

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 22 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620069

研究課題名(和文)化学ドーピング単層カーボンナノチューブの電子準位およびトリオン準位制御

研究課題名(英文)Electronic states of chemically-doped single-walled carbon nanotubes and trio state regulation

研究代表者

中嶋 直敏 (Nakashima, Naotoshi)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80136530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：単層カーボンナノチューブ(SWNT)は炭素のみで構成される1次元ナノ材料であり、近赤外領域にフォトルミネッセンス(PL)を示す。最近、SWNTに対して局所化学修飾を行うと量子収率が大幅に向上することが報告された。本研究では、置換基を変化させたジアゾニウム分子を各種合成し、局所化学修飾を行い、それらの電子準位を決定した。決定法として、申請者が開発したその場PL分光電気化学測定²⁾を用いた。Nernst式に基づき酸化電位(HOMO)と還元電位(LUMO)を決定する手法であるし、局所修飾がSWNTのHOMOを負側に、LUMOを正側にシフトさせることを見出し、そのメカニズムを解明した。

研究成果の概要(英文)：Localized modification of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) with aryl functional groups (Ar doping), providing the optical property-enhanced SWNTs with unique dependence on the substituent groups. In this study, we examined the electronic states of the Ar-doped SWNTs and the substituent effect of aryl functionalization through the in situ PL spectroelectrochemical method that we developed previously. We evaluated energy levels of the pristine and the Ar-doped SWNTs modified with three different substituents, in which the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the Ar-doped SWNTs were found to shift to negative and positive values, respectively, compared to those of the pristine SWNTs. Interestingly, we clarified that the HOMO of the Ar-doped SWNTs showed dependence of the chemical structure of the aryl substituent groups. We revealed a possible mechanism for the energy level shifting on the Ar-doping.

研究分野：ナノカーボン化学

 キーワード：単層カーボンナノチューブ フォトルミネッセンス ネルンスト解析 ドーピングナノチューブ その場合分
 光電気化学 酸化還元電位 フェルミ準位 ナノチューブカイラリティ

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) は1次元ナノワイヤー構造をもつナノカーボンで、ナノテクノロジー・ナノサイエンスの中心素材として大きな注目を集めている。SWNTの電子準位決定はナノチューブ科学の基盤となる基礎物性である。特にバンドギャップ・酸化還元電位・Fermi準位・仕事関数は、SWNTの電子特性を理解するために非常に重要である。単層カーボンナノチューブは、1枚のグラフェンシートを丸めた円筒状の構造体である。半導体性の単層カーボンナノチューブはその電子構造から光吸収と Photoluminescence (PL) が観察される。最近の研究で単層カーボンナノチューブに低濃度のオゾンを経験させることで酸素をドーピングし、PLの長波長側に新たなピークが生じることが報告された。酸素ドーピング (0-doped) SWNT は簡便な操作で作製可能であることや発光効率が大きく向上することが知られ、光デバイスやバイオイメージングへの応用が注目されているが、その電子特性は未解明な点が多い。この局所修飾 SWNT の特性を明らかにすることは SWNT の基盤的学術として重要である。

2. 研究の目的

本研究者は、「その場分光電気化学的手法」により SWNT のフォトルミネッセンス (PL) スペクトルのネルンスト応答を解析することにより、SWNTの電子準位 (ここでは酸化電位、還元電位、フェルミ準位、仕事関数) を実験的に決定することに成功した。さらに、この手法で、SWNTにトリオン (電荷を持った励起子) が存在することを発見した。本研究では、この成功を基に、局所酸素ドーピング SWNT (0-doped SWNT) の電子準位決定と理論的な意味付け、および局所アリアル基ドーピング SWNT およびそのトリオンの特異な PL 分光特性を明らかにすることを目的としている。

3. 研究の方法

局所酸素ドーピング SWNT (0-doped SWNT) および

局所アリアル基ドーピング SWNT は、従来の文献¹⁻³に従って合成する。使用した界面活性剤をカルボキシメチルセルロースに置換して、キャスト法により ITO 電極上に固定する。これらのサンプルに対して、その場 PL 分光電気化学により、局所修飾 SWNT の電子準位を決定する。具体的には、ポテンシostat を用いて、外部から 0.1V ステップごとに電圧を印可し、平衡に到達させた後に自然電位に戻して次のステップ電位を印加し、同様の測定を行なう。電圧印加は、1V まで行なう。終了したら、同様の回加を -1V まで行なう。得られた結果に対して、ネルンスト式を用いて解析し、酸化電位、還元電位を求めるとともに、未ドーピング SWNT のそれと比較、考察する。さらに、トリオン生成についての知見も集積、考察する。

4. 研究成果

(1) 酸素ドーピング SWNT の合成とその特性 : 0-doped SWNT は Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) 重水溶液で分散させ、この溶液に CMC 重水溶液 (終濃度 0.1 wt%) を加え、フィルターろ過、再分散を繰り返すことで CMC に置換した。この溶液を ITO 電極上にキャストして乾燥させる 0-doped SWNT フィルムを作製した。作製した 0-doped SWNT フィルムを電気化学セルに組み込み、任意の電位で一定時間保持後 PL の測定を行った。CMC 置換後の 0-doped SWNT の吸収スペクトルからレッドシフトによる CMC の置換が見られた。また PL マッピング図から置換後も酸素ドーピング構造を維持できていることがわかった。0-doped SWNT に電位をプラス側もしくはマイナス側に振ることで PL 強度のクエンチが観測された。これは SWNT が酸化・還元により電子の出し入れされることによって起こる。このデータを解析し、0-doped SWNT の酸化還元電位を決定した。その結果、0-doped SWNT は未修飾 SWNT の酸化還元電位に対して、それぞれが酸化されやすく、還元されやすい電位にシフトすることが明らかとなった。この成果は文献 4 として採択された。

(2) アリール化学修飾 SWNT の合成とその特性解明

化学構造の異なる局所修飾を与えた 3 種類の局所化学修飾 SWNT に対して「その場 PL 分光電気化学測定」を行い、それらの電子準位を決定した。用いた局所化学修飾 SWNT は、アリール基を修飾した Ar-SWNT を選択した。Ar-SWNT は過去の文献に従い、SWNT 分散溶液に対してアリールジアゾニウム塩 (Ar-Dz) を添加する手法で合成した。これらの吸収スペクトルに殆ど変化がないことや PL スペクトルにおいて新規ピーク E_{11}^* の生成から合成に成功したと判断した。置換基が異なる Ar を修飾させ、置換基がニトロ基 (Ar-NO₂ SWNT)、ブロモ基 (Ar-Br SWNT)、メトキシ基 (Ar-MeO SWNT) の 3 種類の化学構造の異なる Ar-SWNT を作製し、それぞれが異なる波長の E_{11}^* を示すことが分かった。合成した Ar-SWNT に対してその場 PL 分光電気化学測定により、それぞれの電子準位を決定した。得られたデータより、化学修飾により SWNT の HOMO は負側に、LUMO は正側にシフトすることがわかった。これは局所的な修飾によって SWNT の構造対称性が壊れ、電子準位が分裂することによる準位の変化が生じたためと考えられる。また修飾分子の置換基のハメット則置換基数に応じて HOMO のみが選択的にシフトしていることが明らかとなった。これは置換基のダイポールによって SWNT の HOMO に異なる影響を与える可能性が示唆された。化学修飾の効果を SWNT のカイラリティで比較すると、カイラリティの mod で HOMO、LUMO の変化に差異があることが分かった。ここで示した結果は、修飾分子の置換基の化学構造変化により、SWNT の電子準位に影響を与えることを示している。つまり、従来現象として観察されていた修飾分子の置換基に応じた E_{11}^* の波長変化は、その電子準位変化に起因していることを証明する結果となった。また電子準位の変化は置換基のダイポールの影響を受けるた

め、より強いダイポールの修飾を SWNT に導入することで、さらなる物性変化が期待できる。

(3) ビスジアゾニウム局所修飾 SWNT の合成と特性

上記の成果を基に、ビスジアゾニウム局所修飾 SWNT を合成し、同様な手法でその特性を解析した。具体的には、局所的に 2 つの修飾基が近接した構造 (2Ar 構造) の合成をまず行った。操作としては、1 つのジアゾニウム基を有するモノジアゾニウム (1Dz) をコントロールとし、また中心のアルキル鎖長が異なる 2DzAr3、2DzAr5、2DzAr9 をそれぞれ合成し、SWNT に対して局所化学修飾を行った。その結果、2Dz を修飾した SWNT (2Dz-SWNT) のみ、2Ar 構造に由来する新規発光ピーク E_{11}^* の生成が観測された。この 2Ar 構造の形成には修飾条件の最適化、特に SWNT 濃度や界面活性剤の検討が必要であり、SWNT 濃度は低濃度で界面活性剤は SDS を用いた場合に、2Ar 構造の選択的な形成が可能であることが分かった。アルキル鎖長の異なる 2Dz の局所化学修飾を行ったところ、いずれの場合も E_{11}^* の生成が観察された。アルキル鎖長に応じて SWNT との反応性が異なり、アルキル鎖長が短いほど反応性が高いことが分かった。また E_{11}^* 波長のアルキル鎖長依存性を調べると、アルキル鎖長が短いほど長波長に生じることが分かった。これは修飾構造をより厳密に制御することで、さらに SWNT の発光特性を制御できることを示している。

本成果は、通常では本質的に変化させることができない SWNT の発光特性を、与える修飾構造だけで制御可能であることを示している。今後、近接した修飾の数を増やすことによる新規発光特性の開拓や、修飾サイトの距離を制御することによる発光特性制御、多励起子状態の励起子分子といった新たな物理的な現象の観察など、多く展開が期待できる。これらの展開が将来のナノカーボンの高

機能光材料の基礎として大きく貢献できるものと考えられる。

<引用文献>

- 1) Ghosh, S.; Bachilo, S. M.; Simonette, R. A.; Beckingham, K. M.; Weisman, R. B. Oxygen Doping Modifies Near-Infrared Band Gaps in Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2010**, *330*, 1656-1659.
- 2) Miyauchi, Y.; Iwamura, M.; Kawazoe, T.; Ohtsu, M.; Matsuda, K. Brightening of Excitons in Carbon Nanotubes on Dimensionality Modification. *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 715-719.
- 3) Tanaka, Y.; Hirana, Y.; Niidome, Y.; Kato, K.; Saito, S.; Nakashima, N. Experimentally Determined Redox Potentials of Individual (n,m) Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7655-7659
- 4) T. Shiraishi, G. Juhasz, T. Shiraki, N. Akizuki, Y. Miyauchi, K. Matsuda, N. Nakashima, "Determination of Precise Redox Properties of Oxygen-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes Based on in Situ Photoluminescence Electrochemistry", *J. Phys. Chem. C*, **2016**, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07841 in press.

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 1 件)

T. Shiraishi, G. Juhasz, T. Shiraki, N. Akizuki, Y. Miyauchi, K. Matsuda, N. Nakashima, "Determination of Precise Redox Properties of Oxygen-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes Based on in Situ Photoluminescence Electrochemistry", *J. Phys. Chem. C*, **2016**, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07841 in press.

[学会発表] (計 13 件)

1. 白石智也, 秋月直人, 宮内雄平, 松田一成, 中嶋直敏, Experimentally Determined Electronic States of Oxygen-doped Single-walled Carbon Nanotubes NT14 "University of Southern California, Los Angeles, California, USA, 2014/6/3
2. 白石智也, 秋月直人, 宮内雄平, 松田一成, 中嶋直敏, 酸素ドーブ単層カーボンナノチューブの電子準位決定, 第51回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場(福岡), 2014/6/28
3. 白石智也, 秋月直人, 宮内雄平, 松田一成, 中嶋直敏, 酸素ドーブ単層カーボンナノチューブの電子準位決定, 第4回CSJ化学フェスタ, タワーホール船堀, 2014/10/15
4. 白石智也, 秋月直人, 宮内雄平, 松田一成, 中嶋直敏, 単層カーボンナノチューブの酸化還元電位に酸素ドーブが及ぼす影響の解明, 九州地区高分子若手研究会・冬の講演会, 佐賀・川上峡温泉 龍登園, 2014/12/25
5. 白石智也, 秋月直人, 宮内雄平, 松田一成, 中嶋直敏, Effect of Chemical Doping on the Electronic States of Single-Walled Carbon, 第48回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン(FNTG)総合シンポジウム, 東京大学 伊藤国際学術研究センター 伊藤謝恩ホール, 2015/2/22
6. 白石智也, 白木智丈, 中嶋直敏, In-situ フォトルミネッセンス分光電気化学測定による局所化学修飾した単層カーボンナノチューブの電子準位決定, 第52回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場(福岡), 2015/6/27
7. 白石智也, 白木智丈, 中嶋直敏, Effect of sp³ defect on the electronic states of single-walled carbon nanotubes determined by in situ PL spectrochemistry, 第49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, 北九州国際会議場, 2015/9/9
8. 白石智也, 白木智丈, 中嶋直敏, 単層カーボンナノチューブの発光を利用した局所化学修飾による電子準位変化の解明, 第5回CSJ化学フェスタ, タワーホール船堀, 2015/10/13
9. Tomonari Shiraishi, Tomohiro Shiraki, and Naotoshi Nakashima, "Determination of redox properties of chemically-modified single-walled carbon 77 nanotubes based on in situ PL spectroelectrochemistry", 2015 A3 Symposium, Chikushi Campus, Kyushu University, 2015/11/10
10. Tomonari Shiraishi, Tomohiro Shiraki,

and Naotoshi Nakashima, Effect of chemical modification on the electronic states of carbon nanotubes revealed by using in situ PL spectroelectrochemistry, 2015 Pusan-Gyeongnam/Kyushu-Seibu Joint Symposium on High Polymer (17th) and Fiber (15th) Dong-A University in Busan, 2015/11/13

11. 白石智也, 秋月直人, 宮内雄平, 松田一成, 中嶋直敏, "局所酸素ドーピング単層カーボンナノチューブの電子準位決定", 第61回ポラログラフイーおよび電気分析化学討論会, イーグレひめじ, 2015/11/25
12. 白石智也, 白木智丈, 中嶋直敏, Emergence of a New Red-Shifted PL from Chemically-Modified Single-Walled Carbon Nanotubes, 第50回 フラールレン・ナノチューブ・グラフエン総合シンポジウム, 東京大学 伊藤国際学術研究センター 伊藤謝恩ホール (東京), 2016/02/22
13. 白石智也, 白木智丈, 中嶋直敏, 局所化学修飾によるカーボンナノチューブの特異な近赤外フォトルミネッセンス挙動, 日本化学会 第96春季年会, 同志社大学 京田辺キャンパス, 2016/3/24

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中嶋 直敏 (NAKASHIMA, Naotoshi)

九州大学大学院工学研究院、教授

研究者番号：80136530

(2) 研究分担者
なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()

なし
研究者番号：