

ジボランを起点とした単層カーボンナノチューブの n 型化

(九大院工¹・九大 WPI-I2CNER²・九大 CMS³) ○田中 直樹^{1,2}・浜砂 碧¹・加藤 幸一郎^{1,2,3}・藤ヶ谷 剛彦^{1,2,3}

Electron doping of single-walled carbon nanotubes starting from diborane compounds

(¹Department of Applied Chemistry, Kyushu Univ., ²WPI-I2CNER, Kyushu Univ., ³CMS, Kyushu Univ.) ○Naoki Tanaka,^{1,2} Aoi Hamasuna,¹ Koichiro Kato,^{1,2,3} Tsuyohiko Fujigaya^{1,2,3}

The chemical doping of SWCNTs using electron donor and acceptor molecules is a crucial step for controlling the frontier orbital energy gap of SWCNTs. The application of SWCNTs to thermoelectric devices requires p-type and n-type SWCNTs, but the development of n-type SWCNTs has lagged that of p-type SWCNTs because of the instability in air. Recently, we developed long-term stable n-doped SWCNTs using tetrahydroxydiboron ($B_2(OH)_4$) and 4-phenylpyridine (4-Phpy). In this presentation, we will report the air-stable mechanism of the n-doped SWCNTs based on the results of experiments and theoretical analysis.

Keywords: Thermoelectric generation, Single-walled carbon nanotube, Boron, Diborane, Electron transfer

単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) は、高い電気伝導率、加工性や軽量性に加え、p 型、n 型特性の両方を付与できる点から、熱電発電分野において注目を集めている。しかし n 型 SWCNT は、水や大気酸化による p 型化が進行するため、大気安定な n 型 SWCNT の開発は未だ重要課題である。これまで当研究室では、ビスピナコラートジボランと 4-シアノピリジンとを混合することで発生するピリジンホウ素ラジカルを用いて、SWCNT の n 型化を達成している[1]。しかし得られた SWCNT シートは、24 時間後には p 型特性を示したことから、大気安定性には乏しかった。一方で、テトラヒドロキシジボラン ($B_2(OH)_4$) と 4-フェニルピリジン (4-Phpy) を混合して作成した SWCNT シートは、50 日以上 n 型特性を示したことから、大気安定性の向上が明らかになった。本研究では、この大気安定性メカニズムを SWCNT 表面解析および理論計算から考察した。

光電子分光測定および赤外分光測定の結果から、ドーピング後の SWCNT 表面には、ドーパントカチオンと $B_2(OH)_4$

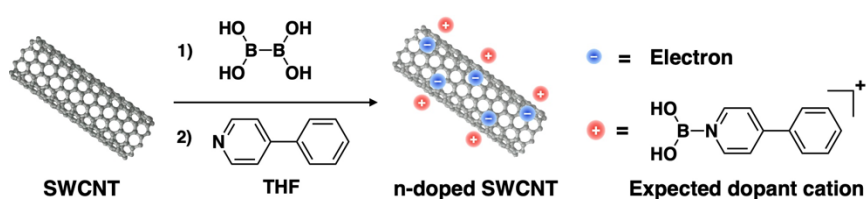


Figure 1. Schematic image of electron doping of SWCNT using tetrahydroxydiborane ($B_2(OH)_4$) and 4-phenylpyridine (4-Phpy).

の存在が明らかになり、 $B_2(OH)_4$ の被覆が大気安定性の向上につながっていることが示唆された。また理論計算から、 $B_2(OH)_4$ と 4-Phpy の混合により発生すると考えられるピリジンホウ素ラジカルが、ジボランの置換基サイズの減少およびピリジン上のフェニル基と SWCNT との π -スタッキングにより、SWCNT と強く相互作用していることが予想された。発表では、本ドーピングメカニズムも併せて発表する。

参考文献: [1] N. Tanaka, T. Fujigaya et al., *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 6019.