

様式 C-7-1

平成29年度科学研究費助成事業（科学研究費補助金）実績報告書（研究実績報告書）

| | | | | |
|----------|----|---------------|------|-------|
| 所属研究機関名称 | | 奈良先端科学技術大学院大学 | 機関番号 | 14603 |
| 研究代表者 | 部局 | 物質創成科学研究科 | | |
| | 職 | 教授 | | |
| | 氏名 | 中村 雅一 | | |

1. 研究種目名 基盤研究(B)(一般) 2. 課題番号 16H04333

3. 研究課題名 CNT / タンパク質接合による熱・キャリア輸送独立制御と断熱性熱電変換素子の創出

4. 研究期間 平成28年度～平成31年度 5. 領域番号・区分 -

6. 研究実績の概要

本研究は、代表者らが基本コンセプトを実証した、「半導体粒子内包かご状タンパク質分子(Dps)を接合部に有する超低熱伝導率カーボンナノチューブ(CNT)複合熱電材料」および「p/nドーピングされたCNT複合材料紡績系による布状熱電変換素子作製法」を発展・統合させ、低温・低容量な熱源から非接触状態でも十分な内外温度差を得て発電する断熱性フレキシブル熱電変換素子を実現することを最終的な目的とする。

H29年度は、紡糸のための最終分散液中でのDps吸着量の制御法の確立とDps/CNT複合材料を紡糸するプロセス条件の確立を目指すとともに、Dpsの透過関数評価にも着手した。まず、昨年度最適化されたDps吸着CNTの精製法によって改めて様々なアプタマーのCNTへの吸着能を調べたところ、試した範囲で従来から用いていたNHBP-1が最も汎用的に高い吸着能を示すという結果が得られた。そこで、NHBP-1を付与したDps(C-Dps)を用いて、CNTの分散方法、分散液中のCNT濃度、分散剤やバインダーポリマーの種類と濃度などを最適化した結果、これまで1 cm前後の細切れにしか紡糸できなかったところ、50 cm以上の十分な強度を有するC-Dps/CNT複合材料紡績系が作製可能となった。一方、CNT原料の熱処理についても検討したが、ニートCNT膜や紡績系では熱処理による熱電性能の向上効果が認められたものの、Dps複合体では効果が薄いことが判明した。最適化された紡糸プロセスでは熱処理を行わずとも不純物が取り除かれるためであると推測される。さらに、p型特性を示すDps/CNT複合材料紡績系に対して、特定のポリマードーパントを含浸させることによるn型ドーピングが可能であり、CNT薄膜では不安定とされているドーパントでもDps/CNT複合材料紡績系では比較的安定であることが見出された。

7. キーワード

熱電変換 ハイブリッド材料 カーボンナノチューブ タンパク質 熱・キャリア輸送制御

8. 現在までの進捗状況

区分 (2) おおむね順調に進展している。

理由
平成28年度後半にプロセスの根本的再検討によって計画変更が生じたが、新しい精製法の開発によりCNTへのDps吸着密度がこれまでより格段に高くなり、各種条件の最適化も含めて紡績に用いる分散液中での分散性も格段に高まった結果、当初難航すると予想された吸着量制御が一足飛びに容易になった。そのため、実験計画上のロスを短期間で取り戻すことができた。

3版

9. 今後の研究の推進方策

今年度、研究レベルとしては十分な長さや強度を有するDps/CNT複合材料紡績糸の作製に成功したことから、紡績糸の熱電特性や力学特性の評価が容易になった。今後、紡績糸の状態での熱電特性を最適化するために、C-Dps吸着密度のさらなる最適化、C-Dpsコアの透過関数の評価と最適化、より高い性能を有するバインダーポリマーの選択、パワーファクターを最大化するドーピング条件などを調べる。分散液中あるいはそれを塗布乾燥させただけの薄膜中でのC-Dps吸着量と紡績糸後に残存する吸着量に差があることが疑われることから、示差走査熱量計、透過型電子顕微鏡、顕微ラマン分光、紡績糸を再分解させての紫外可視分光などを組み合わせて、迅速かつ十分な定量性を持つ吸着量評価法を確立し、その後の実験の定量性を確保する。それを用いて吸着量と熱電特性との関係を明らかにしてゆく。昨年度、Dpsを電極ナノギャップにブリッジさせた単一分子素子の作製に成功したが、これまでのところ低温でのクーロンブロック特性が得られていない。Dpsが低温で変性することの影響が疑われることから、それを防ぐ方法や測定可能な温度範囲を調べ、透過関数の直接評価とそれによるコア材料の最適化を目指す。また、p型、n型ともにドーピングを最適化し、パワーファクター最大値を得る条件を見出す。昨年度までに立ち上げた3法による糸状試料の熱伝導率測定装置によって、C-Dps/CNT複合材料紡績糸の熱伝導率やそのC-Dps吸着量依存性を系統的に調べるとともに、タンパク質分子接合が熱輸送に与える影響を分子動力学シミュレーションなどによって調べる。

10. 研究発表（平成29年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著論文 0件 / うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 Ito Mitsuhiro, Koizumi Takuya, Kojima Hiroataka, Saito Takeshi, Nakamura Masakazu | 4. 巻 5 |
| 2. 論文標題 From materials to device design of a thermoelectric fabric for wearable energy harvesters | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 J. Mater. Chem. A | 6. 最初と最後の頁 12068 ~ 12072 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C7TA00304H | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 上沼睦典, 浦岡行治, 中村雅一, 野々口斐之, 清水洋, 河合壮 | 4. 巻 88 |
| 2. 論文標題 NAISTナノテクプラットフォームにおけるホットトピックス~ナノ構造熱電変換材料の新潮流~ | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 金属 | 6. 最初と最後の頁 118 ~ 124 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 5件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 M. Nakamura, M. Ito, T. Koizumi, H. Kojima, T. Saito |
| 2. 発表標題 From Materials to Device Design of a Thermoelectric Fabric for Wearable Energy Harvesters |
| 3. 学会等名 2018 MRS Spring Meeting（国際学会） |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 関本祐紀、岩堀健治、鄭敏喆、小島広孝、辨天宏明、中村雅一 |
| 2. 発表標題 分子接合によるカーボンナノチューブ凝集体の熱伝導率制御の可能性 |
| 3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 濱邊景大、岡本尚文、関本祐紀、阿部竜、鄭敏喆、小島広孝、辨天宏明、山下一郎、中村雅一 |
| 2. 発表標題 バイオナノ接合により熱電特性制御されたカーボンナノチューブ紡績系の作製 |
| 3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 中村雅一 |
| 2. 発表標題 フレキシブルエネルギーハーベスターのための有機系熱電材料入門 |
| 3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会（招待講演） |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 中村雅一 |
| 2. 発表標題 フレキシブル熱電変換デバイスのための有機材料探索 ~有機物ならではの機能の探求から~ |
| 3. 学会等名 高分子学会有機エレクトロニクス研究会（招待講演） |
| 4. 発表年 2017年 |

3版

| |
|--|
| 1. 発表者名 M. Nakamura, M. Ito, T. Koizumi, H. Kojima, and I. Yamashita |
| 2. 発表標題 Structural and materials design of thermoelectric fabrics using carbon nanotubes for wearable energy harvesters |
| 3. 学会等名 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Y. Sekimoto, M. Ito, T. Koizumi, N. Okamoto, M.-C. Jung, H. Kojima, H. Benten, and M. Nakamura |
| 2. 発表標題 Thermal conductivity measurements of carbon-nanotube threads using the 3omega method |
| 3. 学会等名 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9) (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 H. Hamabe, N. Okamoto, Y. Sekimoto, M.-C. Jung, H. Kojima, H. Benten, I. Yamashita, M. Nakamura |
| 2. 発表標題 Fabrication of carbon nanotube/cage-shaped protein composite threads for thermoelectric applications |
| 3. 学会等名 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9) (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 M. Nakamura, M. Ito, T. Koizumi, H. Kojima, T. Sato, and I. Yamashita |
| 2. 発表標題 Integrated Materials to Structural Design of Thermoelectric Fabrics using Carbon Nanotubes for Wearable Energy Harvester |
| 3. 学会等名 9th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2017) (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

〔図書〕 計5件

| | |
|---|-----------------|
| 1. 著者名 中村雅一 | 4. 発行年 2017年 |
| 2. 出版社 シーエムシー出版 | 5. 総ページ数 9 |
| 3. 書名 フレキシブル熱電変換材料の開発と応用：第I編第2章フレキシブル熱電変換技術に関わる基礎原理と材料開発指針 | |
| 1. 著者名 中村雅一 | 4. 発行年 2017年 |
| 2. 出版社 シーエムシー出版 | 5. 総ページ数 6 |
| 3. 書名 フレキシブル熱電変換材料の開発と応用：第 編第1章フレキシブル熱電変換素子に向けた有機熱電材料の広範囲探索 | |
| 1. 著者名 中村雅一 | 4. 発行年 2017年 |
| 2. 出版社 シーエムシー出版 | 5. 総ページ数 5 |
| 3. 書名 フレキシブル熱電変換材料の開発と応用：第 編第8章タンパク質単分子接合を用いたカーボンナノチューブ熱電材料の高性能化 | |
| 1. 著者名 中村雅一, 伊藤光洋 | 4. 発行年 2017年 |
| 2. 出版社 シーエムシー出版 | 5. 総ページ数 9 |
| 3. 書名 フレキシブル熱電変換材料の開発と応用：第 編第4章カーボンナノチューブ紡績糸を用いた布状熱電変換素子 | |

3版

| | |
|--|-----------------|
| 1. 著者名 関本祐紀, 中村雅一 | 4. 発行年 2017年 |
| 2. 出版社 シーエムシー出版 | 5. 総ページ数 7 |
| 3. 書名 フレキシブル熱電変換材料の開発と応用: 第 編第7章3 法による糸状試料の熱伝導率評価 | |

1.1. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

計0件(うち出願0件/うち取得0件)

1.2. 科研費を使用して開催した国際研究集会

計0件

1.3. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 | | | |
|---------|---------------------|---|---|---|
| | | | | |
| フランス | Ecole Polytechnique | - | - | - |
| - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - |

1.4. 備考

有機固体素子科学研究室 研究の具体例
<http://mswebs.naist.jp/LABs/greendevic/research/example.html>