

4P028

カーボンナノチューブ-金ナノ粒子系の顕微ラマン分光と顕微過渡吸収分光
(関西学院大学・理工) ○坂口卓也, 玉井尚登

Space-resolved Raman and transient absorption microspectroscopy of carbon
nanotube-gold nanoparticle systems

(KwanseiGakuinUniv) ○Takuya Sakaguchi, Naoto Tamai

【序】カーボンナノチューブ(carbon nanotube ; CNT)は電子アクセプターとして電子ドナーから受け取った電子を電極へ伝えることが報告されており, 半導体のみの場合と比べて光変換効率が低いことが報告されており[1], それを利用した太陽電池などへの応用が期待されている。一方, 金ナノ粒子は形状や周囲の環境で吸収が変化する局在表面プラズモン(LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance)を持つ。半導体-金ナノ粒子系の複合体では電子移動が起こることが報告されている。CNTと金ナノ粒子の複合体を作製することで金ナノ粒子からCNTに電子移動が起これば, 様々な応用が期待される。本研究ではCNT-金ナノ粒子複合体を作製すると共に, LSPRとCNT間の相互作用, およびダイナミクスを空間分間ラマン分光および顕微過渡吸収分光を用いて評価する事を目的として実験を行った。

【実験】塩化金(III)エタノール溶液を50℃で乾燥させたCNTに加え, 30分間超音波し十分に分散させた後, 120時間攪拌を行った。その試料をエタノールで数回洗浄し遠心分離して沈殿を取り出した(試料A)。別の試料ではCNTをポリマーでコートした後, 減圧下で乾燥させ, 金ナノ粒子溶液を加え, 超音波と攪拌を30分間3回行った後, 24時間攪拌したものを水で洗浄し遠心分離により沈殿を取り出した(試料B)。これらの試料を透過型電子顕微鏡(TEM)で構造解析し, これらの試料について顕微ラマン分光を用いて評価を行った。顕微過渡吸収分光は, Cavity-dump フェムト秒Ti:sapphireレーザーの基本波800nmを励起光とし, フォトニック結晶ファイバーで得た近赤外白色光をプローブ光とし試料の測定を行った。

【結果と考察】まず, 作製した試料についてのTEM像を示す(図1)。

試料AではTEM像よりCNT上に金ナノ粒子が生成していることが分かる。これは塩化金(III)がエタノール中で $AuCl_4^-$ の錯体を形成してCNTと化学反応を起こすことで, 金ナノ粒子が生成したものと考えられる[2]。さらにその試料ではLSPRの吸収(580nm付近)を観測した。金ナノ粒子は数nmのものから数百nmのものが確認された。以上より, CNTが還元剤として振る舞い, 金ナノ粒子が生成した。それに対してCNTをポリマーでコートし選択的に内部に金ナノ粒子を入れるために行った実験では, TEM像より金ナノ粒子が外側にのみ付着していたことが分かった。今

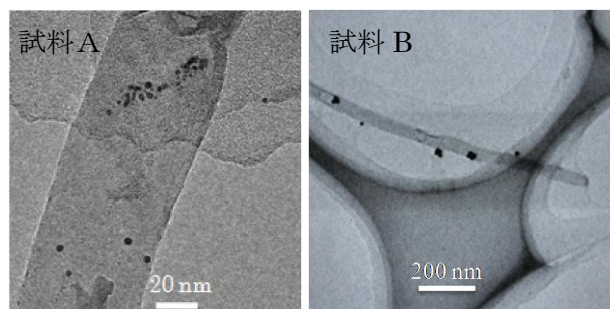


図1. 金ナノ粒子の付着した試料A
と試料BのTEM像

回使用した CNT は内部に弁のような構造を持つため、金ナノ粒子を内包することができなかつた。ポリマーをコートすることで金ナノ粒子の外側への付着は、ポリマーでコートしていないものと比べて、金ナノ粒子の付着が少ないことが分かったが、完全に外側への金ナノ粒子の付着を防ぐのはポリマーのみでは難しいことが分かった。

試料 A について、顕微ラマン分光の結果を図 2 に示す。

マッピング像から試料 A では欠陥構造由来のシグナルである D バンド(1350 cm^{-1} 付近)が sp^2 の伸縮振動由来の G バンド(1580 cm^{-1} 付近)よりも大きい値を示した(図 2(a)の丸部分)。

塩化金(III)と CNT が化学反応し金ナノ粒子が生成する際、 sp^2 混成軌道が切れるため、欠陥構造の増加が観測された[3]。

試料 B について、顕微ラマン分光の結果を図 3 に示す。試料 A とは異なり D バンドの増加が観測されなかった。以上の結果より、試料 B の金ナノ粒子の付着は試料 A とは違い化学結合ではなく、単に付着しているだけであることがわかる。

図 4 に顕微過渡吸収分光を用いて測定した多層グラフェンの近赤外過渡吸収ダイナミクスの結果を示す。フィッティングの結果から electron-phonon coupling による 0.1 ps の早い成分と phonon-phonon coupling による 1.4 ps の遅い成分が観測された。

Au-CNT の顕微過渡吸収の結果についても報告する予定である。

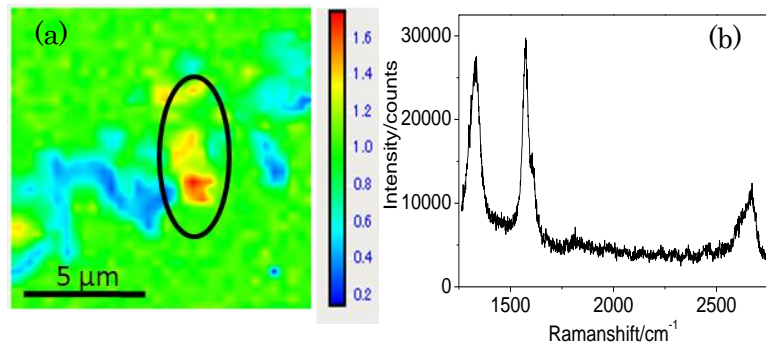


図 2. 試料 A の(a) D バンド/G バンドの強度比のラマンマッピング, (b) D ピークの大きい領域のラマンシグナル

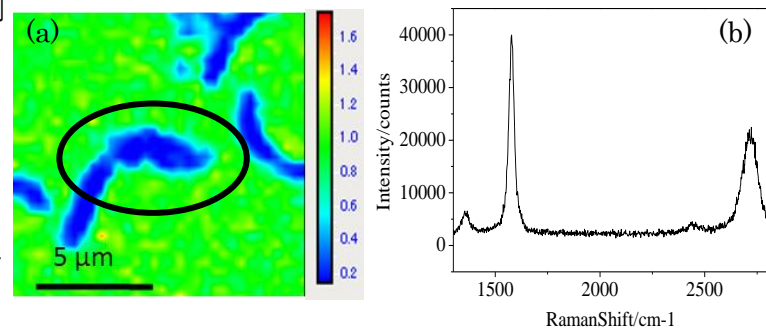


図 3. 試料 B の (a) D バンド/G バンドの強度比のラマンマッピング, (b) ラマンシグナル(図 3. (a)の丸部分)

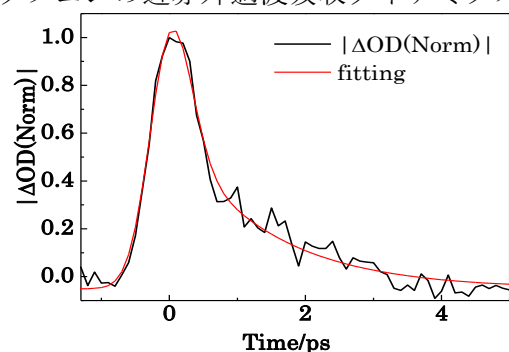


図 4. 多層グラフェンの 1200 nm における顕微過渡吸収ダイナミクス

【参考文献】

- [1] B. Farrow, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 11124–11131.
- [2] S. M. Kim, K. K. Kim, Y. W. Jo, M. H. Park, S. J. Chae, D. L. Duong, C. W. Yang, J. Kong, Y. H. Lee, *ACS Nano.*, 2011, **5**, 1236–1242.
- [3] H. Zhang, H. Song, X. Chen, J. Zhou, *J. Phys. Chem. C.*, 2012, **116**, 22774–22779.