

# 研究報告書

## 「半導体性単層 CNT からなる熱電変換シートの創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成27年4月～平成31年3月

研究者: 藤ヶ谷 剛彦

### 1. 研究のねらい

単層カーボンナノチューブ(以下:単層 CNT)を素材とした、世界最高の変換効率と耐久性を持つ熱電変換シートの開発を目的とする。用いる単層 CNT の直径や電気的性質を選択することで高いゼーベック係数を達成し、安定なドーピングを実現する機構を突き止めることで、高耐久化を目指す。単層 CNT の接点の理解と制御に着目し、実測データと連動しながら巨大モデリングを構築することで、高効率化へ繋げる戦略である。

### 2. 研究成果

#### (1)概要

研究①～⑤(後述)を通じて下記の成果1～7が得られた

#### 成果1. 大気下安定 n 型ドーパントの発見

ベンズイミダゾール系ドーパ剤を用いることで半年以上の大気下安定性を保つ n 型単層 CNT シートの作製に成功した。(Synth. Metal. 2017)

#### 成果2. N 型単層 CNT の大気安定化安定メカニズムの解明

大気下でも安定な CNT シートの n 型化を実現するには単層 CNT 表面全体をすき間なくドーパントで被覆することが必要条件であることを初めて突き止めた。(図1. 論文査読中)

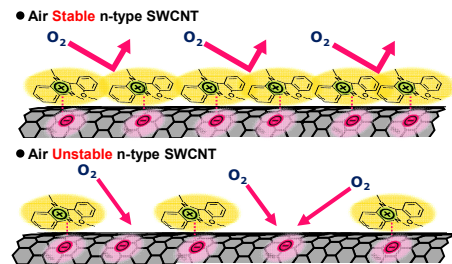


図1. 対カチオンによる完全被覆によるN型安定化メカニズム

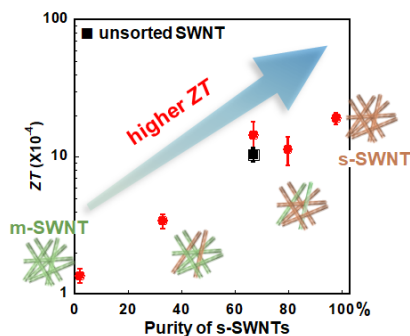


図2. zT 値の半導体性純度依存性

#### 成果3. 半導体性単層 CNT の優位性の明確化

半導体性単層 CNT において大きなゼーベック係数が得られることはすでに知られている。しかし zT 値でも優位であるかは確かめられていなかった。本研究により、半導体性単層 CNT が未分離の単層 CNT より大きな zT を与えることが実験的に確かめられた。(図2. 論文査読中)

#### 成果4. 半導体性単層 CNT の簡単な分離剤除去による zT 向上

近年、半導体性単層 CNT を抽出する際に用いる抽出剤を除去することで zT が向上することが報告された。しかし、抽出剤の除去には強酸が必要で煩雑であった。そこで、独自の低分子系抽出剤を用いたところ、有機溶媒の洗浄で簡単に除去可能で、除去により zT 値が向上できることが確かめられた。(図 3. 論文投稿中)

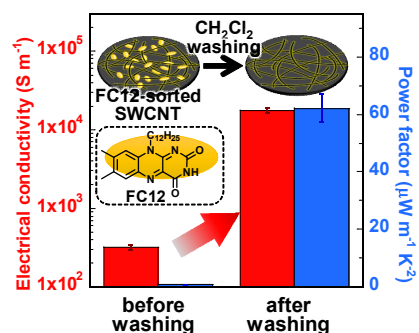


図 3. 低分子抽出法による PF 向上

#### 成果5. デバイス化に向けた新たなドーブプロセスの開拓と n 型化

平面型素子構造は CNT シートの熱電素子作製において有利な構造を有している。平面型における p 型/n 型交互構造を形成するにあたり、従来の溶液プロセスでは「滲み」によりパターン化が困難であった。そこで DMBI の前駆体を用いた蒸着法でドーブを行ったところ、寸法安定性に優れたパターンニングと n 型化が実現できた。

#### 成果6. 単層 CNT シート伝導異方性の測定と制御

単層 CNT シートでは膜厚方向の伝導度は面内方向と比較し 100 倍以上高いことが明らかとなった。平面型構造の実現には膜厚方向の熱伝導性を向上させる必要がある。そこでシート作成時に犠牲粒子を混合する新たな手法を考案し、粒子添加量に応じた異方性の制御に成功した。(図4. 論文準備中)

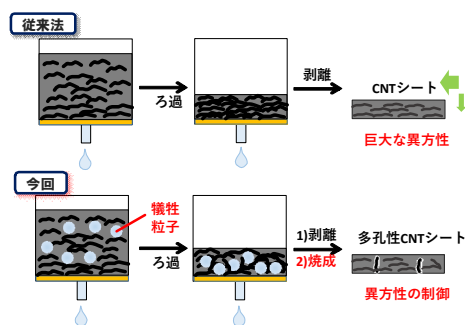


図 4. 異方性制御プロセス

#### 成果7. 高分子被覆による zT 向上

電気伝導度を低下させずに熱伝導度を低減させることが可能になれば zT の向上につながる。しかし、その方法論は知られていない。本研究では単層 CNT シートに樹脂被覆を行うことで実現できることを発見した。(図5. 論文準備中)

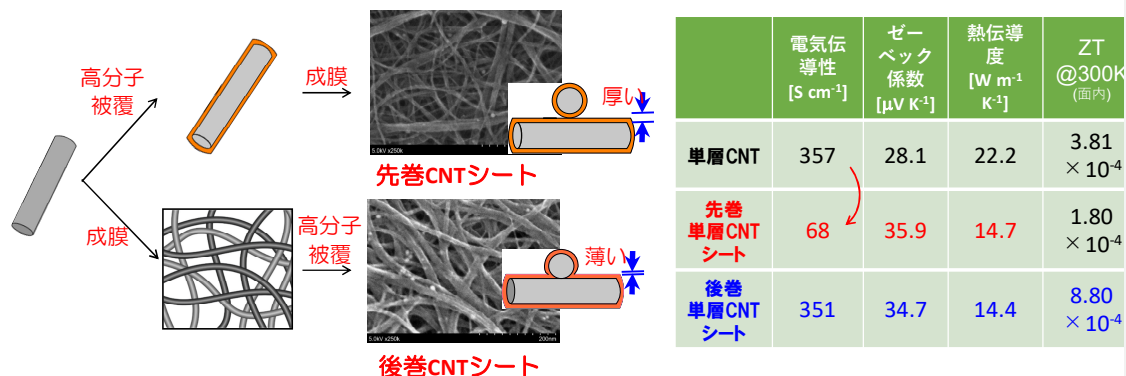


図5. 高分子被覆による接点制御と熱電性能の制御

(2) 詳細

提案した各研究項目に対する進捗と達成状況を、研究計画書の項目毎に記載した。

研究①(ドーピング安定化の方法論)

(n 型材料の開発)

- ・独自のドーピング剤である DMBI を高分子化し、さらなる高耐久化を目指す計画であったが、高分子化 DMBI を実際に合成したところ、溶媒不溶であった。一方、**成果1**に記述したように DMBI が高分子化せずとも十分に高耐久化であったことから、目的は達成とみなした。
- ・**成果2**に記述したように、単層 CNT シートの n 型安定化メカニズムを明らかとした。一般化も可能であると考えられることから波及効果も高い。十分な達成度である。

(p 型材料の開発)

- ・研究協力者の東工大福島グループが作成する新規ホウ素系ドーピング剤を検証した。ドーピング剤の空気安定性が乏しく、ドーピング操作が煩雑であることから検証を中断した。

研究②(ゼーベック係数の最大化)

(半導体性単層 CNT の必要性検証)

**成果3**に述べたように、半導体性単層 CNT は  $zT$  向上に有用であることが明らかとなった。これまでの報告では熱伝導度の半導体性純度依存性が明確でなかったが、本研究により、熱伝導度は半導体性純度に依存しないことが初めて実験的に明確となった。

(フラビン抽出法による半導体性単層 CNT 抽出と熱電評価)

当研究室で開発された「フラビン抽出法」により抽出された半導体性単層 CNT を熱電材料に初めて用いた研究である。これまでの抽出方法では、抽出剤の除去が  $zT$  向上に有効であることが明らかとなっていたものの、除去には強酸が必要である欠点があった。**成果4**に記述したように、フラビン抽出法では、フラビンが有機溶媒の洗浄で簡単に除去することができ、その結果、実際に  $zT$  の向上に成功した。論文投稿も行えたことから十分な達成度と言える。

(ドープレベル最適化)

N 型ドーピング溶液濃度の制御により、単層 CNT のドーピング準位を制御することに成功した。種々のドーピング溶液濃度で作成した n 型単層 CNT の大気安定性を調べる中から、**成果1**で述べた安定化メカニズムが明らかとなった。フラビン抽出法で抽出した半導体性単層 CNT に対するドープレベル制御によるゼーベック係数の最大化検証は現在実施中であるので、達成度はちょうど半分である。

研究③(ナノ接点解析と制御)

(接点制御の理論解析)

CNT ネットワークの単位ユニットにおける電気抵抗、熱抵抗計測を研究協力者である九州大

学高橋教授との CREST 大野グループとの連携で進めた。大野グループが持つ単層 CNT ドライ製膜技術を活用し、単層 CNT の接点を作製し、高橋グループの持つラマン分光法による熱拡散率測定技術を駆使して接点熱抵抗の測定を進めている。達成度はまだ低い。

(高分子被覆による接点制御)

当初計画では高分子被覆(厚み 0.5nm)した単層 CNT をシート化することで接点に絶縁ナノギャップを取り入れ、熱伝導度低減を実現する計画であった。検討の結果、このアプローチでは熱伝導度も低減できるものの電気伝導度も低下することから  $zT$  の向上は得られなかった(図 5. 先巻き CNT)。しかし**成果7**に記述したように、シート化した単層 CNT に対して高分子被覆をすると電気伝導度を低下させることなく熱伝導度を低減させることに世界で初めて成功した。(論文準備中)

#### 研究④(伝導異方性解析・利用)

研究協力者の産総研石田グループの協力で膜厚方向ゼーベック係数測定装置を完成させた。膜厚方向電気伝導度は石田グループの協力で測定し、単層 CNT シートの面内・膜厚方向の全ての熱電特性を計測できる体制が整った。**成果6**で述べたように、異方性制御にも成功していることから達成度は高い。

#### 研究⑤(デバイス集積化)

渡邊グループが開発を進める平面型素子構造への CNT シートの適用を 4 年目から開始した。**成果5**で述べたように新たなドーピング方法である「蒸着法」でも問題なくドーピングが行えたことから、集積化に目処がたった。p 型 n 型接合の単素子における発電も確認していることから、定量的な解析を進めている。今後も展開していく。

### 3. 今後の展開

本さがけ研究で得られた成果技術を投入した新型平面型 CNT 熱電素子の開発を行う。素材としては、 $zT$  向上を可能にするフラビン抽出法で抽出した半導体単層 CNT のシートを用い、素子化には独自のドーピング剤である DMBI の前駆体を用いた蒸着法によるパターンニング技術を適用する。ロールツーロールプロセスと組み合わせた連続作製技術も確立し実用化に向けて開発を続ける。

### 4. 自己評価

本さがけ研究により、カーボンナノチューブを熱電変換デバイスに応用する際に必要となる種々の要素項目の解明が飛躍的に進んだ。これらの要素技術と知見の全てを投入できる新たな平面型素子構造の開発にも着手していることから今後の発展的継続研究にも大いに期待できる成果を残した。

さらには単層 CNT 熱電材料に関する国内若手研究者の連携を推進することで、新たな学術領域の構築も進んだ。今後も国際的に領域をけん引していく可能性が極めて高い。

これらの成果から、本さがけ研究は高いインパクトを残したと評価できる。



本格的な社会実装には、企業とのコラボレーションによる実デバイス開発や社会インフラへの働きかけを同期させつつ進める必要があることも視界に入っている。再エネを中心とする省エネ社会実現に必要な発電用途や見守り社会を実現するセンサー用電源へと展開していきたい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. K. Ozono, M. Fukuzawa, F. Toshimitsu, T. Shiraki, T. Fujigaya, N. Nakashima, "Chiral Selective Chemical Reaction of Flavin-derivative-wrapped Semiconducting Single-walled Carbon Nanotubes Based on a Specific Recognition" Bull. Chem. Soc. Jpn. in press
2. Y. Nakashima, N. Nakashima, T. Fujigaya,\* "Development of air-stable n-type single-walled carbon nanotubes by doping with 2-(2-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole and their thermoelectric properties" Synthetic Metals, 2016, 225, 76-80.
3. H. Wenxin, N. Nakashima, T. Fujigaya\* "Solvent-free Fabrication of Carbon Nanotube/Resin Composite for Printable Thermoelectric Device" Chem. Lett., 2016, 45, 875-877.

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 1件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

1.

発 明 者: 藤ヶ谷 剛彦

発明の名称: 熱電変換素子、n 型有機半導体材料とその製造方法、および n 型有機半導体材料の安定化剤

出 願 人: 九州大学

出 願 日: 2016/5/9

出 願 番 号: 特願 2016-094010

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

1. "Thermoelectric Figure of Merit of Sorted Semiconducting Single-walled Carbon Nanotube Sheet" The 9th A3 Symposium on Emerging Materials, Kyoto, Japan, 29-31, October, 2018
2. "Air-Stability Mechanism of n-Type Single-Walled carbon Nanotube Sheet Doped with Benzimidazole Derivative" 233rd Electrochemical Society Spring meeting, Seattle, 2018 年 5 月 13 日
3. "Study of Stability Mechanism of Air-Stable n-type Single-walled Carbon Nanotube Films Doped with Benzimidazole Derivative" International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics, Valencia, Spain, January 29 to February 1, 2018,

4. “Thermoelectric Properties of Extracted Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes” The 8th A3 Symposium on Emerging Materials, Suzhou, China, October 25–29, 2017
5. “n-Doping of Single-walled Carbon Nanotubes via Cobaltocene Encapsulation and their Thermoelectric Property” International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics, Kyoto, Japan, January 18th – 20th , 2016