

窒素ドーピンググラフェン上への金属吸着のTEM観察

利用者：^a筑波大学, ^b名工大, ^c物質・材料研究機構狩野 絵美^{a,c}, カリタ ゴラップ^b, 種村 眞幸^b, 橋本 綾子^{a,c}, 竹口 雅樹^{a,c}

研究支援者：名古屋工業大学 カリタ ゴラップ, 種村 眞幸

【研究目的】

白金担持グラフェンは固体高分子形燃料電池の電極触媒材料として注目されており、ナノサイズ化による高効率化の観点から研究が進められている。しかし、白金はグラフェンとの結合が弱く、凝集により触媒効率が劣化するという問題がある。グラフェンの炭素原子の一部を窒素原子で置換したサイトは、電荷密度が著しく変化し、吸着原子が滞在しやすくなることが報告されている。そこで、白金担持グラフェンの構造を原子レベルで制御し、少量で高活性な触媒材料とすることを目的として、窒素ドーピンググラフェンの合成及びTEM観察を行った。

【成果】

化学気相成長(CVD)法による窒素ドーピンググラフェンの合成は、名古屋工業大学の支援装置「グラフェン・カーボンナノチューブ合成装置」により行った(図1)。通常グラフェンの合成ではガス原料を用いるのに対し、炭素源及び窒素源となる2種類の固体原料(図2)を用いた。作製した試料はグリッドに転写し、球面収差補正透過型電子顕微鏡(TEM, JEM-ARM200F, JEOL)によって申請者が構造を解析した。

窒素置換サイトの特異な電荷は特定のフォーカスで撮像することで視覚化することができる。図3は30枚のTEM像を重ね合わせてSN比を上げ、フィルターによりグラフェン格子のコントラストを抑えて窒素置換サイトの電荷を強調したものである。この結果、 $\sim 16 \times 16 \text{ nm}^2$ の視野で観察したところ、炭素原子位置に置換された窒素原子(graphitic位)が1-6個の割合で検出された。X線光電子分光測定により約2%の窒素の存在を確認していることから、他の窒素原子は、本手法では観察できない膜端のpyridinic位、膜中の欠陥に形成された5員環のpyrrolic位、およびグラフェン上のアモルファスカーボンや多層部分にも存在すると考えられる。また、暗視野法によりgrain sizeを計測したところ、通常ガス原料を使用したCVDグラフェン(1-4 μm)と比較して大きく、中には20 μm を超えるgrainが存在した。以上のことから、固体原料を使用したCVD法により、grain sizeが大きく欠陥の少ない窒素ドーピンググラフェンを作製できることが分かった。



図1 窒素ドーピンググラフェンのCVD合成装置

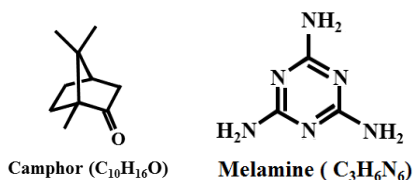


図2 炭素と窒素を含む固体原料

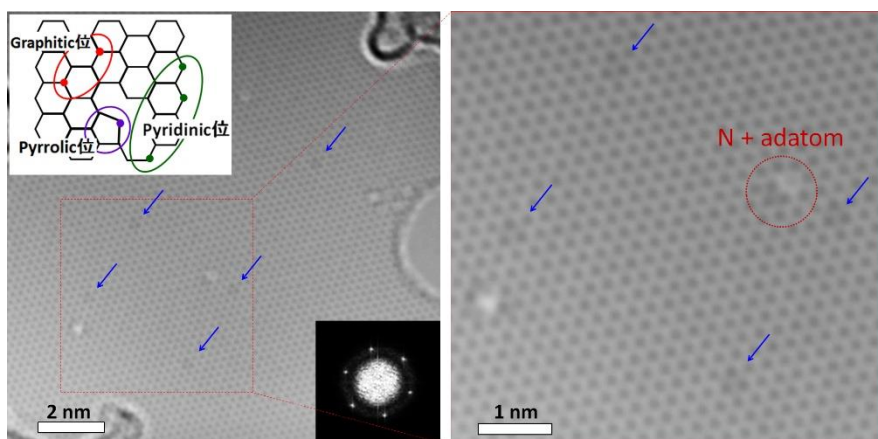


図3 窒素ドーピンググラフェンのTEM像(矢印はgraphitic位の窒素原子を示す)

【支援実施機関からのコメント】

名古屋工業大学では、目的に応じて種々の原料が利用できるCVD装置を用いて、高品質単層グラフェン膜、二層グラフェン膜や他の二次元材料の合成が可能です。上記の窒素ドーピンググラフェンの合成と精密TEM観察の結果は、国際誌CARBON (vol. 96 (2016) pp. 448-453)に掲載されています。

【参考文献等】

[1] S. M Shinde, E. Kano, G. Kalita, M. Takeguchi, A. Hashimoto, M. Tanemura, "Grain structures of nitrogen-doped graphene synthesized by solid source-based chemical vapor deposition", CARBON 96,448-453, 2016.