

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04842

研究課題名（和文）界面制御に基づいた高性能カーボンナノチューブ熱電変換材料の開発

研究課題名（英文）Interface engineering for high performance carbon nanotube thermoelectric materials

研究代表者

周英（Zhou, Ying）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：80738071

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：分子構造や化学的性質が異なる官能基の強い相互作用を活用し、CNT同士の接合界面を分子レベルで精密に制御することにより、化学的に安定なN型CNTの熱電変換材料を開発した。さらに、CNTの熱電性能を飛躍させ、世界最高水準の熱電性能を達成する技術を開発した。また、CNT熱電変換材料の官能基・熱流・電流分布を可視化する技術を活用し、接合界面における熱電効果のメカニズムを解明した。特に、ロックイン赤外線発熱解析法を熱電材料への応用は世界初の試みである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カーボンナノチューブ（CNT）薄膜を用いた熱電変換素子は、安価な製造コストで薄膜化、且つ軽量化で柔軟性と伸縮性の付与も可能といった特徴を持っていることから、新しい熱電変換材料として注目を集めている。本研究では、CNTの界面制御という新しいアプローチにより、CNTの熱電性能を飛躍する技術を開発した。その研究成果は、CNTをベースにした柔軟な熱電材料の電気的および熱的特性を合理的に設計するための重要な知見を提供している。また、基礎研究だけでなく、次世代のウェアラブルエレクトロニクスにおける産業応用にも大きな可能性を秘めている。

研究成果の概要（英文）：By leveraging the strong interactions of functional groups with different molecular structures and chemical properties, we have developed a chemically stable N-type CNT thermoelectric conversion material through precise molecular-level control of CNT-to-CNT junction interfaces. Additionally, we have developed a technology that significantly enhances the thermoelectric performance of CNTs, achieving world-class thermoelectric performance. Furthermore, we utilized visualization techniques for functional groups, heat flow, and current distribution in CNT thermoelectric conversion materials to elucidate the mechanism of thermoelectric effects at junction interfaces. Notably, the application of lock-in infrared thermography analysis to thermoelectric materials is a world-first endeavor.

研究分野：カーボンナノチューブ

キーワード：カーボンナノチューブ 熱電変換 界面 薄膜



#### 4. 研究成果

##### (1) CNTの官能基化に成功

図2(a)、(b)は、化学修飾により作製されたカルボキシル基 (CNT-COOH) とアミノ基 (CNT-NH<sub>2</sub>) の概略図を示している。また、官能化されたCNTは熱重量分析-質量分析 (TG-MS) によって調査された。この手法は、全体の質量減少を測定しながら、分離された分子を特定することができる。図2(d)(f)は、この分析結果を示しており、特定の官能基が加熱により分解し、H<sub>2</sub>O (質量数 = 18) や NH<sub>3</sub> (質量数 = 17)、CO (質量数 = 28)、CO<sub>2</sub> (質量数 = 44) などのガス分子を放出することを示している。図1(d)では、CNT-COOHが400~600 および600 以上の範囲で複数のCO<sub>2</sub> ピークを示し、800 以上でH<sub>2</sub>OとCOのピークが大幅に増加していることがわかった。これらのピークは異なる温度で現れるため、異なる官能基から分解したことを示している。図1(f)では、H<sub>2</sub>O および/またはNH<sub>3</sub>、CO、およびCO<sub>2</sub>のピークが約400 で集中しており、これらのガスが同じ官能基から分解した可能性を示唆している。これらの結果から、CNT-COOHではカルボキシル基が約380 および550 で分解し、ラクトン、カルボニル、フェノール基が高温で分解することが分かり、CNT-NH<sub>2</sub>では、アミノ基が約400 で分解し、580 でさらに分解が進行することが示唆された。酸素雰囲気下でのTGAスペクトルでも同様の結果が得られ、CNT-COOHとCNT-NH<sub>2</sub>のカルボニルおよびアミノ基の濃度は、それぞれ約6重量%と15重量%と推定された。これらの結果により、化学修飾によりCNTに官能基を付与することができたことを示唆した。

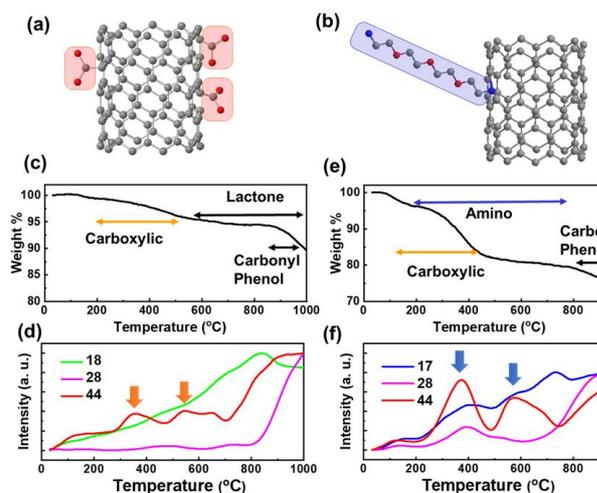


図2 (a) CNT-COOH と(b)CNT-NH<sub>2</sub> の模式図と(c)~(f)それぞれのTG-MASSの解析結果。

##### (2) 界面制御ができるCNT薄膜を創製

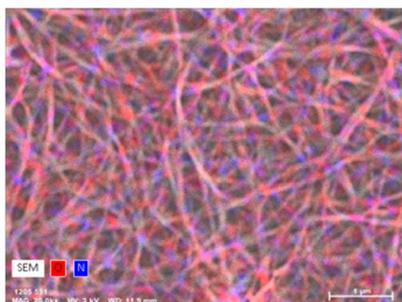


図3 混合されたCNT薄膜のSEM-EDS図。

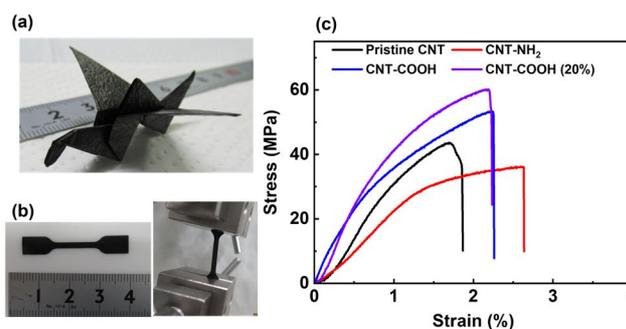


図4 (a) CNT薄膜の写真、引張実験の(b)サンプルの写真と(c)実験結果

図3にSEM-EDSによる混合されたCNT薄膜のNとOのマッピング画像を示している。NおよびOを含む基のランダムな分布は、CNTが部分的に官能化されていることを示唆している。興味深いことに、Nを含む基のほとんどがCNT同士の接合部に位置し、その周囲にOを含む基が存在していることが明らかになった。これらの結果は、アミノ基とカルボキシル基の間の強い分子間力が、通常は弱い非結合のファンデルワールス相互作用によって形成されるCNTネットワークの形成において重要な役割を果たしていることを示唆している。図4にCNT薄膜の引張実験の結果を示す。処理していないCNT薄膜は、引張強度  $43 \pm 4$  MPa とひずみ  $1.7 \pm 0.2\%$  を示した。比較すると、CNT-COOHフィルムは引張強度  $53 \pm 4$  MPa、ひずみ  $2.2 \pm 0.2\%$  を示し、20重量%のCNT-COOHを含むブレンドフィルムは、最高の引張強度  $60 \pm 5$  MPa を達成した。CNT-COOHおよびCNT-NH<sub>2</sub>の引張ひずみの増加は、官能化がCNT間の接着性に影響を与えることを示している。さらに、CNT-COOHとCNT-NH<sub>2</sub>の混合で観察された強度の向上は、カルボキシル基とアミノ基の間で形成される水素結合構造が、より強い分子間力を生み出したと考えられる。従来技術では難しいといえるCNTの界面制御が簡単にできる技術を開発した。

( 3 ) 世界最高水準の熱電性能を達成

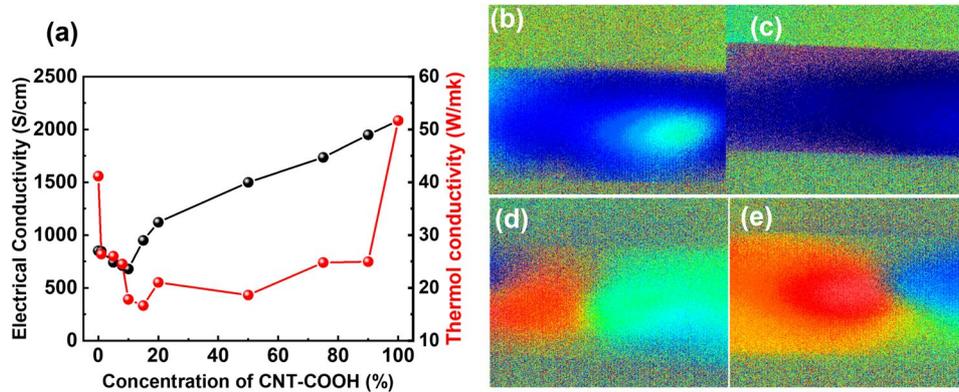


図 5 (a)CNT 薄膜の導電率 (黒) と熱伝導率 (赤) ロックイン赤外線発熱解析法 (LIT) による位相図: (b) CNT-COOH, (c)CNT-NH<sub>2</sub> と混合した薄膜:(d) 5% と (e) 80% CNT-COOH

図 5 (a) に示すように、混合していない CNT 膜は高い導電率と熱伝導率を示している。CNT-COOH と CNT-NH<sub>2</sub> の混合により、熱伝導性が大幅減少していることがわかった。また、熱伝導率は電気伝導率と比較して CNT-COOH 濃度の影響を受けにくい。界面制御によって分子レベルからメソスケールまでのポア構造が形成され、それが熱伝導率を著しく低下させると考えられる。一方で、このような構造は、電気伝導率にはほとんど影響を与えないことがわかった。また、そこで世界初で LIT システムを用いて CNT フィルムの熱放散の分布を視覚化し、界面が熱輸送挙動に与える影響を検討した。図 5 (b)-(e) の位相画像では、5% および 80% CNT-COOH を含む混合した薄膜で 2 つの変動成分が見られたが、純粋な CNT-NH<sub>2</sub> および CNT-COOH フィルムでは明確な変動は観察されなかった。これらの結果は、混合した CNT 薄膜において熱伝達分布が不均一になったことを示唆している。また、CNT-COOH と CNT-NH<sub>2</sub> の相互作用によって引き起こされる多孔性の増加とポア構造の変化が、主に界面でのフォノン散乱の強化によるエネルギー損失に寄与し、界面制御により熱および電荷キャリアを独立して調整する可能性を示している。したがって、界面制御は、高い電気伝導率を維持しながら熱伝導率を低下させる CNT 薄膜の製造の可能性を見出した。

図 6 は、CNT 薄膜の面内ゼーベック係数、パワーファクター、および ZT が CNT-COOH の濃度に依存してどのように変化するかを示している。これらはすべて、CNT-COOH の濃度によって強く影響を受けている。100% の CNT-COOH 薄膜は p 型熱電特性を示したが、100% の CNT-NH<sub>2</sub> 薄膜のゼーベック係数 31  $\mu$ V/K を持ち、アミノ官能化による n 型ドーピングが成功したことを示している。界面制御によって、熱電性能が大幅に改善された。特に、1% の CNT-COOH を追加することで、ゼーベック係数が 45  $\mu$ V/K に大幅に増加した。さらに、CNT-COOH の濃度を 15% から 90% に増やすと、p 型の挙動が現れ、ゼーベック係数は 22 から 51  $\mu$ V/K に増加した。これらの結果は、CNT フィルムの電子特性が精密な界面修飾によって容易に調整できることを示しており、CNT-COOH に少量の CNT-NH<sub>2</sub> を追加するか、その逆の場合でも、ゼーベック係数が大幅に向上することを示している。正確なメカニズムは明らかではないものの、界面制御という新しいアプローチにより、n 型および p 型 CNT フィルムの電気伝導率を維持しながらゼーベック係数を大幅に向上させることに成功した。界面制御を最適化した結果、n 型 CNT 薄膜ではパワーファクターが 71 から 171 W/mK<sup>2</sup> に 2 倍、p 型 CNT 薄膜では 122 から 507 W/mK<sup>2</sup> に 4 倍に増加しました。同様に、ZT の値も向上し、n 型および p 型の熱電フィルムは ZT 値は  $1 \times 10^{-3}$  を超え、CNT 世界最高水準の熱電性能を達成した。

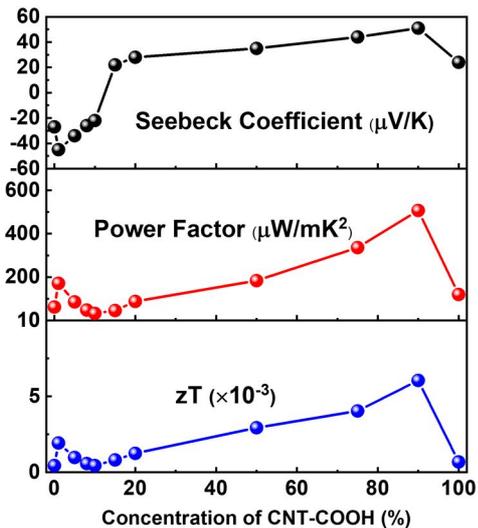


図 6 CNT 薄膜の熱電変換性能

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Zhou Ying, Wei Qingshuo, Zhang Minfang, Nakajima Hideaki, Okazaki Toshiya, Yamada Takeo, Hata Kenji	4. 巻 16
2. 論文標題 Interface Engineering for High-Performance Thermoelectric Carbon Nanotube Films	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 4199 ~ 4211
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsami.3c15704	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山田 健郎 (Yamada Takeo)  (50392676)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究チーム長  (82626)	
研究分担者	張 民芳 (Zhang Minfang)  (60518330)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員  (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------