

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15451

研究課題名（和文）カーボンナノチューブ/イオン液体の酸化還元サイクル構築による高性能熱電材料の創成

研究課題名（英文）Thermoelectric materials based on carbon nanotube and ionic liquid

研究代表者

堀家 匠平（Horike, Shohei）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員

研究者番号：00809486

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）：イオン液体の巨大な熱電応答について実験的研究を行った。温度差という外場に誘起されるイオン分極を電圧の起源として示すとともに、熱充電可能なキャパシタへの応用を示した。電子デバイスの駆動デモとして、当該熱電キャパシタを用い、熱から作った電力による赤色LEDの点灯を実証した。一方、特定のイオン液体をCNTに複合することで、カーボンナノチューブ（CNT）をn型材料に制御できることも別途明らかとした。CNTのドーピングは通常、CNTをドーピング剤溶液に浸漬して行われるが、有機溶媒ではなく水をプロセス溶媒として使えることを見出しており、ドーピングプロセスに対するグリーンケミストリー適用可能性も併せて示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

モノのインターネット（IoT）が進展する中、数兆個規模に及ぶセンサ群に対していかに給電を行うかが喫緊の課題となっている。環境発電は、環境中に広く薄く存在するエネルギーを利用して、その場で電気を作る技術でありIoTセンサの電源としてポテンシャルが高い。熱電発電デバイスは環境中に普遍に存在する熱から発電するデバイスであるが、これに適した昇圧回路の開発がボトルネックとなっていた。本研究では、イオン液体の大きな熱起電力を見出すとともに、昇圧回路不要でLEDの点灯まで実証した。将来的な環境発電デバイスへの適用可能性を示すデータと言える。

研究成果の概要（英文）：Large thermoelectric voltage was found in ionic liquid-based materials. The thermopower was owing to the thermally induced ionic polarization. Thermally chargeable supercapacitor was demonstrated as a novel device that can convert waste heat to electricity. The thermopower was large enough to lighting LED without the assist of a DC-to-DC converter. On the other hand, a new class of n-type dopant for carbon nanotube (CNT) was developed that could be processed by water. This result highlights the potential capability of the dopant and doping process to green chemistry.

研究分野：物理化学

キーワード：熱電キャパシタ イオン液体 熱電変換

### 1. 研究開始当初の背景

熱電変換素子は、物質両端に与えた温度差が電圧に変換されるゼーベック効果を利用した発電素子である。人間活動のあらゆる場面で必ず発生する熱を電気変換可能なため、環境発電素子としてのポテンシャルが高い。エネルギーの有効活用のみならず、センサ回路の駆動電力確保の観点から、超スマート社会の実現を支える技術としても期待される。

これまで広く研究されてきた無機熱電素子は高い変換効率を示すものの、構成材料の埋蔵量や重量、脆性の問題から当用途での普及が進んでいない。これに対し、低資源制約かつ軽量、柔軟な素子形態の実現可能性や、低熱伝導性を活かした中低温領域での効率的な発電の可能性から有機系材料への関心が高まっている。中でも高い導電性やゼーベック係数、p型/n型の極性制御性の観点からナノカーボン素材、特にカーボンナノチューブ(CNT)が注目されている。熱電材料の性能は無次元性能指数( $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ )によって評価され、 $ZT > 1$ が実用化の目安となる。したがって素子動作温度  $T$  において、大きなゼーベック係数  $S$  (単位温度差当たりの出力電圧)と導電率  $\sigma$ 、小さな熱伝導率  $\kappa$  を持つ材料が必要となる。これらの物性値は一般に材料のキャリア濃度に依存し、各々を独立に制御できない“3すくみの関係”にある(例えば  $\sigma$  を増加させると  $\kappa$  も増加し、 $S$  は減少する)。CNTでもこの関係が成り立つため、ドーピングによって  $ZT$  を最大化するキャリア濃度を得ることが従来の主なアプローチであった。しかし、CNTの  $ZT$  は室温付近にて未だ低い水準に留まっている。

### 2. 研究の目的

CNT 表面において常温溶融塩イオン液体のレドックス反応を生じさせ、CNT 熱起電力にこのレドックス電位勾配を重畳させる形で起電力を向上させることを着想し、「CNT に対するイオン液体添加による熱電特性の向上」を目的としてスタートした。

### 3. 研究の方法

研究開始直後、CNT と複合化した状態に限らず、レドックス対を含んでいないイオン液体そのものの物性として熱起電力が発生することを見出した。この時の熱起電力(便宜上ゼーベック係数と呼ぶ)が  $mV/K$  オーダー以上と CNT や市販の Bi-Te 系に比べ桁違いに大きく、昇圧回路不要で IoT センサを駆動できる電源として極めて有望であるとの考えに至り、イオン液体の熱電物性を詳しく調査することとした。また熱から得た電気エネルギーを利用し、昇圧回路無しで LED を点灯させるデモンストレーションを実施した。

### 4. 研究成果

イオン液体として Rmim-Cl (図 1a) を使用し、その水溶液を使用した。ここで R はイミダゾリウムに結合するアルキル基のタイプを示す。また測定中の水の蒸発を阻害するため、水溶性ポリマーであるポリビニルアルコール (PVA; 図 1a) をモル比 Rmim-Cl:PVA = 1500:1 で添加することで、イオン性ハイドロゲル (図 1b) を調製し使用した。水分は図 1c に示す熱重量測定の結果より約 20% である。

図 2a に示すように、金属電極間にこのゲルを滴下することで熱電計測用の素子とした。また図 2a に示すように、2 台のペルチェ素子を用い電極間に温度差を付与しながら、熱電対によって温度差ならびに発生する開放端電圧を計測することでゼーベック係数を求めた。図 2c は、Emim-Cl/PVA ゲルに対して付与した温度差、ならびに得られた開放端電圧を時間に対してプロットしたグラフである。このデータから得られたゼーベック係数は、 $10.1 mV/K$  となった。市

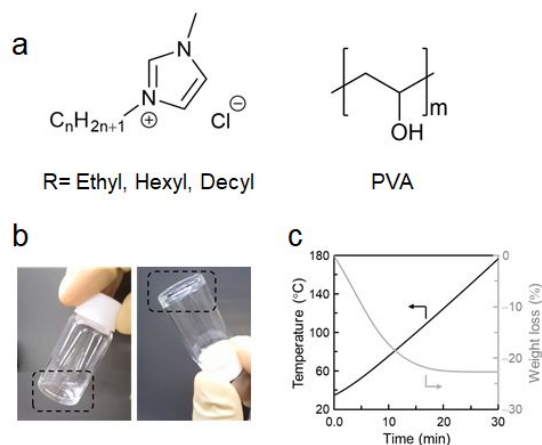


図 1. (a)イオン液体と PVA の構造式 .(b)ゲルの外観 . (c)Emim-Cl/PVA ゲルの熱重量測定 .

販の Bi-Te 系材料で約 200  $\mu\text{V}/\text{K}$ 、典型的な CNT で数十  $\mu\text{V}/\text{K}$  であることを考えると、極めて大きな値であることがわかる。多くの電子デバイスは電圧駆動であるため、このように大きな電圧が得られることは発電素子として有望である。表 1 に示すように、ゼーベック係数はアルキル基が短いイオンを使用した場合に大きくなった。一方、熱伝導率はイオンごとの違いは明確に見られず 0.2  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  と顕著に低い値が得られた。中低温域において、温度差を効果的に付与する上で有効と考えられる。またゲルという柔軟な材料にてこのような物性を発現できることは、熱源が曲面である場合のデバイス設置において有効と考えられる。

図 2c に示すように、負荷抵抗を接続することで閉回路とした場合、温度差で発生した開放端電圧は消失した。このことから当該素子は、従来の熱電デバイスのように電池的な働きではなく、熱的に充電するキャパシタとして振る舞うと言える。すなわち、図 2d

に示すように、温度差によって生じた電圧はゲル内の分極によって生成しており、閉回路時、この分極を補償するように電極に電荷が蓄積する。分極補償過程において、回路に電流が流れ給電を行うことができる、いわば熱電キャパシタとも呼べるデバイスである。

使用したイオン性ハイドロゲルは電子伝導性材料を含まない。またレドックス対も含んでおらず、外部回路に流れ出る荷電キャリアを有さないため、キャパシタの動作機構とも合致する。ゆえに、当該材料の熱起電力は、温度差という外場によって誘起されたイオン分極に由来すると考えられる。この分極効果ならびにそれに伴うポテンシャル勾配(電位勾配)の形成は、ゲルのバルク部分と、電極界面部分との双方で生じるものであるが、低周波(1 Hz)における静電容量の温度感度を材料、電極を変えて測定した結果、その大小がゼーベック係数の大小関係(表 1)と一致することから、電極界面部分の分極効果の寄与が大きいと考えている。

図 3a のように、Emim-Cl/PVA キャパシタを電氣的に直列、熱的に並列に接続した場合、熱起電力はさらに増加し、わずか 5 素子接続で 37  $\text{mV}/\text{K}$  が得られた。Bi-Te 系でこの程度の開放端電圧を得ようとする、約 180 個の焼結体を同様に接続しなければならないため、素子作製に係るエネルギーコスト削減を期待できる。このモジュールに温度差 36 K を付与し

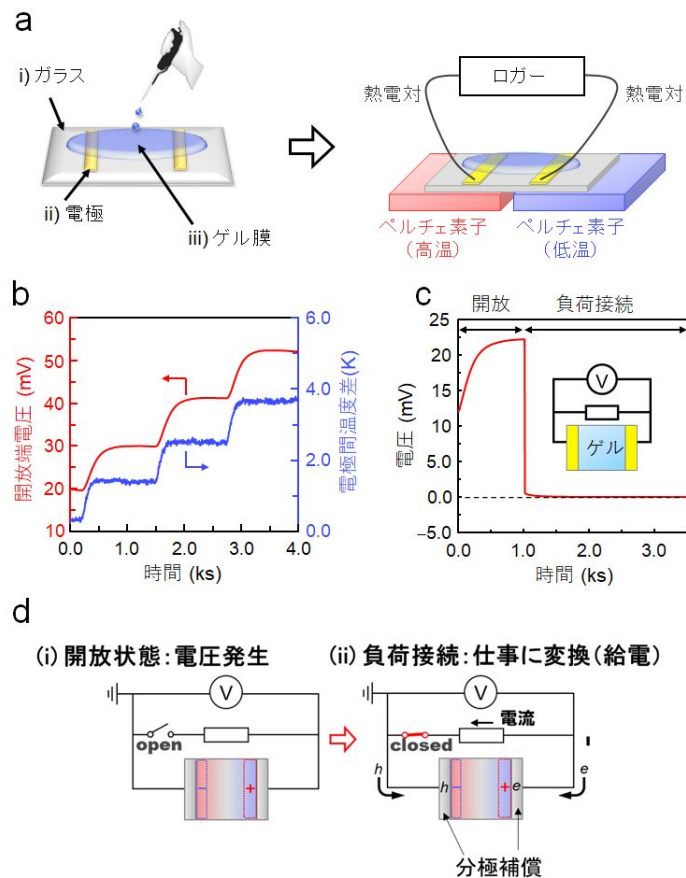


図 2. (a)熱電測定概念図 . (b)Emim-Cl/PVA ゲルの熱起電力測定結果 . (c)Emim-Cl/PVA ゲルからなる素子に負荷抵抗を接続した際の電圧変化 . (d)分極発生と分極補償による給電のモデル .

表 1.ゲルのゼーベック係数と熱伝導率のイオン液体依存性 .

Salt	ゼーベック係数 ( $\text{mV K}^{-1}$ )	熱伝導率 ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
Emim-Cl	10.1	0.29
Hmim-Cl	7.2	0.28
Dmim-Cl	5.9	0.25

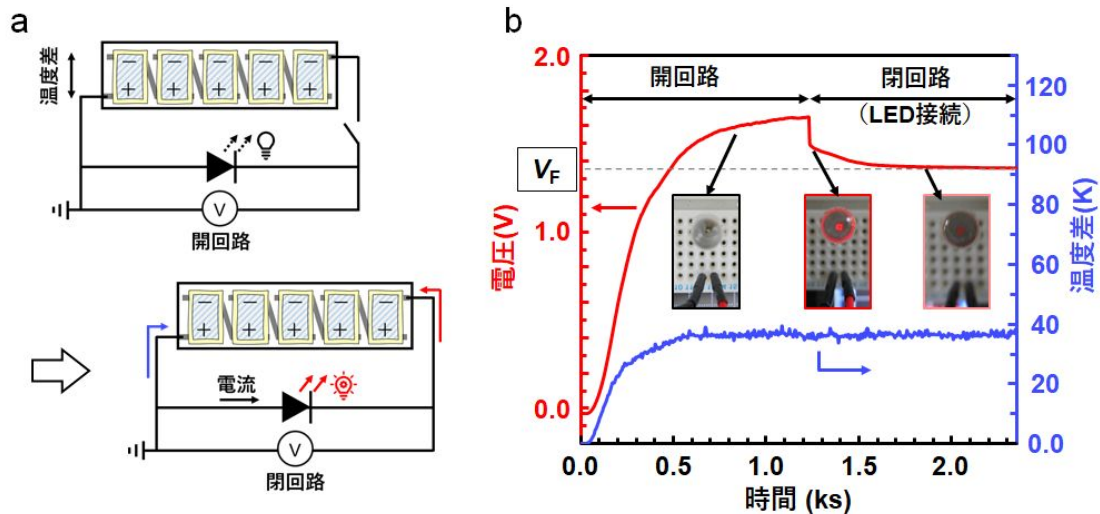


図 3. (a)熱電キャパシタのモジュール . (b)5 素子接続熱電キャパシタモジュールによる LED の点灯実験 .

たところ、開放端電圧としては 1V 以上とアルカリ乾電池に匹敵する値が得られた。さらにこの回路に赤色発光ダイオードを接続することで、目視で確認できるほど点灯させることができた (図 3b)。その後も LED は点灯を続け、ダイオードの順方向電圧に至るまで点灯を継続した。

これら実験結果から、IoT 関連の電源技術に向けたイオン液体の巨大な熱起電力と電子デバイスの駆動を実証した。なお、特定のイオン液体を CNT に複合することで、大気中で通常 p 型の CNT が n 型に転じることも別途明らかとしている。CNT の電荷移動型ドーピングは通常、CNT をドーピング剤溶液に浸漬して行われるが、従来の有機溶媒ではなく水をプロセス溶媒として使用できることを見出しており、ドーピングプロセスに対するグリーンケミストリーの適用可能性も併せて示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Horike Shohei, Wei Qingshuo, Kirihara Kazuhiro, Mukaida Masakazu, Sasaki Takeshi, Koshiba Yasuko, Fukushima Tatsuya, Ishida Kenji	4. 巻 12
2. 論文標題 Outstanding Electrode-Dependent Seebeck Coefficients in Ionic Hydrogels for Thermally Chargeable Supercapacitor near Room Temperature	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 43674-43683
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c11752	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 -

1. 著者名 Horike Shohei, Wei Qingshuo, Kirihara Kazuhiro, Mukaida Masakazu	4. 巻 755
2. 論文標題 Water-processable n-type doping of carbon nanotubes via charge transfer with imidazolium chloride salt	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 137801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2020.137801	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

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 熱電キャパシタ及び熱電キャパシタの使用方法	発明者 堀家匠平、衛慶碩、 桐原和大、向田雅一	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-094195	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 熱電キャパシタ及び熱電キャパシタの使用方法	発明者 堀家匠平、衛慶碩、 桐原和大、向田雅一	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-041746	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------