

ビニル高分子との界面形成に基づく カーボンナノチューブの n 型熱電変換特性

N-type thermoelectric performance of carbon nanotube covered with vinyl polymers



神戸大院工¹, 産総研² ^{○(DC)}堀家 匠平¹, 小柴 康子¹, 森本 勝大¹, 斎藤 毅², 石田 謙司¹

Kobe Univ.¹, AIST² ^{○(DC)} S. Horike¹, Y. Koshiba¹, M. Morimoto¹, T. Saito², K. Ishida¹

E-mail: kishida@crystal.kobe-u.ac.jp

1. はじめに

近年, 排熱などを電気エネルギーとして有効利用する“熱電変換”技術が注目されている. 本研究では軽量, 柔軟, 低環境負荷などの特長を持つ単層カーボンナノチューブ (SWCNT) に注目した. 一般に熱電変換デバイスでは, 高出力を得るため p 型 (ゼーベック係数が正) および n 型 (ゼーベック係数が負) の半導体材料を接続し熱起電力を加算する. ゆえに, 同程度の熱電変換特性を持つ p 型および n 型の SWCNT が必要となる. 本研究では, 大気中の酸素吸着によって p 型極性を示す SWCNT を n 型へ制御するため, 電子供与性官能基を有するビニル高分子により SWCNT を被覆することで SWCNT への電子ドーピングを行うとともに, ビニル高分子膜を酸素バリア層として利用することで大気安定な n 型 SWCNT の作製を目指した.

2. 実験方法

eDIPS 法 (enhanced Direct Injection Pyrrolytic Synthesis method) によって合成した直径 1 nm の SWCNT を使用した. SWCNT をインクジェット法で絶縁基板上に塗布成膜したのち (膜厚 50 nm), ビニル高分子膜を積層することで SWCNT 薄膜を被覆し, 両者の界面を形成した. ビニル高分子としては, (1)電荷移動によって SWCNT に供与可能な π 電子または孤立電子対を持つ, (2)湿式法による簡便な成膜が可能, (3)大量生産に耐える, という観点から, ポリスチレン (PS), ポリ塩化ビニル (PVC), ポリビニルアルコール (PVA), ポリ酢酸ビニル (PVAc), ポリビニルピロリドン (PVP) を選択した. 当該デバイスのゼーベック係数を 300 K, 大気中にて測定することで SWCNT の半導体極性ならびに熱電変換特性を評価した.

3. 結果と考察

成膜直後の SWCNT 薄膜は $+50 \mu\text{V K}^{-1}$ のゼーベック係数を示し, p 型であった. 一方, ビニル高分子で被覆した SWCNT は Fig. 1 に示す通り負のゼーベック係数を取り, n 型化することが明らかとなった. ビニル高分子官能基の電子が電荷移動によって部分的に SWCNT に移動し電子ドーピングされた結果であると考えられる. また, PVA, PVAc といった特定のビニル高分子積層によって, n 型極性が少なくとも 3 週間にわたって安定に保持されることがわかった. 講演ではこの安定性について, ビニル高分子の酸素透過係数等から考察するとともに, 熱電変換パワーファクタについて報告する. また, 各ビニル高分子官能基の電子供与性と, n 型 SWCNT ゼーベック係数の絶対値とを関連付け, 各材料の電子ドーピング能を序列化した結果についても紹介する.

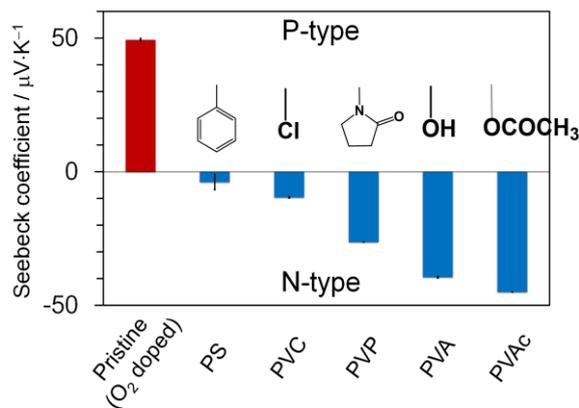


Fig. 1. Seebeck coefficients of SWCNT thin film covered with vinyl polymers at 300 K in air. The insets show functional groups of each polymer.