

# ラマン分光法による カーボンナノチューブの迅速スクリーニング

## キーワード

カーボンナノチューブ、Dバンド、Gバンド、2Dバンド、G'バンド、純度、品質、スクリーニング

## はじめに

カーボンナノチューブの市販価格は手頃な価格となってきたり、今日では多くのナノチューブとの組み合わせ製品が市販されています。市販製品として生産・使用されるカーボンナノチューブの量が増えるにつれ、材料の品質の確認を迅速に行う方法がより重要となってきました。ラマン分光法はこの分野において、かなり汎用的な手法の一つです。ラマン測定は短時間で、サンプルの前処理もほとんど必要ありません。Thermo Scientific™ DXR™ ラマンシステムは、操作の簡便性および測定パラメーターを適正に制御できる点から、適した装置であると言えます。

## 測定の質—DバンドとGバンドの比

多くの文献・書籍などにおいてDバンド ( $-1,350\text{ cm}^{-1}$ ) の強度とGバンド ( $-1,582\text{ cm}^{-1}$ ) の強度との比を測定基準として用い、カーボンナノチューブの品質や純度を評価するのにラマン分光法が用いられています。Dバンド強度の代わりに、G'バンド ( $-2,700\text{ cm}^{-1}$ ) の強度を用いることもあります。

Gバンドはグラファイトの主要なラマン活性モードであり、カーボンナノチューブの平面構造を表す $\text{sp}^2$ 結合カーบอนを良好に表すものです。Dバンドは乱れや欠陥に由来するモードとして知られており、断裂した平面シート構造を持つグラフェンの末端構造に由来します。このモードはグラフェンの末端やカーボンナノチューブの開放端 (オープンエンド) を表しており、このバンドに寄与する $\text{sp}^2$ 結合のアモルファスカーボンがあることが分かる場合があります。

2Dバンドとしても知られるG'バンドは、Dバンドの倍音モードですが、必ずしもDバンドの強度に追従するわけではなく、サンプル中のDバンドの特徴的な変化よりも敏感であったり、逆に敏感でなかったりします。例えば、ナノチューブの長さに対し、G'バンドはDバンドに比べ敏感ではありません。これらのバンドは増強された共鳴によるもので、これは電子遷移による共鳴カップリング由来として期待されるよりも、かなり強いことを意味します。

サンプルの品質を評価するために用いられる手法の多くは、品質や純度の実際の定量測定をするよりもむしろ、標準サンプルとの比較をするためにDバンドGバンド比が用いられます。文献・書籍などに記載された校正標準を準備したり、校正試料一

式と比較することによりDG比を炭素純度の実測定に用いたものがいくつかあります。

しかしながらほとんどの場合、DG比は既知で良質の参照用標準物質と比較するのに用いられます。この参照物質はTEMやTGAなどの他の手法により確認されたものか、この品質を持つ材料が最終生成物として期待される性質を持つという単純な経験的観察のいずれかにより確認・判断した既知材料で差し支えありません。もし、サンプルのDバンドGバンド強度比が参照用物質のスペクトルのDG比より大きい場合、この物質をさらに詳しく調べるべきでしょう。

## 分析スピード

これらの測定においてラマン分光法が用いられる第一の理由として分析のスピードが挙げられます。このタイプの解析に用いる他の多くの方法に比べ、測定時間とサンプルの前処理時間の合計がかなり短くて済みます。代表的な測定時間は高密度サンプルの場合、短くて5秒程度から、ゆるく圧縮された粉体サンプルの場合でも数分程度です。

サンプル前処理の点から、手際よくサンプル分析するには、一般的には微量のサンプルをスライドガラスの上に載せ、別のスライドガラスで押さえて密度を上げる方法があります。既に液体中に分散したサンプルが用意されていることがありますが、液体をスライドガラスに伸ばし、乾燥させるとよいでしょう。一般的にサンプル前処理にかかる時間は数分程度です。

## 分析の制限

分析は非常に早く簡便である一方で、測定を行う前に理解しておくべき重要な制限があります。基本的なピークに関する振動モードの由来については既に述べました。

Dバンド強度がより強い場合は、アモルファス成分の濃度が高く、欠陥が広範にわたり、サンプル全体におけるエッジ構造の存在比率が高い、短いチューブの存在が考えられます。

一般的に単層のカーボンナノチューブ (SWCNT) は、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) に比べDバンド強度がかなり弱く観測されます。同心円の層の数や外径サイズが異なる多層カーボンナノチューブを比較する際に着目すべきは、Dバンド強度がしばしば大きく異なり、DバンドGバンド比がこれらのチューブの外径といつもきちんとは関連付けられるわけではない点です。図1にサンプル中のSWCNTの純度が、この比にどのような影響を与えるかの例を示します。図2はMWCNTの層の数が、どの程度の影響を与えるかの例を示しています。

このピークに与えるナノチューブの多様な特性により、この測定方法のみを用いて任意のナノチューブの品質や純度 (例えば、

95%欠陥なし、純度95%) を数値で表すことは実際には困難です。既に述べたように、この手法を用いて純度の値をうまく計測することができた例を報告しましたが、これらの場合は潜在的変性の多くを厳しく制御した高度な単一生産過程における分析に制限したものです。

もし、サンプルがこのカテゴリーに入らないようであれば、欠陥のレベルや純度に起因する差と同じくらい長さや径に起因する差があるために、高い精度で品質や純度の解析を期待することは現実的ではないかもしれません。この限界に反してはいるものの、工業計測として有用であるがために今日世界的に多くの施設で日常的にラマン分光法が用いられています。

この理由は、製造ラインの品質や受入材料の品質をモニターする際にDバンドが与える特質のほとんどが製品中の「望ましくない何か」を表しているため、すぐにどの特性が変化したのかを指摘できなくても、DバンドGバンド比の変化から、より厳密な検査が必要であるかどうかのよい指標とすることができるためです。分析の速さは迅速スクリーニング手法として非常に魅力的でもあります。

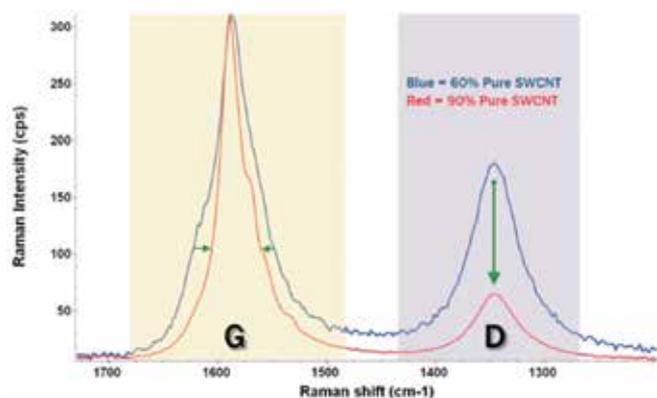


図1. 純度60%および90%のsingle-wallカーボンナノチューブのラマンスペクトル比較。

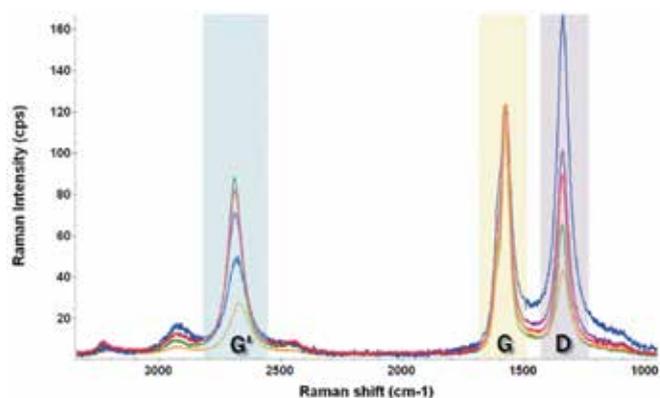


図2.  $\Phi=8$  nm~50 nm 純度95%多層カーボンナノチューブのラマンスペクトル (測定レーザー出力: 0.5 mW)。



図3. Thermo Scientific顕微レーザーラマン。

## 測定装置についての考察

サンプルの多様な特性は、この測定における変動源となるだけではありません。いくつかの測定パラメーターに対して、非常に敏感でもあります。まず一つ目のパラメーターとして、レーザーの励起波長が挙げられます。カーボンナノチューブのピークは共鳴しているために、レーザー波長を変えるとスペクトルに大きな影響が出ます。それゆえに大変重要なのが、測定の際に選択したレーザー励起波長を一連の測定で使用し続けるということです。一般的によく用いられるレーザーの波長は532 nmもしくは633 nmです。どちらも大変良好な結果を与えます。

これ以外に特筆するに価する測定パラメーターとして、レーザー出力が挙げられます。ナノチューブはレーザーエネルギーの多くを吸収し、多くの熱を発生するため、ナノチューブ自身が励起レーザーによりダメージを受けないようにします。ナノチューブや他のあまり耐久性の無い材料では、ここで生じた熱がダメージを与え、表面を変性させてしまう危険性があります。

レーザー出力について次に考察すべきことは、ナノチューブのラマンスペクトルが温度に対して非常に敏感であるということです。これは、レーザー出力が変化するにつれ、スペクトルやDバンド/Gバンド比に重大な変化が現れるであろうことを意味します。測定における変動を制限することは、レーザー出力を維持し、一定に保つことが重要であるということです。レーザーによるダメージを避けるために、レーザー出力を適正に低く保つのが一般的です。たとえレーザー出力を安定なレベルで維持したとしても、高いレーザー出力を用いた場合、温度の変動が起こりやすくなり、結果として測定のばらつきが生じることになります。低いレベル（通常0.1 mW~0.5 mW程度）でレーザー出力を維持することにより、熱の影響を低く抑え温度を安定に保ちやすくなります。

レーザー出力を低く安定なレベルで維持する要望を踏まえ、この分析に適したものとなるよう、DXRラマンシステムは開発されました。この装置には常にモニターすることのできるレーザーパワーレギュレーターが搭載されており、適正なレーザー出力が維持できるようになっています。

## おわりに

カーボンナノチューブ製品では、最終製品に求める性能が備わっていることが、その品質において大変重要になります。ナノチューブの品質をスクリーニングする迅速な手法があれば、製造および検査環境の両方において非常に有益であり、ラマン分光法はこの能力を備えています。

ラマン測定は測定時間が短く、サンプル前処理がほとんど必要なく、品質や純度に関するカーボンナノチューブの特質を感度良く測定することができることから、ナノチューブの迅速スクリーニング測定に理想的な手法と言えます。

Thermo Scientific DXRラマン測定装置は、操作やメンテナンスが簡単で、正確なレーザー出力制御ができ、低いレーザー出力でも感度良く測定できることから、この分析に適しています。

カーボンナノチューブの品質のモニタリングにご興味をお持ちのあらゆるラボにおいて、当社の装置がお役に立てることを期待いたします。



図4. Thermo Scientific DXR Smartラマン。

研究用にのみ使用できます。診断用には使用いただけません。  
© 2022 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.  
All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.  
実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。  
価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。  
標準販売条件はこちらをご覧ください。thermofisher.com/jp-tc **FTIR142-A2209CE**

## サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

 TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

 Analyze.jp@thermofisher.com

 facebook.com/ThermoFisherJapan

 @ThermoFisherJP

[thermofisher.com](https://www.thermofisher.com)