

| | | | |
|------|-----------|-------|-------|
| 整理番号 | H29-J-076 | 報告者氏名 | 藤井 武則 |
|------|-----------|-------|-------|

研究課題名

電気二重層キャパシタ構造を応用した新規熱電変換素子の作製

<代表研究者> 機関名： 東京大学 職名： 助教 氏名： 藤井 武則

<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>

電気二重層トランジスタ (EDLT) は電界効果トランジスタ (FET) の絶縁層として電解液を用いたものであり、ゲート電圧を印可することによって従来の FET よりも 10 倍以上多い $10^{14} \sim 10^{15} \text{cm}^{-2}$ のキャリアを制御できる。本研究では、EDLT を用いて、カーボンナノチューブのキャリア濃度を広範囲に制御しながら、熱電性能の最適化を試みた。また、これまでに実用化されている電気二重層キャパシタを応用した形状の、全く新しい概念の熱電変換素子の作製、および性能向上を行った。

まず始めに、市販の半導体型カーボンナノチューブ 98%を購入し、カーボンナノチューブ薄膜を吸引ろ過によって作製した。電解液として N,N-diethyl-N-(2-methoxyethyl)-N-methylammonium bis (trifluoromethylsulphonyl) imide (DEME-TFSI)を用いて Pt 電極とカーボンナノチューブの間にゲート電圧をかけ EDLT 動作の確認をした。過去に報告されているように、ゲート電圧を増加させると、正方向および負方向の両方のゲート電圧でドレイン電流が増大した。このことはカーボンナノチューブが両極性の物質であることを示唆する。また、熱起電力のゲート電圧依存性の測定より、熱起電力の符号の反転を観測し、p 型と n 型の両方のキャリアが注入されることが確かめられた。電子ドーピングでは $V_G=2\text{V}$ 付近でピークをとり、その値は $100\mu\text{V/K}$ になった。一方、ホールドーピングでは $V_G=0.6\text{V}$ 付近で $70\mu\text{V/K}$ のピークを示した。過去の文献と比較してピークをとるゲート電圧が正方向にずれている。これは、半導体型の純度や、酸素の吸着によるものと考えられるが、詳細は今後調べる予定である。パワーファクターは、 $V_G=0\text{V}$ で 0.007mW/mK^2 であった。

次に電気二重層キャパシタ構造を応用し、正極と陰極の両方にカーボンナノチューブを用いその間に電解液を満たした構造をつくり、ゲート電圧を印加しながら熱電特性の測定を行った。正極にプラスのゲート電圧を印加すると、正極の熱起電力は正となり、負極の熱起電力は負となった。このことから、p 型、n 型の同時制御が可能であることが分かった。半導体型の純度を 99.9%にしたことと、プローブの改良により、熱起電力が最大になるゲート電圧も正負でほぼ対称となっており、 $V_G=\pm 0.6\text{V}$ においてホール注入で $80\mu\text{V/K}$ 、電子注入で $40\mu\text{V/K}$ となった。素子の熱電変換性能指数である ZT は 0.0002 と非常に小さいが、今後、熱伝導率の低減や、高分子とのハイブリッド素材を用いるなどすることで、性能向上が出来ると考えている。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

1. 電気二重層キャパシタ構造を応用した新規熱電変換素子の作製
藤井武則
第 65 回応用物理学会春季学術講演会（早稲田大学） 2018 年 3 月
2. 電気二重層キャパシタ構造によるカーボンナノチューブの熱電変換制御
藤井武則
第 79 回応用物理学会秋季学術講演会（名古屋国際会議場） 2018 年 9 月

投稿論文

1. Simultaneous control of the thermoelectric properties of p-type and n-type carbon nanotubes by electric double layer capacitor structure:
T. Fujii:
Appl. Phys. Lett. に submit

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

【目的】

熱電変換材料とは、ペルチェ効果およびゼーベック効果を用いて熱と電気を交互に変換する材料であり、効率よく電気を取り出すためには、大きな熱起電力 S 、低い抵抗率 ρ 、低い熱伝導率 κ が必要となる。しかし、これらはすべてキャリア濃度の関数であり、独立に制御できない。熱電変換効率を向上するためにはキャリア濃度の最適化が必要である。

電気二重層トランジスタ (EDLT) は図 1 に示すように、電界効果トランジスタ (FET) の絶縁層として電解液を用いたものであり、原理的には分子レベルの大きさのキャパシタを作製することが出来る。そのため、ゲート電圧を印可することによって従来の FET よりも 10 倍以上多い $10^{14} \sim 10^{15} \text{cm}^{-2}$ のキャリアを制御できる。

本研究の目的は、EDLT を用いて、熱電変換材料のキャリア濃度を広範囲に制御しながら、熱電性能を最適化し、これまでに実用化されている電気二重層キャパシタを応用した形状の、全く新しい概念の熱電変換素子の作製、および性能向上を行うことである。

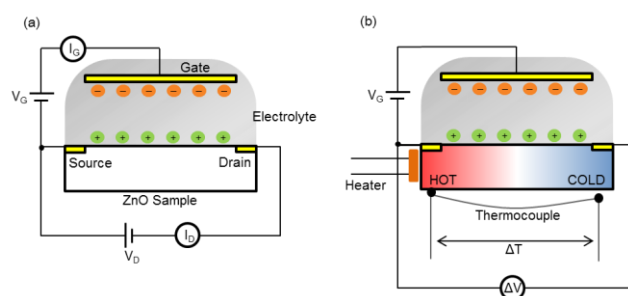


図 1 : EDLT の模式図 (a) 抵抗率測定 (b) 熱起電力測定

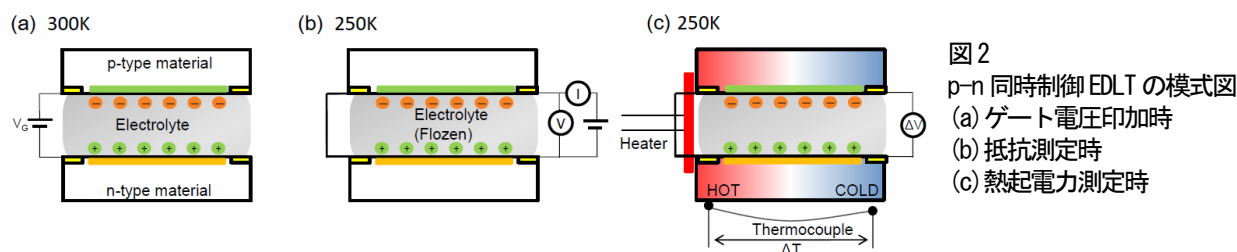


図 2
p-n 同時制御 EDLT の模式図
(a) ゲート電圧印加時
(b) 抵抗測定時
(c) 熱起電力測定時

通常の熱電変換デバイスは n 型と p 型の材料を直列につなぎ、実用的な大きさの起電力を得ている。我々は図 2 の様に、n 型と p 型の材料間に電解液を満たし、材料間にゲート電圧を印加することで 2 つの材料のキャリアを同時に制御する構造を新たに考案した。図 2(a) の様に室温で電界をかけたまま温度を下げ、電解液が凍って蓄積電荷が固定された状態でゲート電圧を切る。図 2(b) の様に p-n 間を短絡すると熱電素子の p-n 対が作られる。そして、p-n 間の電位差を、電流 (b)、熱流 (c) を流しながら測定することによって、デバイスの抵抗率、熱起電力が測定できる。

近年、ほぼ半導体型からなる単層カーボンナノチューブ (SWCNT) が巨大な熱起電力を示すことが報告されている [1]。さらに、SWCNT を EDLT によってキャリアを制御することによって、p 型と n 型の両方の熱起電力を示すことが報告されている [2]。ここでは、SWCNT を p-n 両チャンネルに用いて新しい構造の熱電変換素子の試作を行った。

【実験】

市販の半導体型カーボンナノチューブ (半導体型 98%、NanoIntegris : IsoNanotubes-S) を購入し、吸引濾過によって薄膜を作製した。そしてメンブレンろ紙をアセトン蒸気で溶融し、ガラス基板に転写した。その後、カーボンナノチューブの薄膜強度を上げるために空気中で約 300°C 、2 時間、加熱した。

【SWCNT における熱起電力の EDLT 制御の確認】

始めに、SWCNT の電界制御を確認するために、図 1(b) のようなセットアップで、Pt をゲート電極に用いた熱電特性のゲート電圧依存性を調べた。図 3 に示すように、ゲート電圧の向きを変えることで p 型、n 型の両方のキャリアが注入され、熱起電力の符号が変化していることが確認された。ド

レイン電流もゲート電圧を正負の両方向に増やしていくと増加し、その on-off 比は 10^3 ぐらいとなった。この値は、これまで報告されている 10^4 に比べると若干小さい、また、熱起電力の正負が反転するゲート電圧は報告されているものよりも正に大きくなっている。これらは、半導体型の純度、カーボンナノチューブ同士の接触具合、カーボンナノチューブの配勾具合、吸着分子によるキャリアドープなどによって変わるものと考えられ、今後これらの制御を確実にする必要がある。

【SWCNT の p 型 n 型同時制御】

次に、p 型、n 型の同時制御を行うために、図 4 の様に、2 つの SWCNT 膜間に電解液を満たし、ゲート電圧を印加した上で熱起電力を測定した。模式図では SWCNT 膜同士が向かい合った様に描かれているが、実際の実験では、写真のように、2 枚の SWCNT 膜を並べて、その上に電解液をのせた様な形状で測定を行った。各 SWCNT 膜の両端に銅板を貼り付けてその片側にヒーターを取り付ける。銅板間の温度差をクロメル-コンスタンタン熱電対で測定し、銅板間の起電力を測定することによって熱起電力を測定した。また、ドレイン電流は銅板間に 100mV かけたときの電流を測定した。

図 5 に、ドレイン電流 I_D 、熱起電力 S 、パワーファクター PF のゲート電圧依存性を示す。左側の図が、ch1、右側の図が ch2 のグラフを示している。測定は、ゲート電圧を +3V から -3V までスイープした後、-3V から +3V まで戻しながら行った。ドレイン電流は ch1、ch2 共にゲート電圧を増加すると増加し、両極とも EDLT 動作をすることが確認できた。本実験においては、電流 ch1 がゲート電圧の正極にとっているため、正のゲート電圧を印加することによって ch 1 にホール ch2 に電子が注入されることになる。実際に、図 5(c)(d) に示すように、熱起電力は ch1 で正になり、ch2 で負にな

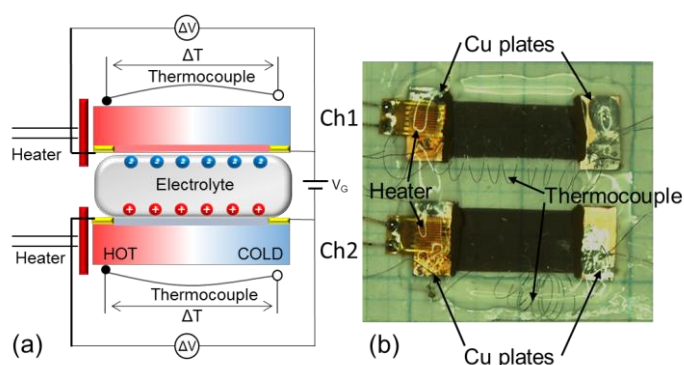


図 4 (a):電気二重層キャパシタ構造の模式図, (b):デバイスの写真

ることが確認された。熱起電力が最大になるゲート電圧も正負でほぼ対称となっており、0.6V において ch1(赤)が $80\mu\text{V/K}$ 、ch2(赤)が $40\mu\text{V/K}$ である。ここでは、半導体型が 99.9%のカーボンナノチューブを用いており、価電子帯と伝導帯の間に近い位置にフェルミ準位があるためにゲート電圧 ($V_G = 0\text{V}$) に対して対称的に変化していると考えられる。

電子注入側にゲート電圧を大きくすると、熱起電力の絶対値が反転する振る舞いが見られるが、これは、

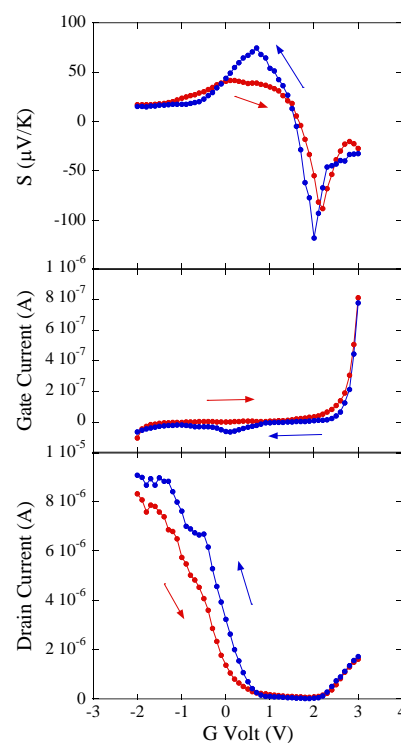


図 3 SWCNT の熱電特性のゲート電圧依存性

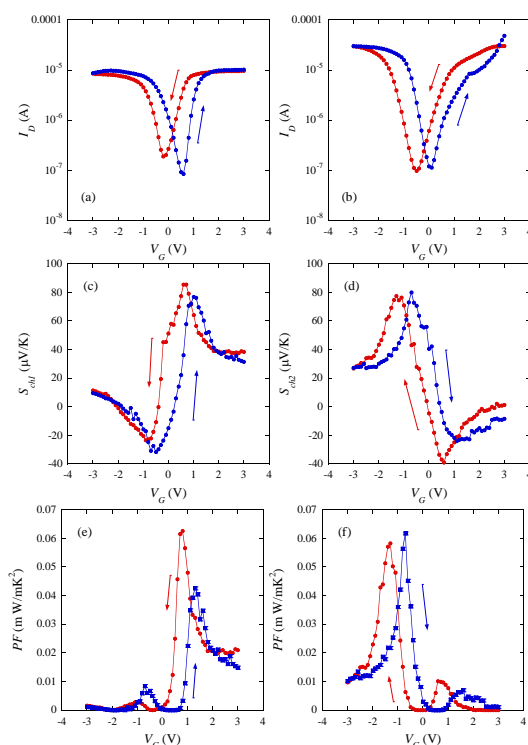


図 5: p 型と n 型を同時制御したときの (a)(b): ドレイン電流, (c)(d): 熱起電力, (e)(f): パワーファクターのゲート電圧依存性

電極保護用に付けたシリコンシーラントがサンプルの一部にはみ出していることによっておこると考えられる。As-grown のナノチューブは p 型であることが知られているが、シーラントによってマスクされている部分がゲート制御されておらず、直列に接続されるために正の熱起電力が足しあわされていると考えられる。

図 5(e)(f) にパワーファクターのゲート電圧依存性を示す。パワーファクターの算出にはナノチューブ薄膜の厚さの見積もりが必要であるが、ここでは、カーボンナノチューブの真密度 $1.3\text{--}1.4\text{ g/m}^3$ を用いて、 3 ml (3 mg) の分散液から直径 17 mm の薄膜を作る時の厚さを逆算した。見積もられた厚さは約 100 nm であるが、実際にレーザー顕微鏡で測定した厚さ約 200 nm の半分程度になっている。パワーファクターは、ホール注入側で大きくなっており、ゲート電圧 $V_G = 0\text{ V}$ に対して非対称となっている。これも、シーラントによるマスクされた部分が正の熱起電力を示すため、熱起電力から定数約 $30\mu\text{V/K}$ を差し引くと対称的になる。

【SWCNT の熱伝導率とデバイスの性能指数】

カーボンナノチューブは、単一鎖では極めて高い熱伝導率を示すことが知られているが、そのネットワーク薄膜は、半導体型のもので $174\text{--}220\text{ W/mK}$ と報告されている[3]。また、図 6 に電気伝導率より Wiedemann–Franz 則によって求めた電子による熱伝導率を示すが、電子による熱伝導率は $<0.1\text{ W/mK}$ と見積もられ、格子熱伝導率が支配的であることが分かる。そこで、熱伝導率を 200 W/mK と仮定してデバイスの熱電変換性能指数 ZT_{dev} を計算したものを図 7 に示す。ここで、 $S_{total} = S_{ch1} + S_{ch2}$, $\rho_{total} = (\rho_{ch1} + \rho_{ch2})/2$ として $ZT_{dev} = S_{total}^2 / \kappa \rho_{total}$ を計算した。SWCNT においては、熱起電力は比較的大きな値を示したが、熱伝導率が大きすぎるために、デバイスの性能指数は 0.00025 にとどまった。

作製時に磁場中で配向させた SWCNT 膜では、SWCNT と平行方向では、熱伝導率は大きくなる(垂直方向では小さくなる)が、電気抵抗率、熱起電力には異方性が見られないことが報告されている[4]。また、導電性高分子とのハイブリッド材料では、CNT-CNT 間の電気伝導を大きくしつつ熱伝導率を抑えることのできるため、およそ 0.2 W/mK 程度になることが報告されている[5]。これらの手法を分子吸着と合わせると更に熱伝導率が抑えられると考えられ、性能指数も大幅に向上すると期待される。

【まとめ】

本研究では、電気二重層キャパシタ構造を応用した新規熱電発電デバイスを考案し、両極性(電子とホールの両方注入可能な)物質であり、高い熱電性能を示す単層カーボンナノチューブを用いてその試作を行った。正極と陰極の間にゲート電圧をかけた状態で、熱起電力を測定することによって、それぞれに確かにホールと電子が注入されることが確認された。SWCNT を用いた素子では性能指数は大きくなかったが、素子としての動作確認は出来たので、今後、高分子とカーボンナノチューブのハイブリッド素材などを用いて性能指数を向上できるものと考えられる。さらに、電解液を使用時に硬化させることが出来れば、高効率なフレキシブル発電素子の作製も可能である。

[1] Y. Nakai et al., APEX, 7, 025103 (2014).

[2] K. Yanagi et al., Nano Lett., 14, 6437 (2014).

[3] Feifei Lian et al., Appl. Phys. Lett. 108, 103101 (2016)

[4] J. Hone et al., Appl. Phys. Lett. 77, 666 (2000)

[5] Dasaroyong Kim et al., ACS Nano 4, 513 (2010)

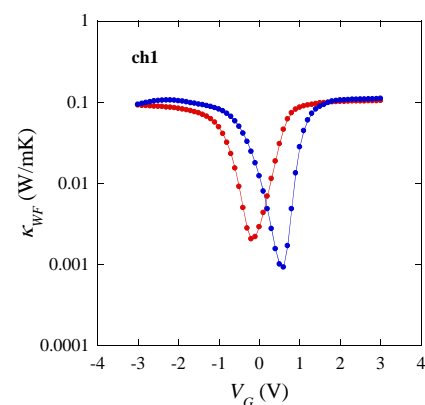


図 6: Wiedemann–Franz 則から求めた電子による熱伝導率

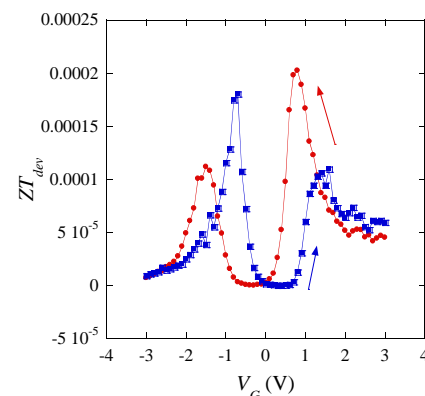


図 7: 素子の熱電性能 ZT_{dev} のゲート電圧依存性