



XAFS 測定による炭化コバルトの評価

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る。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)測定を行っている。以前，蛍光法を用いて XANES 測定を行い，550℃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]しかし，より詳しい触媒粒子の状態を評価するためには，透過法にて EXAFS 解析をするのが望ましく，その際，標準試料として炭化コバルトを用いることが必須である。本研究では，炭化コバルトを合成し，XAFS 測定を行った。

2. 実験内容

臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB) 0.3 mM とオクタデシルアミン(ODA) 60 mM を Ar 雰囲気下において 120℃で 3h 攪拌した。60℃まで冷却したのち，コバルトカルボニル ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) 1mM を加えて 250℃まで昇温し 1.5h 攪拌した。室温まで冷却後，ヘキサンとエタノールで複数回洗浄し真空乾燥させた。Ar 雰囲気下で 300℃，3h 加熱し結晶化させ，炭化コバルトを得た。^[4]合成した試料について 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。

3. 結果および考察

合成した炭化コバルトの試料の XAFS スペクトルおよびフーリエ変換により得られた動径分布関数をそれぞれ Fig.1, Fig.2 に示す。また比較のため，Co 箔と CoO 標準試料のスペクトルも示してある。Fig.1 では炭化コバルトの White-line と Pre-Peak が Co 箔と CoO の中間付近に現れている。炭化コバルトの White-line の位置が CoO に近いことから Co(II)に近い状態で存在していると考えられる。Fig.2 の炭化コバルトの動径分布関数では 1.5 Å 付近に Co-C 結合に起因すると思われるピークがみられる。しかし，XRD の結果からは Co_3C ， Co_2C と CoO 由来のピークが観測されたため，合成した試料は純粋な炭化コバルトではない可能性が高い。

4. 今後の課題

XAFS 測定用の標準試料として使用するためには，作製条件を検討し，炭化コバルトの純度を高める必要がある。また，作製から測定までの時間をなるべく短くすることも必要と思われる。

5. 参考文献

1. H. Yoshida et al. Nano Lett. 8 (2008) 2082.
2. S. Hofmann et al. Nano Lett. 7 (2007) 602.

3. 丸山隆浩, あいち SR 成果報告書 20170401 (2017).
4. S. Li et al. Nano Research. 10 (2017) 1326.

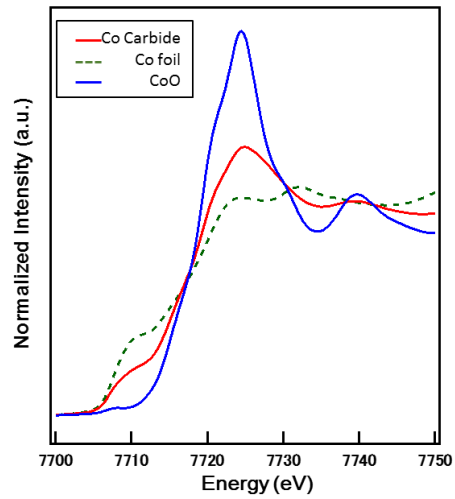


Fig.1 炭化コバルトの XAFS スペクトル.
比較のため, Co 箔と CoO のスペクトルを
示す.

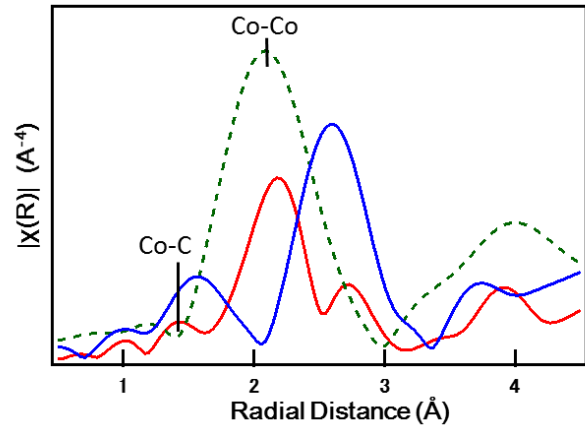


Fig. 2 XAFS スペクトルから求めた炭化コバル
トと Co 箔と CoO の動径分布関数.