

光エネルギー活用に向けた ナノカーボン複合材料の作製技術

法政大学 生命科学部 環境応用化学科
教授 緒方 啓典

令和 4年 7月 28日

研究背景

単層カーボンナノチューブ

(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)

✓直径: $\sim \text{nm}$ 、長さ: $\sim \mu\text{m}$

✓高い化学的安定性

✓機械的強度

引張強度: $50 \text{ GPa}^{1)}$

ヤング率: $\sim 1 \text{ TPa}^{2)}$

✓比表面積: $\sim 1600 \text{ m}^2/\text{g}^{3)}$

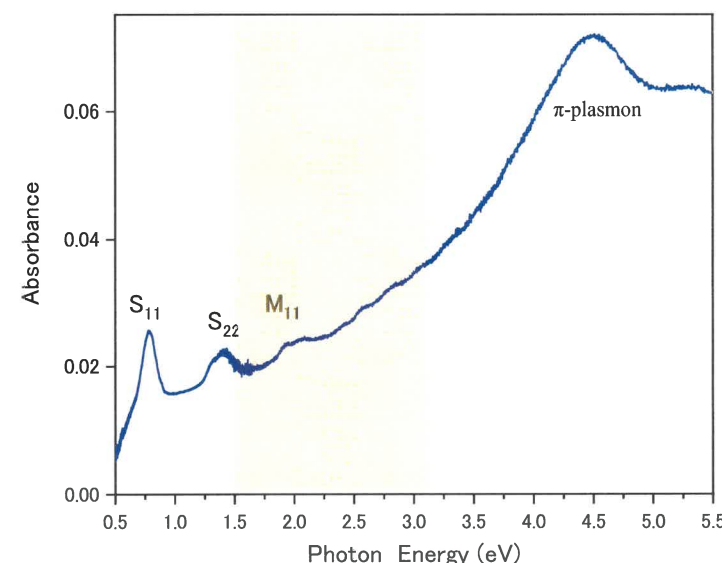
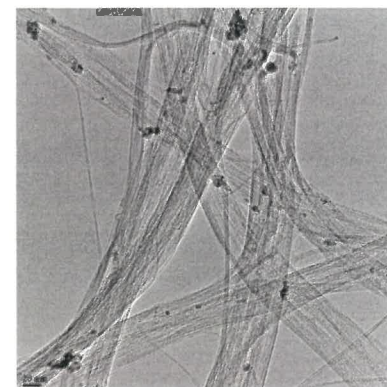
✓光学的・電気的特性

赤外領域を含む広範囲の光吸収:

$E_g = 0.48 \sim 1.37 \text{ eV}^{4)}$

許容電気容量: $10^9 \text{ A}/\text{cm}^2^{5)}$

高いキャリア移動度: $\sim 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})^{6)}$

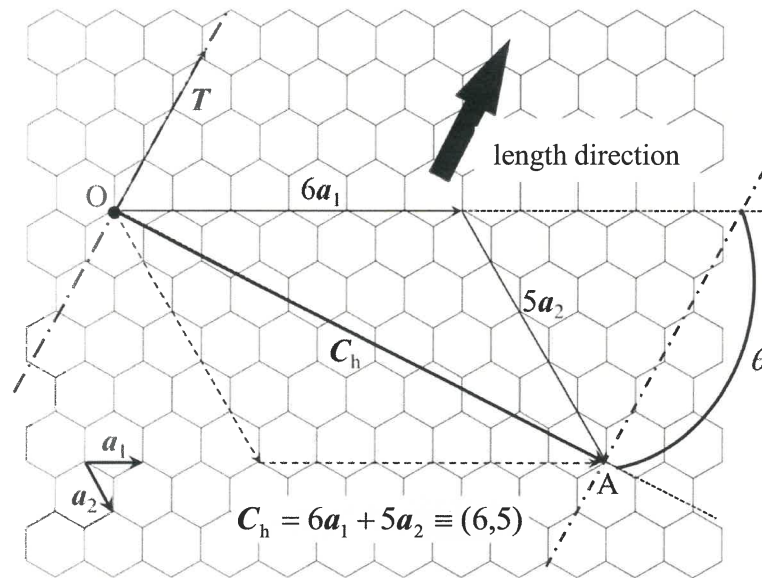


SWNTs薄膜の光吸収スペクトル

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

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

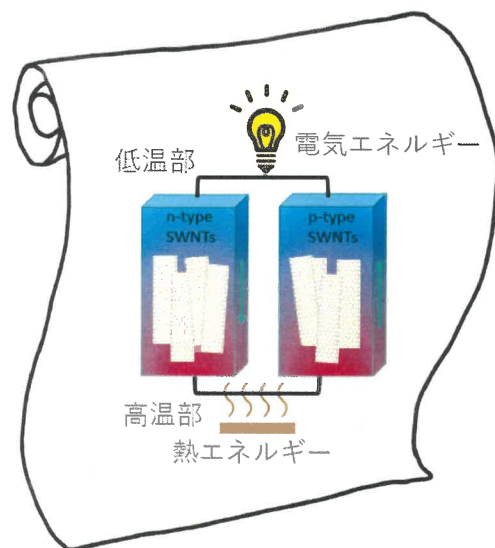
エネルギーギャップエネルギー E_g はチューブ直径に反比例
大気中でp型半導体

法政大学

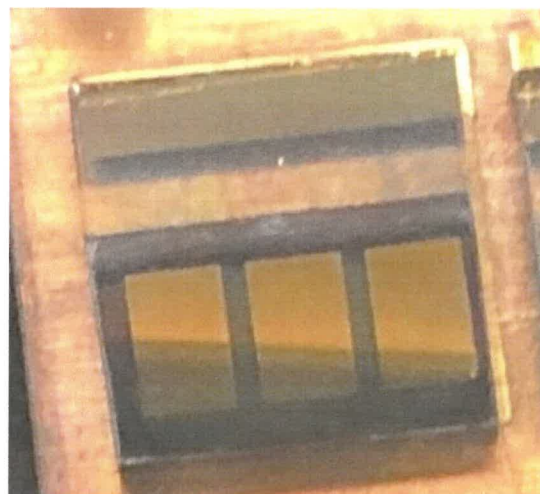
3
自由を生き抜く実践知

電荷制御されたSWNTs複合材料の用途例

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



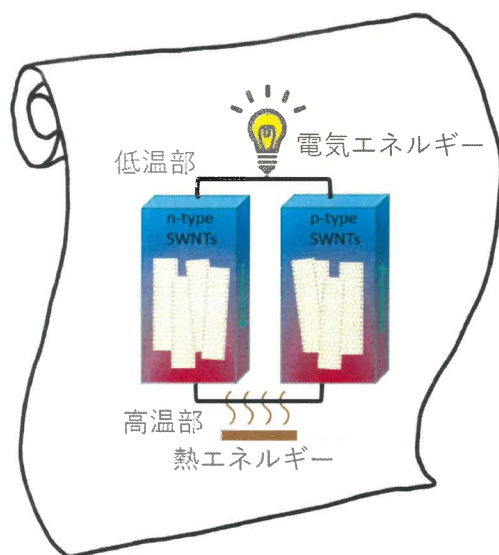
可視光応答型
光触媒材料



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n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

が必要

6

自由を生き抜く実践知

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

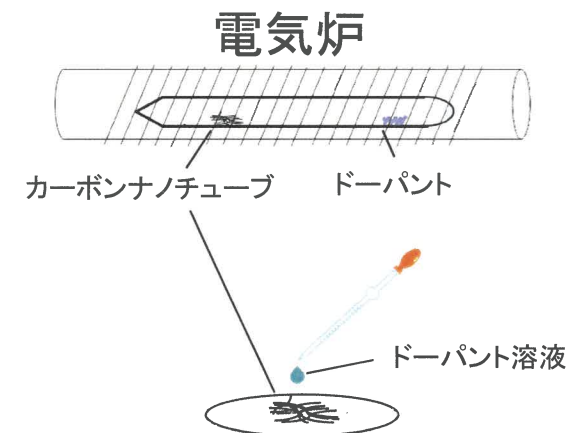
→精密ドーピング制御は困難

◎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

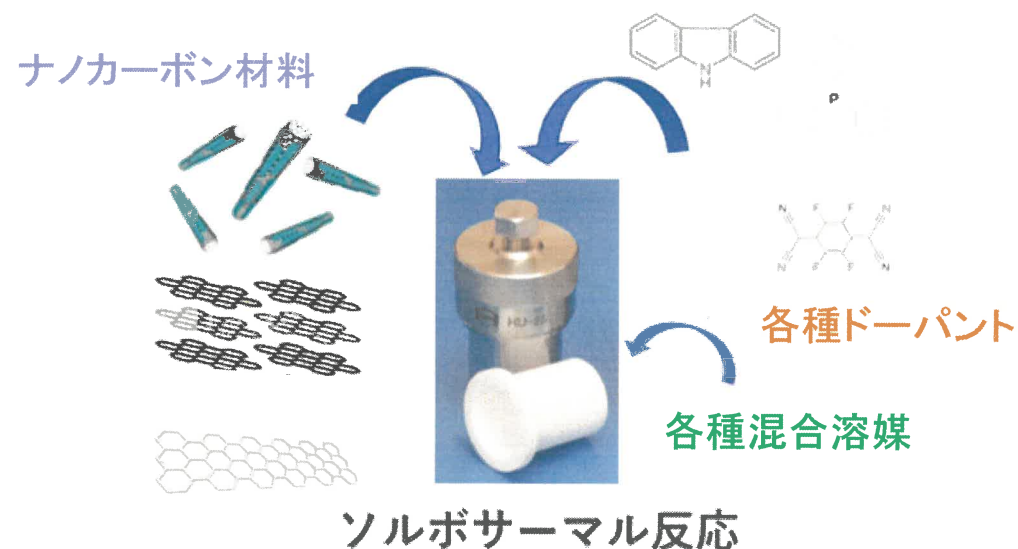
○メカノケミカル法
(湿式・乾式)ボールミリング等



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。

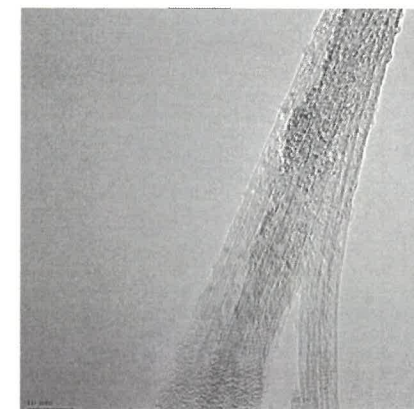
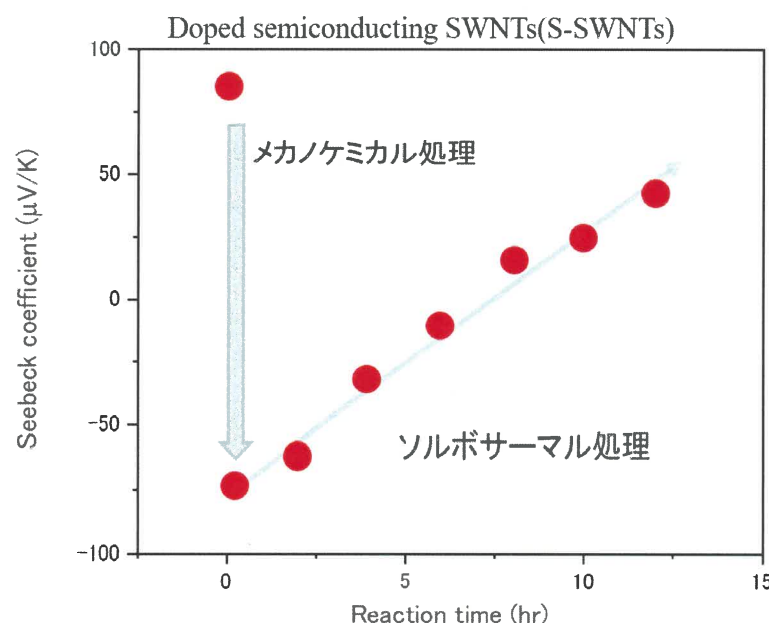
新技術の特徴-1

特開2019-077608

◎(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

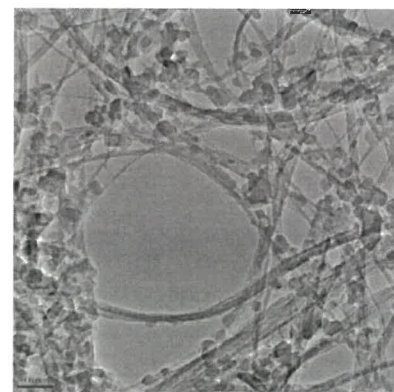
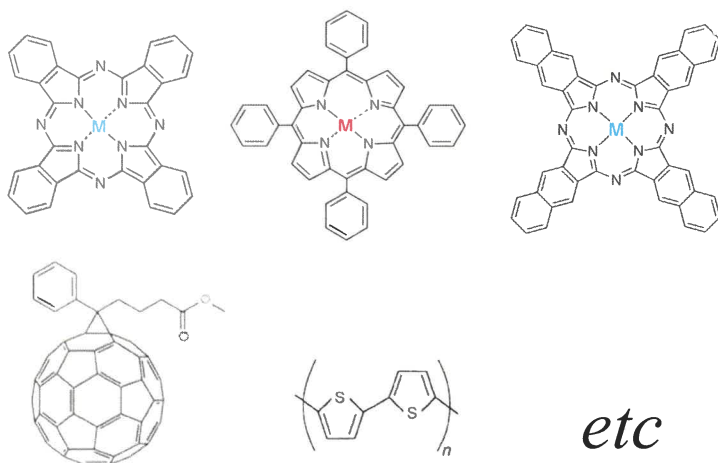


新技術の特徴-2

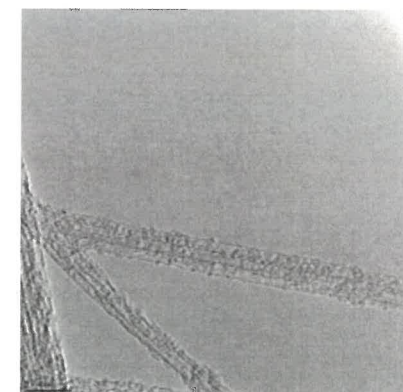
特開2019-130524

- ◎有機半導体ナノ結晶と精密ドーピング制御SWNTsとのpn接合複合体の形成技術
- ◎有機半導体の種類、良・貧溶媒の組み合わせ、pH調整等によりpn接合状態、ナノ結晶サイズおよび電子状態の精密制御が可能

様々な有機半導体材料と
構造制御されたpn接合形成が可能



AlPc誘導体-n-SWNTsのTEM像



C₆₀誘導体-p-SWNTsのTEM像

可視光応答型光触媒への応用

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、単一ドーパントを用いて
ナノカーボン材料の精密化学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、ドーパント内包化により安定性の向上
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。
- ◎簡単なウェットプロセスにより有機半導体ナノ結晶と電荷極性制御
SWNTsとのpn接合複合体の高効率形成、スケールアップが可能。

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
- ◎可視光応答型光触媒材料
- ◎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、溶媒選択、有機半導体の選択および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、光触媒材料メーカー等、機能性材料の新たな用途展開、実用化を検討されている企業との共同研究を期待しています。

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
-
- 発明の名称:有機系の微小構造体
 - 公開番号:特開2019-130524
 - 出願人:学校法人法政大学
 - 発明者:緒方 啓典、岡田 素行、長井 圭治

お問い合わせ先

**法政大学 研究開発センター
リエゾンオフィス**

T E L 042-387-6501

F A X 042-387-6335

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