

磁場配向 CNT 修飾電極の作製

A Preparation Technique for Electrodes Modified with Magnetically Aligned Carbon Nanotubes

東京高専・物質工 工藤節子, 小杉健一郎
東北大・金研 茂木 巖
東北大・多元研 進藤大輔, 赤瀬善太郎, 石井正夫
S. Kudo¹, K. Kosugi¹, I. Mogi², D. Shindo³, Z. Akase³, M. Ishii³

¹ Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo National College of Technology

² Institute for Materials Research, Tohoku University

³ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT と略記) を用いた計測用電極には, ① グラッシーカーボン (GC と略記) やグラファイトなどの基板電極表面に CNT 粉末を修飾した CNT 修飾電極[1], ② CNT を練りこんだカーボンペースト電極[2], ③ CNT を束ねたファイバー微小電極[3]などがある. この中で, ①は CNT の使用量が少なく, 作製が簡便なためか研究報告が多い. 計測用電極材料としての CNT は, 電子移動促進効果 (電氣的触媒効果), 電極表面の汚れにくさ, バックグラウンドの増大などの特徴[4]を有することが知られている. さらに, 従来の炭素電極とは異なる分析化学的利点が注目されている[1b][2b].

CNT を用いる電極への関心が高まる中, 生体関連物質や環境汚染物質に対する分析化学的応用研究が先行しており, 基礎的な面では十分とはいえない段階にある. 本研究では, ごく最近, この分野で注目され始めたカップ積層型カーボンナノチューブ (CSCNT と略記) [5] の磁場配向 CNT 修飾電極を作製し, その電極と磁場のない状態で作製された修飾電極における $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の電気化学的性質を比較したので, 報告する.

2. 実験

2-1 CNT の前処理

(有) 筑波物質情報研究所から入手した CSCNT を用いた. この CNT は先の研究[6]で MWCNT と略記された CNT と同一ロットのものである. CNT は使用前に以下の化学的前処理を行った. 4 M HCl 中で超音波処理し, 吸引ろ過によって得られた CNT を超純水によって繰り返し洗浄した. 次に, 得られた CNT を真空乾燥し, 体積比 ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) = 7/3 の酸化性酸中で超音波処理し, 上記の洗浄・乾燥を行った. この二段階の前処理では化学的不純物 (主として触媒として用いられた鉄) の除去と CNT の切断を目的としている. 1M = mol/L.

2-2 CNT 修飾電極の作製

基板電極として GC ディスク電極 (内径: 3.0 mm, 外径: 6.0 mm) を用い, アルミナ懸濁液で研磨し, 超純水で洗浄後, 水分を拭き取った電極表面に CNT

を修飾した.

先ず, 磁場のない状態で, CNT 分散液を N,N-ジメチルホルムアミド (DMF と略記) を用いて調製した際の問題点を検討した. この場合には分散液を GC 電極表面に滴下した後, 赤外線ランプ下 (60~80°C) で乾燥させた.

磁場配向 CNT 修飾電極を作製する実験では, GC 電極表面に分散液 15 μ L を 4 回滴下した. 分散液として DMF 3.5 mL と超純水 1.5 mL を混合し, CNT 2.5 mg を加えて超音波処理したものをを用いた. 表面に CNT 分散液を滴下した GC 電極を (25.0 \pm 0.2)°C に制御した磁場装置の試料室に静かに挿入し, 磁場 (0 T, 10 T) 中で乾燥した. 本実験は同一の基板電極を用いて行われた.

2-3 電気化学分析装置

サイクリック・ボルタンメトリー (CV と略記) はサイプレス・システムズ社のアナログ・ポテンショスタット OMNI 101 または PAR 社のポテンショスタット/ガルバナスタット 263A を用いて, 3 電極方式で行った. 作用電極は裸の GC 電極または CNT を修飾した GC 電極, 参照電極は Ag/AgCl 電極 (3M NaCl), 補助電極は Pt 線であった. 測定溶液は 5mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を含む 0.5M Na_2SO_4 であり, 測定は 25°C で行った.

2-4 磁場装置[6]

住友重機工業ヘリウムフリー超伝導マグネット 10T-CSM (100 mm 室温ボア, 回転型) を用いた. 磁場は GC 電極表面に垂直方向とした.

2-5 電子顕微鏡

CNT の電子顕微鏡観察は, 日立電界放射形走査電子顕微鏡 S-4100 (加速電圧: 15.0 kV, Pt 蒸着) により, 東北大学多元物質科学研究所で行われた.

3. 結果と考察

3-1 CNT 分散液に関する検討

2-1 の前処理を行った CNT を DMF に分散させた場合, 分散液が基板電極表面から流れやすく[6], 修飾される CNT 量を制御するのに長時間を要した. そ

ここで、分散液の表面張力を大きくするため、DMFの代わりに体積比(DMF/水)=7/3を用いた。25°Cにおける表面張力は、DMFが35.2 mN m⁻²であるのに対し、DMFと水の混合溶液(30 mass% H₂O)では44.9 mN m⁻²である[7]。

裸のGC電極における[Fe(CN)₆]⁴⁻/[Fe(CN)₆]³⁻の電気化学的パラメータ(ΔE_p, i_{pc}/i_{pa}, E_{1/2})のうち、ΔE_pは電極の研磨法によって変化し、再現性に乏しかった。多くの場合、その値は可逆的1電子系の理論値(25°Cで60 mV)より大きく、非可逆的挙動を示した。ここで、ΔE_pは酸化ピーク電位(E_{pa})と還元ピーク電位(E_{pc})の差、i_{pc}/i_{pa}は酸化ピーク電流(i_{pa})に対する還元ピーク電流(i_{pc})の比である。また、E_{1/2}=(E_{pa}+E_{pc})/2である。

CNT分散液をDMFおよび体積比(DMF/水)=7/3を用いて調製した場合の修飾電極によるCV曲線をFig.1に示す。

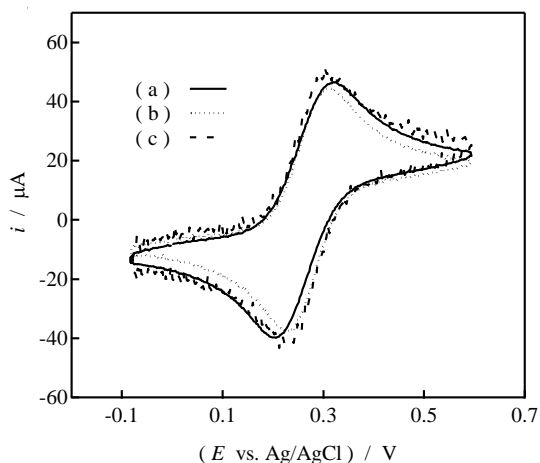


Fig.1 Cyclic voltammograms of 5 mM K₄[Fe(CN)₆] at the CNT modified GC electrode in 0.5 M Na₂SO₄. For the CNT disperse system (0.5mg mL⁻¹), (a) DMF and (b) and (c) DMF-H₂O (a volume ratio of 7:3) were used. Amount of the disperse system dropped: an adequate amount, (b) 60 μl, (c) 60 μl × 2. Scan rate: 50 mV s⁻¹.

DMFを用いた場合にはΔE_pが実験者ごとに再現したが、実験者間で異なる値(走査速度20 mV s⁻¹において60~110mV)を示した。その原因として、分散液を手動により赤外線ランプ下で乾燥させる際、温度や昇温速度の制御が実験者によって異なることが考えられる。

一方、(DMF/水)=7/3を用いて調製した分散液では、CNTが沈降しやすいので注意が必要であったが、ΔE_pは、走査速度20 mV s⁻¹において68~73 mVと可逆的1電子系に対する理論値に近い値となり、実験者に依存せず再現した。SEM観察では、CNTをDMFで分散させた場合[6]より、CNTのチューブ同士が密着していることが示された。このことから、水に濡れにくいCNTが強く凝集したと考えられる。電気化学的に再現性のよい修飾電極を作製するため、

以下の実験では分散液として(DMF/水)=7/3を使用した。

3-2 修飾電極表面のSEM観察

Fig.2に示されるように、磁場のない状態(0T)で作製されたCNT修飾電極表面には凝集体を含め、チューブ側面が観察された。

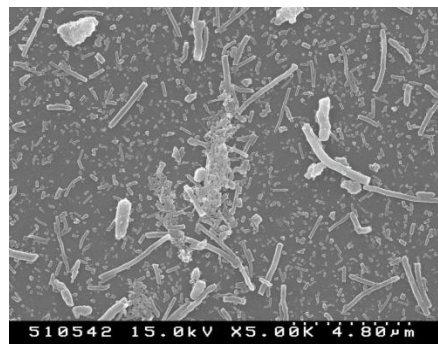


Fig.2 SEM image of the surface of the CNT modified GC electrode obtained without a magnetic field.

一方、Fig.3は10Tの磁場中で作製された修飾電極表面のSEM像である。

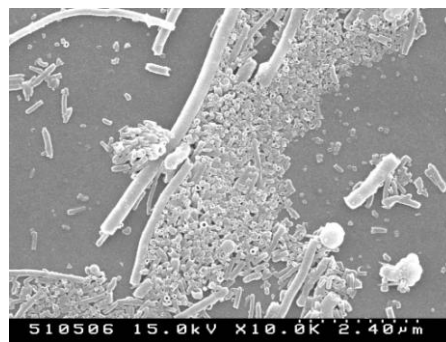


Fig.3 SEM image of the surface of the CNT modified GC electrode obtained with a magnetic field of 10 T.

長いCNTに囲まれるように短いCNTが配向し、それらのチューブ断面が観察された。これは短いCNTの軸が磁場に平行に配向した結果として説明される[6]。本研究目的には磁場配向に適する長さのCNTのみを使用するのが理想的といえる。

3-3 磁場配向CNT修飾電極における[Fe(CN)₆]⁴⁻/[Fe(CN)₆]³⁻の電気化学的性質

10Tの磁場中で作製されたCNT修飾電極を作用電極として[Fe(CN)₆]⁴⁻/[Fe(CN)₆]³⁻のCV曲線を測定し、電気化学的パラメータを求めた。その結果は、走査速度20および50 mV s⁻¹においてΔE_p=86 mV, i_{pc}/i_{pa}=1.0, E_{1/2}=+250 mV vs. Ag/AgClであった。磁場のない状態で作製されたCNT修飾電極における電気化学的パラメータは、上記の値と良好な一致

(ΔE_p および $E_{1/2}$ における差は 1~2mV 程度) を示した. ここで, ΔE_p が 3-1 に記した値 (68~73 mV) よりも大きかったのは, 修飾電極作製時の温度が 25°C と低かったためと考えられる.

CSCNT は, チューブ内外表面に炭素 6 員環エッジ面が露出した切頭円錐形炭素網積層構造を有する [5]. SEM 観察からは中空型 MWCNT との形状の違いはみられないが, TEM 観察では内部に大きな中空コアがみられる [5]. 一方, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ のレドックス反応は, CNT の外表面だけでなく, 内表面との全体的効果で起こると報告されている [8]. CSCNT の構造は, 基板電極表面におけるチューブの配向性が電気化学的パラメータに影響しないことを予想させるものであるが, 超伝導マグネットを利用した実験結果からも支持された. 磁場配向に適する長さの中空型 MWCNT 修飾電極を作製できれば, 他の系 (例えば, 配向性分子のレドックス反応) の電気化学的パラメータに対する磁場効果を調べる実験は意味あるかも知れない.

4. まとめ

本研究では, CSCNT の略称で知られるカップ積層型カーボンナノチューブを体積比(DMF/水) = 7/3 に分散させ, GC 電極に滴下し, 乾燥することにより磁場配向 CNT 修飾電極を作製した. 磁場のない状態で作製された修飾電極 と SEM 像および CV 曲線の比較を行った. その結果, 磁場中で作製した CNT 修飾電極表面には配向していない CNT も含まれるので厳密なことはいえないまでも, 両電極において $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の電気化学的パラメータに差は認められなかった. CSCNT はチューブ内外表面に炭素 6 員環エッジ面が露出した構造を有することから, 十分期待される結果ではあったが, 超伝導マグネットを利用した実験結果からも支持された.

参考文献

- [1] 例えば, (a) H. Luo, Z. Shi, N. Li, Z. Gu, and Q. Zhuang, *Anal. Chem.*, **73**, 915-920, 2001. (b) Z. Wang, J. Liu, Q. Liang, Y. Wang, and G. Luo, *Analyst*, **127**, 653-658, 2002.
- [2] 例えば, (a) F. Kurusu, S. Koide, I. Karube, M. Gotoh, *Anal. Lett.*, **39**, 903-911, 2006. (b) F. Kurusu, H. Tsunoda, A. Saito, A. Tomita, A. Kadota, N. Kayahara, I. Karube, and M. Gotoh, *Analyst*, **131**, 1292-1298, 2006.
- [3] J. Wang, R. P. Deo, P. Poulin, and M. Mangey, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14706-14707, 2003.
- [4] 例えば, (a) J. Wang, M. Li, Z. Shi, N. Li, and Z. Gu, *Anal. Chem.*, **74**, 1993-1997, 2002. (b) X. Yu, D. Chattopadhyay, I. Galeska, F. Papadimitrakopoulos, and J. F. Rusling, *Electrochem., Commun.*, **5**, 408-411, 2003.
- [5] 柳澤 隆, 遠藤守信, ナノカーボンハンドブック, 遠藤守信・飯島澄男 監修, エヌ・ティー・エス, pp.117-484, 2007.
- [6] 工藤節子, 茂木 巖, 進藤大輔, 赤瀬善太郎, 石井正夫, 釜谷 隆, 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター平成 18 年度年次報告, pp.190-191.
- [7] D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics," CRC Press, New York, p.6-152, 2002-2003.
- [8] J. Li, A. Cassell, L. Delzeit, J. Han, and M. Meyyappan, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9299-9305, 2002.