

Graduate School of Science and Technology Doctoral Thesis Abstract

Laboratory name (Supervisor)	Organic Electronics Laboratory (Prof. Masakazu Nakamura)		
Student ID	2121433	Submission date	2024 / 7/ 02
Name	Nguyen Ngoc Anh		
Title	Enhancement of thermoelectric properties in carbon nanotube yarns by dispersion methods and molecular junctions		

Flexible thermoelectric (TE) generators have been attracting significant attention from researchers as an energy-harvesting candidate for wearable and the Internet of Things (IoT) applications, in which mechanical flexibility and high thermoelectric conversion efficiency are highly demanded. The performance of thermoelectric materials is determined by the dimensionless figure of merit,

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T$$

where α is the Seebeck coefficient, σ is electrical conductivity, and κ is thermal conductivity. Excellent TE materials are, therefore, those with a high α , a high σ , and a low κ . Among the various materials, carbon nanotube (CNT) is one of the most promising candidates for flexible TE applications due to its extraordinarily high σ and excellent mechanical properties. TE generators with CNT yarn can be designed as textile structures with excellent tensile and 3D deformation ability. The textile structure is also advantageous for obtaining temperature differences with millimeter thickness while maintaining flexibility and stretchability.

CNT yarns are frequently fabricated by the wet-spinning method, which requires the dispersion of CNT in aqueous media. However, CNT's strong entanglement and poor solubility in water have made it challenging to maximize TE performance. In a previous study, a dispersion method for CNT using ionic liquid (IL), 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([BMIM]PF6), was developed and confirmed to enhance the TE properties. However, since IL is an expensive and toxic material, it is desirable to develop another dispersion method without using IL.

In the first half of the thesis, I focused on developing a new dispersion method using glycerol, which is environmentally friendly and cheaper than IL. The new dispersion method improved ZT by ca. three times mainly due to the increase in electrical conductivity caused by higher CNT alignment without a significant increase in thermal conductivity (Figure 1). The suppression of the increase of thermal conductivity

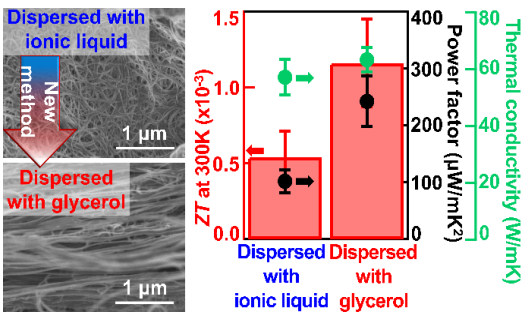


Figure 1: Surface morphology and TE properties of CNT yarns fabricated by the previous and newly developed dispersion methods.

was confirmed to be due to the insertion of the CNT-wrapping surfactant molecules at CNT's bundle/bundle junctions.

Since low thermal conductivity is a key factor in maximizing the TE performance for practical applications, a nanocomposite structure that remarkably suppressed thermal conductivity was designed, where core-shell protein molecules are inserted between the CNT bundles. Not only the phonon-blocking role of the soft protein shell but the core is also expected to mediate the charge transfer at the molecular junction to enhance electrical conductivity, as described in the energy level alignment between CNT and core materials in Figure 2.

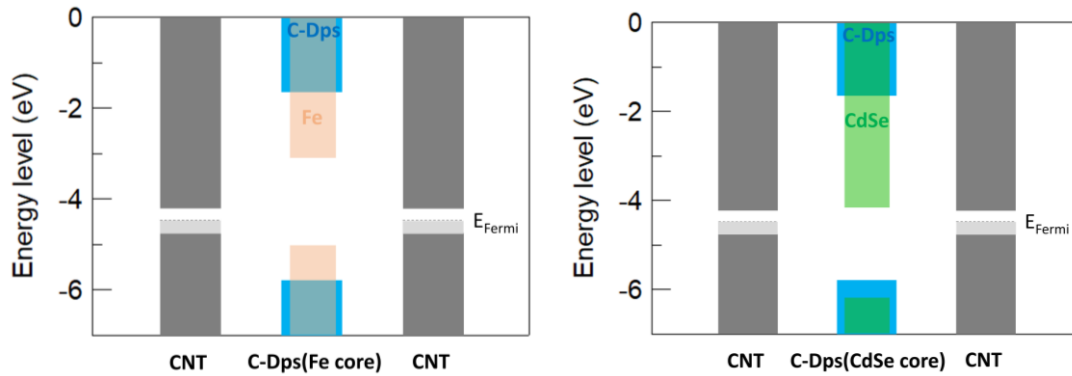


Figure 2: Expected energy level alignment at CNT/C-Dps/CNT junctions with different core materials: ferrihydrite (Fe) and cadmium selenide (CdSe).

In the latter part of the thesis, I delved into the tuning of the semiconducting core materials. It was found that the thermal conductivity of CNT/protein composite yarns decreased significantly for all composite yarns with different core materials. However, this decrease in thermal conductivity was accompanied by a decrease in electrical conductivity, highlighting the trade-off in the tuning process.

Taking advantage of core materials to suppress heat conduction, chemical doping was carried out to optimize the TE performance of the CNT/protein composite yarn. The optimized doping results are shown in Figure 3. Fe core was effective for p-type yarn by vapor-phase doping of strong acceptor 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ), while CdSe was effective for n-type yarn by solution-phase doping of 4-(1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1 *H*-benzimidazol-2-yl)-N,N-dimethylaniline (N-DMBI).

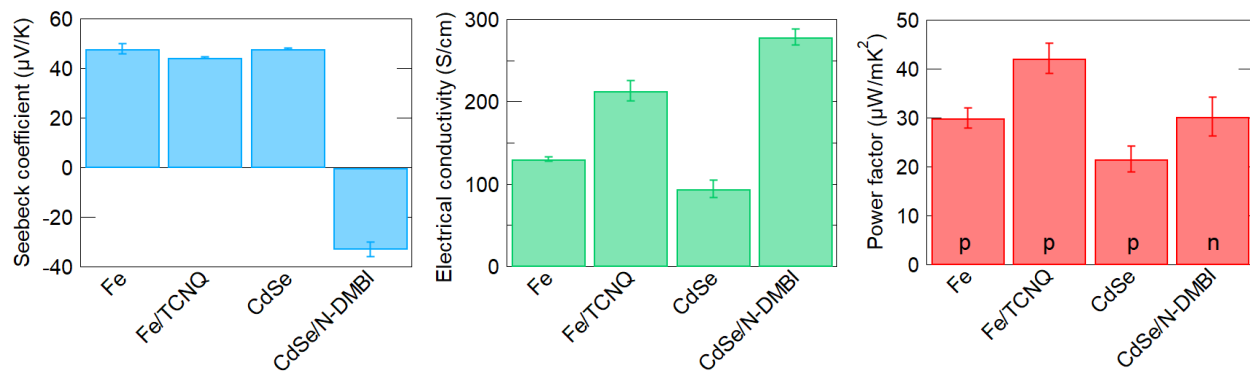


Figure 3: TE properties of composite yarns with different cores with and without chemical doping.

☒ やむを得ない事由【学術雑誌等への掲載】により本要旨を非公表とする。

論文審査結果の要旨

申請者氏名 NGUYEN NGOC ANH

フレキシブル熱電変換材料としてカーボンナノチューブ(CNT)が注目されており、十分な厚みとフレキシブル性を両立させるためにCNTを紡績糸としてデバイス化する研究が盛んに行われている。CNT紡績糸は湿式紡糸法で製造されることが多く、この方法ではまずCNTを水系溶媒に分散させる必要がある。しかし、CNTは絡み合いが強く、水への溶解性が低いため、分散性の悪さが熱電性能を向上させることを阻害していた。先行研究として、イオン液体である1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート([BMIM]PF₆)を用いたCNTの分散法が開発され、熱電特性の向上が確認されている。しかし、イオン液体は高価であり、毒性があるため、イオン液体を使用しない分散法の開発が望まれていた。

このような課題に対し、本論文の前半では、より安価で安全性も高いグリセロールを用い、その高い粘度を活かした新しい分散法を開発した。その結果、イオン液体による分散法と比較し、無次元性能指数($ZT = [\text{ゼーベック係数}]^2 / [\text{導電率}] / [\text{熱伝導率}]$)を約3倍向上させることに成功している。CNTの高配向化によって、熱伝導率を大幅に増加させることなく電気伝導率が向上したことが主な要因である。また、熱伝導率の上昇が抑制された原因を調べ、CNTバンドルに巻き付いた界面活性剤分子がバンドル/バンドル接合部に挿入されることによることを確認している。

一方、熱伝導率の低さは、実用的な熱電性能を最大化するための重要な要素である。熱伝導を効果的に抑制するために、CNTバンドル間に、半導体コア粒子を内包したコアシェル型タンパク質分子を接合させる方法が研究されてきた。柔らかいタンパク質シェルがフォノン伝達を抑制する役割を果たすだけでなく、コアの電子準位を適切に設計することで、コア粒子が接合部電荷移動を媒介し、電気伝導性を高めることも期待されている。

本論文の後半では、そのようなCNT/タンパク質複合体系の熱電特性を向上させるためのタンパク質分子接合における電子準位のチューニングを試みた。そのために、電子アクセプターである7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)による気相p型ドーピング、および、電子ドナーである4-(1,3-ジメチル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンズイミダゾール-2-イル)-N,N-ジメチルアニリン(N-DMBI)によるn型液相ドーピングを検討した。それぞれのドーピング条件を最適化した後に、様々な半導体コア材料を用いたCNT/タンパク質複合体系に対して化学ドーピングを行った結果、フェリハイドライトコアに対するTCNQ気相ドーピングがp型の優れた熱電特性を、CdSeコアに対するN-DMBI液相ドーピングがn型の優れた熱電特性を示すことを確認している。また、CNT/タンパク質複合体系の熱伝導率は、コア材料やドーピングによらず著しく抑制されることも確認している。

以上の研究結果は、いずれもCNT複合材料紡績糸の熱電性能向上に大きく資する要素技術である。よって、審査員一同、本論文が博士(工学)の学位論文としての価値を十分有していると認めた。

☒ やむを得ない事由【学術雑誌等への掲載】により本要旨を非公表とする。