40質量%以上含有することが特に好ましい。また、該ポリイミド及びその前駆体の含有量は、98質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、75質量%以下であることが更に好ましく、60質量%以下であることが特に好ましい。

上記ポリイミド及びその前駆体の含有量とは、ポリイミド及びその前駆体のいずれか一方のみを用いる場合は当該一方の含有量を意味する。また、上記ポリイミド及びその前駆体樹脂、酸二無水物、ジアミンは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上混合して用いてもよい。

10

【0067】

また本発明の炭素材料複合組成物は、上記ポリイミド及び/又はその前駆体を含む限り、上記ポリイミド及びその前駆体樹脂以外の樹脂や、前駆体の原料成分以外の成分を1種以上含んでいてもよい。

【0068】

<他の成分>

本発明の炭素材料複合組成物は、所望の用途に応じて本発明に係る炭素材料及び上記ポリイミド及び/又はその前駆体以外の成分(他の成分)を含有することができる。他の成分としては、例えば、上述した本発明に係る炭素材料以外の炭素材料、上述した上記ポリイミド及びその前駆体樹脂以外の樹脂のほか、前駆体樹脂の原料成分以外の成分である、分散剤、無機充填材、離型剤、カップリング剤、難燃剤等の各種添加剤が挙げられる。

20

なお、本発明の炭素材料複合組成物が上記他の成分を含有する場合、本発明の炭素材料複合組成物を用いてなる材料(例えば、熱電変換材料)は、重合体であるポリイミド以外のポリマー成分等を含むことがある。本発明において、本発明の炭素材料複合組成物から得られる材料は、このような本発明の炭素材料複合組成物由来の他の成分も含むものであってもよい。

【0069】

本発明の炭素材料複合組成物は、組成物の固形分100質量%中、上記その他の成分を10質量%以下含むものであることが好ましく、5質量%以下含むものであることがより好ましく、3質量%以下含むものであることが更に好ましく、1質量%以下含むものであることが特に好ましい。

30

【0070】

本発明の炭素材料複合組成物は、上述した本発明に係る炭素材料、上記ポリイミド及び/又はその前駆体、及び、必要に応じてその他の成分を混合して得ることができる。上記混合は、公知の方法で適宜行うことが可能であるが、例えば、超音波処理を行ったり、公知の分散機を用いたりして炭素材料を均一に分散させることが好ましい。

【0071】

本発明の炭素材料複合組成物の調製方法としては、例えば、(I)炭素材料の存在下で、ポリアミド酸の原料である酸二無水物とジアミンとを重合反応させる方法や、(II)ポリアミド酸の原料である酸二無水物とジアミンとを重合反応させてポリアミド酸を得た後、このポリアミド酸と、炭素材料とを混合する方法、(III)ポリアミド酸の原料である酸二無水物とジアミンとを重合反応させてポリアミド酸を得、該ポリアミド酸を熱処理等によりイミド化してポリイミドとした後、このポリイミドと、炭素材料とを混合する方法、(IV)炭素材料、酸二無水物、及び、ジアミンを単に混合する方法等が挙げられる。なお、酸二無水物とジアミンとの重合反応は、上述した通りに行えばよい。また、上記(I)又は(II)の方法を行う場合は、上記(I)又は(II)の方法の後に、ポリアミド酸を熱処理等によりイミド化してポリイミドとしてもよいし、イミド化せずに前駆体

40

50

樹脂のままとしてもよい。なお、上記(IV)の方法の後にポリアミド酸の原料である酸二無水物とジアミンとを重合反応させると、上記(I)の方法となる。

【0072】

なお、上記(I)又は(II)の方法で得られた、炭素材料を含むポリアミド酸含有組成物を熱処理してポリイミドを製造すると、炭素材料がポリイミド中でより均一に分散されることになり、上記炭素材料及び樹脂を含むことによる本発明の効果がより顕著に発揮される。

【0073】

上記調製方法において、本発明に係る炭素材料は、必要に応じ、有機溶媒にこれらを分散させた分散液として用いてもよい。例えば、本発明に係る炭素材料を有機溶媒に分散させた分散液として、上記(I)における重合反応工程や、上記(II)におけるポリアミド酸との混合工程、上記(III)におけるポリイミドとの混合工程、上記(IV)におけるポリアミド酸の原料との混合工程に用いることが好適である。有機溶媒としては、炭素材料を分散若しくは溶解できる溶媒であれば特に限定されず、例えば、上述した重合反応工程で使用可能な有機溶媒を好適に用いることができる。

【0074】

本発明に係る炭素材料を重合反応工程のために有機溶媒に分散させる際や、炭素材料をポリアミド酸やポリイミドと直接混合させる際には、分散剤を用いることが好ましい。分散剤としては特に限定されず、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤のいずれも使用できる。また、分散性能の点からは、例えば、ポリカルボン酸系分散剤、ポリアミン系分散剤、ポリアミド系分散剤、分子内に複数の多環式芳香族炭化水素基を含有する分散剤等の高分子分散剤を使用することが好ましい。該分散剤は、1種又は2種以上を使用することができる。

【0075】

上記分散剤を使用する場合、分散剤の使用量は、分散対象物である樹脂100質量部に対して、0.1~20質量部であることが好ましく、0.5~10質量部であることがより好ましい。

【0076】

本発明の炭素材料複合組成物は、成形体としたときの強度、離型性等に優れるものであるため、機械部品材料、電気・電子部品材料、自動車部品材料、土木建築材料、成形材料等に好適に使用できる。また、このような本発明の炭素材料複合組成物は、熱電性能に優れた膜を形成できるため、熱電変換材料に特に好適に使用できる。

【0077】

本発明はまた、本発明の炭素材料複合組成物を用いてなる熱電変換材料でもある。本発明の熱電変換材料の好ましい形態は、上述した本発明の炭素材料複合組成物の好ましい形態と同様である。

本発明の熱電変換材料を用いて熱電性能に優れた熱電変換素子を得ることができる。

【0078】

本発明の熱電変換材料が本発明の炭素材料複合組成物を用いてなるとは、少なくとも本発明に係る炭素材料、及び、上記ポリイミド及び/又はその前駆体を用いて得られるものであればよい。

【0079】

本発明は更に、炭素材料及び樹脂を含む熱電変換材料であって、上記炭素材料は、グラフェン骨格を有し、グラフェン結晶の(0 0 2)面に由来するX線回折ピークからScherrerの式により算出される結晶子径が5nm以上、40nm以下であり、上記樹脂は、芳香族ポリマーを含む熱電変換材料でもある。これによっても、得られる熱電変換素子のパワーファクターを高めることができ、また、十分な強度・離型性を有するものとして自立膜を構成することが可能となる。この効果は、上記炭素材料の六角形格子構造と上記芳香族ポリマーの芳香環との間で好適に相互作用が生じるためであると推察される。

【0080】

10

20

30

40

50

本発明の熱電変換材料における上記結晶子径を有する炭素材料としては、上述した酸化グラフェンが好ましいものとして挙げられる。該結晶子径を有する炭素材料のその他の好ましい構成（例えば、より好ましい結晶子径の範囲等）は、本発明の炭素材料複合組成物において上述した本発明に係る炭素材料の好ましい構成と同様である。

【0081】

本発明の熱電変換材料は、熱電変換材料の固形分100質量%中、上記結晶子径を有する炭素材料を2質量%以上含有することが好ましく、10質量%以上含有することがより好ましく、25質量%以上含有することが更に好ましく、40質量%以上含有することが特に好ましい。また、本発明の熱電変換材料を用いて得られる膜（熱電変換層）を十分な強度・離型性を有するものとし、自立膜を構成し易くする観点からは、該結晶子径を有する炭素材料の含有量は、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることが更に好ましく、60質量%以下であることが特に好ましい。

10

上記結晶子径を有する炭素材料は単独で用いてもよいし、2種類以上混合して用いてもよい。

なお、本発明の熱電変換材料は、上記結晶子径を有する炭素材料を含む限り、カーボンナノチューブやグラファイト等の、上記結晶子径を有する炭素材料以外の炭素材料を1種以上含んでいてもよい。

【0082】

本発明の熱電変換材料における上記芳香族ポリマーは、通常、芳香環を少なくとも1つ含む繰り返し単位により構成された重合体である。該芳香環は、芳香族ポリマーの主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよく、主鎖及び側鎖の両方に含まれていてもよい。

20

【0083】

上記芳香環は、単環であってもよく、縮環であってもよいが、例えば単環であることが好ましい。また、該芳香環は、複素環であってもよい。該芳香環の炭素原子数は、5~18が好ましく、6~12がより好ましく、6~8が更に好ましい。該芳香環は、六員環であることが好ましく、ベンゼン環であることがより好ましい。

【0084】

上記繰り返し単位は、更に、エーテル結合、ケトン結合、スルホン結合、アミド結合、イミド結合、及び、エステル結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合を含んでいてもよい。

30

【0085】

上記芳香族ポリマーとしては、例えば、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS樹脂）や、少なくとも1つの芳香環を含む繰り返し単位により構成されるポリイミド、ポリエーテル、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリアミドエーテル、ポリアミド、ポリエーテルニトリル、ポリエステル等が挙げられる。

【0086】

上記芳香族ポリマーの中でも、少なくとも芳香環と、ケトン結合、アミド結合、及び、イミド結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合とを含む繰り返し単位により構成された重合体であることが本発明の熱電変換材料における好ましい形態の1つである。なお、該繰り返し単位は、更にエーテル結合を有することが好ましい。

40

【0087】

ここで、少なくとも芳香環と、アミド結合とを含む繰り返し単位により構成された重合体の好ましい形態は、上述した一般式（p）で表される構成単位を有するポリアミド酸において、X及び/又はYが芳香族有機基をもつものの好ましい形態と同様である。また、少なくとも芳香環と、イミド結合とを含む繰り返し単位により構成された重合体の好ましい形態は、上述した一般式（q）で表される構成単位を有するポリイミドにおいて、X及び/又はYが芳香族有機基をもつものの好ましい形態と同様である。また、少なくとも芳香

50

環と、ケトン結合とを含む繰り返し単位により構成された重合体としては、例えばフッ素化ポリエーテルケトン(FPEK)が特に好ましい。

【0088】

上記芳香族ポリマーの好ましい重量平均分子量は、上述したポリイミドの好ましい重量平均分子量と同様である。

【0089】

上記樹脂は、ハロゲン原子を含有することが好ましい。例えば、上記芳香族ポリマーにおける芳香環上の水素原子の少なくとも1つがハロゲン原子で置換されたものであることが好ましく、上記芳香族ポリマーにおける各芳香環上の水素原子の少なくとも1つがハロゲン原子で置換されたものであることがより好ましく、上記芳香族ポリマーにおける各芳香環上の水素原子の全てがハロゲン原子で置換されたものであることが更に好ましい。上記ハロゲン原子は、フッ素原子であることが特に好ましい。

10

【0090】

本発明の熱電変換材料は、本発明の熱電変換材料を用いて得られる膜(熱電変換層)において、熱電性能を向上するとともに、十分な強度、離型性をもつものとして自立膜を構成し易くする観点からは、熱電変換材料の固形分100質量%中、上記芳香族ポリマーを10質量%以上含有することが好ましく、20質量%以上含有することがより好ましく、30質量%以上含有することが更に好ましく、40質量%以上含有することが特に好ましい。また、該芳香族ポリマーの含有量は、98質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、75質量%以下であることが更に好ましく、60質量%以下であることが特に好ましい。

20

【0091】

本発明の熱電変換材料は、上記芳香族ポリマー以外を含む限り、上記芳香族ポリマー以外の樹脂を1種以上含んでいてもよい。

また本発明の熱電変換材料は、本発明の炭素材料複合組成物において上述したのと同様のその他の成分を1種以上含んでいてもよい。該その他の成分の熱電変換材料中の好ましい含有量は、上述した本発明の炭素材料複合組成物中のその他の成分の好ましい含有量と同様である。

【0092】

上述した芳香族ポリマーを含む熱電変換材料は、ポリイミド及び/又はその前駆体の代わりに芳香族ポリマーを用いた以外は、上述したポリイミド及び/又はその前駆体を含む熱電変換材料と同様の他の成分を用いて調製することができる。

30

【0093】

<熱電変換素子>

本発明はそして、本発明の熱電変換材料を用いてなる熱電変換層を含んで構成される熱電変換素子でもある。

本発明の熱電変換素子における熱電変換層に用いる熱電変換材料の好ましい構成は、上述した本発明の熱電変換材料の好ましい構成と同様である。

本発明の熱電変換素子は、本発明の熱電変換材料を用いてなる熱電変換層を含んで構成されるものであればよく、公知の種々の形態をとることができる。

40

【0094】

上記熱電変換層の平均厚みは、0.01 μ m以上であることが好ましく、0.05 μ m以上であることがより好ましく、0.1 μ m以上であることが更に好ましく、1 μ m以上であることが特に好ましい。また、該平均厚みは、800 μ m以下であることが好ましく、300 μ m以下であることがより好ましく、100 μ m以下であることが更に好ましく、50 μ m以下であることが特に好ましい。

本発明の熱電変換材料を用いてなる熱電変換層は、単層であってもよく、2層以上であってもよい。2層以上である場合は、その合計の平均厚みが上記平均厚みの好ましい範囲内であることが好ましい。

【0095】

50

本発明の熱電変換素子は、本発明の熱電変換材料を用いてなる熱電変換層とともに、電極や基板を含んで構成されるものであってもよい。

【0096】

なお、本発明の熱電変換素子は、ゼーベック効果等により電気エネルギーを生じるものであってもよく、ペルチェ効果等により熱エネルギーを生じるものであってもよいが、電気エネルギーを生じるものであることが好ましい。

本発明の熱電変換素子が電気エネルギーを生じるものである場合、熱電変換素子中において生じる温度差により、その温度差のある部分間に電位差（起電力）が生じるものとすることができる。

【0097】

本発明の熱電変換素子における上記熱電変換層は、本発明の熱電変換材料を基材に塗布して調製することができる。また、上記熱電変換層は、基材に塗布した本発明の熱電変換材料を加熱及び/又は光照射して得られるものであることが好ましい。当該加熱、光照射は、公知の方法で適宜行うことが可能である。

例えば、上記熱電変換層は、本発明の熱電変換材料を基材へ塗布し、溶媒成分等を加熱等により蒸発させて成膜して得ることができる。加熱は、溶媒成分を蒸発できる程度に行えばよい。

なお、本発明の熱電変換材料がポリイミドの前駆体を含有する場合は、光照射等により成膜時にイミド化や原料成分の反応が進行するものであっても構わない。

上記熱電変換層は、成膜後に該膜に対して紫外線等の電磁波やその他のエネルギー線を照射してドーピング処理を行い、導電性が向上されたものであってもよい。

なお、上記熱電変換層の形状は、熱電変換素子における通常の熱電変換層と同様の機能を発揮するものであれば、通常の層状でなくてもよい。

【0098】

本発明の熱電変換材料の基材への塗布方法としては、例えば、キャストイング（流延法）、スピンコーティング（回転塗布法）、ロールコーティング、スプレーコーティング、バーコーティング、フレキソ印刷、ディップコーティング、及び、インクジェット法等の通常の手法で行うことができる。

上記基材としては、平面形状部分を有するガラス、セラミック、プラスチック、金属等を適宜使用できる。該基材は、成形時の温度に対する耐熱性を有することが好ましい。また、該基材は、透明であることが好ましい。

【0099】

また上記基材上に電極材料を配置し、該電極材料上に本発明の炭素材料複合組成物を塗布してもよい。

該電極材料としては、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）等の透明電極、金属、導電性炭素材料等が挙げられる。

【0100】

なお、本発明の熱電変換素子における上記熱電変換層は、十分な可撓性、強度を有するため、基材から剥がして自立膜とすることができる。上記熱電変換層は、成膜時に用いる基材と共に使用することができるものであるが、十分な強度・離型性を有することから、基材から剥がして自立膜としてそれ自体で使用することも可能である。なお、該基材と共に使用することにより、上記熱電変換層を保護することができる。また、基材から剥がして自立膜として使用することにより、上記熱電変換層をより簡便に使用することができる。

【0101】

<熱電変換装置>

本発明はまた、本発明の熱電変換素子を含んで構成される熱電変換装置でもある。

本発明の熱電変換装置は、本発明の熱電変換素子を含んで構成されるものであればよく、公知の種々の形態をとることができる。

本発明の熱電変換装置としては、例えば、地熱・温泉熱発電機、太陽熱発電機、工場や自

10

20

30

40

50

動車等の廃熱発電機、体温発電機等の発電機や、該発電機を電源の少なくとも一つとして用いた各種電気製品、電動機、人工衛星等が挙げられる。

【発明の効果】

【0102】

本発明の炭素材料複合組成物は、上述の構成よりなり、強度、離型性に優れるとともに、特に、熱電変換材料としての性能に優れ、熱電変換用途に特に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0103】

【図1】調製例1で得られた酸化グラフェン水分散体の室温乾燥物についての、XPS測定で得られるC1sスペクトル（ナロースキャンスペクトル）である。 10

【図2】調製例1で得られた酸化グラフェン水分散体の室温乾燥物についての、XPS測定で得られるO1sスペクトル（ナロースキャンスペクトル）である。

【図3】実施例1で得られた膜（1）のXRD測定結果を示した図である。

【図4】実施例2で得られた膜（2）のXRD測定結果を示した図である。

【図5】実施例3で得られた膜（3）のXRD測定結果を示した図である。

【図6】実施例4で得られた膜（4）のXRD測定結果を示した図である。

【図7】実施例5で得られた膜（5）のXRD測定結果を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0104】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。 20

【0105】

下記実施例及び比較例においては、次のようにして分析し、評価を行った。

<重量平均分子量測定（GPC測定）>

装置：東ソー株式会社製 HCL-8220GPC

カラム：TSKgel Super AWM-H

溶離液（LiBr・H₂O、リン酸入りNMP）：0.01mol/L

【0106】

<結晶子径>

炭素材料複合組成物に対して、試料水平型X線回折装置（リガク社製：Smart Lab）を用いて、以下の条件でXRD測定を行い、グラフェン結晶の（0 0 2）面に由来するX線回折ピーク（2 θ = 26.5°付近）からScherrerの式により算出した。

走査範囲：5° - 90°

ステップサイズ：0.020°

スキャン速度：5.000°min⁻¹

【0107】

<XPS測定>

樹脂に複合する前の炭素材料（室温乾燥物）に対して、以下の装置を用い、以下の条件でXPS測定を行った。 40

装置：日本電子製 JPS-9000MX型

条件：Anode HT（10kV）、Emission（10mA）、Filament（Mg）、PassEnergy（50eV）、Step（1eV）、Dwelltime（100ms）

【0108】

<体積抵抗値>

炭素材料複合組成物に対して、比抵抗測定装置（ロレスタGPMCP-T600、三菱化学株式会社製）を用いて、室温（約25°）で測定した。 50

【 0 1 0 9 】

< ゼーベック係数 >

炭素材料複合組成物の表面において、平均温度が約 25 となるように一部を温め、別の一部を冷やすことによって、炭素材料複合組成物の表面に所定の温度差を生じさせて起電力を測定した。縦軸を起電力とし、横軸を温度差とするグラフを作成し、このグラフの傾きから、炭素材料複合組成物のゼーベック係数を算出した。

なお、パワーファクター (P F) は、上記のように測定した体積抵抗値の逆数 (電気伝導率) と、ゼーベック係数の二乗との積により算出することができる。

【 0 1 1 0 】

(炭素材料分散溶液の調製)

10

調製例 1

[酸化グラフェン (G O) 水分散体の調製]

水浴に設置した 1 L ビーカーに濃硫酸 3 0 0 m l と鱗片状黒鉛 (伊藤黒鉛工業製 Z - 5 F) 1 2 g を投入し、攪拌翼で攪拌した。ビーカーの周りを氷で冷やしながらか 6 g の K M n O ₄ を徐々に加えた後、35 まで昇温して、35 で 2 時間攪拌を続けた。その後、ビーカーの周りを氷で冷やしながらか、水 3 0 0 m l をゆっくりと加えた。続いて、濃度 3 0 % (w / v) の過酸化水素水 3 m l を加えて、20 で 3 0 分間攪拌した。攪拌終了後、ビーカー内の液を 4 本の遠心瓶 (5 0 0 m l) に分けて入れ、遠心分離を行ってから上澄み液を除去して沈殿物を得た。沈殿物が残った遠心瓶に水を入れ、攪拌、振盪により沈殿物を分散させてから再度遠心分離を行う操作を、p H が 6 程度になるまで繰り返して、炭素材料 (酸化グラフェン) が水に分散した酸化グラフェン水分散体を得た。

20

[酸化グラフェン (G O) 分散溶液の調製]

上記で得られた酸化グラフェン水分散体 1 0 g に N - メチルピロリドン 1 0 g を入れ、真空乾燥機で水を蒸発し、溶媒置換を行った。最終的に固形分濃度 1 % の酸化グラフェンの N - メチルピロリドン溶液を得た。

【 0 1 1 1 】

図 1 及び図 2 は、調製例 1 で得られた酸化グラフェン水分散体の室温乾燥物についての、X P S 測定で得られる C 1 s スペクトル (ナロースキンスペクトル) 及び O 1 s スペクトル (ナロースキンスペクトル) である。

図 1 及び図 2 より、O 1 s 領域の全ピーク面積と C 1 s 領域の全ピーク面積との比率は 1 4 : 8 6 である。図 1 より、C 1 s スペクトルにおける C - O 結合由来のピーク (2 8 6 . 0 e V) の面積と炭素原子間の結合由来のピーク (2 8 4 . 5 e V) の面積との比率は 1 3 : 8 7 である。これらのグラフから、酸化グラフェンが C - O 結合を有することが示されている。

30

【 0 1 1 2 】

調製例 2

[マルチウォールカーボンナノチューブ (M W C N T) 分散溶液の調製]

1 0 0 m l のガラス容器中に、溶媒として N - メチルピロリドン 4 0 g と、炭素材料としてマルチウォールカーボンナノチューブ (M W C N T) (シグマアルドリッチ社より購入、S W e N T S M W 2 0 0) 0 . 4 g 、分散剤としてポリビニルピロリドン (日本触媒社製 : K - 3 0) 0 . 2 g と、直径 1 m m のビーズを入れ、ペイントシェーカー (商品名 : 試験用分散器、東洋精機社製) により 1 時間分散処理を行った後、ろ過することで、マルチウォールカーボンナノチューブ分散溶液を得た。

40

【 0 1 1 3 】

調製例 3

[シングルウォールカーボンナノチューブ (S W C N T) 分散溶液の調製]

1 0 0 m l のガラス容器中に、溶媒として N - メチルピロリドン 4 0 g と、炭素材料としてシングルウォールカーボンナノチューブ (S W C N T) (シグマアルドリッチ社より購入、N A N O C Y L N C 1 1 0 0) 0 . 4 g 、分散剤としてポリビニルピロリドン (日本触媒社製 : K - 3 0) 0 . 2 g と、直径 1 m m のビーズを入れ、ペイントシェーカー (

50

商品名：試験用分散器、東洋精機社製）により1時間分散処理を行った後、ろ過することで、シングルウォールカーボンナノチューブ分散溶液を得た。

【0114】

（樹脂溶液の調製）

調製例4-1

〔含フッ素ポリアミド酸樹脂組成物の調製〕

100ml容量の三口フラスコに、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン酸二無水物(10FEDAN)(別名:4,4-[(2,3,5,6-テトラフルオロ-1,4-フェニレン)ビス(オキシ)]ビス(3,5,6-トリフルオロフタル酸無水物)14.51g、1,3-ジアミノ-2,4,5,6-テトラフルオロベンゼン(4FMPD)4.489g、及び、N-メチルピロリドン31.0gを仕込んだ。窒素雰囲気下、室温で、5日間攪拌することで、含フッ素ポリアミド酸樹脂組成物30g(ポリアミド酸の固形分濃度:38%)を得た。また、GPCによる測定でポリアミド酸の重量平均分子量を測定した結果、分子量は8万だった。

10

【0115】

調製例4-2

〔含フッ素ポリイミド樹脂組成物の調製〕

調製例4-1において得られた含フッ素ポリアミド酸樹脂組成物50gを100mlガラス容器に移し、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン0.079g(0.71ミリモル)、無水酢酸5.34g(0.05モル)を加え、5分間攪拌反応させた後24時間静置することで、含フッ素ポリイミド樹脂組成物を得た。

20

【0116】

調製例5-1

〔ポリアミド酸樹脂組成物の調製〕

100ml容量の三口フラスコに4,4'-ジアミノジフェニルエーテル2.393g(12.0ミリモル)、無水ピロメリット酸2.607g(12.0ミリモル)、N,N-ジメチルアセトアミド45.0gを仕込んだ。窒素雰囲気下、室温で、5日間攪拌することで、ポリアミド酸樹脂組成物(固形分濃度10.0質量%)を得た。該ポリアミド酸の重量平均分子量は80万であった。

30

【0117】

調製例5-2

〔ポリイミド樹脂組成物の調製〕

調製例5-1において得られたポリアミド酸樹脂組成物50gを100mlガラス容器に移し、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン0.040g(0.35ミリモル)、無水酢酸2.67g(0.026モル)を加え、5分間攪拌反応させた後24時間静置することで、ポリイミド樹脂組成物を得た。

【0118】

調製例6

〔ポリスチレン溶液の調製〕

市販のPSJ-ポリスチレン(グレード:HF77、PSジャパン株式会社製)をテトラヒドロフランに溶解し、15%の溶液を作製した。

40

【0119】

調製例7-1

〔含フッ素ポリアミド酸樹脂組成物の調製〕

100ml容量の三口フラスコに1,4-ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン(TPEQ)2.976g(10.2ミリモル)、4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物(6FDA)4.524g(10.2ミリモル)、N,N-ジメチルアセトアミド42.5gを仕込んだ。窒素雰囲気下、室温で、5日間攪拌することで、含フッ素ポリアミド酸樹脂組成物(固形分濃度15.0質量%)を得た。該ポリアミド酸の重量平均分子量は18万であった。

50

【 0 1 2 0 】

調製例 7 - 2

[含フッ素ポリイミド樹脂組成物の調製]

調製例 7 - 1 において得られた含フッ素ポリアミド酸樹脂組成物 50 g を 100 ml ガラス容器に移し、1, 4 - ジアザピシクロ [2 . 2 . 2] オクタン 0 . 0 3 2 g (0 . 2 9 ミリモル)、無水酢酸 2 . 1 9 g (0 . 0 2 モル) を加え、5 分間攪拌反応させた後 2 4 時間静置することで、含フッ素ポリイミド樹脂溶液を得た。得られた含フッ素ポリイミド樹脂溶液をアセトンで希釈し、水及びメタノール中に再沈させて、精製し、得られた粉末状含フッ素ポリイミド樹脂を 1 5 % 濃度になるよう 2 - ブタノン溶液に溶解させて含フッ素ポリイミド樹脂組成物を得た。

10

【 0 1 2 1 】

調製例 8

225 ml 容量の三口フラスコに、4, 4' - ビス (2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロベンゾイル) ジフェニルエーテル (略称 p, p - B P D E) 16 . 7 4 g、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン (6 F B A) 10 . 1 4 g、炭酸カリウム (K_2CO_3) 4 . 1 4 g 及び N - メチルピロリジノン 90 g を仕込んだ。この混合物を 60 ° に加熱し 5 時間加熱した。反応終了後、冷却し、この溶液をブレンダーで激しく攪拌しながら、1 % 酢酸水溶液中に注加した。析出した重合体を濾別し、蒸留水及びメタノールで洗浄した後、減圧乾燥した。得られた粉末状含フッ素ポリアリールエーテルケトン樹脂組成物を 1 5 % 濃度になるよう 2 - ブタノン溶液に溶解させて含フッ素ポリアリールエーテルケトン樹脂組成物を得た。

20

【 0 1 2 2 】

実施例 1

[ポリイミド含有組成物 (炭素材料複合樹脂組成物) の調製、及び、熱電変換層の調製]
50 ml 容量のサンプル管に、調製例 4 - 2 で得られた樹脂溶液である含フッ素ポリイミド樹脂組成物 (固形分濃度 3 4 質量 %) 1 g に、調製例 1 で得られた炭素材料分散液である酸化グラフェン分散溶液 (固形分濃度 1 質量 %) 3 4 g を加え、ペイントシェーカー (商品名 : 試験用分散器、東洋精機社製) で分散させ、炭素材料複合樹脂組成物であるポリイミド含有組成物 (1) を調製した。得られた組成物 (1) を硝子上に塗布し、200 ° にて 10 分間加熱し、焼成して、熱電変換材料の膜であるフッ素樹脂含有ポリイミド膜 (1) を得た。得られたフッ素樹脂含有ポリイミド膜 (1) を X R D 測定した結果 (図 3)、グラフェン結晶の (0 0 2) 面に由来する X 線回折ピーク ($2\theta = 26.5^\circ$ 付近) から Scherrer の式により算出される結晶子径は、22 . 1 nm であった。また、得られたフッ素樹脂含有ポリイミド膜 (1) の体積抵抗値 ($\Omega \cdot cm$) (電気伝導率の逆数)、ゼーベック係数 ($\mu V / K$) を測定し、パワーファクター (P F) ($\mu m / m K^2$) を算出した。結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 2 3 】

実施例 2 ~ 5、比較例 1 ~ 5

炭素材料分散液の種類、及び、樹脂溶液の種類を表 1 に記載のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして炭素材料複合樹脂組成物 (2) ~ (5) 及び比較炭素材料複合樹脂組成物 (1) ~ (5) を調製した。また、これらの組成物を用い、実施例 1 と同様にして熱電変換材料の膜 (2) ~ (5) 及び比較熱電変換材料の膜 (1) ~ (5) を得た。得られた熱電変換材料の膜 (2) ~ (5) を X R D 測定した結果 (図 4 ~ 7)、グラフェン結晶の (0 0 2) 面に由来する X 線回折ピーク ($2\theta = 26.5^\circ$ 付近) から Scherrer の式により算出される結晶子径は、熱電変換材料の膜 (2) が 21 . 2 nm、(3) が 25 . 9 nm、(4) が 18 . 0 nm、(5) が 21 . 0 nm であった。熱電変換材料の膜 (2)、(3) 及び比較熱電変換材料の膜 (1) ~ (5) については、体積抵抗値 ($\Omega \cdot cm$)、ゼーベック係数 ($\mu V / K$) を測定し、パワーファクター (P F) ($\mu m / m K^2$) を算出した。結果を表 1 に示す。

40

【 0 1 2 4 】

50

下記表 1 中の略号はそれぞれ以下のものを表す。なお、表 1 中、「量」は、固形分の量を示す。

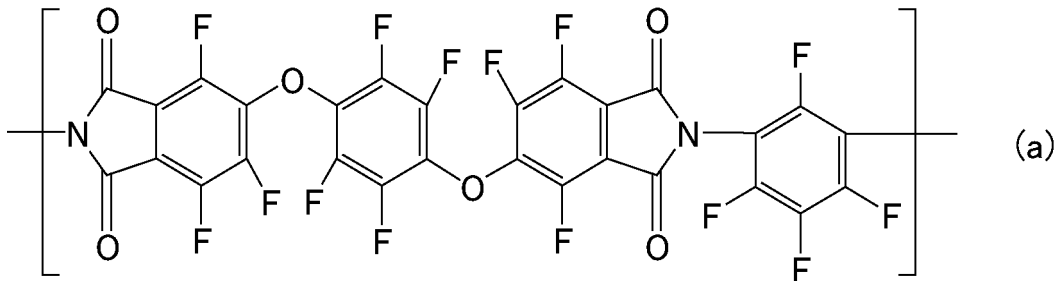
GO：調製例 1 で調製した酸化グラフェン分散溶液

MWCNT：調製例 2 で調製したマルチウォールカーボンナノチューブ分散溶液

SWCNT：調製例 3 で調製したシングルウォールカーボンナノチューブ分散溶液

10F4F：調製例 4 - 2 で調製したポリイミド溶液（1, 4 - ビス（3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ）テトラフルオロベンゼン酸二無水物〔10FEDAN〕と 1, 3 - ジアミノ - 2, 4, 5, 6 - テトラフルオロベンゼン〔4FMPD〕との混合液から調製した下記式（a）で表される繰り返し単位から構成されるポリイミド溶液）

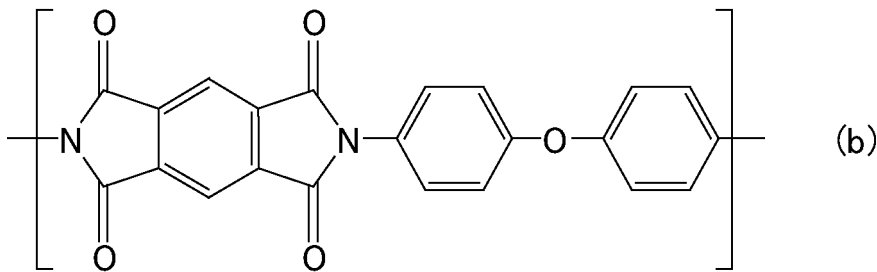
【化 10】



10

PI：調製例 5 - 2 で調製したポリイミド溶液（下記式（b）で表される繰り返し単位から構成されるポリイミド溶液）

【化 11】

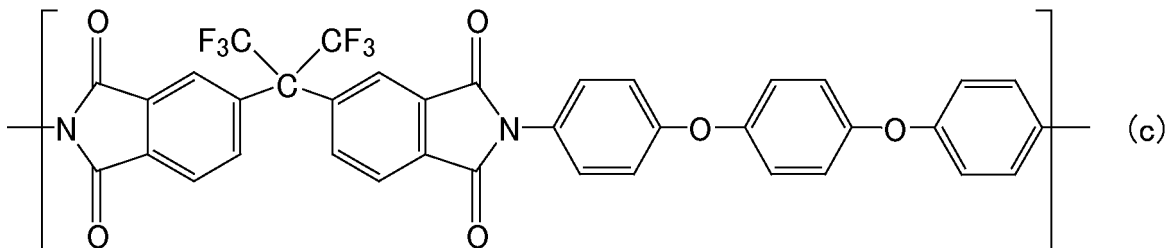


20

PST：調製例 6 で調製したポリスチレン溶液

6FDA/TPEQ：調製例 7 - 2 で調製したポリイミド溶液（4, 4' - ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物〔6FDA〕と 1, 4 - ビス（アミノフェノキシ）ベンゼン〔TPEQ〕との混合液から調製した下記式（c）で表される繰り返し単位から構成されるポリイミド溶液）

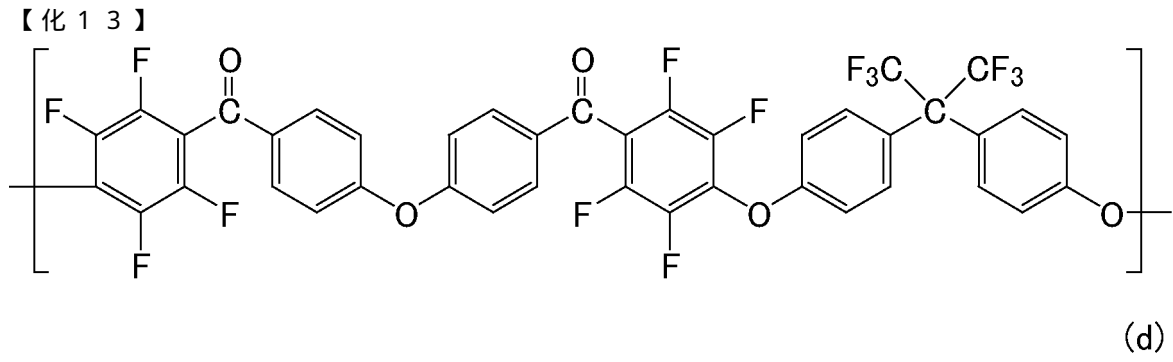
【化 12】



30

40

FPEK：調製例 8 で調製したフッ素化ポリエーテルケトン（FPEK）溶液（下記式（d）で表される繰り返し単位から構成される FPEK 溶液）



P F : パワーファクター
【 0 1 2 5 】

【 表 1 】

配合	炭素材料	種類	量	実施例					比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5								
				実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5													
体積抵抗値(Ω cm)	樹脂	種類	量	GO					MWCNT					SWCNT							
				50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
				10F4F	PI	PST	6FDA/TPEQ	FPEK	10F4F	PST	10F4F	PI	10F4F	PST	PI	PST	PI	PST	PI	PST	PI
50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50		
ゼーベック係数(μ V/K)	3.25E-03	2.99E-03	4.17E-03	5.60E-03	2.18E-02	1.56E-03	6.41E-02	5.2E-02	1.2E-01	9.2E-01	6.4	7.3	33.1	59.5	33.1	2.6	0.08	2.1	2.9	0.12	
PF(μ W/mK ²)	43.0	44.0	23.1	30.8	21.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	60.4	64.7	12.8	16.9	16.9	60.4	64.7	12.8	16.9	16.9	

【 0 1 2 6 】

表 1 から、以下の結果が明らかとなった。すなわち、パワーファクターに関し、ポリイミ

10

20

30

40

50

ド溶液（10F4F）に対し、MWCNTを配合したもの（比較例1：2.6 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ ）やSWCNTを配合したもの（比較例3：2.1 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ ）よりも、GOを配合したもの（実施例1：60.4 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ ）の方が優れる。また、ポリイミド溶液（PI）に対し、SWCNTを配合したもの（比較例4：2.9 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ ）よりもGOを配合したもの（実施例2：64.7 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ ）の方が優れる。更に、ポリスチレン溶液に対し、MWCNTを配合したもの（比較例2：0.08 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ ）や、SWCNTを配合したもの（比較例5：0.12 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ ）よりもGOを配合したもの（実施例3：12.8 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ ）の方が優れる。また、ポリイミド溶液（6FDA/TPEQ）に対し、GOを配合したもの（実施例4：16.9 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ ）も優れる。更に、フッ素化ポリエーテルケトン（FPEK）溶液に対し、GOを配合したもの（実施例5：2.0 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ ）もイミド基を有さない芳香族ポリマーとしては優れると言える。

10

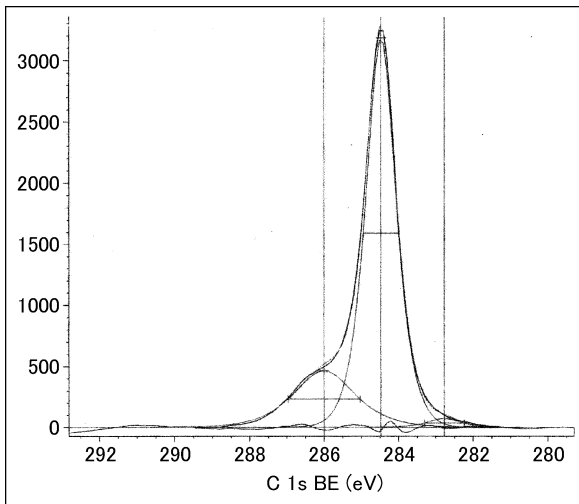
【0127】

実施例、及び、比較例から以下のことが分かった。

ポリイミド及びノ又はその前駆体や芳香族ポリマーを含む樹脂にMWCNTやSWCNT等のカーボンナノチューブを配合した炭素材料複合樹脂組成物から得られる膜の場合、パワーファクターが低いものであった。一方、ポリイミド及びノ又はその前駆体や芳香族ポリマーを含む樹脂に酸化グラフェンを配合した炭素材料複合樹脂組成物から得られる膜の場合は、パワーファクターが高く、熱電変換用途に特に好適なものであった。また、自立膜を構成することが可能なものであった。

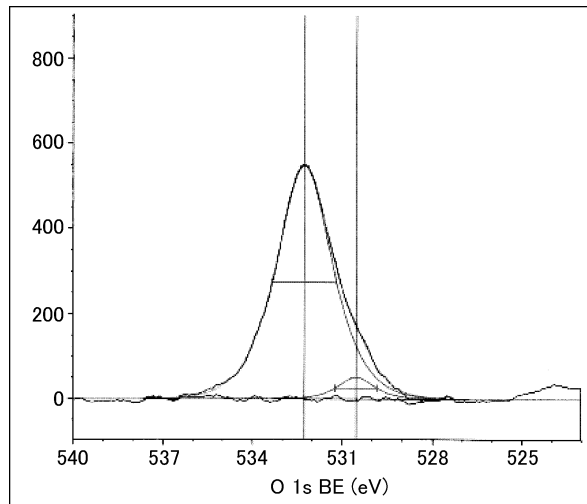
20

【図1】



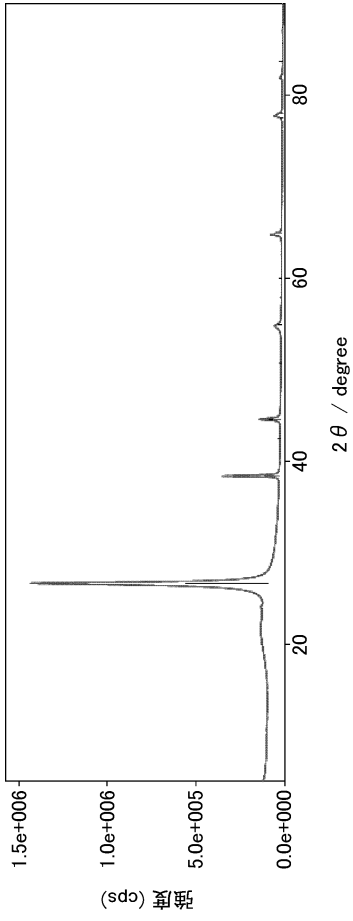
D:\spdata\原山\11.asf
1.00
XPS BE
Source MgKa Start (eV) 300.000
Voltage (kV) 10.0 Finish (eV) 275.000
Current (nA) 10.0 Step (eV) 0.100
Dwell (ms) 100
Pass (eV) 10
Scan 20

【図2】

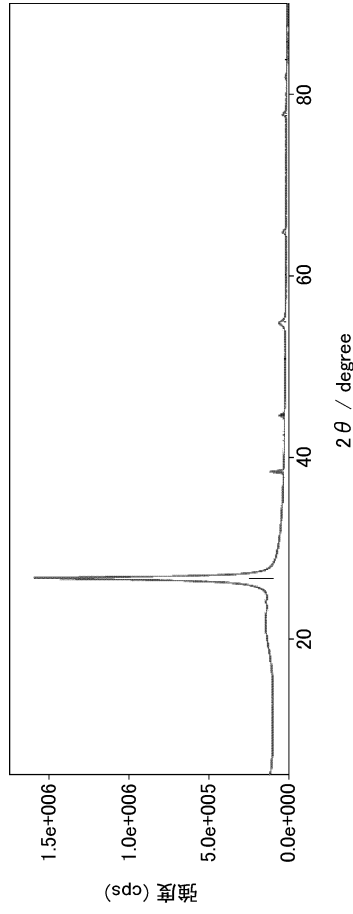


D:\spdata\原山\11\CO4EN1.SPC
1.00
XPS BE
Source MgKa Start (eV) 540.000
Voltage (kV) 10.0 Finish (eV) 523.000
Current (nA) 10.0 Step (eV) 0.100
Dwell (ms) 100
Pass (eV) 10
Scan 20

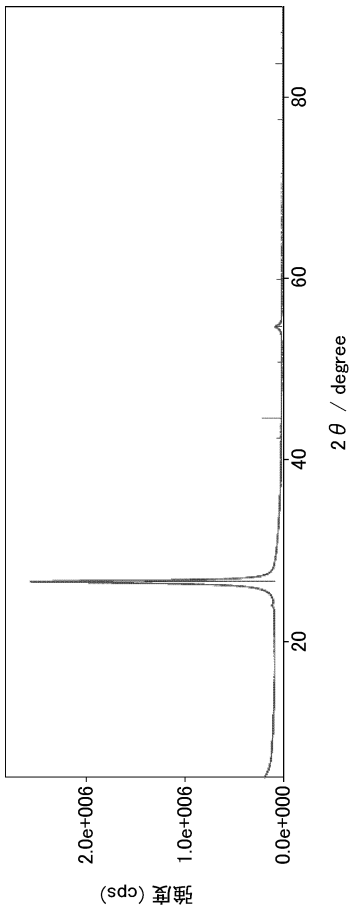
【 図 3 】



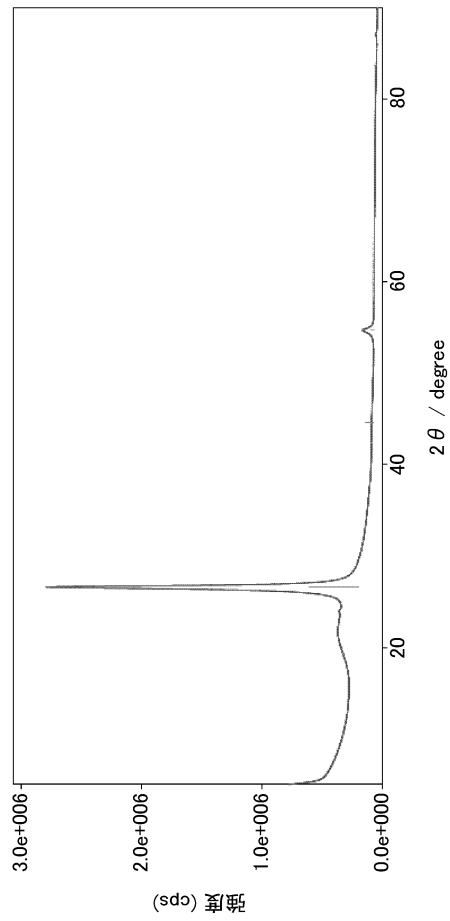
【 図 4 】



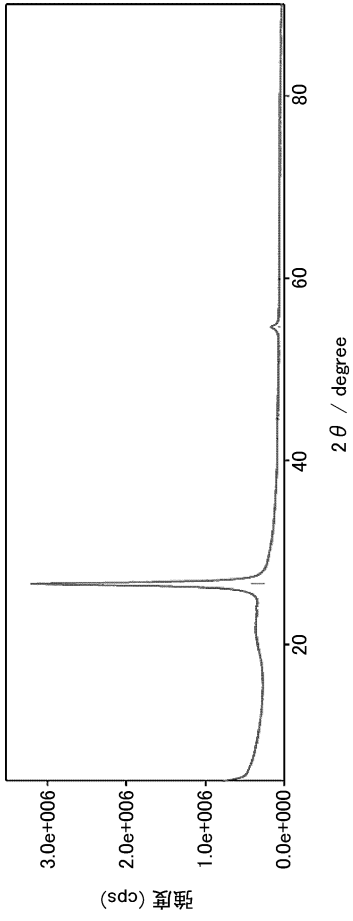
【 図 5 】



【 図 6 】



【 7 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		
H 0 1 L	51/40	(2006.01)	H 0 1 L	29/28 2 2 0 A
C 0 8 L	79/08	(2006.01)	H 0 1 L	29/28 3 1 0 A
C 0 8 K	3/04	(2006.01)	H 0 1 L	29/28 3 1 0 E
H 0 2 N	11/00	(2006.01)	C 0 8 L	79/08
B 8 2 Y	30/00	(2011.01)	C 0 8 K	3/04
			H 0 2 N	11/00 A
			B 8 2 Y	30/00

- (56)参考文献 国際公開第2014/125292(WO, A1)
 特開2014-192190(JP, A)
 特表2013-508536(JP, A)
 特開2010-126725(JP, A)
 国際公開第2014/062226(WO, A1)
 特開2014-209531(JP, A)
 特開2014-209573(JP, A)
 国際公開第2014/172619(WO, A1)
 国際公開第2013/065752(WO, A1)
 特開2011-052053(JP, A)
 特開2011-146644(JP, A)
 特開2010-087362(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 3 5 / 2 4
 B 8 2 Y 3 0 / 0 0
 C 0 8 K 3 / 0 4
 C 0 8 L 7 9 / 0 8
 H 0 1 L 3 5 / 2 2
 H 0 1 L 3 5 / 3 4
 H 0 1 L 5 1 / 0 0
 H 0 1 L 5 1 / 3 0
 H 0 1 L 5 1 / 4 0
 H 0 2 N 1 1 / 0 0