

研究成果報告書

研 究 題 目		電気エネルギー利用を進展させる有機熱電モジュールの構築：n 型半導体有機材料の安定化と応用	実 施 年 度
			2019年度
代 表 研 究 者	所 属	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	
	氏 名	秦 慎一	印
1. 研究の目的・背景 未利用熱から電気を生み出す熱電材料は、省エネ社会を構築する基盤技術として、長年にわたり研究が行われてきた。しかしながら、現状の熱電材料の多くは成型加工性が悪く、また Te など毒性元素の含まれた無機物であり、幅広い利用を可能にするほどの性能と汎用性を実現できていない。このような制限されていた熱電材料を自然界にありふれた構成元素によって実現することは、極めて意義深く、電気エネルギー利用を本当の意味での持続的社会的形成に役立てられると期待される。 戸嶋（山口東理大）らの研究グループは、ポリアニリンやポリフェニレンビニレン誘導体などの導電性ポリマーの熱電特性を 1999 年より報告しており、これらの一連の研究は豊富な資源である炭素資源の物質で熱電効果が得られた初めての研究とされる。しかも、近年においてはこれらの有機熱電材料は、膨大な未利用排熱温度領域である 150 °C 以下にて特異的に熱電効果が得られことが次第とわかり、無機熱電材料と比べて大量かつ安価に供給でき、どんな形にも成型加工ができるため、産業的ニーズに合った熱電材料の新しい物質群として認識されるようになった。つまり、その材料性能を無機熱電に匹敵する次元までに強化することができれば、優れた利便性・汎用性を発揮すると考えられる。 一方、デバイス・モジュールとしての利用を考えた場合、半導体性質が互いに異なる p 型半導体と n 型半導体が並列された構造が、最も優れた高効率であることが知られている。しかしながら、大気中酸素によるキャリアの失活が原因により、n 型材料の調製例は限りなく少なく、熱力学的安定性なその機能設計が特に望まれている。 このような背景のもと、申請者は有機熱電材料による n 型半導体材料の作製に取り組んだ。具体的には、炭素成分からなる一次元ナノ材料であるカーボンナノチューブ（CNT）に着目し、その半導体性質を n 型化できる調製条件とドーパント剤の探索、および大気中酸素に影響されないキャリアの構築に努めた。その結果、申請者は有機溶媒を使用すること無くクリーンプロセスな手法によって、CNT ベースの n 型有機熱電材料の開発に成功した。			

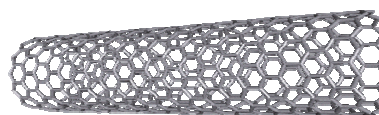


図 1 CNT の構造

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

まず最適なドーパント剤を選定するため、孤立電子対を有する種々の窒素含有化合物を使用し、CNT の半導体特性に与える影響を調べた。その結果、p 型だった CNT の半導体特性はいずれの場合においても n 型になり、そのゼーベック係数と電気伝導度の極大は、使用する化合物の pKa に強く依存すること

がわかった。ジアザビシクロウンデセンを使用した場合、n 型 CNT の出力は最も高くなり、DBU ドープ CNT の熱電特性は $213.8 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ を記録した。さらに、フィルム内の電子のバイパスを強化することを目的に、このフィルムに分散剤として樹状高分子ポリアミドアミン(PAMAM) デンドリマーを添加した。その結果、PAMAM 封止 DBU ドープ CNT の熱電特性を、 $318.2 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ まで高めることに成功した。

一方、80 °C 大気暴露下でこれらの化学的安定性を評価したところ、DBU ドープ CNT は約 2 週間で p 型から n 型化するのに対して、興味深いことに PAMAM 封止 DBU ドープ CNT の n 型特性は維持された。通常、n 型有機材料は数時間もしくは数日で劣化するため、常温常圧下の大気暴露下で駆動すること稀であった。つまり、本課題で調製された材料が加速度劣化条件においても n ドープ状態を維持できることが明らかとなった。

この要因を探るため、試料表面の N_2 と H_2O 吸着等温線を測定し、Brunauer, Emmett, Teller (BET) 式から比表面積 ($\text{N}_2_S_{\text{BET}}$, $\text{H}_2\text{O}_S_{\text{BET}}$) を算出したのち、みかけの疎水/親水性の比 ($\text{N}_2_S_{\text{BET}}/\text{H}_2\text{O}_S_{\text{BET}}$) を求めた (表 1)。疎水性であった CNT の表面は、DBU をドープすると親水性に切り替わった。また PAMAM の封止で、さらに表面の親水性はさらに強化された。SEM 観察結果も考慮すると、封止剤 PAMAM 分子は DBU ドープ CNT 表面を密にパッキングしているものと考えられる。したがって、PAMAM は大気中酸素の分子吸着から CNT 表面を保護する重要な役割をし、CNT 上キャリア経路が維持されているものと考えられる。

表 1 それぞれの試料表面における $\text{N}_2_S_{\text{BET}}$ 値, $\text{H}_2\text{O}_S_{\text{BET}}$ 値および $\text{N}_2_S_{\text{BET}}/\text{H}_2\text{O}_S_{\text{BET}}$ 値

	$\text{N}_2_S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}_S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	$\text{N}_2_S_{\text{BET}}/\text{H}_2\text{O}_S_{\text{BET}}$
CNT	485.3	14.9	3.3×10
DBU-CNT	66.8	156.9	4.3×10^{-1}
DBU-CNT sealed with PAMAM	1.4	761.5	1.9×10^{-3}

以上、本研究はクリーン製造プロセスで n 型 CNT の水系調製を実現し、従来制限された n 型半導体の調製方法に新しい可能性を得た。

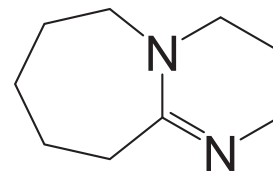


図 2 ジアザビシクロウンデセンの化学構造

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

経費は予定期間にすべて使用した。

一部申請時の計画通り、CNT シートの調製・成型に関する試薬等に支出した。一方、研究を進めていくにつれて材料物性測定が必要となり、これに関する予算を新たに計上した。これに伴い、研究を進める上で必要な消耗品類・印刷費・旅費を学内予算等で補填し、本成果に関連する成果発表も行うことができた。結果として、代表者は材料特性をトップクラスのところまで到達させることに成功した。得られた成果は、材料科学と電気エネルギーの供給、利用の発展に寄与するものと期待される。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

従来、熱電変換材料は導電性のある無機物が主導的立場であり、中にも室温付近で良好な熱電性能を示すため魅力的である。しかしながら、これらの材料には毒性が指摘されている上に、高価で比重も大きく、柔軟性や加工性に乏しいことから、熱配管の曲面やウェアラブル用途には解決すべき課題が多く、有機熱電材料としては追い風の状況になりつつある。有機熱電モジュールの用途の1つである Internet of Things の世界市場は飛躍的に伸びつづけ、2019年の世界の総支出額は、7,450億ドルに達した。2017年～2022年の予測期間中では、全世界のIoT支出額は2桁の成長率を維持し、2022年には1兆ドルの大台に乗るものとは予測されている（米国市場調査 IDC 調べ）。近い将来、環境・産業・災害対策・交通・物流・生活・娯楽・医療・福祉など、広範囲にわたってワイヤレスセンサーが躍進する社会が形成されつつある。このような非常に多いセンサーに対し、電池交換しつつ維持することは現実性に乏しく、本研究のような貼り付けや持ち運びのできる有機熱電モジュールの重要性は増すばかりである。

一方、CNTのキャリアを本来のホール（p型）から電子（n型）へ誘導するドーパント剤は、水よりは主に炭化水素ベースの有機溶媒に優れた溶解性を示す。その理由から、従来においてはn型CNTの調製には工業的には不利な有機溶媒を使用した方法のみであり、難溶な水系調製は難しいと考えられてきた。今後代表者は、理学的・工学的観点から有機熱電発電モジュールを作製するため、材料単体における物質設計のコンセプトの創出、加えてデバイス作製までの一連の研究を推進し、電気エネルギー利用の健全・発展に貢献する。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

【論文発表】

1. Shinichi. Hata et al, “Organic Thermoelectric Behavior of Strongly Base-doped Carbon Nanotube Sealed with Polyamide Amine Dendrimer”, to be submitted.

【学会発表】

1. 秦 慎一ほか, “電子供与性高分子とヒドラジン類縁体による n 型半導体 CNT の出力挙動, 2019 年度材料技術研究協会討論会, 日本大学 工学部 駿河台キャンパス, 東京, 2019 年 12 月
2. 秦 慎一ほか, “高分子で封止された窒素塩基性化合物ドーピングカーボンナノチューブの n 型有機熱電特性, 日本化学会第 100 春季年会, 東京理科大学 野田キャンパス, 千葉, 2020 年 3 月
3. Shinichi Hata et al, “Enhanced Thermoelectric Performance of n-type Carbon Nanotube Sheets in Water System: Conjunctive Effect of Strong Organic Base and Poly(amidoamine) Dendrimer”, 14th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2020, KANAZAWA BUNKA HALL, Kanazawa, Japan, January 2021.(予定)