

高効率発電のための n 型カーボンナノチューブフィルムの作製: 熱電特性と化学的安定性の強化

Preparation of n-type carbon nanotube films for high-efficiency power generation: enhanced thermoelectric properties and chemical stability

研究代表者 山陽小野田市立山口東京理科大学 工学部応用化学科 助教 秦 慎一

Shinichi Hata

共同研究者 山陽小野田市立山口東京理科大学 工学部応用化学科 教授 白石 幸英

Yukihide Shiraishi

共同研究者 山口東京理科大学 名誉教授 戸嶋 直樹

Naoki Toshima

Absolute chemical stability of n-type materials is essential to ensure large temperature differences between device terminals and ambient stability in order to achieve constant power delivery and high energy conversion efficiency. To this end, it remains important to determine the optimal n-dopant that improves the low air and water stability of n-type carbon nanotubes (CNTs). In this study, nanotubes were coated with cationic surfactants such as octylene-1,8-bis(dimethyldecylammonium bromide) (12-8-12), a gemini surfactant with strong adsorption to CNTs, in order to improve the stability of n-type operation of CNTs for thermoelectric conversion applications in air and in water. The resulting experiments showed that the 12-8-12/CNT maintained continuous carrier stability even after exposure to air and water, and remained n-type doped for more than 28 days. The excellent stability of the CNTs makes them suitable for underwater applications such as battery-less health monitoring and information gathering systems, which will facilitate the development of soft electronics.

要旨

フレキシブル p-n 型熱電変換素子 (TEG) 技術は、高出力化と小型化により急速に発展している。安定した電力供給と高効率なエネルギー変換を実現するためには、デバイス端子間の大きな温度差と周囲の安定性を確保するために、n 型材料の絶対的な化学的安定性が不可欠である。この課題を解決するために本研究では、カーボンナノチューブ (CNT) の空気中および水中での n 型動作の長期安定性を向上させることを目的として、水溶性の高いジェミニ型界面活性剤であるオクチレン-1, 8-ビス (ジメチルデシルアンモニウムブロミド) (12-8-12) などのカチオン性界面活性剤を用いて検討した。結果として、コーティングされたナノチューブは、界面活性剤シエルによって空気および水中に暴露しても 28 日間以上 n 型ドープ状態が維持されることに成功した。

1. まえがき

カーボンナノチューブ (CNT) は、酸素、水、溶媒分子およびその他の不純物の吸着により、周囲条件下

でほぼ排他的な p 型の挙動を示すため、n 型ドーピングは将来のフレキシブルエレクトロニクスにとって重要な機能化技術である¹⁻³。n 型ドーピングは広く研究されているが、n 型 CNT の工業的応用は、電荷キャリア移動度と空気中での安定性が低く、酸素/水の酸化還元反応を回避するために必要な複雑な製造方法のために、依然として困難なままである⁴⁻⁶。単層 CNT は、次世代の熱電 (TE) 材料として認識されており⁷⁻¹⁰、そのフィルムまたはシートの TE 性能は、無次元性能指数 (ZT) (式 1) または力率 (PF) (式 2) で表される¹¹。

$$ZT = S^2 \sigma / \kappa \times T, \quad (1)$$

$$PF = S^2 \sigma, \quad (2)$$

ここで、 T は絶対温度、 S はゼーベック係数 (p 型半導体と n 型半導体ではそれぞれ $S > 0$ と $S < 0$)、 σ は電気伝導率、 κ は膜の面内熱伝導率である。 S 、 σ 、および κ の間には強い相関関係があるため、 ZT を減少させずに PF を増加させることは困難である。

空気中で CNT キャリアを p 型から n 型に向けるドーパントに、 NaBH_4 ¹²、コバルトセン¹³、ポリエチレ

ンイミン¹⁴、およびポリビニルアルコール¹⁵がこれまで検討されてきた。アルカリ塩とクラウンエーテルの2成分ドーパント系を含むCNTは、熱力学的に安定した理想的なn型材料であり、空気中423 Kで30日以上n型特性を維持する¹⁶。このような大きな進歩にもかかわらず、空気環境と水環境の両方で熱力学的に安定したn型材料を生成できる本質的に有望なシステムはほとんどない⁵⁻⁶。多くの研究で、ドーパント導入中のn型材料の一時的な動的形成により、湿潤環境での動作が妨げられることが示されている¹⁷⁻¹⁸。この問題は、トランジスタアプリケーションにおいてポリメチルメタクリレートやSi₃N₄でカプセル化することにより大気暴露を回避することにより解決されてきた¹⁹⁻²⁰。また最近報告された有機太陽電池²¹、バイオニックストレッチャブルナノジェネレータ²²および摩擦強誘電体電子テキスタイル²³などの水中用ソフトフレキシブルエレクトロニクスが報告されているが、発電機をポリマーフィルムやカーボンファイバーでコーティングすることにより、ある程度の耐水性を獲得している。ただし、絶縁材料のカプセル化はデバイスへの熱伝達を妨げ、デバイス全体で達成可能な温度差を制限するという懸念がある。この制限は、長期的な空気と水の両方の安定性を持つn型材料を使用することで解決できる可能性があり、これにより非常に効率的な低温廃熱利用が可能になる。

一方、ジェミニ型界面活性剤（図1に示すように、

界面活性剤ユニットを調整可能な炭化水素で連携された分子）は、ナノチューブ表面での化学吸着が電子的に活性な酸素部位での求電子反応を防止するため、有望なドーパントである。特に、単鎖界面活性剤よりもCNTの分散効率が優れている²⁴。加えて、ジェミニ型界面活性剤の吸着容量はスペーサーの長さによって変化するため、界面活性剤吸着層を形成でき、最適化することでキャリアを酸素だけでなく水からも保護する可能性がある。したがって、ナノチューブに吸着された界面活性剤層の表面被覆率とCNTのTE性能との関係を入念に検討する必要がある。ここでは、12-s-12（sは炭化水素スペーサー；s=2, 4, 8, 12）を使用して、CNTのTE特性を調べた。さらに空気と水の安定性の検証のために、最適化されたフィルム中のSとσの値を28日間モニターし、以前に報告された単鎖界面活性剤である臭化ドデシルトリメチルアンモニウム（DTAB）を使用したn型CNTベースのTE材料の性能と比較した。

2. 実験

2.1 CNT フィルムの調製

この研究では、既知の元素特性の単層CNT（純度 > 90%、直径 = 1.5 ± 0.8 nm、金属半導体比 = 1:2）を使用した。フィルム中の界面活性剤のドーパント機能とナノチューブ束の分散性を正確に決定するために、ドーパされていないナノチューブの正のS値が最も高い水CNT分散溶媒として使用した²⁵。CNT

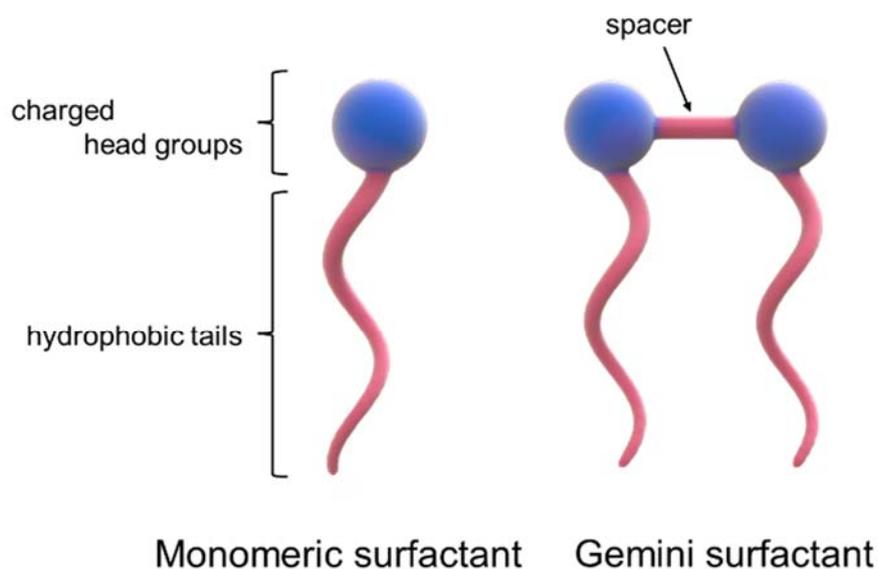


図1 (左) 単量体界面活性剤と (右) ジェミニ型界面活性剤の一般的な構造。ここで使用するジェミニ型界面活性剤のスペーサー長は、メチレン基2から12までである。

分散液は、6.4 mM の界面活性剤溶液で調製した。分散液を均質化、超音波処理し、ポリテトラフルオロエチレン膜で濾過した。フィルムから余分な界面活性剤を除去するために1 L の水で4回洗浄した後、フィルムを乾燥させ(333 K、 <0.1 MPa、12 時間)、界面活性剤をドーブしたバッキーペーパーを調製した。異なるスペーサー鎖を持つジェミニ型界面活性剤 ($s=2, 4, 8, 12$) をこの研究で検討した。なお、界面活性剤は実験で使用された唯一の添加剤であり、得られたフィルムには、ラミネーションなどの特別なシールプロセスを施さなかった。

2.2 界面活性剤/CNT フィルムの化学的安定性試験

耐酸素性試験では、サンプル (4 mm×16 mm) を 303 K、相対湿度 48% にてガラスシャーレに置き、TE 特性を定期的に評価した。すべてのサンプルは、熱電評価装置 ZEM-3 M8 内で 370 K で加熱することによって前処理され、測定は 345 K で少なくとも 3 回行われた。耐水性試験では、長方形のフィルムサンプル (4 mm×16 mm) を、30 mL の水を含む 50 mL のスクリュウ管内で 303 K で静置した。試料を取り出し、真空オープン (333 K、 <0.1 MPa) で12時間乾燥させた後、7日ごとにTE特性を評価した。

3. 結果

3.1 ジェミニ型界面活性剤の最適化

表1は、異なるスペーサー鎖を持つジェミニ型界面活性剤を使用して形成されたドーブ CNT フィルムの TE 性能分析の結果をまとめたものである。界面活性剤を添加していない純粋な CNT フィルムは、 $62.3 \pm 0.2 \mu\text{V K}^{-1}$ の正の S 値をもたらし、好気性酸化状態で p 型特性を示した。対照的に、ジェミニ型界面活性剤をドーブした CNT フィルムの S 値はすべて負であり、CNT のほとんどの電荷キャリアが、p 型から n 型に切り替わったことを示している。スペーサーの長さが2から12に増加すると、CNT の S 値は、 -31.3 ± 2.7 から $-43.2 \pm 1.5 \mu\text{V K}^{-1}$ に減少した。分散剤として用いたジェミニ型界面活性剤の Br イオンは、CNT の壁面に負電荷サイトを生成し、CNT のフェルミエネルギーを初期エネルギー状態から増加させ、n 型特性を誘導していることが示唆される²⁶⁻²⁷。一方ドーブされた CNT は、ドーバントがそれぞれアニオン性界面活性剤またはカチオン性界面活性剤である場合、p 型または n 型のいずれかであることが知られているため、n 型の挙動も頭部基の極性に起因すると考えられる^{24, 28}。吸着された界面活性剤の頭基カチオンは、CNT 壁の負に帯電した部位を安定させる。したがって、この結果はナノチューブ表面への界面活性剤の化学吸着が、n 型 CNT

表1 界面活性剤カーボンナノチューブ(CNT)フィルムの熱電 (TE) 特性、フィルム内バンドルサイズおよび界面活性剤のクラフト点

Sample	S_{345} / $\mu\text{V K}^{-1}$	σ_{345} / S cm^{-1}	PF ₃₄₅ / $\mu\text{W m}^{-1}$ K ⁻²	Nanotube bundle size / nm	Thermographic weight loss (%) at 623 K	Surfactant Krafft point / K
Pure CNTs	62.3 ± 0.2	410 ± 30	159 ± 11	41.8 ± 33.7	6.8	—
12-2-12/CNT	-31.3 ± 2.7	652 ± 94	66 ± 21	21.1 ± 8.6	32.0	288
12-4-12/CNT	-38.0 ± 1.2	$1,476 \pm 122$	212 ± 4	21.2 ± 6.8	19.6	284
12-8-12/CNT	-39.5 ± 0.6	$2,083 \pm 75$	325 ± 15	19.3 ± 7.0	17.0	<273
12-12-12/CNT	-43.2 ± 1.5	$1,302 \pm 157$	241 ± 12	23.6 ± 11.3	22.5	287

の一貫した形成を伴い、 n ドーピング機構に興味深い洞察を提供している。また、ジェミニ型界面活性剤をドーピングした CNT の σ 値は、 s が 2 から 8 に増加するにつれて、 $652 \pm 94 \text{ S cm}^{-1}$ から最大 $2083 \pm 75 \text{ S cm}^{-1}$ まで大幅に増加し、その後、 s が 8 から 12 に増加すると $1302 \pm 157 \text{ S cm}^{-1}$ に減少した。フィルムは同一の界面活性剤濃度で調製されたため、この増加/減少傾向は注目に値する。その結果、 $325 \pm 15 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ の最大 PF 値が 12-8-12/CNT で記録された。これは、PF が σ に依存していることを示している。

細いナノチューブ束のもつれの変化と重大な構造欠陥の発生は、それぞれ走査型電子顕微鏡とラマン分光法によって観察した。その結果、界面活性剤/CNT フィルムでは、スパーサーに応じてチューブ束サイズに大きな変化はなく、フィルム形成後にナノチューブの欠陥と結晶性がほとんどないことが明らかになった²⁹⁻³¹。しかし、分散剤として使用された界面活性剤は、CNT とのイオンのまたは静電的相互作用により、フィルムに残存することがわかった。一般に、有機/CNT 複合フィルムの場合、ナノチューブ束を囲む有機層の厚さと絶縁有機材料の量を増やすと、フィルムの抵抗率が大幅に増加し、フィルムの導電率が低下する。特に半導体アプリケーションでは、デバイスの性能が低下することが知られている。チューブバンドル間の電気接触が一次的な CNT 構造の全体的な導電性を決定するため³²、 σ の低下は、ナノチューブ束の接合部に残留する絶縁性界面活性剤によって、CNT ネットワークを通じた電荷キャリアの輸送が阻害されることに起因すると考えられる³³⁻³⁵。したがって、TE フィルムの安定性と各フィルムに残っている界面活性剤の量は、熱重量分析によって間接的に調査した。その結果、含まれる界面活性剤量の順は、12-2-12 > 12-12-12 > 12-4-12 > 12-8-12 であり、これは σ 損失の順序と一致した。また、この結果は、X 線光電子分光データからも支持された。

フィルム内の分子界面活性剤の量の変動は、クラフト点として知られるイオン性界面活性剤の水和固体の融点に起因すると思われる³⁶⁻³⁷。この特性はイオン性界面活性剤に特有のものであり、スパーサーの長さによって大きく異なる³⁸。クラフト点は 12-

8-12 で約 273 K であり、 $s = 2, 4$ 、および 12 の場合よりも低かった (表 1)。フィルム製造中の十分な洗浄により、ナノチューブと化学的に接触していない 12-8-12 分子を除去できることが示されている³⁹。CNT 間の絶縁バリアを除去する方法は、CNT バンドル間に適切な電気的接触を提供し、高い σ 値と PF 値をもたらす。一方、12-8-12 と比較すると、他のジェミニ型界面活性剤はより高いクラフト点が高く (284~288 K)、サンプリング中に洗浄しても界面活性剤の除去が少なくなった。したがって、それらの σ 値は、残りの絶縁性界面活性剤が CNT バンドル間の良好な電気的接触を妨げたため、12-8-12/CNT の値よりも低かった。低クラフト点の水溶性ジェミニ型界面活性剤は、提案されたフィルム製造方法を使用して、高い σ 値に関連して優れた PF 値を持つ CNT フィルムを生成できると結論付けている。なお、12-8-12/CNT の面内 ZT 値は、 7.18×10^{-3} であることも確かめられた。

3.2 12-8-12/CNT の化学的安定性

n 型 CNT のドーピングレベルとゼーベック係数は、電子的に活性な部位での水と大気中の酸素との間の求電子反応により、元の CNT のレベルに戻る。 n ドープ状態での界面活性剤シエルの安定化の程度を調べるために、12-8-12/CNT フィルムを周囲空气中に置き、それらの特性を特定の時間間隔で測定した。ここでは結果を DTAB の結果と比較して、ジェミニ型界面活性剤の効果を決定した。12-8-12/CNT の S 値は、353 K で空気に 28 日間さらした後も一貫して負であり、電子が主な電荷キャリアとして存続していることを示している。初期の S 値 $-39.5 \mu\text{V K}^{-1}$ は、28 日後に $-47.0 \mu\text{V K}^{-1}$ に減少し、関連する σ の減少が見られた (図 2 A-C)。これらの特定の S 値と σ 値の挙動は、CNT 表面での酸素の求電子反応の速度が急速に増加し、その後、アクセス可能な活性部位の表面積が減少し、ドーピングレベルが変化することを示唆している。その結果、12-8-12/CNT の n 型 PF 値は、時間の経過とともに 325 から $268 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ に減少した。28 日後、12-8-12/CNT は最初の出力特性の 82% を保持していた。

長期エージング後の最終的な酸化状態をさらに調査するために、エージング後の TE 特性の時間依存性

を、サンプルを水に28日間完全に浸して、電子活性化サイトと水との間の求電子反応を意図的に誘導することによって決定した⁴⁰。7日後、12-8-12/CNTの σ 値は2083から4564 S cm⁻¹に増加した(図2 B)。この現象は、現在のモデルでは完全には説明できないが、水ですぐと、共有結合分子ではなくイオンとして相互作用する分子が、CNTから一部除去されると考えられる³⁹。さらにTG測定は、試料中の絶縁性界面活性剤の量が、最初のサンプルよりも7日経過後のサンプルは2.0 wt%低い界面活性剤由来の重量を有していることが示された。これは、フィルムを水に浸すと余分な界面活性剤が除去され、それによって電荷キャリアを輸送するためのCNT間の電気的接触が改善されたことを示している。さらに、7~28日の σ 値は最初のサンプルよりも高く、負の S 値の絶対値は減少した。これら2つのパラメーター間のトレードオフに基づいて、 S 値は、 σ 値と逆相関すると予想される⁴¹。その結果、12-8-12/CNTのn型PF値は、初期出力325 $\mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ から28日後に272 $\mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ に減少したが、84%を保持した。全体として、12-8-12はCNTに酸素と水の安定性を与

える効果的なドーパントであることがわかった。続いて、片側界面活性剤DTABを対照として同様の予備実験を行った。片側界面活性剤とジェミニ型界面活性剤の両方が、n型CNTの非局在化した負電荷を安定化させ、n型CNTの特性を制御するのに適していることを明らかにした。その結果、DTAB/CNTのn型PF値は192から157 $\mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ に減少した。28日後に初期出力特性の82%を保持していたが、逆に、DTAB/CNTサンプルは空気中で安定しておらず、そのPF値は時間の経過とともに減少した。PF値は28日後に30 $\mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ に減少した(図2 D-F)。ナノチューブ表面の電子的に活性な部位は、水分子よりも酸素分子に敏感であり、ナノチューブのn状態の安定化とPF値の低下に直接影響する。この発見は、空気と水に対する二重の抵抗を提供するドーパントとしてジェミニ型界面活性剤を使用することの重要性を明確に示している。

分子動力学シミュレーションによると、12-8-12などのジェミニ型界面活性剤分子は、ナノチューブの軸に平行に整列し、CNT表面に吸着され、疎水性の尾部と親水性の頭基がナノチューブ表面に面する

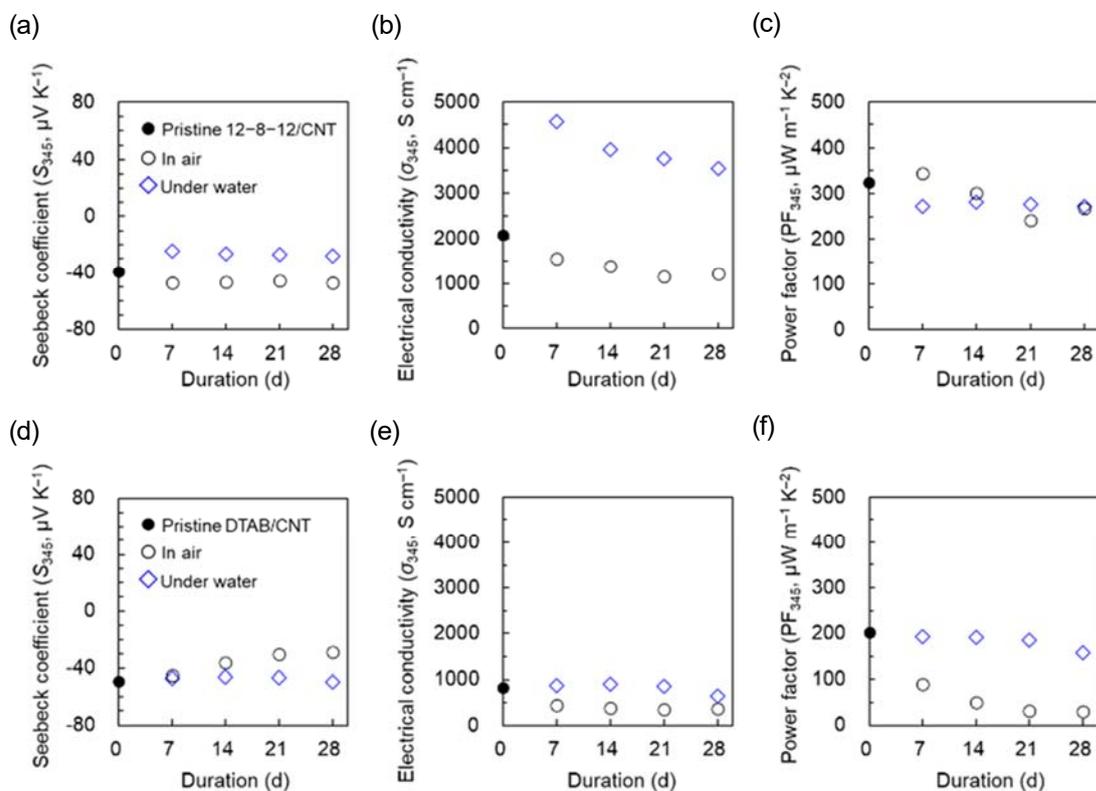


図2 12-8-12/CNT (a-c)およびDTAB/CNT (d-f)フィルムのゼーベック係数(a, d)、導電率(b, e)およびパワーファクター(c, f)の空気または水への暴露時間による変化。TE測定は、He中345 Kで測定した。

傾向がある⁴²⁻⁴³。この吸着形態は、片側同族体である DTAB でも同様であると言われている。ただし、77 K での N₂ 吸着等温線から決定された表面特性によると、その裸のナノチューブの比表面積は 12-8-12/CNT の比表面積よりも大きかった。つまり、空気抵抗の開発における重要な要因は、片側同族体ではなくジェミニ型界面活性剤を使用して、CNT 比表面積を減少させることにより p 型ドーピング効率を低下させることが可能であることがわかった。さらに、DTAB/CNT と 12-8-12/CNT の両方のサンプルは耐水性であった。過去の研究で、NaBH₄ をドーピングした CNT では、ナノチューブ表面に保護されていないドーピングサイトがあり、水分子が 7 日で n 型 CNT を p 型 CNT に変換することがわかっている²⁸。つまり、本来ナノチューブ表面の電子活性部位は、保護分子に囲まれておらず、水分子が容易にアクセスできるため、ドーピングに対して非常に敏感である。一方今回の水耐性の検討では、CNT の n ドーピング状態は、ナノチューブの上部表面に付着したままの界面活性剤のカチオン性ヘッドグループによって確保されている。この界面活性剤シェルは、ナノチューブにしっかりと化学的に固定されており、簡単には取り除かれない。すなわち、吸着された界面活性剤の親水基は、それぞれ水性環境であるバルク側もしくはナノチューブ側から突出しているかどうかに基づいて、水とまたは CNT に対する n ドーピングのいずれかに寄与する可能性がある。また、吸着層の疎水性界面活性剤テール領域は、水の侵入に対するバリアとして機能することにより、周囲の環境からキャリア経路を保護すると考えられている。一方、グラファイトナノチューブは疎水性であると一般的に知られており、水とグラファイトの相互作用は、水と水の相互作用よりも弱い⁴⁴。水分子間の水素結合の発生は、ナノチューブ表面の電子的に活性なサイトへの水の浸入を防止し、n 状態の安定化になり得る。以上のことから、ジェミニ型界面活性剤 12-8-12 によって提供される CNT の特徴的で魅力的な二重の空気/水耐性により、ナノチューブは、n 型 PF 値を維持できることを明らかにした。これは、従来のドーパントでは得られない利点である。

要約すると、12-8-12 はジェミニ型界面活性剤の中で最もクラフト点が低く、洗浄後のナノチューブ

への残留が少ないため、CNT バンドル間の強い電氣的接触を促進する。その結果、12-8-12/CNT の n 型出力特性は $325 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ であり、その ZT 値は 7.18×10^{-3} であった。片側同族体 DTAB の代わりにジェミニ型界面活性剤 12-8-12 を用いると、裸の CNT の比表面積が減少することで CNT 上の非局在化した負電荷が安定化し、p 型ドーピング効率が低下することが確認された。その結果、12-8-12/CNT の初期の n 型出力特性の 82% と 84% が、28 日後に大気圧酸素と水性環境下でそれぞれ維持される。今後、このメカニズムのさらなる解明や界面活性剤で包んだ CNT 膜の半導体/金属組成比の特定、次世代フレキシブルエレクトロニクスへの機能化に重要な詳細な電子構造およびキャリア輸送特性の解明などの研究が必要である。本研究で得られた n 型ドーピング技術は、水環境下でのバイオセンサーや医療用インプラントなど、機能性 CNT を用いた電子デバイスの応用範囲を広げるために利用することができる。

発表論文

- [1] Shinichi Hata, Kanto Maeshiro, Misaki Shiraishi, Soichiro Yasuda, Yuta Shiozaki, Koudai Kametani, Yukou Du, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima Water-resistant Organic Thermoelectric Generator with $>10 \mu\text{W}$ Output, Carbon Energy 2022, Early View. DOI: 10.1002/cey2.285

口頭発表、受賞等

- [1] 秦 慎一、令和 5 年度 一般社団法人 日本写真学会 進歩賞

参考文献

- (1) Collins, P. G.; Bradley, K.; Ishigami, M.; Zettl, d. A., Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science* **2000**, 287(5459), 1801-1804.
- (2) Shim, M.; Javey, A.; Shi Kam, N. W.; Dai, H., Polymer functionalization for air-stable n-type carbon nanotube field-effect transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123(46), 11512-11513.
- (3) Kong, J.; Franklin, N. R.; Zhou, C.; Chapline, M. G.; Peng, S.; Cho, K.; Dai, H., Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science* **2000**, 287(5453), 622-625.
- (4) Okamoto, T.; Kumagai, S.; Fukuzaki, E.; Ishii, H.; Watanabe, G.;

- Niitsu, N.; Annaka, T.; Yamagishi, M.; Tani, Y.; Sugiura, H., Robust, high-performance n-type organic semiconductors. *Sci Adv.* **2020**, *6* (18), eaaz0632.
- (5) Tang, J.; Chen, Y.; McCuskey, S. R.; Chen, L.; Bazan, G. C.; Liang, Z., Recent advances in n-type thermoelectric nanocomposites. *Adv. Electron. Mater.* **2019**, *5*(11), 1800943.
- (6) Sun, Y.; Di, C. A.; Xu, W.; Zhu, D., Advances in n-type organic thermoelectric materials and devices. *Adv. Electron. Mater.* **2019**, *5* (11), 1800825.
- (7) Kim, D.; Kim, Y.; Choi, K.; Grunlan, J. C.; Yu, C., Improved thermoelectric behavior of nanotube-filled polymer composites with poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) poly (styrenesulfonate). *ACS Nano* **2010**, *4*(1), 513-523.
- (8) Yu, C.; Kim, Y. S.; Kim, D.; Grunlan, J. C., Thermoelectric behavior of segregated-network polymer nanocomposites. *Nano Lett.* **2008**, *8*(12), 4428-4432.
- (9) Avery, A. D.; Zhou, B. H.; Lee, J.; Lee, E.-S.; Miller, E. M.; Ihly, R.; Wesenberg, D.; Mistry, K. S.; Guillot, S. L.; Zink, B. L., Tailored semiconducting carbon nanotube networks with enhanced thermoelectric properties. *Nat. Energy* **2016**, *1* (4), 1-9.
- (10) Toshima, N.; Oshima, K.; Anno, H.; Nishinaka, T.; Ichikawa, S.; Iwata, A.; Shiraishi, Y., Novel Hybrid Organic Thermoelectric Materials: Three-Component Hybrid Films Consisting of a Nanoparticle Polymer Complex, Carbon Nanotubes, and Vinyl Polymer. *Adv. Mater.* **2015**, *27*(13), 2246-2251.
- (11) Mahan, G., Good thermoelectrics. *Solid state physics* **1997**, *51*, 81-157.
- (12) Yu, C.; Murali, A.; Choi, K.; Ryu, Y., Air-stable fabric thermoelectric modules made of N- and P-type carbon nanotubes. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*(11).
- (13) Fukumaru, T.; Fujigaya, T.; Nakashima, N., Development of n-type cobaltocene-encapsulated carbon nanotubes with remarkable thermoelectric property. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 7951.
- (14) Freeman, D. D.; Choi, K.; Yu, C., N-type thermoelectric performance of functionalized carbon nanotube-filled polymer composites. *PloS one* **2012**, *7*(11).
- (15) Horike, S.; Fukushima, T.; Saito, T.; Kuchimura, T.; Koshiba, Y.; Morimoto, M.; Ishida, K., Highly stable n-type thermoelectric materials fabricated via electron doping into inkjet-printed carbon nanotubes using oxygen-abundant simple polymers. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2017**, *2*(5), 616-623.
- (16) Nonoguchi, Y.; Nakano, M.; Murayama, T.; Hagino, H.; Hama, S.; Miyazaki, K.; Matsubara, R.; Nakamura, M.; Kawai, T., Simple Salt-Coordinated n-Type Nanocarbon Materials Stable in Air. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*(18), 3021-3028.
- (17) Griggs, S.; Marks, A.; Bristow, H.; McCulloch, I., n-Type organic semiconducting polymers: stability limitations, design considerations and applications. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9* (26), 8099-8128.
- (18) Anthony, J. E.; Facchetti, A.; Heeney, M.; Marder, S. R.; Zhan, X., n-Type organic semiconductors in organic electronics. *Adv. Mater.* **2010**, *22*(34), 3876-3892.
- (19) Held, M.; Schießl, S. P.; Miehler, D.; Gannott, F.; Zaumseil, J., Polymer/metal oxide hybrid dielectrics for low voltage field-effect transistors with solution-processed, high-mobility semiconductors. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*(8), 83_1.
- (20) Kaminishi, D.; Ozaki, H.; Ohno, Y.; Maehashi, K.; Inoue, K.; Matsumoto, K.; Seri, Y.; Masuda, A.; Matsumura, H., Air-stable n-type carbon nanotube field-effect transistors with Si₃N₄ passivation films fabricated by catalytic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*(11), 113115.
- (21) Jinno, H.; Fukuda, K.; Xu, X.; Park, S.; Suzuki, Y.; Koizumi, M.; Yokota, T.; Osaka, I.; Takimiya, K.; Someya, T., Stretchable and waterproof elastomer-coated organic photovoltaics for washable electronic textile applications. *Nat. Energy* **2017**, *2*(10), 780-785.
- (22) Zou, Y.; Tan, P.; Shi, B.; Ouyang, H.; Jiang, D.; Liu, Z.; Li, H.; Yu, M.; Wang, C.; Qu, X., A bionic stretchable nanogenerator for underwater sensing and energy harvesting. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 2695.
- (23) Yang, W.; Gong, W.; Hou, C.; Su, Y.; Guo, Y.; Zhang, W.; Li, Y.; Zhang, Q.; Wang, H., All-fiber tribo-ferroelectric synergistic electronics with high thermal-moisture stability and comfortability. *Nat. Commun.* **2019**, *10*(1), 5541.
- (24) Hata, S.; Maeshiro, K.; Shiraishi, M.; Du, Y.; Shiraishi, Y.; Toshima, N., Surfactant-Wrapped n-Type Organic Thermoelectric Carbon Nanotubes for Long-Term Air Stability and Power Characteristics. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2022**, *4*(3), 1153-1162.
- (25) Hata, S.; Shiraishi, M.; Yasuda, S.; Juhasz, G.; Du, Y.; Shiraishi, Y.; Toshima, N., Green Route for Fabrication of Water-Treatable Thermoelectric Generators. *Energy Mater Adv.* **2022**, 9854657.
- (26) Nakashima, Y.; Yamaguchi, R.; Toshimitsu, F.; Matsumoto, M.; Borah, A.; Staykov, A.; Islam, M. S.; Hayami, S.; Fujigaya, T., Air-Stable n-Type Single-Walled Carbon Nanotubes Doped with Benzimidazole Derivatives for Thermoelectric Conversion and

- Their Air-Stable Mechanism. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2* (8), 4703-4710.
- (27) Horike, S.; Wei, Q.; Kirihara, K.; Mukaida, M., Water-processable n-type doping of carbon nanotubes via charge transfer with imidazolium chloride salt. *Chem. Phys. Lett.* **2020**, *755*, 137801.
- (28) Hata, S.; Shiraishi, M.; Yasuda, S.; Juhasz, G.; Du, Y.; Shiraishi, Y.; Toshima, N., Green Route for Fabrication of Water-Treatable Thermoelectric Generators. *Energy Mater. Adv.* **2022**, 9854657.
- (29) Ramesh, S.; Ericson, L. M.; Davis, V. A.; Saini, R. K.; Kittrell, C.; Pasquali, M.; Billups, W. E.; Adams, W. W.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E., Dissolution of Pristine Single Walled Carbon Nanotubes in Superacids by Direct Protonation. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*(26), 8794-8798.
- (30) Fujigaya, T.; Nakashima, N., Non-covalent polymer wrapping of carbon nanotubes and the role of wrapped polymers as functional dispersants. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16*, 024002.
- (31) Purewal, M. S.; Hong, B. H.; Ravi, A.; Chandra, B.; Hone, J.; Kim, P., Scaling of Resistance and Electron Mean Free Path of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys Rev Lett.* **2007**, *98* (18), 186808.
- (32) Nirmalraj, P. N.; Lyons, P. E.; De, S.; Coleman, J. N.; Boland, J. J., Electrical Connectivity in Single-Walled Carbon Nanotube Networks. *Nano Lett.* **2009**, *9*(11), 3890-3895.
- (33) Samanta, S. K.; Fritsch, M.; Scherf, U.; Gomulya, W.; Bisri, S. Z.; Loi, M. A., Conjugated Polymer-Assisted Dispersion of Single-Wall Carbon Nanotubes: The Power of Polymer Wrapping. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*(8), 2446-2456.
- (34) Wang, J.; Sun, J.; Gao, L.; Liu, Y.; Wang, Y.; Zhang, J.; Kajiura, H.; Li, Y.; Noda, K., Improving the conductivity of single-walled carbon nanotubes films by heat treatment. *J. Alloys Compd.* **2009**, *485*(1-2), 456-461.
- (35) Norton-Baker, B.; Ihly, R.; Gould, I. E.; Avery, A. D.; Owczarczyk, Z. R.; Ferguson, A. J.; Blackburn, J. L., Polymer-free carbon nanotube thermoelectrics with improved charge carrier transport and power factor. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1* (6), 1212-1220.
- (36) Krafft, F.; Wiglow, H., Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. III. Die Seifen als Krystalloide. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1895**, *28*(3), 2566-2573.
- (37) Murray, R. C.; Hartley, G. S., Equilibrium between micelles and simple ions, with particular reference to the solubility of long-chain salts. *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*(0), 183-189.
- (38) Zana, R., Alkanediyl- α, ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) Surfactants: II. Krafft Temperature and Melting Temperature. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *252*(1), 259-261.
- (39) Skákalová, V.; Kaiser, A. B.; Dettlaff-Weglikowska, U.; Hrnčariková, K.; Roth, S., Effect of Chemical Treatment on Electrical Conductivity, Infrared Absorption, and Raman Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*(15), 7174-7181.
- (40) Dörfling, B.; Rodríguez-Martínez, X.; Álvarez-Corzo, I.; Reparaz, J. S.; Campoy-Quiles, M., Soluble alkali-metal carbon nanotube salts for n-type thermoelectric composites with improved stability. *Appl. Phys. Lett.* **2021**, *118*(21), 213901.
- (41) Heremans, J. P.; Dresselhaus, M. S.; Bell, L. E.; Morelli, D. T., When thermoelectrics reached the nanoscale. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*(7), 471-473.
- (42) Fernandes, R. M. F.; Abreu, B.; Claro, B.; Buzaglo, M.; Regev, O.; Furó, I.; Marques, E. F., Dispersing Carbon Nanotubes with Ionic Surfactants under Controlled Conditions: Comparisons and Insight. *Langmuir* **2015**, *31*(40), 10955-10965.
- (43) Poorsargol, M.; Sohrabi, B.; Dehestani, M., Study of the Gemini surfactants' self-assembly on graphene nanosheets: insights from molecular dynamic simulation. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122* (15), 3873-3885.
- (44) Liu, L.; Tan, S.; Horikawa, T.; Do, D. D.; Nicholson, D.; Liu, J., Water adsorption on carbon - A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2017**, *250*, 64-78.