

フレキシブル熱電素子の応用に向けた 単層カーボンナノチューブの構造制御

Structural Control of Single-Wall Carbon Nanotubes for Flexible Thermoelectric Device Applications

H26助自54

代表研究者	中 井 祐 介	首都大学東京 理工学研究科 物理学専攻 助教
	<i>Yusuke Nakai</i>	<i>Assistant Professor, Department of Physics, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Metropolitan University</i>
共同研究者	真 庭 豊	首都大学東京 理工学研究科 物理学専攻 教授
	<i>Yutaka Maniwa</i>	<i>Professor, Dept. of Physics, Tokyo Metropolitan University</i>
共同研究者	柳 和 宏	首都大学東京 理工学研究科 物理学専攻 准教授
	<i>Kazuhiro Yanagi</i>	<i>Associate Professor, Dept. of Physics, Tokyo Metropolitan University</i>

Development of high-performance thermoelectric device is highly required for creating a sustainable society. Bi_2Te_3 -based alloys are currently the only material that are commercially available. However, these alloys contain scarce elements, and their potential toxicity and poor processing ability limit their practical applications. Flexible thermoelectric device is more favorable for exploiting exhaust heat efficiently because they can fit curved surface such as piping. Single-wall carbon nanotube (SWCNT) is one of a few materials that can be flexible electronic device. Our previous study showed that highly-purified semiconducting SWCNT film exhibits a large Seebeck coefficient, which is comparable to Bi_2Te_3 -based alloys. Our results suggested that interfacial surface between nanotubes and/or bundles play an important role in producing a large Seebeck coefficient. Therefore, the effects of inhomogeneity remaining in sample and of the interfacial surface to thermoelectric properties of SWCNT film should be further clarified.

Here, we report the in situ observation of the interfacial surface between nanotubes and/or bundles in SWCNT films by STM measurements. We observed that each SWCNT forms small bundles, and these small bundles form larger bundles in a hierarchical manner. We have clarified from first-principles calculations that a tiny inclusion of metallic SWCNTs may greatly affect the thermoelectric properties. It was found that only 0.1 % inclusion of metallic SWCNTs may greatly lower the Seebeck coefficient and shift its peak to the hole-doped region, which is consistent with our previous experiment. We have succeeded in continuous both p- and n-type control over the Seebeck coefficients of semiconducting SWCNT film through an electric double layer transistor setup using an ionic liquid as the electrolyte. The Seebeck coefficient of semiconducting SWCNT film was continuously changed by the shift in gate voltage, exhibiting peaks in the both p- and n-type reflecting van-Hove singularities due to the one-dimensional nature of the semiconducting SWCNT.

研究目的

環境負荷が小さく、豊富に存在する材料による熱電素子の開発は、社会的な要請を強く受けた課題である。例えば、廃熱を効率よく電力に変換するには、低コスト化のために希少元素を含まず、曲面や凹凸を持つ機器・配管等の表面にも設置できるフレキシブルな熱電変換素子が求められる。単層カーボンナノチューブ(SWCNT)はフレキシビリティを有し希少元素を含まない数少ない物質の一つであり、これを折り曲げ可能な熱電素子デバイスとして実現できれば、現在約3分の2が排熱として捨てられている膨大なエネルギーを回収できる可能性がある。本研究では、環境負荷が小さく、かつ容易に手に入る元素である炭素からなる単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を用いて、工場・家庭・自動車などの排熱の有効利用を目指した折り曲げ可能なフレキシブル熱電変換材料を創出することを目的としている。そのための第一歩として、熱電性能を向上させる指針の確立が重要である。

我々はこれまでに、密度勾配超遠心法を用いて分離・精製した高純度半導体型単層カーボンナノチューブ(SWCNT)試料を作成し、そのゼーベック係数を測定したところ、実用熱電材料である Bi_2Te_3 系に匹敵する大きなゼーベック係数をもつことを明らかにしてきた。この結果が示唆することは、SWCNT合成時に必然的について回るカイラリティやエネルギーギャップ等の不均一性を回避することが、今後の熱電性能を向上させる指針の一つということである。そこで、不均一性が熱電物性に与える影響を計算機実験から調べる。

また、半導体型SWCNTの大きなゼーベック係数のメカニズムとして、チューブ・バンドル同士の界面状態が重要な寄与を与えと考え

られる。そこで、ナノメートルスケールでの界面状態の直接観察のためにSTM測定を行う。

さらに、効率の良い熱電変換デバイス構築に必須となるp型、n型熱電材料実現のために、化学ドーピングではなく、電圧印可によってSWCNTの熱電物性を制御する方法の確立を試みる。

概要

SWCNTは、グラフェンを丸めて筒状にした、直径0.7～3 nm、長さ数 μm 程度の構造をもつ。SWCNTは二つの整数からなる組(n,m)(カイラル指数)によって定義され、カイラル指数の組み合わせによって金属型と半導体型の二種類に分類できる。SWCNTの応用上注意すべき点として、SWCNT合成時には数十種類の異なるカイラル指数からなるSWCNTの混合物になってしまう、カイラル指数によって物性が大きく異なるため、アプリケーションに合わせてSWCNT本来の性能をいかに引き出すかが重要となる。

従来、半導体型と金属型が未分離のSWCNTフィルム(バックキーペーパー、マット)試料は、ゼーベック係数が50-60 $\mu\text{V/K}$ 程度と小さかったため、熱電変換材料として注目されることはほとんどなかった。最近、我々は直径1.4 nm程度のアーク放電法で作成されたSWCNT原料に対して密度勾配超遠心法を用いて金属型/半導体型SWCNTの混合比を制御したフィルム試料のゼーベック係数を測定した。その結果、半導体型の純度が上がるとゼーベック係数が急激に上昇し、ほぼ半導体型からなる試料では170 $\mu\text{V/K}$ に達することがわかった。この値は実用化されている熱電変換材料である Bi_2Te_3 系に匹敵し、未分離SWCNTの値の3倍以上である。一方、ほぼ金属型からなるSWCNT試料では、半導体型の1/10程度の小さなゼーベック係数を持つことがわかった。

また、SWCNTフィルムに対して外部から加えられた温度差は、チューブ・バンドル間の接合界面部分に集中し、その接合部分での熱起電力が系全体の熱電物性に対して本質的に重要になりうることも、実験と理論の比較から我々は報告してきた。

本研究では、これまで得られた知見を発展させ、SWCNTフィルム試料をフレキシブルで高効率な熱電変換材料として応用することを目指して、以下の三つの項目について研究を行った。

(1) STM測定から、SWCNTフィルム試料中におけるチューブ・バンドル間の界面状態を調べた。その結果、フィルム試料中に直径約4.8 nmのバンドルが多数観測され、また、それらのバンドルを構成するSWCNT一本一本も観察することができた。さらに、これら7本のチューブからなるバンドルが集まり、より大きな直径をもつバンドルを形成するという階層構造を持つことが示唆された。以上のように、SWCNTフィルム試料のチューブ・バンドル同士の界面状態をSTM測定によって観察する手法を確立でき、今後、界面状態と熱電物性の関係を調べるための土台を固めることができた。

(2) 非平衡グリーン関数と第一原理計算に基づいた計算機実験を行い、SWCNTフィルム試料に存在する不均一性、特に、微小な金属型SWCNTの混入が熱電物性に与える影響を調べた。フィルム試料を半導体型と金属型の並列モデルとして考えれば、実験で得られたゼーベック係数の半導体型純度依存性をよく説明できることがわかった。また、0.1%程度の微量の金属型の混入によって、ゼーベック係数のキャリア濃度依存性が大きく影響を受けることがわかった。

(3) 化学的ドーピングによるキャリア数制御とは全く異なるアプローチでSWCNTフィルムの熱電物性を変化させることを試みた。具体

的には、イオン液体を用いた電圧制御によって、半導体型SWCNTフィルム試料のゼーベック係数の極性とその大きさを自在に変化させることを試みた。その結果、印加電圧の変化に伴い、薄膜のゼーベック係数の正・負を制御し、かつ絶対値として約100 $\mu\text{V/K}$ 程度(室温)の大きなゼーベック係数を示す状態を正負両者に作ることが可能なことが分かった。このようにゼーベック係数の極性や大きさを変化させることができるのは、他の熱電物質では見られないSWCNTの極めてユニークな性質である。更に、この電圧で最適化したゼーベック係数を、電気二重層を固定化(低温凍結)することにより、無電圧下においても性能を保持できることも見出した。以上のように本研究では、イオン液体を利用した電気二重層キャリア注入制御という方法を用いることにより、薄膜を構成する全てのSWCNTのフェルミレベルの位置を精密かつ連続的に変化させることに成功した。

今後は、本研究で得られた知見を活用して、SWCNTフィルムの電子構造および界面構造の制御を行い、熱電性能指数 ZT のさらなる高性能化を目指したい。

ー以下割愛ー