



単層カーボンナノチューブ成長用触媒金属粒子の NEXAFS 測定

丸山 隆浩¹⁾ 青山 了²⁾
¹⁾名城大学 ²⁾愛知県

1. 測定実施日

2015年1月30日 10時 – 18時30分 (2シフト), BL7U

2. 概要

単層カーボンナノチューブ (SWNT: single-walled carbon nanotube) の生成メカニズムを明らかにするためには、放射光を用いた“その場”測定が有効な解明手段の一つとなる。しかし、SWNTは直径数 nm の触媒微粒子から生成するため、生成過程を検出することは容易ではない。本研究では、Pt 触媒粒子からの SWNT 生成過程の“その場” NEXAFS 測定が可能であるかを検証するため、予め Pt 触媒を用いて作製した SWNT 試料に対し、カーボンの K 吸収端の NEXAFS 測定を行った。

3. 背景と研究目的

単層カーボンナノチューブ (SWNT) のエレクトロニクス応用の実現には、直径やカイラリティ (chirality: 掌性) の制御が可能な作製手法の開発が望まれている。現在、SWNT の作製には、大量生産が容易で、かつ、ある程度の直径制御が可能な化学気相成長 (CVD; Chemical Vapor Deposition) 法が広く用いられている。CVD 法では、通常、Fe や Co など遷移金属微粒子を触媒として用いるが、我々のグループでは Pt を触媒に用いることで、直径 1 nm 以下の細い SWNT が生成することを報告してきた[1]。しかし、ナノサイズの触媒粒子から SWNT が生成する過程については、未だ解明されていない点が多い。

SWNT 生成時の触媒の結晶状態や結合状態を決定するには、生成過程を直接測定する、“その場”測定が有効であり、特に高輝度の X 線源である放射光

を用いた NEXAFS 測定を行うことで、触媒の結晶状態や結合状態の詳細を明らかにできる可能性がある。本研究では、そのための準備実験として、予め SWNT を生成させた Pt 触媒粒子に対し、カーボンの K 吸収端の NEXAFS 測定を行い、SWNT の生成過程の検出の可能性について検討を行った。

4. 実験内容

あいちシンクロトロン光センターの BL7U において NEXAFS 測定を行った。直径 1~2 nm 程度の Pt 触媒粒子をパルスアークプラズマガンを用いて SiO₂/Si 基板上に担持させ、さらに、エタノールを原料ガスとして 700°C にて SWNT 成長を 5 分間、および 1 時間行い測定用試料を作製した。これらの試料に対して、カーボンの K 吸収端の NEXAFS 測定と光電子分光測定を行った。比較のため、水素雰囲気中で 700°C で加熱した Pt 触媒に対しても同様の測定を行った。なお、NEXAFS 測定後、励起エネルギー 380 eV にて光電子分光測定を試みたが、チャージアップが発生したため、安定したスペクトル測定を行うことができなかった。

5. 結果および考察

図 1 に、700°C の加熱のみを行った Pt 触媒、および、SWNT 成長を 5 分、および 1 時間行った試料のカーボンの K 吸収端 NEXAFS スペクトルを示す。加熱のみの試料では、弱い吸収端は存在するもののほとんど構造のないスペクトルがみられたのに対し、5 分間 SWNT 成長を行った試料は、カーボンの K 吸収端付近に π^* 共鳴への吸収に相当すると思われるピークが現れた。また、成長時間が 1 時間の試料では、スペクトルの S/N 比がよくなり、より明瞭な π^* 共鳴ピークが確認できた。 π^* 共鳴ピークは、SWNT の六員環を構成するカーボン原子の π 軌道間の結合に起因すると考えられることから、NEXAFS 測定は、Pt 触媒粒子からの SWNT 生成過程をとらえるのに有用であることがわかった。

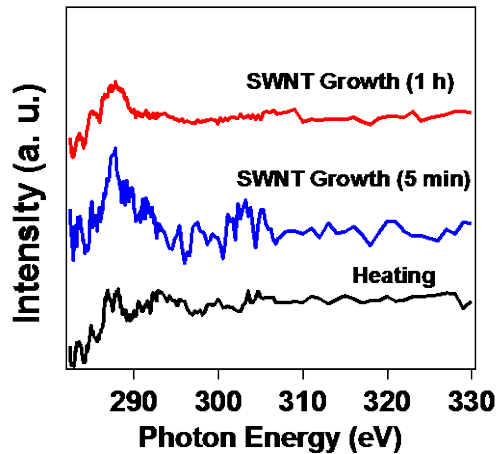


図1 Pt 触媒粒子を用いて作製した SWNT のカーボン K 吸収端 NEXAFS スペクトル. SWNT 成長を 5 分, 1 時間, および 700°C で触媒の加熱のみを行った場合のスペクトルを示す.

6. 今後の課題

本実験では SWNT の生成に対応する、カーボンの K 吸収端スペクトルが検出できたが、シグナルが弱く、強度を増すことが必要である。本研究では、作製した試料を測定チェンバーに移送するまでの間の作業は、グローブボックスを用いて窒素雰囲気下で行ったが、SWNT 作製を測定室に真空接続したチェンバー内で行うなどして、試料の汚染を防ぎ、より明瞭なスペクトルの測定を行うことを計画している。準備が整い次第、“その場” NEXAFS 測定を実施する予定である。

7. 参考文献

- [1] T. Maruyama et al. Mater. Express 1 (2011) 267-272.