銅ナノ粒子表面におけるグラファイト化反応過程のその場観察

In-situ TEM Observation of Graphitizing reaction on Cu Nano-Particle ^o伊藤 直人¹、村上 勝久¹、狩野 絵美^{1,2}、竹口 雅樹²、藤田 淳一¹ (1. 筑波大数理、2. 物質・材料研究機構)

^oN. Ito¹, K. Murakami¹, E. Kano^{1,2}, M. Takeguchi² and J. Fujita¹

(1. University of Tsukuba., 2. National Institute for Material Science(NIMS).)

E-mail: bk201420322@s.bk.tsukuba.ac.jp

炭化水素ガスを原料としたグラフェンのCVD成長では、銅触媒が良く用いられる。しかし、 その触媒反応機構が、銅に固溶した炭素の再析出であるのか、銅表面でのグラファイト化 反応であるのか明らかになっていない。本研究では、単層ナノチューブ(SWNT)バンドル をジュール加熱用の銅粒子担持体として、in-situのTEM視野下でカーボンコンタミネーショ ン被覆した銅ナノ粒子を加熱し、銅ナノ粒子表面におけるグラファイト化反応機構を調べ た。図1のように、透過型電子顕微鏡(TEM: JEOL JEM-2100)試料室内で、ホームメイド のナノマニピュレータを操作し、タングステンプローブをSWNTバンドルに接触させてアモ ルファスカーボンでコーティングされた銅ナノ粒子を通電加熱した。このとき、試料室内 の真空度は2×10⁻⁵Pa程度であった。

図2に典型的な銅ナノ粒子とその周囲でのケージ状グラフェンの生成過程を示す。図2(a) ~(c)は、SWNTバンドルに1.1µAを印加したときの、粒径20nm程度の銅粒子の時間変化である。(a)に示すアモルファスカーボン被覆された銅粒子の一部が、通電開始7分後に瞬間的に蒸発し、銅粒子の蒸発痕にケージ状グラフェンが生成した(b)。さらに通電開始20分後には、ケージに内包された銅粒子が再度瞬間的に蒸発した(c)。また、図2(d)~(f)は、SWNTバンドルに9.0µAを印加したときの、粒径100nm程度の銅粒子の時間変化である。サイズの大きな銅粒子は時間をかけてゆっくりと蒸発し、ケージ状グラフェンが生成した。これらの一連の典型的なグラフェン生成過程で示したように、ケージ状グラフェンの層数は銅触媒粒径に依存せず、いずれの場合も1~2層程度であった。一方でガリウムを触媒微粒子とした研究結果[1]からは、ガリウム粒子に固溶した炭素の析出によって生成される炭素ケージの層数はガリウム粒子のサイズに依存して変化した。つまり、銅触媒粒径に依存せずにほぼ一定のグラフェン殻が生成されたということは、銅粒子内部への炭素固溶度は極めて小さく、銅粒子表面での接触反応によってグラフェン生成が進行していると考えられる。 [1] R. Ueki et al. Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 06FD28.



図 1.TEM 試料室内の通電加熱実験系



図 2.グラフェンケージ生成過程