

補助事業番号 2019M-156

補助事業名 2019年度 熱配管の未利用排熱を電気に換える有機材料の開発と応用展開
補助事業

補助事業者名 山陽小野田市立山口東京理科大学 秦慎一

1 研究の概要

現在、世界では自動車、プラント、火力発電所などでの化石燃料の一次エネルギーの60%以上が廃熱として失われており、現在では膨大なものとなっている。エネルギー利用において化石燃料のエネルギー損失は大きな問題であり、このような廃熱を効率的に回収することは、持続可能な社会の実現に向けて重要である。そこで、地球規模での持続可能性や再生可能エネルギー技術の観点から、CO₂を排出しない高性能な熱電変換材料が求められている。特に、フレキシブルで軽量な有機系熱電変換材料カーボンナノチューブ(CNT)を用いた有機系熱電変換モジュールは、無機系熱電変換材料のように毒性元素を含まず、低温排熱温度150℃以下で熱電特性を示す。加えて、この軽量な材料はフィルム成型が容易であることから、工場に多くある熱配管等の曲面に装着することができる。つまり、その高機能化が果たされれば、自然かに流失する未利用排熱を電気に換えることも可能とされ、さらなる発展が強く望まれる。

2 研究の目的と背景

一方、p型材料(キャリアがホール)とn型材料(キャリアが電子)からなるπ型モジュールは、最高の出力デバイス構造であり、それぞれの材料の機能化が注目されている。残念ながら、これまでに報告されている熱電材料の多くは、キャリア制御のための独自の調製方法とドーピング剤でまだ得られてる。未利用排熱を高効率に電気へと変換できるπ型モジュールを製造するという長期的な見地から、技術的に困難であるが類似の製造方法でp型材料とn型材料が得られることが望ましいと考えられる。したがって、キャリア特性を簡単に制御する方法論を提示すると、有機熱電材料のアプリケーションと実用化が急速に進むと期待される。そこで、本研究ではCNTを母体の熱電材料の半導体特性を制御することを目的とし、シート調製溶媒の変化でCNTのキャリア制御する手法の開拓を検討した。

3 研究内容(<http://www.rs.tusy.ac.jp/shiraishi/hataresearch.html>)

(1) 溶媒効果によるCNT熱電材料のキャリア制御

本研究では、シクロデキストリンと呼ばれるバケツのような中空分子に着目した。シクロデキストリンは、このオングストロームオーダーの空洞を有するためこの環境下に、サイズに見合った分子を取り込むことが可能である。したがって、これを用いれば、材料調製の際に適切な溶媒分子を捕捉し、CNT上に固定化され、さらにはn型半導体材料におけるキャリア失活である酸素吸着も防ぐことができる。検討の結果、興味深いことにシクロデキストリンポリマー(PyCyD)を使用して、材料調製溶媒が、H₂OであればCNTはp型、N-メチルピロリドン(NMP)であればCNTはn型とな

った。H₂O溶媒においては、CNTフィルムはPyCyDを添加することで、CNTの電子状態と緻密なフィルムとなり、約3.5倍の熱電変換能が改善されることが分かった。一方、NMP溶媒においては、CNTフィルムはPyCyDを添加することで、CNTの表面上にNMP分子が多く残存した結果、NMP分子がドーパント剤として機能し、CNTはp型からn型に誘導されることが分かった。また、種々の測定の結果から、PyCyDの空洞にNMP分子が取り込まれていることが示唆された。さらに、その熱電特性は少なくとも110℃までは劣化することなく、安定であり、低温排熱温度領域にて十分に機能するすることが分かった。つまり、PyCyDの溶媒分子を残存・包接させる働きにより、CNTのキャリア特性を制御させることに成功した。

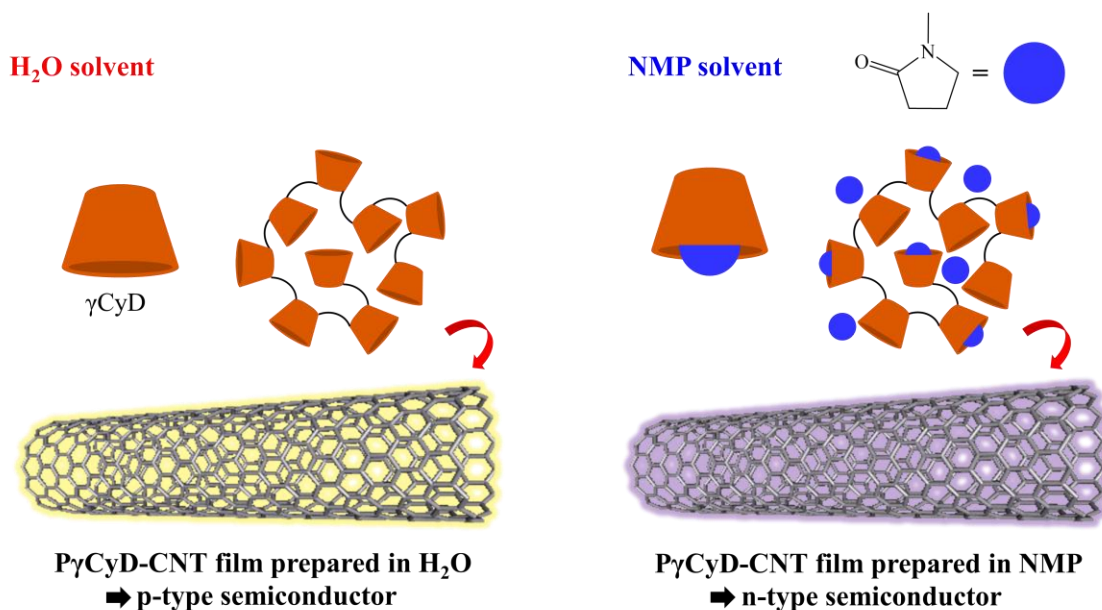


図1. CNT有機熱電フィルムの写真：(a) H₂Oで作製されたCNTフィルム、(b) H₂Oで作成されたPyCyD-CNTフィルム、(c) NMPで作成されたCNTフィルム、および(d) NMPで作成されたPyCyD-CNTフィルム

(2) n型材料の経時的評価

一般に、n型有機材料は、空気中の酸素と水のドーピングにより通常不安定であり、時間の経過とともに半導体特性がn型からp型に転換する。代表的なNaBH₄ドーピングCNTは、空気中でn型の特性はわずか2日間しか維持できないとされている。そこで、幅広い温度領域でキャリアが電子であった、NMPで調製されたPyCyD-CNTフィルムのn型安定性を大気下条件で経時的に評価した(図4)。調製直後、2週間後、6週間後および半年後においても、劣化することはなかった。従来論文で報告されているように、化学ドーピングn型CNTでは、周囲空気下で21日以上n型期間を記録し、比較的安定していると見なされている。つまり、本実験特性が、最先端の分野における急速な進歩を示していることがわかった。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

調製溶媒を系統的に調査していたところ、NMPで調製された場合のみ、柔軟なCNTフィルムがn型有機熱電材料になることを見出した。この結果は、我々が知る限りはじめて半導体特性を制御する化学ドーパント剤を用いることなく、調製溶媒のみで目的の性質を付与した例である。本実験におけるCNTフィルムの調製方法は、印刷技術に適用可能なキャスト法であり、p型材料、n型材料はいずれも、面倒な合成手順を経ることなく容易に大量生産できると考えられる。これらの結果は、CNT熱電変換材料内のキャリア輸送の制御とドーピングのための重要かつ単純な製造方法を提示し、持続可能な社会の実現のための熱電デバイスの指針となるものと期待される。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

従来、モジュール作製において、フィルム基盤上に単一の材料を切り貼りすることで、モジュール作製を行っていた。本技術とプリントド・エレクトロニクスとの印刷技法を組み合わせることで、フィルム基盤上にp型・n型材料となる液滴を連続的に滴下・堆積固化させπ型熱電モジュールを作製できる。つまり、これまで面倒であった材料加工・成型を回避できるため生産課題が大幅に解決される。この手法より有機熱電モジュールの作製は容易となり、さらには熱配管の未利用熱を電気エネルギーへと変換することも容易と考えられる。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

【論文】

OShinichi Hata, Taiki Mihara, Misaki Shiraishi, Yuya Yamaguchi, Yukou Du, Yukihide Shiraishi*, Naoki Toshima, "Development of Carbon Nanotube Organic Thermoelectric Materials Using Cyclodextrin Polymer: Control of Semiconductor Characteristics by the Solvent Effect", *Japanese Journal of Applied Physics*, The Japan Society of Applied Physics, **59**, SDDD05, 2020.

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

<http://www.mbe.jp/index.html>

国際学会 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics Abstract

(2) (1)以外で当事業において作成したもの

<https://iopscience.iop.org/article/10.7567/1347-4065/ab6341>



Development of carbon nanotube organic thermoelectric materials using cyclodextrin polymer: control of semiconductor characteristics by the solvent effect

Shinichi Hata¹, Taiki Mihara¹, Misaki Shiraishi¹, Yuya Yamaguchi¹, Yukou Du², Yukihide Shiraishi^{1*} , and Naoki Toshima³

¹Department of Applied Chemistry, Sanyo-Onoda City University, SanyoOnoda, Yamaguchi 756-0884, Japan

²College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, People's Republic of China

³Professor Emeritus, Tokyo University of Science Yamaguchi, Japan

*E-mail: shiraishi@rs.socu.ac.jp

Received July 30, 2019; revised December 4, 2019; accepted December 18, 2019; published online January 17, 2020

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 山陽小野田市立山口東京理科大学工学部
(サンヨウオノダシリツヤマグチトウキョウリカダイガクコウガクブ)

住 所: 〒756-0884
山口県山陽小野田市大学通1-1-1

担 当 者 助教 秦慎一 (ハタシンイチ)

担 当 部 署: 工学部応用化学科 (コウガクブオウヨウカガクカ)

E - m a i l: hata@rs.socu.ac.jp

U R L: <http://www.socu.ac.jp/>