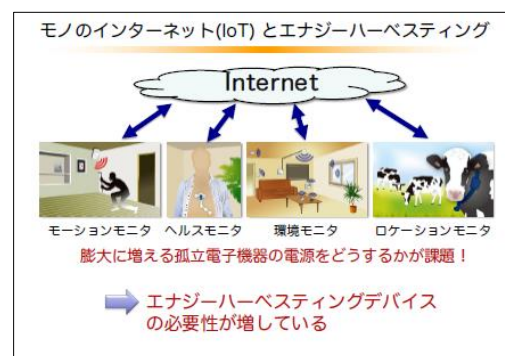
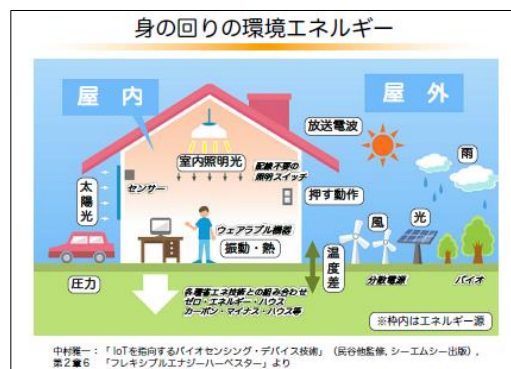


- フレキシブル熱電変換素子を実現する有機系熱電材料・素子構造のトータルデザイン『使いやすさ』を追求すべし！というタイトルでお話しさせていただきます。鈴木先生との共通項は“熱”というところなのですが、どちらかという、マイクロエレクトロニクスから入ってきた話です。
- 最初に我々の研究室のお話しをさせていただきます。日本語の名前はいかついのですが、英語の方がストレートです。Organic Electronics。いわゆる、有機エレクトロニクスの研究をしています。目的志向で言うと例えば、THz波センサーを作ることや、熱電変換や光電変換、太陽電池をやるというチームがありますが、我々の得意とすることは、実は世界唯一の評価装置を自分たちで作って、あるいは新しい評価法を開発して、誰も分からないことを見ながらやろうというところにあります。
- 有機エレクトロニクス自体が非常に学際的な分野で、物理、化学、電子工学など、色々な要素が入ってきています。我々の研究室のメンバーを紹介しますが、バックグラウンドが半導体工学、ポリマー化学、表面物理、計算化学、バイオテクノロジーなどばらばらで、完全に混合部隊です。こんな部隊で普通に研究室をやるというのが我々の大学の特徴の一つでもあります。学部が無いので、従来の学問体系の枠を全然気にしなくても良いというところですよ。
- 今日は、その中でも熱電変換の話しようということですよ。ここにおられる方には釈迦に説法かもしれませんが、なぜ熱電変換なのかということから始めたいと思います。
- 私がこのテーマをやり始めた時は、特に有機エレクトロニクスのコミュニティで、「なぜ、お前はこれをやるのだ？」という説明をするに、5枚ほどスライドが必要なほどでした。これが10数年前ですよ。最近は楽になり1枚でイントロが済むようになりました。
- 今やIoTという言葉聞いたことがないという人はいないと言ってよいと思います。IoTの末端にある、様々なセンサーデバイスがこれからどんどん増えるにあたって、エネルギー源をどうするという問題があります。バッテリーとか充電とか、あるいは電気の配線とか、とても面倒を見切れないということで、エネジーハーベスティングといわれる、環境の



未利用エネルギーを使って、それぞれ、その場で、自分たちが必要なエネルギーは確保すると言うのが、非常に重要になってきます。

- 身の周りの環境エネルギーと言っても、様々なものがあります。そのため、当然、様々なエネルギー変換が使われます。光もあるし、熱もあるし、もちろん力学的なエネルギーもある。それらを適材適所で使うのですけれども、我々は主に屋内環境で、中でもウェアラブルというのをターゲットにしています。



- これは以前まとめた表ですが、屋内環境で使えるようなエネルギーの種類です。人間が活動しているところには光があり、電波もある、振動や圧力、それから熱もある。主にこの4つになると思います。他と比較した時に、熱の特徴は何かと言いますと、まとめたことがない方は、「えっ？」となるかもしれませんが、平方センチメートル当たりのエネルギー密度が光よりも熱の方が高く、特に人体になると明らかにエネルギー密度が高いのです。一桁高いのです。

ハーベスティングのための様々な屋内環境エネルギー

エネルギー種別	生活環境での典型的エネルギー密度 (1 cm ² あたり)	エネルギー変換の原理	エネルギー変換効率の目安 (%)	薄型化した場合の典型的な厚み	フレキシブル適用性
室内光	0~300 μW	フォトダイオード (太陽電池)	10~20	数十~数百 μm	○
電波	0~1 μW (電波強度による)	アンテナ + 整流	30	数十~数百 μm	○
振動	0~1 mW (振幅による)	(1) 電磁誘導	50	数~数十 mm	×
圧力	0~数十 mW (圧力)	(2) 静電誘導 (3) 圧電効果	30	1~数 mm	×
熱流	5 mW (人体) 0~2 mW (住宅)	ゼーベック効果	0.05~0.5	数百 μm ~ 数 mm	○

※室内はエネルギー源

中村隆一：「IoTを指向するバイオセンシング・デバイス技術」（岡谷他監修、シーエムシー出版）、第2章6 「フレキシブルエナジーハーベスター」より

- 意外に身のまわりにあふれている、いらぬエネルギーの中で、熱は密度が高いのです。それよりも大事なかなと思っていますのは、特に人体、あるいは動物でも良いのですが、生き物を対象にしている場合は、常に生きている限り存在するという事です。
- 大体、人間一人は、何ワットくらいの熱源か、ご存知でしょうか？ここにおられる方なら、見識が広いのでご存知の方が多いかもしれませんが、大体、成人の安静時にはおよそ100ワットの熱を出しています。なので、この部屋は10キロワット以上発熱しているのです。これは、そのまま捨てています。
- ということで、熱は、要らないエネルギーとして非常に有望なのですが、まあ、熱電変換には、致命的な問題がありまして、先ほどの鈴木先生のお話しにもあったバイナリー発電よりもはるかに効率が悪いのです。何しろ、後でも出てきますが、熱はエネルギーの墓場といわれ、ここから今回の講演会のタイトルもついていくかと思えます。失礼な言い方だとは思いますが、熱は低級エネルギー、電気は高級エネルギーと言われます。高級というのは上等という意味ではなく、低級から高級に持っていくときには、どうしても効率が悪くなってしまふことを表しています。

- 特に、人体と外気温とでは、10℃程度しか温度差が得られない。そうすると、みなさんご存知のように、熱力学の法則は絶対に破ることが出来ないで、カルノー効率の限界が3%くらいになります。そこに熱電変換の物性物理学的なリミットが更に加わるので、どうしてもエネルギー変換効率が悪くなってしまいます。それを覚悟の上で使えるかどうかなのですから。

忘れてはならないこと




Energy harvesting Energy snatching!



エナジー・スナッチングにならないように注意べし！
Ex) 重い圧電スイッチ、電波アンテナによる必要な通信の妨害、
大面積黒色太陽電池による環境照度不足、過剰な放熱による寒さ

誰もがもう必要としないエネルギーを頂くのが
エナジー・ハーベスティングである。

- エナジーハーベスティングをやるにあたって、忘れてはならなくて、我々も肝に銘じていることは、まだ要らないエネルギーをいただくから一応皆さんに褒めてもいただけますが、必要な分まで取ってはいけないということです。
- わかりやすい例で行くと、これは太陽電池ですが、世の中で見る太陽電池は、家の屋根に乗っているもの、メガソーラーに使われる物など、見た目はこのように黒いです。なぜ黒いかというと、太陽光のこのように幅の広いスペクトルを、できる限り吸収してやらないと出力が出ないからです。そのことを追求すると、みんな黒くなってしまいます。材料が何だろうと黒くなります。
- この黒い太陽電池を屋内に、屋内の光エネルギーがただか300マイクロワット/平方センチメートルなので、沢山エネルギーを集めるために壁や天井にめいっぱい貼ったらどうなるか。部屋が暗くなって、電灯を増設しないといけないということになります。それが、先ほど申し上げた「やりすぎ」の一例です。熱でもこれは重要な問題です。いっぱいエネルギーが欲しいからと奪いすぎると、それは嫌だと言われるわけです。
- 少しずつ熱電変換の話に進みます。低温の熱がそこら中で捨てられているという話は、先ほども鈴木先生から聞かせていただきました。そういうところで熱をかき集めるには、エネルギー密度が小さいので大面積でかき集めたい。という事は、大面積で、しかも色々な形状に合わせやすいフレキシブルなもの、しかもなるべく安いものが欲しいとなります。そこで、有機物が有利ではないかと思ったのが、研究を始めたきっかけの一つです。
- ではどれくらい発電できるだろうというのを、10年くらい前に一度見積もりました。アップデートはしていますが、計算の前提は、大きめの湿布薬程度の大きさのものを身体に貼って、自然空冷した場合です。どれくらい発電できるだろうと概算したところ、1ミリワット強の発電ができるという結果になりました。
- ここで考えている材料の前提は、研究の最先端

有機「大面積フレキシブル」熱電変換デバイスの必要性

- 人間が生活するところ必ず排熱がある
⇒ IoTデバイスの電源として有望
- 排熱の42%は150℃以下の低い温度
- そのような場合、熱流密度は小さい
→ 大面積で安価な熱電変換デバイスが必要

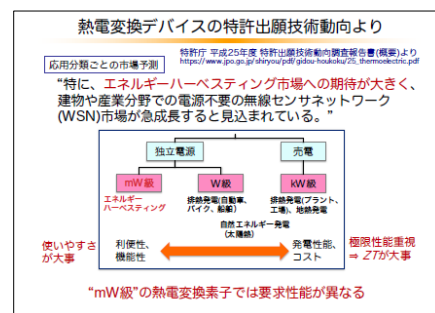
- 人体は100 W程度の熱源
- 体表の1.5%程度(18x15cm²)に貼り付け
- 体表と外気温の差が10℃
- エネルギー変換効率 0.074% (ZT=0.2)
- 素子の厚み 3 mm、熱伝導率 0.2 W/Km
→ 安静時にも約1.2 mWの安定した電力
c.f. 0.3 mW/ch in an electrocardiogram LSI (TI ADS1293)

消費電力の小さい機能については、独自に電源を確保することが望ましい
→ 貼る面積には不自由しない → 発電量あたりのコストが重要

有機大面積フレキシブルデバイスの出番！！

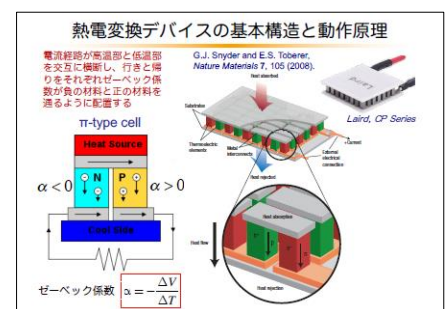
を追うようなものではなくて、有機熱電変換材料は、長い歴史がある無機材料に比べて、絶対性能はまだ小さいですが、その論文に出てくる程度の性能の物でこれくらい出せるという見積もりです。

- では1ミリワットって、たいしたことはできないじゃないかと思われるかもしれませんが、この例のような心電計の電位を測るLSIはチャンネルあたり、0.3ミリワットとカタログに書いてあります。他にも、つい最近、〇〇デバイスさんが発表したものですが、IoT用の電子回路のキットのようなもので、小さな太陽電池と組み合わせてIoTセンサーとして環境の温度や湿度、明るさ、そういうものをBluetoothで送ってくれるデバイスがあります。これの消費電力量がどれくらいかをスペックシートから見ると、Bluetoothも作動させた状態で平均30マイクロワットくらいです。ミリワット以下で動かせる回路はたくさんあるという事です。
- 熱電材料をある程度ご存知の方は、性能を表す指標としてすぐにZTという値が思い浮かぶのですが、初期に論文を出したころ、「お前の研究は、ZTが小さい」とダメ出しされました。ところが、平成25年度特許庁の技術動向調査の報告書に心強いことが書いてあります。まずは応用分野で見ると、特にエネルギーハーベスティング市場への期待が大きいと書かれています。そうなったときに、熱電変換と一言で言っても、頑張ればキロワット級も作れますし、中間のワットくらい、自動車やバイクの熱量です、あるいは、ミリワット級のエネルギーハーベスティングという風に、3カテゴリーに分けた場合に、キロワット級ではいかに発電性能が高くコストが安いかが勝負なのですが、ミリワット級にいくと、使いやすさが大切と書いてあります。この報告書を見た時に特許庁を尊敬しました。我々としては、正に「意を得たり」です。我々のやろうとしているところは、「ZTで測らないで」と、よく主張しています。このZTについては、後ほどしっかりと説明します。
- 熱電変換の原理ですけど、ご存知の方は多いと思いますが、ゼーベック効果というものを使います。このトーマス・ゼーベックさんが200年前に発見した現象です。2種の金属でループを作って、片方を高温、他方を低温にすると、電流がグルグル流れるという現象です。これを、片方をチョン切って、温度差に対して電圧がどれだけ出ますかという係数が、「ゼーベック係数」です。
- この中にオームの法則を知らない人はいないと思います。私は熱電をやり始めてから知りましたが、オーム博士がオームの法則を発見した実験の装置の図があります、100年前の雑誌の図ですが、これを見るとボルタの電池を使わずに、ゼーベック効果を使った熱電発電でオームの法則の実験をしているのです。これに



は驚きました。この理由は、当時電流計はあったが、良い電圧計が無かったことと、電池の電圧が不安定なので、 $V=RI$ の、 V を決めて、 I を測って、 R を決めたのですが、正確な V を知るためには、これが一番良かったという事です。

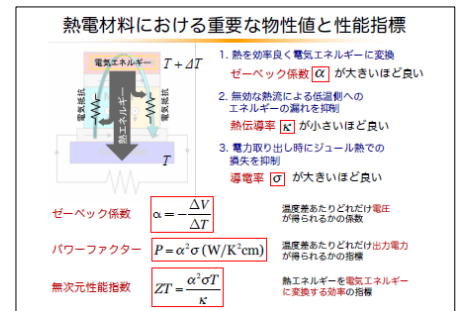
- 実用化としてはどうなのかというと、これもすでに100年の歴史があります。一番役に立っている典型例と思うのは、宇宙探査船のパイオニアやボイジャーです。今日は幸い平均年齢が高いのでボイジャーをリアルタイムでご覧になられた方が多いと思います。私も子供のころにワクワクしながら木星探査をする様子を特別番組とかで見っていました。打ち上げは1977年ですが、今、まだこれは働いています。何年か前に1号が太陽圏を脱出したという論文がネイチャーに掲載され、最近2号が脱出しつつあるという論文が出ていたと思います。すごいことです。日本語では原子力電池と言いますが、実態は熱電変換です。放射性物質の崩壊熱を使い、電気に変換しています。これを使って40年くらい頑張っているのです。まだ動いています。
- それくらい確立した技術なのですが、民生用として使われているかということ、ほとんど使われていません。ここに挙げたのは、我々が容易に入手できるだろうと思われる、熱電変換を使った民生品の一つです。これはキャンプ用のストーブです。通販で購入して、研究室のBBQで使いました。焚火を燃やしてその熱で電気を起こして、スマホを充電したり照明つけたりするのです。こちらは、スマートウォッチとして初めて、体温で熱電変換して充電するというものです。日本のメーカーによって普通の腕時計はもっと昔に出ているのですが、スマートウォッチでは初めてという事らしいです。現物もあるので、後でお見せします。
- こういう特殊な用途はあるのですが、あまり使われていないのは、致命的に変換効率が低いので、ほしい電力を取ろうと思うと、結構高価なデバイスになってしまうためです。従って、残念ながら、これまでのところコスト的にあまり好まれない技術でした。
- どのような構造になっているのかということ、このセラミックのタイルのようなものが、熱電変換のモジュールです。この中の黒いやつ、これは実は半導体のブロックなのですが、P型とN型に色分けしますと、この図のようになります。拡大したものがこれです。このPとNを、横の図で見るとわかりますが、P-N、P-Nと上下に直列に沢山つないでいます。P、Nでゼーベック係数が正負逆ですから、ずっと足し合わせていって、使えるレベルの電圧が出ます。逆に言えば、これほど直列にしないといけないほど電圧は小さいのです。
- それを実際に動かしている熱電材料として、どういう性能が要求されるかという



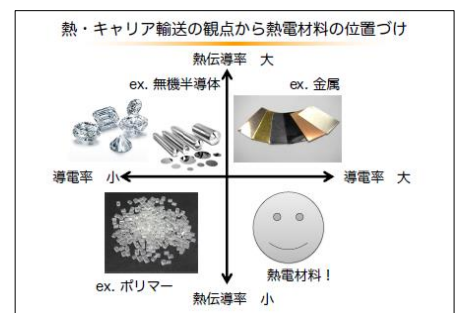
と、まずは熱を効率よく電気エネルギーに変換するということで、ゼーベック係数が大きいほど良いこととなります。

- 無駄な熱流によるエネルギーの漏れ、熱は放っておくとどんどん漏れるので、それを制するには熱伝導率が小さいほうが良いです。
- それから、電力を取り出すので、電流を流すともう一回墓場に戻ってきます。これはジュール効果です。ジュール熱による損失を抑制するために、導電率が大きいほど良くなります。

- これらをまじめに計算すると、こういう風にゼット・ティー (ZT)、無次元性能指数という指標があつて、これが大きければ大きいほど、エネルギー変換効率が高くなるという事が理論として証明されています。あるいは、これの一步手前ですけれども、パワーファクターというゼーベック係数二乗かける導電率の値で材料間を比較することがあります。この場合は、エネルギーの変換効率ではなくて、温度差は必ず与えられている、その時にどれだけ電力を出せますかという指標にちょうど良いのです。



- こうした指標でやるのですが、熱伝導率はなるべく小さい方が良い、電気伝導率はなるべく大きい方が良い、そう思って色々な材料を、二つの軸で書いてみますとこうなります。第一象限のどちらも良く伝えるよというものに、「金属」があります。電気はあまり流さないですが熱は伝えるというものは、例えば不純物を入れていない半導体。あるいは誘電体のような無機の結晶があります。我々の研究対象である有機物というのは第3象限です。では第4象限の典型的な材料はありますかというのと、無いのです。それが、まさに熱電変換材料の特殊なところなんです。200年の流れの中で、実用を目指した熱電材料というのは、半導体の中でなるべく熱伝導率が小さいものを探してきて、不純物を一杯入れて、電気が流れやすくするというアプローチに収めています。



- 先ほどのZ Tを使って、少しでもZ Tが大きいことが善であるということが、100年くらい応用研究で繰り返されてきました。ところが、今は、100年の歴史であまり想定していなかったことをやろうとしています。ウェアラブルにおいて、Z Tだけではないよと言うのを説明したのが、この資料です。
- 今、既に売っているような無機の熱電モジュールでI o Tデバイスを作ると、こんな見た目になります。これは何かというと、空気の放熱を促すための冷却フィンです。これを身体に身に着けて日頃生活したい人はいないと思います。ですの

で、これで律速されているところを、フィンを使わずに平面から空気へと熱が逃げることが期待していると、それが非常に律速過程になります。それを前提に計算したのがこれで、横軸が素子の厚み、グラフに書かれた数字が、素子の熱伝導率です。この3から6 W/mK というのが、従来からある無機の熱電材料の値に近いと思います。それに対して、0.2 ぐらいまで下げないと、2~3ミリの厚みで十分な温度差が出ず、効率が出ないというのが、このグラフが意味するところ です。つまり、有機物レベルの極めて低い熱伝導率が必要で、それでもミリメータ ーぐらいの厚みがないと温度差が付きませんよということです。

- それでもフレキシブルな方が良いという、面倒な要求があります。今の前提条件では、熱源はずっと一定という条件で行いましたが、実はもう一つ律速過程があります。この写真は市販スマート熱電ウォッチです。こちらの写真は、我々が作ろうとしている布のような熱電モジュールに相当するものです。写真は本当の布ですが、学生につけさせて皮膚温度を屋内環境で測った実験の例です。グラフの同じ色が同じ被験者なのですが、人によって体温は違うのですが、どの人も、熱電ウォッチをつけると2℃くらい皮膚温度が下がっています。つまり、これはエネ ジーشناッチングであり、熱を奪いすぎているのです。後ほど現物で試していただいても良いですが、着けて寒いところに行くと、これが体温を奪いすぎて冷たく感じます。それで皮膚温度が下がり、設計通りに効率が出ないことになりま す。ですので、非常に熱伝導率が低い断熱性の熱電変換モジュールと言うのは、利便性、使いやすさのためにも、実際の性能のためにも、重要であることが分かります。
- そう思い、世の中の様々な物質の熱伝導率を見てみます。これは無機の半導体の 典型例としてシリコンです。この辺が金属です。それに比べたら有機物は非常に 導電性が高いものから低いものまで0.1から1の間にいるのが分かると思いま す。この点で有機物が有利ではないかと思い、我々は研究を始めました。
- この後、少しだけ原理的なところを説明し、我々の十数年の研究の結果、どんな ところを問題として考えているのかをご紹介します。
- ここは、物理が嫌いな方は目をつぶっておいていただいても結構ですが、固体物理の教科書を見たとき、 ゼーベック効果がどのように説明されているのかをおさらいしたページです。覚えておいていただきた いのは、緑で書かれた前提条件です。固体物理に出てくる式は、全部近似式と言って良いです。近似式 と言うのは、前提条件を満たしていないと意味がありません。こういう前提条件を活かして、輸送方程式を考えます。熱を運ぶのは 主に格子の振動なのですが、格子の振動は電子とは相互作用をたまにしかしない

物性物理学の教科書に見るゼーベック効果の説明

古典的熱電理論のよりどころ

- ・電子はFermi-Dirac統計に従う
- ・電子の振る舞いはバンド理論の観点で説明できる
- ・外場による電流と熱流は線形近似が成り立つ 線形応答理論
- ・Boltzmann輸送方程式の散乱項は緩和時間近似が成り立つ
- ・電子輸送とフォノン輸送は分けて考えることができる

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -qE \frac{\partial f}{\hbar} - \frac{\hbar k}{m^2} \frac{\partial f}{\partial r} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

ドリフト項 散乱項 散乱項

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = -\frac{f-f_0}{\tau}$$

※密度や能の電場のみのとき

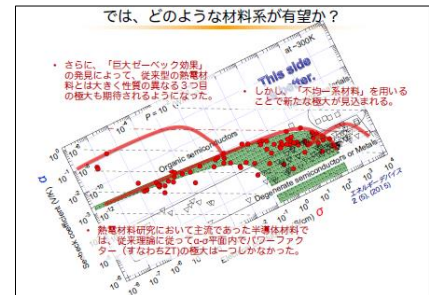
重要：近似は常に成り立つわけではない

➡ 従来の熱電「近似」理論が無視してきた現象を利用する！

と考えます。その緩和時間近似というものを使って説明が始まっています。

- その結果として式が出てくるのですが、これがゼーベック係数の式で、これが導電率の式です。物理の詳細は、今日は飛ばしますが、材料パラメーターを入れて計算するとこうなります。これが何かというと、横軸はフェルミ準位というもので、電子の水面にあたるものですね。半導体というのは、バンドギャップというものがある、そこにフェルミ準位が位置しているのですが、それがギャップの中ほどからだんだん端に来て、更にバンドの中に入るというのを横軸にしています。そうすると、こうやってゼーベック係数はだんだん減ってきて、代わりに導電率はどんどん上がって行って、ゼーベック係数二乗かける導電率のパワーファクターは、ここで極大となります。わかる方はわかると思いますが、こんなところまでフェルミ準位が来るのは不純物を山のように入れるという事なのですね。そうした半導体を使って、なおかつ熱伝導率が小さく、電気もまあまあ流しやすい材料を開発してきました。
- 有機物に関しては、我々が始めた時には研究例が本当に数少なかったのです。とにかく何が起こるのかわからないので、一通りやってみようということで、自分たちで評価装置を作って、色々な有機物を評価しました。ここに、その総括図を載せています。横軸が電気伝導率、導電率ですね。縦軸がゼーベック係数で、斜めにあるのがパワーファクター線、先ほど申し上げたように、大きいほど発電能力が高いのです。これだと右上に行くほど、熱電変化能力が高いこととなります。
- 赤い曲線が、有機半導体をプロットしたものです。緑のハッチングが何かというと、教科書にあるゼーベック係数と導電率がこんな関係になりますという近似式がありましたが、それを書いています。この曲線が動く範囲は、キャリアの動きやすさによります。キャリア移動度は物によって違うので、そのためにこの線が左右に動いてしまいます。有機半導体としてありそうな範囲を塗ったのが、この緑色のエリアです。
- 見ての通り、例外もあるのは確かですが、とんでもなく外れているものはありません。これはがっかりした結果なのですが、どうやら有機半導体も、既に教科書に書いてある理論からほとんど出ないというのが、この結果の意味です。それではあまり面白くないので、この限界を超えられるものはないかと思うわけです。

- 無機半導体はキャリア移動度が高く、キャリアの足がとても速いため、この線が右のほうまで行くのですが、有機半導体はどうしてもキャリア移動度が低いので、この辺にしか来ない。そうすると、性能ではまた有機材料が無機材料に負けるしかないという事になります。それではつまらないので、何かないかと考えていたのですが、限界を超えそうなものが2種類ありました。1つは「不均一系材料」と呼んでいるものです。もう一つ、巨大なゼーベック係数が出るものを発見しました。それらの価値は、このグラフを傾けてみるとわかりやすくなります。こうすると、上に行くほど性能が高い材料という事になります。



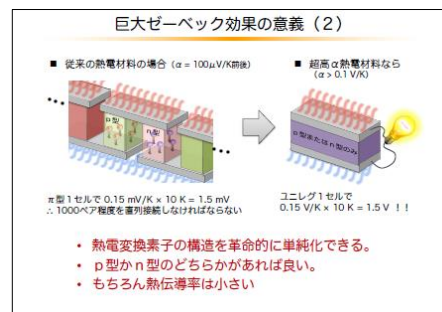
- 熱電応用の100年の歴史において、山は一つしかない。ここしかないという前提で、いろんな材料で、少しでも高い山を見つけることを100年くらい皆がやってきたのです。そうではなくて、ここにも、実は別のひと山がある。こちらにも未知の山があるということです。これらを追求することを我々はずっとやっていきます。
- その最初の例ですが、巨大ゼーベック効果の方を説明いたします。有機エレクトロニクスで研究されている様々な有機半導体材料について、我々の装置で非常に純度の高いものを測りました、先ほどと同じ図のずっと左の方です。ゼーベック係数を測る装置は沢山市販されているのですが、市販品では測れない範囲になります。そのため、我々のみが気づくことが出来たという現象なのです。
- 非常に純度の高い有機半導体を測っていると、従来の教科書に載っている値の10倍から100倍のゼーベック係数が、極めて高い頻度で出ることがわかりました。これらの同じ記号のプロットは、同じ材料で温度を変えて測ったものです。大体、室温からプラス60℃くらいまでの範囲で、ほとんどの材料で従来の理論で説明できない巨大なゼーベック係数が出ることを発見しました。その機構の概念をこの図に書いてあるのですが、後で詳しく説明します。
- ルブレンの単結晶でやっぱり非常に大きなゼーベック係数が出ます。光を当ててキャリアを増やしていくと電流は流れやすくなっていくのですが、ゼーベック係数が低下してしまうのです。従来と同じアプローチでガンガン不純物を入れて、導電性を上げるアプローチはできないという難しさはあります。しかし、先ほどのパワーファクターで言うと、それほど悪いところはないので、発電に使えなくはないと思っています。
- 問題は、教科書に載っている理論で説明できないことが、既にわかっているということです。では、なぜこのようなことが起こるのか、理論物理のプロフェッショナルに協力してもらい、シュレディンガー方程式を計算しました。予測として、

有機半導体の中の電子は、周りの分子を歪めながら回っている、一緒に動いているのです。ということは、分子構造が歪む、又は振動するというのと、電流が流れるというのは完全に切り離せないという前提で、超電導でも使えるような電子と格子を全部入れたハミルトニアンを使うわけです。

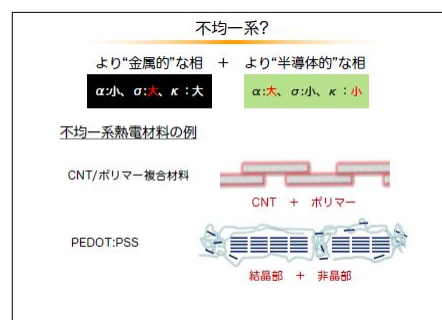
- この辺りは、固体物理のテクニカルな話しですが、そこから面倒ですが計算してゼーベック係数を出すことはできます。やってみたのがこれで、教科書に載っているような式ではこの辺しか行かないものが、このとき行った計算では、我々の実験結果に非常に近いカーブが出てきています。完全には正確ではないかもしれませんが、本質はこれで捕まえているだろうと思います。
- 概念図にもどって説明します。分子の中で熱がどのように流れているかというのと、この絵でブレブレになっているのが、分子が振動している様子です。分子が振動しているものが、バケツリレーのように、隣へ隣へとどんどん伝わります。ホッピングと言われます。一方、電流はどのように流れているかというのと、電流も分子の中に電子の波動関数が収まった状態で休み休み、ひょっこりと動いています。これもホッピングと言います。分子の振動と電子は、同じ分子の中に入っているときは、同じところに閉じ込められていますので、当然強く相互作用します。そうすると、熱が流れるときに、その熱が流れる運動量の一部を電荷と振動をカップリングしたポーラロンと言いますが、有機半導体の中のキャリアの正体です。これをも一緒に向こう側に送ってしまうということです。大体、そうした説明で大きくは間違っていないだろうと思っています。
- これの何が面白いかというと、1つは、不純物が少ないとフェルミレベルが左側に行きますが、従来は真っ直ぐ素直にゼーベック係数が上がっていただけだったので、パワーファクターは、このような曲線でした。ところが、この図から出て、100倍くらい上にゼーベック係数が現れる現象を、我々は見つけたのです。パワーファクターを計算すると不純物が少ないところに2つ目の山ができます。従来の材料は、パワーファクターが大きくないと発電できないので、この不純物が多いところで使います。この時のゼーベック係数を見ると0.1 mV/Kです。こんな小さなゼーベック係数でしか発電に使えませんでした。巨大なゼーベック効果が使えると、パワーファクターの山がここにもあるので不純物が少ないところで発電できます。その状態でのゼーベック係数は、0.1 V/K。1000倍のゼーベック係数が使える訳です。
- 何がうれしいかというと、これですね。最初に熱電変換モジュールの断面図をお見せしましたが、P型、N型をいっぱい直列につないでいました。これをウェアラブルに使おうとすると、熱いところと冷たいところの温度差は、せいぜい10°Cしか出ません。ゼーベック係数は0.1 mV/Kくらいです。ということは、10°C×0.1 mV/Kと、1段で1 mVくらいしか出ないのです。1 Vくらいな

いと電子回路を動かさませんので、1000段くらい直列につながないと電子回路を動かさません。これは、作るコストも上がりますし、フレキシブルで使った時に、どこかで断線するのではないかという危険があります。

- それに対して、我々が見つけた現象ですと、 $0.1 \text{ V/K} \times 10^\circ\text{C}$ で、それだけで1Vのオーダーになります。ということは、素子の形として、P型、N型どっちか一方だけを2つの電極でラミネートするだけで1V出せるのです。これは圧倒的にプロセスが安くなりますし、何より有機半導体はP型・N型で性能の揃ったものを用意することが苦手なのですが、それをしなくても良いというのは非常に有利になります。まだ基礎研究の段階ですが、応用上、有利な点が沢山ありますので、そろそろ応用研究の段階に進もうかなと考えております。



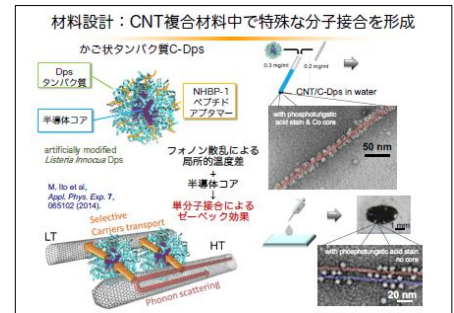
- もう一つは、不均一系と言っているもので、我々が研究しているものを中心に紹介します。私の言うところの不均一系熱電材料とは、一般的に導電率は大きいけれど、他が残念という、より金属的な相と、一般にゼーベック係数は大きくて、熱伝導率が小さいことが多いけれど、残念ながら導電率が低いという、より半導体的な相が存在するものです。なお、熱電材料は必ずこうなのです。これが大きいとこっちは小さい、導電率が大きいとゼーベック係数が小さい。あるいは、導電率が非常に大きいと熱伝導率も大きい。この三すくみで、独立して物性値をよくできないのが、熱電材料の難しいところです。



- 私の言うところの不均一系熱電材料は、これら2つを混ぜて、良いところ取りができています。事例として、このあたりの材料が沢山研究されていますが、これらが、比較的性能が出ているのは、2層が混ざっているためではないかと思っています。やみくもに混ぜると、電気回路に対して2つが並列につながってしまいます。そうすると、半導体的な相で発電したものが、こちら側の発電能力のない金属的な相がショートサーキットになり、電流がグルグル消費されてしまい、エネルギーを取り出すことが出来なくなります。ところが、うまく電流経路に対して直列につながれば良いところ取りができるはずです。
- このコンセプトをナノスケールで、ボトムアップで実現する材料はどうすればよいのかを考えた末に始めたのが、この材料です。まず電気を良く流す材料であるカーボンナノチューブを使います。そのままでは熱も良く流してしまいますので、こうした特殊な分子を間に挟むことをやり始めました。これはDpsという、タ

ンパク質分子です。直径が9ナノメートルくらいです。中に空洞を持っていることが特徴です。このタンパク質のファミリーとしてフェリチンと言うものがあります。似たサブユニットで構成され、もう少し大きいものです。フェリチンは聞いたことがある方もいるかもしれませんが、皆さんの身体の中にもあります。体の中で、中の空洞に鉄を結晶化して貯めています。おかげで鉄分が足りなくなった時にそこから取り出し、ヘモグロビンが作れるのです。

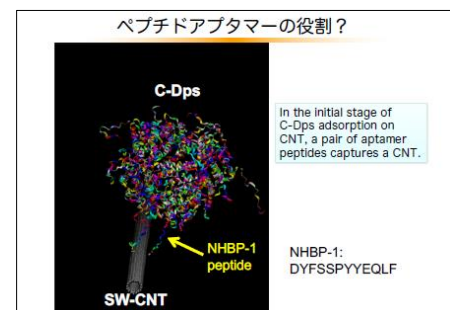
- 中に無機粒子を捉える性格を持っているので、お話し向きということで、そこに半導体の粒子を入れます。そうすると、タンパク質と半導体複合体ができます。さらにうれしい特徴は、12のタンパク質ユニットでできているのですが、それぞれの1ユニットあたり、タンパク質は一本の鎖ですので、C末端とN末端と両方の端があります。その端は、この分子の場合、外側にヒョロッと飛び出してくるのですが、この飛び出ているところのアミノ酸の配列を変えると、どういう物質に吸着しやすいのかという性能が変わることが知られています。



- さらに幸いなことに、私が目を付けた時には既に、カーボンナノチューブに付きやすいと言われているもの、ペプチドアプタマーと言いますが、そのアミノ酸配列が分かっていました。じゃあ、それを使ってみようというので実験を行った結果、水の中でカーボンナノチューブとDpsを混ぜて、こういう状態で凝集すると、二本のナノチューブの間には、必ず分子が挟まる構造ができます。

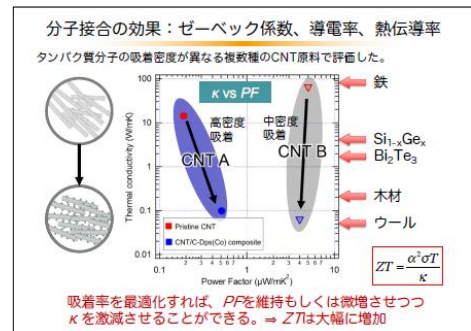
- これができると、熱はこちら側に伝えられないのですが、電子は、このタンパク質は絶縁物と見なせますが、薄いので、中の半導体粒子に量子トンネル効果で飛び込んで行って、向こう側に抜けていくことができます。つまり、電気は伝えませんが、熱は伝えないというのが、この分子でできるのではないかとことでやり始めました。

- 大事なのは、カーボンナノチューブに、いかに沢山タンパク質が付いてくれるかなのです。これは分子動力学シミュレーションによるアニメーションなのですが、先ほどのペプチドアプタマー2本が腕のようにカーボンナノチューブを捕まえて引き寄せている様子が見えます。このペプチドアプタマーの設計が非常に重要なのです。ところがカーボンナノチューブの種類を変えると、今まで付いていたものが付かないという問題が生じています。それについては、プロジェクトの予算がついて、人とお金を使えるようになりましたので、宿題を今解決しようとして研究しています。



- もう一つの問題は、電気がどうやって流れていますかということをやっと調べなきゃいけません。分子1個を電極に付けて、あるいは、分子をずっと1層並べた膜を使って、液体金属と金属の間にそれを挟んで、電気がどのように流れるのか、それぞれのプロと共同研究を進めています。
- 今のところ何が分かってきたかという、まず、中に半導体の粒子を入れると、入れないよりは電流はよく流れるようになっている、つまり、電流は粒子の中を流れているということです。詳しいことは省きますが、この電流-電圧特性は非対称で、電圧をプラスにするかマイナスにするかで様子が異なります。電極をマイナスにしたときに、電子は当初思っていたように、量子トンネル効果で中に入ることが分かっているのですが、反対側では、タンパク質の中を流れているのが、分かってきました。研究の進展とともに、ここで電流の制御およびゼーベック効果の制御をしようとして研究を進めているところです。

- まずは使えそうか確かめる実験の結果をお見せします。2種類のカーボンナノチューブを使って、こちらの赤いマークが、タンパク質を付けないカーボンナノチューブを凝集させて測ったパワーファクターと熱伝導率です。一方、青いマークが、それぞれのカーボンナノチューブにタンパク質を付けて測定したもので、この右側のものが最も差が大きかった系です。タンパク質を付けないと、カーボンナノチューブの凝集体は鉄に近いぐらいの高い熱伝導率を示すのですが、タンパク質の接合を入れてやることでウールのレベルまで落とすことができました、という例です。これで、少なくとも発電能力を落とさずに熱伝導率を低下させる効果があることが分かりました。



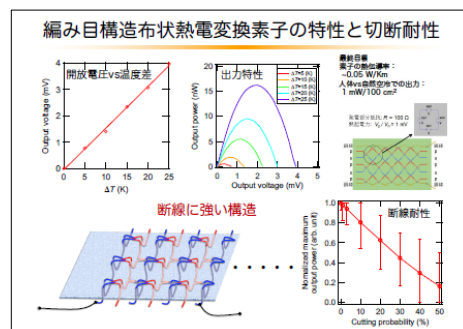
- この変化は劇的でして、熱伝導率が悪いものと良いものとを混ぜた、ただの足し算では説明できません。カーボンナノチューブは、こうした非常に硬い格子が早い振動をしています。一方、タンパク質はゆっくりとした振動をしています。異種界面で非常に熱抵抗が大きい現象、例えば固体と液体の間に熱流があると、界面で温度のドロップが生じることが知られています。これを界面熱抵抗といいますが、これは非常に界面熱抵抗が大きい系ではないかと考えています。
- これはパウリ先生によるのですが、電子を電流として研究している業界では有名な、「神が固体を作ったが、表面は悪魔の仕業である」という言葉です。表面はそれだけ複雑でわかりにくい、変なことが起こる。だからこそ、面白いのです。熱輸送でもパウリ先生の言う通りで、表面、界面と言うのはわかっていないことが多く、我々も熱伝導がどうしてそんなに下げられるのかよくわかっていません。これからサイエンスとしてもじっくり調べていこうと思っています。

- そのためには、この絵にあるような分子接合のあちらこちらで温度を測りたいのです。これも市販の装置がありません。今まさにプロジェクトで進めているところで、世の中で一番高い分解能で測れる原子間力顕微鏡、非常に細い針の先で、ものをなぞりながら形状を見ていく装置です。それと、我々の得意な電位計測装置の回路を組み合わせて、〇〇社と装置を改良中です。これを使って、熱電対の原理を使うのですが、分子接合の一方の端ともう一方端で温度差を見てやろうというのを、今チャレンジ中です。
- ここまでが、材料からのアプローチです。それをどうやってデバイスに持ってくるのかということ、一緒に考えなければ、出口が糞詰まりで、材料はできたけれども、「どうやって使うの？」となりかねません。両方やらなければというのが私のポリシーで、初期の段階から「デバイスではどうするの？」ということに対する答えを一緒に並行で研究しました。
- その解の一つがこれです。カーボンナノチューブの特徴のひとつは、糸にしやすいことです。そこで、カーボンナノチューブの分散液をメタノールの入った巨大なビーカーをグルグル回したところに注入しています。これでゲル状の糸ができます。これを引っ張って乾かすと、髪の毛のような糸ができます。うちの装置でも5mくらいの糸は連続で作れます。直径は大体50マイクロメートルです。これを使って、うまくドーピングをして、布に縫うと、この断面図で見ますと、パイ型の直列構造を作ることができています。縫うだけで、です。
- この構造のメリットの一つをお見せします。これは両端の抵抗をテスターで測りながら、学生が曲げている動画ですが、ピクリとも抵抗値に変化がありません。曲げ伸ばし、巻いても、捻じってもピクリともしません。これは糸が強いからではなく、基板に相当する布に糸を縫っているだけです。強く固定されていないのです。そのため糸には強いストレスがかからないというメリットがあります。ですので、普通に曲げ伸ばししても大丈夫なのです。
- もう一つのメリットは、モジュール自体が布で、断熱性ということです。このムービーでは、大気中で片側は何も冷却していません。自然空冷で、裏面を指で軽く触るだけで、パッと電圧が出ます。この特性から温度差を推定することができます。空気と人体の温度差が9℃のところ、大体5℃の温度差が得られています。軽く触るだけで、です。同じ実験を市販熱電モジュールで行うと、0.6℃でした。この温度差が、最初に私が説明した「熱伝導率を抑えることがウェアラブル発電では重要である」ということの証拠になります。なので、いくら既存の熱電材料のZTが高くても、10倍の温度差が得られるなら、ZTが数十分の一の材



料でも同じくらいの発電性能が得られます。

- 先ほどのデモンストレーションは直線的に縫っただけですが、それだけだと、メガソーラーと同じように、一か所切れるとワンストリング分がすべて死んでしまいます。それでは耐久性に問題があるということで、最近縫いながら編む構造としています。そうすると、1か所切れても、死ぬのはその縫い目だけということになります。実際、モンテカルロシミュレーションを行った結果があります。糸の縫い目を30%の確率で切るというのは、編み物としてズタボロの状態ですが、それでもまだ半分くらいの効率で動くという証左です。



- こうすれば、本当にウェアラブルに使えるのではないかと考えています。何より、見た目は普通の布と同じです。断熱性も同じです。全く普通の服と同じように着られます。今売っている無機セラミックの熱電モジュールを使うと、鎧のような、重い、固い、冷たいものになるので、みんな使おうと思わないと思います。使い勝手と言う面では、布状熱電変換素子の方が、はるかに使い勝手が良いと思います。



- 熱電材料は熱伝導率が低い方が良いのですが、ナノチューブ糸の熱伝導率を測る装置を自分たちで作りまして、糸の熱伝導率を測っているときに、とんでもないものを見てしまいました。細線の熱伝導率を正確に測るのは非常に難しく、系統的な誤差があるのはわかったのですが、それをおいてもタンパク質分子を使わない糸において高い熱伝導率が得られています。今は糸ではなく、こういうリボンを作り、もっとカーボンナノチューブが配向していますよと言うものを作っています。基盤からはがすことができますので、一本のリボンで熱伝導率を測った例があります。熱拡散率で書いていますが、熱伝導率も1000 W/Kは超えていると思われます。もっと上げたいと、「目指せ1000 W/K」ということで、それが実現出来れば、EVの中とか、電池の中とか、充電ケーブルの放熱などが問題になっていると聞いていますが、こういう、なるべくフレキシブルかつ軽量な材料で熱を伝えたいときに使える、近距離の熱輸送に使えるのではと考えています。
- こういうタイトルの研究(「分子接合によるナノカーボン系材料の広範囲熱伝導率制御」)をCRESTプロジェクトとして実施しています。熱伝導率は、すべての物質を並べても、その範囲はたかが知れています。カーボンナノチューブだけで、できる限り熱伝導率の範囲を広げていこうとしています。薄膜の厚み方向はここ

まで低熱伝導率化が進んでいますが、糸の長手方向はなかなか落とすのが難しいが、それをやろうとしています。

- まとめますと、I o T時代にエネルギーハーベスターは重要な技術であり、その中で熱は、身の回りに皆さんが思っているよりエネルギーとして沢山あり、使い勝手の良い、収穫できるエネルギーです。中でも、人体は100W程度の安定な熱源なので、ウェアラブルエネルギーハーベスターのエネルギー源として有望ではないかと考えています。その時に、熱伝導率が布レベルに低い、フレキシブル性も軽量性も布レベルであることが重要と考えています。この点で、有機物や有機物の力を借りたCNTコンポジットが有利だと考えています。熱電材料だけではなく、最近熱マネジメントの一環として、伝熱材料としてもカーボンナノチューブは面白いのではないかとということで、研究を進めています。

以上