

## 溶液中に分散した単層カーボンナノチューブのラマン分光法による評価

(京産大理<sup>1</sup>, 神奈川大工<sup>2</sup>, 産総研ナノチューブ応用<sup>3</sup>, 首都大院理<sup>4</sup>)

○鈴木 信三<sup>1</sup>, 粟津勝元<sup>1</sup>, 池田泰浩<sup>1</sup>, 畑野雄哉<sup>1</sup>, 中西碧<sup>1</sup>, 水澤崇志<sup>1</sup>,  
小野晶<sup>2</sup>, 岡崎俊也<sup>3</sup>, 阿知波洋次<sup>4</sup>

【はじめに】共鳴ラマン分光法は、単層カーボンナノチューブの直径分布やねじれ方(キラリティ)分布を調べる非破壊的な分析方法として、光吸収法や発光マッピング法と並んで広く用いられてきた。発光マッピング法が、その原理的な制約から、半導体的性質をもつ単層カーボンナノチューブのみ評価可能であるのに対し、共鳴ラマン分光法は、励起光エネルギーを変えることにより、金属的性質をもつ単層カーボンナノチューブも選択的、かつ高感度に検出できるという特徴をもつ。最近、界面活性剤(SDS等)やDNA分子を分散剤として用いることにより、単層カーボンナノチューブを他の炭素系物質から分離して水溶液中に孤立分散できるようになった。また比較的細い直径分布を持つ半導体カーボンナノチューブについては、ゲルろ過法クロマトグラフィーその他の方法により、単一のねじれ方(キラリティ)をもつ単層カーボンナノチューブの分離精製まで、可能な状況になりつつある[1, 2]。

本研究では、窒素雰囲気中アーク放電法により作製された単層カーボンナノチューブや高温レーザー蒸発法で作製された単層カーボンナノチューブを含むススを出発物質として、DNA分子を用いて単層カーボンナノチューブを水溶液中に分散化した後に、その水溶液に対して共鳴ラマン分光を行った[3]。得られたスペクトルから、ねじれ方(キラリティ)分布についての知見を得た。また、分散化した単層カーボンナノチューブのAFM画像観察を試み、孤立分散化の操作後に得られた単層カーボンナノチューブの長さについて調べた。

【実験方法】単層カーボンナノチューブを含むススは、窒素中アーク放電法により作製された試料、或いは、窒素雰囲気中高温レーザー蒸発法により作製された試料を用いた。DNAを含む緩衝溶液(0.05wt%)中にそれらのススを分散させた後、超遠心分離装置を用いて、分散したナノチューブを含む水溶液部分と固形物とに分離した。分散したナノチューブを含む水溶液は、顕微ラマン分光装置(HORIBA LabRAM ARAMIS)を用いて、光を集光しない状態で、3種類の励起波長(532nm, 633nm, 735nm)を用いて共鳴ラマン分光を行った。

AFM画像観察は、分散したナノチューブを含む水溶液をマイカ基板にキャストした後、数回水で洗浄したものを、島津のAFM装置(SHIMADZU SPM-9700)を用いて行った。

【実験結果と考察】 1. 孤立分散した単層カーボンナノチューブの共鳴ラマン散乱

図1に、雰囲気温度を1000°Cから1200°Cまで温度変化させて作製した単層カーボンナノチューブの各々について、孤立分散させた水溶液の共鳴ラマンスペクトル(励起波長:532nm)を示す。雰囲気温度が上がるにつれて、1590 cm<sup>-1</sup>付近に見られる比較的鋭いラマンピーク強度が、他のシグナルに比べて相対的に強くなっていることが分かる。これは、装置

内の雰囲気温度が上がるにつれて、生成する単層カーボンナノチューブの直径分布がより太くなり、この励起波長で共鳴を起こしやすい半導体的性質をもつ単層カーボンナノチューブの割合が増加したとして説明できる。金属的な単層カーボンナノチューブが共鳴しやすい 633 nmに励起波長を変えた結果からも、同様の結論が見られた。

## 2. 孤立分散した単層カーボンナノチューブの AFM 画像観察

図2に、孤立分散した単層カーボンナノチューブの AFM 画像の例を示す。高さ方向の評価から、このナノチューブはほぼ孤立していると考えられる。孤立分散化により得られた単層カーボンナノチューブの長さについて、いくつかの画像観察の結果から、数百 nm ~ 1  $\mu$  m 程度になっていることが分かった。この長さの原因は、孤立分散化操作を行ったときの超音波破碎処理の影響により、単層カーボンナノチューブが長さの短い断片に切断されたため、だと考えられる。

### 【参考文献】

1. X. Tu et al., *Nature*, **460**, 250–253(2009).
2. H. Liu et al., *Nature Commu.*, **2**, 309(2011).
3. S. Suzuki et al., *The 40<sup>th</sup> Commemorative Fullerenes–Nanotubes General Symposium*, 1–2(2011).
4. S. Suzuki et al., *The 41<sup>st</sup> Fullerenes–Nanotubes–Graphene General Symposium*, (2011).

連絡先:

〒603-8555 京都産業大学理学部(物理科学科) 鈴木 信三

Tel: 075-705-1631 FAX: 075-705-1640(事務室気付)

e-mail: suzukish@cc.kyoto-su.ac.jp

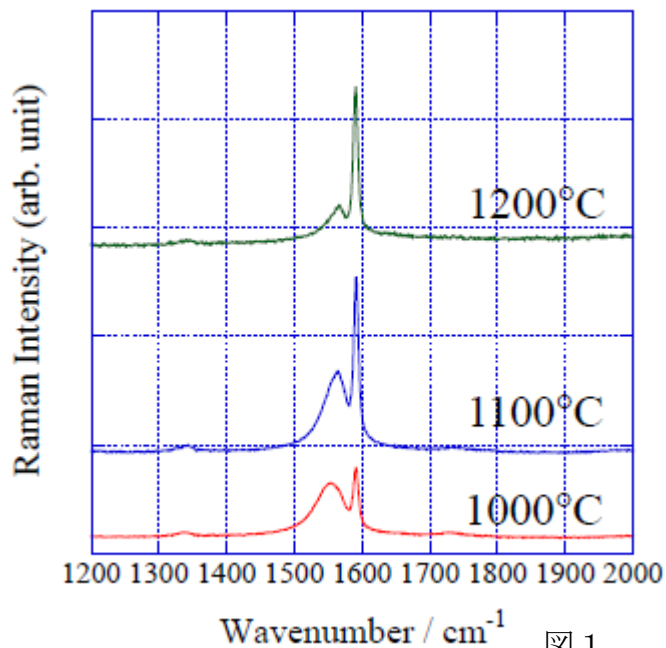


図 1 .

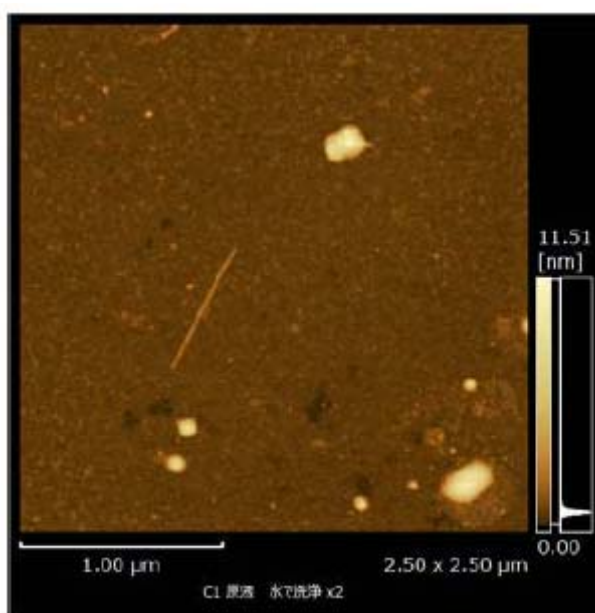


図 2 .