

不活性雰囲気における単層カーボンナノチューブの高温安定性

High-temperature stability of single-walled carbon nanotubes in inert atmosphere

阪大院工¹ ○前川 愛佳¹, 王 夢玥¹, 井ノ上 泰輝¹, 小林 慶裕¹

Osaka Univ.¹, ○Manaka Maekawa¹, Mengyue Wang¹, Taiki Inoue¹, Yoshihiro Kobayashi¹

E-mail: maekawa@ap.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】単層カーボンナノチューブ (CNT) はその応用に向けた性能向上のため、高温成長[1]、熱処理による欠陥修復[2]、グラフェンとのハイブリッド化などが研究されており、合成や後処理工程の中で熱処理は不可欠である。CNTやグラフェンは不活性雰囲気中で高温安定だと知られている一方、Ar雰囲気において 820°Cでの熱処理によりグラフェンが基板の酸化膜[3]やガス中のわずかな残留酸素[4]と反応することも報告されており、CNTの応用に向けて高温安定性の検証は重要である。本研究では、不活性雰囲気におけるSiO₂ 基板上的CNTの高温安定性の検証と反応メカニズムの検討を行った。

【実験】熱酸化シリコン、熔融石英、または機械剥離した六方晶窒化ホウ素 (h-BN) を基板に用い、ナノダイヤモンド成長核から化学気相成長[1]したCNT (ND-CNT) をサンプルとして用意した。一部の実験では水晶基板上的鉄触媒から合成した水平配向CNTも使用した。Ar雰囲気 (純度 99.999%、200 Pa) および高真空 (7.6×10⁻⁴ Pa以下) の2通りの環境において各種CNTに対して 1000°Cで 10–30 分間の熱処理を行った。熱処理によるCNTへの影響の評価にはラマン分光法、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。また、その場ラマン分光測定を行い、大気圧のAr雰囲気において 900°C、950°C、1000°C、1100°Cの温度で熔融石英基板上ND-CNTを合計 25–30 分加熱し、5 分加熱するたびに 700°Cに降温し、測定した。

【結果】熱酸化シリコン基板上的ND-CNTをAr雰囲気中で 1000°C10 分間熱処理した前後のラマンスペクトルをFig. 1 に示す。GバンドとSi由来のピークの強度比 (I_G/I_{Si}) が加熱前の 31–54%へ減少した。ここで、 I_G 減少の原因として3つの可能性を考える。1つ目はArガス中の不純物とリークに含まれるわずかな残留酸素とCNTの反応、2つ目は基板のSiO₂ とCNTの反応の可能性である。3つ目は、部分的に基板から浮いていたCNTが加熱によって基板に接触することで I_G が減少した[5]可能性であり、この場合は他の2つと異なり、CNTは消失しない。それぞれを検証するべく、高真空によって残留酸素を排除した実験と、h-BNを基板に用いてSiO₂ との反応が起きないようにした実験、基板に既に接触している水平配向CNTを用いた実験を行った。高真空で熱酸化シリコン基板上的ND-CNTに 1000°C10 分間熱処理を行うと I_G/I_{Si} が 47%へ減少した。高真空で30 分間熱処理を行い、ラマンスペクトルのRBMとSEM像の加熱前後における変化により、直径 0.8 nmほどの細いCNTが実際に消失したことが確認できた。この結果から、径の細いCNTはより不安定であるため 1000°Cにおいて基板のSiO₂ と反応したと考えられる。h-BN上のND-CNTに対する 1000°C10 分間の熱処理において、Ar雰囲気の場合は I_G/I_{Si} が加熱前の 43%になり、高真空の場合は 24–44%になった。また、直径がND-CNTより大きい水晶基板上水平配向CNTを高真空で 1000°C10 分加熱すると、 I_G の減少は確認されなかった。これらの結果から、部分的に基板から浮いていたND-CNTが加熱によって基板に接触する効果が I_G の減少に大きく影響を与えていると考えられる。また、続いて、その場ラマン分光測定によりND-CNTの変化の温度依存性を分析した。加熱前の値で規格化したGバンド強度 (I_G/I_{G0}) の時間変化をFig. 2 に示す。いずれの温度においても I_G は減少するが、高温ほどその減少速度は速くなった。反応速度 k と温度 T の逆数の関係であるアレニウスプロットは直線でフィッティングでき、アレニウスの式から活性化エネルギーを求めると、0.25 eVであった。以上の結果から、不活性雰囲気における 1000°Cの熱処理をSiO₂ 基板上的CNTに行うと、基板のSiO₂ とCNTが反応することと、基板から浮いていた一部のCNTが基板に接触することの2つが起きていると考えられる。残留酸素とCNTの反応についてはさらなる検討が必要である。

謝辞: 高純度ナノダイヤモンドは日本化薬(株)より提供いただきました。本研究の一部は科研費の援助により実施した。

[1] M. Wang *et al.* ACS Omega, **7**, 3639 (2022). [2] M. Wang *et al.* Appl. Phys. Express, **16**, 015002 (2023). [3] P. Nemes-Incze *et al.* Nano Res., **3**, 110 (2010). [4] F. Oberhuber *et al.* Phys. Status Solidi A, **214**, 1600459 (2017). [5] M. Steiner *et al.* Appl. Phys. A, **96**, 271 (2009).

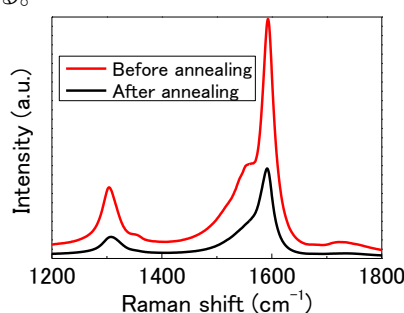


Fig. 1 Raman spectra before and after annealing ND-CNT on SiO₂ substrate at 1000°C for 10 min.

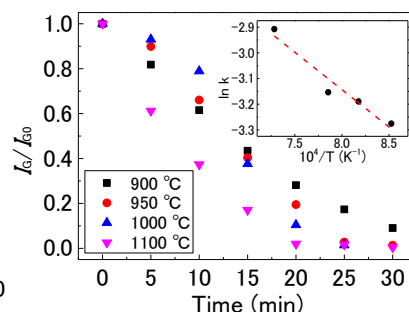


Fig. 2 Time evolution of G-band intensity normalized by G-band intensity before annealing at each temperature. Inset: Arrhenius plot.