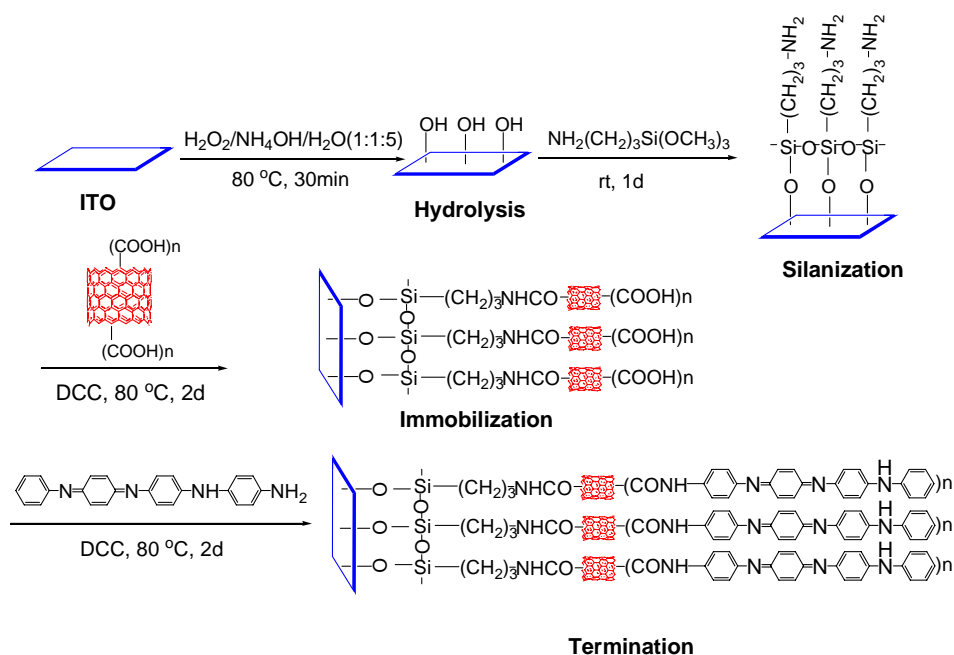


## ITOに固定化した可溶性SWNT単層膜の電気化学的特性

(東邦大理) ○森山広思 王 奇観

【序】 SWNT の電子材料への応用は、高分散化（可溶化）がきわめて重要な要件である。そのためには SWNT 官能基化が必須であるが、さらに SWNT 本来の特性を保持しつつ化学結合によって基板修飾を因する方法が有望なアプローチのひとつとなる。今回、ITO 表面水酸基を 3-アミノプロピルトリメトキシシランによって修飾し、2 段階酸化官能基化によって得られた SWNT のカルボキシル基と間でアミド結合を生成させて ITO-SWNT 薄膜を得た。XPS、SEM によって同定し、さらにこの薄膜に関して電気化学的特性を調べた。



Scheme 1.

【実験】 マイクロ波照射下、SWNT を  $\text{H}_2\text{O}_2$  と混酸(1:1  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  (v/v))による 2 段階酸化官能基化を行い、透析膜を用いて中性にし、SWNT-(COOH)<sub>m</sub>を得た。アニリン 4 量体は文献の方法<sup>1)</sup>によりロイコ体として得、FTIR, UV-vis, NMR により同定した。ITO 基板 ( $10\ \Omega/\square$ , EHC Co. Ltd) は定法により表面清浄化した後、表面修飾を行い、DCC 法によって SWNT-(COOH)<sub>m</sub> とアミド結合により反応させた。電気化学測定は BAS 社の ALS/CHI600A 電気化学アナライザーを用いた。

【結果と考察】  $\text{H}_2\text{O}_2$  と混酸(1:1  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  (v/v))による 2 段階酸化官能基化によって、カルボキシル基(-COOH)とスルホン酸基(-SO<sub>2</sub>OH)を含む、高圧下マイクロ波照射<sup>2)</sup>によって得られたものと同様の官能基化 SWNT が得られた。この官能基化 SWNT は修飾 ITO とのアミド化によって

ITO 表面に固定化することができ、さらにアニリン 4 量体を反応させてスキームに示した薄膜を得た。

Fig. 1 に、アニリン 4 量体および SAM-ITO 薄膜の UV-vis スペクトルを示す。アニリン 4 量体は、565 nm に特徴的な弱いポーラロン吸収が観測されるが、このピークは SWNT と化学結合することによって 25 nm 長波長側にシフトし 590 nm に観測される。このことはアニリン 4 量体が、官能基化された SWNT と何らかの電荷移動的な相互作用をしていることを示唆する。

官能基化 SWNT が、修飾 ITO のアミノ基を介して固定化されたことは電気化学的測定から明瞭であり、Fig. 2 から SWNT の導入によって電気化学的に活性な薄膜が生成していることがわかる。

1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中での酸化還元挙動は、Fig. 3 に示すように SWNT SAM-ITO とアニリン 4 量体でエンドキャップした SWNT SAM-ITO とでは、大きく異なる。前者では、おもに SWNT のレドックスに由来する

0.42 V, 0.56 V に酸化波、0.24 V で還元波が観測されるのに対して、後者では 0.50 V と 0.4 V にアニリン 4 量体の leucoemeraldine タイプと emeraldine タイプ間の可逆的酸化還元に対応したピークが観測された。アニリン 4 量体でエンドキャップすることによって、電気化学的安定な SWNT 薄膜を生成することが可能となった。

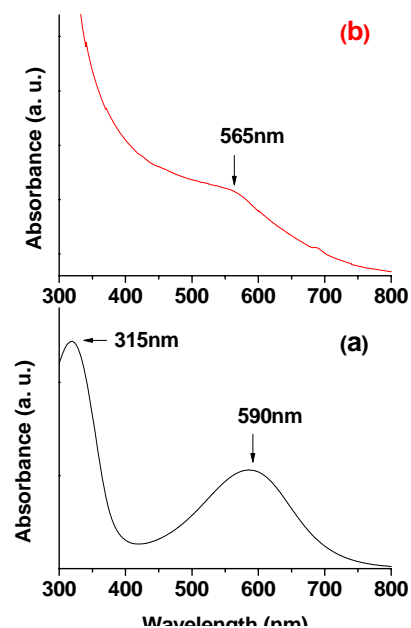


Fig. 1. UV-vis spectra of: tetramer aniline emeraldine in (a) DMF; and (b) SWNT functionalized ITO end-capped by tetramer aniline groups.

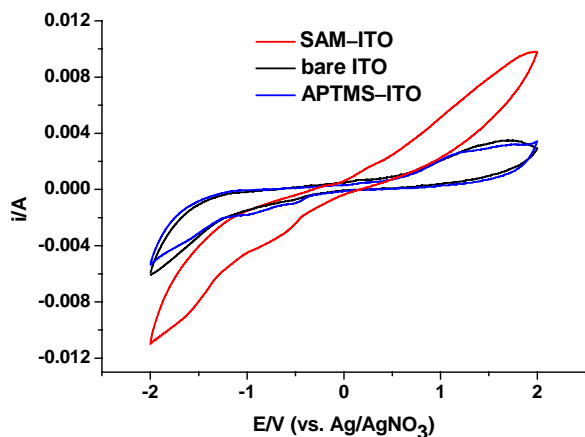


Fig. 2 Cyclic voltammograms of bare ITO, APTMS-modified ITO (APTMS-ITO) and SWNT-functionalized ITO (SAM-ITO) in CH<sub>3</sub>CN with 0.1 M TBAP as the supporting electrolyte. Scan rate = 0.05 V/s.

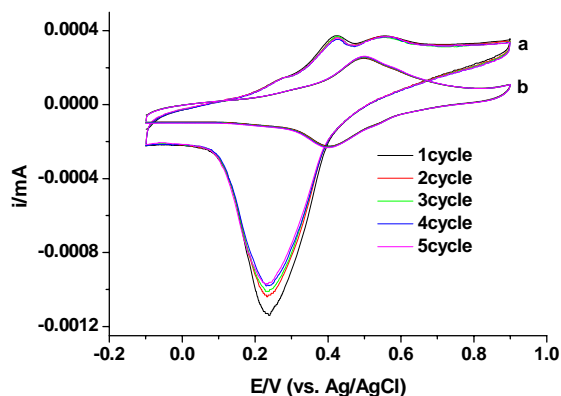


Fig. 3 CV traces of: (a) SWNT SAM-ITO and (b) SWNT SAM-ITO end-capped by tetramer aniline groups in an aqueous 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. Scan rate = 0.05 V/s.

#### 【参考文献】

- 1) Zhang, W. J.; Feng, J.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synth. Metals* **1997**, *84*, 119–120. 2) Wang, Y. B.; Iqbal, Z.; Mitra, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 95–99.