



単層カーボンナノチューブ成長中の Co 触媒のその場 XAFS 測定

丸山隆浩, 横川小葉子, 山本大貴, 才田隆広
名城大学理工学部

キーワード：単層カーボンナノチューブ, EXAFS, XANES, 化学気相成長 (CVD) 法, 触媒

1. 背景と研究目的

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は、半導体にも金属にもなり得る上、高い電子移動度を有することから、次世代エレクトロニクス材料として期待されている。SWCNT の電子状態はそのカイラリティや直径などの構造に依存するが、SWCNT の完全な構造制御は未だ実現しておらず、エレクトロニクス応用の実現を阻んできた。SWCNT の構造制御の実現には、その成長メカニズムを理解することが重要であり、SWCNT 成長中の触媒粒子の状態を明らかにするため、これまで透過電子顕微鏡(TEM)観察や X 線光電子分光法(XPS)による“その場”測定が行われてきたが、ごく一部の触媒粒子のみしか分析できないことや、測定には高真空にする必要があるなどの欠点があった。^{[1][2]} そこで、我々のグループでは、SWCNT の成長中の触媒粒子の化学結合状態を明らかにするため、その場 X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行ってきた。以前、蛍光法を用いて XANES 測定を行い、550°C で SWCNT が成長中の Co 触媒が一部炭化物の状態になっていることを報告した。^[3] 本研究では、より詳細な Co の状態を知るため、透過法による、その場 XAFS 測定を試みた。

2. 実験内容

BN ナノレベルスラリーに酢酸コバルト四水和物を混合、焼成した粉末をペレット成型した。この試料を用いて単層カーボンナノチューブ成長中のその場 XAFS 測定を行った。作製したペレットをその場 XAFS 測定用セル内に設置し、セル内を真空排気した後、700°C まで加熱し、エタノールガスを 50 sccm 導入し 40 分間成長を行いながら、触媒粒子の Co K 吸収端の XAFS 測定を行った。測定は、BL5S1 にて透過法を用いて行った。

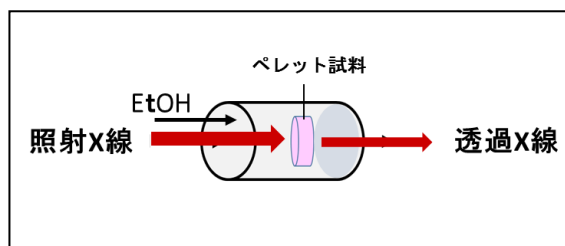


Fig. 1 透過 X 線その場 XAFS 測定の模式図

3. 結果および考察

700°C で加熱およびエタノール導入中の Co-K 吸収端のその場 XAFS スペクトルをそれぞれ Fig.2, Fig.3 に示す。また比較のため、Co 箔、Co₃O₄、ならびに CoO 標準試料のスペクトルも示してある。加熱中の Co 触媒粒子は酸化状態の Co のスペクトル形状に似ており、ホワイトラインのピーク位置も CoO とほぼ同じであったことから、CoO の状態で存在する Co 触媒粒子の割合が多いと考えられる。また加熱温度が高くなるにつれホワイトライン強度が弱くなり、また、エタノール導入後 20 分後には Co 箔に近いスペクトル形状を示した。このことから CNT 成長中には Co 触媒粒子はほぼ還元状態にあることが分かる。

その場 XAFS 測定後、ラマン分光測定によりペレット試料の CNT 成長の評価を行った。ペレット試料表面は SWCNT に起因する RBM(Radial Breathing Mode)ピークがみられたため、SWCNT 成長が確認できた。一方、ペレット内部については RBM ピークがみられなかった。以上から、その場 XAFS 測定中の測定エリア内の Co 触媒粒子のほとんどが炭素と反応していなかった可能性がある。今後は、試料作製法を改良し、反応する Co 粒子の量を増やすことで、SWCNT 生成中の Co 触媒粒子の状態を明らかに

していく予定である。

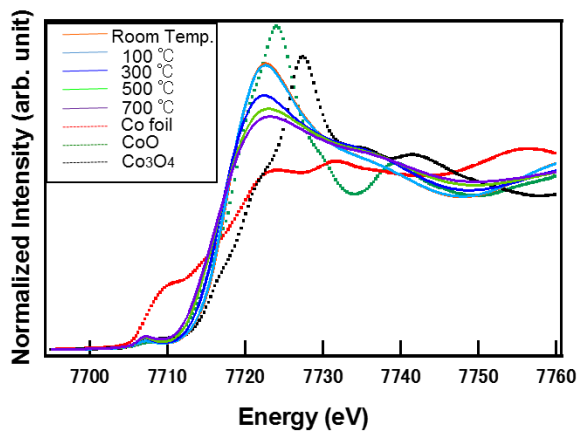


Fig.2 700°C加熱過程の Co 触媒粒子のその場 XAFS スペクトル

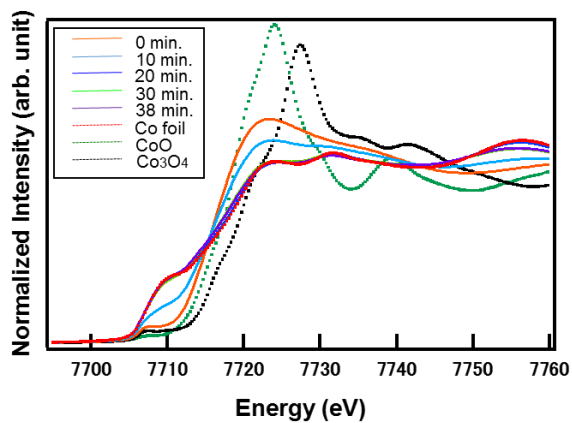


Fig.3 700°Cでエタノール導入中の Co 触媒粒子のその場 XAFS スペクトル

4. 参考文献

1. H. Yoshida et al. Nano Lett. 8 (2008) 2082.
2. S. Hofmann et al. Nano Lett. 7 (2007) 602-608.
3. 丸山隆浩, あいち SR 成果報告書 20170401 (2017)