

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 6 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550036

研究課題名(和文)カーボンナノチューブ分子線源の開発と、これを用いた分光と気相反応機構の解明

研究課題名(英文)Development of a carbon nanotube molecular beam source and the gas phase spectroscopy and reaction dynamics of the nanotubes using the beam source

研究代表者

片柳 英樹 (KATAYANAGI, Hideki)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教

研究者番号：00399312

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)分子線源を開発して気相分光を行い、孤立CNTの物性および反応性を解明すること、およびCNTを電子材料等に应用することを試み、その結果から気相および凝縮相中の電子移動反応についての統一的理解を得ることを目的とした。

分子線源設計のための予備実験を行い、気相分光用真空装置を設計・製作した。所期の実験結果はまだ得られていないが、CNT気相分光の基礎的準備を行うことができた。また、具体的応用として色素増感太陽電池(DSSC)のためのCNT電極を作成し、これを用いた電池の変換効率等を求めた。今後は気相分光を進展させ、凝縮相での結果とあわせて電子移動反応について考察する。

研究成果の概要(英文)：The aim of the present study is to develop a carbon nanotube (CNT) molecular beam source to perform gas phase spectroscopy of CNT. Comprehensive understanding of charge transfer reactions which involve CNT both in the gas phase in the condensed phase is also aimed.

After pilot studies to clarify conditions necessary for designing the beam source, a vacuum chamber for the gas phase spectroscopy of CNT was designed and built. Although experimental results of the gas phase spectroscopy have not been obtained yet, the basic apparatus for the gas phase spectroscopy were ready. Moreover, CNT catalytic counter electrodes for dye-sensitized solar cells (DSSC) were prepared and DSSC cells were fabricated using the electrodes. Energy conversion efficiencies of the cells were obtained. The results were discussed in relation to the characteristics of the CNT. Advancing the gas phase spectroscopy of CNT from now on will enable us to elucidate the charge transfer reactions in both phases.

研究分野：化学

キーワード：カーボンナノチューブ 化学物理 原子・分子分光 ナノ材料 反応動力学 太陽電池

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) は、ナノテクノロジーの発展に資する中心的材料である。CNT の性質を見極めて、新規な利用方法を開拓するためには、応用に先立ち、その材料の物性および反応性を正確に知ることが不可欠である。本研究では、フラーレン類の放射光による解離性イオン化で生成したフラグメントの散乱分布の画像観測を行う装置と、色素増感太陽電池 (DSSC) の高効率・長寿命・低コスト化を目的とした CNT 対極作成のためのレーザー蒸発装置を組み合わせ、気相に孤立させた CNT の分光測定および反応動力学的測定を行うことを目的とする。また、この知見を実際に DSSC の性能向上に役立てることも目的とする。

CNT の物性評価の観点では、分光学的測定が最も基礎的であると考えられる。しかし気相における孤立した CNT の分光はほとんど行われていない。液相での分光研究例は多数あるが、CNT は全く溶媒に溶けないので、活性剤や DNA を用いて可溶化させるなど、気相とは大幅に異なる環境での測定である。また CNT の反応機構の研究では、その生成メカニズムの解明が焦点となっている。これは触媒の関与する反応であり、触媒表面に吸着された原子による反応と、気相からの原子の供給とエネルギーの散逸に支配されている。このうち触媒表面での反応には関心が持たれ、極めて多くの研究例がある。しかし、CNT の合成にはバッファーガスの存在が必須であることから、気相へのエネルギーの散逸過程が反応を制御する重要な因子であると考えられ、気相における CNT の動力学的理解も、生成機構の理解のために不可欠である。これについての研究例は殆どない。本研究において、気相における CNT の単分子反応機構の詳細が明らかにできれば、CNT の選択的合成に必要なパラメータの推定法等の確立に役立つと考えられる。

研究代表者らは、CNT と同様に炭素の同素体であるフラーレン (C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>) について、画像観測装置を用いた反応機構の解明を行った。まず C<sub>60</sub> についての研究を行い、次に C<sub>70</sub> に発展させた。ここで、フラーレンの構造を考えると、C<sub>60</sub> を、五角形を両極として、赤道面で半分に割り、その間に C<sub>10</sub> からなるリングを挿入したものが C<sub>70</sub> である。この C<sub>10</sub> のリングは、CNT のカイラルベクトルを用いれば (5,5) と表すことができるので、C<sub>70</sub> は最短の (5,5) ナノチューブであるとも考えられる。このように考えれば、CNT はフラーレンの反応機構の研究の延長上にある物質とも捉えることができる。フラーレンに対して用いていた測定手法を CNT に適用することにより、これら新奇炭素同素体の反応機構について、統一的な理解が得られる。

ナノチューブを気相に、孤立した状態で取り出す試みは、限定的ではあるが行われてお

り、いくつか成功例がある。一つは CNT とマトリクスの混合物にレーザーを照射して蒸発させる MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) 法、CNT を分散させた液を凍結させて、レーザーを照射して分散媒ごと蒸発させ、分散媒は真空ポンプにより排気してしまう MAPLE (Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation) 法、および、CNT 懸濁液のエレクトロスプレーイオン化 (ESI) による方法である。いずれも、気相には中性およびイオン化した CNT が取り出されていると考えられる。

本研究では、CNT 分子線源と、気相分光用真空装置を開発し、これを用いて気相における CNT の基礎物性の評価を可能にする方法論を確立することを試みる。また、ここで得られた知見に基づいて、CNT の DSSC への応用を目指した研究も実施する。気相での光イオン化反応も、凝縮相での電極における電子授受反応も、CNT が関与する電子移動反応であると考えられる。そこで、気相、凝縮相において同一の試料を用いて測定を行うことで、CNT が関与する電子移動反応についての統一的理解を得ることを目指す。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、(1) CNT 分子線源と、それを用いた CNT 気相分光装置の開発、(2) 開発した気相分光装置を用いた CNT の基礎物性の測定、および、(3) 凝縮相での CNT の電子移動反応の観測と気相の場合との比較および DSSC への応用展開、である。ここで、(1)と(2)は本課題応募の時点からの目的であり、(3)は応募以降の研究の進展から、本研究をより有効なものとするために追加した。

(1)では、「背景」で述べた CNT の単分子反応機構を明らかにするために、既に開発を進めている装置と方法論を有効に活用して、CNT 分子線源を作成する。また、この分子線源を用いて生成した孤立 CNT の、放射光を用いた分光を行うための真空装置を開発する。(2)では、上記の分子線源を用いて、放射光を利用して極紫外域での気相の吸収スペクトル、光イオン収量および解離生成物収量スペクトルの測定を行う。加えて、従来研究代表者らが開発してきた画像観測法を適用して、解離生成物散乱分布の画像観測を行うことにより、解離におけるエネルギー収支の実験的決定を行う。以上の結果から CNT の生成過程において重要であると考えられる気相反応について、反応機構の実験的解明を行う。

これらに加えて、本研究では、応募時点から、CNT の応用に役立つ結果を得ることを重要な目的と位置づけていたが、これを発展的に具体化し、上記の(3)として、より CNT の実用に近い研究も開始した。気相でのイオン化等の観測に加えて、凝縮相での電子授受の

観測、すなわち電気化学的測定を気相の場合と同一の試料で実施して、結果を比較することにより、CNTの電子材料への応用、特に太陽電池材料としての利用に直接役立つデータを取得することを追加の目的として設定した。

### 3. 研究の方法

(1) CNTを効率的に気相に取り出すための条件を事前に確定させることが有効であるため、市販のMALDI装置およびAFMを用いて、予備実験を実施する。予備実験で得られた知見を参考にして分子線源および放射光分光用真空装置を設計、製作する。(2) その後、これを放射光施設のビームラインに持ち込み、分光測定を行う。(3) 気相分光測定に用いるCNTと同一の試料を用いてDSSCの電極(対極)を作成し、これを用いて電池セルを構成して、光電変換効率等の測定を行う。以上の知見を総合して、CNTの関与する電子移動反応について考察する。

### 4. 研究成果

【研究の主な成果】 目的(1)について、まず、予備実験として、市販のMALDI装置によるCNTの質量分析を行うことで、レーザー蒸発で生成するCNTの質量分布の観測を試みた。市販のCNT水系懸濁液をそのままMALDI装置用の試料台に滴下して乾燥させ、質量分析を行った。また、MALDIでよく用いられるマトリクス試薬との混合による測定も試みた。MALDI測定では、いずれの条件においても、分子量がフラレン類の数倍程度のシグナルのみが観測され、分子量の大きいCNTの気化は確認されなかった。

また、もう一つの予備実験として、AFMを用いた観察により、今回使用した市販の懸濁液中のCNTの形状(直径、長さ等)の分布を求めることを試みた。その結果AFM観測においては、MALDI測定で観測されたような、質量がフラレン類の数倍程度の短いCNTはほとんど見られなかった。従って上記のMALDIで観測された質量の小さいシグナルは解離生成物であると推測した。以上から、今回使用したMALDI装置で実現できる条件では、CNTを効率的に気相に取り出すことが困難であることがわかった。そこで、実際の気相分光装置全体を作成して、これを用いて分子線源の開発を行う方針に変更した。

一方、CNTの気相での観測では、質量分解能が重要であるため、従来の画像観測装置を利用して、質量分析器の改良を試みていた。この改良が成功したので、フラレンの光分解生成物について適用し、その結果を論文として発表した。この論文では、図1にあるように、気相C<sub>60</sub>に放射光を照射して、生成し

た解離イオンの質量分解した散乱速度分布の測定を行った。図1の(a, b)が改造後、(c, d)が改造前である。前者ではピークが明瞭に分離されており、質量分解能が大幅に向上している。

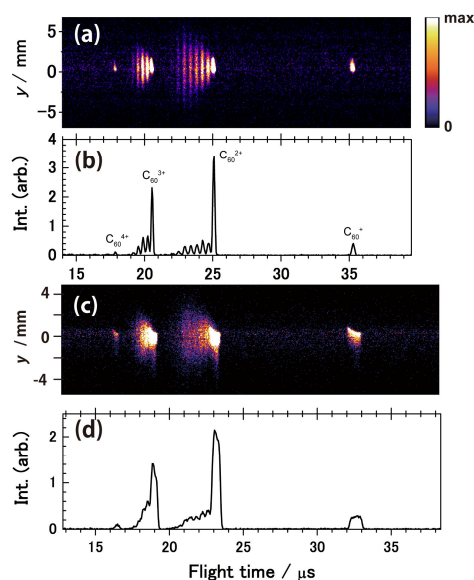


図1 (a), (c) 生成したイオンの到着時刻  $t$  (質量)と到着位置  $y$  (散乱速度)の分布。(b), (d) それぞれから求めた、イオンの飛行時間スペクトル。

以上の予備的研究に基づいて、CNT気相分光用真空装置を設計した。事前に最適な条件が把握できなかったため、分子線源の大きさや取り付け位置について、自由度を持たせる設計とした。また、この装置は、CNTからの電子放出や、解離の際の配向を観測できるように、分子線および検出装置を回転させるように、分子線および検出装置を回転させ、放射光の偏光(電気ベクトル)に対して角度を変化させることができる仕様とした。この回転機構は当初市販の部品を用いることを検討していたが、高価であり、また、仕様が適している製品が少なかったため、工夫して自作した。

また、放射光ビームラインの、短期間のユーザー利用に用いることができるように、装置の運搬、設置、調整を容易にする工夫を行った。本課題の研究開始時点では、代表者らは研究室専用のビームラインを保有しており、真空装置をビームラインのエンドステーションとして長期間設置しての実験が行いやすかったが、その後ビームラインを施設に返却して、ユーザーとしての利用となったため、この工夫は、実際に実験を行う上では重要である。これを実現するために、架台にアルミ製の部材を使用して軽量化を図った。また、市販のアルミ部材で架台を作成することで、装置の製作にかかる期間を短縮することもできた。また、架台には位置の微調整機構を設けた。

上述のように、予備実験においてCNTの

気相への取り出し条件の十分な検証ができなかったため、この設計は非常に困難であったが、研究期間内に装置の製作までを行うことができた。製作した装置の概観を図2に示す。これにより、CNTの気相分光の準備を行うことができた。

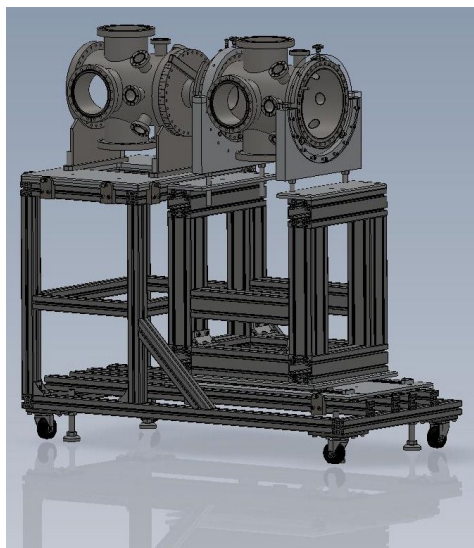


図2 CNT気相分光用真空装置概観図(本体および架台)

目的(3)において、実際にDSSCセルを作成し、その光電変換効率( $\eta$ %)等を測定した。セルの作成および効率測定については城西大学見附研究室の協力を得た。

対極は、単層(SW)および多層(MW)CNT懸濁液を滴下およびスピコートした後乾燥させることにより、導電性ガラス(FTO)基板上にCNT膜を形成させて作成した。発電を担う作用極は、FTO基板上に市販の酸化チタンペースト(粒径18nm)をスクリーンプリントし、これを焼成した後、N719色素を吸着させて作成した。これらの対極と作用極を、電解質溶液をはさんで貼り合わせることで、DSSCセルを作成した。

ソーラーシミュレータを用いてこのセルの光電変換効率( $\eta$ %)等を測定した。その結果 $\eta=2-3\%$ 程度の値であった。同様の作用電極を用いた場合の、通常の白金対極による効率は $\eta=4\%$ 程度なので、CNT対極は白金対極に充分比較しうるものであることがわかった。測定結果を詳細にみると、滴下法で作成した電極を用いた方が、スピコートによるものより高効率であった。一方、単層、多層での効率の差はみられなかったが、開放電圧( $V_{oc}$ )はSWCNTの方が高い傾向があった。また、ここで用いた対極を、AFMを用いて観察したところ、滴下法で作成した膜の方が、より稠密な層を形成していることがわかった。以上の結果をまとめて学会発表を行った。

さらに、上記の $V_{oc}$ の相違を明らかにするために、インピーダンスアナライザ等を用い

て、CNT電極についての電気化学的測定を実施するための準備を行った。インピーダンス測定は上記のCNT対極膜の基板との接触抵抗の測定を行うことができるため、今後の、より定量的な議論に有効である。

【今後の展望】CNT分子線源の開発は未だ途上であるが、今後も開発を続け、目的(2)のCNTの気相分光を実現して、成果を発表する。また、応用については所期の予定以上に展開することができ、凝縮相における研究の準備も行うことができた。今後も研究を継続し、本研究の最終的な目的である、気相、凝縮相におけるCNTの関与する電子移動反応等についての統一的理解を得ることを目指す。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

Hideki Katayanagi, Koichiro Mitsuke “Mass-Resolved Velocity Map Imaging of Doubly Charged Photofragments from  $C_{60}$ ” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 査読有 印刷中。

Hideki Katayanagi “Dissociative Photoionization Studies of Fullerenes and Carbon Nanotubes and Their Application to Dye-Sensitized Solar Cells” *Annual Review Institute for Molecular Science 2014* 査読無 (2014) 40, [http://www.ims.ac.jp/en/about/publication/ann\\_rev\\_2014/2014photo\\_assist.pdf](http://www.ims.ac.jp/en/about/publication/ann_rev_2014/2014photo_assist.pdf)

Hideki Katayanagi “Dissociative Photoionization Studies of Fullerenes and Carbon Nanotubes and Their Application to Dye-Sensitized Solar Cells” *Annual Review Institute for Molecular Science 2013* 査読無 (2013) 38, [http://www.ims.ac.jp/en/about/publication/ann\\_rev\\_2013/katayana.pdf](http://www.ims.ac.jp/en/about/publication/ann_rev_2013/katayana.pdf)

Hideki Katayanagi, Koichiro Mitsuke “Velocity Map Imaging of Fragment Mixtures from Fullerenes” *UVSOR Activity Report 2012* 査読無 40 (2013) 51, [https://www.uvsor.ims.ac.jp/eng/activity/2012/pdf/ActivityReport2012\\_5\\_3.pdf](https://www.uvsor.ims.ac.jp/eng/activity/2012/pdf/ActivityReport2012_5_3.pdf)

〔学会発表〕(計7件)

Hideki Katayanagi, Koichiro Mitsuke “Mass resolved velocity map imaging of doubly charged photofragments from fullerenes” 第30回化学反応討論会 2014/6/4 イーグレ姫路(兵庫県姫路市)。

片柳英樹、見附孝一郎 「 $C_{60}$ の解離性光イオン化機構の質量分解速度画像法による

解明」 日本化学会第94春季年会  
2014/3/28 名古屋大学東山キャンパス（愛知県名古屋市）。

片柳英樹、見附孝一郎 「C<sub>60</sub>から解離生成する2価フラグメントの質量分解速度画像法による観測」 UVSOR シンポジウム  
2013 2013/12/7 自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター（愛知県岡崎市）。

Hideki Katayanagi, Kenta Shida, Koichiro Mitsuke “Development and evaluation of carbon nanotube catalytic counter electrodes for dye-sensitized solar cells” 第29回化学反応討論会 2013/6/6 東北大学片平キャンパス（宮城県仙台市）。

片柳英樹、見附孝一郎 「質量分解能を向上させた画像観測装置を用いた、フラーレン類の解離性光イオン化機構の解明」 第6回分子科学討論会 2012/9/18 東京大学本郷キャンパス（東京都文京区）。

Hideki Katayanagi, Koichiro Mitsuke “Photodissociation dynamics of C<sub>70</sub> studied by velocity map imaging with improved mass resolution” 第28回化学反応討論会 2012/6/6 九州大学筑紫キャンパス（福岡県春日市）。

Hideki Katayanagi, Koichiro Mitsuke “Measurements of Kinetic Energies of Fragments Produced by the Photodissociation of C<sub>70</sub> Using Velocity Map Imaging” JST International Symposium on Multi-scale Simulation of Condensed-phase Reacting Systems (MSCRS2012) 2012/5/10 名古屋大学東山キャンパス（愛知県名古屋市）

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

片柳 英樹 (KATAYANAGI, Hideki)  
分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教  
研究者番号：00399312

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

見附 孝一郎 (MITSUKE, Koichiro)  
城西大学・理学部・教授  
研究者番号：50190682