

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 18 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651117

研究課題名（和文） 全固体型単層カーボンナノチューブエレクトロクロミック素子の開発

研究課題名（英文） Development of electrochromic devices using single-wall carbon nanotubes in solid state

研究代表者

柳和宏 (Kazuhiro Yanagi)

首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：30415757

研究成果の概要（和文）：

本研究では、レアメタルフリーの全固体型電気化学素子を実現することを狙いとして、近年応募者が成功した単層カーボンナノチューブ（SWCNT）カラー薄膜の色制御技術を発展させ、その基礎物性を解明するとともに、液体を用いない全固体型SWCNTエレクトロクロミック素子への展開を行うことを目標として研究を行った。イオン液体にトリブロックポリマーを混合させることによるゲル化を行うことにより、電解質を液体系から固体系へと変えた。その結果、イオンゲルを用いた場合においても可逆的な色変化が可能であることを明らかにした。その結果、全固体型SWCNTエレクトロクロミック素子の作製に成功した。また、紫外領域の光吸収の制御に向けて、 -40 度まで冷却して吸収測定を明らかにする系を自作し、低温において光電気化学測定を行うことで、電気化学反応を抑制しつつ吸収変化を明らかにすることを達成した。紫外領域にはブロードな吸収帯（U-band）が存在するが、低温における光電気化学測定により、(6, 5)SWCNT薄膜のUV領域の吸収が、可逆的な膜電位依存性を示すことを明らかにした。このことは、 π - π^* 遷移由来の寄与がU-bandに存在していることを示唆している。しかし、キャリア注入によるブロードニングは殆ど起こっていない為、Fano機構によるブロードな光吸収形成の寄与は小さいと考えられる。直径 1.4nmの金属型や半導体型SWCNTにおいては吸収帯の変化と共に新しい吸収帯が出現することから、キャリア注入が光吸収構造に与える影響は、SWCNTのカイラリティによって大きく異なることが示唆されている。このように、全固体型のエレクトロクロミック素子の開発に成功すると共に、透明性改善への道筋を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In this study, we developed all solid state of electrochromic device using single-wall carbon nanotubes (SWCNTs), and clarified physical mechanisms of electrochromic properties of SWCNTs. Toward solid state devices, it is necessary to change the electrolyte solution to solid state electrolyte. For that purpose, we prepared ion gel using triblock co-polymers. We fabricated electrochromic devices in all solid states and confirmed electrochromic phenomena using ion gel. To investigate the physical background of electrochromic properties of SWCNTs, we developed a system that can investigate opt-electrochemical measurements at -40 degrees, and then investigated optical absorption changes by electro-chemical doping at low temperature. We found that optical absorption at ultra-violet region can be also changed by electro-chemical doping, suggesting the presence of π - π^* transition components in the UV-region.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ粒子・ナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

電気化学素子は、エレクトロクロミック (EC) ディスプレイや二次電池など、近年のエネルギー技術革新の中で極めて重要な役割を果たしている。近年の資源枯渇問題により、レアメタルフリーの電気化学素子の創製は極めて重要な課題となっている。

SWCNT はグラフェンシートを一巻きにした円筒状ナノ炭素材料である。その螺旋度 (カイラリティ) によって様々な電子構造を示し、金属型・半導体型の SWCNT が存在する。合成時にはその様々なカイラリティのものが同時に生成されてしまい、未精製の試料は黒色を示す。しかしながら、SWCNT は、円筒方向の量子化条件によって、可視光領域に光吸収帯を有しており、高純度精製 (金属型・半導体型分離、単一カイラリティ精製) を行うと、SWCNT 本来の色を示す試料を得ることが可能である。例えば、直径 0.83 nm, 1.0 nm, 1.38 nm の金属型 SWCNT はイエロー・マゼンタ・シアン色を示す (Yanagi et al., *Appl. Phys. Express* 1, 034003, 2008)。応募者は、そのような高純度分離試料を用いて導電性カラー SWCNT 薄膜を作製し、近年、電気化学ドーピング法を用いてその色を制御することを実現した。カラー SWCNT 薄膜の色を変える原理は、電子 (もしくはホール) を SWCNT に注入することで吸光係数を減少させることにある。しかし、高ドーピング時において、新しい吸収帯が出現することが判り、その背景を明らかにすることが、EC 素子開発において重要な課題であることが明らかになっている。また、応募者は、イオン液体などの電解質溶液を用いて、電気二重層を形成することにより、SWCNT に電子やホールを注入し、色を変えることに成功してきた。それは原理的には、固体コンデンサ構造においても同様なことが可能であると予想された (図 3)。しかしながら、通常のコondenサ構造では、表面第一層の SWCNT にしかキャリアは注入されず、マクロな色変化の実現は困難であるとも予想された。そこで本研究では、液体を用いない EC 素子を創製可能であると着想し、本研究課題を提案するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、下記の二つの課題を達成する。

(1) SWCNT のドーピングによって生じる新しい光吸収構造の物理的背景の解明。(2) 液体を用いない全固体型金属型 SWCNT 薄膜 EC 素子の開発。

3. 研究の方法

物理的背景を明らかにする為、低温において光電気化学測定系の構築を行った。その結果、 -40 度の低温において、光電気化学測定を可能とする実験系の構築に成功した。電解質の固体化に向けて、熱硬化型イオン液体、トリブロックコポリマーを利用したイオンゲルを作成し全固体型エレクトロクロミックデバイスを作成した。

4. 研究成果

SWCNT の光吸収スペクトルには、 4.5eV 付近にピークを備えるブロードな吸収帯が存在する。近年の高純度精製により、この吸収帯の背景は、SWCNT のバンドル状態の形成が大きく影響を及ぼしていることが分かっている。これまで我々は、電気二重層を用いた電子・ホールの高密度注入による SWCNT 薄膜の光吸収変化を報告してきたが、このブロードな吸収帯 (U-band) の物理的背景を明らかにする為、低温における光電気化学測定を行った。低温における光電気化学測定により、(6,5)SWCNT 薄膜の UV 領域の吸収が、図 1 のような可逆的な膜電位依存性を示すことを明らかにした。このことは、 π - π^* 遷移由来の寄与が U-band に存在していることを示唆している。しかし、キャリア注入によるブロードニングは殆ど起こっていない為、Fano 機構によるブロードな光吸収形成の寄与は小さいと考えられる。 S_{11} 、 S_{22} および U-band 吸収の減少や S_{33} のシフトがほぼ同じポテンシャルで起きることは、電子格子相互作用やクーロン遮蔽が強く働いていることが示唆されている。直径 1.4nm の金属型や半導体型 SWCNT においては吸収帯の変化と共に新しい吸収帯が出現することから、キャリア注入が光吸収構造に与える影響は、SWCNT のカイラリティによって大きく異なることが示唆されている。

SWCNT を実際にエレクトロクロミック素子として動作させる為には、デバイスの固体化、

色鮮度・透明性の改善が原理的に可能か解明する必要がある。デバイス固体化を目指して、はじめに、紫外線硬化型イオンゲルを電解質として用いて実験を行った。SWCNT は、既報の方法に従って、直径 1.4 nm の金属型 SWCNT を用いた。ポリマー基板上に金属型 SWCNT 薄膜を対になる形で形成させ、両者をまたぐようにイオンゲルの塗布を行い、紫外線を用いて硬化させた。両金属型 SWCNT 薄膜に電圧を印加し、その色変化の測定を行った。両金属型 SWCNT 電極に 6V の電圧を印加することにより、イオンゲルが塗布された箇所において、エレクトロクロミック現象を観測することに成功した。また、トリブロックコポリマーを用いてイオン液体をゲル化（イオンゲル）させることにより電解質の固体化も行った。イオン液体・ゲル・可溶化用の溶媒の量比を最適化させ、塗布することによりイオンゲルを作成し、エレクトロクロミックデバイスを作成したところ、前述と同様に色変化を検出した。全固体型でエレクトロクロミック素子を開発することが可能であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 2 件)

(1) Takagi, Y., Nobusa, Y., Gocho, S., Kudou, H., Yanagi, K., Kataura, H., Takenobu, T., “Inkjet printing of aligned single-walled carbon-nanotube thin films”, *Applied Physics Letters*. 102, 143107 (2013) (査読有)

(2) Sauer, M., Shiozawa, H., Ayala, P., Ruiz-Soria, G., Liu, X., Chernov, A., Krause, S., Yanagi, K., Kataura, H., Pichler, T., “Internal charge transfer in metallicity sorted ferrocene filled carbon nanotube hybrids”, *Carbon* (accepted in 2013)
DOI:10.1016/j.carbon.2013.03.014 (査読有)

(3) Yanagi, K., Moriya, R., Cuong, N. T., Otani, M., Okada, S., “Charge manipulation in molecules encapsulated inside single-wall carbon nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* 110 86801 (2013) (査読有)

(4) Matsuda, K., Yanagi, K., Kyakuno, H.,

Sagitani, S., Kataura, H., Maniwa, Y., “¹³C-NMR shift of highly concentrated metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes”, *Journal of the Physical Society of Japan* 82, 15001 (2013)
(査読有)

(5) Sauer, M., Shiozawa, H., Ayala, P., Ruiz-Soria, G., Kataura, H., Yanagi, K., Krause, S., Pichler, T.:
In situ filling of metallic single-walled carbon nanotubes with ferrocene molecules, *Physica Status Solidi (B)* 249 (2012) 2408--2411 (査読有)

(6) Shimizu, R., Matsuzaki, S., Yanagi, K., Takenobu, T.:
Optical signature of charge transfer in n-type carbon nanotube transistors doped with printable organic molecules, *Applied Physics Express* 5 (2012) 125102
(査読有)

(7) Briones-Leon, A., Liu, X., Ayala, P., Kataura, H., Yanagi, K., Weschke, E., Pichler, T., Shiozawa, H.:
Orbital and spin magnetic moments of ferrocene encapsulated in metallicity sorted single-walled carbon nanotubes, *Physica Status Solidi (B)* 249 (2012) 2424--2427 (査読有)

(8) Chernov, A., Havlicek, M., Jantsch, W., Rummeli, M. H., Bachmatiuk, A., Yanagi, K., Peterlik, H., Kataura, H., Sauerzopf, F., Resel, R., Simon, F., Kuzmany, H.:
Ferromagnetic decoration in metal-semiconductor separated and ferrocene functionalized single-walled carbon nanotubes, *Physica Status Solidi (B)* 249 (2012) 2323--2327 (査読有)

(9) Havlicek, M., Chernov, A., Jantsch, W., Wilamowski, Z., Yanagi, K., Kataura, H., Rummeli, M. H., Malissa, H., Kuzmany, H.:
Magnetic phase transition for defect induced electron spins from fully metal-semiconductor separated SWCNTs, *Physica Status Solidi (B)* 249 (2012) 2562--2567 (査読有)

(10) Havlicek, M., Jantsch, W., Wilamowski,

Z., Yanagi, K., Kataura, H., Rummeli, M.H., Malissa, H., Tyryshkin, A., Lyon, S., Chernov, A., Kuzmany, H.:

Indirect exchange interaction in fully metal-semiconductor separated single-walled carbon nanotubes revealed by electron spin resonance,
Phys. Rev. B 86 (2012) 45402 (査読有)

(11) Kawai, M., Kyakuno, H., Suzuki, T., Igarashi, T., Suzuki, H., Okazaki, T., Kataura, H., Maniwa, Y., Yanagi, K.:
Single chirality extraction of single-wall carbon nanotubes for the encapsulation of organic molecules,
J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 9545--9548 (査読有)

(12) Matsuzaki, S., Nobusa, Y., Shimizu, R., Yanagi, K., Kataura, H., Takenobu, T.:
Continuous electron doping of single-walled carbon nanotube films using inkjet technique, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 06FD18 (査読有)

(13) Nobusa, Y., Takagi, Y., Gocho, S., Matsuzaki, S., Yanagi, K., Takenobu, T.:
Fine patterning of inkjet-printed single-walled carbon-nanotube thin-film transistors, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 06FD15 (査読有)

(14) M. Ichida, S. Saito, T. Nakano, Y. Feng, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, H. Ando:
Absorption spectra of high purity metallic and semiconducting single-walled carbon nanotube thin films in a wide energy region, Solid. State. Comm. 151 (2011) 1696--1699 (査読有)

(15) Y. Nobusa, Y. Yomogida, S. Matsuzaki, K. Yanagi, H. Kataura, T. Takenobu:
Inkjet printing of single-walled carbon nanotube thin-film transistors patterned by surface modification, Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 183106--183108 (査読有)

(16) S. Matsuzaki, Y. Nobusa, K. Yanagi, H. Kataura, T. Takenobu:
Inkjet printing of carbon nanotube complementary inverters,
Appl. Phys. Express 4 (2011)

105101--105103 (査読有)

(17) K. Yanagi, R. Moriya, Y. Yomogida, T. Takenobu, Y. Naito, T. Ishida, H. Kataura, K. Matsuda, Y. Maniwa:
Electrochromic carbon electrodes: Controllable visible color changes in metallic single-wall carbon nanotubes,
Adv. Mater. 23 (2011) 2811--2814 (査読有)

(18) H. Kyakuno, K. Matsuda, H. Yahiro, Y. Inami, T. Fukuoka, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, T. Saito, S. Iijima:
Confined water inside single-walled carbon nanotubes: Global phase diagram and effect of finite length, J. Chem. Phys. 134 (2011) 244501--2445014 (査読有)

(19) K. Saito, K. Yanagi, R. Cogdell, H. Hashimoto:
A comparison of the Liptay theory of electroabsorption spectroscopy with the sum-over-state model and its modification for the degenerate case,
J. Chem. Phys. 134 (2011) 044138--044146 (査読有)

(20) 柳和宏: 金属型単層カーボンナノチューブを用いたレアメタルフリー画像素子開発について、
マテリアルステージ (技術情報協会) 12 (2012) 3--6 (査読無)

(21) 柳和宏: 単層カーボンナノチューブを用いたエレクトロクロミックカラーインク応用、
マテリアルステージ (技術情報協会) 12 (2013) 68--70 (査読無)

(22) 柳和宏: 金属型単層カーボンナノチューブを用いたレアメタルフリーの画像素子開発、科学工業 (化学工業社) 64 (2013) 374-378 (査読無)

[学会発表] (計 77 件中、ページ数の関係で 13 件だけ記載)

(1) Kazuhiro Yanagi, Kai Hasegawa, Hideki Kawai, Ryo Nakatsu (Kyoto Univ.):
Alignment Control of Single Wall Carbon Nanotubes during Aggregation (Poster)
• 2012 A3 Symposium of Emerging Materials:

Nanomaterials for Energy and Environments
2012年11月29日～12月1日(Tohoku Univ.)

(2) Yuki Nobusa¹, Hiroki Hamahata¹, Yohei Yomogida¹, Kazuhiro Yanagi², Yoshihiro Iwasa³ and, Taishi Takenobu¹ (Waseda Univ.¹, Tokyo Metropolitan Univ.², Univ. of Tokyo³):

"Bending Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Film Transistors" (ポスター)

(3) Masatoshi Kawai, Haruka Kyakuno, Takuya Suzuki, Toru Igarashi, Hironori Suzuki¹, Toshiya Okazaki¹, Hiromichi Kataura¹, Kazuhiro Yanagi (Tokyo Metropolitan Univ., AIST¹):

"Single Chirality Extraction of Single-Wall Carbon Nanotubes for the Encapsulation of Organic Molecules" (ポスター)

(4) Satoki Matsuzaki¹, Yohei Yomogida¹, Ryota Inukai¹, Kazuhiro Yanagi², Yoshihiro Iwasa³, Taishi Takenobu¹ (Waseda Univ.¹, Tokyo Metropolitan Univ.², Univ. Tokyo³):

"Fully Inkjet-Printed All Carbon Flexible Transistor" (ポスター)

・International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, 2013年13月2日～3月9日 (Austria)

(5) K. Yanagi:

Control of Colors of Single-Wall Carbon Nanotubes: -Purification, Electrochromic Properties, and Peapods in a Single-Chirality State- (招待講演)

・カロテノイド研究談話会 2011年9月13日 - 9月14日 (函館)

(6) 柳和宏、守屋理恵子、Nguyen Thanh Cuong¹、岡田晋¹ (首都大、筑波大¹):

π ナノ空間内に束縛された β カロテンの電気化学特性 (口頭)

・第43回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム 2011年9月5日～9月7日 (東北大学)

(7) 河合 英輝, 長谷川 凱, 藤原 正澄¹, 竹内 繁樹¹, 片浦 弘道², 中津 亨³, 柳和宏 (首都大、阪大¹、AIST²、京大³):
アルコール濃度制御による単層カーボンナ

ノチューブの凝集体の形成と高純度化(ポスター)

(8) 工藤 光, 野房 勇希¹, 片浦 弘道², 竹延 大志¹, 柳和宏 (首都大、早大¹、AIST²):

単一(6,5)カイラリティ単層カーボンナノチューブ厚膜におけるイオンゲルトランジスタ(ポスター)

(9) 柳和宏, Hideki Kawai, Hikaru Kudo, Kai Hasegawa, Hiromichi Kataura¹, Ryo Nakatzu² (首都大、AIST¹、京大²):

蒸気拡散法によって作製した単層カーボンナノチューブ凝集体の性質(口頭)

(10) 河合 将利, 五十嵐 透, 客野 遥, 岡崎 俊也¹, 真庭 豊, 柳和宏 (首都大、AIST¹):

単一カイラリティ(11,10)単層カーボンナノチューブへのC60分子の内包(ポスター)

・第44回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム 2012年3月11日～3月13日 (東京大学 本郷キャンパス)

(11) Tadera Shin, Haruka Kyakuno, Yusuke Nakai, Kazuhiro Yanagi, Yasumitsu Miyata, Hiromichi Kataura¹, Yutaka Maniwa (首都大、AIST¹):

X-ray diffraction profile of highly purified (6,5) SWCNTs(ポスター)

(12) Ryo Shimizu, Yijin Zhang, Kazuhiro Yanagi¹, Yoshihiro Iwasa², Taishi Takenobu (早大、首都大¹、東大²):

カーボンナノチューブ電気二重層トランジスタにおけるp-n接合の形成(ポスター)

(13) Hiroki Hamahata, Yuki Nobusa, Yohei Yomogida, Kazuhiro Yanagi¹,

Yoshihiro Iwasa², Taishi Takenobu (早大、首都大¹、東大²):

Bending Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Film Transistors (ポスター)

[図書] (計1件)

(1) 柳和宏: "高純度単一電子構造単層カーボンナノチューブを用いた高次 π ナノ空間"、高次 π 空間の創発と機能開発(シーエムシー出版) (2012) 187-194

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：単層カーボンナノチューブの結晶作製方法、単層カーボンナノチューブ結晶及び単層カーボンナノチューブ結晶を用いた電子デバイス

発明者：柳和宏、中津亨、吉宗良祐、工藤光

権利者：首都大学東京

番号：特願 2011-282196

出願年月日：平成23年12月22日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柳和宏 (YANAGI KAZUHIR)

首都大学東京・理工学研究科・物理学専攻

研究者番号：30415757