

令和 6 年 5 月 13 日現在

機関番号：22604  
研究種目：若手研究  
研究期間：2021～2023  
課題番号：21K14428  
研究課題名（和文）分子性カチオンドーパントの合理的設計による大気安定性・耐水性n型有機熱電材料

研究課題名（英文）Air-stable and water-resistant n-type organic thermoelectric materials using rational design of molecular-cationic dopant

研究代表者  
秦 慎一（Hata, Shinichi）  
東京都立大学・都市環境科学研究科・特任准教授

研究者番号：20796271  
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：n型有機半導体は過去数十年にわたって広く研究されてきたが、比較的低い電荷キャリア移動度と周囲の空気や水に対する安定性の低さ、さらには工業プロセスに適応可能な製造方法の欠如という課題に直面している。この課題は、有機材料分野の発展に制約をもたらしている。そこで、本研究では、大気中に放出される未利用熱（150℃以下）を電気に変換する能力を有するカーボンナノチューブ（CNT）をn型特性に誘導するための分子性ドーパントの開発を目指した。その結果、特定の界面活性剤分子によるナノチューブの分子ラッピングが、キャリア電子を保護し、大気中での安定性と耐水性を向上させることが明らかとなった。

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

CNT上のカチオン性ドーパントマトリックス領域を拡大して空気・水/CNT界面領域を大幅に縮小すると、安定した電子輸送特性がさらに向上する可能性があり、今後の研究で調査する必要がある。従来多くの研究では、有機溶媒中でCNTを金属イオン、アミン化合物、またはアンモニウム塩で処理することによってnドーピング処理が行われてきた。これと比較すると、本課題のドーパント処理は希薄な界面活性剤水溶液中で実行され、長寿命なn型CNTを調製できる。本課題では、幅広い環境温度・湿度環境にて動作するエネルギーハーベスティングおよびセンシング用途向けの高効率熱電モジュールを開発するための新しい研究が可能になる。

研究成果の概要（英文）：n-type organic semiconductors have been extensively studied over the past few decades, but face the challenges of relatively low charge carrier mobility and low stability to ambient air and water, as well as a lack of fabrication methods adaptable to industrial processes. These challenges have limited the development of the organic materials field. Therefore, this study aimed to develop molecular dopants to induce n-type properties in carbon nanotubes (CNTs), which have the ability to convert unused heat (below 150°C) released into the atmosphere into electricity. It was found that molecular wrapping of the nanotubes with specific surfactant molecules protects the carrier electrons and improves their stability and water resistance in the atmosphere.

研究分野：応用界面化学

キーワード：カーボンナノチューブ 界面活性剤 有機熱電材料 n型半導体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

世界的な課題である経済成長と環境保護のバランスを取るためには、持続可能なエネルギー源と効率的なエネルギー利用が不可欠である。n型有機半導体は空気や水中での安定性が低いため、信頼性の高い未利用熱回収用の熱電発電機の開発に障害をもたらしている。多くの研究により、ドーパント導入中のn型材料の一時的な動的形成により、湿潤環境での動作が妨げられることが示されている。加えて、空気環境と水環境の両方で熱力学的に安定なn型材料を生成する本質的に有望なシステムは、ほとんど存在しない。最近報告された有機太陽電池、生体伸縮性ナノ発電機、摩擦強誘電性電子繊維などの水中用途向けのソフトフレキシブルエレクトロニクスは、発電機をポリマーフィルムや炭素繊維でコーティングすることで、一定の耐水性を確保している。ただし、絶縁材料のカプセル化は、デバイスへの熱伝達が妨げられ、デバイス全体で達成可能な温度差が制限される。これらの課題は、空気と水の両方の長期安定性を備えたn型材料を使用することで解決でき、これにより高効率の低温廃熱利用が可能になる。

### 2. 研究の目的

熱電用カーボンナノチューブ上の電子活性部位と水との間の有害な反応を防ぐドーピング技術は、安定した熱電発電機を実現するための有望な代替手段と考えられており、これによりウェアラブル発電機の生産が強化され、エコ発電用途の範囲が拡大する。ただし、再現可能なn型CNTフィルムの製造方法は現状かなり限定的であった。さらに、求電子試薬に対するシールドのための最適なドーパント/ナノチューブ界面設計の最適化は、これまでの研究では主な焦点ではなかった。本課題では、周囲化学環境に非常に敏感な熱電カーボンナノチューブ(CNT)の水環境下でのn型動作の安定性向上と熱電特性を理解し、CNTフィルムが空気中および水中で安定であるかどうかを調査した。

### 3. 研究の方法

#### 1) 材料調製

材料調製に関する概略を図1に示した。所定量のCNTを適切なドーパント水溶液に投入後、ホモジナイザーで分散させた。得られた溶液を用いて、熱電変換フィルムを作製した。この際、膜厚誤差が $\pm 1.0 \mu\text{m}$ 以下の試料を用意した。本実験において、CNTは名城ナノカーボン株式会社から購入したEC1.5(単層カーボンナノチューブ、純度90%以上、直径 $1.5 \pm 0.8 \text{ nm}$ )を使用した。なおドーパントには、界面活性剤ユニットを調整可能な炭化水素で連携された分子12-s-12(sは炭化水素スペーサー;s=2、4、8、12)、とその単鎖界面活性剤である臭化ドデシルトリメチルアンモニウム(DTAB)を使用し、性能を比較した。

#### 2) 熱電変換特性の評価

熱伝導度を見積ることが難しい有機熱電材料の性能は、ゼーベック係数 $S$ (p型とn型の半導体では、それぞれ $S > 0$ と $S < 0$ )と電気伝導度 $\sigma$ を考慮したPF値( $=S^2\sigma$ )で評価した。、 $S$ 値もしくは $\sigma$ 値を増加させると、高いPF値を実現できる仕組みである。熱電変換フィルムのこれらの面内熱電特性は、ULVAC ZEM-3 M8 (ULVAC-RIKO, 日本)を用いて、He雰囲気下で減圧( $-0.09 \text{ MPa}$ )して調べた。また前処理として、試料を装置内にセッティングした後、一度 $390 \text{ K}$ にて前処理した後、 $345 \text{ K}$ 本測定を行った。また適当な場合では、特性と温度との関係を調べるため、 $310 \text{ K}$ から $390 \text{ K}$ までの温度範囲で順次評価した。なお評価はすべてのサンプルで3回行った。さらに空気と水の安定性の検証のために、最適化されたフィルムの $S$ と $\sigma$ の値を28日間モニターした。耐空気比試験では、試料( $4 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$ )をガラスシャーレ上に置き、オープンを使用して空気 $353 \text{ K}$ 、相対湿度48%で静置し、7日ごとに特性を評価した。耐水性試験では、長方形のフィルムサンプル( $4 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$ )を、 $30 \text{ mL}$ の水を入れた $50 \text{ mL}$ スクリュウチューブ内で $303 \text{ K}$ でインキュベートした。7日ごとにサンプルを取り出し、真空オープン( $333 \text{ K}$ 、 $< 0.1 \text{ MPa}$ )で12時間乾燥させた後、特性を評価した。

### 4. 研究成果

分散剤や界面活性剤を添加していない純粋なCNTフィルムは、参照サンプルの好気酸化状態で $62.3 \pm 0.2 \mu\text{V K}^{-1}$ という正の $S$ 値を示し、p型特性を示した。対照的に、DTABやジェミニ型界面活性剤界面活性剤をドーピングしたCNTフィルムの $S$ 値はすべて負であり、CNT内の電荷キャリアのほとんどがp型からn型に切り替わったことを示している。

ジェミニ型界面活性剤を使用したCNTの $\sigma$ 値は、スペーサーの長さの関数として放物線状の曲線を描いた。つまり、CNTの $\sigma$ 値は、sが2から8に増加するにつれて $652 \pm 94 \text{ S cm}^{-1}$ から最大 $2083 \pm 75 \text{ S cm}^{-1}$ まで大幅に増加し、その後、sが8から12に $302 \pm 157 \text{ S cm}^{-1}$ に減少する。また界面活性剤を含むフィルムは、界面活性剤の存在により純粋なCNTよりも大きな重量損失を

示し、分子状態に統合された界面活性剤分子の数が CNT フィルムごとに異なる点は、注目すべき点である。界面活性剤由来の体重減少傾向は 12-2-12>12-12-12>12-4-12 >12-8-12 であり、 $\sigma$  損失の順序と一致した。つまり、12-8-12/CNT では PF の最大値  $325 \pm 15 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$  が記録され、PF が  $\sigma$  に依存することが示された。

フィルム間の分子界面活性剤の量の違いは、クラフト点として知られるイオン性界面活性剤の水和固体の融点に起因すると考えられる。この特性はイオン性界面活性剤に特有であり、スパーサーの長さによって大きく異なる。12-8-12 の点は約 273 K であり、 $s = 2, 4, 12$  の値よりも低く (表 1) フィルム作製中に十分な洗浄を行うことで ナノチューブと化学的に接触していない 12-8-12 分子を除去できる。使用する界面活性剤の炭素鎖長が長く、クラフト温度が低いほど、CNT に高い  $n$  型 PF 値を与える最適なドーパントである可能性が高くなるという仮説が得られた。これを証明するために、補足的な実験として、総尾部長が 12-24 の四級アンモニウム臭化物を用いて同じ方法で作製した CNT 膜の簡単なスクリーニングテストを行った。その中で、使用する界面活性剤の炭素鎖長が長いほど、またクラフト温度が低いほど、CNT に高い  $n$  型 PF 値を与える最適なドーパントである可能性が高いことが示唆された。つまり、12-8-12/CNT の熱電特性の優位性は、この実験によっても明らかになった。

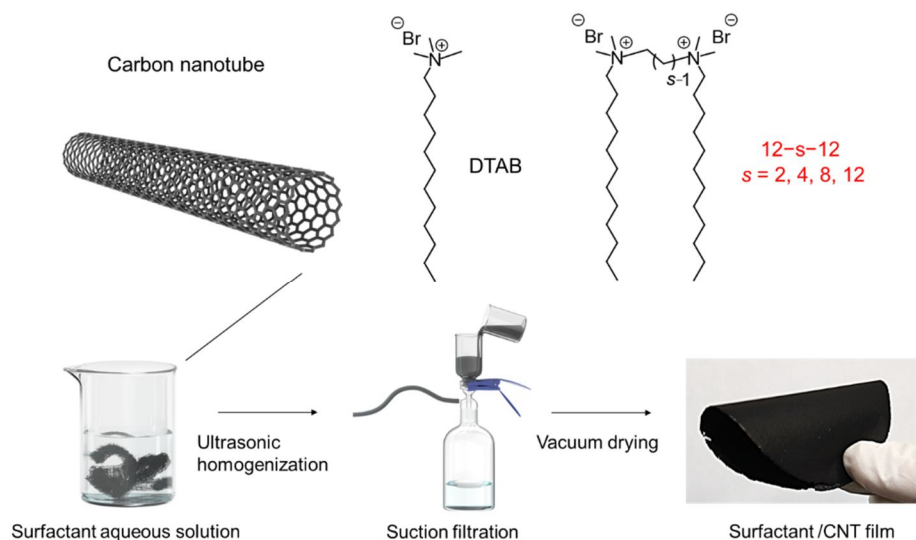


図 1 界面活性剤/CNT フィルム作製プロセスの概略図。CNT を 6.4 mM の界面活性剤溶液に氷浴中で超音波ホモジナイザーを用いて 15 分間分散させた。この分散液を PTFE メンブランフィルターでろ過し、成膜した。析出した膜を水 (1L) で 4 回洗浄し、余分な界面活性剤を除去した。最後に、フィルムを真空オーブン (333 K、 $<0.1$  MPa) で乾燥させた。ここに示した CNT フィルムは、12-8-12 水溶液を用いて調製した。CNT、カーボンナノチューブ；DTAB、臭化ドデシルトリメチルアンモニウム；PTFE、ポリテトラフルオロエチレン。

表 1. 界面活性剤/CNT 膜の熱電特性

| Sample    | $S_{345}$<br>/ $\mu\text{V K}^{-1}$ | $\sigma_{345}$<br>/ $\text{S cm}^{-1}$ | PF <sub>345</sub><br>/ $\mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ | Nanotube<br>bundle<br>size / nm | Thermographic<br>weight loss<br>(%) at 623 K | Surfactant<br>Krafft point<br>/ K |
|-----------|-------------------------------------|--|--|---------------------------------|--|-----------------------------------|
| Pure CNTs | $62.3 \pm 0.2$                      | $410 \pm 30$                           | $159 \pm 11$   | $41.8 \pm 33.7$                 | 6.8  | —                                 |
| 12-2-     | —                                   | $652 \pm 94$                           | $66 \pm 21$  | $21.1 \pm 8.6$                  | 32.0   | 288                               |
| 12/CNT    | $31.3 \pm 2.7$                      | —                                      | —  | —                               | —  | —                                 |

|        |          |           |        |           |      |      |
|--------|----------|-----------|--------|-----------|------|------|
| 12-4-  | -        | 1,476±122 | 212±4  | 21.2±6.8  | 19.6 | 284  |
| 12/CNT | 38.0±1.2 |           |        |           |      |      |
| 12-8-  | -        | 2,083±75  | 325±15 | 19.3±7.0  | 17.0 | <273 |
| 12/CNT | 39.5±0.6 |           |        |           |      |      |
| 12-12- | -        | 1,302±157 | 241±12 | 23.6±11.3 | 22.5 | 287  |
| 12/CNT | 43.2±1.5 |           |        |           |      |      |

n 型 CNT のドーピングレベルとゼーベック係数は、電子的に活性な部位での水と大気中の酸素との間の求電子反応により、元の CNT のレベルに戻る。n ドープ状態での界面活性剤シエルの安定化の程度を調べるために、12-8-12/CNT フィルムを周囲空気中に置き、それらの特性を特定の時間間隔で測定した。ここでは結果を DTAB の結果と比較して、ジェミニ型界面活性剤の効果を決定した。12-8-12/CNT の  $S$  値は、353 K で空気に 28 日間さらした後も一貫して負であり、電子が主な電荷キャリアとして存続していることを示している。初期の  $S$  値  $-39.5 \mu\text{V K}^{-1}$  は、28 日後に  $-47.0 \mu\text{V K}^{-1}$  に減少し、関連する  $\sigma$  の減少が見られた(図 2 a-c)。これらの特定の  $S$  値と  $\sigma$  値の挙動は、CNT 表面での酸素の求電子反応の速度が急速に増加し、その後、アクセス可能な活性部位の表面積が減少し、ドーピングレベルが変化することを示唆している。その結果、12-8-12/CNT の n 型 PF 値は、時間の経過とともに 325 から  $268 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$  に減少した。28 日後、12-8-12/CNT は最初の出力特性の 82% を保持していた。

長期エージング後の最終的な酸化状態をさらに調査するために、エージング後の特性の時間依存性を、サンプルを水に 28 日間完全に浸して、電子活性化サイトと水との間の求電子反応を意図的に誘導することによって決定した。7 日後、12-8-12/CNT の  $\sigma$  値は 2083 から  $4564 \text{ S cm}^{-1}$  に増加した(図 2 b)。この現象は、現在のモデルでは完全には説明できないが、水ですぐと、共有結合分子ではなくイオンとして相互作用する分子が、CNT から一部除去されると考えられる。さらに熱量測定は、試料中の絶縁性界面活性剤の量が、最初のサンプルよりも 7 日経過後のサンプルは 2.0 wt% 低い界面活性剤由来の重量を有していることが示された。これは、フィルムを水に浸すと余分な界面活性剤が除去され、それによって電荷キャリアを輸送するための CNT 間の電気的接触が改善されたことを示している。さらに、7~28 日の  $\sigma$  値は最初のサンプルよりも高く、負の  $S$  値の絶対値は減少した。これら 2 つのパラメーター間のトレードオフに基づいて、 $S$  値は、 $\sigma$  値と逆相関すると予想される。その結果、12-8-12/CNT の n 型 PF 値は、初期出力  $325 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$  から 28 日後に  $272 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$  に減少したが、84% を保持した。全体として、12-8-12 は CNT に酸素と水の安定性を与える効果的なドーパントであることがわかった。続いて、片側界面活性剤 DTAB を対照として同様の予備実験を行った。片側界面活性剤とジェミニ型界面活性剤の両方が、n 型 CNT の非局在化した負電荷を安定化させ、n 型 CNT の特性を制御するのに適していることを明らかにした。その結果、DTAB/CNT の n 型 PF 値は 192 から  $157 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$  に減少した。28 日後に初期出力特性の 82% を保持していたが、逆に、DTAB/CNT サンプルは空気中で安定しておらず、その PF 値は時間の経過とともに減少した。PF 値は 28 日後に  $30 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$  に減少した(図 2 d-f)。ナノチューブ表面の電子的に活性な部位は、水分子よりも酸素分子に敏感であり、ナノチューブの n 状態の安定化と PF 値の低下に直接影響する。この発見は、空気と水に対する二重耐性を提供するドーパントとしてジェミニ型界面活性剤を使用することの重要性を明確に示している。

分子動力学シミュレーションによると、12-8-12 などのジェミニ型界面活性剤分子は、ナノチューブの軸に平行に整列し、CNT 表面に吸着され、疎水性の炭化水素と親水性の頭基がナノチューブ表面に面する傾向がある。この吸着形態は、片側同族体である DTAB でも同様であると言われている。ただし、77 K での  $\text{N}_2$  吸着等温線から決定された表面特性によると、その裸のナノチューブの比表面積は 12-8-12/CNT の比表面積よりも大きかった。つまり、空気抵抗の開発における重要な要因は、片側同族体ではなくジェミニ型界面活性剤を使用して、CNT 比表面積を減少させることにより p 型ドーピング効率を低下させることが可能であることがわかった。さらに、DTAB/CNT と 12-8-12/CNT の両方のサンプルは耐水性であった。過去の研究で、 $\text{NaBH}_4$  を

ドーピングした CNT では、ナノチューブ表面に保護されていないドーピングサイトがあり、水分子が 7 日で n 型 CNT を p 型 CNT に変換することがわかっている。つまり、本来ナノチューブ表面の電子活性部位は、保護分子に囲まれておらず、水分子が容易にアクセスできるため、ドーピングに対して非常に敏感である。一方今回の水耐性の検討では、CNT の n ドーピング状態は、ナノチューブの上部表面に付着したままの界面活性剤のカチオン性ヘッドグループによって確保されている。この界面活性剤シェルは、ナノチューブにしっかりと化学的に固定されており、簡単には取り除かれない。すなわち、吸着された界面活性剤の親水基は、それぞれ水性環境であるバルク側もしくはナノチューブ側から突出しているかどうかに基づいて、水和または CNT に対する n ドーピングのいずれかに寄与する可能性がある。また、吸着層の疎水性界面活性剤テール領域は、水の侵入に対するバリアとして機能することにより、周囲の環境からキャリア経路を保護すると考えられている。一方、グラファイトナノチューブは疎水性であると一般的に知られており、水とグラファイトの相互作用は、水と水の相互作用よりも弱い。水分子間の水素結合の発生は、ナノチューブ表面の電子的に活性なサイトへの水の侵入を防止し、n 状態の安定化になり得る。以上のことから、ジェミニ型界面活性剤 12-8-12 によって提供される CNT の特徴的で魅力的な二重の空気/水耐性により、ナノチューブは、n 型 PF 値を維持できることを明らかにした。これは、従来のドーパントでは得られない利点である。

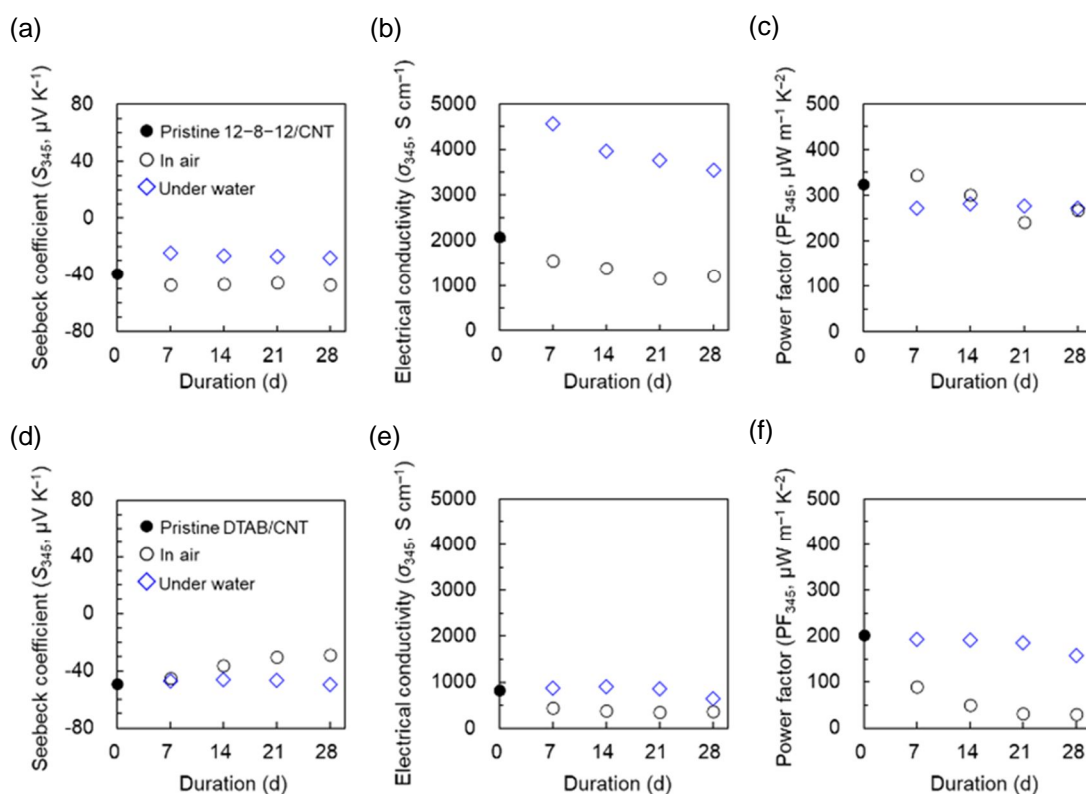


図2 12-8-12/CNT (a-c)および DTAB/CNT (d-f)フィルムのゼーベック係数(a, d)、導電率(b, e)およびパワーファクター(c, f)の空気または水への暴露時間による変化。測定は、He 中 345 K で測定した。

要約すると、12-8-12 はジェミニ型界面活性剤の中で最もクラフト点が低く、洗浄後のナノチューブへの残留が少ないため、CNT バンドル間の強い電氣的接触を促進する。その結果、12-8-12/CNT の n 型出力特性は  $325 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$  であった。片側同族体 DTAB の代わりにジェミニ型界面活性剤 12-8-12 を用いると、裸の CNT の比表面積が減少することで CNT 上の非局在化した負電荷が安定化し、p 型ドーピング効率が低下することが確認された。その結果、12-8-12/CNT の初期の n 型出力特性の 82% と 84% が、28 日後に大気圧酸素と水性環境下でそれぞれ維持される。今後、このメカニズムのさらなる解明や界面活性剤で包んだ CNT 膜の半導体/金属組成比の特定、次世代フレキシブルエレクトロニクスの機能化に重要な詳細な電子構造およびキャリア輸送特性の解明などの研究が必要である。本研究で得られた n 型ドーピング技術は、水環境下でのバイオセンサーや医療用インプラントなど、機能性 CNT を用いた電子デバイスの応用範囲を広げるために利用することができる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 8件/うちオープンアクセス 5件）

|   |                         |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Hata Shinichi, Maeshiro Kanto, Shiraishi Misaki, Yasuda Soichiro, Shiozaki Yuta, Kametani Koudai, Du Yukou, Shiraishi Yukihide, Toshima Naoki     | 4. 巻<br>-               |
| 2. 論文標題<br>Water resistant organic thermoelectric generator with $>10^2 \mu\text{W}$ output   | 5. 発行年<br>2022年         |
| 3. 雑誌名<br>Carbon Energy   | 6. 最初と最後の頁<br>-         |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1002/cey2.285   | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている（また、その予定である）   | 国際共著<br>該当する            |
| 1. 著者名<br>Hata Shinichi, Le Thu Thao Huynh, Ihara Hiroki, Du Yukou, Shiraishi Yukihide, Toshima Naoki   | 4. 巻<br>2               |
| 2. 論文標題<br>n-Type thermoelectric behavior in oxyethylene surfactant/carbon nanotubes  | 5. 発行年<br>2023年         |
| 3. 雑誌名<br>Energy Advances   | 6. 最初と最後の頁<br>86 ~ 90   |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1039/D2YA00226D   | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている（また、その予定である）   | 国際共著<br>該当する            |
| 1. 著者名<br>Hata Shinichi, Kitano Fumiya, Ihara Hiroki, Murayama Toru, Du Yukou, Shiraishi Yukihide, Toshima Naoki  | 4. 巻<br>1               |
| 2. 論文標題<br>Long-Alkyl-Chain Phosphonium Surfactant Molecular Wrapping to Block Oxygen Impurities in n-Type Carbon Nanotubes for Thermoelectric Applications | 5. 発行年<br>2023年         |
| 3. 雑誌名<br>ACS Applied Engineering Materials   | 6. 最初と最後の頁<br>894 ~ 900 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1021/acsaenm.2c00264  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>該当する            |
| 1. 著者名<br>Shinichi Hata, Kanto Maeshiro, Misaki Shiraishi, Yukou Du, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima  | 4. 巻<br>4               |
| 2. 論文標題<br>Surfactant-wrapped n-type organic thermoelectric carbon nanotubes for long-term air stability and power characteristics                          | 5. 発行年<br>2022年         |
| 3. 雑誌名<br>ACS Applied Electronic Materials  | 6. 最初と最後の頁<br>1153-1162 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1021/acsaelm.1c01256  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>該当する            |

|   |                 |
|---|-----------------|
| 1. 著者名<br>Shinichi Hata, Misaki Shiraishi, Soichiro Yasuda, Gergely Juhasz, Yukou Du, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima | 4. 巻<br>9854657 |
| 2. 論文標題<br>Green Route for Fabrication of Water-Treatable Thermoelectric Generators                                     | 5. 発行年<br>2022年 |
| 3. 雑誌名<br>Energy Material Advances  | 6. 最初と最後の頁<br>- |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.34133/2022/9854657   | 査読の有無<br>有      |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>該当する    |

|  |                       |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名<br>Shinichi Hata, Riku Nakata, Soichiro Yasuda, Hiroki Ihara, Yukou Du, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima | 4. 巻<br>3             |
| 2. 論文標題<br>Cu-ion-induced n- to p-type switching in organic thermoelectric polyazacycloalkane/carbon nanotubes   | 5. 発行年<br>2022年       |
| 3. 雑誌名<br>Materials Advances   | 6. 最初と最後の頁<br>373-380 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/D1MA00871D   | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>該当する          |

|   |                      |
|---|----------------------|
| 1. 著者名<br>Shinichi Hata, Yuya Yamaguchi, Riku Nakata, Koudai Kametani, Yukou Du, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima            | 4. 巻<br>120          |
| 2. 論文標題<br>Durable n-type carbon nanotubes double-doped with 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene and polyamidoamine dendrimers | 5. 発行年<br>2021年      |
| 3. 雑誌名<br>Diamond & Related Materials   | 6. 最初と最後の頁<br>108656 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.diamond.2021.108656   | 査読の有無<br>有           |
| オープンアクセス<br>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<br>該当する         |

|   |                 |
|---|-----------------|
| 1. 著者名<br>Shinichi Hata, Chika Nakagawa, Ayako Taketoshi, Toru Murayama, Tamao Ishida, Yukou Du, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima  | 4. 巻<br>-       |
| 2. 論文標題<br>Prolonging the n-type conduction of thermoelectric carbon nanotubes exposed to warm air by mixing hydrated water into the adsorbed dopant layers composed of Li <sup>+</sup> -receptor molecules | 5. 発行年<br>2024年 |
| 3. 雑誌名<br>RSC Applied Interfaces  | 6. 最初と最後の頁<br>- |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/D3LF00239J  | 査読の有無<br>有      |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>該当する    |

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>塩崎祐太・郷坪実央・秦 慎一・白石幸英                |
| 2. 発表標題<br>デンドリマー保護銀コロイド/カーボンナノチューブ複合膜の熱電変換特性 |
| 3. 学会等名<br>2022年度日本写真学会年次大会                   |
| 4. 発表年<br>2022年                               |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>白石幸英・塩崎祐太・猪原啓希・郷坪実央・秦 慎一                 |
| 2. 発表標題<br>樹状高分子/カーボンナノチューブによるハイブリット熱電材料の創製とモジュール応用 |
| 3. 学会等名<br>2022年画像関連学会連合会 第8回合同秋季大会                 |
| 4. 発表年<br>2022年                                     |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Shinichi Hata, Yuya Yamaguchi, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima   |
| 2. 発表標題<br>Enhanced Thermoelectric Performance of n-type Carbon Nanotube Sheets in Water System: Conjunctive Effect of Strong Organic Base and Poly(amidoamine) Dendrimer |
| 3. 学会等名<br>The 14th International Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC) 2020/2021 (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2021年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Yukihide Shiraishi, Satoshi Hoshino, Yukou Du, Shinichi Hata, Naoki Toshima                                  |
| 2. 発表標題<br>Preparation of Organic and Inorganic Hybrid Thermoelectric Materials Using PEDOT:PSS-Protected Ag Nanoplates |
| 3. 学会等名<br>34nd Conference of European Colloid and Interface Society (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2021年   |



|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Shinichi Hata, Riku Nakata, Soichiro Yasuda, Hiroki, Ihara, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima  |
| 2. 発表標題<br>Electron Transport in Carbon Nanotubes Induced by Polyazacycloalkanes: Expression of p-type Characteristics by Cu ions, Organic Thermoelectric Behavior, and Module Output |
| 3. 学会等名<br>31st International Conference on Diamond and Carbon Materials 2021 (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2021年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>岩本龍之介・草田茂吉・秦 慎一・白石幸英                        |
| 2. 発表標題<br>ポリシクロデキストリン保護銀ナノ粒子/カーボンナノチューブによる複合熱電変換材料の創製 |
| 3. 学会等名<br>2021年度日本写真学会年次大会                            |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>猪原啓希・中川知佳・後藤達也・秦 慎一・白石幸英      |
| 2. 発表標題<br>超分子とカーボンナノチューブを用いた有機熱電変換材料の開発 |
| 3. 学会等名<br>2023年日本化学会西日本大会山口大会           |
| 4. 発表年<br>2023年                          |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|