

熱電変換を志向したカーボンナノチューブの n 型分子ドーピング

Thermally-stable n-Type Thermoelectricity in Carbon Nanotubes

○野々口 斐之¹、中野 元博¹、河合 壮¹ (1. 奈良先端大物質)

○Yoshiyuki Nonoguchi¹, Tsuyoshi Kawai¹ (1.Nara Inst. Sci. Tech.)

E-mail: nonoguchi@ms.naist.jp

有機熱電材料の多くは安定な p 型伝導を示すが、n 型ドーピングされた有機半導体やナノカーボンは大気中の酸素や水分の影響を受け、すみやかに酸化、脱ドーピング、あるいは劣化する。分子間電荷移動によるドーピングの効率を最適化することにより n 型単層カーボンナノチューブ (SWNT) を安定化できると、本質的な長期安定性や耐熱性の付与には至らない。今回我々は塩を SWNT に作用させることで、大気中で安定な n 型材料が作製できることを報告する。

テトラヒドロホウ素化ナトリウムや硫化水素ナトリウムなど、典型的な還元性の塩を用いることによりナノカーボンの n 型化を進行させることができるが、その多くは大気下で安定でないことを予備実験から明らかにしている。一方、適切な条件下において多くのアニオンは 1 電子還元剤として作用できる。たとえば水酸化物イオンの場合、次式に従う²⁾。



反応式 (1) は左辺の安定性によりその反応速度が大きく支配される。SWNT フィルムを 0.01M 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液に 10 分間含浸し、乾燥した後にゼーベック係数を比較した、SWNT フィルムが正のゼーベック係数を示すのに対し、TMAH により処理したフィルムは溶媒種に依存した値を示し、とくに非プロ

トン性溶媒を用いたとき n 型 SWNT フィルムが得られた。溶媒のアクセプター性と n 型ドーピングの効率に良い相関がみられることから、反応式 (1) の寄与が強く示唆された (Figure 1)。

クラウンエーテルと NaOH や NaCl などの塩を用いた包接錯体も効果的な n 型化反応を進行させた。従来のようなポリエチレンイミンを作用させた電荷分離ドーピングに比べ、本手法は長期的な大気下安定性や熱的な安定性を有する n 型カーボンナノチューブを与えた。

1) Y. Nonoguchi, *et al.*, *Sci. Rep.*, **3**, 3344 (2013)

2) D. T. Sawyer, J. R. Roberts Jr., *Acc. Chem. Res.*, **21**, 469 (1988)

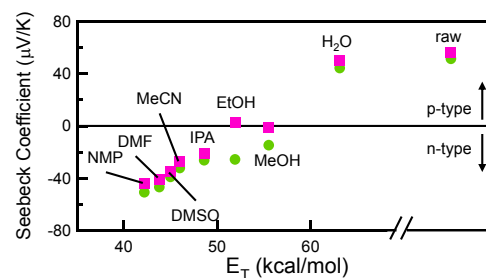


Figure 1. 0.01M TMAH 溶液に含浸した SWNT フィルムのゼーベック係数の溶媒依存性。●および■はそれぞれスーパージア CNT と KH Chemicals 社製 SWNT の結果を示す。