



Application Note AN-RA-005

ラマン分光電気化学を用いた単層カーボンナノチューブの特性評価

分光電気化学は、多重応答型の手法であり、単一の実験で化学系に関する電気化学情報と分光情報の両方を提供します。つまり、異なる二つの視点から情報を得ることができます。ラマン分光電気化学は、カーボンナノチューブ薄膜の特性評価や挙動理解のための最適な手法の一つと考えられます。これは従

来、酸化還元プロセスや振動構造に関する情報を取得するために用いられてきました。本アプリケーションノートでは、SPELEC RAMAN を用いて、単層カーボンナノチューブの水溶液中での電気化学的ドーピング挙動を実験し、さらに欠陥密度を評価する方法について説明します。

はじめに

ラマン分光電気化学は、カーボンナノ材料の特性評価において最も強力な手法の一つです。特にカーボンナノチューブ(CNT)は、その優れた機械的、電子的、熱的特性のため、電気化学的研究において非常に興味深い材料です。ラマン分光電気化学は、CNT

膜の特性評価や挙動理解のための最適な手法の一つと考えられます。この多重応答型手法は、従来より、CNT 膜の酸化還元プロセスや振動構造に関する情報を取得するために用いられてきました。

サンプルおよび実験方法

SPELEC RAMAN(785 nm レーザー使用)を用いて、単層カーボンナノチューブ(110SWCNT 電極)の特性評価および水溶液中での電気化学的ドーピングの実験を行いました。本アプリケーションノートでは、陽極充電挙動を、0.1 M KCl 水溶液中で電位を 0.00

V から異なる上限電位までスキャンし、再び 0.00 V まで戻す条件(スキャン速度 0.05 V s^{-1})で調べました。ラマンスペクトルは積分時間 1 s で記録し、動的解析が可能となるようにしました。

実験結果

110SWCNT の特性評価は、ラマン分光法により行いました。SWCNT のラマンスペクトル(図 1)には、主に 4 つのバンドが現れます:放射呼吸モード

(RBM)、欠陥誘起モード(D)、接線方向変位モード(G)、および高周波二フォノンモード(G')です。

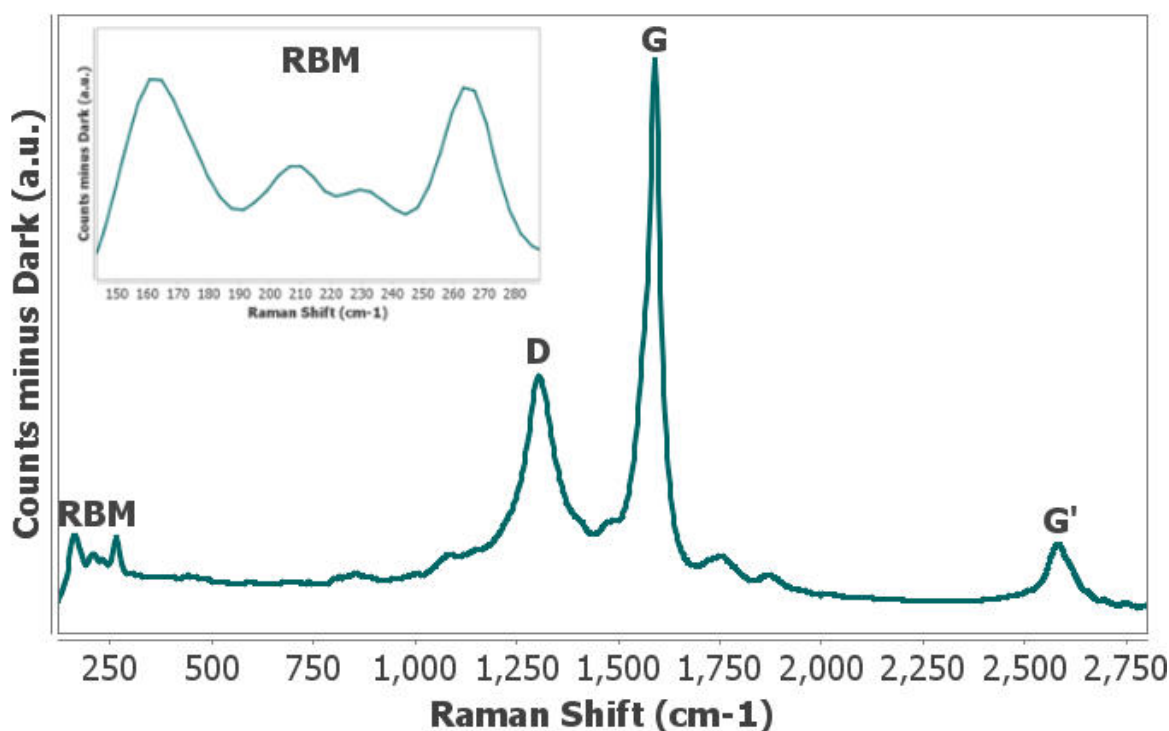


Figure 1. DRP-110SWCNT の特徴的なラマンスペクトル。 挿入図：RBM バンド。

RBM バンドは $120\sim300 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で検出され、ナノチューブの直径に関する適切な情報を提供します。スペクトル中で識別される RBM バンドの数だけ、サンプル中には異なる CNT 直径が存在するこ

とになります。RBM 周波数 $\omega_{\text{RBM}} [\text{cm}^{-1}]$ と CNT の直径 $d_t [\text{nm}]$ との関係は、以下の式で表されます。

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \quad (\text{eq. 1})$$

ここで、 A [nm cm^{-1}] および B [cm^{-1}] は半経験的パラメータであり、実験条件に応じて A は $220 \sim 230 \text{ nm cm}^{-1}$ 、 B は $10 \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ の値を取ります [1]。図 1 の挿入図に示すように、110SWCNT では 4 つの RBM バンドが識別されます。式 1 および RBM バンドの位置(図 1、挿入図)に基づいて計算すると、得られるナノチューブの直径はそれぞれ 1.55 nm 、 1.19 nm 、 1.07 nm 、 0.92 nm です。

さらに、110SWCNT の電気化学的ドーピングは、G バンドの分光電気化学的挙動を解析することで調べました。このバンドはナノチューブの接線方向振動モードに対応しており、ナノチューブの金属性あるいは半金属性の性質だけでなく、ドーピング過程に

関する情報も提供します。

図 2a および 2b には、それぞれ順方向スキャンおよび逆方向スキャン中に 0.00 V から $+1.00 \text{ V}$ まで記録されたラマンスペクトルを示しています。G バンド(1592 cm^{-1})のラマン強度の電位依存変化は、図 2c に示されています。観察されるように、G バンドは 0.00 V から $+1.00 \text{ V}$ にかけて減少し、最小強度は $+1.00 \text{ V}$ で達します。逆スキャンでは、実験終了時にラマン強度はほぼ初期値に近い値まで回復します。G バンドの位置は電気化学的ドーピング中に変化しません。ラマン強度の変化は、SWCNT の電子状態における Van Hove 特異点の枯渇/充填に関連しており、G バンドのブリーチングは共鳴条件の変化と関連しています [2]。

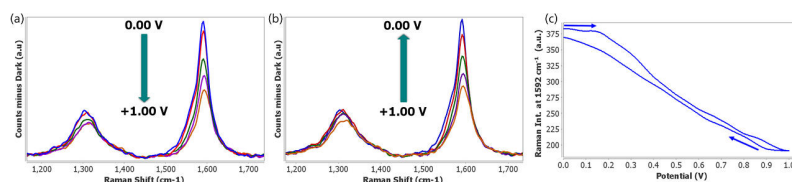


図 2. 順方向スキャン (a) および逆方向スキャン (b) において、 0.00 V から $+1.00 \text{ V}$ までの陽極ドーピング中に記録されたラマンスペクトル。 (c) 陽極充電過程における電位依存の G バンドの変化。

電気化学的 p ドーピングも、 0.00 V からより正の電位までの範囲で調べました。図 3 には、 0.00 V から $+1.80 \text{ V}$ まで電位をスキャンして得られたラマンスペクトルを示しています。図 3a では、順方向スキャンで G バンドが減少する様子が示されています。しかし、逆方向スキャン(図 3b)では、ラマン強度はわずかにしか増加せず、初期強度の値には近づきま

せん。

さらに、このバンドのブリーチングが観察されるだけでなく、陽極充電中にシフトアップすることも確認されます(図 3c)。G バンドの位置に対するこの変化は、C-C 結合のばね定数の変化およびフォノン振動の変化によって説明されます [3]。

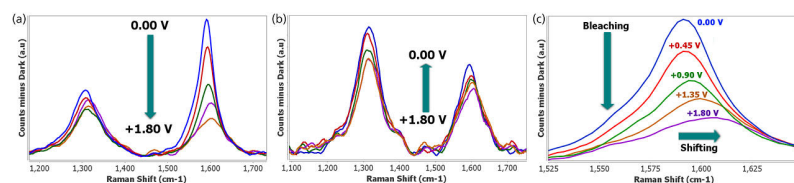


図 3. 順方向スキャン (a) および逆方向スキャン (b) において、0.00 V から +1.80 V までの陽極電気化学ドーピング中に記録されたラマンスペクトル。 (c) 陽極充電過程における G バンドの分光電気化学的挙動。

時間分解ラマン分光電気化学測定は、定量的な情報も提供します。G バンドの強度は欠陥に依存しないため、従来より ID/IG 強度比は欠陥密度の評価に用いられてきました。表 1 には異なる正電位における ID/IG 比を示しており、電位の上昇に伴って比が増

加することが確認されます。+1.00 V と +1.80 V における ID/IG 比を比較すると、+1.80 V では +1.00 V の場合より 2 倍以上高くなっています。これは、SWCNT 膜中でより多くの欠陥が電気化学的に生成されるためです。

表 1. ID/IG 強度比とポテンシャル。

上限電位	I_D/I_G 強度比
+ 1.00 V	0.51
+ 1.20 V	0.80
+ 1.40 V	0.91
+ 1.60 V	1.16
+ 1.80 V	1.26

結論

ラマン分光法は、ラマン信号の共鳴増強効果により、SWCNT の特性評価に最適な手法の一つです。さらに、時間分解ラマン分光電気化学測定は、カーボンナノチューブの充電過程のような動的化学系を研究するための強力な技術です。電位に対する G バン

ドのラマン強度の変化を解析することで、SWCNT の特性評価に関する理解が深まります。最後に、ラマン分光法と電気化学を組み合わせることで、SWCNT 構造の欠陥密度を評価するための適切な情報を得ることができます。

参考文献

1. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, Physics Reports. 409 (2005) 47–99.
2. L. Kavan, L. Dunsch, Spectroelectrochemistry of carbon nanostructures., ChemPhysChem. 8 (2007) 974–998.
3. M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch, Effect of Bundling on the Tangential Displacement Mode in the Raman Spectra of Semiconducting Single- Walled Carbon Nanotubes during Electrochemical Charging, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 1340–1345.

CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平
和島6-1-1
null 東京流通センター アネ
ックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp