

## 液中パルスレーザー照射によるフッ素化銅フタロシアニン ナノロッドの作製

(愛媛大学院理工<sup>1</sup>, 奈良先端大 物質<sup>2</sup>)○木原諒<sup>1</sup>, 今田修輔<sup>1</sup>, 河合壯<sup>2</sup>, 朝日剛<sup>1</sup>

### Fabrication of Cu-hexadecafluorophthalocyanine nanorods by ns pulsed laser irradiation in liquids

(Ehime Univ.<sup>1</sup>, Nara Inst.Sci.Tech.<sup>2</sup>)○Ryo Kihara<sup>1</sup>, Shusuke Imada<sup>1</sup>, Tsuyoshi Kawai<sup>2</sup>,  
Tsuyoshi Asahi<sup>1</sup>

[序]我々はこれまで液中レーザーアブレーション法によって様々な有機微結晶のナノ粒子を作製し、報告してきた<sup>[1]</sup>。この手法は、貧溶媒中に分散させた原料微結晶に高強度パルスレーザーを照射することによって微結晶を粉砕し、ナノ粒子を得る方法である。最近では、アブレーションにより有機溶媒中で銅フタロシアニン(CuPc)ナノロッドを作製したこと報告した。本研究では、図1に示すフッ素化銅フタロシアニン(F-CuPc)を試料に、生成するナノ粒子のサイズ・形状と作製時のレーザー光強度、温度との関係について調べた。

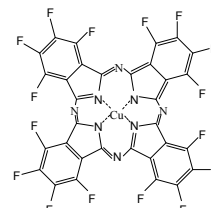


図1. F-CuPc

[実験]市販の F-CuPc 粉末のエタノール懸濁液を濃度  $6.3 \times 10^{-3}$  wt% に調製し、超音波処理を 20 分間行ったものを試料とした。試料懸濁液 2 mL をセルに入れ、攪拌しながら Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの第二高調波(波長 532 nm, パルス幅 8 ns, 繰り返し 10 Hz, レーザー光強度 35-140 mJ/cm<sup>2</sup>)を照射し、吸収スペクトルの変化を測定した。また、レーザー照射後のコロイドを室温または 60°C で静置して吸収スペクトルの時間変化を測定した。そして、生成したナノ粒子を FE-SEM, TEM 像で観察した。

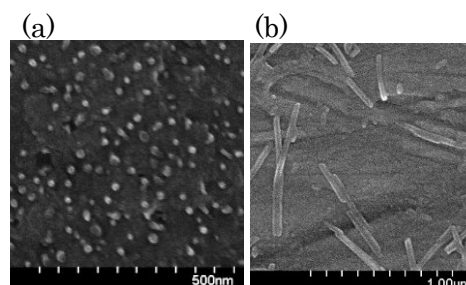


図2.強度 140 mJ/cm<sup>2</sup> で(a)照射した直後と (b)2 週間静置した F-CuPc ナノ粒子の SEM 像

[結果と考察]図2に強度 140 mJ/cm<sup>2</sup> で作製したナノ粒子の SEM 像を示す。照射直後のナノ粒子は平均粒径 24 nm の球状であった。一方、コロイドを室温で静置すると幅の平均値 43 nm,長さの平均値 353 nm のロッド状に成長した。図3に照射直後と2週間静置後のコロイドの吸収スペクトルを示す。時間とともに波長 780 nm のピークが相対的に増大した。このスペクトル形状の変化はナノ粒子が結晶相転移したためであると考えた。TEM 観察より、2週間静置後のナノロッドは、分子が一次元にスタックした構造であることがわかった。その一次元スタックの格子間隔はβ型 CuPc 結晶の格子間隔(0.98 nm)<sup>[2]</sup>

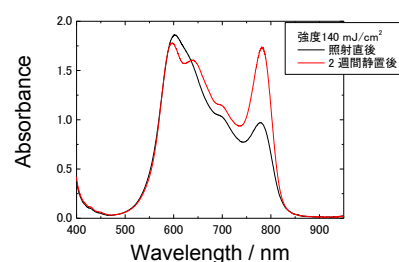


図3. 強度 140 mJ/cm<sup>2</sup> で作製した直後と2週間静置後のコロイドの吸収スペクトル

表 1. 液中レーザーアブレーション法で作製した F-CuPc ナノ粒子の平均サイズ

レーザー強度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	保持温度 (°C)	保持時間	幅 (nm)	長さ (nm)	アスペクト比
140	22	6 時間後	23	82	3.8
		2 週間後	43	353	8.6
	60	6 時間後	31	408	13.8
35	22	2 週間後	72	216	3.8

に一致した。これらの結果から、アブレーションによって生成した球状のナノ粒子が会合して、β型結晶相のロッドに成長すると考えられる。

レーザー強度及びコロイドの保持温度を変えたときのナノ粒子のサイズを表 1 にまとめる。生成したナノロッドの大きさが作製条件により変化した。強度 140mJ/cm<sup>2</sup> で作製したコロイドの場合、室温で 6 時間静置後のナノロッドは幅 23 nm, 長さ 82 nm(アスペクト比: 3.8)であった。一方、60°Cで 6 時間静置後のナノロッドは幅 31 nm,長さ 408 nm(アスペクト比: 13.8)であった。また、強度 35 mJ/cm<sup>2</sup> で作製した場合、室温で 2 週間静置後のナノロッドは幅 72 nm, 長さ 216 nm(アスペクト比: 3.8)であった。よって、高強度で照射し、高温で静置するとアスペクト比の大きなナノロッドが生成することがわかった。

図 4 にそれぞれの条件で作製したコロイドの吸収スペクトルを示す。コロイドの吸収スペクトルは、作製条件に関わらずスペクトル形状が類似していることがわかった。よって、ナノロッドはどの条件で作製してもβ型の結晶相であることが考えられる。

以上の結果より、液中レーザーアブレーション法によってβ型 F-CuPc ナノロッドを作製することができた。また、レーザー強度、保持時間、保持温度によって生成するナノロッドのサイズ・アスペクト比が変化することがわかった。

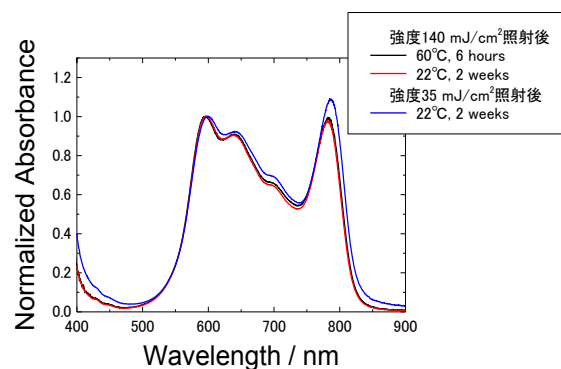


図 4. 強度 35, 140 mJ/cm<sup>2</sup> で作製し、室温で 2 週間及び 60°Cで 6 時間静置した後のコロイドの規格化した吸収スペクトル

【1】 T. Asahi, T.Sugiyama, H.Masuhara; Acc.Chem.Res., 41(2008),1790-1798

【2】 Santanu Karan, Biswanath Mallik. J.Phys.chem.C.2007, 111, 7352-7365