

整理番号	2023-J-069	報告者氏名	秦 慎一
------	------------	-------	------

研究課題名

熱電用 n 型カーボンナノチューブを機能化とドーパント設計

<代表研究者> 機関名：山陽小野田市立山口東京理科大学 職名：講師 氏名：秦 慎一

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

2021 年に開催された国連気候変動枠組条約第 26 回締約国会議 (COP26) において提案された「2050 年までに炭素排出量を実質ゼロにする」という目標の達成に向け、再生可能でカーボンニュートラルなエネルギー代替の推進がますます注目を集めている。このような背景のもと、熱電技術は環境的に持続可能なエネルギーソリューションとして、エネルギー危機に対処する有望な選択肢として注目されている。熱電材料は、廃熱を直接回収し、熱電効果を利用して電気エネルギーへ変換する優れた能力を持ち、またメンテナンスの必要性が低いこと、熱源の種類に依存しないこと、さらに簡単に設置可能といった利点も備えている。特に、最も豊富に存在する低温廃熱に適用可能な材料として、導電性ポリマーやカーボンナノチューブ (CNT) が挙げられる。しかしながら、これらの材料については、実践的な実験データの蓄積や体系的な議論が十分ではなく、包括的な設計ガイドラインの構築が課題として残されている。一般に、CNT からなる熱電変換モジュールは、無害かつ軽量で、熱配管などの曲面だけでなく、平面や凹凸のある表面にも装着可能であるため、さまざまな形状の熱源に対応可能である。さらに、p 型材料と n 型材料を規則的に交互に配列した構造を採用することで、高い発電効率が得られるとされている。しかしながら、通常、CNT は大気安定条件下では p 型特性を示すため、多くの有機熱電モジュールでは、この高効率構造を構築することが困難である。そのため、熱電特性を最大限に発揮するには、優れた n 型 CNT 材料の開発が不可欠である。

本研究では、PAMAM-Ag 複合材料の調製と、この複合材料を用いた CNT の熱電用途について報告する。PAMAM は CNT の n 型ドーパントとして機能し、Ag コロイドは CNT の負のゼーベック係数および熱電変換効率に寄与する。その結果、n 型 CNT の熱電出力性能は $266 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ に達し、これはこれまでに報告された材料と比較しても優れた値であった。また、この n 型 CNT 材料と、焼結により得られた p 型 CNT 材料を組み合わせ、5 つの p-n カップルを有する熱電モジュールを作製し、その電気的特性を評価した。このモジュールは、広範な温度範囲で発電能力を示し、温度差 $\Delta T = 75 \text{ K}$ の条件下で最大出力 $4.2 \mu\text{W}$ を記録し、同数の脚を持つ単一 p 型モジュールと比較しても、優れた発電性能を示す。本研究で調製した PAMAM-Ag/CNT 複合材料は、熱電デバイス開発における重要な進展を示し、今後の実用化に向けた有望な方向性を提供するものである。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【投稿論文】

1. ○**Shinichi Hata***, Mio Gotsubo, Yukou, Du, Naoki Toshima, Yukihide Shiraishi “Poly (amidoamine) Dendrimer-encapsulated Ag Colloids for Thermoelectric Carbon Nanotube Films”, ***Bulletin of the Society of Photography and Imaging of Japan***, Society of Photography and Imaging of Japan, **34**, 1-5, 2024.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

CNT の熱電 (TE) 特性を改善するための戦略が提案されており、例えば金属コロイドと複合化することが提案されている (*Synth. Met.*, 225, 3, 2017., *Mater. Adv.*, 1, 2929, 2020.)。電気伝導性の高い元素 Ag を組み込んだ CNT ベースの TE 複合材料の例としては、Yan らが作成した n 型 CNT/Ag₂Te ハイブリッドバッキーペーパーがあり、525 K で 579 μW m⁻¹ K⁻² の熱電変換特性を示した (*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 4940, 2014.)。しかし、将来の廃棄と再利用、費用対効果、家庭での TE 電源の広範な使用に関する懸念から、有毒で高価な Te の使用は望ましくない。したがって、異なる材料とインターフェースを持つ複合材料がデバイスの性能に与える影響を理解するには、さらなる研究が必要である。本研究では、ポリアミドアミン (PAMAM、図 1) デンドリマーでカプセル化された Ag コロイド (PAMAM-Ag) を調製した。TE 用 CNT n 型ドーパントポリマーは、主にポリエチレンイミンやポリビニルアルコールに限定されていた。しかし、金属コロイドが CNT の TE 特性に与える影響については、十分に解明されていない。本研究では、PAMAM-Ag を含む n 型 TE フィルムの特性を明らかにし、金属コロイドが及ぼす効果と将来の産業用途に向けた新しい戦略を提案する。

PAMAM-Ag 分散液は、硝酸銀 (I) と PAMAM の混合溶液をテトラヒドロホウ酸ナトリウムで還元して調製した。分散液は暗黄色を呈し、298 K で数か月間安定だった。透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察では、電子線を透過しない暗いコントラストを持つ Ag 粒子が確認され (図 2)、粒子の平均直径は 7.9 ± 2.6 nm であり、粒径分布は狭いことが示された。金属イオンは PAMAM に分配され、内部の第三級アミン基と強力な錯体を形成し、Ag⁺ は PAMAM の N 原子上に捕捉される。以前の研究では、UV ランプによる光還元により、サイズが約 9.0 nm の単分散デンドリマー内包 Ag コロイドが生成されることが報告されている (*Photon. Res.*, 10, 965, 2022.)。本研究では、化学還元剤テトラヒドロホウ酸ナトリウムを使用して、ほぼ同じサイズの Ag コロイドを調製できることを確認した。さらに、デンドリマーの世代数とデンドリマー/金属イオン比を変えることで粒子サイズを制御できるため、この手法は、さらなる調査および開発の可能性を秘めており、非常に価値があるアプローチであると考えられる。

CNT をガラスピーカー内の PAMAM-Ag 溶液および水に加え、得られた混合物を氷浴中で超音波ホモジナイザーを使用して 15 分間分散させた。次に、懸濁液をポリテトラフルオロエチレンメンブレンフィルターを使用して分割することなく 1 段階で濾過した。余分なポリマーを水 (1 L) で 4 回洗浄して除去し、堆積したフィルムを 3 時間自然乾燥させた。剥離したフィルムを真空オーブン (333 K、<0.1 MPa) で一晩乾燥させて、厚さ 24.5 μm の n 型 PAMAM-Ag/CNT フィルムを得た。

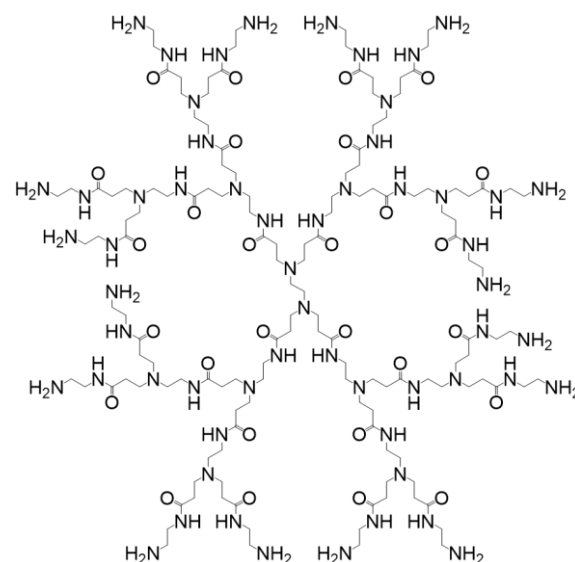


図 1 ポリアミドアミン (PAMAM、エチレンジアミンコア、第 2.0 世代) の分子構造。

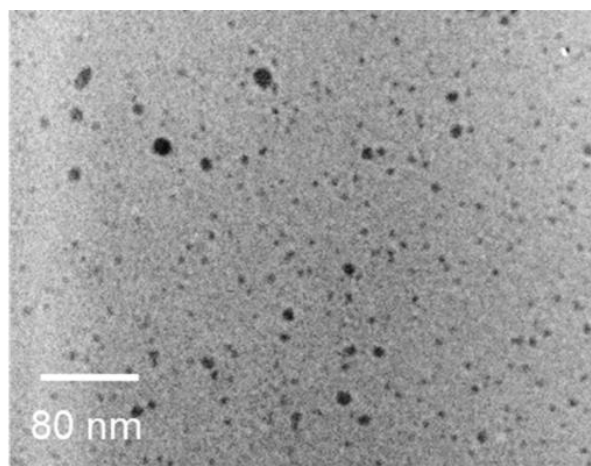


図 2 PAMAM-Ag の TEM 画像。

自立型 CNT フィルムの面内熱伝導率を正確に測定することは技術的に困難であるため、薄膜内の熱の流れを考慮しない場合、フィルムの熱電変換効率 (PF) は以下の式で推定される。

$$PF = S^2 \sigma, (1)$$

ここで、 S はゼーベック係数 (p 型半導体と n 型半導体の場合はそれぞれ $S > 0$ と $S < 0$) であり、 σ は薄膜の電気伝導率を示す。次に、PAMAM/CNT フィルムの TE 特性に対する Ag コロイドの存在の影響が調査された。表 1 は、調製した材料の S 、 σ 、および PF 値をまとめたものである。PAMAM-Ag/CNT フィルムの S 値は -35.2 から $-45.2 \mu\text{V K}^{-1}$ に減少し、 σ 値は 1380 S cm^{-1} から 1269 S cm^{-1} にわずかに減少した。結果として得られた PF 値は $170 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ から $266 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ に向上し、Ag コロイドがフィルムの n 型 TE 変換効率を高めたことを示している。さらに、613 K で焼成した PAMAM-Ag/CNT の S 、 σ 、PF 値は、それぞれ $60.0 \mu\text{V K}^{-1}$ 、 639 S cm^{-1} 、 $233 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ だった。これらの結果から、焼成後に S 値が負から正に変化し、CNT の半導体特性が n 型から p 型に切り替わることが確認された。このように、CNT に Ag コロイドを組み込んだ p 型と n 型の両方の材料が得られた。

純粋な CNT の S 値は $50 \sim 60 \mu\text{V K}^{-1}$ であり、以前の文献では CNT が好氣的酸化により p 型特性を示すことが確認されている。一方 PAMAM/CNT および PAMAM-Ag/CNT フィルムの S 値は負であり、n 型特性を示す。この結果は、PAMAM が CNT の n 型ドーパントとして機能することを意味している。原子論的分子動力学シミュレーションでは、PAMAM デンドリマーが CNT 上にコンパクトなラッピング構造で存在し、分岐構造内の N 原子が電子ドナーとして機能している。Ag コロイドの導入により PAMAM/CNT フィルムの S 値は -35.2 から $-45.2 \mu\text{V K}^{-1}$ に低下したが、 σ 値はわずかに低下しただけで、約 100 S cm^{-1} の範囲内に維持され、TE 変換出力が大幅に向上した。この TE 特性の改善は、Ag コロイドがエネルギーフィルタリング効果を発揮し、CNT の S 値を改善しながらも σ 値をほとんど損なわないことを示唆している。通常この効果を達成するには、CNT と異なる材料 (液晶分子、遷移金属ジカルコゲニド、MXenes など) とのヘテロ構造の形成が必要である。Ag コロイドを含めると、フィルム内に多くのヘテロ界面が形成される可能性が高く、CNT の電子状態および Ag コロイドと CNT 界面の相互作用に関する詳細な研究が必要である。一方、PAMAM-Ag/CNT フィルムの S 値の符号は 613 K での焼結処理によって反転し、ナノチューブ上のキャリアは電子から正孔に変化した。大気条件下で実施した熱重量測定では、PAMAM の燃焼終了温度は 573 K であることが示された。このキャリア変調は、焼結処理によって CNT を包んでいるドーパントポリマーが分解され、露出した CNT 表面に酸素がドーピングされることを示している。

表 1 PAMAM-Ag/CNT および焼成 PAMAM-Ag/CNT フィルムの面内熱電特性：
He 雰囲気中 345 K における測定データ。

Sample	S / $\mu\text{V K}^{-1}$	σ / S cm^{-1}	PF / $\mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$
PAMAM/CNT	-35.2	1380	170
PAMAM-Ag/CNT	-45.2	1269	266
Calcined PAMAM-Ag/CNT	60.5	639	233

Ag コロイドを使用した CNT ベースの TE モジュール開発における新たな可能性と出力電力性能を調査するため、デバイスを組み立てた。図 3 は、PAMAM-Ag/CNT を使用した 5 p-n カップルモジュールを示している。さまざまな温度 ($\Delta T = 15 \sim 75 \text{ K}$) での電気特性は、テストしたすべての温度で電流と電圧の間に反比例関係を示し、出力電力 (P_{AC}) と電流の間には放物線状の挙動が見られた (図 4(a))。モジュールの P_{AC} は、テストした各温度で 10 p モジュールの P_{AC} よりも高く、 $\Delta T = 75 \text{ K}$ で最大 P_{AC} は $4.2 \mu\text{W}$ であった (図 4(b))。 P_{AC} と最大理論出力 (P_{TH}) の差はわずか 15% であり、測定の不確かさが小さいことが確認された。この実験では、Ag コロイドを組み込んだ p 型および n 型材料を使用したシンプルなモジュールから、測定の不確かさがほとんどなく、マイクロワット オーダーの出力が得られることが実証され、熱電センシングおよびイメージング アプリケーション用デバイスの分野で急速な進歩の可能性が示された。



図 3 5 p-n カップルモジュールのデジタル写真

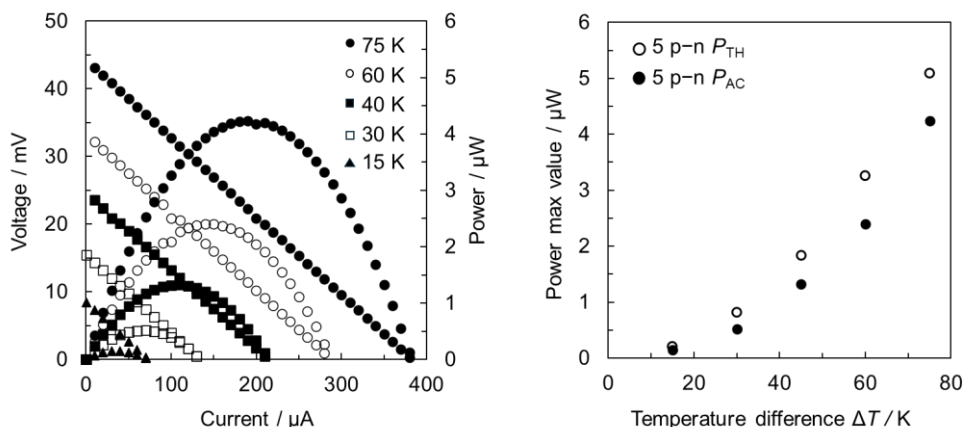


図 4 (a) 5 p-n 結合モジュールの両端間の $\Delta T = 15, 30, 45, 60$, および 75 K におけるデバイスの出力電力-電流曲線と電圧-電流曲線。(b) 5 p-n 結合モジュールの ΔT による最大理論出力と実際の出力の変化。