

熱電材料の開発と生体応用

[1] 組織

代表者：稲富 裕光

(宇宙航空研究開発機構)

対応者：早川 泰弘

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：志村洋介

(静岡大学電子工学研究所)

[2] 研究経過

熱電デバイスは外部電力を要せず、クリーンで低環境負荷である等の優れた長を有しており、温度差を有効に利用するデバイスとして期待されている。しかし、民生用として実用化されているビスマステル系熱電デバイスの変換効率は約 8 % であり、変換効率向上が大きな課題となっている。熱電材料として様々な材料が研究されているが、導電性ポリマーは環境にやさしく、またフレキシブルであるなどの特徴を有したため、生体への応用を期待できる。生体に利用するためには、小さな温度差で発電できるデバイスの開発が重要である。

申請者たちは、シリコンゲルマニウム (SiGe) やインジウム・ガリウム・アンチモン (InGaSb) 半導体の熱電材料の開発を行っており、形態の相違 (バルクとナノ)、不純物濃度、異種ナノ結晶導入とドメイン構造導入が熱電特性に及ぼす効果を調べている。本提案では、SiGe と InGaSb の開発をさらに進めるとともに、これらの研究で得られた熱電特性の知見をもとに、ポリピロールを用いたポリマー熱電材料の開発に取り組んだ。

[3] 成果

メチルオレンジと三塩化鉄 (FeCl₃) を 20 分間混合した後、ピロール分子を混入し、24 時間室温に一定に保持した。溶液をフィルターでろ過した後、エタノールとイオン化水で繰り返し洗浄した後、これを 50 °C で乾燥させ、ポリピロールナノ結晶を合成した。塩酸処理がポリピロールナノ結晶の特性に及ぼす効果を調べるために、150 g の純粋なポリピロールに 1 モル塩酸 50 mL を混合し、12 時間室温に一定に保持した。溶液をフィルターでろ過した後、エタノールとイオン化水で繰り返し洗浄した後、50 °C で乾燥させ、ポリピロールナノ結晶を合成した。

塩酸処理を行った試料と無処理の試料の特性を比較した。熱電特性を評価するために、試料をペレット

に整形し、300 – 390 K の温度範囲で熱電特性を測定した。

Fig. 1(a)と(c)は塩酸処理なし、(b)と(d)は塩酸処理後のポリピロールナノ結晶の走査電子顕微鏡写真と透過電子顕微鏡写真である。塩酸処理前は直径が 200 nm のナノチューブが形成されたが、塩酸処理により直径が約 100 nm に減少し、中空の結晶が合成されたことがわかる。

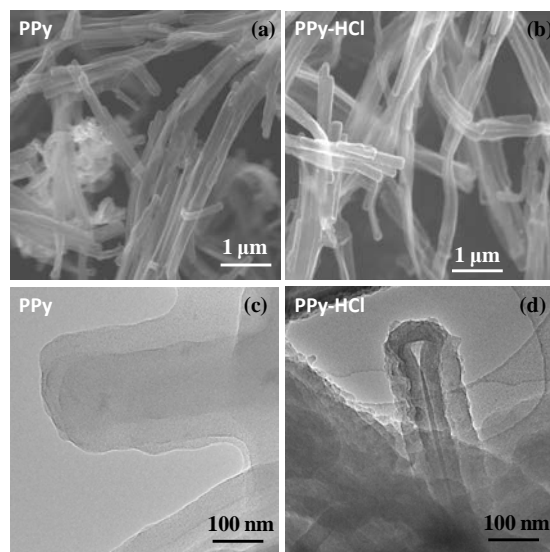


Fig. 1 (a), (c) 酸処理なし、(b), (d)塩酸処理後のポリピロールナノ結晶の走査電子顕微鏡写真と透過電子顕微鏡写真。

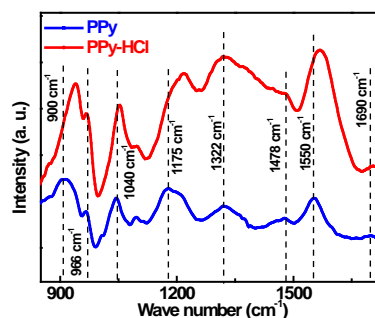


Fig. 2 は赤外吸収特性を示す。赤外吸収特性において、1567 cm⁻¹ のピークは対称リング伸縮モード、1483 cm⁻¹ のピークは非対称リング伸縮モードを示す。1313 cm⁻¹はC-N、1408 cm⁻¹はC-C、1196 cm⁻¹はC-H 湾曲モードである。(1040 cm⁻¹)はポリピロールの主鎖ピーク、778 cm⁻¹ と 924 cm⁻¹はリング湾曲振動モードのピークを表している。

Fig. 3(a)は電気伝導率の温度依存性である。温度が300から380 Kに増加するにつれて電気伝導率は高くなった。塩酸無処理試料の方が塩酸処理試料よりも電気伝導率は高くなった。Fig. 3(b)はゼーベック係数の温度依存性である。塩酸無処理試料では温度上昇とともに値が増加し、飽和する傾向にあった。塩酸処理試料では340 Kで最大値をとり、さらに温度上昇させると減少した。塩酸無処理試料の方が塩酸処理試料よりもゼーベック係数は高くなった。Fig.3(c) は熱伝導率の温度依存性である。380 Kにおける熱伝導率は無処理では0.121 W/mKであったが、塩酸処理により0.024 W/mKに79 %減少した。これは、塩酸処理によりナノチューブの直径が減少し、また階層構造が形成されたことによりフォノン散乱が促進されたためと考えられる。Fig.3(d)は無次元性能指数の温度依存性である。無処理試料では 1×10^{-4} であったが、塩酸処理により 2.1×10^{-3} となり、約110 %増加した。無次元性能指数の増大は熱伝導率の減少に起因していることを示している。さらに、無次元性能指数の増加を図るためには、電気伝導率とゼーベック係数の増加が必要であり、今後不純物添加効果を検討する。

(3-3) 波及効果と発展性など

体温や脈拍、血圧など生体データをウェアラブルデバイスによって取得し、無線 LAN などのネットワークを介して蓄積するシステムの開発が近年注目されている。装着する生体の体温によって発電できれば、電池の消耗を気にせずに長時間のデータ取得が可能となるため、システムの活用範囲が大きく広がる。ポリピロールを用いたポリマー熱電材料はまだ熱電変換効率が低い。今後、不純物ドーピングなどの最適化により特性向上を図る。

[4] 成果資料 (Journal 論文リスト)

- (1) M.Omprakash, M.Sabarinathan, M.Arivanandhan, D.K.Aswal, S.Bhattacharya, T.Koyama, Y.Momose, H.Ikeda, H.Tatsuoka, **Y.Inatomi** and **Y.Hayakawa**, "Vertical gradient solution growth of N-type $\text{Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}$ bulk crystals with the homogeneous composition and its thermoelectric application", *Journal of Crystal Growth* **442**, pp.102-109 (2016).
- (2) V.Nirmal Kumar, M.Arivanandan, T.Koyama, H.Udono, **Y.Inatomi** and **Y.Hayakawa**, "Effects of varying indium composition on the thermoelectric properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ternary alloys", *Applied Physics A*, **122**(10), pp. 885 (1-9) (2016).

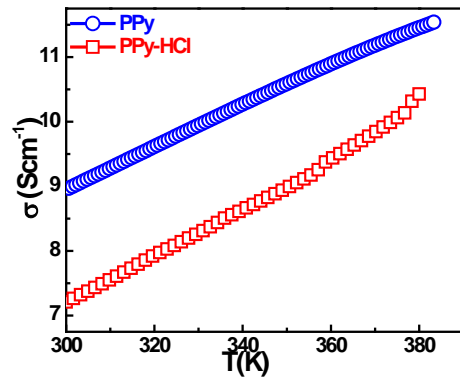


図 3(a) 電気伝導率の温度依存性

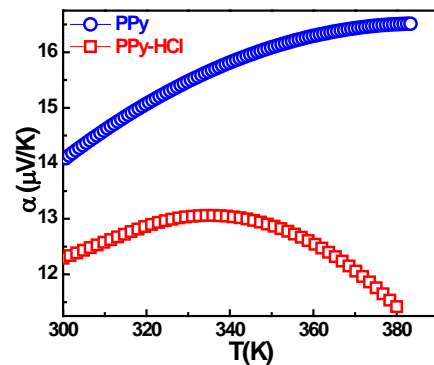


図 3(b) ゼーベック係数の温度依存性

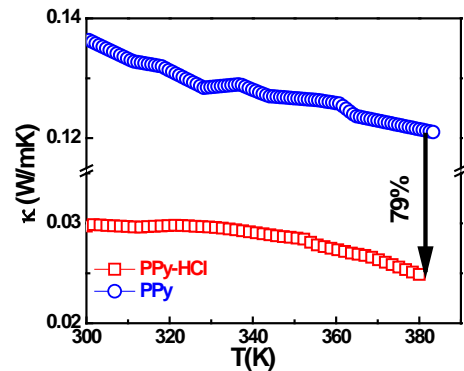


図 3(c) 熱伝導率の温度依存性

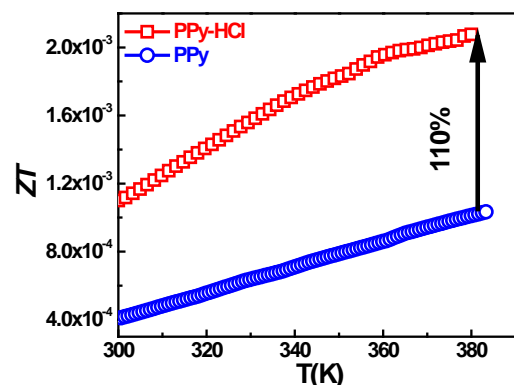


図 3(d) 無次元性能指数の温度依存性