

(様式第 5 号)

実施課題名※窒化炭素粉末の NEXAFS 測定

English : NEXAFS study of carbon nitride powder

著者・共著者 氏名：寒川匡哉， 亀友健太， 財部健一

English: Masaya Sogawa, Kenta Kametomo, Kenichi Takarabe

著者・共著者 所属：岡山理科大学

English: Okayama University of Science

- ※ 1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です。(トライアルユースを除く)

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

大気圧窒素プラズマ法で合成した窒化炭素ナノ粒子 $C_3N_4H_xO_y$ の NEXAFS 測定を実施した。ラボタイプの XPS 測定によれば C に関しては、N が 3 配位した CN_3 構造を示す 287.6 eV と、グラファイト由来の 284.5 eV にそれぞれスペクトル線が現れる。今回、この XPS 理解と矛盾しない結果が得られることを期待して NEXAFS 測定を実施した。結果、試料のチャージアップ効果が強く、構造推定を可能とするようなスペクトル線の取得が不可能であった。

(English)

We carried out the NEXAFS measurement of $C_3N_4H_xO_y$ nanoparticles. According to the XPS measurement, the spectral lines of carbon were detected by 287.6 eV and 284.5 eV, respectively. The obtained spectral line in 287.6 eV is coordinated with three nitrogen atoms. Another line (284.5 eV) is derived from C-C single bond of graphite. In this study, we expected that the result of the NEXAFS measurement agrees with the result of the XPS measurement. However, we could not obtain the spectrum of carbon nitride powder. The reason of this result is due to the electrification effect of the sample.

2. 背景と目的

(背景)

元素 C、N から構成される層状の窒化炭素 ($g-C_3N_4$) は、燃料電池の Pt 触媒との置き換えを想定した酸素還元能、水分解の光触媒作用、蛍光体としての特性が近年報告され、関心が拡がりつつある。我々は大気圧窒素プラズマ法を用いて組成比が $C_3N_4H_xO_y$ のアモアルファスナノ粒子を合成してきた。高圧力下の X 線回折実験から本ナノ粒子は層状構造であると考えている。

層構造として C,N の六員環 3 個を単位とする s-heptazine が繋がったモデルが提案されており、その層が積み重なり層状窒化炭素が形成される。この層構造はグラファイトの層構造と比較しても興味深い。しかし、理想的な層状窒化炭素 C_3N_4 は世界的に合成できていない。従って、現実の層状窒化炭素において、層構造のミクロ的考究や、また、合成された層状窒化炭素には H, O 不純物が必ず含まれており、それらがモデル構造をどう変調させているのかを含む詳細かつ説得力のある研究が必要である。

(目的)

これまでに1度測定を終えているが試料からのC信号と試料保持に使用したカーボンテープとのCの混同を避け、CのNEXAFS測定を完了させることにある。ラボタイプのXPS測定からCに関して2本のスペクトル線が観測され、主要なものは結合エネルギーが287.6eVのもの、グラファイト由来である弱いピークが284.5eVに現れる。このXPS信号は試料のアニール処理により強度が変化するという特徴を示す。287.6eVはCN₃構造(CにNが3配位した構造)に由来すると考えられる。

実験的にCに関しては、NEXAFS測定から期待することはXPS理解と矛盾しない結果が得られることである。また、カーボンテープにはOも含まれていることから、その心配のない試料中のOのNEXAFS信号も測定する。

s-heptazineモデルとの関連付けはモデルに基づくスペクトル計算が必要である。良いデータ取得の上、理論家の支援を得たいと考えている。これらにより、C、Nのスペクトル実験、理解の優れた学術的成果になると考えている。なお、Oに関しては構造モデルがないのでスペキュレーションに頼る解釈となるものと考えている。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

(測定試料の作製：本研究室内にて事前合成)

Fig. 1に大気窒素プラズマ装置を示す。マイクロ波により窒素ガスを窒素プラズマ状態にすることでグラファイトはプラズマ熱による昇華、窒素イオンによるスパッタにより、分(原)子状化する。生成された活性窒素と活性炭素が反応し、プラズマ室壁面に試料が堆積する。

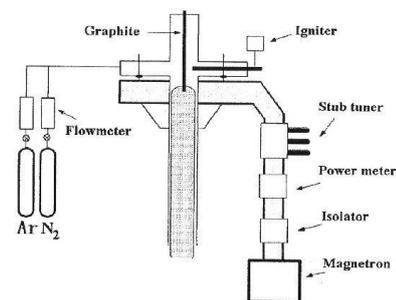


Fig. 1 Atmospheric nitrogen plasma

(NEXAFS測定方法)

C₃N₄H_xO_y粉末、アニールしたC₃N₄H_xO_y粉末のNEXAFS測定を実施した。分解能などの装置特性は貴所のデフォルトに寄る。また、元素ごとの測定範囲は次に示す通りである。

C1s: 270 ~ 350 eV

N1s: 380 ~ 500 eV

O1s: 450 ~ 600 eV

なお、前回の測定では試料保持にカーボンテープを用いて行った。しかし、試料からのC、O信号とカーボンテープ由来のC、O信号との混同が考えられた。そこで、今回の測定ではこれらの問題を避けるため、約10ミリ各程度の大きさに切り出したIn基盤上に測定試料を押し付けるように保持し測定を行った。

4. 実験結果と考察

上述した通り、Cに関して2本のスペクトル線が観測され、主要なものは結合エネルギーが287.6eVのもの、グラファイト由来である弱いピークが284.5eVに現れると期待された。しかし、今回測定されたC1sスペクトルからはこれらのエネルギーに対応するスペクトルは検出されず、試料のチャージアップ効果が強く現れていることがわかった。この結果は、窒化炭素ナノ粒子C₃N₄H_xO_yは絶縁体であることを示唆している。

なお、N、O元素に関しても、同様にチャージアップ効果によりスペクトルを取得することが困難であった。

5. 今後の課題

試料のチャージアップ効果により構造推定に繋がるようなスペクトルを取得することが困難であった。今回持参したIn基盤からは、酸化膜由来と思われるOの検出も確認されたことから、保持基盤の前処理を含めた測定試料保持の工夫が必要であると判断できる。

試料のみからのC、N、O信号を取得できれば、XPS測定との併用により当初の目的を十分達成できると考えている。

6. 参考文献

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

大気圧窒素プラズマ法による窒化炭素の合成とキャラクタライゼーション

(1) “Use of Nitrogen Atmospheric Pressure Plasma for Synthesizing Carbon Nitride”,

T.Hidekazu, M.Sougwa, K.Takarabe, S.Saito, and O. Ariyada

Jpn. J. Appl. Phys., 46, 1596(2007). (特許取得済み)

(2)大気圧窒素プラズマを用いた窒化炭素ナノ粒子の合成と評価

寒川匡哉, 隅谷隆洋, 木村真実, 松尾公啓, 財部健一*, 森 嘉久, 岩見基弘,

Proc. 16th Symp. on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics”,

February 2-3, 2010, 125-128.)

sp^2 - C_3N_4 (層状)を sp^3 - C_3N_4 (“ダイヤモンド型”)へ高温高压技術で転換を試み、結果的に部分的には sp^3 - C_3N_4 を有する $C_2N_2(CH_2)$ を合成し、構造解析した。その後、国際会議にて、 $C_2N_2(CH_2)$ の体積弾性率は60%であることを明らかにした。ポストダイヤモンド超硬質物質の創製は未踏である。

(1) Crystal Structure of New Carbon-Nitride-Related Material $C_2N_2(CH_2)$

M.Sougawa*, T.Sumiya, K.Takarabe, Y.Mori, T.Okada, H.Gotou, T.Yagi, D.Yamazaki, N.Tomioka,

T.Katsura, H.Kariyazaki, K.Sueoka, and S.Kunitsugu

Jpn. J. Appl. Phys. 2011, 50, 095503.

(2) Bond strength of New Carbon-Nitride-Related Material $C_2N_2(CH_2)$.

M.Sougawa, T.Sumiya, K.Takarabe, Y.Mori, T.Okada, H.Gotou, T.Yagi,

Yamazaki, N.Tomioka, T.Katsura, H.Kariyazaki, K.Sueoka, and S.Kunitsugu

Int. Conf. on High pressure Science and Technology, Mumbai, India, 2011.9

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

窒化炭素ナノ粒子 $C_3N_4H_xO_y$ 、大気圧窒素プラズマ

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい)

(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。)

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期： 年 月)

② 研究成果公報の原稿提出 (提出時期： 年 月)

上記①②に関しては、①あるいは②を期限内に開示予定(現時点において明確な日時は未定)。