

ソフトアニオン配位による p 型カーボンナノチューブの特異なラマンスペクトル変化

Anomalous changes of Raman spectrum in soft-anion coordinated p-type carbon nanotubes

神戸大院工¹, 神戸大先端膜工学セ², 産総研ナノ材³, 筑波大院理⁴, 九大院工⁵, 神戸大環境セ⁶
 ○(M2) 河崎佳保¹, 西中茉佑子¹, 小柴康子^{1,2}, 衛慶碩^{3,4}, 舟橋正浩^{1,2}, 石田謙司^{1,2,5}, 堀家匠平^{1,2,3,6}
 Kobe Univ.¹, Res. Ctr. Membrane & Film Tech., Kobe Univ.², AIST³,
 Univ. Tsukuba⁴, Kyushu Univ.⁵, Ctr. Environ. Mgmt., Kobe Univ.⁶
 ○K. Kawasaki¹, M. Nishinaka¹, Y. Koshiba^{1,2}, Q. Wei^{3,4}, M. Funahashi^{1,2}, K. Ishida^{1,2,5}, S. Horike^{1,2,3,6}
 E-mail: horike@crystal.kobe-u.ac.jp

1. 研究背景

カーボンナノチューブ (CNT) は高いキャリア移動度のほか、化学ドーピングによる極性 (p 型/n 型) 制御性を備えることから、トランジスタや熱電素子への応用が期待されている。

当研究グループはこれまで、ドーピング状態の安定性、特に耐熱性がデバイス応用上の重要な開発要素であるとの着想のもと、化学的にドーピングされた CNT の安定性を支配する原理として Hard and Soft Acid and Base (HSAB 則) の有効性を指摘するとともに、その定量的指標としての化学硬度の有用性を報告してきた¹⁾。

特に、HNO₃ に代表されるプロトン酸は CNT に高密度のホールドーピングが可能であるものの、NO₃⁻ のような硬いアニオンとの錯状態は安定性に乏しいこと、TFSI⁻ のような軟らかいアニオンへの置換により、空气中高温下にて長期間にわたりドーピング状態を安定化可能であることを見出ししてきた。

今回、HNO₃ ドーピング CNT について、TFSI アニオンへの置換に伴う特異なラマンスペクトルの変化を観測したので報告する。

2. 実験方法

単層 CNT の自立膜 (膜厚~30 μm) を硝酸浸漬によりドーピングした。当 CNT 膜を Li-TFSI のアセトン溶液に浸漬することで NO₃⁻ から TFSI⁻ への吸着イオン交換を行った。各処理前後にてラマンスペクトル (励起波長 532 nm) を取得するとともに、ゼーベック係数 (S) と導電率 (σ) を測定することで、ドーピング量とラマンスペクトルの変化の相関を調べた。

3. 結果と考察

HNO₃ ドーピング CNT 膜のラマンスペクトルは未処理膜と比較して変化しなかったが、HNO₃ ドーピング後に TFSI⁻ へのイオン交換を施した場合、G⁺ バンドピークの高波数シフトおよびスペクトル全体の顕著な強度減少が観測された (Fig. 1a)。特に G⁻ バンドはほぼ消失した。ドーピング時の HNO₃ 濃度 (0–13 M) が高いほど、この変化は顕著であった (Fig. 1b)。また、未ドーピング試料を Li-TFSI 処理するのみでは、こうした変化は見られなかった。 σ および S と G⁺ バンドピーク位置を比較すると、 σ が ~5200 S cm⁻¹ 以上、 S が ~+17 μV K⁻¹ 以下の高ドーピング状態にて顕著な高波数シフトが生じることが確認された (Fig. 1c, d)。

以上より、ラマンスペクトルの変化はホール

ドーピングのみではなく、『ホールドーピングとソフトアニオン配位の双方が生じる場合に特徴的に生じるもの』と言える。還元剤によりドーピング状態を解消させた場合、スペクトルが未ドーピング状態のものへと戻ったことから、共有結合の導入による不可逆なものではなく、また 532 nm における CNT の吸光度は一貫して変化しなかったことから、励起レーザー波長における吸収特性の変化によるものでもないと言える。

上記挙動のメカニズムについては解明の余地はあるが、『軟らかいアニオンと CNT との強い相互作用による sp² 炭素の振動抑制』をひとつの要因と考察している。分子振動の抑制はキャリアの格子散乱を抑制しうる。実際、TFSI⁻ 置換後の CNT 膜では、HNO₃ ドーピング後の試料に比べ σ が 10% 増加する一方、 S は変化を示さなかったことから、ソフトアニオン配位によってキャリア移動度が向上した可能性がある。

従来、電解液中における CNT への電位印加に伴うラマンスペクトル変化が報告されてきたが、本研究で得られた知見は、ドーピングとイオン交換を独立したプロセスとして実施することで明らかになった挙動と捉えている。

謝辞 本研究の一部は、JSTA-STEP、科研費若手研究の支援を受けて実施されました。

参考文献

1) Kawasaki *et al.*, *Commun. Mater.* **5**, 21 (2024).

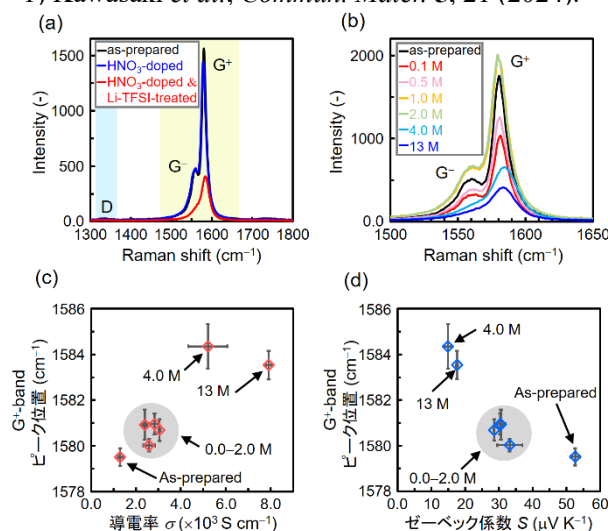


Fig.1 Raman spectra of (a) as-prepared, HNO₃-doped (13 M), and Li-TFSI-treated CNT films, and (b) HNO₃-doped (0–13 M) and Li-TFSI-treated CNT films. G⁺-band frequencies according to (c) electrical conductivity (σ) and (d) Seebeck coefficient (S).