

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
山陽小野田市立山口東京理科大学 工学部	助教	秦 慎一

研究テーマ

未利用排熱回収によるエネルギー・防災・医療システムの効率化： π 型有機熱電モジュールを実現するn型半導体カーボンナノチューブの開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

将来的な石油資源の枯渇の深刻化に対応するために、将来的なエネルギー問題への取り組みと二酸化炭素の排出量の大幅な抑制技術は、国内外問わず大きな関心が寄せられている。最近では、振動・光・排熱など、これまで捨てられていた身の回りにわずかに存在するエネルギーを電力に変換し活用する、エネルギーハーベスティングが注目を集めている。熱から電気に変換できる熱電材料は、その有用な候補であり、これまで無機物が主導的な立場であった。つまり、無機熱電材料においては構成元素や結晶状態の違いによって、特性が幅広く変化することが既に明らかにされつつある。これに対して、有機材料でこのような物質設計と熱電変換特性の関連を評価した研究例はほぼない。特に、資源埋蔵量が豊富に調達できる炭素原子からなるカーボンナノチューブ (CNT) のシートは、明確な熱電効果が得られることが近年わかり、その上最も膨大な150 °C以下の排熱をエネルギーハーベスティングできる、かなり優位な特性を有している。加えて、この材料は軽量であり大面積化が容易で、曲面を有する熱電にも容易に設置可能であり、毒性は少ないためウェアラブルデバイスやIoMT (Internet of Medical Things=医療IoT) などの応用につながるものと期待されている。熱電モジュールはp型の熱電材料とn型の熱電材料、それぞれの素子が交互に電極で接合された構造 (π 型) が、最も効率よく熱電変換特性を示すとされている。しかしながら、通常大気中酸素の影響を受け、n型材料はp型材料へと変わってしまうため、国内グループによって有益な知見が得られているものの、n型状態を維持できる機能指針は未だ少ない。今後さらなるn型半導体の物性開拓が強く求められる。

そこで、本研究は環境負荷の少ない手法かつ非常にシンプルな手法によって、CNTの半導体特性をp型からn型へ改変するドーパント剤の検討を模索した。その結果、カチオン性界面活性剤水溶液から調製されたCNTシートは、再現性良くn型半導体特性を示すことを見出した。そこで本研究では、その詳細構造の検討と、キャリア経路の安定性を明らかにすることを旨として研究を行った。

2. 研究成果および考察

アルキル鎖長が異なる典型的なカチオン性界面活性剤、オクチルトリメチルアンモニウムクロリド (OTAC、炭素鎖長8)、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド (DTAC、炭素鎖長12) およびセチルトリメチルアンモニウムクロリド (CTAC、炭素鎖長16) を使用した。所定濃度の各界面活性剤水溶液にてCNTを分散させた後、これらを吸引ろ過・減圧乾燥することによりCNT独立シートを得た。また参照試料として、界面活性剤を使用せずに調製した単体CNTシートを調製した。図1に調製された一連のシートの外観写真を示しており、調製されたフィルムはどれも触れてもシート形状が破れることなく、柔軟性を有していることがわかる。次に界面活性剤ドーパントCNTを熱電特性評価装置で調べた結果、OTAC、DT

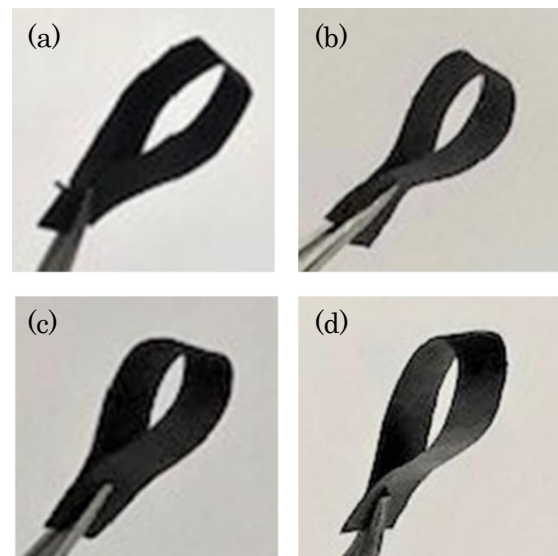


図1 調製された熱電変換シートの外観写真:(a) CNT、(b) OTAC ドープCNT、(c) DTAC ドープCNT、(d) CTAC ドープCNT

AC、CTACいずれの場合においても、p型半導体だったCNTは、n型半導体を示すことが分かった。つまり、CNTのキャリアが界面活性剤のアルキル鎖長に関係なく、ホールから電子に切り替わっていることが明らかとなった。一方、それぞれの電気伝導の着目した場合、それはアルキル鎖長が長くなるにつれて高くなる傾向を示した。その結果、CNT、OTACドーブCNT、DTACドーブCNT、CTACドーブCNTの出力因子PF ($=S^2\sigma$, S:ゼーベック係数、 σ :電気伝導度)は、順に46.5、126.8、212.2、および271 $\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ であった。つまり、CTACドーブCNTが最も高いn型熱電変換効率だった。

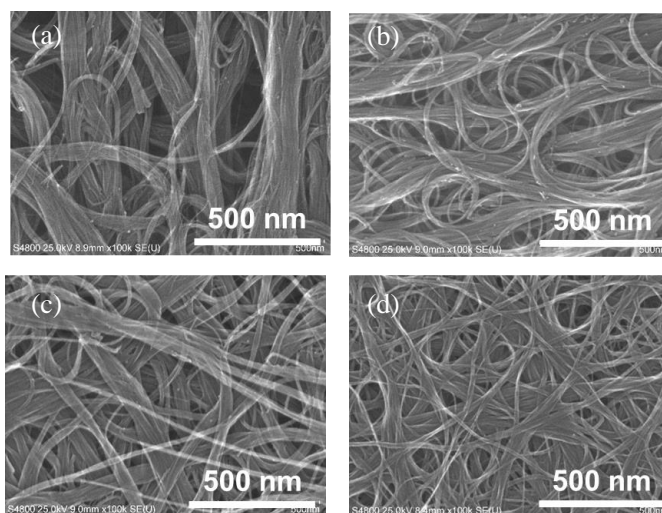


図2 調製された熱電変換シートのSEM像：(a) CNT、(b) OTACドーブCNT、(c) DTACドーブCNT、(d) CTACドーブCNT

シートの走査電子顕微鏡の結果、純粋なCNTではナノチューブ間のvan der Waals力と π - π 相互作用によりロープ形状のバンドルが確認でき、平均バンドル直径は幅広く 41.8 ± 33.7 nmであった。一方界面活性剤を使用して作製したOTACドーブCNT、DTACドーブCNT、CTACドーブCNTでは、の平均バンドル直径は、それぞれ 36.5 ± 32.9 、 34.0 ± 27.9 、および 23.6 ± 22.1 nmとなり、界面活性剤のアルキル鎖長が長くなるにつれてバンドル直径が小さくなることが分かった。長鎖CTACドーブCNTでは、微細なネットワークと小さいバンドルサイズのナノチューブが、電子輸送のための多数の経路を提供するため、シートにおいて高導電性が発現したものと考えられる。さらに、観察視野にて界面活性剤由来の結晶は確認することができなかった。この様子はXRD測定の結果とも一致し、シート内に界面活性剤分子はわずかにしか混入していないものと考えられる。

電子輸送型の熱電材料における大気酸素の酸化やドーパント剤の劣化を伴わないn型ドーピングは依然として課題である。大気酸素ドーピングに対する耐性を評価するために、高出力のCTACドーブCNTを大気暴露し、その特性を経時的に試験した(図3(a))。初期のS値およびPF値は、 -34.2 $\mu\text{V K}^{-1}$ および 271 $\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ であり、これとほぼ同等の値が60日後、120日後でも示された。興味深いことに、この特性は185日にも継続しており、CTACドーブCNTの性能劣化は確認できなかった。これまでに報告された論文のn型期間と比較すると、このシートは常温大気条件ではトップクラスの性能であり、本分野の進歩に貢献している。またCTACの脱ドーピング耐性を知るために、シートを水中に放置し、同様に定期的に熱電特性を評価した(図3(b))。その結果、CTACドーブCNTは28日間も一定の初期負のS値、すなわち安定したn型伝導を示した。一方、初期のPF値もこの期間中連続的に記録された。本来動的な分子であるCTACが、バルクに漏れずにナノチューブ表面に固定されていることが示唆された。実際に、ラマン測定の結果によればCTACドーブCNTの sp^2 炭素由来のGバンドは、両親媒性多価カチオンで被覆されたものと同様の挙動を示しており、CNTとCTAC間の化学的相互作用が非常に強いことがわかった。

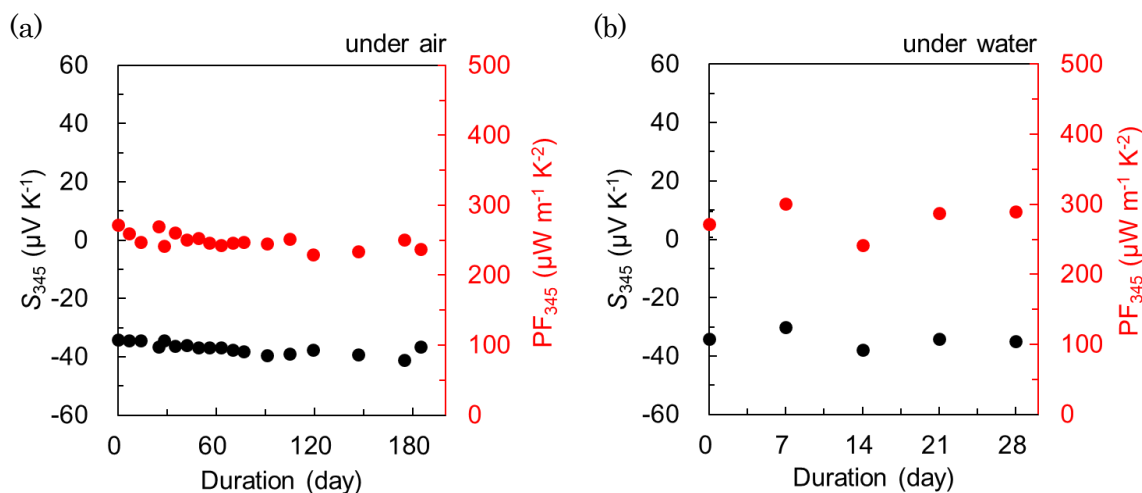


図3 CTACドーブCNTフィルムのゼーベック係数(黒丸)と熱電力率(赤丸)の25°Cの時間経過：(a)大気中、(b)水中。評価はHeガス下、345Kで行った。

加えて、一般的なn型有機材料である高分子ポリエチレンイミドドープCNTについても試験を行ったところ、CTACドープCNTと同様な挙動であった。つまり、本研究のCTAC分子は高分子と同様な挙動を示し、CNT表面に強くラッピングするように分子吸着している事実を間接的に示している。

ナノチューブ状の界面活性剤分子の存在を確かめるために、各シートの N_2 吸着等温線 (77 K) と H_2O 吸着等温線 (298 K) を測定して、Brunauer, Emmett, Teller (BET) 式から各比表面積 (N_2 - S_{BET} , H_2O - S_{BET}) を評価した。その結果、CNT、OTACドープCNT、DTACドープCNT、CTACドープCNTの N_2 - S_{BET} は、順に445、372、269、および115 m^2g^{-1} であり、界面活性剤のアルキル鎖長の長さで減少傾向だった。一方、これらの H_2O - S_{BET} は、14、49、102および120 m^2g^{-1} であり、界面活性剤のアルキル鎖長の長さで増加傾向だった。この挙動は、おそらくCNT表面の界面活性剤分子によるものであり、吸着質水分子が界面活性剤の親水基と水和した可能性が高いことを示している。加えて、CTACドープCNTのみかけの疎水/親水性 (N_2 - S_{BET}/H_2O - S_{BET})値は0.96であったのに対し、純粋なCNTの値と比べて、約33倍の差があった。このように表面の疎水性が大幅に低下していることは、CNTの周囲に正電荷の雲を作り、親水性にしているものと考えられる。以上本研究では、CTAC分子吸着層に覆われることで酸素のドーピングサイトを封じた結果、CNT上のキャリア経路が維持され、そのn型特性が延命化されることを見出した。

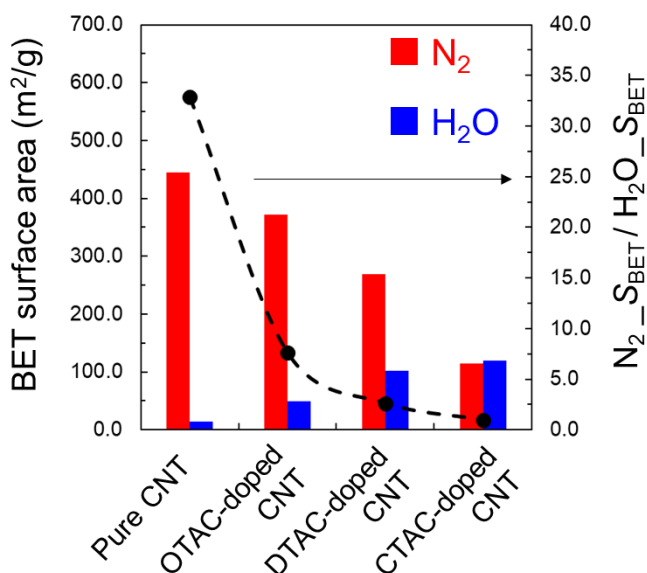


図4 各CNTシートにおける N_2 および H_2O 吸着等温線から算出したそれぞれのBET比表面積

3. 将来展望

本成果は、完全に水系プロセスで高性能n型CNTを調製した稀な例であり、有機熱電特性を改善するための界面活性剤とCNTの界面設計に新たな推進力を提示している。またこれまでn型CNTシート作製の際には、独自に合成されたドーパント剤が使用されてきたのに対して、本実験では、非常にシンプルなかチオン性界面活性剤水溶液を用いて実現している。したがって、産業的な面において優位であり、研究の意義も非常に大きい。本研究で得られた多くの知見は、有機熱電フィルムや有機電子材料などの電子材料のクリーンな製造プロセスに新たな機会を提供するものと考えられる。

社会的な背景もあり、産業界からの有機熱電材料の重要性と注目度は近年飛躍的に増大している。今後本研究では本成果を足場として、代表者は理学的・工学的視点から本材料に関わる機能設計の創出と応用展開に重点を置いた研究を推進する。

4. 研究発表

論文

1. Shinichi Hata et al, “n-type Organic Thermoelectric Film via Water Medium toward Clean Manufacturing Processes: Power Factor and Carrier Stability of Electrical Transport Carbon Nanotube Materials Wrapped with Optimized Cationic Surfactant, to be submitted.

学会発表

1. 秦 慎一ほか, “カチオン性界面活性剤を用いたカーボンナノチューブ材料のn型熱電特性”, 画像関連学会連合会第7回春季大会, 2020年6月
2. 秦 慎一ほか, “カチオン性界面活性剤水溶液から調製されたカーボンナノチューブフィルムにおけるキャリア安定性と有機熱電特性”, 第69回高分子討論会, 2020年9月