

論文内容の要旨

博士論文題目

N-type doping of carbon nanotube yarn using organic salts
for thermoelectric applications
(熱電応用のための有機塩を用いたカーボンナノチューブ糸のn型ドーピング)

氏名

AGHNIA DINAN MAULANI HERIYANTO

(論文内容の要旨)

フレキシブル熱電変換材料としてカーボンナノチューブ(CNT)が注目されている。熱電特性を最適化するためにはp型およびn型のドーピング処理によってそれぞれのキャリア密度を最適化する必要があるが、n型のドーピングが大気中で不安定であるという課題があった。そこで本論文では、有機塩によるチャージスタビライゼーション型のn型ドーピングに着目し、系統的な実験によってCNT紡績糸に対するドーピング効率や安定性に寄与する機構を明らかにし、効果的かつ安定なn型ドーピング法を提示することを目的とした。

まず、開始材料として弱いn型ドーピング効果が知られている界面活性剤ポリオキシエチレンステアリルエーテルを分散剤として用いてCNTの湿式紡糸を行い、300°Cで熱処理を施すことで、比較的安定かつ弱いn型特性を示すCNT紡績糸が得られることを示し、X線光電子分光(XPS)などによる組成分析によって、そのドーピング機構を明らかにした。

前章で得られた安定なCNT紡績糸を開始材料として、有機塩であるテトラブチルアンモニウムハライド(TBAX, X= I, Br, Cl)溶液にCNT紡績糸を浸漬することによるn型ドーピング効果を調べた。その結果、ドーピングの効率および安定性ともに、TBACl < TBABr < TBAIの順に高くなることが明らかになった。XPS分析によって、この順にCNT紡績糸に残留する過剰なTBA⁺カチオンの量が多くなることを明らかにし、その量とハロゲンの酸化還元電位との関係について議論した。そこから、中性化しやすいハロゲンほどCNTを負に帯電させてCNT紡績糸から脱離し、過剰TBA⁺カチオンとn型ドーピングされて負に帯電したCNTが電荷中性条件を満たすよう安定化するという機構を提唱した。

さらに、有機塩によるチャージスタビライゼーション型のn型ドーピングにおける有機カチオンサイズ依存性についても調べた。CNT紡績糸をテトラエチルアンモニウムヨード(TEAI)、テトラブチルアンモニウムヨード(TBAI)、テトラヘキシルアンモニウムヨード(THAI)の溶液に浸漬してドーピング効果を調べたところ、CNTに対する電子ドーピング量も過剰TBA⁺カチオンの量も有機カチオンサイズに依存せず一定であった。これは、前章で明らかにしたハロゲンの酸化還元電位のみでドーピング反応の効率が決まっていることを示す結果である。一方、大気中での性能安定性は、THAI < TBAI < TEAIの順に高くなることが明らかになった。これは、チャージスタビライゼーション型ドーピングに固有の遅延ドーピング効果によって、長期保管中に追加のn型ドーピング反応がゆっくりと進行するのに対して、有機カチオンサイズが小さいほど遅延ドーピング効果の進行が早いためであると考察された。

以上の研究結果は、有機塩を用いたチャージスタビライゼーション型ドーピングが大気中でも安定なn型CNT熱電材料を得るために有望な方法であることを示すものであり、その機構の理解により効果的で大気安定性の高いドーピングのためのドーピング剤の選択に関して有益な情報を与えるものである。

氏名	AGHNIA DINAN MAULANI HERIYANTO
----	-----------------------------------

(論文審査結果の要旨)

フレキシブル熱電変換材料としてカーボンナノチューブ(CNT)が注目されている。熱電特性を最適化するためには p 型および n 型のドーピング処理によってそれぞれのキャリア密度を最適化する必要があるが、n 型のドーピングが大気中で不安定であるという課題があった。本論文は、この課題に対して、有機塩によるチャージスタビライゼーション型の n 型ドーピングに着目し、系統的な実験によって CNT 紡績糸に対するドーピング効率や安定性に寄与する機構を明らかにし、効果的かつ安定な n 型ドーピング法を提示することを目指したものである。

まず、開始材料として弱い n 型ドーピング効果が知られている界面活性剤ポリオキシエチレンステアリルエーテルを分散剤として用いて CNT の湿式紡糸を行い、300°C で熱処理を施すことで、比較的安定かつ弱い n 型特性を示す CNT 紡績糸が得られることを示し、X 線光電子分光(XPS)などによる組成分析によって、そのドーピング機構を明らかにしている。

次に、前章で得られた安定な CNT 紡績糸を開始材料として、有機塩であるテトラブチルアンモニウムハライド(TBAX, X= I, Br, Cl)溶液に CNT 紡績糸を浸漬することによる n 型ドーピング効果を調べている。その結果、ドーピングの効率および安定性ともに、TBACl < TBABr < TBAI の順に高くなることを明らかにした。XPS 分析によって、この順に CNT 紡績糸に残留する過剰な TBA⁺カチオンの量が多くなることを明らかにし、その量とハロゲンの酸化還元電位との関係について議論している。そこから、中性化しやすいハロゲンほど CNT を負に帯電させて CNT 紡績糸から脱離し、過剰 TBA⁺カチオンと n 型ドーピングされて負に帯電した CNT が電荷中性条件を満たすよう安定化するという機構を提唱している。

さらに、有機カチオンサイズ依存性についても調べている。CNT 紡績糸をテトラエチルアンモニウムヨージド(TEAI)、テトラブチルアンモニウムヨージド(TBAI)、テトラヘキシルアンモニウムヨージド(THAI)の溶液に浸漬してドーピング効果を調べ、CNT に対する電子ドーピング量も過剰 TBA⁺カチオンの量も有機カチオンサイズに依存せず一定であることを見いだしている。これは、前章で明らかにしたハロゲンの酸化還元電位のみでドーピング反応の効率が決まっていることを示す結果である。一方、大気中での性能安定性は、THAI < TBAI < TEAI の順に高くなることを明らかにしている。これは、チャージスタビライゼーション型ドーピングに固有の遅延ドーピング効果によって、長期保管中に追加の n 型ドーピング反応がゆっくりと進行するのに対して、有機カチオンサイズが小さいほど遅延ドーピング効果の進行が早いためであると考察している。

以上の内容は、有機塩を用いたチャージスタビライゼーション型ドーピングが大気中でも安定な n 型 CNT 熱電材料を得るために有望な方法であることを示すものであり、その機構の理解により効果的で大気安定性の高いドーピングのためのドーピング剤の選択に関して有益な情報を与える価値の高い成果である。よって、審査員一同、本論文が博士(工学)の学位論文としての価値を有していると認めた。