

次世代環境発電材料のブレイクスルー：ハイブリッド型有機熱電材料のキャリア制御

所属： 山陽小野田市立山口東京理科大学

工学部応用化学科

助成対象者： 秦 慎一

共同研究者： 戸嶋 直樹、白石 幸英

概要

本研究では、熱電変換特性を有するカーボンナノチューブ（CNT）のキャリアをホールから電子へと容易に誘導できるドーパント剤を選定し、熱暴露下でも特性を維持できる n 型材料を創製することを目指した。その結果、長鎖アルキルをもつホスホニウム塩型界面活性剤がドーブされた CNT では n 型出力特性が 28 日経過してもほとんど劣化せず、良好な熱電変換能（ $300 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ 以上）が維持された。この挙動は分子レベルで界面活性剤分子が CNT をラッピングすることによって、大気中酸素の吸着阻害するものと思われる。この CNT がコア、界面活性剤分子がシェル構造のハイブリッド熱電材料は、n 型材料の化学的安定性を克服する設計指針になるものと期待される。

abstract

In this study, a dopant agent that can easily induce carriers from holes to electrons in carbon nanotubes (CNT) with thermoelectric conversion properties was selected to create n-type materials that can maintain their properties under thermal exposure. As a result, CNT doped with phosphonium salt surfactant having long alkyl chain showed almost no degradation in n-type output properties even after 28 days, and good

thermoelectric conversion capability ($>300 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$) was maintained. This behavior may be due to the wrapping of CNT by surfactant molecules at the molecular level, which results in the inhibition of adsorption of atmospheric oxygen. This hybrid thermoelectric material, in which CNT are the core and surfactant molecules are the shell structure, is expected to be a design guideline to overcome the chemical stability of n-type material.

研究内容

「背景」

低温排熱の再資源化の観点から、有機材料ベースの熱電材料が注目されている¹⁻²。特に最近 10 年間では、溶液加工、軽量、超柔軟性をもつ有機/無機ハイブリッド材料の開発は興味深いトピックスの 1 つであり、無機熱電材料に匹敵する出力とキャリア特性の制御の効果的な戦略が待たれている³。従来有機熱電の中でポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホナート)が最も頻繁に検討され、その性能を大幅に向上させるために、ポリマーナノ構造の構築、溶媒処理、硫酸結晶化などを含む多くの調製技術が提案されてきた。しかしながら、材料の吸湿性や化学的安定性の不良に起因して、その再現性は難しいことがほとんどである。そこで近年その代替材料として、 sp^2 結合性の安定な炭素素材カーボンナノチューブ (CNT) フィルムに注目が集まっている⁴。未利用熱を高効率変換するモジュールを作製するには、通常 p 型半導体であるこの材料を容易に n 化する方法論が必要となるが、現在においても根底にある分子メカニズムの詳細な研究はかなり限られ、その調製方法いずれの場合において高濃度ドーパン剤を含んだ有機溶媒系でしか実現できておらず、さらに一部の研究を除いては熱暴露によるドーパント剤の劣化に基づいた n 型 CNT の安定性を克服できていない⁵。

「目的」

一方、代表者は幅広い種類のカチオン性界面活性剤が分子吸着した CNT において、その出力特性を維持したままキャリア経路が電子ととなる興味深い現象を見出している。加えてわずか数 mM 程度の界面活性剤水溶液から再現性高く容易に調製できる。これは界面活性剤分子のカチオニックな親水基が CNT に強くコンタクトすることで、中性則を満たすべくナノチューブ上に相補的な電子が生じているものと思われる⁶。しかし、そのキャリア

制御が熱力学的に安定な状態であるか否かについては解明が必要にもかかわらず、十分な検討は行われていなかった。この詳細を追求することは、 n 型材料調製のためのハイブリッド型熱電材料の新しいコンセプトとなり、次世代環境発電技術につながる可能性がある。そこで、本研究は界面活性剤分子がドーピングされた CNT フィルムにおけるキャリア特性の n 化とその制御法、安定性について詳細な検討した。具体的には、四級アンモニウム塩型よりも熱安定性に優れているホスホニウム塩型に着目して、そのアルキル鎖長が有機熱電特性に与える影響と、加速度劣化におけるその挙動を追従した（図 1）。加えて、このハイブリッド熱電材料におけるドーパントである界面活性剤分子の役割も同時に考察した。

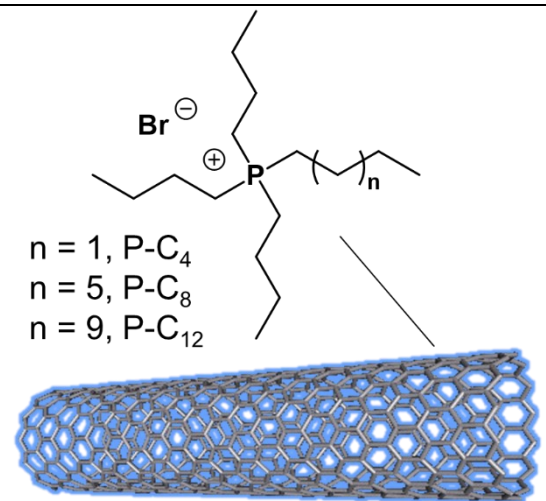


図 1 ホスホニウム塩型界面活性剤分子がドーピングされた CNT の模式図

「結果」

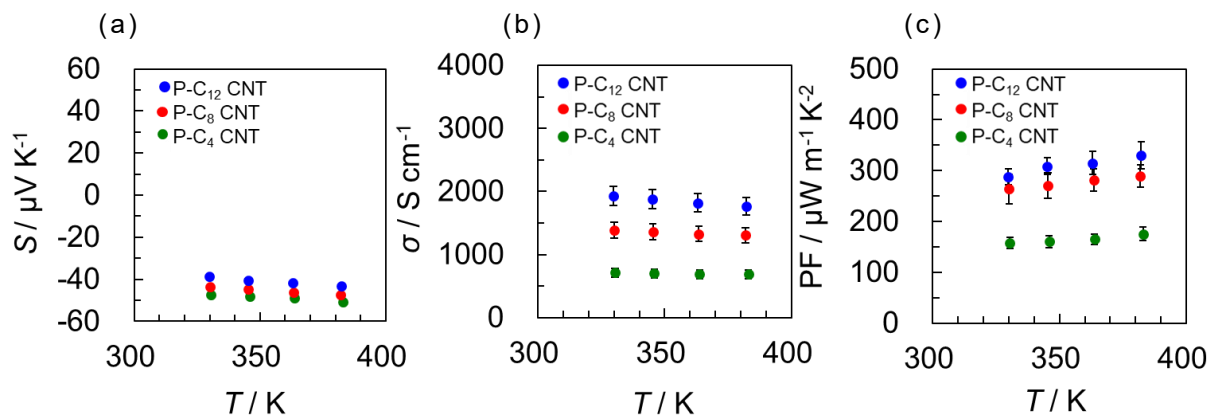


図 2 ホスホニウム塩型界面活性剤分子ドーピング CNT フィルムの測定温度に対する (a)ゼーベック係数、(b)電気伝導率および(c)出力因子

アルキル鎖長の異なるホスホニウム塩ドーピング CNT フィルムの測定温度に対するゼーベック係数 (S) と電気伝導度 (σ)、出力因子 ($\text{PF} = S^2 \sigma$) を図 2 に示した。320 K から 380 K にかけて、いずれのドーピング試料は、負の S 値 ($-38.7 \sim -50.6 \mu\text{V K}^{-1}$) であり、そのキャリアが電子であった。つまり、アルキル鎖長に関係なくホスホニウム塩がドーピングされると CNT

は n 型半導体として機能する。一方、アルキル鎖長が長くなるにつれて、 σ 値は上昇傾向であった。これは、走査型電子顕微鏡による観察結果から、電気伝導度のキャリア経路となるナノチューブバンドルが、使用される界面活性剤のアルキル鎖長が長いほど、密に絡まり合っていることに起因しているものと思われる。加えて、 σ 値は温度の上昇とともに低下する金属性の挙動を示すことがわかった。一方、各温度に応じた S 値、 σ 値を考慮して、すべてのホスホニウム塩ドーピング CNT フィルムの PF 値は測定温度に比例した。P-C₁₂ CNT では、380 K において PF 値が 330 $\mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ を記録し、良好な性能であることが明らかとなった。

次に化学的安定性を調べるために、これらの試料を大気 80 °C 熱暴露条件において、測定温度 345 K の n 型出力を追従した (図 3)。P-C₄ CNT と P-C₈ CNT では、PF 値が時間の経過とともに次第と低下するのに対して、P-C₁₂ CNT ではほとんど一定であった。経過 28 日における P-C₄ CNT、P-C₈ CNT および P-C₁₂ CNT の PF 値のそれぞれの維持率は、44.1%、56.8% および 89.0% であり、アルキル鎖長の長い界面活性剤ほど CNT の n 型出力特性は維持しやすいことが分かった。一方、参照試料として同様の方法で作製した四級アンモニウム塩型界面活性剤(dodecyltrimethylammonium bromide, DTAB)

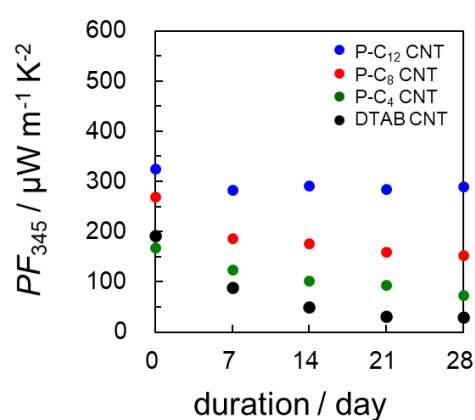


図 3 ホスホニウム塩型界面活性剤分子がドーピングされた CNT における 80 °C 加速度劣化条件下の経時的な PF 値

ドーピング CNT では、経過 28 日で PF 値は 192 $\mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ から 30 $\mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ へ低下した。したがって、四級アンモニウム塩型界面活性剤よりもホスホニウム塩を使用した方が、熱暴露条件において n 型 PF 値の劣化を抑制できることが明らかとなった。

表 1 ホスホニウム塩型界面活性剤分子ドーピング CNT フィルムにおける N_2S_{BET} 値、 $\text{H}_2\text{OS}_{\text{BET}}$ 値および $\text{H}_2\text{OS}_{\text{BET}} / N_2S_{\text{BET}}$ 値

sample	$\text{H}_2\text{OS}_{\text{BET}}$ (m^2/g)	N_2S_{BET} (m^2/g)	$\text{H}_2\text{OS}_{\text{BET}} / N_2S_{\text{BET}}$
pure CNT	18.1	435.6	0.042
P-C ₄ CNT	26.3	172.2	0.152
P-C ₈ CNT	27.7	134.4	0.206
P-C ₁₂ CNT	42.4	93.8	0.452

ナノチューブ状の界面活性剤分子の存在を確かめるために、各シートの水蒸気吸着等温線（298 K）と N_2 吸着等温線（77 K）を測定して、Brunauer, Emmett, Teller（BET）式から各比表面積（ H_2OS_{BET} , N_2S_{BET} ）を評価した（表 1）。その結果、これらの CNT、P-C₄ CNT、P-C₈ CNT および P-C₁₂ CNT の H_2OS_{BET} は、18.1、26.3、27.7、および 42 m^2g^{-1} であり、界面活性剤のアルキル鎖長の長さで増加傾向だった。この挙動は、おそらく CNT 表面の界面活性剤分子によるものであり、吸着質水分子が界面活性剤の親水基と水和した可能性が高いことを示している。一方、これらの N_2S_{BET} は、順に 435.5、172.2、134.4、および 93.8 m^2g^{-1} であり、界面活性剤のアルキル鎖長の長さで減少傾向だった。加えて、CTAC ドープ CNT のみかけの疎水/親水性（ H_2OS_{BET} / N_2S_{BET} ）値は 0.452 であり、純粋な CNT の値と比べて約 11 倍の差があった。このように CNT 表面の親水性が大幅に向上していることは、界面活性剤分子の吸着層が CNT 上にラッピングされ正電荷の雲をつくっているものと考えられる。

また実際にホスホニウム塩型界面活性剤分子における P の化学種に着目し、各フィルムの X 線光電子分光測定した（図 4）。その結果、P 2p のスペクトルの強度は、アルキル鎖長が長くなるにつれてホスホニウム塩は CNT 表面に分子吸着しやすいことがわかった。特に、アルキル鎖長の長い P-C₁₂ CNT はナノチューブ表面が分子レベルで界面活性剤に覆われた構造をとっており CNT がコア、ドーパント剤がシェル、コア/シェル構造のハイブリッド熱電材料材料であることが本実験の結果から示唆された。以上本研究では、P-C₁₂ 分子吸着層に覆われることで酸素のドーピングサイトを封じた結果、CNT 上のキャリア経路が維持され、その n 型特性が延命化されることを見出した。

「今後」

資源・エネルギーの確保、地球環境保護、世界人口の増加と水食料不足など、現代の社会的な背景もあり、産業界からの有機熱電材料の重要性和注目度は近年飛躍的に増大して

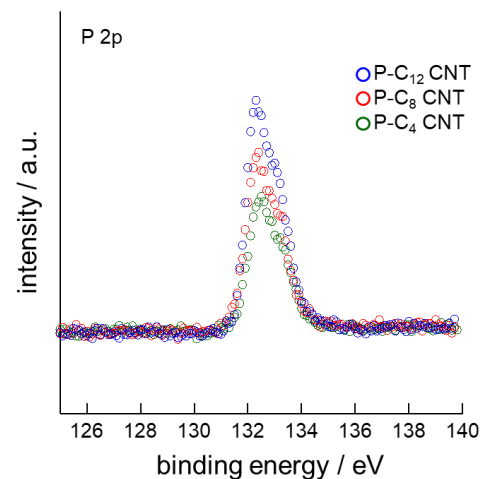


図 4 ホスホニウム塩型界面活性剤分子がドーパされた CNT における P 2p スペクトル

いる。今後本研究では本成果を足場として、代表者は理学的・工学的視点から本材料に関わる機能設計の創出と応用展開に重点を置いた研究を推進し、産業のイノベーションが期待できる研究へと発展させる。なお本成果は今後国際学会にて発表した後、査読付き論文として発表される予定である。

引用文献

- (1) Chu, S.; Cui, Y.; Liu, N. The path towards sustainable energy. *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 16-22.
- (2) Yan, H.; Toshima, N. Thermoelectric properties of alternatively layered films of polyaniline and (+/-)-10-camphorsulfonic acid-doped polyaniline. *Chem. Lett.* **1999**, 1217-1218.
- (3) Toshima, N. Recent progress of organic and hybrid thermoelectric materials. *Synth. Met.* **2017**, *225*, 3-21.
- (4) Blackburn, J. L.; Ferguson, A. J.; Cho, C.; Grunlan, J. C. Carbon - Nanotube - Based Thermoelectric Materials and Devices. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704386.
- (5) Nonoguchi, Y.; Ohashi, K.; Kanazawa, R.; Ashiba, K.; Hata, K.; Nakagawa, T.; Adachi, C.; Tanase, T.; Kawai, T. Systematic conversion of single walled carbon nanotubes into n-type thermoelectric materials by molecular dopants. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 3344.
- (6) Nonoguchi, Y.; Nakano, M.; Murayama, T.; Hagino, H.; Hama, S.; Miyazaki, K.; Matsubara, R.; Nakamura, M.; Kawai, T. Simple Salt - Coordinated n - Type Nanocarbon Materials Stable in Air. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 3021-3028.

本助成に関わる成果物

[ポスター発表]

1. 秦 慎一ほか，“カチオン性界面活性剤水溶液から調製されたカーボンナノチューブフィルムにおけるキャリア安定性と有機熱電特性”，第 69 回高分子討論会，2020 年 9 月
2. 秦 慎一ほか，“界面活性剤保護ナノロッドによりキャリア変調したカーボンナノチューブ熱電複合膜”，2020 年度日本写真学会秋季大会，2020 年 12 月