ホウ素-ブレンステッド酸ドーパントによる 単層カーボンナノチューブのP型化と高効率熱電発電デバイスの開発

P-type doping of single-walled carbon nanotubes using boron-based Brønsted acid and development of highly efficient thermoelectric devices

九大院工[1], 九大 WPI-I2CNER[2], 九大 CMS[3] ○田中 直樹[1], 浜砂 碧[1], 藤ヶ谷 剛彦[1,2,3]

Kyushu univ.[1], WPI-I2CNER2, CMS[3], ○Naoki Tanaka[1], Aoi Hamasuna[2], Tsuyohiko Fujigaya[1,2,3]

E-mail: tanaka.naoki.468@m.kyushu-u.ac.jp

【研究背景】単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、電気伝導性や機械的特性に優れていることから、近年では有用な電子デバイス材料として注目を集めている。キャリアドーピングは SWCNT の性能を高める方法であり、特に P 型ドーピングはこれまで硝酸や硫酸を初めとする超酸や金属酸化物、最近では有機小分子といったドーパント開発が勢力的に行われてきた[1,2]。SWCNT の P 型ドーピング機構は、SWCNT から電子を奪うルイス酸ドーピングと SWCNT にプロトンを与えるブレンステッド酸ドーピングに大別される。ルイス酸ドーピングは、F_4TCNQ に代表される電子求引性化合物により進行し、SWCNT のドープ制御や大気安定性の高い P 型 SWCNT を与える。一方でブレンステッド酸ドーピングは、超酸などの無機酸が古くから知られているものの、ドープ制御や大気安定性の獲得は困難であった[3]。

このような背景のもと本研究では、新たに有機ホウ素化合物である Trispentafluorophenylborane (BCF) と水の錯体 (BCF-H_2O) を合成し、ホウ素有機酸による SWCNT のブレンステッド酸ドーピングを検討した。ドープ後の SWCNT の電気伝導性と大気安定性の評価に加え、ドープ SWCNT 膜を用いて、その熱電特性および作製した熱電発電デバイスの性能を評価した。

【実験】BCF-H_2O は脱水 THF 中、BCF と H_2O を 1:1 で混合することで、収率 97%で合成した。SWCNT 膜を短冊状に裁断（4.0 mm×14.0 mm×15±5 μm）し、BCF-H_2O の THF 溶液（1.0 mM, 5.0 mM, 10.0 mM, 20.0 mM, 30.0 mM, 50.0 mM）に含浸させ、40 °C、24 時間振とうすることでドーピングを行い、その熱電特性、大気安定性の評価を行った。熱電発電デバイスは、π 型構造に裁断した SWCNT 膜を用いて、P 型部を BCF-H_2O、N 型部を Dimethylbenzimidazole 誘導体 (*o*-OMe-DMBI) でドーピングを行い、その出力を測定した。

【結果】ドープ後の SWCNT 膜は、BCF-H_2O の濃度が上昇するにつれて、電気伝導度が著しく上昇したことから、BCF-H_2O が SWCNT の P 型ドーパントとして機能することが明らかになった。一方で、電気伝導度の増加によりゼーベック係数は低下するものの、パワーファクターはドープ前に比べて大きく増加した。驚くべきことに、ドープ SWCNT の熱電性能は、大気下で 150 日以上の高い安定性を示した。得られたドープ SWCNT 膜を用いた熱電デバイスは、ステージの温度差が上昇するにつれて、熱電力 (OCV) が線形的に上昇することが明らかになった。ステージ温度差が 60 °C の時、その OCV は 23 mV であり、その出力は 17.4 μW を示した。この出力は、最近報告されている SWCNT 熱電デバイスの性能を凌駕する結果であった[4]。

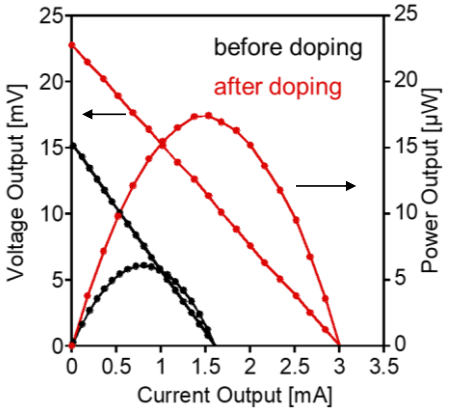

Fig. 1 Voltage output and power output of a thermoelectric generator as a function of the current output at a temperature difference of 60 °C.

【参考文献】[1] T. Takenobu et al., *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 683. [2] Y. Wang, H. Wang et al., *Nano Energy* **2022**, *93*, 106804. [3] S. Graham et al., *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2548. [4] S. Wang, C. Gao et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 26482.

© 2023年 応用物理学会