

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04601

研究課題名(和文) ナノ構造制御によるカーボンナノチューブの熱電物性研究

研究課題名(英文) Thermoelectric properties of carbon nanotubes investigated by

研究代表者

中井 祐介 (Nakai, Yusuke)

首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号：90596842

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究を通して、単層カーボンナノチューブフィルム試料の熱電性能向上のための指針について重要な知見を得ることができた。特に、フィルム試料のゼーベック係数や熱伝導率に比べ、電気抵抗率が顕著な試料依存性を示すことから、電気抵抗率の低減が高い熱電性能実現に有効な手法と考えられる。また、本研究を通じて培われた試料精製技術を用いることによって、単層カーボンナノチューブの磁性、電子状態に関する基礎的な知見も明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：Through this research program, we obtained important information on design guidelines of high-performance thermoelectric properties of single-wall carbon nanotube film. Particularly, the electrical resistivity exhibits more significant sample dependence than Seebeck coefficient and thermal conductivity, suggesting that reducing the electrical resistivity is effective for a high figure of merit. Moreover, owing to sample-purification technique developed through this research program, we clarified fundamental information on magnetism and electronic state of single-wall carbon nanotubes.

研究分野：物性実験

キーワード：カーボンナノチューブ 熱電物性 磁性 NMR

1. 研究開始当初の背景

低コストで廃熱を効率よく電力に変換するには、希少元素を含まず曲面や凹凸を持つ機器・配管の表面に設置できるフレキシブルな熱電変換素子が求められる。単層カーボンナノチューブ(SWCNT)はこれらの条件に合致する数少ない物質の一つである。

SWCNT は高い熱伝導率と低いゼーベック係数のため、これまで熱電材料としてあまり注目されてこなかった。代表者らは低いゼーベック係数の原因の一つが金属型 SWCNT の混入のためと考え、高純度半導体型 SWCNT フィルムを作成しゼーベック係数測定を行った。その結果、実用熱電材料 Bi_2Te_3 系に匹敵する巨大なゼーベック係数(炭素系材料で最大の値)を示すことを初めて見出した。

この大きな熱起電力を考える上で、我々は SWCNT 同士の接合部分に着目した。SWCNT フィルムは多数のチューブの集合から構成され、その熱電特性は個々の SWCNT の物性に加えて構成要素同士の接合界面の性質にも大きく影響を受けることが予想される。高い熱伝導率を持つ SWCNT 同士が接合界面を形成すると外部からの温度勾配が接合界面に集中するため、接合部の熱起電力が系全体の熱電物性に対して本質的に重要になりうる。そこで、SWCNT 接合界面に着目して第一原理計算シミュレーションを行い半導体型 SWCNT 同士の接合界面で大きな熱起電力が生じることを示した。以上のように、我々は、理論・実験両面から半導体型 SWCNT フィルムの巨大ゼーベック係数の発生機構として接合界面の重要性を指摘した。この知見から、界面制御によるフレキシブルな熱電変換材料実現の可能性が示唆された。

2. 研究の目的

本研究では、半導体型単層カーボンナノチューブ(SWCNT)フィルムにおいて代表者らが発見した、 Bi_2Te_3 系に匹敵する大きなゼーベック係数の起源を解明し、折り曲げ可能な熱電変換材料の創出に向けて SWCNT フィルムの熱電性能を向上させることを目指した。

3. 研究の方法

以下の2つの方法に基づいて研究を進める。

(1)接合界面における電子状態および構造の制御による熱電物性の最適条件の探索

現状の試料では、ほぼ半導体型のみが濃縮されているものの、直径、長さ、カイラリティが異なる多種類の SWCNT が含まれキャリア数も異なる。本研究では、我々のグループ内で既に確立されている SWCNT の分離・精製技術、化学ドーピング技術、配向技術を用いて、熱電材料としての SWCNT フィルムの最適化を試みる。ゼーベック係数、電気伝導度、熱

伝導度を総合的に測定し、無次元性能指数 ZT を評価する。熱伝導率(熱拡散率)測定については、我々のグループに新たに導入された、非接触測定が可能なベテル社製 TA3 を用いて行う。

(2)接合界面の電子状態計算

界面の電子状態を DFT や半経験的電子状態計算により調べ、ゼーベック係数と電気抵抗のシミュレーションを行い、高い熱電性能を実現する条件を探索する。これらの理論的な知見を背景として、得られた系統の実験データを解析・整理して、接合界面の状態と熱電物性の関連を明らかにする。

また、本研究を通じて培われた試料精製技術によって、これまで調べることが困難であった、磁化率や核磁気共鳴(NMR)測定が可能であることがわかった。これらの測定手法を用いた、より多角的な観点からも SWCNT の基礎的物性を明らかにする。

4. 研究成果

研究期間に挙げられた成果として以下のものが挙げられる。

(1)SWCNT フィルム試料の水雰囲気効果と熱電物性の半導体型割合・直径依存性

SWCNT フィルム試料の平均直径とキャリア数を変えて、ゼーベック係数と電気抵抗率を測定した。SWCNT フィルムを水を含んだ空气中に置くことにより、その熱電物性が顕著に変化することが分かった。その原因として、水がホールドーピングを誘起することが示唆された。

得られた実験結果と、非平衡グリーン関数に基づいた理論計算との比較も行った。その結果、金属型 SWCNT のわずかな混入で、SWCNT フィルムの熱電物性が著しく変化し、出力因子(Power factor)の最大値が半導体型 SWCNT のエンリッチで3倍程度向上できることがわかった。また、金属型と半導体型が混合した SWCNT フィルムの場合には、フィルムの熱電物性がフィルムを構成する SWCNT の平均直径にはほとんど依存しないことがわかった。また、出力因子の向上には、電気伝導率の向上が重要であることがわかった[論文(5)]。

(2)多重電子バンドと高濃度ドーピングを利用した出力因子の向上

SWCNT 薄膜試料に対して硝酸を用いた高濃度ホールドーピングを行ったのち、真空中でのアニールにより段階的に脱ドーピングを行い、ゼーベック係数と電気抵抗率測定を行った。その結果、出力因子にいくつかのピークが現れることが明らかになった。理論計算と比較を行うことによって、これらのピークは SWCNT の一次元性に由来した価電子バンドが重なる位置にキャリア数がちょうど調節

されて生じると理解できることがわかった。このことは、ゲスト分子の導入などによってバンドの重なりを作りキャリア数を制御できれば、出力因子の向上につながることを示す結果である[論文(3)]。通常、半導体型 SWCNT 薄膜を作製するためには多くのコストがかかってしまうが、この結果は、そのコストをかけずに未分離の SWCNT 薄膜試料でもキャリアドープを適切に行えば半導体型に匹敵する出力因子を示すことを意味しており意義深い結果である。

(3)熱電性能向上のための電気抵抗率抑制の重要性

様々な合成方法で作成された、半導体型と金属型が混合した SWCNT フィルムのゼーベック係数、電気抵抗率、熱拡散率について系統的に調べた。その結果、電気抵抗率が試料によって大きく変化するのに対して、ゼーベック係数の最大値が 50-80 $\mu\text{V}/\text{K}$ でほぼ一定であることや、フィルム出力因子が電気抵抗率に反比例する傾向を明らかにした。フィルムの電気抵抗率は SWCNT の長さや配向性により制御できるため、本研究結果は、試料合成方法・精製法を工夫した抵抗率の低いフィルムを作ることで、さらに大きな出力因子の実現が期待できることを意味する意義深い結果である。一方、熱拡散率に関して、電気抵抗率がホールドープで顕著に変化するのに対し、熱拡散率はほぼ一定値となり熱伝導への伝導キャリアの寄与が極めて小さいことを確認した。また、電気抵抗率が小さい試料ほど無次元性能指数 ZT が上昇する傾向を持ち、半導体型試料でも同様な傾向を仮定すると、電気抵抗率の小さな半導体型フィルムにより $ZT \sim 1$ の実現が期待できることを見出した。この結果を、日本物理学会第 73 回シンポジウムで発表し、現在論文準備中である。

(4)本研究で培われた試料精製技術を駆使した磁性、電子状態の解明

本研究を通じて培われた SWCNT 試料の精製技術によって、これまで未解明であった単層カーボンナノチューブの磁性および電子状態について明らかにすることができた[論文(2), (6)]。

SWCNT の磁性は、グラフェンの特異な電子状態を反映した特異な磁性を示すであろうことが、20 数年前に理論的に予言されていたが、SWCNT 試料に含まれる磁性不純物のために磁化測定は行うことができていなかった。本研究で培われた試料精製技術を用いることで、SWCNT の磁化測定の測定に初めて成功し、理論的予言のいくつかを実験的に検証することに初めて成功した[論文(6)]。

また NMR 測定から、SWCNT がバンドル(束)構造をとることによって電子相関が変調を受け、金属型 SWCNT のみからなる試料の

場合に電子相関が顕著に変化することを明らかにした[論文(2)]。この結果は、SWCNT のデバイス応用の際の基礎的な知見となる。

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 7 件)

論文は特に明記されているもの以外は全て、査読有りである。

(1) "Rotational dynamics and dynamical transition of water inside hydrophobic pores of carbon nanotubes", H. Kyakuno, K. Matsuda, Y. Nakai, R. Ichimura, T. Saito, Y. Miyata, K. Hata & Yutaka Maniwa, Scientific Reports, 7, 14834 (2017), DOI: 10.1038/s41598-017-13704-6

(2) "Intertube effects on one-dimensional correlated state of metallic single-wall carbon nanotubes probed by ^{13}C NMR", Noboru Serita, Yusuke Nakai, Kazuyuki Matsuda, Kazuhiro Yanagi, Yasumitsu Miyata, Takeshi Saito and Yutaka Maniwa, Physical Review B, 95, 035128 (2017), DOI: 10.1103/PhysRevB.95.035128, Editors' Suggestion に選ばれた。

(3) "Improvement of thermoelectric performance of single-wall carbon nanotubes by heavy doping: Effect of one-dimensional band multiplicity", Daisuke Hayashi, Yusuke Nakai, Haruka Kyakuno, Takahiro Yamamoto, Yasumitsu Miyata, Kazuhiro Yanagi and Yutaka Maniwa, Applied Physics Express, 9, 125103 (2016), DOI: 10.7567/APEX.9.125103

(4) "Diameter-dependent hydrophobicity in carbon nanotubes", Haruka Kyakuno, Mamoru Fukasawa, Ryota Ichimura, Kazuyuki Matsuda, Yusuke Nakai, Yasumitsu Miyata, Takeshi Saito and Yutaka Maniwa, The Journal of Chemical Physics, 145, 064514 (2016), DOI: 10.1063/1.4960609

(5) "Thermoelectric properties of single-wall carbon nanotube films: Effects of diameter and wet environment", Daisuke Hayashi, Tomohiro Ueda, Yusuke Nakai, Haruka Kyakuno, Yasumitsu Miyata, Takahiro Yamamoto, Takeshi Saito, Kenji Hata and Yutaka Maniwa, Applied Physics Express, 9, 025102 (2016), DOI: 10.7567/APEX.9.025102

(6) "Observation of the intrinsic magnetic susceptibility of highly purified single-wall carbon nanotubes", Yusuke Nakai, Ryo Tsukada, Ryota Ichimura, Yasumitsu Miyata, Takeshi Saito, Kenji Hata, and Yutaka Maniwa, Phys. Rev. B, 92, 041402(R) (2015), DOI: 10.1103/PhysRevB.92.041402

(7) [査読無し]"カーボンナノチューブの熱電

変換材料としての側面：現状と課題”, 中井祐介, 炭素材料の研究開発動向 2016, 38, pp.68-75

〔学会発表〕(計 26 件)

(1) 中井祐介, 「カーボンナノチューブの熱電特性」, 日本物理学会第 73 回年次大会、2018 年

(2) 沢辺健太郎、柳川勇治、林大介、中井祐介、客野遥、宮田耕充、斎藤毅、真庭豊、「単層カーボンナノチューブフィルムの熱電物性：パワーファクター」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年

(3) 柳川勇治、沢辺健太郎、林大介、中井祐介、客野遥、宮田耕充、斎藤毅、真庭豊、「単層カーボンナノチューブフィルムの熱電物性：熱拡散率」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年

(4) 岡部碧、中井祐介、東中隆二、宮田耕充、真庭豊、「3 次元ディラック電子系候補物質 PtSn₄ の NMR 測定」, 日本物理学会 2017 年秋季大会、2017 年

(5) 林大介、中井祐介、客野遥、宮田耕充、真庭豊、「単層カーボンナノチューブの熱電物性の接合界面による制御」, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年

(6) 岡部碧、中井祐介、東中隆二、宮田耕充、真庭豊、「3 次元ディラック電子系候補物質 PtSn₄ の NMR 測定」, 日本物理学会 第 72 回年次大会、2017 年

(7) 中村洋仁、客野遥、中井祐介、宮田耕充、真庭豊、「ナノ炭素材料の軌道反磁性」, 日本物理学会 第 72 回年次大会、2017 年

(8) 林大介、柳川勇治、沢辺健太郎、中井祐介、客野遥、宮田耕充、山本貴博、斎藤毅、真庭豊、「単層カーボンナノチューブ薄膜の熱電物性：接合界面の効果」, 日本物理学会 第 72 回年次大会、2017 年

(9) 沢辺健太郎、柳川勇治、林大介、中井祐介、客野遥、宮田耕充、斎藤毅、真庭豊、「配向単層カーボンナノチューブフィルムの熱電物性」, 日本物理学会 第 72 回年次大会、2017 年

(10) 深澤衛、客野遥、市村遼太、松田和之、中井祐介、宮田耕充、斎藤毅、真庭豊、「カーボンナノチューブ内包水の wet-dry 転移：古典分子動力学法を用いた研究」, 日本物理学会 第 72 回年次大会、2017 年

(11) 客野遥、松田和之、中井祐介、市村遼太、斎藤毅、宮田耕充、真庭豊、「単層カーボンナノチューブに内包された水のダイナミクスと相転移挙動」, 日本物理学会 第 72 回年次大会、2017 年

(12) 林大介、中井祐介、客野遥、宮田耕充、山本貴博、真庭豊、「単層カーボンナノチューブの接合界面の熱電物性」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年

(13) 柳川勇治、沢辺健太郎、林大介、中井祐介、客野遥、宮田耕充、斎藤毅、真庭豊、「単層カーボンナノチューブ試料の熱拡散率：真空中加熱とキャリアドーピングの効果」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年

(14) 中井祐介、林大介、客野遥、山本貴博、宮田耕充、柳和宏、真庭豊、「高濃度ドーピングによる単層カーボンナノチューブ薄膜の熱電物性の向上」, 日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年

(15) 林大介、上田智大、中井祐介、客野遥、宮田耕充、山本貴博、斎藤毅、畠賢治、真庭豊、「単層カーボンナノチューブ薄膜の熱電物性の直径依存性」, 日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年

(16) 客野遥、光山遼、高部陽介、松田和之、中井祐介、宮田耕充、西原洋知、京谷隆、真庭豊、「ナノ細孔を用いた新規アモルファス希ガス固体の作製」, 日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年

(17) 沢辺健太郎、柳川勇治、林大介、中井祐介、客野遥、宮田耕充、斎藤毅、真庭豊、「配向した単層カーボンナノチューブ試料の熱電物性」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年

(18) D. Hayashi, T. Ueda, Y. Nakai, H. Kyakuno, Y. Miyata, T. Yamamoto, T. Saito, K. Hata, and Y. Maniwa, 「Diameter dependence of the thermoelectric properties of single-wall carbon nanotube film」, International Symposium on Carbon Nanotube in Commemoration of its Quarter-century Anniversary (CNT25)、2016 年

(19) 林大介、上田智大、中井祐介、客野遥、宮田耕充、真庭豊、山本貴博、「金属・半導体型混合 SWCNT フィルムの熱電物性」, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年

(20) 客野遥、深澤衛、松田和之、中井祐介、宮田耕充、斎藤毅、真庭豊、「単層カーボンナノチューブに内包された水の研究 VI」, 日本物理学会 第 71 回年次大会、2016 年

(21) 客野遥、深澤衛、松田和之、中井祐介、宮田耕充、斎藤毅、真庭豊、「単層カーボンナノチューブに内包された水の研究 V」, 日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年

(22) 中井祐介、塚田諒、宮田耕充、斎藤毅、畠賢治、真庭豊、「SQUID 測定による高純度単層カーボンナノチューブの磁性研究」, 日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年

(23) 布山直樹, 客野遥, 中井祐介, 宮田耕充, 真庭豊, 「X線回折を用いた多層グラフェンの精密構造解析」, 日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年

(24) Y. Nakai, 「Giant Seebeck coefficient in single-wall carbon nanotube film」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年

(25) Y. Nakai, R. Tsukada, T. Saito, K. Hata, and Y. Maniwa, 「Magnetic susceptibility measurements on single-wall carbon nanotubes」, NT15: The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, 2015 年

(26) 中井祐介, 「熱電変換材料としてのカーボンナノチューブの可能性」, 第 2 回 CPC 研究会、2015 年

〔図書〕(計 1 件)

(1) 林大介、客野遥、中井祐介、真庭豊、シーエムシー出版、「フレキシブル熱電変換材料の開発と応用」, 2017 年、「第 5 章 カーボンナノチューブのゼーベック効果」 p.58 ~ p.69

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：熱発電素子

発明者：真庭豊、中井祐介、本郷直也、客野遥

権利者：首都大学東京

種類：特許

番号：2017-015613

出願年月日：平成 29 年 1 月 31 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

(1) ナノ物性研究室 HP

<http://www.comp.tmu.ac.jp/nanotube/>

(2) 中井祐介 HP

<http://www.comp.tmu.ac.jp/nanotube/member/nakai/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中井 祐介 (Yusuke Nakai)

首都大学東京・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：90596842