

令和 6 年 5 月 7 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01371

研究課題名（和文）高効率熱電発電を実現するカーボンナノチューブ系の材料設計・制御技術の開拓

研究課題名（英文）Development of material design and tailoring physical properties for carbon nanotube yarns for high-efficiency thermoelectric generator

研究代表者

林 靖彦（HAYASHI, Yasuhiko）

岡山大学・環境生命自然科学学域・教授

研究者番号：50314084

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：2層カーボンナノチューブ（DWCNT）の収率を高める技術を開発し、長尺・高密度CNTアレイから直接引き出し撚る乾式紡績によるCNT紡績系のナノ空隙に残留するアモルファス炭素の構造制御を確立し、CNT紡績系の高温処理とドーピング技術を組み合わせる独自の手法で、室温付近で安定なn型を実現した。これにより、資源の制約の少ない低コストで低環境負荷材料により、軽量・フレキシブルで高効率CNT紡績系熱電変換モジュールを試作し、ヒトの体温と外気温の温度差から熱電変換を実証した。従来のビスマス-テルル系をはじめとする無機系材料の代替の可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ビスマス-テルル系をはじめとする無機系材料に代わり、資源の制約の少ない低コストで低環境負荷なフレキシブル・カーボンナノチューブ（CNT）紡績系により、室温付近のわずかな温度差からの高効率電力変換する技術開発を行った。これまで困難であったCNTの層数制御、CNT紡績系のナノ空隙に残留するアモルファス炭素の構造制御を確立し、CNT紡績系熱電変換素子が実現でき学術的意義は大きい。CNT紡績系熱電変換素子を用いることで、現在未利用で排熱されている膨大な量の200度未満の低温熱から効率的に電力に変換することができ、社会的意義は大きい。本研究の成果は、IoT機器・ウェアラブル機器への応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：Developed a technology to increase the yield of double-walled carbon nanotubes (DWCNTs), established structural control of residual amorphous carbon in the nano spaces of CNT-spinning yarns by dry spinning, in which long and dense CNT arrays are directly drawn and twisted, and combined CNT-spinning yarn with high-temperature treatment and doping technology in an original method to The n-type is stable at around room temperature. The results have resulted in a lightweight, flexible, and high-efficiency CNT-spun fiber thermoelectric conversion module using low-cost, environmentally-friendly materials with few resource constraints and have demonstrated thermoelectric conversion from the temperature difference between the human body temperature and the outside temperature. We discovered the possibility of replacing conventional inorganic materials such as bismuth-tellurium-based materials.

研究分野：ナノ材料・ナノ物性工学

キーワード：カーボンナノチューブ 熱電変換素子 炭素ナノ構造制御 ドーピング技術

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会実現の観点から、されている 200 °C 未満の低温熱の利活用が求められている (図 1). 低温領域の排熱から高効率に電力を変換させる. 室温付近で物質に温度差をつけ、起電力が生じる現象「ゼーベック効果」を利用して電気エネルギーを取り出す高効率熱電変換材料として、材料の熱伝導率の低減が不可欠で、このため希少元素で毒性のある多い重元素を添加した、ビスマス-テルル (Bi-Te) 系をはじめとする無機系材料の研究が長年進められてきた. しかし、材料に毒性や希少金属を含んでおり、資源供給に問題があり、さらに、無機材料のため柔軟性に劣り、熱電変換素子が重くなるなど、応用範囲が限定され排熱を効率的に取り込み熱エネルギーに変換素子を実現するための問題が残されている.

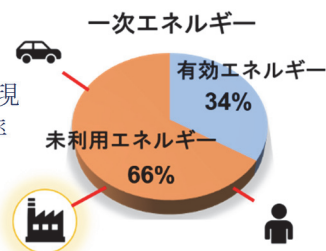


図 1. 未利用のまま大量に排熱されるエネルギー

利用環境に左右されない高効率な熱電変換素子を実現するには、ゼーベック係数 (S : 熱起電力) と導電率 (σ) が大きく、熱伝導率 (κ) が低く、かつ希少元素や毒性を含まないフレキシブル材料であることが不可欠である. このため、低温領域で高いゼーベック係数が予測されているカーボンナノチューブ (CNT) を膨大に束ねた「糸」状 CNT 紡績糸 (図 2) による熱電変換素子の開発を行う. 一般的に、CNT 紡績糸は溶液に分散した CNT 溶液からの液相プロセスにより湿式紡績により作製される. しかし、現状では導電性、ゼーベック係数とも低く、高い熱電変換性能が得られていない. 従来のバルク材料や薄膜材料による熱電変換素子の設計・作製の技術や知見は、糸状フレキシブル CNT 紡績糸に適応することができない. このため、CNT 紡績糸による熱電変換材料・素子の設計・作製技術の開発が不可欠である.

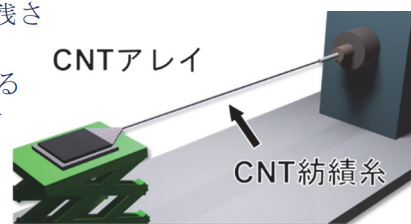


図 2. 長尺・高密度 CNT アレイからの乾式 CNT 紡績糸

2. 研究の目的

本研究では、基板上に合成した長尺・高密度 CNT アレイから直接 CNT を引き出し撚る、乾式紡績による CNT 紡績糸を使って、軽量・フレキシブルで高効率熱電発電素子を実現し、室温付近のわずかな温度差からの高効率電力変換を目指す. このために、①半導体特性を示す 2 層 CNT (DWCNT) の選択合成技術の開拓、②熱電変換効率を高める CNT 紡績糸内のナノ空隙に残留するアモルファスカーボン ($a-C$: 図 3) の構造制御、すること熱電変換材料としての物性を向上させる. その上で、④CNT 紡績糸熱電モジュールを試作し、室温付近のわずかな温度差での熱電変換の動作実証を行う. 具体的には、【研究 1】「紡績可能な長尺・高密度 CNT の精密層数制御」、【研究 2】DWCNT 紡績糸内の空隙内炭素構造の精密制御、【研究 3】室温付近で安定した n 型ドーピング技術の開発、【研究 4】CNT 紡績糸熱電モジュールの試作と動作実証、を実施した.

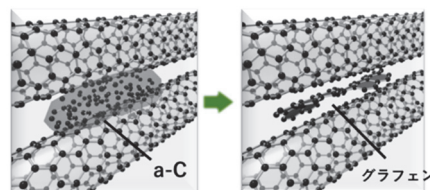


図 3. CNT 紡績糸内のナノ空隙に残留する $a-C$

3. 研究の方法

$Fe/Al_2O_3/SiO_2/Si$ 基板上に、再現性の高い紡績可能な長尺・高密度 CNT アレイを合成するため、熱化学気相成長法 (熱 CVD 法) により、水を添加することなく、水素、窒素、アセチレンを用い、成長温度 600-700 °C で高速合成した.

【研究 1】を実施するため、超高速昇温可能な CVD 装置を立ち上げ、室温から CNT 合成初期の Fe 触媒粒子形成過程の観測と、透過型電子顕微鏡 (TEM) その場観察で Fe 触媒金属の形状や粒径の変化を観察することで、CNT の層数制御の指針につなげた. 【研究 2】では、CNT 紡績糸に張力を加え CNT 間ナノ空隙の大きさを変え、特に、 ~ 2800 °C まで熱処理条件を制御し、ラマン分光評価により $a-C$ からの炭素構造を観測し制御指針を打ち出す. CNT 紡績糸に通電して発生するジュール熱により高温熱処理するため、独自の装置を立ち上げた. これまでに、PEI (Polyethylenimine) 溶液に浸漬して、長期安定な CNT 紡績糸 p 型ドーピングを実現している. このため、【研究 3】では n 型ドーピング材料の探索と、最適なドーピング条件の解明を行った. 研究 1~研究 3 により得られる CNT 紡績糸熱電変換材料を用いて、【研究 4】では、立体的な p/n 直列素子構造をもつフレキシブルの糸状熱電変換モジュールを作製し、室温領域での熱電変換物性をあきらかにした.

4. 研究成果

本研究から、以下の成果が得られた。

【研究 1】CNT 層数の制御には、当初予測していた、CNT 合成における室温から合成初期の高速昇温中の Fe 触媒粒子形成過程における、触媒金属の形状や粒径が影響していることが確認された。そして、高速の昇温速度で Fe 触媒粒子を形成するため、昇温速度の変化が Fe 触媒粒子の形成に影響し、CNT の層数制御に影響することが分かった。

研究 1 から、合成収率を平均 85 %程度（研究開始当初～70 %）まで再現性よく高めることに成功した。

【研究 2】通電加熱温度～2800 °C までは、*a*-C からのグラフェン構造変化が十分に起こらなかった。このため、通電加熱温度を～3300 °C まで上げることで、ナノ空隙に残留する *a*-C から効率的にグラフェン構造に変化することをラマン分光評価から明らかになった。

CNT の構造に関する重要な評価法の 1 つとして、1350 cm^{-1} および 1600 cm^{-1} 付近にそれぞれ D バンド (*a*-C などの欠陥構造をもつ炭素原子) および G バンド (炭素原子の六角格子内振動による) と呼ばれるラマンシグナルが検出され、G バンドおよび D バンドのピーク強度比 ($I_G/I_D=G/D$) は、CNT の品質 (欠陥量を表し、数値が大きいほど高品質) に対応する。図 4 に、通電加熱処理による CNT 紡績糸の熱電特性の変化を示す。導電率 σ は、G/D の増加に伴い、G/D=10 まで減少し、それ以降は増加する傾向が確認された。低 G/D 領域での導電率の低下は、*p* 型ドーパントとして働く酸素などの吸着剤の脱離によるキャリア密度低下を示唆している。高 G/D 領域での導電率の増加は、キャリア散乱中心として働く欠陥の修復によるキャリア移動度の増加を示唆している。ゼーベック係数 S 、出力因子 $PF=S^2\sigma$ は、G/D の増加に伴いそれぞれ増加していることが分かる。この結果から、通電加熱処理により CNT 紡績糸が高品質化し、これにより熱電物性が向上させることができることが明らかになった。また、G/D の増加は *a*-C からのグラフェン構造への構造変化も示しており、これによりキャリア伝導と熱伝導の制御ができる可能性が見いだされた。CNT 紡績糸による高い熱電変換材料には、通電加熱処理が必要不可欠であることを明らかにした。

【研究 3】CNT 紡績糸を通電加熱処理したのち、*n* 型ドーピング材料として有望な、N-DMBI (4-(1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1-H benzoimidazol-2-yl)phenyl)dimethylamine) を用い、短時間 10s 程度の溶液浸漬ドーピングを行った。図 5 (JA および JA→N-DMBI-doped) に示すように、通電加熱処理により未処理のゼーベック係数 $S=+10\sim+20 \mu\text{V/K}$ から $S=+60 \mu\text{V/K}$ まで向上する結果を得た。さらに、N-DMBI をドーピングすることで、*n* 型に反転し $S=-70 \mu\text{V/K}$ を得ることができた。通電加熱処理により *p* 型ドーピング効果の低減で真性半導体に近づき、N-MDBI による効果的な *n* 型ドーピングが可能となった。N-MDBI をドーピングした *n* 型 CNT 紡績糸から、その高い結晶性により得られた高い導電率とゼーベック係数の組み合わせにより、30 °C で 1 mW/mK^2 を超える非常に大きな出力因子 PF を得ることに成功した。

【研究 4】研究 2 で通電加熱処理した長尺の CNT 紡績糸を柔軟なシリコンゴムに巻きつけ、シリコンゴムの両側には、F4TCNQ と研究 3 の成果による N-MDBI ドーパント溶

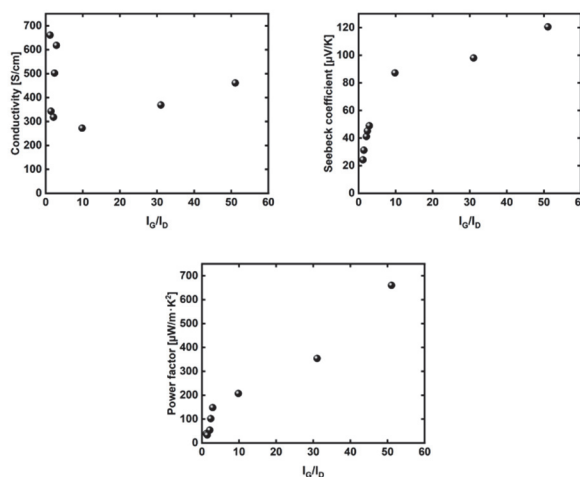


図 4. 通電加熱による CNT 紡績糸の G/D および熱電特性の変化

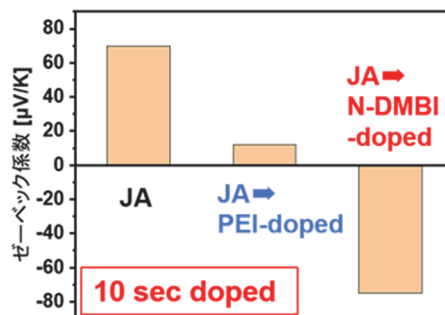


図 5. CNT 紡績糸へのドーピングによるゼーベック係数の変化

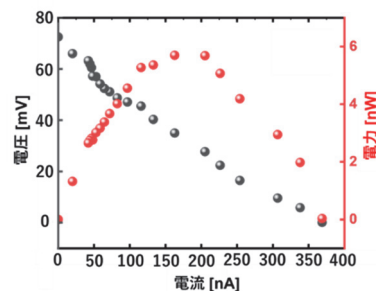


図 6. CNT 紡績糸を用いた熱電変換モジュールと発電特性

液を用いて p 及び n ドープ領域形成し、20 個の p/n カップルからなる直列接続縞状構造 (π 構造) の熱電変換モジュールを試作した (図 6 の写真). 熱電変換モジュールの低温側と高温側を 35°C と 55°C に設定し、垂直方向に温度勾配を与えた. 可変抵抗器を搭載し、モジュールの発電特性を測定した. CNT 紡績糸の熱電変換モジュールの出力電圧-出力電流, 出力電力を、図 6 に示す. 最大電力は 5.7 nW の熱電変換を実証した.

本研究から、これまで困難であった CNT の層数制御、CNT 紡績糸のナノ空隙に残留するアモルファス炭素 $a\text{-C}$ の構造制御を確立し、CNT 紡績糸熱電変換素子の作製とわずかな温度差からの熱電変換を実証できたことができ学術的意義は大きい. 本研究の成果は、IoT 機器・ウェアラブル機器への応用につながると期待される.

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 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Myint May Thu Zar, Nishikawa Takeshi, Inoue Hiroataka, Omoto Kazuki, Kyaw Aung Ko Ko, Hayashi Yasuhiko	4. 巻 90
2. 論文標題 Improved room-temperature thermoelectric characteristics in F4TCNQ-doped CNT yarn/P3HT composite by controlled doping	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 106056 ~ 106056
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.orgel.2020.106056	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 該当する

1. 著者名 Suzuki Hiroo, Kametaka Jun, Nakahori Shinya, Tanaka Yuichiro, Iwahara Mizuki, Lin Haolu, Manzhos Sergei, Kyaw Aung Ko Ko, Nishikawa Takeshi, Hayashi Yasuhiko	4. 巻 -
2. 論文標題 N DMBI Doping of Carbon Nanotube Yarns for Achieving High n Type Thermoelectric Power Factor and Figure of Merit	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Small Methods	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/smt.202301387	査読の有無 有
オープンアクセス 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 該当する

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 林靖彦
2. 発表標題 長尺・高密度カーボンナノチューブ(CNT)・アレイから作製するCNT乾式紡績系の物性制御とエネルギー・メカニカルデバイスへの応用
3. 学会等名 化学工学会 第52回秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上原健輔, 那須郷平, 前谷光顕, 田中祐一郎, 林皓鷲, 鈴木弘朗, 西川亘, 林靖彦
2. 発表標題 張力をともなう高温通電加熱によるCNT紡績系の高強度化
3. 学会等名 2021年第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yasuhiko HAYASHI
2. 発表標題 Enhancing Thermoelectric Properties of Carbon Nanotube Yarn by Joule Heating and Doping
3. 学会等名 ICMSN2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jun Kametaka, Yuichiro Tanaka, Mitsuaki Maetani, Kyohei Nasu, Takeshi Nishikawa, Hiroo Suzuki, Aung Ko Ko Kyaw, Yasuhiko Hayashi
2. 発表標題 Quick n-type doping of CNT yarns using N-DMBI for thermoelectric application
3. 学会等名 International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

岡山大学林靖彦研究室 https://hayashi-lab.org/

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
研究分担者	鈴木 弘朗 (Suzuki Hiroo) (20880553)	岡山大学・環境生命自然科学学域・助教 (15301)	

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