

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13981

研究課題名(和文) トリアリルメタン系色素の光駆動化学吸着による n 型カーボンナノチューブの光形成

研究課題名(英文) Photochemical Preparation of n-type Carbon nanotubes with Aromatic Amines and Derivatives

研究代表者

河合 壯 (KAWAI, Tsuyoshi)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：40221197

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000 円

研究成果の概要(和文)：近年、環境中の余剰熱を直接電力に変換する熱電変換への応用が有望視されている。軽量で柔軟性の高い材料が求められることからカーボンナノチューブCNTの応用が期待される。本研究では、高効率発電のために必要な n 型 CNT を得るため、光・化学手法により CNT の還元ドーピングの達成と安定な n 型カーボンナノチューブ材料の創成に取り組んだ。芳香族アミン水溶液中で作製した CNT 複合膜において安定な n 型熱電発電特性が示された。さらに水素化芳香族アミンを還元剤として用いた場合には塩基性溶媒を用いることで安定な CNT を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：In recent years, thermoelectric conversion of heat in the environment is considered promising for generating electric power. In this purpose, carbon nanotube CNT is extensively studied because of their lightweight and highly flexibility. In this research, we tried to generate n-type CNT which is necessary for high-efficiency power generation by photo-chemical methods. Stable n - type thermoelectric power generation characteristics were observed in the CNT composite membrane prepared by immersing CNT film in aqueous solution of aromatic amines. We also used a hydride-type amine as a reducing agent, it was possible to obtain an effective n - type CNT.

研究分野：機能物性化学、物理化学

キーワード：カーボンナノチューブ 芳香族アミン 化学吸着 n型

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(以下、CNT)はその電気特性や優れた機械特性に加えて低環境負荷性や軽量性など優れた特性を示すことから次代の電子材料として注目されている。特に近年、環境中の余剰熱を直接電力に変換する熱電変換への応用が有望視されている。熱電変換では温度差から直接電力を取り出すことが可能で、自動車などの輸送機器や製造設備などに潜在する温度差から有効な電力を得ることができればその社会的インパクトは風力発電等に匹敵する規模となり得る。自動車や人体などの中低温域の熱源を利用した熱電発電を想定すると、軽量で柔軟性の高い材料が求められることからCNTなどの材料が期待される。(参考文献)

このためCNTの熱電機能性に関する研究が進められてきた。さらに高効率発電のためには正負それぞれのキャリア輸送性を有するp型およびn型のCNTを接合させることが必須技術である。しかし従来のCNTはp型においてのみ安定とされその利用は限定されてきた。このためCNTを局所的に安定にn型化する加工技術が必要とされている。

本申請者は比較的弱い還元剤であるOH⁻やCN⁻等の塩基によりCNTの還元(n-ドーピング)が誘起されることを最近見いだした。(参考文献)特にオニウムカチオンはCNTの表面に対して強く吸着するソフトな芳香族カチオンであり、相互作用やカチオン-π相互作用のほかに、ソフトな塩基であるn型CNTとの間にHSA B則に基づく強固なイオン間相互作用が期待され、n型CNTの対カチオンとして安定化に寄与

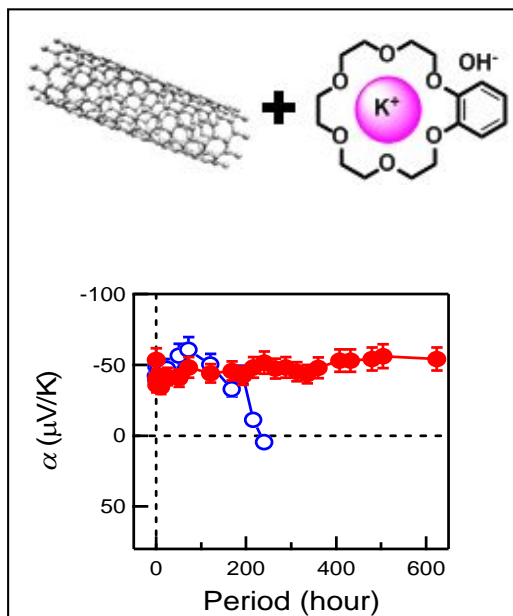


図1 150°C / 600 時間安定なn型CNT (印) 負のゼーベック係数はn型材料を示す。(引用文献)

することが期待される。(参考文献)

2. 研究の目的

本研究では、将来の熱電変換材料として有望視されているCNTを既存のp型からn型へ変換する光・化学加工プロセスの開拓を目的とする。

3. 研究の方法

n型化のためには、CNTのLUMO(価電子帯下端)に電子を注入する還元剤が必要であり、本研究では光n型化のための適切な光還元剤と化学還元条件を開発する。n型(還元状態)CNTはカルボアニオン類似構造となるため不安定であり、酸素や水分による酸化を抑制する必要がある。本研究ではCNTの還元と安定化により安定なn型CNTの形成を誘起する(図2)。

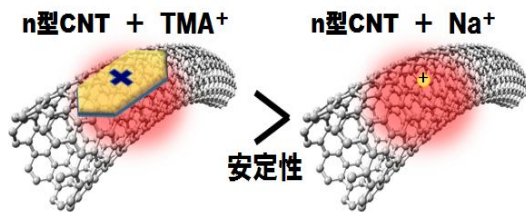


図2 電荷の非局在性のマッチングによるn型CNT / TMA+の相対的な安定化

4. 研究成果

まず初めに安定なn型CNTを達成する手

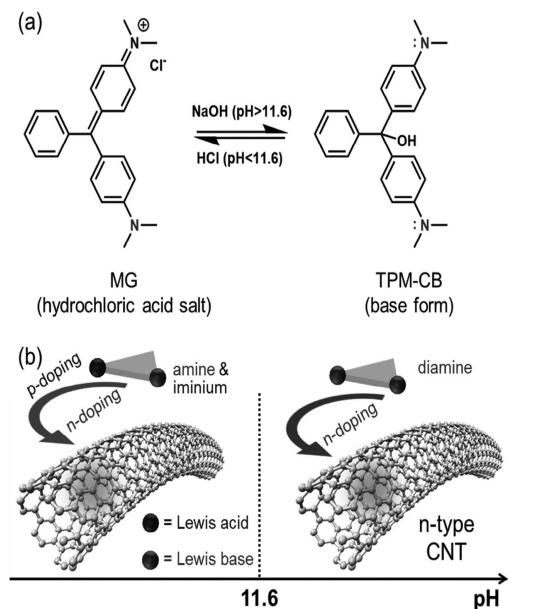


図3 MGからTPM-CBへの変換とCNTへの吸着の概念図。(引用文献)

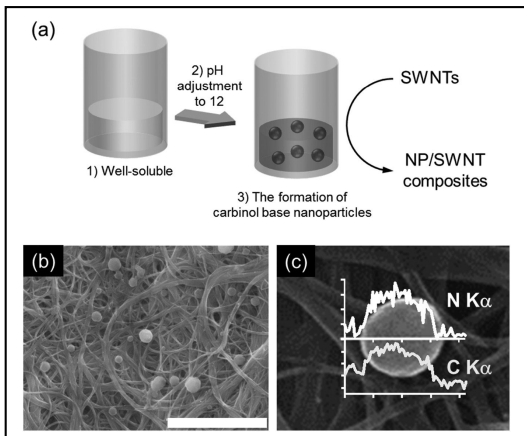


図4 CNTへの吸着の電子顕微鏡写真。(引用文献)

法として図3のMGを取り上げ、CNTのn型化を検討した。具体的にはMGの水溶液をpH12付近に調整し、そこにCNTのフィルムを浸漬させることで、ナノ粒子NPとCNTの複合膜を作製した。特にこの水性溶液における複合膜作製方法に関しては本研究の大きな成果である。検討の結果、図4の電子顕微鏡写真にみられる有機分子のナノ粒子がCNTに吸着した複合膜が得られた。この分子はpH12付近で水への溶解性が低下することが知られており、凝集に伴うナノ粒子の形成が進行する。元素分析から有機ナノ粒子部には窒素原子と炭素原子が確認された。えられたCNT複合膜の熱電変換特性を評価した結果、元のCNTでは正のゼーベック係数が示されP型材料であることが判明した。一方でpH12の水溶液中で処理したCNT複合膜は負のゼーベック係数を示しn型材料と判定された。水中処理でCNTをn型化することに成功したのは本研究が世界で初めての先駆的な成果である。n型状態のCNTは余剰の電子を有しており、水などにより容易に酸化を受けると考えられていた。しかし、本研究では水中での化学処理により安定なn型状態を得ることができた。これは用いた芳香族アミンの共役平面性が大きくCNT表面に化学吸着しやすいことや、ナノ粒子を形成していることと関係しているものと考えられる。また、芳香族イミニウム陽イオンの強い疎水性が寄与している可能性も強い。水などの高極性溶媒中では相互作用は増強されやすいことも作用している可能性があり、詳細は今後の研究課題と考えられる。

さらにゼーベック係数の経時安定性を検討したところ、図5にみられるように800時間(1か月以上)にわたって安定であることが見出された。このような高い安定性が実現されたことは、本質的に水に対する高い安定性と関係していると思われる。

次に、類縁体である図6のMG-Hを用いてCNTの還元ドーピングの可能性を検討し

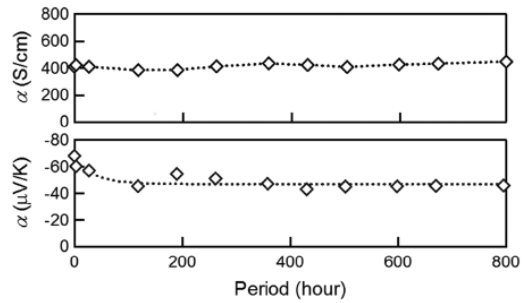


図5 熱電変換特性の経時安定性(引用文献)

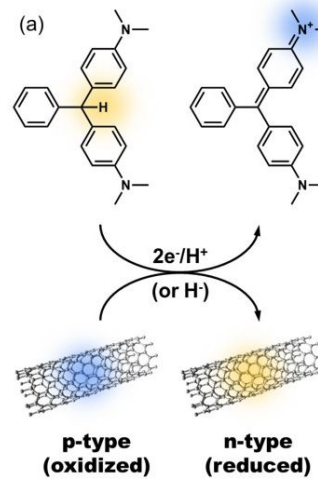


図6 CNTに対するMG-Hを用いたドーピングスキーム(引用文献)

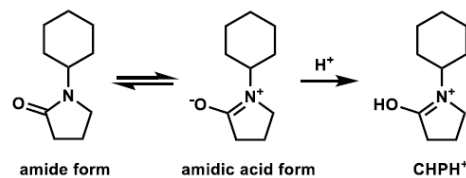


図7 CHPのプロトン受容性(引用文献)

た。MG-Hはいわゆるヒドリド型還元剤として知られており、形式的にはCNTの1電子還元により水素分子を形成する、あるいは2電子還元によりH⁺を形成する、のいずれかの反応により基質の還元反応を引き起こすことが知られている。前者の場合、n型CNTと水素との反応に伴い、sp³型のC-H結合が形成する可能性があり、電気伝導度の低下など、特性の大幅な低下が予想される。このことを踏まえ、本研究では後者の2電子還元反応を促進する観点からH⁺の安定化を考慮しつつ溶媒の塩基性の効果を検討した。その結果、CHPを溶媒として用いた場合に効果的にn型ドーピングが可能であることが見出された。

これらの検討の結果、図7に示す反応によりCHPがプロトンを中和し、安定で大きなサイズを有するイミニウム型の $CHPH^+$ イオンを形成することが関与していると示唆された。このイミニウム陽イオンはMG-Hから形成されるイミニウム陽イオンと極めて構造の相似性が高く、先に見いだされたイミニウム陽イオンによるn型CNTの安定化機構がここでも作用している可能性が高い。これがCNTに化学吸着し安定化に寄与することが高安定なn型CNTを導出していると考察された。

<引用文献>

野々口斐之, 河合壯, "カーボンナノチューブ熱電材料の超分子ドーピングによる高性能化", フレキシブル熱電変換材料の開発と応用 (監修: 中村雅一), 70-78 (2017).

野々口斐之, 河合壯, "超分子ドーピング: カーボンナノチューブの安定なn型ドーピング法の開発", 応用物理, 86(7), 586-589 (2017).

野々口斐之, 河合壯, "高分子熱電変換材料に向けた基礎と展望", 高分子, 63, 776-778 (2014).

野々口斐之, 河合壯, "「還元された」カーボンナノチューブフレキシブルデバイスへの応用を目指して", 月刊化学, 69, 72-73 (2014).

野々口斐之, 河合壯, "n型単層カーボンナノチューブの開発としなやかな熱電発電シートへの展開", 日本熱電学会誌, 10, 15-19 (2014).

Y. Nonoguchi, M. Nakano, T. Murayama, H. Hagino, S. Hama, K. Miyazaki, R. Matsubara, M. Nakamura, T. Kawai "Simple Salt-coordinated n-Type Nanocarbon Materials Stable in Air" *Advanced Functional Materials*, **26**, 3021-3028 (2016).

Y. Nonoguchi, K. Ohashi, R. Kanazawa, K. Ashiba, K. Hata, T. Nakagawa, C. Adachi, T. Tanase, T. Kawai, "Systematic Conversion of Single Walled Carbon Nanotubes into n-type Thermoelectric Materials by Molecular Dopants" *Scientific Reports*, **3**, 3344-3351 (2013)

Y. Nonoguchi, A. Tani, T. Ikeda, C. Goto, N. Tanifuji, R. M. Uda, T. Kawai, "Water-processable, Air-stable

Organic Nanoparticle-Carbon Nanotube Nanocomposites Exhibiting n-type Thermoelectric Properties", *Small*, **13**, 1603420 (2017).

Y. Nonoguchi, S. Sudo, A. Tani, T. Murayama, Y. Nishiyama, R. M. Uda, T. Kawai, "Solvent Basicity Promotes the Hydride-mediated Electron Transfer Doping of Carbon Nanotubes", *Chemical Communications*, **53**, 10259-10262 (2017).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

Y. Nonoguchi, A. Tani, T. Ikeda, C. Goto, N. Tanifuji, R. M. Uda, T. 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/smll.201603420.

Y. Nonoguchi, S. Sudo, A. Tani, T. Murayama, Y. Nishiyama, R. M. Uda, T. Kawai "Solvent Basicity Promotes the Hydride-mediated Electron Transfer Doping of Carbon Nanotubes" *Chem. Commun.*, **53**, 10259-10262 (2017) (査読有) DOI:10.1039/C7CC04295G.

[学会発表](計2件)

T. Kawai, "Stable N-type Single Walled Carbon Nanotubes with New Organic Doping Reagents for Future Thermoelectric Conversion"、International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics, ICOT2018, Valencia, Spain, 2018/01/29 (招待講演)

S. Sudo, R. Uda, T. Ikeda, Y. Nonoguchi, T. Kawai, "n-Type Carbon Nanotubes Doped with Neutral Molecular Dopant", 第98回日本化学会年会、横浜市, 2017/03/16

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

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

6．研究組織

(1)研究代表者

河合壯 (KAWAI, Tsuyoshi)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：40221197

(2)研究分担者

宇田亮子 (UDA, Ryoko)

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号：90321463