

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 8 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655167

研究課題名（和文）カーボンナノチューブの自在ナノ加工と機能創出

研究課題名（英文）Nano-engineering and creation of functions of carbon nanotube

研究代表者

村越 敬 (MURAKOSHI KEI)

北海道大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：40241301

研究成果の概要（和文）：金属の表面プラズモン増強電場を光化学反応場として利用し、単層カーボンナノチューブ（SWNT）への光ナノ加工とその制御を試みた。プラズモン増強電場により SWNT へ欠陥導入が可能であること、SWNT のカイラリティによる光化学反応活性の違いや電気化学電位を利用し欠陥導入量の制御が可能であることを示した。

研究成果の概要（英文）：

We demonstrated photo nano engineering of single-walled carbon nanotube (SWNT) using plasmon enhanced field at metal nano gap as photo chemical reaction field. Defect formation in SWNT occurred by photo reaction in plasmon enhanced field, and, furthermore, we found that the amount of defect formation could be controlled by electrochemical potential and chirality of SWNT.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：総合理工

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料化学

キーワード：フラーレン・ナノチューブ・グラフェン

1. 研究開始当初の背景

近年、カーボンナノチューブへの異種元素や格子欠陥構造の導入により革新的機能の賦与が可能であることが注目され、実際に窒素置換による Pt/C 電極と同様の燃料電池用酸素還元触媒活性や、特異的エッジ構造生成による強磁性・高い熱電特性が発現することが実験的・理論的に見出されている。このような機能を最大限に発現させるためには、厳密に規定された異種元素・格子欠陥、エッジ構造を作製するための、従来では困難である画期的ナノ加工技術を確立することが必要不可欠である。金属微小構造体に光を照射すると、その金属近傍に局所的な表面プラズモン増強電場が形成されることが知られている。この、わずか数 nm の領域に局在化した増強電場を光化学反応場として利用する試みが

行われていきている。

2. 研究の目的

本提案は、金属の表面プラズモン増強電場を光化学反応場として利用し、単一の単層カーボンナノチューブ（SWNT）を光によりナノ加工する試みを行う。これにより、表面プラズモン増強電場によるナノ加工技術の基礎原理を実証する。

3. 研究の方法

自己集合配列させたポリスチレンビーズを蒸着テンプレート（ナノスフェアリソグラフィ技術）として用いて、二つの金属構造体がナノオーダーで近接したナノダイマー構造体の構築を行った。図 1 に、実際に作製したナノダイマー構造の SEM 像を示す。ナ

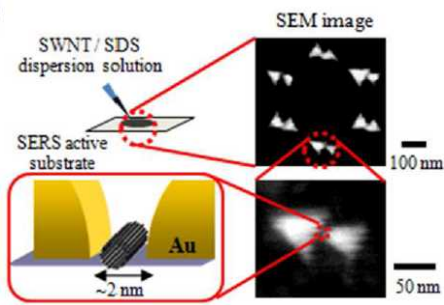


図 1. Au ナノダイマー構造体の SEM 像とダイマー間に担持した単層カーボンナノチューブ(SWNT)の概念図.

ノダイマー構造体のサイズや形状は、プラズモン共鳴吸収バンドのピーク波長が評価手法である顕微ラマン分光法の励起レーザー波長である 785nm に一致するように制御して作製した。このナノダイマー構造体が担持された基板上に SWNT 分散溶液を滴下、単一の SWNT をナノダイマー構造間に担持(図 1)し、顕微ラマン分光法により増強電場による SWNT への光欠陥導入について検証を行った。

4. 研究成果

図 2I は、ガラス上に分散担持した SWNTs の共鳴ラマンスペクトル、II は Au ナノダイマー構造体間に担持された単一 SWNT の共鳴表面増強ラマンスペクトル(共鳴 SERS スペクトル)を示す。得られた共鳴 SERS スペクトルは、SWNT 特有の直径方位振動 RBM (Radial Breathing Mode, $\omega = 100 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)、炭素鎖間の欠陥構造により誘起される振動バンド D バンド (Disorder band, $\omega = 1250 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$)、グラファイト特有の振動バンド G バンド (Graphite band, $\omega = 1500 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) に帰属される明瞭なラマンシグナルが観測され、その信号強度は、通常の共鳴ラマン散乱スペクトルよりも、100~1000 倍程度で

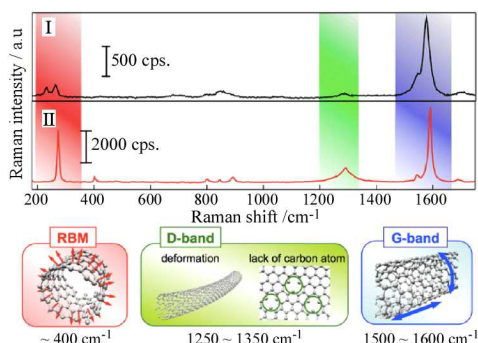


図 2. SWNT のラマンスペクトル。I は、ガラス上に担持した SWNTs の共鳴ラマンスペクトル、II は Au ナノダイマー構造体間に担持した単一 SWNT の共鳴 SERS スペクトル。

大きく観察されることが明らかとなった。また、SWNT 分散液の基板への担持条件を変えることで単一の RBM ピークが観察される。RBM ピーク数は、SWNT の直径分布に対応していることから、Au ナノダイマー構造体に担持された SWNT は、ある直径の単一 SWNT であることが分かる。

次に、ナノダイマー構造体の光増強電場中における単一 SWNT への欠陥導入を試みた。図 3 は電気化学制御下における Au ナノダイマー構造体に担持された SWNT の概念図と各電気化学電位における SERS スペクトルの結果である。電気化学制御下において、SWNT の欠陥成分由来である 1300 cm^{-1} 近傍に観察される D バンドの強度が段階的に増加する現象が観察された。この結果は、局所光増強電場により、欠陥生成に関与した振動モードが選択的に振動励起されたものと示唆される。また、電気化学電位制御により単一欠陥構造を一つ一つ導入可能であること、また、化学反応をリアルタイムでモニタリング可能であることも示された。

さらなるナノ加工の制御性について基礎的知見を得るため、SWNT のカイラリティによる光欠陥導入量依存性について詳細な評価も行った。SWNT はそのカイラリティによ

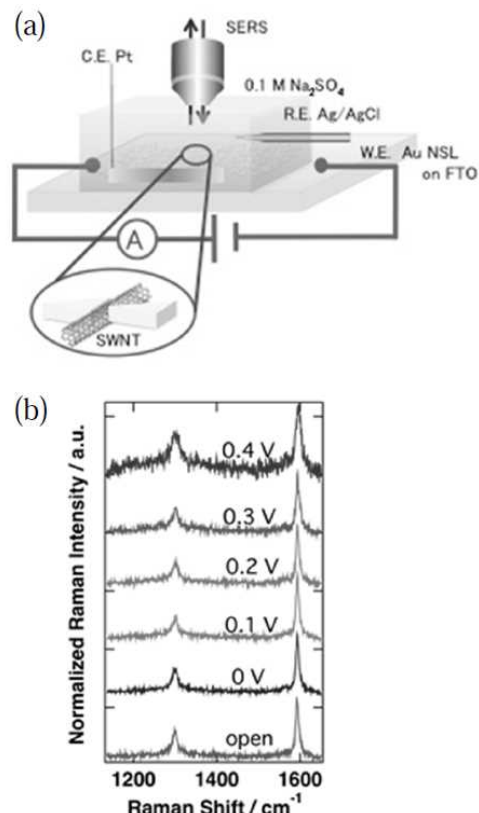


図 3. 電気化学制御下における、Au 二量体構造に担持された単層カーボンナノチューブの概念図。(b)各電気化学電位における表面増強ラマンスペクトル。

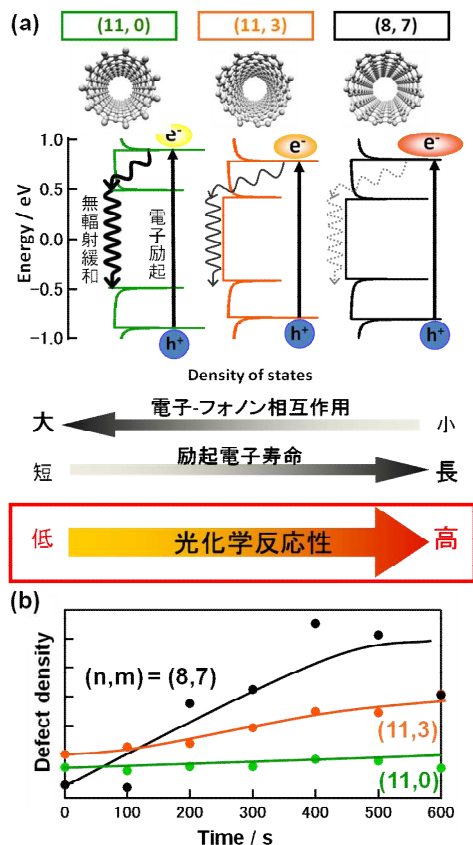


図4.(a)SWNTのカイラリティによる励起電子寿命の関係と (b) 観察されたカイラリティによる欠陥構造由来のDバンドピーク強度の時間依存性。

り光応答特性が異なることが知られている。カイラル角が大きくなると、電子-フォノン相互作用が弱くなることで励起電子が長寿命化し、その結果、光化学反応活性が増加することが予期される。異なるカイラリティのSWNTに対して実験を行った結果、カイラリティにより光による欠陥導入速度が異なり、カイラル角が大きいほど欠陥導入速度が速くなることが示された。この結果は、光欠陥導入反応が励起電子寿命に関与することを明瞭に示すものである。

以上、プラズモン光増強電場によりSWNTへ欠陥導入が可能でありその基礎的知見を得たこと、SWNTのカイラリティによる光化学反応活性の違いや電気化学電位を利用し欠陥導入量の制御が可能であることを示した。この結果は、プラズモン光増強電場を用いることによりSWNTだけでなくグラフェンなどといった様々なカーボン材料の精密ナノ加工が可能であることを示す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

① Mai Takase, Hiroshi Ajiki, Yoshihiko Mizumoto, Keiichiro Komeda, Masanobu Nara, Hideki Nabika, Satoshi Yasuda, Hajime Ishihara, Kei Murakoshi "Selection-Rule Breakdown at Plasmon-Induced Electronic Excitation of an Isolated Single-Walled Carbon Nanotube" Nat. Photo. Accepted 査読有

② Mai Takase, Hideki Nabika, Shinji Hoshina, Masanobu Nara, Keiichiro Komeda, Ryukou Shito, Satoshi Yasuda, Kei Murakoshi "Local Thermal Elevation Probing of Metal Nanostructure during Laser Illumination Utilizing Surface-enhanced Raman Scattering from a Single-Walled Carbon Nanotube" Phys. Chem. Chem. Phys., 15 (12), 4270 - 4274 (2013) 査読有

③ Tatsuya Konishi, Manabu Kiguchi, Mai Takase, Fumika Nagasawa, Hideki Nabika, Katsuyoshi Ikeda, Kohei Uosaki, Kosei Ueno, Hiroaki Misawa, Kei Murakoshi "Single Molecule Dynamics at a Mechanically Controllable Break Junction in Solution at Room Temperature" J. Am. Chem. Soc., 135, 1009-1014 (2012) 査読有

[学会発表] (計 107 件)

1. 村越敬, 少数分子のプラズモニック化学, 第 72 回分析化学討論会, 2012/5/19, 鹿児島大(鹿児島県群元)
2. 村越敬, 局所光電場による固液界面での化学反応制御に向けて, 電気化学会第 79 回大会 2012/3/29, アクトシティ浜松 (浜松市)
3. Kei Murakoshi, Polarization Characteristics of SERS Photons from Molecules at Liquid/Plasmonic Metal Interface, 221st electrochemical society (ECS) Meeting, 2012/5/6, Washington State Convention Center and the Sheraton Seattle, Washington, USA, invited
4. Kei Murakoshi, Towards Control of Plasmon-Induced Photochemical Reactions at the Single Molecule Level, 2012/2/9, University of Tsukuba, Tsukuba, Japan
5. Kei Murakoshi, Fumika Nagasawa, Mai Takase, Hideki Nabika, Polarized Surface-Enhanced Raman Scattering Measurement on a Small Number of Molecules at a Gap of Metal Nanodimer, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011/9/15,

Toki messe, Niigata, Japan

6. Kei Murakoshi, Fumika Nagasawa, Mai Takase, Hideki Nabika, Depolarization Behavior of Raman Scattering Photons from a Gap of Metal Nanodimer, XXV International Conference on Photochemistry ICP2011, 2011/8/7, Beijing University, Beijing, China invited

[その他]

ホームページ等

<http://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/pc/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

村越 敬 (MURAKOSHI KEI)

北海道大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：40241301

(2)研究分担者

保田 諭 (YASUDA SATOSHI)

北海道大学・大学院理学研究院・講師

研究者番号：90400639

(3)連携研究者

なし