

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550159

研究課題名(和文) ナノ炭素電極界面の新規構築法による機能化と電子移動反応特性解析

研究課題名(英文) Development of Functional Interface of Nano-carbon and Its Electron Transfer Reaction Properties

研究代表者

富永 昌人 (Tominaga, Masato)

熊本大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：70264207

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：異種物質とカーボンチューブの電子との相互作用に基づくナノチューブの新たな物性発現を目標として、高品質カーボンナノチューブ修飾金電極のナノチューブ先端キャップの電気化学的マイルド開管法を確立した。また、窒素ドーブ型単層カーボンナノチューブ界面の特性評価を、酵素との直接電子移動反応の観点から明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The Raman spectroscopy studies based on the encapsulation of beta-carotene into SWCNTs revealed that there are three types of oxidative corrosion of SWCNTs, resulting in non-oxidized, end-cap oxidized (end-cap eliminated) and side-wall oxidized SWCNTs, have been sensitively separated from Raman spectra using the encapsulation of beta-carotene into the SWCNTs, and the diagram of oxidative corrosion types of potential vs. pH has been obtained.

The bioelectrocatalytic current for the DET reaction of Lac immobilized onto the N-doped SWCNTs (N-SWCNTs) tended to decrease with increasing N dopant ratio, whereas the amount of Lac adsorbed per BET surface area of the N-SWCNTs did not depend on the N dopant ratio. We carefully concluded that the above behaviors may be due to denaturation and/or decreasing of the DET reaction rate caused by the strong electrostatic interaction between Lac and the N-SWCNTs surface.

研究分野：電気化学

キーワード：界面 カーボンナノチューブ 酵素 電子移動 電極反応 窒素ドーブ

## 1. 研究開始当初の背景

電気化学反応の電極界面は分子一層レベルの修飾でその特性を大きく変えることが可能であり、各種の機能性修飾電極が開発されている。例えば、単結晶金電極表面への有機分子の単分子層吸着固定化により、小さなレドックス金属錯体のみならずタンパク質や酵素などの直接的な電子移動反応にも極めて大きな影響を及ぼす(図1)。<sup>1)</sup> また、炭素電極においても表面官能基(カルボキシル基やカルボニル基など)を反応部位として利用した有機合成的修飾による界面機能化が行われる。これら従来の修飾電極は「バルク状」の電極表面に分子(原子)修飾を施して創られた界面である。

カーボン電極の分類の中でも、グラフェンや単層カーボンナノチューブなどの  $sp^2$  結合系炭素構造体は炭素原子の単原子膜という電極の状態にあっても、大気下で安定であり電

極界面として用いることができる。これらナノ炭素の  $sp^2$  炭素結合の切断後の酸素酸化によりもたらされる官能基形成による界面の機能化も可能である。<sup>2,4)</sup> また、グラフェンやカーボンナノチューブ表面に有機分子を修飾した界面の機能化の報告も多数ある。これらは電極表面に分子修飾を施して創られた界面である。

グラフェンやカーボンナノチューブの  $sp^2$  結合系炭素単原子膜は、グラフェン面の Z 軸方向に  $\pi$  軌道が存在する。さらにカーボンナノチューブは、1次元筒状の原子ネットワーク構造であるため、チューブ空隙内に異種物質を比較的容易に内包できる。これらの異種物質とチューブの  $\pi$  電子との相互作用に基づくナノチューブの電子構造改変が期待され、新たな物性発現のカギになることが想像できる。結果として、溶液と接するカーボンナノチューブ界面の特性が大きく変わることも予想される。すなわち、ナノチューブ電極の新規界面特性を、チューブ空隙内への異種物質導入により創製可能なことを意味する。

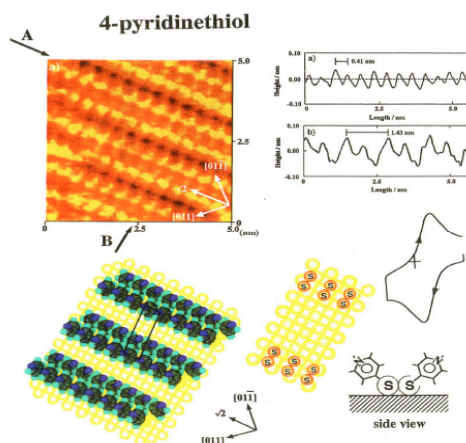


図1. 金(111)結晶面の4-ピリジンチオール分子修飾による機能性電極界面のSTM像とその分子吸着モデル。

## 2. 研究の目的

### (1) 高品質ドーブ型単層カーボンナノチューブ電極作製法の確立

高品質カーボンナノチューブ修飾金電極のナノチューブ先端キャップを電気化学的にマイルドに開管し、高真空加熱法により有機分子および金属イオンをチューブ内にドーブした高品質ドーブ型単層カーボンナノチューブの作製法を確立する。

### (2) ドーブ型単層カーボンナノチューブ界面

の電子移動反応特性の解析

ドープ型単層カーボンナノチューブ界面の特性評価を、酵素との直接電子移動反応の観点から検討する。

### 3. 研究の方法

欠陥が少ない高品質単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は、CVD法により金ワイヤー上に直接合成した(図2)。窒素ドープ量を変えたSWCNTは、CVD法を用いて金ワイヤー上に合成した(N-SWCNTs/Au)。合成原料には、1~100 vol%の、アセトニトリルとエタノールの混合溶液を用いた。XPS測定から、N-SWCNTsには窒素原子が0.1~6.6%ドープされていたことが解った。

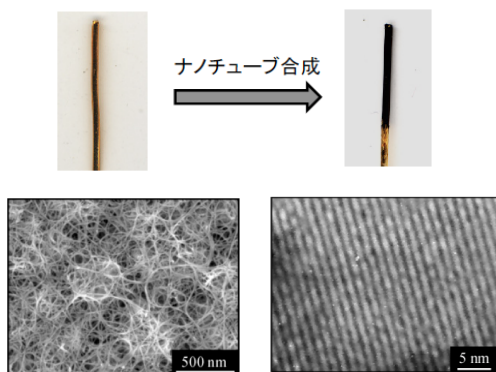


図2. 電極上に合成されたカーボンナノチューブの写真(上)および走査型電子顕微鏡写真(左)と透過型電子顕微鏡写真(右)。

### 4. 研究結果

#### (1)高品質ドープ型単層カーボンナノチューブ電極作製法の確立

ナノチューブのキャップ先端部にのみ五員環が存在する。五員環は、ナノチューブ側面を

構成しているグラフェンの六員環より、一般的に電気化学的に酸化されやすい。したがって、強力な酸化試薬を用いた場合にみられるナノチューブ側面(六員環)への酸化ダメージを与えることなく、キャップ部分の電気化学的酸化開管が可能である。そこで、単層カーボンナノチューブのキャップ開管およびその側面の酸化が起こり始める電位をまとめた、「電位 vs. pH ダイアグラム」を目的に検討した。

カーボンナノチューブはアスペクト比が極めて高いため、キャップ先端が酸化された場合でも、XPSやラマン分光法などのシグナルとしてはほとんど検出できなかった。そこで、キャップが開いたカーボンナノチューブには有機分子等が内包される現象を利用して、単層カーボンナノチューブ先端のキャップの開管を検討することにした。

SWCNTの電気化学的酸化反応は、0.1 Mの酸溶液と0.1 Mの水酸化ナトリウム溶液を混合してpHを調製した電解質溶液中で、0~1.4 V(vs. Ag/AgCl (Sat'd KCl))の定電位を30分印加することにより行った。その後、飽和β-カロテン(0.02 M)を含むヘキサン溶液中で10時間加熱還流することでβ-カロテンの内包処理を行い、内包挙動をラマン分光法で解析した。電位印加によって開端されたSWCNTのラマンピークには、β-カロテン内包に由来する新規ピークが $940\text{cm}^{-1}$ 付近に観測された。一方、開端されていないそれでは、そのピークは観測されなかった。同様にして各pHで開端が起こる電位を解析して、電位 vs. pH ダイアグラムを完成した(図3)。電

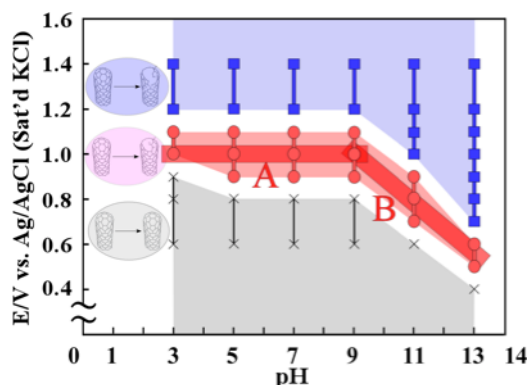


図 3. カーボンナノチューブの酸化開始電位の pH ダイアグラム. 電解質溶液は、0.1 M NaClO<sub>4</sub> と 0.1M NaOH の混合溶液.

解質溶液の pH が酸性側になるにつれて SWCNT の開端電位は高電位側へシフトし、biphasic 的な挙動を示すことも明らかとなった。

(2) ドープ型単層カーボンナノチューブ界面の電子移動反応特性の解析

窒素ドープ型単層カーボンナノチューブ電極は、アセトニトリルとエタノールの混合溶液を炭素源とした CVD 法により合成できることが解った。アセトニトリルとエタノールの混合比により、0~5%程度の窒素ドープ量を制御できた。ピリジンやアニリン、尿素をアセトニトリルの代わりに用いた場合には、窒素はドープされなかった。酵素としてラッカーゼを用いて検討したところ、窒素含有率増加に伴い、ラッカーゼとナノチューブ間の直接的な電子移動反応が抑制されることが解った。Lac 吸着量は  $1.9\sim 2.0\times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup> (電極面積は BET 表面積である) であり、窒素含有率の違いによる大きな差はなかった。これは、

窒素ドープにより生じた窒素含有官能基のプラスチックとラッカーゼの T1 サイト周辺のマイナスチャージによる静電的相互作用の増大のためと考えられた。すなわち、窒素ドープによりナノチューブに吸着したラッカーゼの変性吸着の割合が増加したためと考察された。

Functional groups including nitrogen	<chem>C1=CN=C=C1</chem>	<chem>C1=CC=NC=C1</chem>	<chem>Nc1ccccc1</chem>	<chem>C1=CC=NC(=O)C=C1</chem>	<chem>C1=CC=C2C(=C1)N=CN=C2</chem>	<chem>C1=CC=C2C(=C1)N=CN=C2</chem>
pKa	0.4	5.3	4.6	0.79	5.6	5.6

<引用文献>

- ① 例えば M. Tominaga 他 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 6928-6934.
- ② 例えば、M. Tominaga 他, *Chem. Lett.* **39** (2010) 976-977.
- ③ 例えば、M. Tominaga 他, *Biosens. Bioelectron.* **24** (2009) 1184-1188.
- ④ 例えば、M. Tominaga 他, *Electrochem. Commun.* **10** (2008) 888-890.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① M. Tominaga, Y. Yatsugi, M. Togami, “Effect of Oxygen Adsorption on the Electrochemical Oxidative Corrosion of Single-Walled Carbon Nanotubes”, *RSC Advances*, **4** (2014) 53833-53836. 審査有 doi: 10.1039/c4ra10521d
- ② M. Tominaga, Y. Yatsugi, N. Watanabe, “Oxidative Corrosion Potential vs. pH Diagram for Single-Walled Carbon Nanotubes”, *RSC Advances*, **4** (2014) 27224-27227. 審査有

doi: 10.1039/c4ra02875a

③ M. Tominaga, M. Togami, M. Tsushida, D. Kawai,

“Effect of N-Doping of Single-Walled Carbon Nanotubes on Bioelectrocatalysis of Laccase”, *Analytical Chemistry*, **86** (10) (2014) 5053-5060.

審査有

doi: 10.1021/ac500700h

④ M. Tominaga, A. Iwaoka, D. Kawai, S. Sakamoto,

“Correlation between Carbon Oxygenated Species of SWCNTs and the Electrochemical Oxidation Reaction of NADH”,

*Electrochemistry Communications*, **31** (2013) 76-79. 審査有

doi: 10.1016/j.elecom.2013.03.012

⑤ S. Sakamoto, M. Tominaga,

“Determination of Diameter-Dependent Onset Potential of Oxygenation Reaction of SWCNTs”, *Chemistry – An Asian Journal*, **8** (11) (2013) 2680-2684. (Inside Front Cover) 審査有

doi: 10.1002/asia.201300716

⑥ M. Tominaga, S. Sakamoto, H. Yamaguchi, “Jungle-Gym Structured-Film of Single-Walled Carbon Nanotubes on a Gold Surface: Oxidative Treatment and Electrochemical Properties”,

*Journal of Physical Chemistry C*, **116** (17) (2012) 9498-9506. 審査有

doi: 10.1021/jp2112473

[学会発表] (計 2 件)

① 富永昌人, 長濱雄大, “カーボンナノチューブの酸化反応開始電位とその界面上の水構

造との相関性”, 電気化学会 第 82 回大会, 2015 年 3 月 15 日 横浜市.

② 富永昌人, “カーボンナノチューブから見える炭素電極の酸化反応”, 第 60 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会, 2014 年 11 月 16 日 京都.

③ 佐々木愛子, 戸上 純, 水田幸宏, 富永昌人, “ラッカーゼとの電子移動反応を促進するステロイド系界面活性剤の構造的特徴”, 2014 年電気化学秋季大会, 2014 年 9 月 27 日 札幌市.

④ 富永昌人, 渡邊範明, 矢次祐人, “カーボンナノチューブにおける非水溶液中での  $\beta$ -カロテンの電極反応および内包挙動の解析”, 日本分析化学会第 74 回分析化学討論会, 2014 年 5 月 24 日 福島.

⑤ 富永昌人, “ラマン分光法によるカーボンナノチューブの酸化反応解析”, 九州大学ナノテクノロジー研究支援拠点設立記念講演会, 2014 年 2 月 7 日 福岡.

[図書] (計 2 件)

① 富永昌人, “カーボンナノチューブを用いたバイオセンサ作製”, 「バイオセンサの先端科学技術と新製品への応用開発」, 技術情報協会出版, 第 6 章 1 節 pp.199-203, 2014.

② 富永昌人, “カーボンナノチューブの In-situ ラマン分光電気化学測定”, 「In-situ 測定/その場観察」, 株式会社情報機構出版, 第 2 章 9 節 pp.194-201, 2013.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/~bioelechem/index.html>

## 5. 研究組織

### (1) 研究代表者

富永 昌人 (TOMINAGA, Masato)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：70264207

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

戸上 純 (TOGAMI, Makoto)