

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 6月10日現在

機関番号：57301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23710130

研究課題名（和文）カーボンナノチューブの電位準位ライブラリの実験的構築

研究課題名（英文） Experimentally Determined Redox Potentials of Individual Single-walled Carbon Nanotubes

研究代表者

田中 泰彦 (TANAKA YASUHIKO)

佐世保工業高等専門学校・物質工学科・講師

研究者番号：10512692

研究成果の概要（和文）：

単層カーボンナノチューブ（Carbon nanotube, CNT）は、その直径とグラファイト網面の並び角度により、 (n, m) で表記されるカリラリティと呼ばれる種類分けがされており、その種類ごとに異なる電子状態物性を示す。本研究は、孤立分散させた単層 CNT のその場分光電気化学測定を行い、電極電位に応答した個々の種類の発光強度変化を分光分析により捉え、得られたデータをネルンスト式を用いた回帰分析をすることにより、単層 CNT 各種類の電子準位を決定する。

研究成果の概要（英文）：

The redox properties (i.e. electronic densities, the Fermi levels, redox potentials) of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) are related to the structures of SWCNTs that have a specified diameter and chirality angle uniquely related to a pair of integers (n, m) ; i.e., the so-called chiral indices.

We have reported a simple method for the determination of the oxidation and reduction potentials of isolated SWCNTs by in situ near-IR absorption and photoluminescence spectroelectrochemistry with a film containing isolated SWCNTs.

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	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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：単層カーボンナノチューブ、電気化学、分光電気化学、酸化還元電位

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ（Carbon nanotube, CNT）は、炭素原子の六角網面で構成される平面を円筒状に丸めた、直径数ナノメートル、長さ数十から数百マイクロメートルの非常に細長い構造体である。この特徴的な構造と炭素原子間の強い sp^2 結合により、柔軟でありながら剛直な強靭さを持つ。また、無極性の炭素原子のみから構成されているため、

CNT 表面は疎水的でかつ化学的に不活性である。さらに、円筒構造形成時の六角網面の並び方により電子構造が変化し、CNT は金属的あるいは半導体的な性質を示す。この様に CNT は、機械的強度、化学的安定性、および電子特性などの物性から、学術的興味のみならず、複合材料、生化学、光学、電気電子など、広範囲な分野への応用が期待されているナノ物質材料である。

CNT は大別すると、炭素原子の六角網面が多層のものと単層のものがある。単層 CNT は、直径と六角網面の並び角度により種類分けがされており、その種類を“カイラリティ”と称し、カイラリティに応じて“(n, m)”と表記する(ここでの(n, m)は、CNT を平面に展開した際の六角網面上に設定した基準点と重なる格子点を示す)。現時点では、単一のカイラリティのみを合成する技術は無く、入手できる試料はすべて、様々なカイラリティの混合物である。さらに様々なカイラリティは、CNT 壁面同士のファンデルワールス力による結合で束状構造を形成している。金属性 CNT が半導体性 CNT と束状構造になると、半導体性 CNT からの発光が消光されるなど、CNT の束状構造は個々のカイラリティについて物性評価する上での隘路となる。一般に、CNT 同士の束状構造を解き孤立状態にするは、溶媒中での超音波照射により束状構造を解くと同時に、界面活性剤ミセルで埋包する、高分子鎖で包み込む、ピレン誘導体などの芳香族系化合物の CNT 表面への吸着相互作用を利用するなどの手法が用いられている。金属性 CNT と解れた孤立状態の半導体性 CNT は、カイラリティごとの電子構造に対応した励起光を吸収し、近赤外領域に発光(Photoluminescence, PL)ピークを示す(参考説明図)。この PL ピークは、系内に複数のカイラリティが混在していても、孤立状態であれば個々のカイラリティに帰属される。

我々の研究グループは近年、孤立分散させた単層 CNT のその場 PL 分光電気化学測定により求めた電極電位に依存した PL 強度変化をネルンスト式で回帰分析し、各カイラリティの電子準位を実験的に直接決定できる手法を見だし、これまでに 15 種類のカイラリティの電子準位(酸化電位、還元電位およびフェルミ準位)を求めることに成功した(図 1)(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 7655)。単層 CNT のその場分光測定での各カイラリティの電子準位の検討例は、村越(北大)、カヴァン(チェコ)の報告に散見されるが、各カイラリティのスペクトルピークが重複してしまう吸収スペクトルあるいはラマンスペクトルから帰属を行っているため、正確な電子準位を決定できていなかった。

2. 研究の目的

「カーボンナノチューブ(Carbon nanotube, CNT)の酸化・還元電位は、どの準位にあるのか？」この問題は、発見から十数年経つ現在も、まだ実験的に明らかにされていなかった。CNT の酸化・還元電位は、CNT をナノ材料、特に燃料電池に代表される電極材料としての応用を考える場合に、極めて重要な基本物性の一つである。

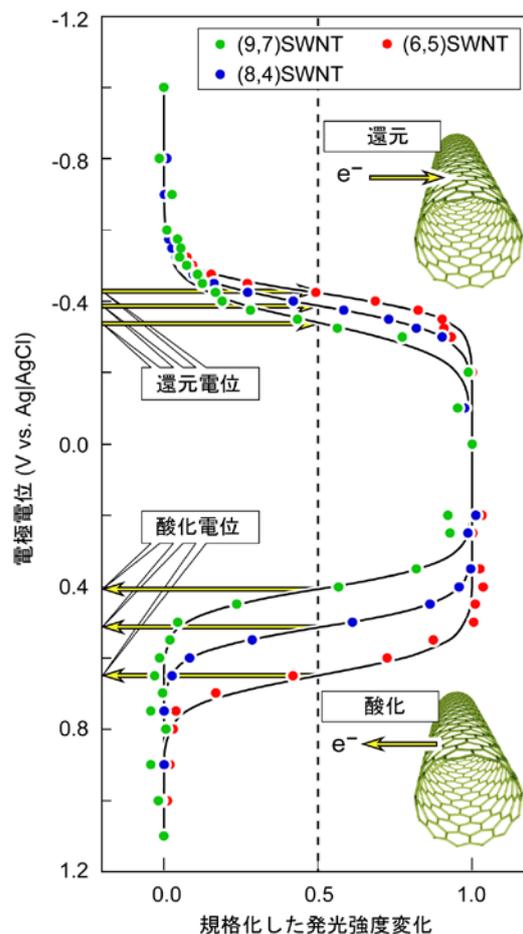


図 1 単層 CNT の発光強度変化の電位依存性。実線はネルンスト式を用いた回帰曲線。回帰曲線の変曲点より還元・酸化電位を求めた。

本研究は、単層 CNT の個々のカイラリティの基本物性の一つである酸化・還元電位を実験的に正確に把握し、周辺環境の制御により CNT の酸化・還元電位を望む電位に設定可能であることを実証することを目的とする。そのため、個々のカイラリティの酸化・還元電位、および可溶化剤の種類、溶媒効果などによる CNT 周辺環境が関与する電位シフトを一覧化した「CNT 電子準位のライブラリ」を実験的に構築することを目指した。そのためにまずカイラリティ分布が異なる単層 CNT 試料を網羅的に測定し、CNT 電子準位ライブラリの基準となる、単層 CNT の各カイラリティの酸化・還元電位を得る。次に CNT を分散させる溶媒の極性、CNT を取り込む可溶化剤の電荷、電気化学測定を行う際の電解質を変えた実験を行い、周辺環境が与える CNT 電子準位への影響を、電位シフト量として定量的にライブラリに蓄積していく。その上で、CNT 周辺環

境を通じた CNT 電子準位の制御を目指す。周辺環境が与える相互作用をライブラリから選んで系に取り込むことにより、CNT の酸化・還元電位を望む電位に設定することが可能であることを実験的に実証する。

実験を通じて定量的に構築された「ライブラリ」を持つという本研究の発想は、単に試行錯誤により高度機能の探索をするやり方ではなく、相関性の明示された「情報（本研究では酸化・還元電位）」をライブラリ上で分子設計に反映させていくことを可能にする高次の機能開発に貢献できる独創的なものである。狙いとする電子準位を正確に規定した CNT は、CNT を分子配線や電極材料などに用いる次世代の機能性ナノ材料開発に広く寄与する。

3. 研究の方法

カイラリティ分布が小さい CoMoCat 法により合成された単層 CNT を用いてカイラリティを制限することで、個々のカイラリティの吸収スペクトルの重なりを防ぎ、吸収分光電気化学により個々のカイラリティの酸化還元電位を求める事を目的とし以下に示す実験を行った。

カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMC) を可溶性溶剤として、単層 CNT (CoMoCat 法) を超音波処理により水中に孤立分散させた。遠心処理 (150,000×g, 4 時間) により溶け残った単層 CNT を沈降させた後、上澄み溶液を回収した。この上澄み溶液を単層 CNT 孤立分散水溶液とした。孤立分散 CNT 水溶液を ITO 電極上に滴下し、溶媒を蒸発させることにより電極上に単層 CNT/CMC 膜を形成させた。この膜をポリ塩化ジアリールジメチルアンモニウム (PDDA) で被覆し、イオンコンプレックス膜を形成させた。この単層 CNT/CMC/PDDA 膜修飾透明電極を作用極として電解セル組み、対極には白金線、参照極には銀塩化銀 (飽和塩化カリウム溶液) 電極を用いて電極電位を変化させながら、単層 CNT の吸収強度変化を調べるその場吸収分光電気化学測定を行った。

水中における単層 CNT の酸化電位、および還元電位を、種類ごとに把握するため、孤立分散させた単層 CNT 水溶液を分光セル中に薄層状態で保持する工夫を行い、この単層 CNT 薄層溶液の分光電気化学測定を行った。

具体的には、単層 CNT 孤立分散水溶液が薄層になるように、ITO 作用極と光学セル壁面に溶液を挟み込み、電解セルを組み (図 2)、対極には白金線、参照極には銀塩化銀 (飽和塩化カリウム溶液) 電極をそれぞれ用いて単層 CNT 孤立分散水溶液のその場分光電気化学測定を行った。

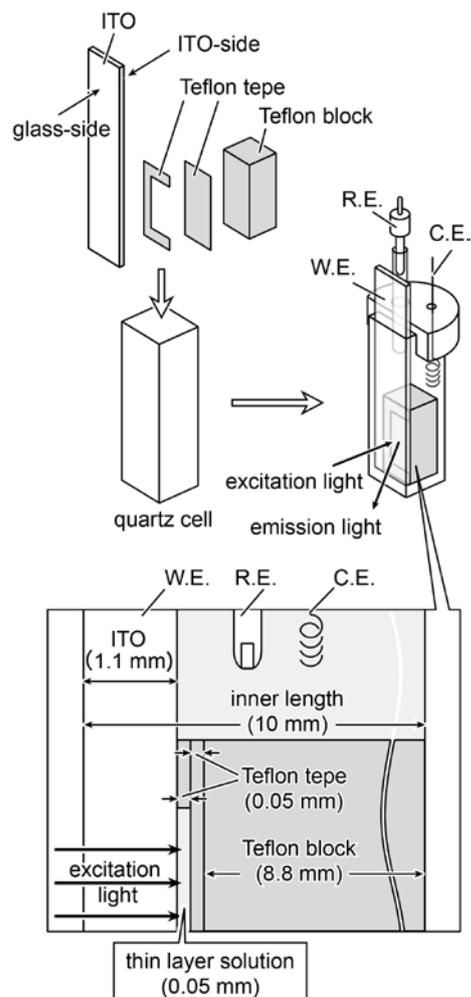


図 2 単層 CNT 孤立分散水溶液が薄層になるように組んだ分光電気化学セルの模式図。

4. 研究成果

これまで単層 CNT の酸化還元電位を CNT からの発光過程の変化から求めていたが、より一般的な測定装置である吸収分光装置を用いても求められないかを検討した。吸収分光装置から得られる応答は、単層 CNT の複数のカイラリティの応答を含むため応答が重なり、帰属が困難であった。そこで本研究では含まれるカイラリティの少ない単層 CNT、コバルト-モリブデン触媒を用いて合成した単層 CNT (通称 CoMoCat-CNT) を用いて、単層 CNT を修飾した酸化インジウムスズ (ITO) 透明電極上のその場吸収分光電気化学測定を行った。カイラリティ (6,5) のみを多く含む単層 CNT (1 種類リッチ CNT) およびカイラリティ (6,5) とカイラリティ (7,5) を多く含む単層 CNT (2 種類リッチ CNT) の酸化還元電位を実験的に求め、吸光度変化から求めたカイラリティの混在により酸化還元電位の

シフトがあることを明らかにした。以上の結果から、吸収分光電気化学ではバンドル化した単層 CNT と孤立分散した単層 CNT の平均的な酸化還元電位を求めることができ、発光分光電気化学では孤立分散した単層 CNT のみの酸化還元電位を求めることができることを明らかにした。

表 1 カイラリティが 1 種類および 2 種類リッチ CNT 中のカイラリティ (6, 5) CNT の吸光分光電気化学測定結果より求めた酸化還元電位の比較。

CNT 試料	還元電位	酸化電位
	[V vs. Ag AgCl(sat' dKCl)]	
1 種類リッチ	-0.51	0.68
2 種類リッチ	-0.57	0.78

水中における単層 CNT の酸化電位および還元電位を明らかにするために単層 CNT 薄層溶液の分光電気化学測定を行った。これまで、孤立分散させた単層 CNT を酸化インジウムスズ (ITO) 透明電極上に修飾し、その修飾電極を用いたその場 PL 分光電気化学測定により求めた電極電位にตอบสนองした PL 強度変化をネルンスト式で回帰分析し、各カイラリティの電子準位を実験的に求めてきた。しかし、この手法では一度孤立分散させた単層 CNT をフィルムにし、尚且つそのフィルムが電解質水溶液中で溶解しないように固定化する必要があった。そこで、孤立分散させた単層 CNT をそのまま、すなわち溶液の状態で行った。単層 CNT 孤立分散水溶液が薄層になるように ITO 透明電極と光学セル壁面に溶液を挟み込み、電解セルを組み、単層 CNT 孤立分散水溶液のその場分光電気化学測定を行った。電極電位の変化に伴う単層 CNT の PL 強度変化を、電極電位に対してプロットした。このプロットに対して、ネルンスト式を用いた回帰分析を行い、その回帰曲線の変曲点を、単層 CNT の酸化還元として求めた。今回の結果から、構築した薄層溶液の電気化学測定により、溶液中の単層 CNT の酸化還元電位を実験的に求められることが明らかにできた。韓国の Young Hee Lee グループの研究で、本研究により実験的に求められた電位準位ライブラリから分かる、単層 CNT の酸化還元電位を用いた考察を行った (共著, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 5444-5449)。

本研究ではカイラリティを少なくすることで、吸収分光電気化学により個々のカイラリティの酸化還元電位を求め、分光分析に吸収に用いるとバンドル化した単層 CNT と孤立分散した単層 CNT の平均的な酸化還元電位を求めることができると分かった。一方、分光

分析に PL を用いると孤立分散した SWNT の酸化還元電位が求められることができると分かった。単層 CNT のカイラリティ特性を活かした応用に向けて、SWNT 本来の酸化還元電位を求めることが本研究の課題であり、そのためには単一カイラリティを溶解し、電位応答性のいい可溶化剤の探索、単一カイラリティの合成法の開発、さらには可溶化剤を用いない、単層 CNT のみの電子準位決定法の開発が必要である。今後、この知見がバンドル化した単層 CNT と孤立分散した SWNT を選択的に材料に応用する上で役立つことを期待する。

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)

Soo Min Kim, Ki Kang Kim, Dinh Loc Duong, Yasuhiko Hirana, Yasuhiko Tanaka, Yasuro Niidome, Naotoshi Nakashima, Jing Kong, Young Hee Lee, Spectroscopic Determination of the Electrochemical Potentials of n-Type Doped Carbon Nanotubes, The Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 116 巻, 2012 年, 5444-5449 ページ
DOI : 10.1021/jp211583t

[学会発表] (計 2 件)

・田中泰彦, 樋口由香, 平兮康彦, 新留康郎, 藤ヶ谷剛彦, 中嶋直敏, 吸収分光電気化学により求めた単層 CNT の酸化還元電位, 電気化学会第 80 回大会, 平成 25 年 3 月 30 日, 東北大学川内キャンパス (宮城県仙台市) .

・中嶋直敏, 平兮康彦, 田中泰彦, 宮崎大悟, 藤ヶ谷剛彦, 新留康郎, カーボンナノチューブの電子順位とバンドギャップ制御, 電気化学会第 79 回大会, 平成 24 年 3 月 29 日, アクトシティ浜松 (静岡県浜松市) .

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 泰彦 (TANAKA YASUHIKO)
佐世保工業高等専門学校・物質工学科・
講師

研究者番号 : 1 0 5 1 2 6 9 2

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし