

フレキシブルデバイスへの応用を 目指したナノカーボン材料のキャリア制御技術

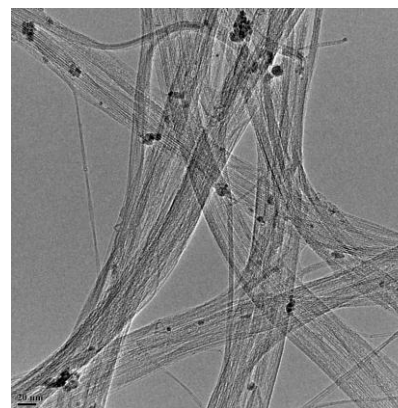
法政大学 生命科学部 環境応用化学科
教授 緒方 啓典

令和 2年 12月 24日

研究背景

単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)

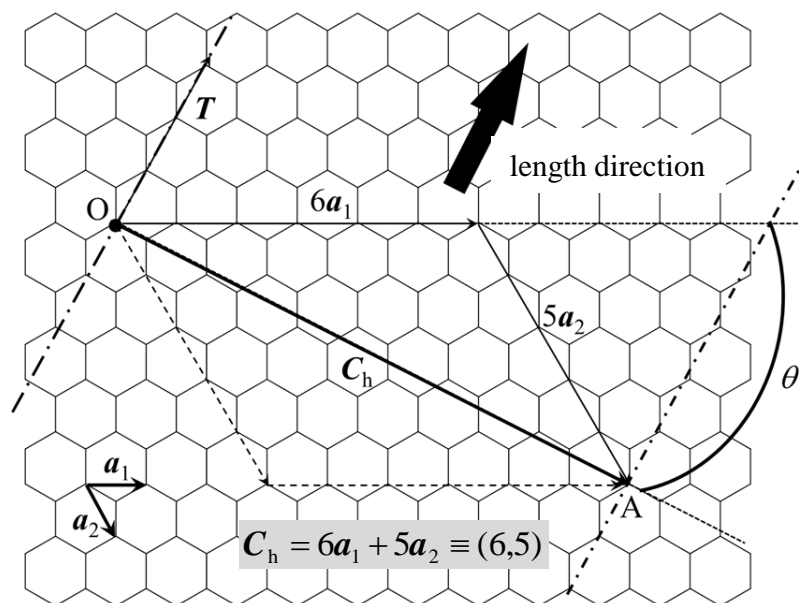
- 直径: ~ nm、長さ: ~ μm
- 高い化学的安定性
- 機械的強度
 - 引張強度: 50 GPa ¹⁾
 - ヤング率: ~1 TPa ²⁾
- 比表面積: ~1600 m²/g ³⁾
- 光学的・電気的特性
 - 赤外領域の光吸収:
 $E_g = 0.48 \sim 1.37 \text{ eV}$ ⁴⁾
 - 許容電気容量: 10⁹ A/cm² ⁵⁾
 - 高いキャリア移動度: ~10⁵ cm²/(V·s) ⁶⁾



1)M.-F. Yu *et al.*, *PRL* **84** (2000) 5552. 2)M. Meo *et al.*, *Compos. Sci. Technol.* **66** (2006) 1597. 3)M. Cinke *et al.*, *CPL* **365** (2002) 69.
4)H. Kataura *et al.*, *Synth. Met.* **103** (1999) 2555. 5)Z. Yao *et al.*, *PRL* **84** (2000) 2941. 6)T. Dürkop *et al.*, *Nano Lett.* **4** (2004) 35.

研究背景

単層カーボンナノチューブの構造・電子物性



カイラルベクトル $C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m)$

チューブ直径 (nm) $d_t = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}$

a_{c-c} : 最近接炭素原子間の距離 (0.142 nm)

カイラル角 ($^\circ$) $\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad \left(|\theta| \leq \frac{\pi}{6}\right)$

SWNTsの電気的特性はカイラル指数(n, m)に依存

金属-SWNTs (M-SWNTs)

: $n-m=3$ の倍数

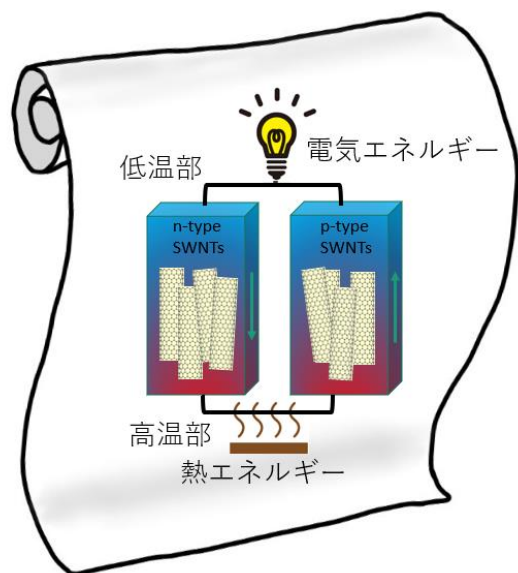
半導体-SWNTs (S-SWNTs)

: $n-m \neq 3$ の倍数

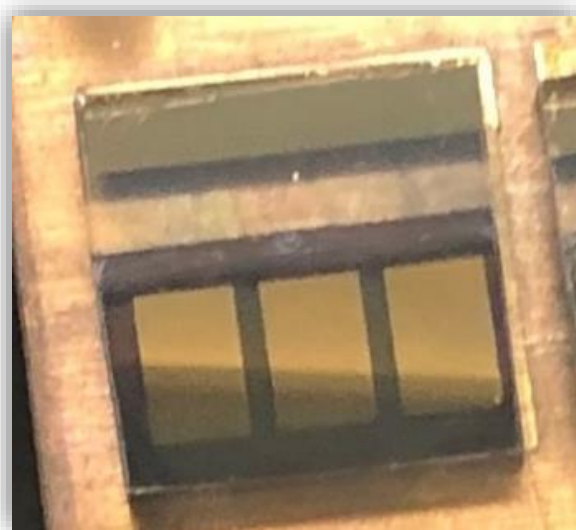
エネルギーギャップエネルギー E_g はチューブ直径に反比例
大気中でp型半導体

電荷制御されたSWNTsの用途例

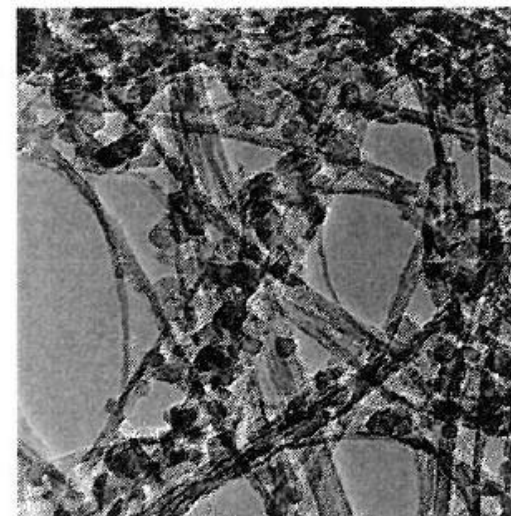
フレキシブル
熱電変換デバイス



次世代太陽電池の
キャリア輸送層



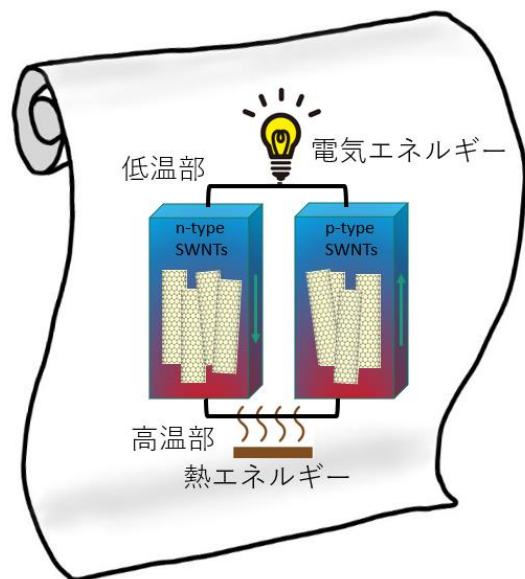
可視光触媒材料



その他各種フレキシブルエレクトロニクスデバイス、
電極材料 *etc.*

電荷制御されたS-SWNTsの用途例

フレキシブル
熱電変換デバイス



フレキシブルII型熱電素子の模式図

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{K} T \quad : \text{熱電変換性能指数}$$

S : ゼーベック係数

σ : 電気伝導率

K : 熱伝導率

性能指数を高めるためには、
 安定したn型-SWNTsの開発、
 精密ドーピング制御技術
 が必要。

研究背景

単層カーボンナノチューブ(SWNTs)

- 直径制御によるバンドギャップ制御
- 化学ドーピングによる電荷極性制御、
キャリア制御が可能

SWNTs薄膜を用いた電子デバイス実用化の鍵

- 高品質の薄膜化技術
- 安定かつ精密なドーピング制御技術

従来技術とその問題点

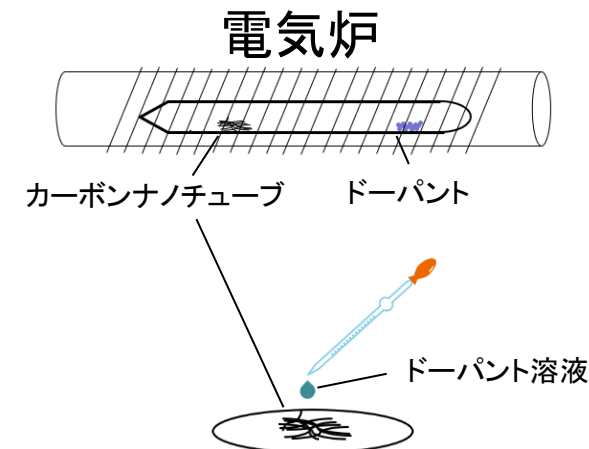
単層カーボンナノチューブ(SWNTs)への化学ドーピングの従来技術

◎気相反応法によるドーピング

◎ドーパント溶液浸漬によるドーピング

→精密ドーピング制御は困難

◎ドーパント種変更によるドーピング制御



T.Takenobu *et al.*, *Nature Mater.*2(2003)683.

Y. Nonoguch *et al.*, *Sci. Rep.*DOI:10.1038/srep03344(2013).*et al.*,

等が報告されている。

単一ドーパントによる精密ドーピング制御技術が望まれる。

新技術の特徴

ソルボサーマル法およびメカノケミカル法を組み合わせた
精密化学ドーピング制御

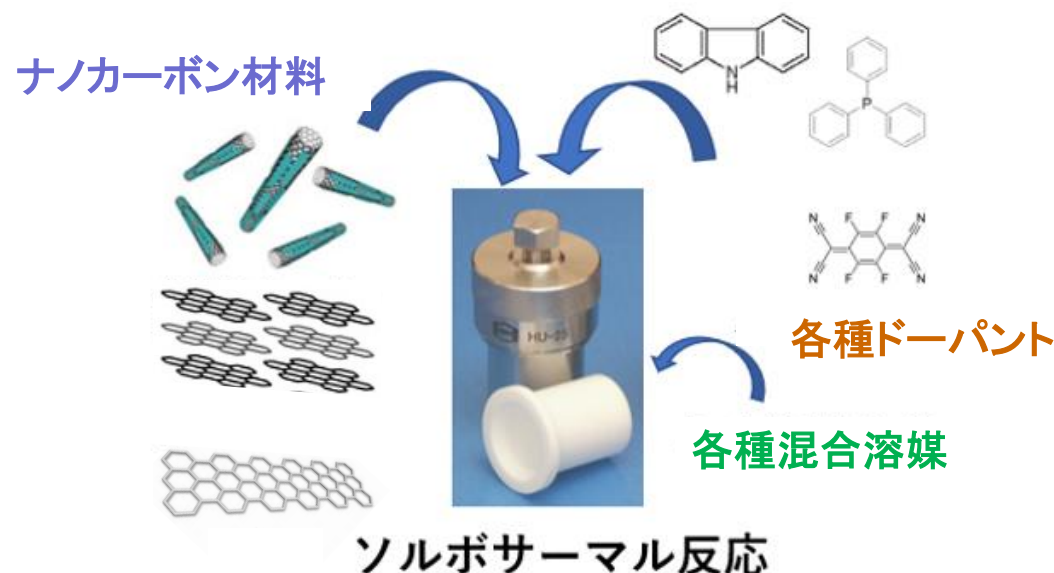
○メカノケミカル法
(湿式・乾式)ボールミリング等



各種メカノケミカル法

+

○ソルボサーマル法
圧力(0.1MPa~100 MPa)
温度(RT~数100°C)下で
ナノカーボン材料分散液および
ドーパントを含む液中での反応



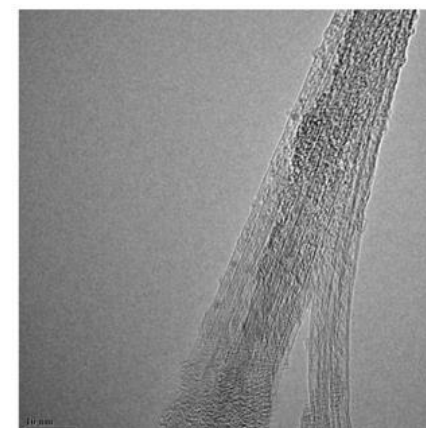
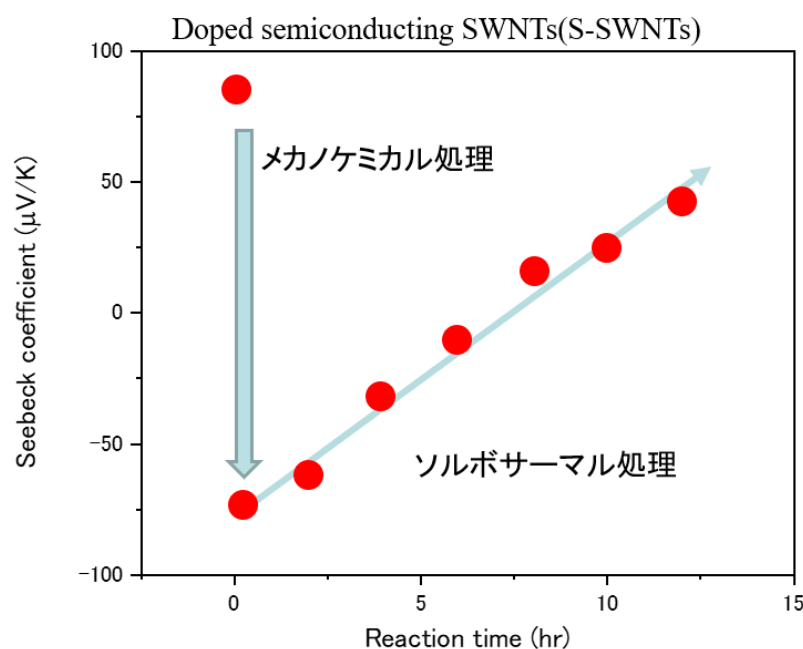
カーボンナノチューブにおいては、チューブ内部
空間へのドーピングにより高い安定性を示す
精密ドーピングn型-, p型-カーボンナノチューブの作成が可能。

新技術の特徴

◎(湿式・乾式)メカノケミカル処理+ソルボサーマル処理を適切な条件で組み合わせることにより、単ドーパントを用いてナノカーボン材料の精密ドーピング制御が可能。

◎カーボンナノチューブにおいては、ドーパント内包カーボンナノチューブ合成収率の向上により高い安定性を実現することが可能。

実施例



新技術の特徴

- ◎ (湿式・乾式)メカノケミカル処理＋ソルボサーマル処理を適切な条件で組み合わせることにより、単ドーパントを用いてナノカーボン材料の精密ドーピング制御が可能。
- ◎ カーボンナノチューブにおいては、ドーパント内包カーボンナノチューブ合成収率の向上により高い安定性を実現することが可能。
- ◎ 工業的に汎用性がある粉砕混合法に広く適応することが可能。
- ◎ 本技術により低コストで精密ドーピング制御されたナノカーボン材料の作成が可能。

想定される用途

本技術を用いて作成したナノカーボン材料を用いて、

- ◎高性能フレキシブル熱電変換素子の構成材料
- ◎次世代太陽電池のキャリア輸送層材料
- ◎可視光触媒材料
- ◎フレキシブル電極材料
- ◎燃料電池等、各種カーボン電極材料

等への応用が期待される。

実用化に向けた課題

◎単層カーボンナノチューブを用いたデバイスの実用化に当たっては、効率的な半導体、金属ナノチューブの分離技術もしくは選択的合成技術の確立が必要です。

◎用途に応じて適切なドーパントの選択、溶媒、反応条件の最適化が必要です。

企業への期待

- カーボン材料の製造技術を持つ企業、電子デバイス作製技術を持つ企業、各種材料メーカー、機能性材料の新たな用途展開を考えている企業との共同研究、意見交換を期待しています。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称:カーボン材料の電荷特性制御
公開番号:特開2019-077608
- 出願人:学校法人法政大学
- 発明者:緒方 啓典

お問い合わせ先

法政大学
研究開発センター小金井事務課
産学連携コーディネーター

TEL **042-387-6501**

FAX **042-387-6335**

e-mail **liaison@ml.hosei.ac.jp**