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

Stable n-type doping of carbon nanotubes using organic superbases

神戸大院工 [1], 神戸大先端膜工学研究センター[2], 産総研ナノ材 [3], JST さきがけ [4]
○堀家匠平 [1,2,3,4], 衛慶碩 [3], 赤池幸紀 [3], 桐原和大 [3], 向田雅一 [3], 小柴康子 [1,2], 石田謙司 [1,2]
Kobe Univ. [1], Research Center for Membrane and Film Technology [2], ◦AIST[3], JST PRESTO[4]
○Shohei Horike[1,2,3,4], Qingshuo Wei[3], Kouki Akaike[3], Kazuhiro Kirihara[3], Masakazu Mukaida[3], Yasuko Koshiba[1,2], Kenji Ishida[1,2]
E-mail: horike@crystal.kobe-u.ac.jp

1. 研究背景

カーボンナノチューブ（CNT）は高い電荷輸送特性やゼーベック係数を示すことから、次世代トランジスタや熱電素子などの有力材料として期待されている。こうしたデバイスにはp型とn型両方の極性材料が用いられるため、ドーピングによるキャリア制御が必要である。

酸化作用または還元作用を示す分子が吸着すると、CNTにp型またはn型のドープ状態が発現する。CNTは一般にO_2分子等の影響を受け、空気中でp型極性を示す[1]。その一方、安定なn型CNTを作製することは困難である。特に耐熱性は重要な課題であり、例えばロジック回路は動作中に高密度発熱を生じ、熱電素子はその原理故に長時間熱源に晒され、太陽電池は受光することで発熱する。いかに高温下（デバイス駆動条件下）でn型特性を保持するかも材料選択の重要な指標となる。

本研究では、新奇なn型誘起剤として有機超塩基を用いた化学ドーピングを試みた。その中で、二環式グアニジンを用いて得たCNTが顕著に高い耐熱性を示したので報告する。

2. 実験方法

CNT分散液を吸引ろ過することで自立膜（厚さ約10 μm）を作製した。Fig. 1aに示す4種の有機超塩基溶液に5分間浸漬することでドーピングを行った。CNTの多数キャリアを決定するため、空気中298 Kでゼーベック係数を測定した。ドーピング後の膜を恒温槽にて空気中100 °Cで保存し、ゼーベック係数の経時変化を調べ、耐熱性を評価した。

3. 結果と考察

ドーピング前、CNTのゼーベック係数は正の値（+60 μV K^{-1}）を示しp型であった。4種の有機超塩基を適用すると、すべての場合においてゼーベック係数は負の値に転じ、n型化が確認された。有機超塩基における窒素の孤立電子対がCNTに移動するn–π^*相互作用[2]の効果と考えられる。

n型ドープ状態の耐熱性評価結果をFig. 1bに示す。DBUやTMGを用いて得たn型CNTは比較的速やかにp型へと転じた（脱ドープ）が、TBDとMe-TBDを用いた膜では、5,000 h（半年）以上n型極性を保持する顕著な耐熱性が確認された[3]。DBU（二環式アミジン）やTMG（非環式グアニジン）と比べ、(Me-)TBDは六員環の二環式構造であることから分子自体の平面性が高く、CNT表面への吸着安定性がもたらされた結果と考えている。

講演では、ドーピングによる導電率の変化も併せて紹介する。また耐熱性を活かしたアプリケーションとして熱電変換に注目し、性能指数（パワーファクタ、無次元性能指数）を評価した事例や、p/n接合熱電モジュールを構築・評価した結果についても併せて紹介する。

謝辞 本研究の一部は、JSTさきがけ（熱制御領域）の支援を受けて実施されました。

参考文献

1) Kang *et al.*, *Nanotechnology* **16**, 1048 (2005).
2) Freeman et al., *Plos One* **7**, e47822 (2012).
3) Horike et al., *Nat. Commun.* **13**, 3517 (2022).

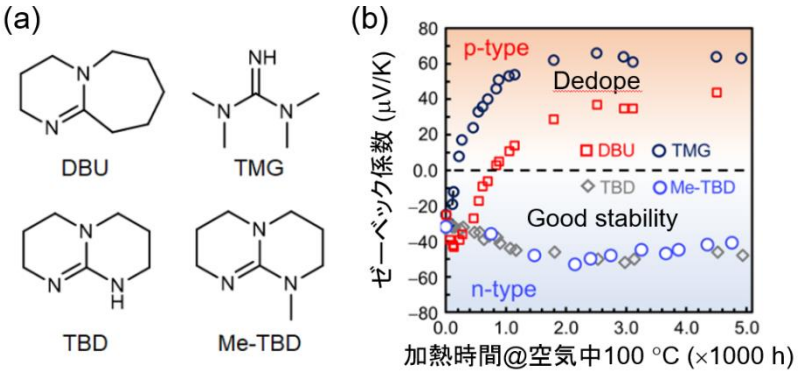

Fig. 1 (a) Structures of organic superbases. (b) Stability of doped CNTs during incubation at 100 °C in air.