

研究終了報告書

「クーロン効果潜熱輸送による放熱型熱電発電素子」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：堀家 匠平

1. 研究のねらい

膨大な未利用熱を電気変換し有効利用することは、持続可能社会の構築に不可欠な技術である。一方、デバイスやパワー半導体などの高密度発熱を効率的に除去することは、半導体のさらなる高集積化や高性能化、省エネに必須である。本研究では、このような「熱電発電」と「放熱」という相反する性質の熱マネジメントを両立する「放熱型熱電発電」の実証を最終目的に据え取り組んできた。「イオン液体を新規作動流体としたヒートパイプ」ならびに「ナノカーボン表面において電荷流が電圧変換される流体発電効果」をそれぞれ実証し、その効率化と高性能化を果たすとともに、これらを組み合わせることで当目的の達成を目指してきた。

イオン液体は構成イオンが溶媒を介することなく自己乖離した塩である。そのクーロン相互作用によって、通常分子性液体と比較し巨大な蒸発潜熱を示すことから、気化・凝縮を利用した潜熱輸送に効果的であるとの予想のもと、ヒートパイプの新規作動流体として当該液体に着目した。一方、ヒートパイプ内壁には、凝縮後の液体が還流するための毛細管構造（ウィック）を設けることが多い。イオン液体ヒートパイプにおいて、ウィック素材としてナノカーボン膜を用いた場合、イオン液体の還流に伴う流体発電も可能であるとの予想のもと、既知の熱電効果（ゼーベック効果）とは異なるメカニズムによる発電が可能になると着想した。すなわち、従来にない断熱性を要さず除熱機能をも備えた熱電発電の創成をねらいとし、当研究プロジェクトの構想に至った。

上記研究目的のもと、下記の項目を設定するとともに、実際に得られたデータや、領域総括ならびにアドバイザーのコメントをもとにそれぞれ計画を見直しつつ取り組んできた。

- (A) イオン液体の真空下気液相転移における熱物性の解明
- (B) 流体発電メカニズムの解明
- (C) イオン液体ヒートパイプの構築と流体発電との融合

2. 研究成果

(1) 概要

(A) イオン液体の真空下気液相転移における熱物性の解明

イオン液体は不揮発と認識されているが、真空下では蒸発することも報告されている。本項目では、真空度可変の熱重量測定により実測データとして得られる蒸発速度を Hertz-Knudsen-Langmuir 式や Clausius-Clapeyron 式に適用し、複数のイオン液体の蒸発潜熱を決定した。Hertz-Knudsen-Langmuir 式における蒸発係数を真空度ごとに定量化する方法を見出し、これを利用することで、イオン液体の気液相境界を含む相図の作成に成功した。

(B) 流体発電メカニズムの解明

流体発電のメカニズム（電圧の極性や絶対値の発現原理）解明に向け、通常 p 型を示すカーボンナノチューブ（CNT）膜を安定に n 型へ制御するドーピング技術を開発し、流体発電能に対

する材料極性の影響を評価可能とした。CNT 膜表面に電解液をフローしながら電圧測定するセットアップを自作し、評価を行った結果、電解液温度が CNT 膜温度と異なることで、流れの上手と下手の間に温度勾配が生成することが明らかとなった。電圧値が CNT のゼーベック係数から考えて不自然でないことや、極性の違いにより電圧符号が反転することから、ゼーベック効果が電圧発生に寄与することが明らかとなった。従来提案された CNT キャリアとイオンとの相互作用による発電モデルを否定するものではないが、流体発電評価においては、こうしたゼーベック効果の寄与を排除するため、ナノカーボン、電解液ともに精密な温度制御が必要であることがわかった。一方、本項目のドーピング技術は、空气中 100 °C で半年以上 n 型特性を保持可能な耐熱性に優れた CNT を与えることが判明し、将来的な分子エレクトロニクス研究への波及効果が見込まれる。

(C) イオン液体ヒートパイプの構築

石英ガラス管へのイオン液体の減圧封入を行い、ヒートパイプを試作した。実際にパイプの一端を加熱した結果、一定以上の入熱において、イオン液体の揮発(ミスト流)や凝縮後の還流を目視確認することができた。さらに、こうした現象が確認されるレベルの入熱において、石英ガラス管の非加熱端温度が顕著に増加(温度勾配の縮小)する挙動が見られたことから、ヒートパイプ様の動作を確認した。

(2) 詳細

研究テーマ A「イオン液体の真空下気液相転移における熱物性の解明」

・イオン液体の真空 TG データ取得

測定に用いたイオン液体の構造式を Fig. 1 に示す。イミダゾリウム骨格を有しアルキル鎖長の異なるカチオンやリチウムカチオンを複数のアニオン種と組み合わせたものを用いた。真空 TG の概念図を Fig. 2 に示す。断面積一定の試料容器にイオン液体を注入し、減圧下にて一定速度で昇温すると同時に

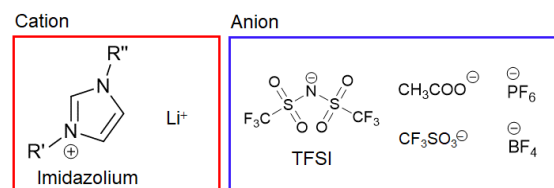


Fig. 1 イオン液体の構造式。
R', R'': アルキル鎖。

に試料の揮発を重量減少として熱天秤で計測するものである。本プロジェクトでは、真空度によるイオン液体の蒸発挙動の違いを調べる目的で、最高 10⁻⁴ Pa の排気能力と、0.1 から 300 Pa の範囲で任意の真空度に制御可能な機構を有する装置を新規導入した。

Fig. 3a に代表して 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Emim-TFSI)の TG 曲線を示す。真空度が高くなるに連れ重量減少の開始温度が低下し、より揮発しやすくなっていることがわかる。また当イオン液体の熱分解温度である約 439 °C(Tokuda *et al.*, *J. Phys. Chem. B* 109, 6103 (2005)) 以下で重量減少していることから、分解ではなく蒸発による重量減少であり、イオン液体の揮発を観測できたとと言える。

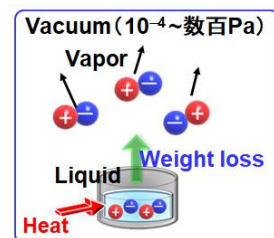


Fig. 2 真空 TG 測定の概念図。

・蒸発係数の定量

こうした測定データをもとに蒸発熱物性を算出するため、Hertz–Knudsen–Langmuir 式および Clausius–Clapeyron 式を用いた。前者の式に含まれる蒸発速度は、単位面積当たりの重量減少速度として TG の実測値から得られる量である。また当式には「蒸発係数」というパラメータが含まれる。これは気体分子による液体の蒸発阻害の度合いを表現するパラメータである。蒸発係数を定量しなければ、飽和蒸気圧の絶対値を決定することはできないが、当数値が物質によって異なるかは自明ではなかった。本プロジェクトでは、上記 2 式を変形することで、TG の実験的パラメータから蒸発係数を導出できることを見出し、実際にその定量方法を検討した。また蒸発係数の分子依存性を調べるために、イオン液体以外の計 5 種の分子について、真空度を変えて TG 測定を行った。これら分子は、分子量や分子構造、極性、水素結合の有無などが異なるものであり、蒸発係数の分子依存性の有無を判断するのに好適と判断し使用した。結果、真空度が高くなるにつれ蒸発係数が 1 に近づくこと、分子による蒸発係数の依存性がほぼ見られないことがわかった。そこで定量した蒸発係数を用い、以下のようにイオン液体の蒸発熱物性を決定することとした。

・イオン液体の相図作成

上記定量した蒸発係数を用いることで、異なる真空度で取得したイオン液体の TG データより得られる Clausius–Clapeyron プロットがほぼ同一直線上に乗り (Fig. 3b)、イオン液体の蒸気圧曲線を描けることがわかった。実際に作成した相図について、代表して Emim-TFSI の結果を Fig. 3c に示す。この図から、ある温度における蒸気圧、あるいはある圧力下における沸点を一目で読むことができる。つまり、減圧下ではイオン液体は沸点を持ちうる。その他、Clausius–Clapeyron プロットの傾きから算出される蒸発エンタルピーはイオン液体によって異なるが、おおむね 100 kJ mol^{-1} 前後と高い値が得られており、ヒートパイプによる効果的な熱輸送にポジティブに働くものと予想される。また得られた相図は、イオン液体を効果的に揮発させる

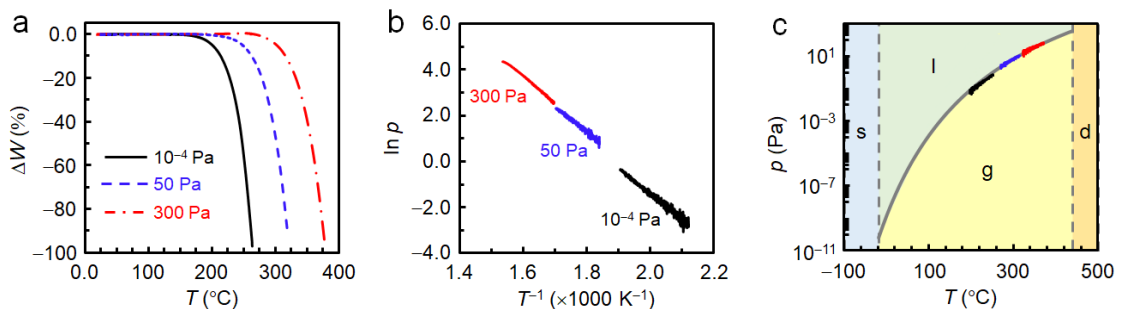


Fig. 3 Emim-TFSI の蒸発熱物性. (a) 真空下 TG データ. 圧力は測定時のチャンバー内圧力を示している. (b) Clausius–Clapeyron プロット. それぞれ a の圧力で測定した TG 曲線より求めた. (c) 相図. s: 固相, l: 液相, g: 気相, d: 熱分解温度以上の領域. 黒、青、赤線は実測データによるプロット、灰色線は外挿プロットを示す。

ためのパイプ内圧力や、適用温度に合わせた材料選択上、扱いやすいデータであると捉えている (業績 5-(3)-4)。

その他、蒸発開始温度の違いを判別できる TG 測定の利点を活かし、最も単純な有機化合物であるノルマルアルカンの蒸発熱物性についても検討を行った (業績 5-(1)-3、5-(3)-1、

5-(3)-9)。

研究テーマ B「流体発電メカニズムの解明」

・CNT の n 型ドーピング技術

CNT は空気中の酸素分子等の影響で通常は p 型の特性を示す。CNT を意図的に n 型に制御することで(多数キャリアの種類をホールから電子に切り替えることで)、流体発電における電圧発生挙動が変化し、そのメカニズム解明に近づけるものと予想した。

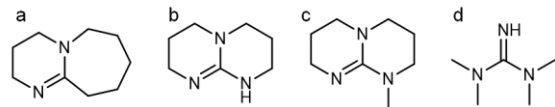


Fig. 4 有機超塩基の構造式. (a) DBU、(b) TBD、(c) Me-TBD、(d) TMG.

しかし一般に n 型 CNT は安定性に乏しく経時的に p 型へと戻ることが知られているため、まず安定な n 型ドーピング技術を開発することとした。

具体的には、有機超塩基として知られる一連の含窒素化合物 (Fig. 4) を CNT 膜に適用することで CNT を n 型に制御可能であること、特に二環式グアニジン (Figs. 4bc) を適用した場合において顕著に高い n 型保持特性が得られることを明らかとし、これらをドーピング剤として用いることとした。なおその安定性は、空気中 100 °C の条件下において、半年以上にわたり n 型特性が持続するという極めて優れたものであった (業績 5-(1)-2、5-(3)-2、5-(3)-5、5-(3)-6、5-(3)-7、5-(3)-8、5-(3)-10、5-(3)-11、5-(3)-12、5-(3)-13、5-(3)-14、5-(3)-15)。

・CNT 膜を用いた流体発電のメカニズム検証

CNT の自立膜をガラス基板上に貼り付け基板ごと傾けることで傾斜をつけた。膜の上部より、イオン交換水または KCl 水溶液を滴下し、CNT 膜上をフローさせると同時に電圧計測を行った。水温や CNT の極性 (p 型または n 型) をパラメータとして電圧発生挙動の変化を調べた結果、以下のことがわかった。

1. KCl 水溶液に限らず、イオン交換水のみフローでもスパイク状の電圧が発生する
2. 電圧の符号は p 型と n 型とで反転する
3. 同じ極性の CNT であっても、水温によって電圧極性が反転したり、絶対値が大きくなったりと、温度による依存性が大きい
4. そこで熱電対を用いて電圧と温度の同時計測を行った結果、液体着弾直後に CNT の上手と下手の間に、電圧信号と同じ時間スケールでスパイク状の温度差が見られた
5. 温度差に対して電圧をプロットしたところ、直線が得られた。この傾きから算出した比例定数は $+43 \mu\text{V K}^{-1}$ であり、CNT のゼーベック係数と考えると不自然でない値であった

以上のことから、流れによって生じるとされていた電圧発生メカニズムのひとつとして、CNT 膜と液体の温度の違いに基づき、CNT のゼーベック効果が誘発されている可能性が浮上した。従来提案されてきた、CNT キャリアとイオンとの相互作用によるメカニズムを否定するものではないが、当現象を詳細に解明するにあたっては、ナノカーボンならびに液体の温度制御を厳密に行う必要があることがわかった。

その他、CNT の熱起電力が直径に応じていかに変化するかといった基礎的な検討も併せて行った (業績 5-(1)-1)。

研究テーマ C「イオン液体ヒートパイプの構築」

イオン液体をヒートパイプの作動流体として利用するには、パイプ内を減圧封止する必要がある。このことは、テーマ A の相図で示したように、大気圧下では沸点を迎えることなくイオン液体が熱分解してしまうことから明らかである。当初より耐熱ステンレスパイプ内にイオン液体を導入し、内部を真空排気しながらバルブで封止することを試みてきたが、パイプ継手部分でのリークの影響が想定以上に大きく、ヒートパイプとしての動作を確認することができなかった。

そこで、石英ガラス管内にイオン液体 (Emim-TFSI) を導入、減圧するとともに、ガラス細工によって封じ切ることにした。こうして作製したパイプを垂直に置き、パイプ表面に所定の間隔で熱電対を取り付け、下端を加熱 (ボトムヒートモード) しながら温度計測した。結果、以下のことが明らかとなり、ヒートパイプ様の機能を実証することができた。なお、Emim-TFSI を用いたのは、テーマ A で計測した蒸発潜熱が使用イオン液体の中で比較的高く、また沸点が比較的低いため、作動流体としての機能実証に適していると判断したためである。

1. 入熱パワーが小さい段階ではイオン液体の揮発は観察されず、パイプの上下間に温度勾配が生じるのみであった。石英ガラスの熱伝導率に則した熱輸送が支配的と考えられる。
2. 一定の入熱パワー以上になると、イオン液体に気泡が生じるとともにその数が増加した。さらにイオン液体蒸気 (ミスト流) やパイプ内壁を伝って還流する様子が観察された。
3. 2 の現象が観察された段階でパイプ上端の温度が急激に上昇し、下端側との温度差が縮小した。ヒートパイプ最大の特徴のひとつとして「均熱性」が挙げられ、これに相当する挙動と考えられる。

当初のねらいであったヒートパイプと流体発電の融合には至らなかったものの、以上の研究テーマに取り組みことで、①イオン液体の気液相転移に関する熱物性の解明と②それを実現するための蒸発係数の定量法提案、③ナノカーボン流体発電のメカニズム提案、④ヒートパイプ作動流体としてのイオン液体の機能提案と、おおむね研究目的に即した成果を得た。また、⑤ナノカーボン用の安定な n 型ドーピング技術に関する知見も得た。

3. 今後の展開

・イオン液体の気液相転移現象の解明において見出した蒸発係数の定量法ならびに飽和蒸気圧曲線の取得方法は、イオン液体以外の難揮発性液体 (例えば、真空オイルの研究開発分野) にも展開可能であると期待している。特にこうした材料メーカーの研究開発において、蒸発熱物性未知の新規試料をスクリーニングするなどの目的において比較的すみやかに導入できるものと期待している。一方、イオン液体の相図に関するデータはヒートパイプに限らず、真空中での液体利用において温度と真空度に関する目安を与えるものである。ゆえに真空関連分野でのデータベースとしての利用ができるものと期待している。

・ナノカーบอนは一般に空気中の酸素分子等の影響で p 型の特性を示す。これを長期間安定な n 型へと制御する技術が分子エレクトロニクス分野で切望されている。特に耐熱性は重要な課題であり、例えば熱電素子は常時熱源に設置して使用されるほか、光センサや太陽電池は受光によって発熱し、論理回路は電流印加によって発熱する。本プロジェクトでは、空气中 100 °C で半年以上にわたり n 型特性を保持可能な CNT のドーピング技術を開発した。当該技術は上記エレクトロニクス分野において、耐熱性メカニズムの解明やデバイス構

築の技術開発を経て、数年から数十年のスパンで社会実装に展開されることを期待している。一方、流体発電の成果として、ナノカーボンの温度と、その表面を流れる液体温度の差によって、ナノカーボンのゼーベック効果が誘発される可能性を示した。温水や冷水の流れを検知するフローセンサなどへのアプリケーションが考えられる。

・イオン液体種に応じた沸点や分解温度、パイプ内圧にも依存するが、イオン液体ヒートパイプはおおむね 200–400 °C 程度での利用が期待される。従来の水系ヒートパイプが 100 °C 前後までの低温用、アルカリ金属系ヒートパイプが 400 °C 以上の高温用とするならば、イオン液体ヒートパイプはこれらの適用が難しい中温領域用と捉えられる。CPU の発熱密度増大や電気自動車などにおけるパワー半導体需要の増加に対応するような放熱素子としての利用に期待している。これにあたっては、水系ヒートパイプとの併用や、パイプスケールが熱輸送量に与える影響の評価、任意の形状で利用可能とするためのパイプ材質の選定のほか、分解温度(耐熱性)が高く、連続運転による劣化をしづらい新規イオン液体の合成と蒸発熱物性評価が必要である。また、実装によってデバイスや自動車の意匠性、機能性、採算性が損なわれないような設計といった、熱工学から金属加工、有機化学、物理化学、機械工学などの異分野連携による研究展開や市場調査が必要であると考えている。ゆえに実用化にあたっては、数年から数十年スパンでの展開になると考えている。

4. 自己評価

イオン液体の気液相転移挙動については、蒸発係数の定量法も含め、広い真空度、温度域における評価手法として確立できたと考えている。またイオン液体の相転移について、従来広く調べられてきた融解・凝固ではなく、計測が困難であった「気液」側の相転移についても定量的な熱物性値として得られたことは大きな前進と捉えている。イオン液体の蒸気圧曲線の取得と相図の作成は特にオリジナリティが高く、広くイオン液体を対象とする研究者のデータベースとして活用される。

流体発電のコンセプトについては、電圧発生メカニズムとして既知のゼーベック効果が浮上する結果となったが、その過程で得られた CNT の安定なドーピング技術は、本取り組みがなければ見出すことができなかつたものである。分子デバイスの実用上、ドーピング状態の安定性、特に「耐熱性」をいかに確保するが火急の課題となる中、解決策を与えうる技術を示せたことは、「熱制御」領域において有意義な成果と捉えている。

イオン液体ヒートパイプについては、当初よりステンレスパイプ内での減圧封止を中心に取り組んできたが、継手部での真空リークの問題を解決できず、遅れを取る結果となった。しかし、最終的にはガラス細工を利用し石英ガラス管へ減圧封入する技術を取り入れることで、ヒートパイプ作動流体としてのイオン液体の機能を実証すること自体は成功した。将来的な社会実装への期待や波及効果として、デバイスの高度放熱技術やこれに基づくデバイス機能のさらなる向上を例に挙げたが、これにあたっては今後、「パイプ内部の真空度保持」と「任意のサイズ、形状への加工性」を両立する技術のほか、「耐熱性に優れたイオン液体の新規合成」といった技術を取り入れつつ展開していく必要がある。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:4件

1. Shohei Horike, Yuki Kuwahara, Qingshuo Wei, Kazuhiro Kirihara, Masakazu Mukaida, and Takeshi Saito, Large thermoelectric power factor in wafer-scale free-standing single-walled carbon nanotube films, Applied Physics Letters 2021, 118, 173902, Selected as Featured Article

CNT の熱電特性が直径によっていかに変化するの基礎的な評価を行った。この目的のため、平均直径の異なる CNT を 3 種類 (1.3, 1.5, 1.7 nm) 合成した。また超音波照射に伴う CNT への欠陥導入や凝集構造の乱れの影響を排除するため、合成直後の CNT を無分散でウェハースケールの膜に加工する技術を用いた。こうした工夫を取ることで、CNT のゼーベック係数、導電率、熱伝導率が直径に応じてほぼ系統的な変化を見せることを示した。また熱電パワーファクタは最大 $350 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ と、有機熱電材料としては高い値を得た。

2. Shohei Horike, Qingshuo Wei, Kouki Akaike, Kazuhiro Kirihara, Masakazu Mukaida, Yasuko Koshiba, and Kenji Ishida, Bicyclic-ring base doping induces n-type conduction in carbon nanotubes with outstanding thermal stability in air, Nature Communications 2022, 13, 3517

4 種の有機超塩基をそれぞれ適用することで、CNT が n 型特性を発現することを見出すとともに、耐熱性試験を行うことで、特に二環式グアニジン化合物をドーピングした CNT が空气中 100 °C で半年以上の顕著な耐熱性を示すことを明らかとした。分子構造のわずかな違いによって n 型の保持特性が大きくなることも併せて見出し、ドーピング剤分子の一次構造から設計する必要があることを提案した。また p 型と n 型の CNT 膜を交互にスタックすることで、熱起電力を効果的に加算するとともに、温度差 40 °C から最大 4.7 μW の電力を観測し、環境発電への適用可能性を示した。

3. Daiki Takahashi, Shohei Horike, Yasuko Koshiba, and Kenji Ishida, Normal alkane evaporation under vacuum: chain-length dependency and distillation from binary systems, Japanese Journal of Applied Physics 2022, 61(8), 086507

最も単純な有機化合物のひとつであるノルマルアルカンをモデル材料として、その真空下蒸発挙動を真空 TG 測定によって明らかとした。鎖長の異なる 12 種のアルカンは、鎖長が長くなるほど蒸発開始温度が高くなる傾向を示した。さらにアルカン混合物の TG 測定を行った結果、成分の鎖長差が一定以上になると、各蒸発開始温度の違いを反映してそれぞれ独立して蒸発することを明らかとし、石油分留における真空プロセスの有効性を示した。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 1 件 (特許公開前のものも含む)

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【学会発表】

1. 高橋大樹, 堀家匠平, 小柴康子, 石田謙司, 「真空下熱重量測定を利用した直鎖状アルカンの蒸気圧測定とアルカン等量混合物の単離蒸発挙動解析」, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会 (ポスター発表), 上智大学四谷キャンパス, 2023 年 3 月 15 日.

2. 堀家匠平, 衛慶碩, 赤池幸紀, 桐原和大, 向田雅一, 小柴康子, 石田謙司, 「有機超塩基によるカーボンナノチューブの安定な n 型ドーピング」, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会 (口頭発表), 上智大学四谷キャンパス, 2023 年 3 月 15 日 (招待講演).

3. 西村友我, 堀家匠平, 小柴康子, 斎藤毅, 石田謙司, 「分極パターニング CNT/P(VDF-TrFE)を利用した焦電・熱電応答の単一素子同時検出」, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会 (ポスター発表), 上智大学四谷キャンパス, 2023 年 3 月 17 日.

4. 堀家匠平, 高橋大樹, 原田幾代, 小柴康子, 石田謙司, 「イオン液体の気液相転移相図の作成とヒートパイプ作動流体への応用可能性」, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会 (ポスター発表), 上智大学四谷キャンパス, 2023 年 3 月 17 日.

5. Shohei Horike, Qingshuo Wei, Kouki Akaike, Kazuhiro Kirihara, Masakazu Mukaida, Yasuko Koshiba, Kenji Ishida, “n-Type Carbon Nanotubes with Extremely High Thermal Stability in Air Produced by Doping with Organic Superbases”, 日本化学会第 103 春季年会 (口頭発表), March 23, 2023.

6. Mayuko Nishinaka, Shohei Horike, Qingshuo Wei, Kouki Akaike, Kazuhiro Kirihara, Masakazu Mukaida, Yasuko Koshiba, Kenji Ishida, “Thermally stable n-type carbon nanotubes doped with organic superbases for flexible thermoelectric generators”, 13th International Conference on Nano-Molecular Electronics, Tokyo Institute of Technology, December 12, 2022.

7. Shohei Horike, Qingshuo Wei, Kouki Akaike, Kazuhiro Kirihara, Masakazu Mukaida, Yasuko Koshiba, Kenji Ishida, “Organic Superbases as n-Type Inducer of Carbon Nanotubes for Flexible Thermoelectric Generator”, International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics (ICOT2022), Kitakyushu International Conference Center, October 24, 2022.

8. 堀家匠平, 衛慶碩, 赤池幸紀, 桐原和大, 向田雅一, 小柴康子, 石田謙司, 「有機超塩基ドーピングによる大気中高温下で長期安定な n 型カーボンナノチューブの創出」, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 (口頭発表), 東北大学川内北キャンパス, 2022 年 9 月 20 日.

9. 高橋大樹, 堀家匠平, 小柴康子, 石田謙司, 「真空下熱重量測定による鎖状アルカン蒸発挙動の鎖長依存性評価」, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会 (ポスター発表), 青山学院大学相模原キャンパス, 2022 年 3 月 26 日.

【受賞】

10. 堀家匠平, 第 53 回 (2022 年秋季) 応用物理学会講演奨励賞, 「有機超塩基ドーピングによる大気中高温下で長期安定な n 型カーボンナノチューブの創出」, 2022 年 9 月 20 日発表講演.

【ニュースリリース】

11. 堀家匠平ほか「空气中高温下でも安定動作する熱電発電素子用カーボンナノチューブの n 型ドーピング物質を発見 ～有機超塩基の構造と機能～」, Research at Kobe, 2022 年 7 月 6 日, https://www.kobe-u.ac.jp/research_at_kobe/NEWS/news/2022_07_06_01.html.

12. 堀家匠平ほか「フレキシブル熱電素子の空气中高温下における安定動作を目指したカーボンナノチューブ用新規 n 型ドーピング剤の探索」, 日本化学会第 103 春季年会記者会見, 2023 年 3 月 10 日.

13. 堀家匠平ほか「フレキシブル熱電素子の空气中高温下における安定動作を目指したカーボンナノチューブ用新規 n 型ドーピング剤の探索」, 化学工業日報, 2023 年 3 月 13 日.

【著作物 (書籍)】

14. 堀家匠平, 衛慶碩, 赤池幸紀, 桐原和大, 向田雅一, 小柴康子, 石田謙司, 「熱電発電素子を志向した空气中高温下で安定なn型カーボンナノチューブ」, 日本工業出版『クリーンエネルギー』, 2022年10月14日(招待あり).

15. 堀家匠平, 「カーボンナノチューブ熱電材料用の安定なn型ドーピング剤を発見」, 日本熱電学会誌, 2023年4月1日(招待あり).