

■受領No.1365

化学的に安定な n 型半導体カーボンナノチューブ素子の開発による 有機熱電変換モジュールの高機能化

代表研究者

秦 慎一 山陽小野田市立山口東京理科大学 工学部応用化学科 助教



1. 研究目的

持続社会の形成には、次世代のエネルギー媒体であるアンモニアや水素を補填する合理的な技術の開発が必要となる。特に、化石燃料の消費に伴う熱エネルギーは66%を占めており、年間1兆kWhもの未利用排熱が破棄されているため、その効果的な再資源化方法として化石燃料由来の排熱を電気エネルギーへ変換する熱電変換モジュールが注目されている。中でも、最も膨大な低温排熱(150°C以下)を再度資源化できる有機物の熱電材料の普及が期待されているが、その検討は国内グループによっていくつか有用な知見が得れているものの未だ少ない。本課題は、汎用的なn型有機熱電材料を作製するために電子供与性化合物を含むカーボンナノチューブ(CNT)を汎用ポリマーで封止したハイブリッド材料を作製する。これは、シーラントとしてポリマーを使用してCNT上に電子供与分子を固定化することによって周囲空気下でn型期間を延長する優れた手法であると期待できる。これらの検討により、発電モジュールで得られる電力を向上させ、持続可能な社会を実現する化学的に安定なn型有機熱電材料の機能開拓を見出すことを目的として、研究を行った。

2. 研究内容

ここでは、汎用的な母体材料として日本ゼオン社によって大量生産可能となったスーパーグロー

スカーボンナノチューブ(SGCNT)に着目した。このフィルムは柔軟性を有しており(図1)、次世代のウェアラブルデバイス用熱電フィルムとして期待される。我々はこの大気中にてp型半導体特性を示すこのSGCNTフィルムをn型半導体へ誘導するため、電子供与性化合物を添加した。具体的には、ヒドラジン類縁体(ヒドラジン(HH)、フェニルヒドラジン(MPH)、ジフェニルヒドラジン(DPH)、図2)ドーピングSGCNTをポリ塩化ビニル(PVC)で被覆したハイブリッドフィルムを作製した。またその有機熱電特性等を評価した。



図1. SGCNT フィルムの外観写真

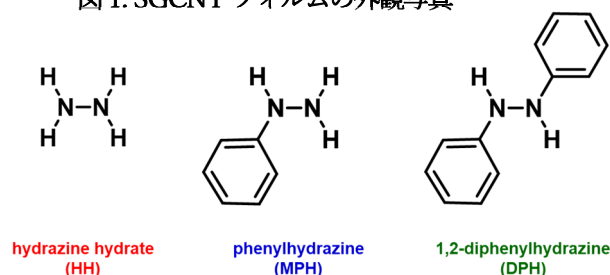


図2. 本実験で使用したヒドラジン類縁体

最初に、理想的なn型熱電材料を調製するため、SGCNT/PVCフィルムに対する一連の電子供与

化合物添加量の最適化を行った。測定温度345 K で評価した各フィルムのゼーベック係数(S)値を 図3に示した。いずれのヒドラジン類縁体を用いてもS値は単調に減少し、SGCNT/PVCフィルムに由来するp型半導体から添加量が増えるにつれてn型半導体に変換された。これは、SGCNT/PVCフィルムのキャリアが正孔から電子に変換されたことを示している。つまり、一連のヒドラジン類縁体が添加された熱電フィルムは、n型有機熱電材料として機能することが明らかとなった。また、負のS値がほぼ一定となったHH、MPH、DPHの各添加量のブレイクポイントは、順に7.4 mmol、0.09 mmol、0.05 mmolであり、分子内のフェニル基を含むことでより低濃度になることがわかった。したがって、DPHは従来知られているHHよりもドーパント剤として適していることが明らかとなった。通常キャリアとなるn型半導体は大気中酸素の吸着もしくは酸化によって、僅か数時間、数日でp型になることが知られていた。大気80°C下にて化学的安定性を調べたところ、HHでは21日MPH28日でp型になるのに対して、DPH35日以上n型であった。つまり、化学的安定なn型有機熱電材料であるDPHドープSGCNT/PVCフィルムを調製することに成功した。

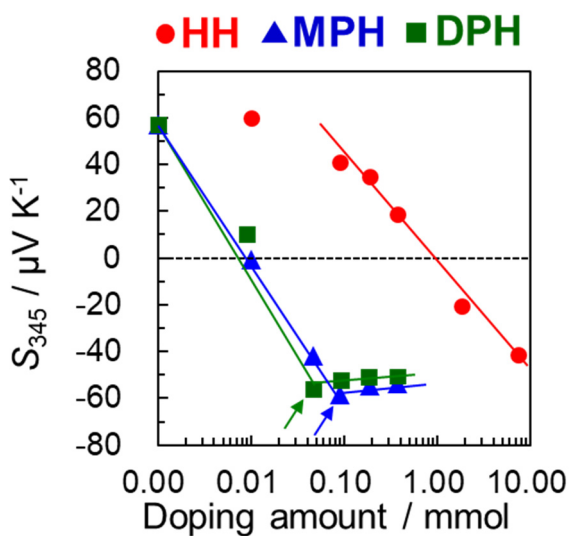


図3. ヒドラジン化合物の添加量とSGCNT/PVCのゼーベック係数の変化

次に、優れた性能であったDPHドープSGCNT/PVCフィルムのSEMで構造を調べた。SGCNTの場合と比較して、DPHをドープしたSGCNT/PVCフィルムでは、DPH結晶とPVC結晶は観察されなかった。またDPHドープSGCNT/PVCフィルムの平均バンドル直径は18.5 ± 7.8 nmであり、SGCNTフィルムのバンドル直径(31.6 ± 12.0 nm)よりも低かった。これらの結果は、PVCおよびDPHがそれぞれSGCNTに封止されており、CNT間の凝集を和らげたものと考えられる。これらのことを考慮すると、DPHおよびPVCは分子レベルで混和され、ナノチューブ上にいることが示唆される。また各試料のN₂吸着等温線測定(77K)を測定して、Brunauer, Emmett, Teller (BET) 式から比表面積を評価した。SGCNTのBET比表面積は、PVCによって著しく小さくなることがわかった。

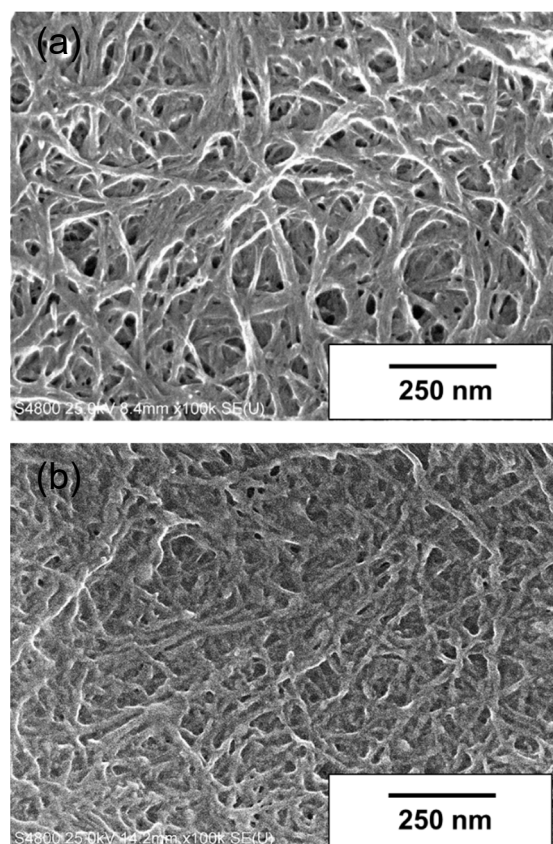


図4. (a) SGCNTフィルムと(b) DPHドープSGCNT/PVCのSEM画像

さらに、DPHドープSGCNT/PVCフィルムの表面の電子特性を、C1s XPSのピークエネルギーで評価した(図5 (a))。興味深いことに、約285 eVでのピーク対称性はSGCNTのピーク対称性と比較して変化し、291 eV付近の結合エネルギー(π プラズモンピーク)は、DPHドープSGCNT/PVCで減少した。DPHとSGCNT間に π - π 相互作用のような電子的相互作用が起こることがわかった。一方、ラマンスペクトルの結果(図5 (b))に基づく、ナノチューブ面に沿った炭素原子の振動に関連するGバンドは、SGCNTフィルムにDPHを追加することにより、 1591 cm^{-1} から 1589 cm^{-1} にわずかにシフトした。この挙動は、PVCが存在する場合でも同じであり、DPHからSGCNTに電子的供与が起きていることがわかった。

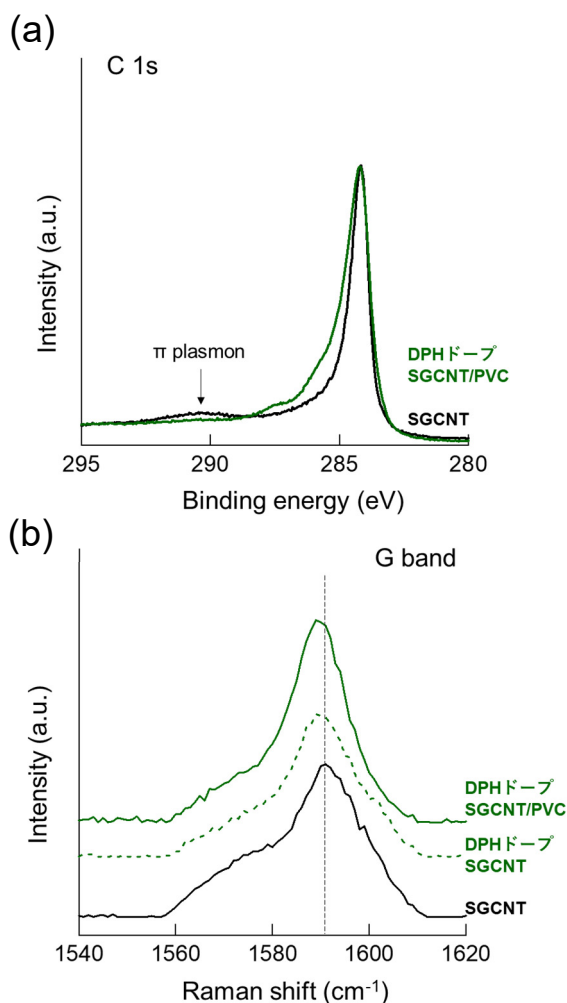


図5. 調製した試料の (a) C1の高解像度XPSスペクトルおよび (b) ラマンスペクトル

一般的にDPHのようなヒドラジンにフェニル基を導入された電子供与性化合物は、分子の塩基性が弱く、ドーパント剤として不向きだと考えられていた。本研究の結果は、分子内に2つのフェニル基を有するDPHは、分子の電子供与よりもCNTとの強い π - π 相互作用により、優れたn型ドーピング剤として機能することが示唆している。また、本研究はSGCNTのような汎用性ナノチューブを利用したn型有機熱電材料に関する新しい機能設計を提案した。今後代表者はこの知見をもとにn型材料のさらなる機能化に努め、これとp型半導体を統合した有機熱電モジュールの開発を行う予定である。

3. 発表 (研究成果の発表)

- 1) S. Hata, Y. Yanagawa, K. Oshima, J. Tomotsu, Y. Du, Y. Shiraiishi,* N. Toshima, “Highly-Stable n-type Carbon Nanotube Material under Accelerated Aging Conditions: Conjunctive Effect of Hydrazine Derivatives and Commodity Polymers”, *Chemistry Letters*, **48**, 1109-1111, 2019.
- 2) S. Hata, K. Taguchi, K. Oshima, Y. Du, Y. Shiraiishi,* N. Toshima, “Preparation of Ga-ZnO Nanoparticles Using Microwave and Ultrasonic Irradiation, and the Application of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) Hybrid Thermoelectric Films”, *ChemistrySelect*, **4**, 6800-6804, 2019.
- 3) 秦 慎一、大島啓佑、白石幸英、戸嶋直樹、“「カーボンナノチューブの表面処理・分散技術と複合化、応用事例」第7章第7節” 株式会社技術情報協会, 246-252 (2019)
- 4) S. Hata, J. Tomotsu, K. Maeshiro, Y. Shiraiishi, N. Toshima, “Enhanced Thermoelectric Performance of n-type Carbon Nanotube Material: Conjunctive Effect of Electron Donating Copolymer and Structural Isomer Diphenylhydrazine”, OKINAWA COLLOIDS 2019 conference, Okinawa, Japan, November, 2019.