

Application Note 410000059-B

ラマン分光法による炭素材料のキャラクタリゼーション

Following the guidelines of ASTM E3220

クラフェン、クラファイト、カーボンナノチューブなどのカーボンナノ材料は、それぞれ独特の物理的・熱的特性を持っているため、バッテリー、建築、スポーツ用具など様々な分野で重要視されています。これらの材料がより広く使用されるにつれて、シンプル、安全、かつ堅牢なキャラクタリゼーションの必要性が増していきます。

ラマン分光法は、選択性、分析速度に優れ、また非破壊で分析できる能力のために、カーボンナノ材料のキャラクタリゼーションのための重要なツールです。炭素材料のラマンスペクトルは、一般的に単純なように見えますが、ピーク位置、形状、相対強度によって内部結晶構造を追求することかてきます。

はじめに

図1.のようなクラフェンヘースのラマンスペクトルは、Gバンド、Dバンド、2Dバンドの3つの主要な

ピークを特徴とします。

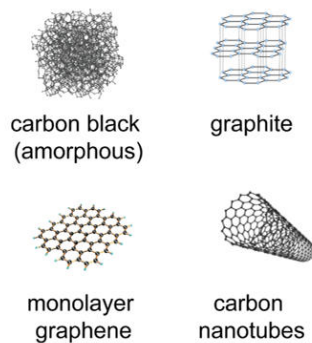


図1. 異なる炭素同素体の構造

Gバンドは 1580cm^{-1} 近傍に現れ、炭素原子二重結合の面内変角振動を表しています。高品質グラフェンではGバンドが非常に鋭く、結晶度が高いことを示しています。Gバンドの位置はグラフェン層の数に影響を受けますか、レーザー励起波長には依存しません。

Dバンドは、グラフェンサンプル内の不規則性を示します。このバンドはクラファイト構造の欠陥や乱れ、末端から生じています。そのため、純粋なクラ

フェンでは、Dバンドは確認されず、欠陥がある場合に観察されます。また、Dバンドは分散挙動を示す共鳴バンドであるため、レーザー励起波長に影響を受けます。

2DバンドはDバンドの倍音であり、2Dバンドのピーク形状を用いて層厚を決定することかてきます。Dバンドと同様に、2Dバンドは分散挙動を示し、レーザー励起波長によってわずかに変化します。

カーボンナノ材料のラマンスペクトル

Dバンドか欠陥を、Gバンドか結晶度を示している場合には、DバンドとGバンドの強度比(I_D/I_G)を半定量パラメータとして使用して、グラフェンサンプルの品質を決定できます。標本内の構造の乱れが大きくなると、強度比(I_D/I_G)も大きくなります。このパラメータは、製造現場において合否テストとして素早く使用できる品質管理チェック項目となります。

図2.は、異なるカーボンナノ材料のラマンスペクトルを示します。グラフェン(Pristine, 赤)はGバンドと2Dバンドのみを含み、Dバンドはありません。2Dバンドの強度とGバンドの強度比(I_{2D}/I_G)は約2で

す。クラファイト(緑)は2Dバンドか広く非対称的であることが特徴で、 I_{2D}/I_G 比率はかなり低いです。グラフェンの管を巻き上げたような形状であるカーボンナノチューブ(黒)は、わずかに分裂したようなGバンドを示します[1]。

単層カーボンナノチューブの曲率は、GバンドをG+とG-の2つのモードに分裂させます。結晶度が最も小さいカーボンブラック(青)は、強いDバンドを示し、高 I_D/I_G となります。532nm以外のレーザー励起波長では、その分散性によりDバンド及び2Dバンドの位置にわずかなシフトが生じることには注意が必要です。

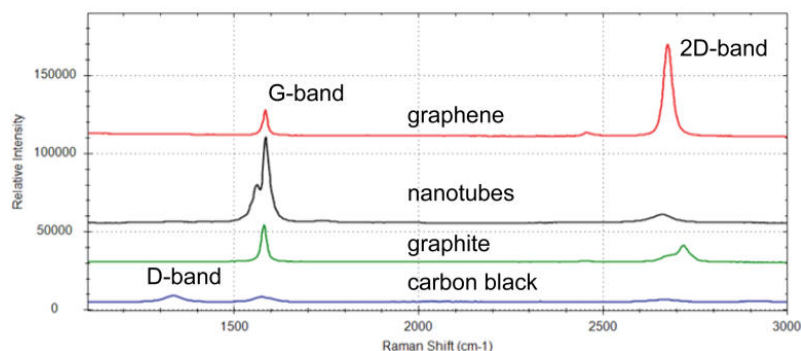


図2. 異なる炭素構造のラマンスペクトル

実験

クラフェンヘース材料の測定にi-Raman Prime 532Hシステムを使用しました。このシステムは、炭素のラマン測定のために一般的に選択される波長である532nmのレーザーを搭載しています。i-Raman Primeは組み込みタフレットコンピュータを搭載した低ノイズ、高スループットのホータフルタイプのラマン分光計システムです。光ファイバー

ローフをセットするためにフローホルター (BAC150B)を測定に使用しました。エンクローシャー(BAC152C)を使用することで製造現場においてもレーザーClass1として使用できます。使用したレーザー出力は~34mWであり、スペクトル取得時間は30~90秒です。

表1. 実験パラメータ

装置	設定	
i-Raman Prime 532H	レーザー出力	100%
フローホルター (BAC150)	積算時間	30~90s
BWSpec ソフトウェア	平均	1

I_D / I_G の決定

I_D / I_G の計算に関する指針は、ASTM E3220「Standard Guide for Characterization of Graphene Flakes」[2]に記載されています。スペクトルにはピーク強度測定前にベースライン補正処理

をします。Fig.3のスペクトルについては、BWSpecソフトウェアでベースライン除去アルゴリズムを適用しました。1550cm⁻¹周辺と2300cm⁻¹周辺の鋭いピークはそれぞれ大気中の酸素と窒素に起因します。

ヘースラインの除去後、DハントとGハントのヒーク強度を測定し、 I_D / I_G を計算しました。ソフトウェアでは I_D と I_G 、得られた I_D / I_G を自動的にレポートす

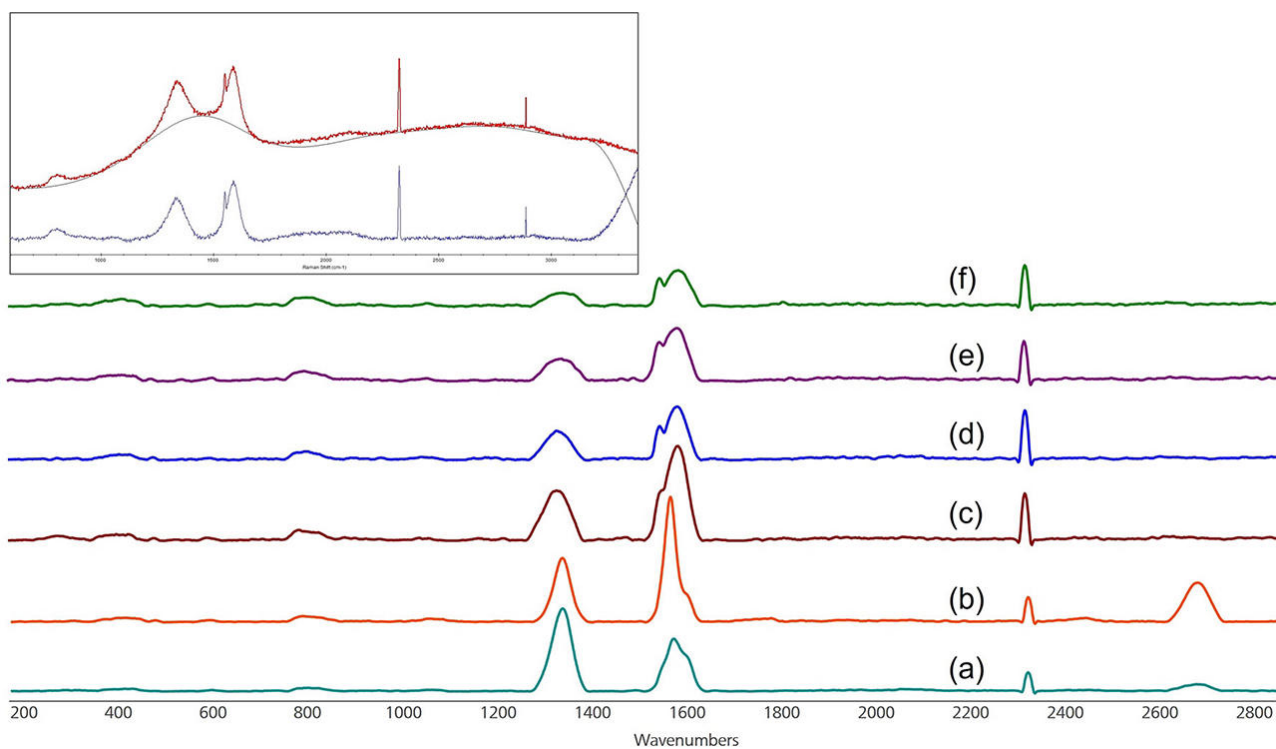
るように設定できます。結果はレポートとして簡単にエクスポート可能です。表2に、ソフトウェアで生成された表を示します。

表2. I_D と I_G 、 I_D / I_G の計算値の測定

	D-	G-	D/G
a	2786.3214	1780.7942	1.5647
b	2184.0956	3037.7693	0.7190
c	851.1320	1457.8104	0.5838
d	1318.5770	2123.2700	0.6210
e	5179.8889	3289.7727	1.5745
f	2786.3214	5583.2101	0.4991

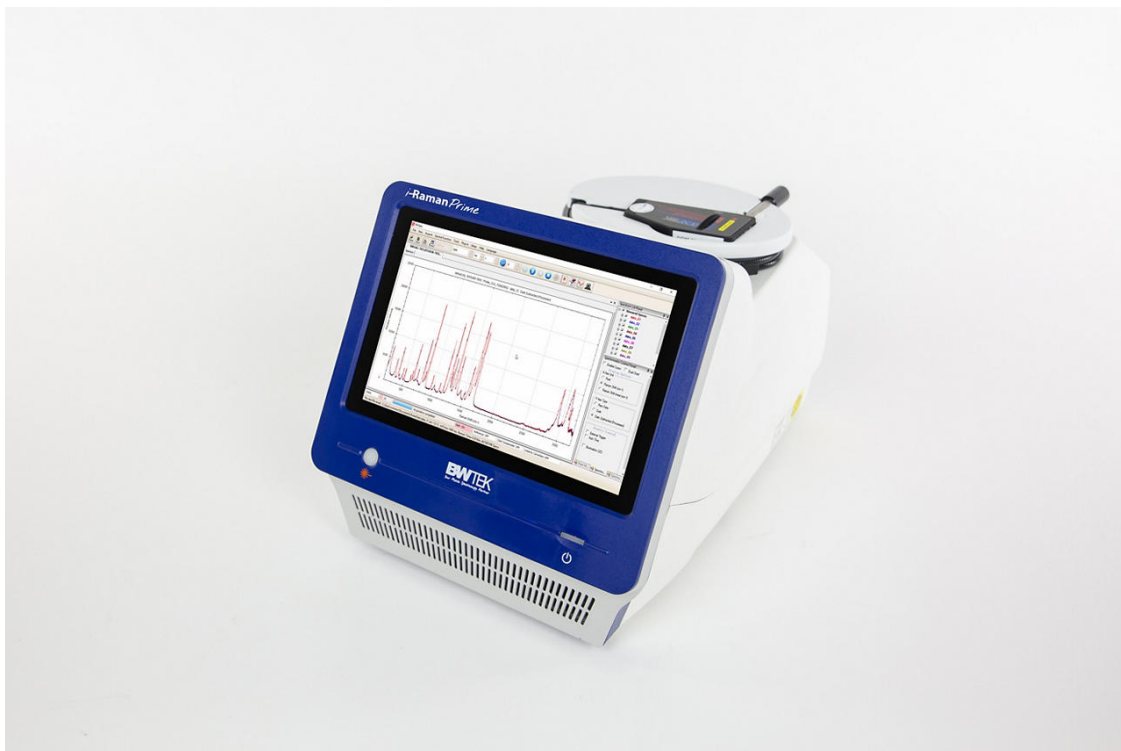
3.G(a) I_D / I_G

(c-f)DGI_D / I_G0.5I_D / I_G



3. a,bc-f

$$DGI_D / I_G$$



1. Ferrari, A. C. Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron–Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects. *Solid State Communications* **2007**, 143 (1), 47–57.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>.

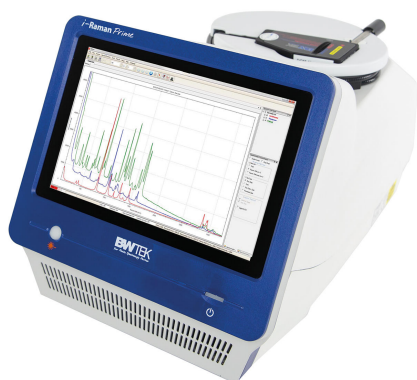
2. ASTM International. *Standard Guide for Characterization of Graphene Flakes*; ASTM E3220-20; ASTM International, 2020.

CONTACT

143-0006 6-1-1
null 9

metrohm.jp@metrohm.jp

装置紹介

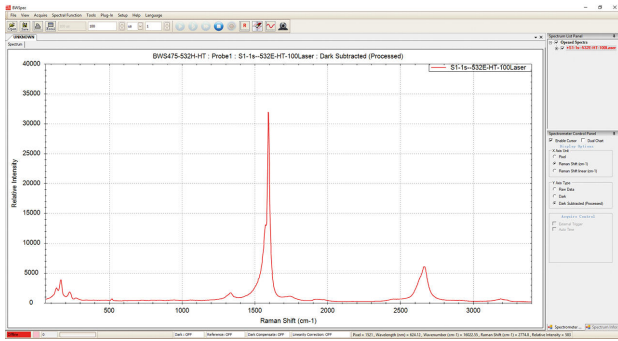


i-Raman Prime 532H

i-Raman® Prime 532H は、タブレット PC および光ファイバーサンプリングフロー内蔵の、低ノイズかつ高スループットの完全一体型のラマンシステムです。この携帯型ラマン分光計は、高い量子効率、TE 冷却 (-25°C)、ならびに高いダイナミックレンジを備えた CCD アレイ検出器を使用し、リアルタイムでの定量化と同定を含む研究レベルでのラマン分析を提供します。高スループットにより、傑出した信号対雑音比のラマン分光計を得ることのできるため、速いプロセスの測定、および最も弱いラマン信号でさえも検出できます。

i-Raman Prime 532H には、その携帯式の構造に加え、幅広いスペクトル領域と高い分解能というユニークな組み合わせが装備されているため、 150 cm^{-1} から 3400 cm^{-1} までの測定が可能です。i-Raman Prime はバッテリーでの稼働が可能なので、容易に持ち運ぶことができます。そのため、場所を選ばず、高精度かつ質的、量的に価値の高いラマン分析を研究レベルで実施することできます。システムは、不透明なパッケージ越しの分析用の、弊社 STRaman® テクノロジーの使用向けに最適化されました。

BWS475-532H-HT



BWSpec

BWSpec[®] は、リアルタイムによるピークとトレントの分析を含む装置のコントロール、データ取得に適したB&W Tekの分光法ソフトウェアです。BWSpec は、あらゆるB&W Tek ホータフルラマンシステムおよびスペクトロメーター製品のご購入時に含まれる操作ソフトウェアです。広範囲なアプリケーションのための機能を含み、ボタン1つで複雑な測定および計算を行ないます。複数のデータ型に対応し、積分時間やレーザー出力コントロール等、測定パラメータを最適化するためのオプションが含まれています。データ取得およびデータ処理に加え、自動バックグラウンド除去、スペクトルスムージング、ベースライン補正、ピークモニタリングおよびトレント分析といった各種機能を提供しています。