

単層カーボンナノチューブを用いた熱電発電における デバイス安定性評価

Photoinduced electron doping of single-walled carbon nanotubes by photo base generators

九大院工¹, 九大 WPI-I2CNER², 九大 CMS³ ○田中 直樹^{1,2}, 本城 恵美¹, 藤ヶ谷 剛彦^{1,2,3}

Kyushu univ.¹, WPI-I2CNER², CMS³, ○Naoki Tanaka^{1,2}, Emi Honjo¹, Tsuyohiko Fujigaya^{1,2,3}

E-mail: tanaka.naoki.468@m.kyushu-u.ac.jp

【研究背景】単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、高い電気伝導性と優れた機械的特性を有することから、優れた熱電発電材料として期待されている。SWCNT 熱電発電素子は、p 型と n 型の SWCNT を金属や導電ペーストを介して交互に接続し、素子に温度差を加えることで発電する。通常 SWCNT は、大気中の酸素や水の影響により p 型の性質を示すため、n 型の SWCNT を作製する必要がある。これまで SWCNT の n 型化は、ドーピング後の大気安定性が問題であったが、近年の精力的なドーパント開発により、現在では高い大気安定性を示す n 型 SWCNT が多数報告されている [1,2,3]。

我々は最近、ジメチルベンズイミダゾール誘導体 (DMBI) とポリエチレンイミン (PEI) でドーピングした大気安定 n 型 SWCNT 膜と未ドーピングの p 型 SWCNT 膜を用いて、pn 構造 1 パターンのデバイス出力 (ヒーター温度 50 °C) を測定したところ、400 分後には出力が約 25%低下することを明らかにした (Fig. 1)。このデバイス性能の劣化は、社会実装に向けて解決しなければならない重要課題である。そこで本研究では、p 型 SWCNT と n 型 SWCNT の両面からデバイス性能劣化の原因を解明することを目的とした。

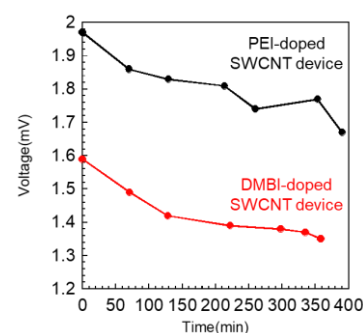


Fig. 1 DMBI と PEI を用いて作製した n 型 SWCNT と未ドーピング SWCNT の熱電発電デバイスの安定性評価。

【実験】SWCNT (80 mg) を N-メチル-2-ピロリドンに加え、シェアホースミキサー (8000 rpm) を用いて分散した。分散液を吸引ろ過することで、p 型 SWCNT 膜 (膜厚 50 μm) を作製し、各温度におけるゼーベック係数を評価した。また得られた SWCNT 膜を用いて DMBI と PEI でドーピングした n 型 SWCNT の空気下における熱安定性を評価した。

【結果】p 型 SWCNT 膜は、製膜 (乾燥) してから日数が経過するにつれて、室温におけるゼーベック係数と電気伝導度は大きく変化した。これは時間経過により、空気中の酸素や水が吸着したと予想された。実際に、ゼーベック係数と電気伝導度は、温度が上昇するにつれて減少したことから、酸素や水の脱離が進行したと考えられる (Fig. 2)。従って、SWCNT 熱電発電デバイスの安定動作には、SWCNT の p 型ドーピングも必要であることが明らかになった。一方で、PEI と DMBI でドーピングした n 型 SWCNT 膜の 150 °C における熱安定性を評価したところ、20 日後にはすべて p 型に戻った。そのため熱安定性の高い n 型 SWCNT の開発が必要であることが明らかになった。

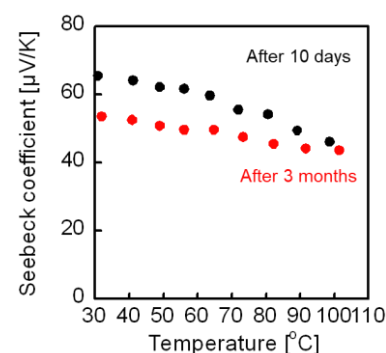


Fig. 2 未ドーピング SWCNT (p 型) のゼーベック係数の温度依存性。

【参考文献】 [1] Y. Nonoguchi, T. Kawai et al., *Adv. Func. Mater.* **2016**, 26, 3021. [2] T. Fujigaya et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, 2, 4703. [3] S. Horike et al., *Nat. Commun.* **2022**, 13, 3517.