



岡山大学記者クラブ

文部科学記者会

科学記者会

御中

令和 6 年 4 月 30 日

岡 山 大 学

**工場や車体の排熱を電気に変える！
高い熱電変換性能と安定性を持つ
「n 型カーボンナノチューブ系」の作製に成功**

◆発表のポイント

- ・カーボンナノチューブ (CNT) ⁽¹⁾ 紡績糸 (CNT 紡績糸 ⁽²⁾) を用いて、低温域で高い熱電性能を実現しました。
- ・CNT 紡績糸を高結晶化し、効率的に半導体材料中の自由電子の数を増加させる n 型ドーピング ⁽³⁾ を行う手法を開発しました。
- ・開発した手法を用いて、 π 型の熱電変換モジュール ⁽⁴⁾ の作製と低温域動作に成功しました。

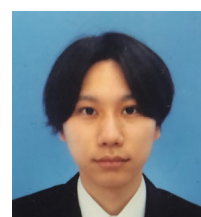
岡山大学大学院自然科学研究科の亀高諄大学院生 (研究当時、現・ローム株式会社)、岡山大学学術研究院環境生命自然科学学域 (工) の鈴木弘朗研究准教授、西川亘助教、林靖彦教授らは、東京工業大学の Sergei Manzhos 准教授、Southern University of Science and Technology (中国) の Aung Ko Ko Kyaw 准教授と共同で、CNT を無数に束ねた糸である「CNT 紡績糸」を高結晶化する通電加熱処理 ⁽⁵⁾ と n 型ドーピングのプロセス開発によって、低温域 (150°C 以下) での高い熱電変換性能を実現しました。本研究成果は、2024 年 3 月 12 日に Wiley 社発行の学術雑誌「*Small Methods*」に掲載されました。

低温で動作する熱電変換素子 ⁽⁶⁾ は、工場や車体の排熱や人体の熱などの未利用で捨てられていた日常生活で発生する温度帯の低温排熱を有効活用するエネルギーハーベスティング ⁽⁷⁾ 技術に必要不可欠です。これまで、 Bi_2Se_3 などの無機材料が低温域での熱電変換材料として検討されてきましたが、毒性や加工性、柔軟性の低さが問題になっていました。一方で CNT 紡績糸は超軽量でフレキシブル性や人体適合性をもち、かつ低温域で熱電変換が可能なことから、次世代の Internet of Everything (IoE) ⁽⁸⁾ デバイスへの応用や宇宙ステーションなどの極限環境での利用が期待できます。本研究で高い熱電変換性能をもつ CNT 紡績糸を実現したことで、これらの IoE システムの高度化や熱電変換素子の応用範囲の拡大と普及に大きく寄与します。

◆研究者からのひとこと

研究室に所属してから CNT について勉強し、3 年間の研究成果を論文に残せたことを大変嬉しく思います。助言して下さった教員の方々には感謝申し上げます。(亀高)

多くの学生や共同研究者の協力があったのが成果です。地道な実験を繰り返すことがブレイクスルーのきっかけを生むのだと改めて実感しました。(鈴木)



亀高大学院生
(現・ローム株式会社)



鈴木研究准教授



PRESS RELEASE

■発表内容

<現状>

低温で動作する熱電変換素子は、工場や車体の排熱や人体の熱などの未利用で捨てられていた日常生活で発生する温度帯（150℃以下）の低温排熱を有効活用するエネルギーハーベスティング技術に必要不可欠です。これまで、 Bi_2Se_3 などの無機材料が低温域での熱電変換材料として検討されてきましたが、毒性や加工性、柔軟性の低さが問題になっていました。それに対して、円筒構造をもつナノスケールの炭素材料である CNT は高い機械的柔軟性をもち、人体適応性が高いことから熱電変換材料としての利用が注目を集めています。一方で、CNT の熱電変換特性は従来材料に対して低いことが問題となっていました。そのため、CNT の熱電変換素子応用に向けては、CNT の熱電変換性能の向上が求められていました。熱電変換デバイスの構造の一つである、 π 型熱電変換モジュールの作製には n 型、p 型⁽⁹⁾ の両方の熱電変換材料が必要ですが、n 型 CNT は大気安定性の問題から高い熱電変換特性の報告が少なく、n 型 CNT における高い熱電変換性能の実証が求められています。

<研究成果の内容>

CNT を無数に束ねた糸のことを CNT 紡績糸と呼んでいます。CNT 紡績糸は CNT が基板に垂直に配向した CNT アレイから糸をより出すことで作製することができます。本研究では、この CNT 紡績糸に通電加熱処理による高結晶化、n 型ドーパント分子である N-DMBI⁽¹⁰⁾ による分子ドーピング⁽¹¹⁾ による電子状態制御を行うことで、CNT 紡績糸の熱電変換特性の向上を試みました（図 1）。

まず、CNT 紡績糸への通電加熱処理（最大 3100℃）によって、CNT の結晶化度の指標である I_G/I_D ⁽¹²⁾ を大幅に向上することに成功しました（図 2a）。さらにドーピング処理の最適化を行いました。その結果、N-DMBI の溶媒がドーピングの効果に大きく影響し、*o*-ジクロロベンゼンが大きな負のゼーベック係数⁽¹³⁾ が得られる最適な溶媒であることを突き止めました。通電加熱処理による高結晶化と N-DMBI の最適なドーピング処理を組み合わせることにより、ドーピング処理後の負のゼーベック係数の増大、導電率の向上による、パワーファクター⁽¹⁴⁾ の大幅な向上に成功しました。最適な処理を施した CNT 紡績糸では、室温付近の 30℃で 1534 $\mu\text{W}/\text{m K}$ 、200℃で 2800 $\mu\text{W}/\text{m K}$ の高いパワーファクターを記録しました（図 2b）。

N-DMBI をドーピングした CNT 紡績糸の熱電変換性能の 2 カ月間の長期間の大気安定性を、一般的な n 型ドーパント高分子のポリエチレンイミン（PEI）と比較した結果、PEI の場合では 55% パワーファクターが低下したのに対して、N-DMBI の場合では 4% しか低下せず、高い大気安定性を示すことが明らかになりました（図 2c）。また、熱電変換のエネルギー変換性能の指標である無次元性能指数（ ZT ）を評価した結果、パワーファクターの向上と、熱伝導率の低下により、CNT としては高い ZT ($\sim 1.7 \times 10^{-2}$) をもつことが分かりました（図 2d）。

この技術を応用してフレキシブルな CNT 紡績糸を用いた π 型の熱電変換モジュールを試作しました。やわらかい素材に CNT 紡績糸を巻き付け、両側をそれぞれ p 型と n 型にドーピングすることで、 π 型の熱電変換モジュールの作製に成功しました（図 3a,b）。この π 型熱電変換モジュールから低温域で電力を取り出せることを実証しました（図 3c）。

PRESS RELEASE

＜社会的な意義＞

低温域における熱電変換発電は、IoE 社会に必要な局所発電によるエネルギーハーベスティングに必要不可欠です。CNT を用いた低温域動作可能なフレキシブル熱電変換モジュールが社会実装することができれば、IoE 社会の高度化、宇宙環境などの極限環境での利用が期待できます。これらを通して、持続可能な開発目標 (SDGs) が掲げるすべての人々への持続可能なエネルギー供給の実現が期待できます。

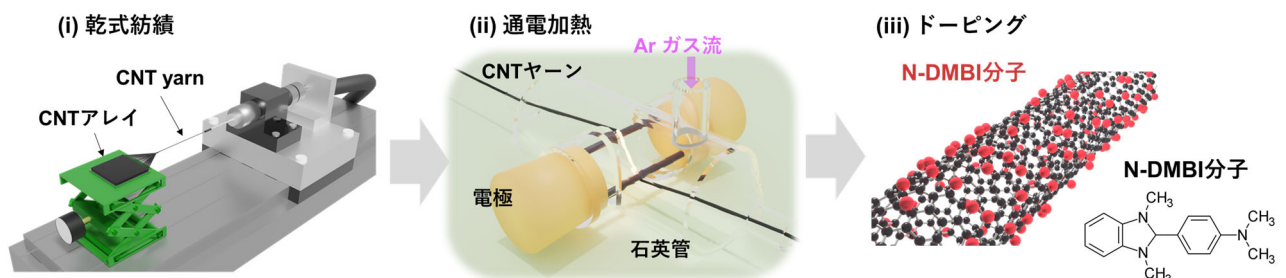


図1 N-DMBI ドープ CNT 紡績系の作製プロセス。

(i) CNT アレイからの乾式紡績、(ii) 通電加熱処理、(iii) N-DMBI ドーピング。

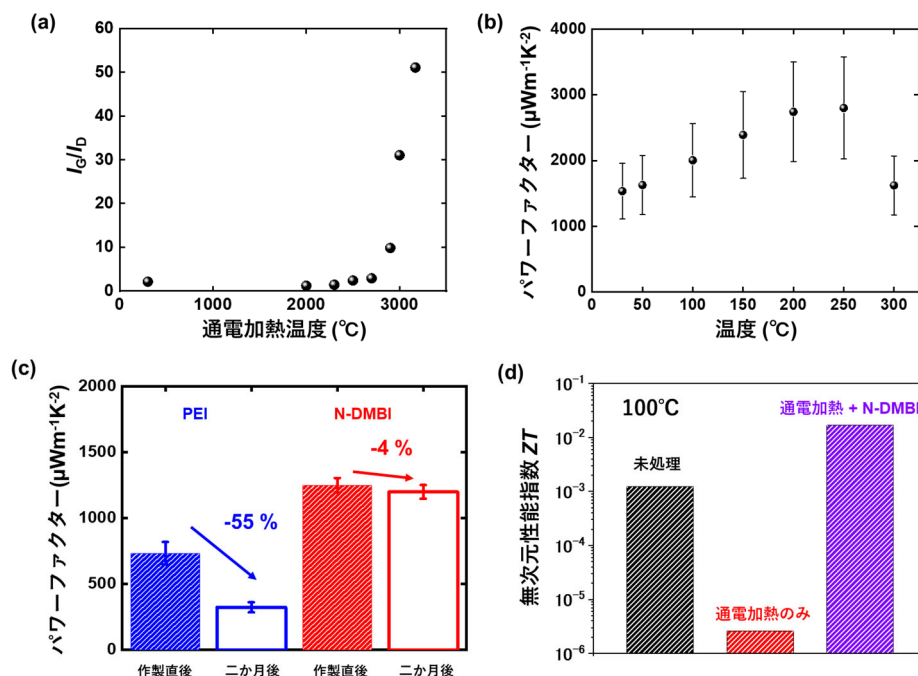


図2 (a) I_G/I_D の通電加熱温度依存性、(b) N-DMBI ドープ CNT 紡績系のパワーファクターの温度依存性、(c) パワーファクターの大気安定性、(d) 各処理の CNT 紡績系の ZT。

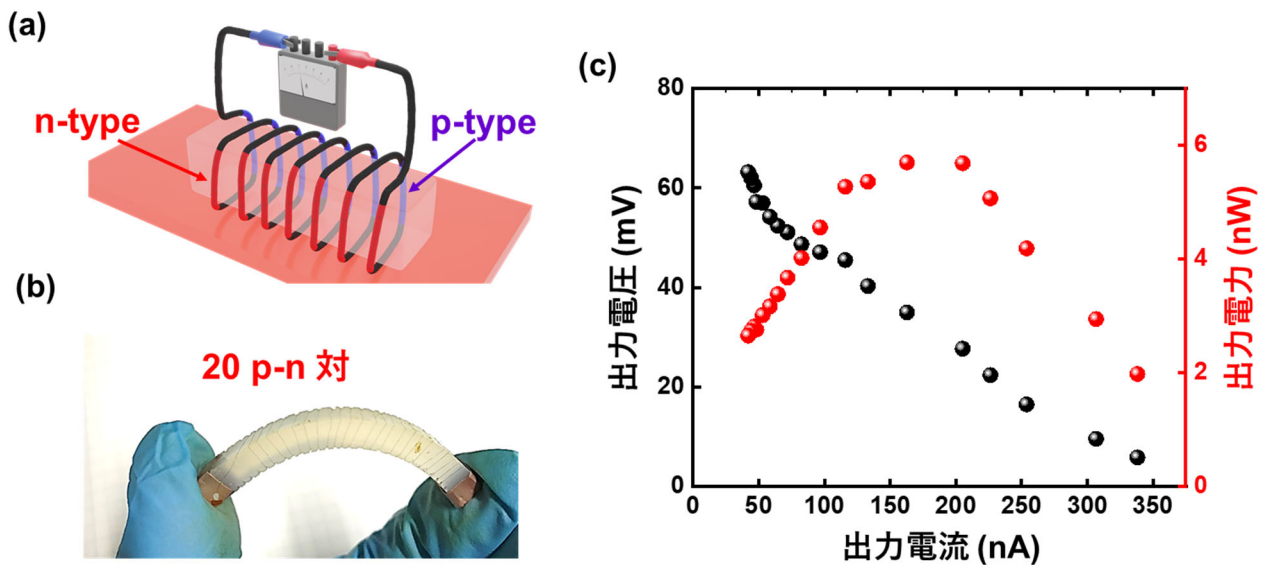


図3 (a,b) CNT 紡績糸を用いた π 型熱電変換モジュールの(a)模式図と(b)写真。
(c) π 型熱電変換モジュールの出力特性。

■論文情報

論文名：N-DMBI Doping of Carbon Nanotube Yarns for Achieving High n-Type Thermoelectric Power Factor and Figure of Merit

掲載紙： *Small Methods*

著者： Hiroo Suzuki*, Jun Kametaka, Shinya Nakahori, Yuichiro Tanaka, Mizuki Iwahara, Haolu Lin, Sergei Manzhos, Aung Ko Ko Kyaw, Takeshi Nishikawa, and Yasuhiko Hayashi*

DOI： 10.1002/smt.202301387

URL： <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/smt.202301387>

■研究資金

本研究は、科学研究費助成事業基盤研究（B）（JP21H01371）の支援を受けて実施しました。

■補足・用語説明

(1) カーボンナノチューブ（CNT）：円筒構造をもつナノスケールの炭素材料。円筒の直径はおおよそ 1 nm から 50 nm で、電気伝導性や機械的強度に優れている。

(2) CNT 紡績糸：CNT のバルク構造体の一つ。チューブ軸方向に配向性を保ったまま、CNT を無数により合わせることで作製することができる。

(3) n 型ドーピング：半導体材料中の自由電子の数を増加させる操作。CNT に対しては炭素原子の異原子による置換や分子を吸着させる方法がある。



PRESS RELEASE

- (4) π 型熱電変換モジュール: p型とn型の熱電変換材料を組み合わせた熱電変換デバイス。
- (5) 通電加熱処理: 材料に電流を流した際に発生するジュール熱によって材料を加熱する方法。
- (6) 熱電変換素子: 熱エネルギーを電力に変換する素子。
- (7) エネルギーハーベスティング: 身の回りにある熱や振動などさまざまな形態の密度の低いエネルギーを電気エネルギーに変換する技術。
- (8) Internet of Everything (IoE) : モノだけでなく、ヒトやサービスも含めたすべてがインターネットにつながることを指す。
- (9) n型、p型: 半導体や熱電変換材料中でキャリアと呼ばれる電流を担う粒子が、電子の場合はn型、正孔（正電荷をもつ粒子）の場合はp型と呼ぶ。
- (10) N-DMBI: 4-(2,3-ジヒドロ-1,3-ジメチル-1H-ベンゾイミダゾール-2-イル)-N,N-ジメチルベンゼンアミンの略称。有機半導体のn型ドーパントとしてよく用いられている。
- (11) 分子ドーピング: 分子を半導体材料に付着させ、半導体材料と分子間の電荷移動を起こすことで、半導体材料をドーピングする手法。
- (12) I_G/I_D : CNTのラマン散乱分光において、CNTの六員環構造に由来するGバンド強度 (I_G) と欠陥に由来するDバンド強度 (I_D) の比を指す。この値が大きいほどCNTの結晶性が高いといえる。
- (13) ゼーベック係数: 単位温度差あたりに発生する起電力のこと。
- (14) パワーファクター: 導電率とゼーベック係数の二乗を乗じたもの。単位温度差あたりの発電電力に対応する。



＜お問い合わせ＞

岡山大学学術研究院環境生命自然科学学域（工）

研究准教授 鈴木弘朗

教授 林靖彦

（電話番号）086-251-8133（鈴木）

（FAX）086-251-8133（鈴木）



岡山大学は持続可能な開発目標（SDGs）を支援しています。