

研 究 報 告 書

「超分子ドーピングを駆動力とする高性能ナノカーボン熱電膜の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016年10月～2020年3月

研 究 者: 野々口 斐之

1. 研究のねらい

環境センシングから医療デバイス通信まで、幅広い情報集約・利用を可能とするビッグデータ社会が到来しつつある。膨大な端末を利用するため、バッテリーのみならず太陽光発電を中心とする環境発電が電源として想定される。一方、ポータブル機器や、暗所や極地などオンデマンドな電池交換が困難な環境における電源など、従来の環境発電技術ではカバーできない需要を解決するため、熱電変換の利用が期待される。熱電発電は温度勾配に比例する起電力に基づき、環境発電技術として有望である。

従来の熱電変換技術は無機系材料を中心に成功を収めているが、そのほとんどが高温(300℃以上)向けであり、また比較的比重の大きなセラミックス材料が主であることから、大規模な工業排熱向けと位置づけられる。一方で、より低品位な200℃以下の排熱は全体の70%程度を占めるが、その電力再生は一般的に極めて困難である。低温熱源からは輻射熱が期待できないため、エクセルギー損失低減のためにモジュールの密着性、すなわち熱電材料の柔軟性が要求される。現時点ではシーズ技術不在に伴う未開拓の分野も多く存在するが、環境規制の強化を背景として現状比20%超の排出(燃費)削減を求められている自動車産業や、センサー端末をはじめとするモバイル発電用途を鑑みると、材料の耐久性や環境負荷性も考慮すべきである。上記の要請を同時に実現するために、軽量性、柔軟性、耐久性、低温における高発電効率を包括的に満足させる新熱電材料群の開発が望まれる。

本提案研究では、ナノカーボン材料が新たな多機能・高性能熱電材料となりうることに着目し、さまざまな階層の分子間相互作用を導入することで、ナノカーボン材料の熱電機能と安定性を飛躍的に向上させる学理を構築することを目的とする。とくにナノカーボンは定義上、無機物であるが、その取扱いは有機化学と極めて親和性が高い。擬2次元の広大なグラフェン表面は物理吸着のみならず種々の化学吸着や官能基変換を可能とする。このことを踏まえ、本研究ではソフトケミストリーに基づく超分子ドーピング法によるp/n型極性変換、欠陥エンジニアリング、さらには用途に適した半導体カーボンナノチューブの分散技術などの基盤技術を創出する。これら基盤技術を以って、超軽量、低環境負荷性の超分子熱電システムの飛躍的な性能向上を実現する。

2. 研究成果

(1) 概要

熱電技術は①正負キャリア制御、②高出力化を必要とする。それぞれの課題に対し、カーボンナノチューブ薄膜にフォーカスを絞り、超分子ドーピングに基づく下記2点の研究項目の新原理を実証するとともに、その学理を構築することを当初の目的とした。

① 研究テーマA 表面錯体形成に基づくn型 CNT の耐熱化

② 研究テーマB 有機塩を用いた電子構造制御と熱電応用

研究テーマAでは、各種のドーパントの検討や、電気化学ドーピングによる電解質イオンのスクリーニングにより、優れた安定性を示すn型カーボンナノチューブの設計指針を構築した (*Small* 2017, 13, 1603420 **扉絵に選出**; *Chem. Commun.*, 2017, 53, 10259 **バックカバーに選出**; *J. Mater. Chem. A* 2018, 6, 21896 **Emerging Investigators 2018 に選出**)。研究テーマBでは、有機塩によるイオン間相互作用がドーピングに寄与することを示し、とくにp型ドーピングにおけるカウンターアニオン依存性を明らかにした (*Small*, 2017, 13, 1700804 **インサイドフロントカバーに選出**)。以上の検討により、熱電パワーファクターを研究開始時よりも5倍程度、増大させた。

(2) 詳細

研究テーマA 表面錯体形成に基づくn型 CNT の耐熱化

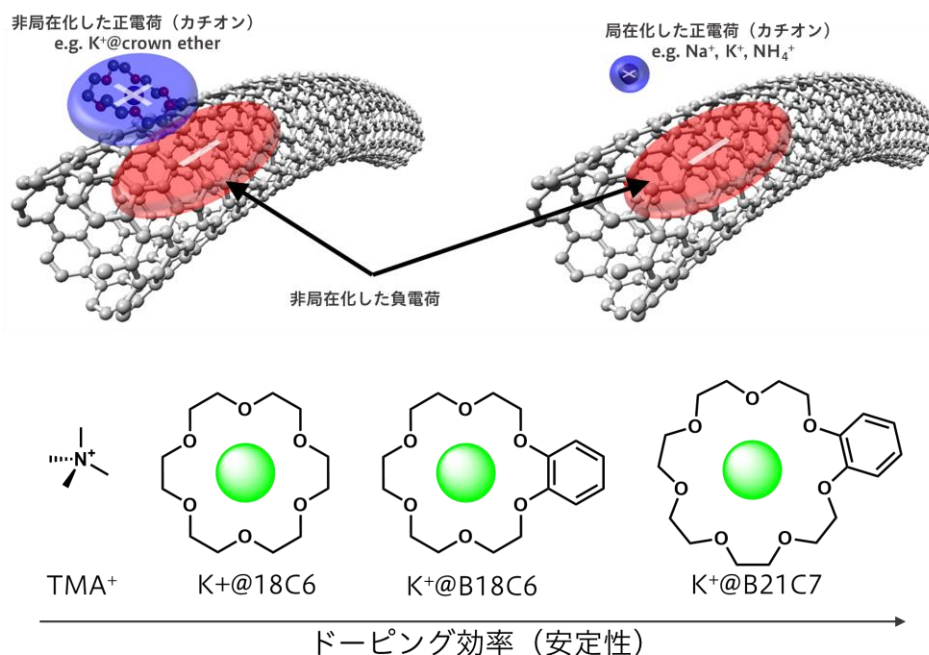


図1. 安定なn型カーボンナノチューブの設計.

大気ならびに熱に対し安定なn型カーボンナノチューブ膜を作製するため、種々のカウンターカチオンを設計した。研究開始当初から提唱するイオン間相互作用の効果を実証するた

め、種々のカウンターカチオン種を設計した (*Small* 2017, 13, 1603420; *Chem. Commun.*, 53, 10259)。また、ドーピング効率や安定性を定量的に評価するため、電気化学ドーピングによるイオン種のスクリーニングを行った(主な研究成果リスト・論文4, *J. Mater. Chem. A* 2018, 6, 21896)。カーボンナノチューブ中の電荷は π 共役を通じて非局在化する。ドーピングにより注入された電荷を安定化するためには、非局在化したカウンターイオンを導入すれば良いと考えた。このことは硬い・軟らかい酸塩基(HSAB)則とも矛盾しない。今回の電気化学ドーピングでは、電解質にカリウム塩を用いたときは、大気中でn型のカーボンナノチューブ膜を作製できなかった。一方で、テトラメチルアンモニウム塩を電解質に用いたときにn型化に成功し、テトラブチルアンモニウム塩、クラウンエーテル錯体塩、さらには環を拡張したベンゾクラウンエーテル塩の順にそのドーピング効率は改善した(図1)。このことはイオン間相互作用に基づく作業仮説に矛盾しないと考えている。

研究テーマB 有機塩を用いた電子構造制御と熱電応用

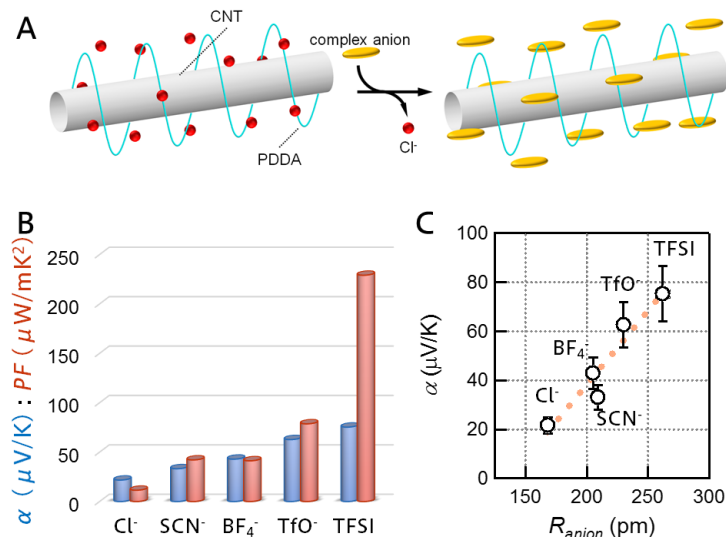


図2. A カーボンナノチューブ／電解質コンポジットのイオン交換. B イオン交換前後のカーボンナノチューブ膜のゼーベック係数とパワーファクター. C ゼーベック係数にみられる電解質ドーパントのカウンターアニオン依存性.

研究開始当初にイオン液体添加によりカーボンナノチューブ膜の熱電特性が向上することを見出した。さきがけ研究期間内に構築した薄膜の分光評価法により、イオン液体が制御性の良いp型ドーパントとして働くことを明らかにした。また、イオン性ポリマーによりカーボンナノチューブ回りにトリメチルアンモニウム塩を固定化し、熱電特性にみられるカウンターアニオン依存性を検討したところ、カウンターアニオンのサイズや形状に強く依存することが明らかとなった(主な研究成果リスト・論文5, *Small* 2017, 13, 1700804)。

熱電特性を改善する取り組みとして、ボロンドープカーボンナノチューブの合成制御ならびに分子ドーピング(主な研究成果リスト・論文3, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 7235–7241, フロントカバーに選出.), UV/オゾン照射による構造欠陥密度の制御とその効果(主な研究成果リスト・論文1, *J. Appl. Phys.* 2019, 126, 135108.)などについて検討した。この

ほか、プロトタイプとして作製したフレキシブル熱電発電モジュールの発電性能を報告した(主な研究成果リスト・論文2, *MRS Advances*. 2019, 4, 147.)。

3. 今後の展開

得られた材料の安定性や発電出力に基づき、熱電発電素子の開発を進める。同時に、本プロジェクトではカーボンナノチューブの構造制御にも取り組んできた。この成果をもとに、未だ明らかでないカーボンナノチューブの熱電特性にみられる構造物性相関を明らかにしていく。

4. 自己評価

研究期間内に、研究開始時に想定した課題をほぼ研究計画通りに解決した。イオン液体によるカーボンナノチューブ膜の熱電効果の改善など、当初の研究構想では想定していなかった結果もあったが、そのメカニズムを解明し、論文にまとめることが出来た(主な研究成果リスト・論文5, *Small*. 2017, 13, 1700804)。さがけ研究の支援により、とくに評価技術が高度化し、より詳細な物性の解析ができるようになった。当初想定したキャリア密度の評価技術の一つが予備検討により否定されたが、その代替案として導入した遠赤外分光法が本研究の推進に有効に活用された。本プロジェクトならびに今後に期待される成果や取り組みは、有機熱電変換分野の学術創成に大きく貢献していくと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Y. Nonoguchi, A. Tani, T. Kitano, T. Kawai. Enhanced Thermoelectric Properties of Semiconducting Carbon Nanotube Films by UV/ozone Treatment. *Journal of Applied Physics*. 2019, 126, 135108.
2. M. Ishimaru, A. Kubo, T. Kawai, Y. Nonoguchi. A π -type Thermoelectric Generator Wrapped with Doped Single-walled Carbon Nanotube Sheets. *MRS Advances*. 2019, 4, 147-153.
3. W.-H. Chiang, Y. Iihara, W.-T. Li, C.-Y. Hsieh, S.-C. Lo, C. Goto, A. Tani, T. Kawai, Y. Nonoguchi. Enhanced Thermoelectric Properties of Boron-substituted Single-walled Carbon Nanotube Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019, 11, 7235-7241, **Front Cover に選出**.
4. Y. Nonoguchi, K. Kojiyama, T. Kawai. Electrochemical n-Type Doping of Carbon Nanotube Films by Using Supramolecular Electrolytes. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018, 6, 21896-21900, **2018 Emerging Investigators に選出**.
5. M. Nakano, T. Nakashima, T. Kawai, Y. Nonoguchi. Synergistic Impacts of Electrolyte Adsorption on the Thermoelectric Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Small*. 2017, 13, 1700804, **Inside Front Cover に選出**.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(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)

学会発表

1. (Invited) Y. Nonoguchi, Tuning the Thermoelectric Properties of Carbon Nanotube Films by Molecular Doping. **233rd ECS Meeting**, Seattle, WA, May 14, 2018.
2. (Invited) Y. Nonoguchi, Thermoelectric materials consisting of doped carbon nanotubes. **2018 MRS Fall Meeting & Exhibit**, Boston, MA, November 27, 2018.
3. (Invited) Y. Nonoguchi, Thermoelectric Materials Made from Molecularly-doped Semiconducting Carbon Nanotube Networks. **Materials Research Meeting 2019**, Yokohama, December 13, 2019.

受賞等

4. Journal of Materials Chemistry A 2018 Emerging Investigators 選出
5. 第16回 日本熱電学会学術講演会 優秀講演賞 (2019)