

2D14

ヨウ素吸着した単層カーボンナノチューブの電気伝導性

(千葉大院・理) ○早川千春, 瓜田幸幾, 大場友則, 加納博文, 金子克美

【序】

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は1枚のグラフェンシートが筒状に巻いた形状をしており、高いアスペクト比を持つ。また、SWCNTはそのカイラリティに依存して半導体的・金属的な電気伝導性を示し、多くの物理的・化学的研究が行われ報告されている。その中でもヨウ素をSWCNTにインターカレーションすると電気伝導性が向上すること¹⁾は非常に興味深い。溶液吸着法は条件を選ぶと均一な表面状態制御が可能であるため、ここではヨウ素の溶液吸着によるSWCNTの構造と物性変化を調べた。用いる溶媒としては、グラフェンシートの表面が疎水性であることから水よりも有機溶媒が有効である。また、ヨウ素は有機溶媒中でメタノールやエタノールなどのアルコールと電荷移動型錯体 (CT complex) を形成することが知られている²⁾。そこでアルコールを溶媒としてSWCNTへのヨウ素吸着を検討した。

【実験】

SWCNT は HiPco 法で合成された試料 (Carbon Nanotechnologies Inc.) を用いた。密閉容器に SWCNT 2 mg と濃度の異なるヨウ素-エタノール溶液 25 種類をそれぞれ封入し、超音波処理で SWCNT を分散させた後、25 °C の恒温槽中で振とうしながら一週間平衡させた。各々のヨウ素-エタノールの SWCNT への吸着量は UV-vis スペクトル測定により平衡前後の濃度変化から見積もった。金属性・半導体性の確認のため、分散液の溶媒を自然乾燥させた試料のラマンスペクトルを測定した。吸引ろ過によりペーパー状にした試料に 2 時間の真空加熱処理 (423 K, $>10^6$ Pa) をおこなった後、四探針法によって電気伝導度の 10 K~200 K の間での温度依存性を調べた。また、ヨウ素の吸着を確認するため 77 K で窒素吸着測定をおこなった。

【結果と考察】

Fig. 1 に超音波照射後の様子を示す。超音波照射により SWCNT はフレーク状にほぐれるように分散しているが、時間がたつと沈殿する。Fig. 2 に溶液吸着等温線を、Table 1 に窒素吸着等温線より得られた BET 比表面積を示す。吸着等温線は Langmuir 型で近似され、平衡濃度 10 mgL^{-1} でほぼ飽和吸着量である 35 mgg^{-1} に到達している。SWCNT 上のヨウ素の吸着量を表面積換算すると、ヨウ素単一分子として吸着していると $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、ヨウ素がエタノールと 1 : 1 錯体を形成し

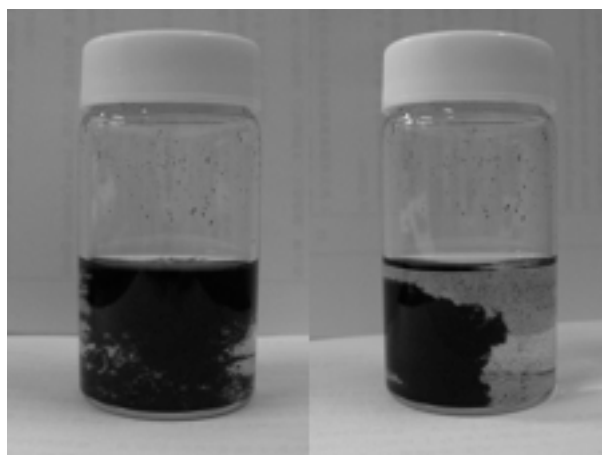


Fig. 1 超音波照射後の様子
右 : 直後 左 : 10 分後

て吸着していると $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ と算定される。乾燥状態での SWCNT の表面積は $670 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ であることから、まだ十分量のヨウ素が吸着していないことがわかる。また、ヨウ素吸着の窒素吸着からの表面積が $530 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ へと大きく減少するために、SWCNT バンドルのインターステイシャル細孔をヨウ素がブロックしているとみられる。観測された Raman スペクトルでは金属チューブにみられる 1544 cm^{-1} のピークの 1526 cm^{-1} のピークに対する比がヨウ素の吸着量が増えるにしたがいわずかに増加している。これは、SWCNT の金属性が増加している可能性を示す。Fig. 3 に温度変化に伴う電気伝導度変化を示す。ヨウ素吸着によって電気伝導度が増加している。Grigorian らの報告¹⁾と比較すると、電気伝導度の増加が小さいが、ヨウ素の溶液吸着量がインターカレーション法によるより小さいためである。今までのところ溶液吸着量が少ない問題点があるが、SWCNT の開孔化、分散時の溶媒の選択、超音波分散法の検討によってインターカレーション法とは異なるメリットを見出せると期待できる。

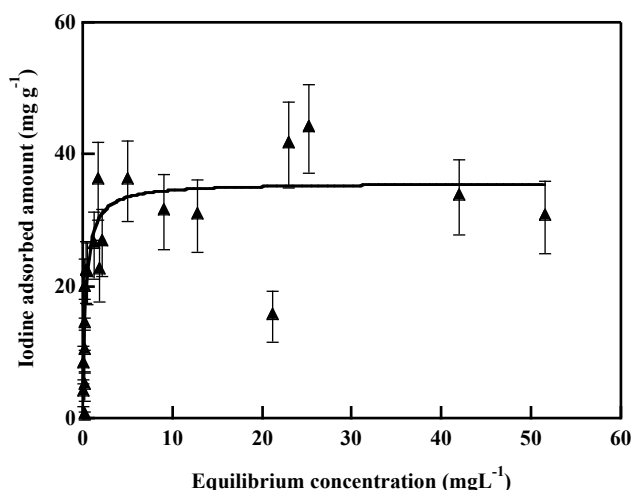


Fig. 2 423 K での溶液吸着等温線

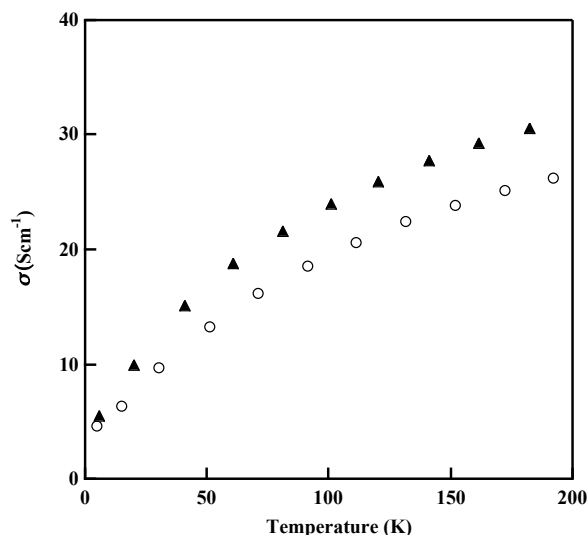


Fig. 3 電気伝導度の温度変化

○ raw SWCNT, ▲ iodine SWCNT

Table 1 SWCNT の比表面積

sample	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$
raw SWCNT	670
iodine SWCNT	530

【参考文献】

- 1) L. Grigorian, K. A. Williams, S. Fang, G. U. Sumanasekera, A. L. Loper, E. C. Dickey, S. J. Pennycook, P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 5560.
- 2) H. C. Tse, M. Tamres, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1367.