



その場 XAFS 測定による単層カーボンナノチューブ成長用触媒粒子の分析

丸山隆浩, 柄澤周作, 永田裕也, 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、電気や熱の伝導性が極めて高いなど、多くのすぐれた特性を有している。そのため、既存の様々な材料に混ぜることで、従来にない優れた機能や特徴を持つ新機能材料ができる次世代エレクトロニクス材料として期待されている[1]。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、エレクトロニクス分野での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。そこで 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[2,3]。しかし、従来のその場測定では、ごく一部の触媒粒子のみしか分析できない点や、測定には高真空にする必要があるなどの問題があった。そのため、未だ成長メカニズムの完全な解明に至っていない。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。これまでに蛍光法を用いて XANES 測定を行い、SWCNT が成長中の Fe、Ni、Co、Pt、Ir 触媒の状態を測定した。しかし、蛍光法によって得られる XAFS スペクトルは強度が弱く近接原子の情報を得られる EXAFS 解析まで至っていないため、明確な結論が得られていない。そこで本研究では、より詳細な SWCNT 成長中の触媒状態を知るため透過法による XAFS 測定に注目した。得られた XAFS スペクトルから XANES 領域、EXAFS 領域の解析を行うことで触媒の結合状態を知ることが目的とした。今回は Fe 触媒を用いて、その場 XAFS 測定用 CVD 装置による SWCNT 成長を行い、XAFS 解析を行うことを目指した。

2. 実験内容

Fe 触媒を BN 粉末と混合し、その場 XAFS 測定用ペレットを作製した。これらのペレットを、その場 XAFS 用 CVD 装置のセル内に設置し、放射光がペレット中心に照射されるよう位置調整を行ったのち、装置内部の真空度が 2 Pa 以下になるまでスクロールポンプで排気した。その後、Ar/H₂ ガスを 800~2000 sccm 範囲で導入し、セルの加熱を 800°C まで加熱した。800°C に到達後、エタノールガスを 25~200 sccm の範囲で導入し SWCNT 成長を行った。蒸気圧を十分に上げるため、エタノールはシリンダー容器に入れて 80°C に加熱し、気化させたものを用いた。SWCNT 成長を 60 分間行った後、エタノールガス供給を止め、降温した。XAFS 測定は、BL11S2 において行い、昇温中・SWCNT 成長中・降温中の全ての過程において行い、Quick モードで約 1 分間かけて測定を行った。

3. 結果および考察

Fe 触媒を用いて 800°C で SWCNT 成長を行った際の、成長開始 10 分後の Fe K 吸収端のその場 XAFS スペクトルの XANES 領域を Fig.1(a)に、また、XAFS スペクトルの EXAFS 振動から得られた動径分布関数を Fig.1(b)に示す。XAFS スペクトルは金属の Fe 箔のスペクトルに近い形状をしており、SWCNT 成長中は Fe 触媒が金属状態に還元されつつあることが示唆された。一方、その動径分布関数をみると、2.1 Å 付近の Fe-Fe 間の結合に加え、0.9 と 1.3 Å 付近にピーク構造がみられた。これらは、Fe-O と Fe-C

の結合の可能性が考えられるが、現在、解析中である。

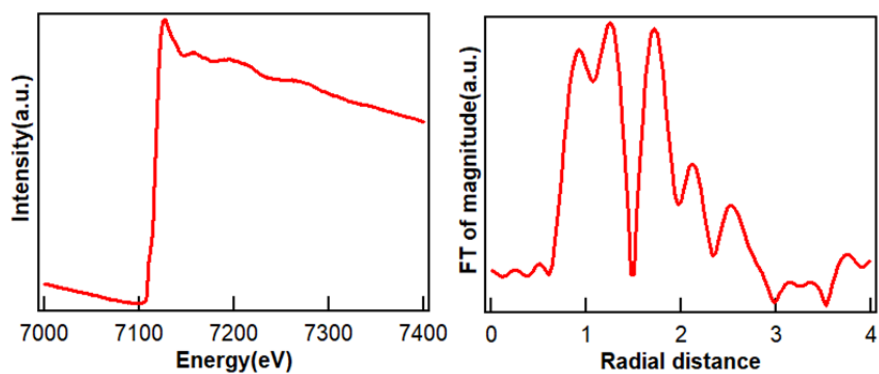


Fig.1 (a) XANES スペクトル, (b) SWCNT 成長中の動径分布関数.

4. 参考文献

- [1] S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
- [2] H. Yoshida et al. Nano Lett. 8 (2008) 2082.
- [3] S. Hofmann et al. Nano Lett. 7 (2007) 602.