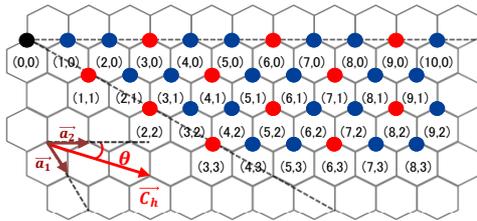


# 単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の分光学的評価

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は軽量で優れた熱/力学/電子物性を示し、エネルギー/エレクトロニクス/構造材料など、多様な応用が期待されている。東レリサーチセンターでは、広帯域の吸収分光、ラマン、近赤外発光などの様々な分光法を用い、SWCNTの多角的な評価が可能である。

## ◆ 単層カーボンナノチューブ(SWCNT)と分光分析

分光分析では、SWCNTの電子状態を規定するカイラル指数 ( $m, n$ ) を含め、多様な評価が可能である。特にカイラル指数の評価手法は相補的で、目的に合わせた手法選択が重要である。



直径

$$d[\text{\AA}] = \frac{2.461}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$

電子状態

$m - n = 3$  の倍数 → 金属

$m - n \neq 3$  の倍数 → 半導体

カイラルベクトル:  $\vec{C}_h = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$  ● 金属 ● 半導体

各分光法によって得られる情報

手法	得られる情報
UV-Vis-NIR	カイラル指数(金属、半導体の定量)、分散状態
Photoluminescence (EEM*)	カイラル指数(半導体型のみ)
Raman**	直径(→ カイラル指数)、欠陥度(G/D比)
FT-IR, THz-TDS	分散剤、表面吸着種/官能基、長さ
ESR	局在スピン、キャリア濃度
NMR	分散状態

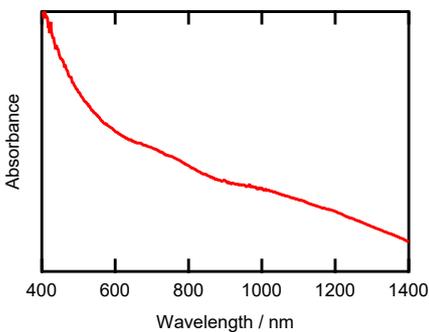
\* EEM: 励起発光マトリクス(励起波長、発光波長、発光強度の3次元プロット)  
\*\* AFM-Raman法により、SWCNT1本レベルでのナノスケール構造解析も可能

## ◆ 種々の分光測定例

市販のSWCNT分散液について、UV-Vis-NIR、Photoluminescence、Raman、FT-IR、THz-TDSによる評価例を示す。

### UV-Vis-NIR

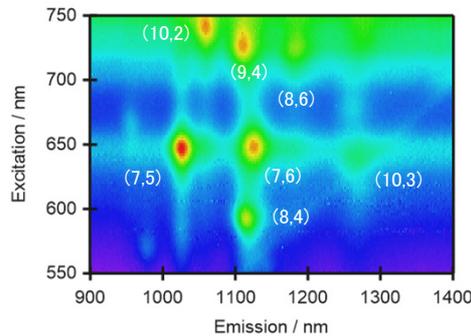
- 試料全体の平均情報を取得可
- × 分散が悪いとピーク分離が悪い



→ 明瞭なピークが見られず、分散状態は悪い。

### Photoluminescence

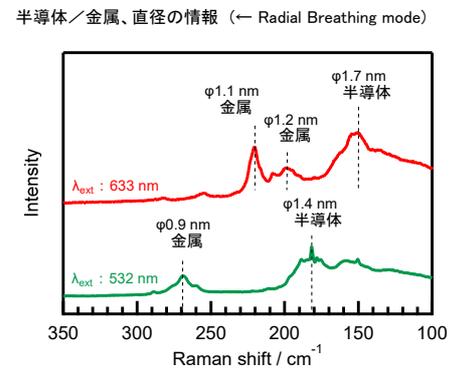
- 吸収波長に近いSWCNTを分離可
- × 半導体型SWCNTしか観測不可



→ カイラル指数が異なる半導体SWCNTを分離観測。

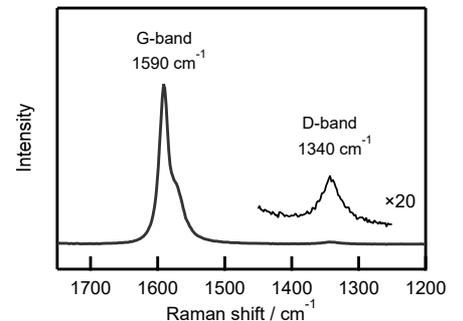
### Raman

- 金属、半導体を問わず観測できる
- × 励起波長を吸収するSWCNTしか観測不可



半導体/金属、直径の情報 (← Radial Breathing mode)

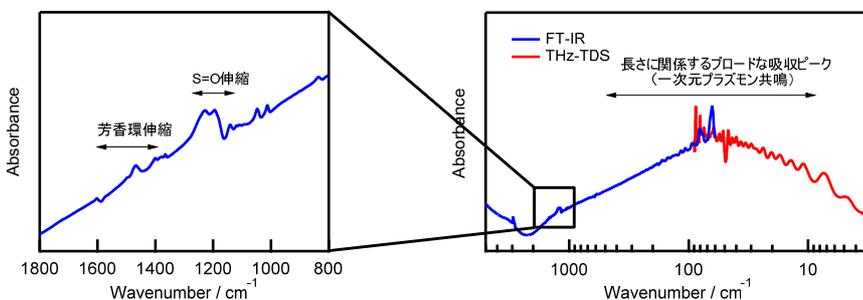
欠陥量/結晶性の情報 (← D-band, G-band)



→ 直径は1~2 nm程度で、半導体型と金属型の混合物である。欠陥に由来するD-bandは非常に弱く、結晶性は高いことが分かる。

### FT-IR、THz-TDS

- 分散剤や表面状態を評価可
- SWCNTの平均的な長さに関する情報も取得可<sup>[1]</sup> (定量評価は困難。AFMによる直接観測が有用)



→ 分散剤はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)と推定。

→ SWCNTの平均的な長さに関係する情報が反比例することが知られる吸収を観測。 [1] T. Morimoto et al., ACS Nano 8, 9897-9904 (2014).

## まとめ

⇒ UV-Vis-NIRでは分散状態が悪い(多くがバンドルしている)ことが分かったが、カイラル指数の情報は得られなかった。一方、Photoluminescenceでは、カイラル指数が異なる半導体型SWCNTを分離観測できた。さらにRamanより、金属型SWCNTも含まれることが分かり、また直径や結晶性に関する情報も得られた。FT-IR、THz-TDSでは、分散剤の情報が得られ、SWCNTの長さに関する情報が知られる遠赤外域の吸収ピークも確認された。