

多層グラフェン合成における協同系触媒効果の実証

Demonstration of cooperative catalytic effects in multilayer graphene synthesis

¹筑波大院 数理物質 : °野沢公暉¹, 末益崇¹, 都甲薫¹

¹Univ. of Tsukuba: K. Nozawa¹, T. Suemasu¹, and K. Toko¹

E-Mail: nozawa.koki.td@alumni.tsukuba.ac.jp

【はじめに】多層グラフェン(Multilayer graphene: MLG)は高い電気・熱伝導度を有し、様々なデバイスへの応用が期待されている。我々は、炭素膜の「層交換」を開拓し、絶縁基板上に MLG を均一合成してきた(Fig. 1)[1,2]。更に、層交換 MLG の高品質化を目指し、12 種類の金属種に対して層交換を検討するとともに、(1)層交換発現、(2) a-C 層の結晶化、(3)炭化物形成、(4)未反応の 4 種に分類できることをこれまで明らかにした(Fig. 2)[3]。

一方で、触媒活性作用のない金属同士の合金化により触媒作用を誘発する協同系触媒がある[4]。触媒探索領域が広がることで、新規触媒発見の可能性は高いが、これまで MLG 合成において調査された例はない。そこで本研究では、MLG 合成における協同系触媒効果の実証を行った。

【実験方法】SiO₂ガラス基板上に触媒金属層 50 nm と非晶質炭素(a-C)層 50 nm をスパッタ堆積後、N₂ 雰囲気中で 1000 °C (3 min) の熱処理を施し、層交換を誘起した。結晶性評価には Raman 分光法を用いた。

【結果・考察】初めに、触媒金属である Mo_{0.1}Cu_{0.9} 層の堆積温度変調による触媒効果への影響を検討した(Fig.3 (a))。熱処理後の Raman スペクトルから、室温堆積の場合には MLG 由来のラマンピークは確認されない一方で、200 °C での加熱堆積サンプルでは MLG 由来のラマンピークが確認された。これより、触媒金属層の加熱堆積が協同系触媒効果の発現に重要であることが判る。

続いて、Mo_xCu_{1-x} の組成変調による MLG 合成の可否、並びに G/D 比の変化を観察した(Fig. 3(b))。実験の結果、 $x = 0.1-0.3$ においては MLG 合成に成功した一方で他の領域では MLG が合成されないことが判った。また、 $x = 0.3$ の場合に、G/D 比は最大で 8.1 まで上った。

最後に、単体触媒金属並びに Mo_{0.3}Cu_{0.7} 合金を用いて合成した MLG の結晶性(G/D 比)を比較する(Fig. 4)。Mo_{0.3}Cu_{0.7} 合金を用いて合成した MLG の G/D 比は、ほとんどの単体触媒に勝っており、Ir 触媒並みの G/D 比を実現するに至った。これまで高 G/D 比の実現には Ir や Ru といった高価な貴金属が求められてきたが、安価な協同系触媒金属の組み合わせで高 G/D 比を有する MLG の層交換合成に成功した。本研究は MLG 合成における協同系触媒の可能性を提示する成果である。発表当日は、Mo_xCu_{1-x} 以外の協同系触媒についての成果も併せて報告する。

[1] H. Murata *et al.*, APL. 111, 243104 (2017).

[2] H. Murata, **K. Nozawa** *et al.*, APEX 13, 055502 (2020).

[3] Y. Nakajima *et al.*, ACS AMI. 10, 41664 (2018).

[4] M. Wakatsuki *et al.*, JJAP 5, 337(1966).

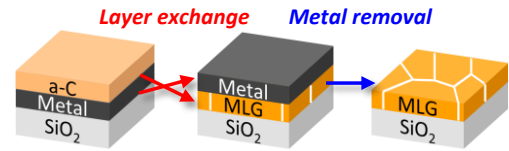


Fig. 1. Schematic of the sample preparation.

| | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 4 | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu |
| 5 | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag |
| 6 | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au |

Fig. 2. Periodic table colored by the classification of interactions between transition metals and a-C: blue shows Group (1) layer exchange, green shows Group (2) carbonization, yellow shows Group (3) local MLG formation, and red shows Group (4) no graphitization.

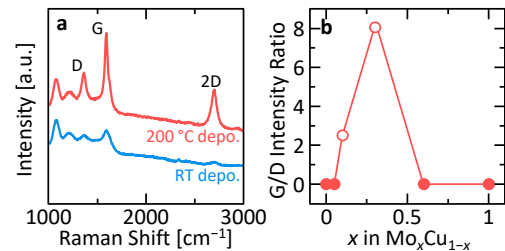


Fig. 3. (a) Raman spectrum of sample with Mo_{0.1}Cu_{0.9} with and without deposition anneal. (b) G/D intensity ratio of MLG synthesized with Mo_{1-x}Cu_x as a function of x . White circles indicate compositions where MLG synthesis succeeded and filled circles indicate compositions where MLG synthesis failed.

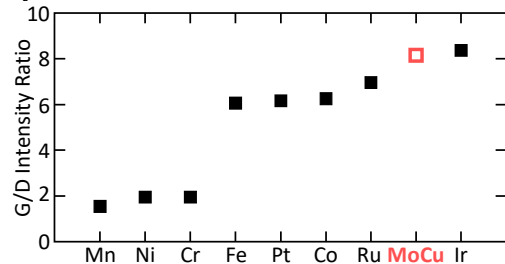


Fig. 4. Comparison of G/D intensity ratio of MLG synthesized by each catalyst.