

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：14603

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26790014

研究課題名(和文)単層カーボンナノチューブにおけるゼーベック効果の実践的理解

研究課題名(英文)A experimental study on the Seebeck effect in single-walled carbon nanotubes

研究代表者

野々口 斐之 (Nonoguchi, Yoshiyuki)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号：50610656

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、種々の非共有結合性の相互作用を駆使し、単層カーボンナノチューブの安定なn型材料化と、熱電変換特性の高性能化に取り組んだ。とくに、ドーパされた荷電状態のカーボンナノチューブとカウンターイオンとの相互作用に着目し、適切な静電相互作用を導入することで、実用レベルの安定性を有するn型カーボンナノチューブからなる熱電変換材料を創出した。またこの概念を筒状ナノチューブへのドーパント内包や有機ドーパントコロイドを用いたドーピングに展開し、従来のナノチューブ材料にない安定性や温度依存性を示す熱電変換材料を実現した。

研究成果の概要(英文)：In this work, we sought to develop highly stable n-type single-walled carbon nanotubes and an improvement in their thermoelectric properties. We utilized various non-covalent interactions for this purpose. Particularly, considering the appropriate interaction of charged carbon nanotubes with counter ions, we achieved n-type carbon nanotubes stable at a commercial-level. Additionally, this idea was expanded to various doping systems; the encapsulation of dopants inside nanotubes resulted in the production of n-type composites showing unique temperature dependence. Organic colloids with π -conjugated structures were introduced to nanotube composites, which enabled the preparation of highly-stable all-organic n-type conductors.

研究分野：材料化学

キーワード：カーボンナノチューブ 熱電変換 超分子化学 有機エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

カイラリティに依存したユニークな電気・熱特性やフレキシビリティの観点から、単層カーボンナノチューブ(CNT)を基盤とする熱電変換材料が報告されつつある¹。輸送機器や電子機器、さらには人体を熱ソースとするなど、柔軟な熱電発電システムは全く新しいエネルギーハーベスト用途を創出できる。これまでの固体素子を志向した熱電変換材料に比べて単層CNTは導電性とゼーベック係数(熱起電力)がともに小さいことが課題であるとともに、その熱電効果の学理はほとんど未解明であった。多くの場合、導電性高分子と単層CNTの複合材料が検討されている。CNT/PEDOT:PSS複合材料の還元、または共役高分子複合材料の光酸処理により巨大な導電性を発現させることで、導電性とゼーベック係数のトレードオフ関係を最適化し、比較的に実用的なp型熱電材料が報告された。しかしながらCNTをベースとして効率的な型熱電変換モジュールを構築するために、従来は(A)高性能かつ安定なn型CNT材料の開発、(B)単層CNT自身のゼーベック係数の効果的な増強といった課題を有していた²。

2. 研究の目的

本申請研究の目的は分子間力を駆使して単層CNTの表面状態や多数キャリア密度を制御し、優れた安定性や巨大起電力を発現させることである。具体的にはカイラリティ分離や分子間相互作用を介した超集積材料化により、大気下で駆動できるn型単層CNT材料と巨大ゼーベック係数材料を創製するとともに、その学理構築に貢献する。

3. 研究の方法

本研究ではn型CNT材料技術の確立と単層CNTの熱起電力の増強に焦点を当てる。単層CNTのゼーベック効果の本質を理解し、実用的なCNT熱電材料の方策を提案するため、以下の目標を設定した。

目標 熱活性型n型ドーピングの概念を確立し、ドーパント化合物の環境やコンホメーションを活用したドーピング方法を開発する

目標 カイラリティ分離した単層CNTのゼーベック効果を理解する

目標 分子間相互作用による安定化や巨大熱起電力を実現する

4. 研究成果

目標 に対し、ホスフィン誘導体ドーパントをCNTに内包させることにより、ドーピングに資する電子移動の効率化を見出した(Chem. Asian J. (2016). Front Coverに採用)とくに、ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンをプローブとした構造解析(図1)により、CNT外表面に単純にドーパント化合物が吸着したものの筒状のCNTの内空間にドー

パントを閉じ込めたもののドーピングを詳細に評価した。結果、内包CNTではドーピングの進行がみられ(図2a)、特徴的な熱電変換特性の温度依存性が見出された(図2b)。

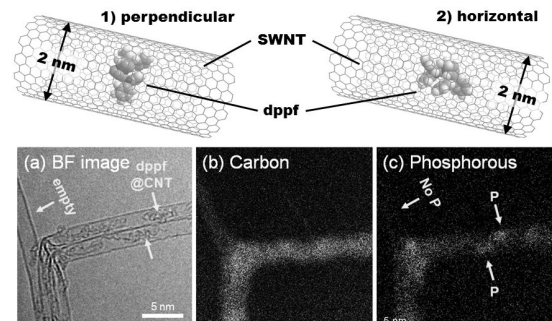


図1. ホスフィン・CNT複合体

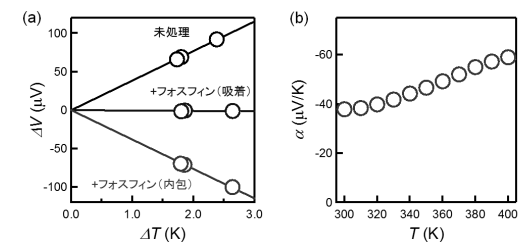


図2. ホスフィン・CNT複合体の熱電変換特性

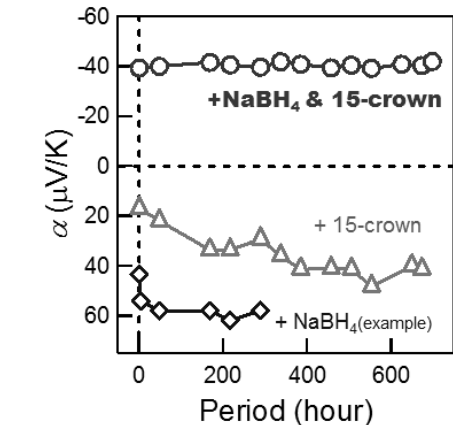
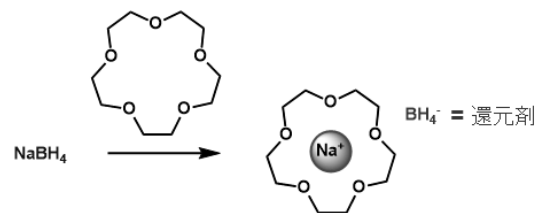


図3. クラウン錯体により配位したCNTのゼーベック係数、およびその大気安定性

目標 に対し、ポリチオフェン誘導体が中直径(1.0-1.5nm)の半導体CNTを極めて選択性良く分散させることを見出した。またその複合体フィルムは巨大な熱起電力を示した。

目標 に対し、適切な静電相互作用を設計することにより、実用化レベルの安定性を有

する n 型 CNT を創出した (*Adv. Funct. Mater.* (2016). Inside Back Cover に採用 . 奈良先端大よりプレスリリース)。とくに、n 型 CNT 表面に金属イオン - クラウンエーテル錯体を吸着させた場合、顕著な安定性の改善とそれに伴う深いドーピングが見出された (図 3)。還元剤による CNT への電荷移動とその安定化を図るホストドープメントを含む分子システムを基盤とし、超分子ドーピングの概念を確立した。

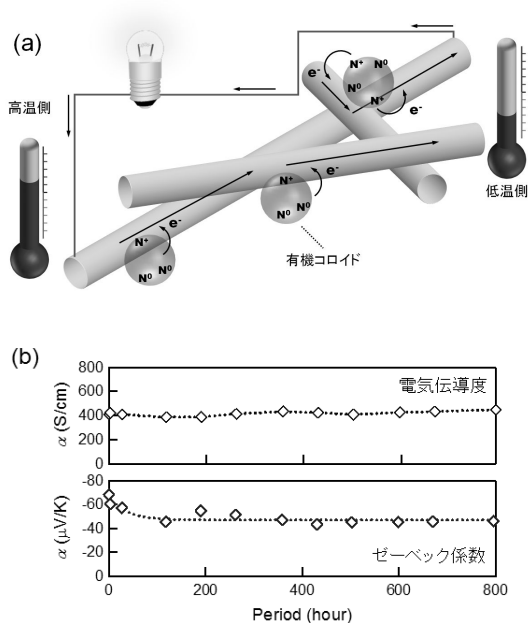


図 4 . (a) トリアリールメタノール色素コロイドから CNT への電子移動の概念図 (b) 大気下における熱電変換特性 .

本概念はクラウン錯体のみならず、イミニウムを基盤とするトリアリールメタノール色素を用いた n 型ドーピングにも展開できた (*Small* (2017). 口絵に採用)。とくに、コロイド化した色素が CNT に効率的に吸着し、電子移動を誘起することを見出した (図 4)。また、得られた n 型複合材料は有機・炭素系としては極めて優れた安定性を示した。

引用文献

1. C. Yu et al, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9481 (2012).
2. Y. Nonoguchi, K. Ohashi, R. Kanazawa, K. Ashiba, K. Hata, T. Nakagawa, C. Adachi, T. Tanase, T. Kawai, *Sci. Rep.*, **3**, 3344 (2013).

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

Yoshiyuki Nonoguchi,* Atsushi Tani, Tomohiro Ikeda, Chigusa Goto, Naoki Tanifuji, Ryoko M. Uda,* Tsuyoshi Kawai* "Water-processable, Air-stable Organic Nanoparticle-Carbon Nanotube Nanocomposites Exhibiting n-type

Thermoelectric Properties" *Small*, **13**, 1603420 (2017). 査読有.

DOI: 10.1002/sml.201603420

Frontispiece に採択

Yoshiyuki Nonoguchi,* Fumihiko Kamikonya, Koji Ashiba, Kenji Ohashi, Tsuyoshi Kawai* "Air-stable n-Type Tellurium Nanowires Coordinated by Large Organic Salts" *Synthetic Metals*, **225**, 93–97 (2017). 査読有.

DOI: 10.1016/j.synthmet.2016.11.012

Yoshiyuki Nonoguchi,* Yu Iihara, Kenji Ohashi, Tomoko Murayama, Tsuyoshi Kawai* "Air-tolerant Fabrication and Enhanced Thermoelectric Performance of n-Type Single-walled Carbon Nanotubes Encapsulating

1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene"

Chemistry – An Asian Journal, **11**, 2423–2427 (2016). 査読有.

DOI: 10.1002/asia.201600810

Front Cover に採択.

Wei-Hung Chiang,* Cheng-Yu Hsieh, Shen-Chuan Lo, Yu-Chen Chang, Tsuyoshi Kawai, Yoshiyuki Nonoguchi* "C/BCN Core/Shell Nanotube Films with Improved Thermoelectric Properties" *Carbon*, **109**, 49–56 (2016). 査読有.

DOI: 10.1016/j.carbon.2016.07.054

Yoshiyuki Nonoguchi,* Motohiro Nakano, Tomoko Murayama, Harutoshi Hagino, Shota Hama, Koji Miyazaki, Ryosuke Matsubara, Masakazu Nakamura, Tsuyoshi Kawai* "Simple Salt-coordinated n-Type Nanocarbon Materials Stable in Air" *Advanced Functional Materials*, **26**, 3021–3028 (2016). 査読有.

DOI: 10.1002/adfm.201600179

Inside Back Cover に採択

Motohiro Nakano, Yoshiyuki Nonoguchi,* Takuya Nakashima, Kenji Hata, Tsuyoshi Kawai* "Solid-state, Individual Exfoliation of Single-walled Carbon Nanotubes in Ionic Liquid-derived Polymers and Its Impact on Thermoelectric Properties" *RSC Advances*, **6**, 2489–2495 (2016). 査読有.

DOI: 10.1039/C5RA25490F

Yoshiyuki Nonoguchi,* Kenji Hata, Tsuyoshi Kawai* "Dispersion of Synthetic MoS₂ Flakes and Their Spontaneous Adsorption on Single-Walled Carbon Nanotubes" *ChemPlusChem*, **80**, 1158–1163 (2015). 査読有.

DOI: 10.1002/cplu.201500084

Ryota Matsuoka, Ryojun Toyoda, Ryota Sakamoto,* Mizuho Tsuchiya, Ken Hoshiko, Tatsuhiro Nagayama, Yoshiyuki Nonoguchi, Kunihisa Sugimoto, Eiji Nishibori, Tsuyoshi Kawai, and Hiroshi Nishihara* "Bis(dipyrinato)metal(II) coordination

polymers: crystallization, exfoliation into single wires, and electric conversion ability" *Chemical Science*, **6**, 2853–2858 (2015). 査読有.

DOI: 10.1039/c5sc00273g

Motohiro Nakano, Yoshiyuki Nonoguchi,* Takuya Nakashima, Tsuyoshi Kawai* "Flexible Thermoelectric Rubber Polymer Composites Based on Single-Walled Carbon Nanotubes" *Japanese Journal of Applied Physics*, **54**, 04DN03 (2015). 査読有.

DOI: 10.7567/JJAP.54.04DN03

〔学会発表〕(計 12 件)

飯原友, 野々口斐之, 河合壯 “ホスフィン誘導体を内包した n 型単層カーボンナノチューブの熱電特性” 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市), 2017 年 3 月 17 日

池田智博, 河合壯, 野々口斐之 “安定な n 型単層カーボンナノチューブにおける陽イオン性アリアルクラウンエーテル錯体の役割” 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市), 2017 年 3 月 17 日

小路山啓太, 河合壯, 野々口斐之 “環拡張クラウンエーテル錯体によりドーピングした n 型単層カーボンナノチューブの熱電特性” 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市), 2017 年 3 月 17 日

竹内直弥, 野々口斐之, 河合壯 “高平面性を有する水素結合型ポリフェニレンピニレンの合成とコロイド白色発光” 日本化学会 第 97 春季年会 (2017), 慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県横浜市), 2017 年 3 月 16 日

池田智博, 野々口斐之, 河合壯 “アリアルクラウンエーテル錯体を用いた安定な n 型カーボンナノチューブの作製” 日本化学会第 96 春季年会(2016), 同支社大学 (京都府京田辺市), 2016 年 3 月 25 日

佐藤大, 野々口斐之, 河合壯 “シクロペンタジチオフェン-ベンゾチアジアゾール交互共重合体の熱電特性” 日本化学会第 96 春季年会(2016), 同支社大学 (京都府京田辺市), 2016 年 3 月 25 日

飯原友, 野々口斐之, 河合壯 “1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene を内包した N 型単層カーボンナノチューブの熱電特性” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学 (東京都目黒区), 2016 年 3 月 21 日

池田智博, 野々口斐之, 河合壯 “アリアルクラウンエーテル錯体を用いた安定な n 型単層カーボンナノチューブの作製)” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学 (東京都目黒区), 2016 年 3 月 19 日

佐藤大, 野々口斐之, 河合壯 “ポリイオンコンプレックス法による半導体性配位高分子の水溶化と塗布薄膜の物性” 日本化学会, 日本大学船橋キャンパス (千葉県船橋市), 2015 年 3 月 27 日

野々口斐之, 中野元博, 河合壯 “熱電変換を志向したカーボンナノチューブの n 型分子ドーピング” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学湘南キャンパス (神奈川県平塚市), 2015 年 3 月 11 日

上紺屋史彦, 野々口斐之, 河合壯 “分子修飾による無機ナノワイヤの n 型ドーピング” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学 (北海道札幌市), 2014 年 9 月 19 日

中野元博, 野々口斐之, 中嶋琢也, 河合壯 “単層カーボンナノチューブ/イオン液体ポリマーナノコンポジットの増強ゼーベック効果” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学 (北海道札幌市), 2014 年 9 月 17 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 3 件)

名称: 配位高分子を含む複合体
発明者: 野々口斐之・河合壯・佐藤大
権利者: 国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学
種類: 特許
番号: 特願 2015-032624
出願年月日: 2015 年 2 月 23 日
国内外の別: 国内

名称: ナノ材料 - ドーパント組成物複合体の製造方法、ナノ材料 - ドーパント組成物複合体およびドーパント組成物
発明者: 野々口斐之・河合壯・中野元博
権利者: 国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学
種類: 特許
番号: 特願 2014-131909
出願年月日: 2014 年 6 月 28 日
国内外の別: 国内

名称: ナノ材料 - ドーパント組成物複合体の製造方法、ナノ材料 - ドーパント組成物複合体およびドーパント組成物
発明者: 野々口斐之・河合壯・上紺屋史彦・大橋賢次・武田一宏
権利者: 国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学
種類: 特許
番号: 特願 2014-131907
出願年月日: 2014 年 6 月 28 日
国内外の別: 国内

○取得状況（計 1 件）

名称：ドーパントの選択方法、ドーパント組成物、カーボンナノチューブ - ドーパント複合体の製造方法、シート状材料およびカーボンナノチューブ - ドーパント複合体
発明者：野々口斐之・河合壯・大橋賢次
権利者：国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学、積水化学工業株式会社
種類：特許
番号：特許第 5768299 号
取得年月日：2015 年 7 月 3 日
国内外の別： 国内

〔その他〕

<http://mswebs.naist.jp/LABs/kawai/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

野々口 斐之 (NONOGUCHI, Yoshiyuki)
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教
研究者番号：50610656