

# 単層カーボンナノチューブの酸化還元反応に 溶媒が及ぼす影響の解明

(九大院工<sup>1</sup>・WPI I2NER<sup>2</sup>・JST-CREST)

○宮崎大悟<sup>1</sup>・新留康郎<sup>1,2</sup>・中嶋直敏<sup>1,2,3</sup>

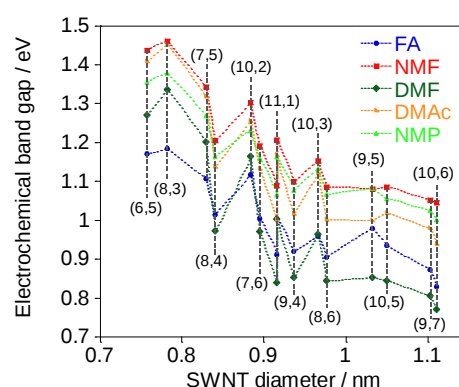
単層カーボンナノチューブ (SWNT) はグラフェンシートを丸めた円筒状の一次元構造をしており、優れた電気的特性を有している。SWNT はカイラリティー(n,m)というベクトル表示で表されるグラフェンシートの巻き方により、電子特性が大きく異なる。各カイラリティーの電子特性に関して理解を深めることはカーボンナノチューブの基礎および応用の両面から非常に重要とされている。これまでに我々は、*in situ* フォトルミネッセンス (PL) 分光電気化学測定という手法で、SWNT の電子準位を実験的に求めることに成功した[1]。また、求めた SWNT の電気化学バンドギャップは SWNT 周囲の溶媒のミクロな環境に依存性があることを報告した[2]。本研究では SWNT 周囲の溶媒のどのような性質が SWNT の電子状態に大きく影響しているかを調べるため、アミド基を有する5種類の溶媒を用いて分光電気化学測定を行い、SWNT の電気化学バンドギャップの溶媒依存性について詳細に評価した。

SWNT を 0.1 wt% の carboxymethylcellulose sodium salt (Na-CMC) 水溶液で可溶化した SWNT 溶液を ITO 電極上にキャストし、乾燥後、poly(allyldimethylammonium chloride) (PDDA) を添加し、イオンコンプレックスを形成させ、水に不溶化させた。その後過剰の PDDA を除去し、SWNT 孤立分散フィルムを作製した。この電極を作用極、Pt 線を対極、Ag 線を対極に用いて分光電気化学用のセルを組み上げた。支持電解質に 0.3 M の Tetrabutylammonium perchlorate を用いて、セル内を満たす溶媒を、Formamide (FA)、N-methylformamide (NMF)、N,N-dimethylformamide (DMF)、N,N-dimethylacetamide (DMAc)、N-methylpyrrolidone (NMP) の 5 種類で PL 分光電気化学測定を行った。

得られた PL 分光電気化学測定の結果を Nernst 式で解析することにより、15 種類の SWNT の酸化電位および還元電位を決定し、酸化電位と還元電位の差から、電気化学バンドギャップを算出した。Fig. 1 に各溶媒中で求めた 15 種類の SWNT の電気化学バンドギャップと示している。電気化学バンドギャップの大きさは溶媒の種類に大きく依存することが分かった。NMP、NMF、DMAc 中で電気化学バンドギャップは大きく、FA、DMF 中で電気化学バンドギャップは小さかった。溶媒の特性との相関を調べたところ、電気化学バンドギャップは溶媒の双極子モーメントが大きいほど大きくなる傾向がみられた。

[1] Y. Tanaka et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7655-7659.

[2] Y. Hirana et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13073-13077.



**Figure 1** Electrochemical band gaps of (n,m)SWNT in different solvent.

## Effect of solvents to the redox reactions of single-walled carbon nanotubes

D. Miyazaki, Y. Niidome, N. Nakashima (Kyushu Univ., ynidotcm@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp)

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are attracting attention in various fields due to their unique properties. Therefore, it is important to understand the electric properties of (n,m)SWNTs. We prepared a SWNT film on ITO electrodes and carried out photoluminescence (PL) spectroelectrochemistry measurements in various solvents. We evaluated the effects of the solvents on the electrochemical band gap of the (n,m)SWNTs based on the analysis of electrochemical PL responses. We have discovered that the electrochemical band gaps of the (n,m)SWNTs became greater as the solvent dipole moment of the SWNTs increased, which is in sharp contrast to the optical band gaps that show virtually no solvent dependence. The present study provides useful information for a deep understanding of the fundamental electronic properties of isolated (n,m)SWNTs in solvents and is a key to control the redox properties of (n,m)SWNTs.