

単一単層カーボンナノチューブの酸化還元能評価 (北大院理) ○保科 真司、高瀬 舞、保田 諭、村越 敬

【序論】

単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube : SWNT)の電子構造は1次元電子閉じ込め構造に起因した電子状態密度が発散するファンホープ特異性を有する。また、その発散点ならびにフェルミ準位の電気化学ポテンシャルは、直径やカイラリティといった幾何構造に対して非常に鋭敏に変化する[1]。そのため、ターゲット反応に特化した電子媒介や触媒としての利用が期待されているが、単一構造での検証は非常に困難であった。これに対して表面増強ラマン散乱(Surface-Enhanced Raman Scattering : SERS)活性な金属規則配列構造を有する基板を用いることで、単一 SWNT のラマン測定が可能となる。本研究では、単一 SWNT の SERS スペクトル測定を行い、さらにこの系に対して酸化剤・還元剤を加えた水溶液中において、そのスペクトルの経時変化を観測・評価することで、単一 SWNT の電子状態密度の変化、さらに SWNT の酸化還元能について詳細な検証を試みた。

【実験】

Angle Resolved Nanosphere Lithography (AR-NSL)法により、ガラス基板上にラマン測定の励起光波長である 785 nm にプラズモン吸収を有する規則配列 Au ナノダイマー構造を作製し、吸収スペクトルによって評価を行った。N-メチルピロリドン中に SWNT が孤立分散した SWNT 高分散溶液を、作製した SERS 活性基板に滴下・乾燥し、超純水によるリンス処理を行うことで、単一 Au ナノダイマーギャップ中に単一 SWNT を担持した。SWNT の SERS スペクトル測定を行い、単一であることを確認したのち、酸化剤($K_3[Fe(CN)_6]$)ならびに還元剤($K_4[Fe(CN)_6]$)を含む水溶液中において、単一 SWNT の *in-situ* SERS スペクトル測定を行い、その経時変化から反応の電子移動について評価した。

【結果と考察】

Fig. 1. に Au ダイマーに対する入射偏光方位を 90° 変化させて測定した吸収スペクトルを示す。ダイマーの長軸方向に偏光した入射光を用いた場合にのみ、本系のラマン励起光波長である 785 nm 付近に極大吸収を有することが確認された。これより SERS を誘起し、高強度のラマンシグナルが得られると考えられる。Fig. 2 に、単一 SWNT の SERS スペクトルを示す。100 - 300 cm^{-1} には、SWNT 特有の振動モードである直径方位振動である radial breathing mode (RBM)、1300 cm^{-1} 付近には構造欠陥由来の D-band、1600 cm^{-1} 付近にはグラフ

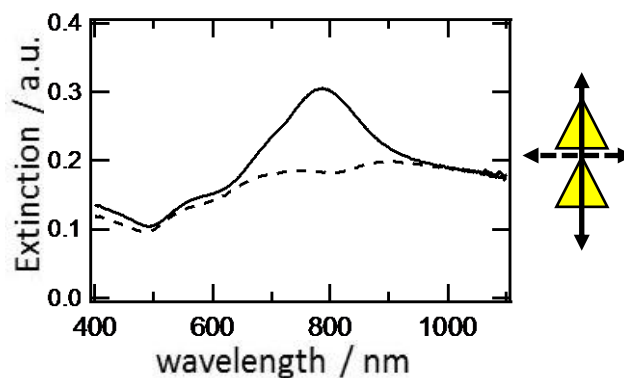


Fig. 1. 規則配列 Au ダイマー基板の吸収スペクトル. 右図はスペクトルに対応する偏光方位を示しており、実線がダイマーの長軸、破線が単軸方向に沿って偏光している.

エン構造由来の G-band が明瞭に観測され、典型的な SWNT の SERS スペクトルが観察された。また、RBM のシグナルの半値幅から単一の SWNT を観測していることが明らかとなった。また、SWNT 特有である RBM の波数からはそのカイラリティが同定できることが知られている。カイラリティを決定することにより、これまで報告された SWNT の電子状態密度計算から電子状態も予測することが可能となる。また、電子の光励起過程によって観測されるラマン散乱強度の変化が電子状態変化を反映している [1] ことを用いて、SWNT の酸化還元能評価を行うことが可能となる。

Fig. 3. に、酸化剤 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) を含む水溶液中にて観測された RBM 強度の経時変化を示す。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 存在下では RBM 強度が減少している。この結果から、単一 SWNT は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ によって酸化され電子密度が減少し、それに伴い RBM 強度も減少したと考えられる。一方、還元剤である $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 存在下では RBM 強度の変化は観測されなかった。このことから $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ と SWNT 間では電子授受が起きていない、もしくは RBM 強度に影響を与えるほどの SWNT が還元されていないということが示唆された。これらの結果から測定に用いた単一 SWNT は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ によって容易に酸化されることがわかり、両者間の電子移動や SWNT の電子状態変化がどのように起きているかを予測することができる。以上から本手法により、単一 SWNT の電子移動反応特性ならびに酸化還元能の検証が可能であることが示された。

【参考文献】

[1] K. Okazaki *et al.*, *Phys. Rev. B.*, 68, 035434 (2005)

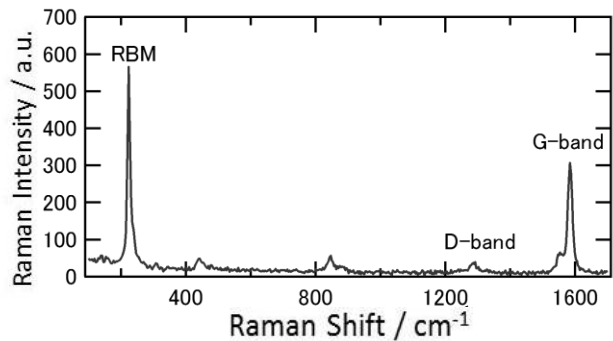


Fig. 2. SERS 活性基板を用いた単一 SWNT の SERS スペクトル. $\omega_{\text{RBM}} = 226 \text{ cm}^{-1}$ で (10, 5) の SWNT である。

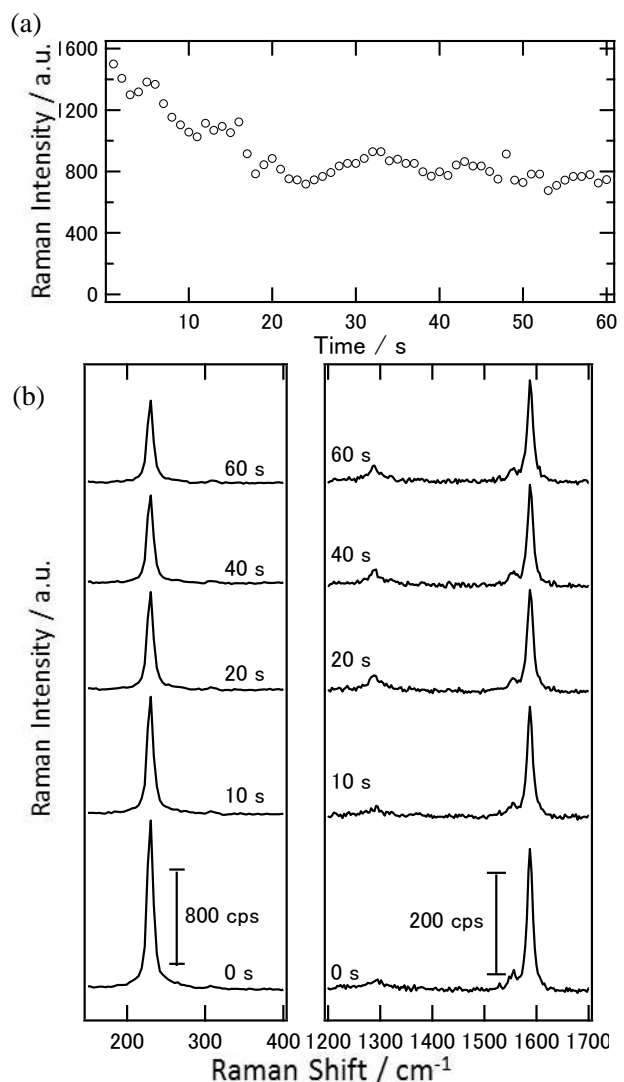


Fig. 3. (a) 酸化剤 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) 存在下における RBM 強度の経時変化と (b) それに対応する時間の SERS スペクトル。