

AichiSR

丸山 隆浩^{1,2},水野 慎也¹,堀内 順平¹,カマル サラマ² 1名城大学理工学部,2名城大学ナノマテリアル研究センター

キーワード:カーボンナノチューブ,XAFS, XRD, 触媒

1. 測定実施日

2024年8月23日	BL5S2	(1 シフト)
2024年9月25日	BL11S2	(2 シフト)
2024年11月12日	BL11S2	(2 シフト)
2024年11月13日	BL5S2	(1 シフト)

2. 概要

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)生成中のFe および Co 触媒粒子の化学状態を明らかにするた め、その場 XAFS 測定を行った。特に金属状態となっている Fe および Co 触媒粒子と原料ガス(アセチ レン)との反応過程を明らかにするため、金属酸化物状態の触媒粒子に対し、昇温中に純水素雰囲気下 で還元処理を行ったのち、アセチレンを供給して SWCNT 成長を行い、その間、1 分毎に XAFS 測定を 行った。また、SWCNT 成長前後の触媒粒子の結晶構造・化学状態を X 線回折(XRD)により分析した。 XAFS スペクトルの解析の結果、Fe および Co 触媒粒子とも、純水素雰囲気下での昇温により、ほぼ金 属状態まで還元されていることが確認できた。また、アセチレン供給後は、触媒粒子の炭化はほとんど みられず、金属的な状態のままであった。XRD パターンからは、Fe 触媒の場合、粒子の一部が炭化し て Fe₃C となっていることがわかった。一方、その場 XAFS 測定を行った試料に対し、ラマン分光測定 を行ったところ、純水素雰囲気下で還元処理を行った触媒では SWCNT の生成量が減少していることが わかった。詳しい解析はこれからであるが、金属状態まで還元が進んだ結果、触媒粒子が粗大化し、そ の結果、SWCNT の生成量が減少した可能性がある。

3. 背景と研究目的

現在, CVD 法(化学気相成長法)は単層カーボンナノチューブ(SWCNT)合成用に広く用いられている。CVD 法による SWCNT 合成では,ナノサイズの触媒粒子と原料ガスを高温で反応させ SWCNT を生成する。このとき, CVD 法における SWCNT 生成中の触媒粒子の化学状態は, SWCNT の直径などを決定する成長モードに影響を与えるとされているが[1],触媒粒子からの SWCNT の生成過程は,未だに明らかになっていない点が多い。

SWCNT 合成用に用いられる触媒粒子のサイズは粒径数 nm 程度であり, SWCNT 生成中は 700℃以上 の高温で原料ガス雰囲気下に曝される。そのため, 触媒粒子の物理的・化学的状態を明らかにするには, SWCNT 生成中の触媒粒子の状態を直接測定する, "その場分析"の手法が必須となる。過去に, 環境透 過電子顕微鏡(TEM)観察による, その場分析が行われてきたが, TEM の場合, 基本的に高真空中で の実験となるため, 通常の SWCNT の合成条件下である, 700℃以上, かつ数百 Pa の原料ガス雰囲気下 での, その場分析が困難であった。そこで, 我々のグループでは, X 線吸収分光(XAFS)法に注目し, SWCNT 生成中の触媒粒子の状態を明らかにすることを試みてきた。XAFS 測定は高温・高圧下でも測 定を実施でき, 一般的な SWCNT 合成条件下である, 700~800℃, かつ, 原料ガス供給中の数百 Pa 下 でも, その場分析を行うことが可能である。

これまで我々のグループでは、透過法を用いたその場 XAFS 法により、Fe, CoやNiなど遷移金属触

媒粒子から SWCNT が生成する際の,触媒粒子の化学状態を明らかにしてきた[2-4]。その結果,遷移金属の炭素固溶度により触媒粒子の炭化状態が異なること,また,Co触媒の場合は粒子表面のみが炭化状態となることを示唆する結果が得られている。しかし,これまでの実験では金属塩を原料とする溶液法により触媒粒子を作製していたため,触媒粒子は金属酸化物の状態であった。そのため,通常のSWCNT 合成で用いられる金属状態の触媒粒子と原料ガスとの反応過程を分析することができていなかった。

真空蒸着などの手法を用いれば、基板等の上に金属状態の触媒粒子を形成することはできるが、この 場合、触媒粒子が基板表面にしか存在せず、濃度が低すぎるため透過法による XAFS 測定は難しく、蛍 光収量法での測定となる。しかし、蛍光収量法を行ったとしても、EXAFS 領域まで測定した場合、1 ス ペクトルあたり1時間程度の測定時間が必要となる。SWCNT の生成時間が10分以下であることを考慮 すると、蛍光収量法ではリアルタイムで触媒粒子の化学状態を追うことが困難となる。

そこで、本研究では、透過法による、その場 XAFS 測定の際、純水素ガス中で昇温処理を行うことで、 金属酸化物状態の触媒粒子を金属状態まで還元し、金属状態の触媒粒子と原料ガスの反応による SWCNT 生成過程を明らかにすることを試みた。また、触媒粒子の結晶構造や状態についても XRD 測定 による分析を行った。

4. 実験内容

Fe 硝酸塩および Co 酢酸塩のエタノール水溶液とアルミナスラリーを混合したのち焼成・粉砕し,得られた粉末をペレットに成型して,その場 XAFS 測定用試料とした。TEM 観察から,数 nm の触媒粒子が,アルミナ粉末表面上に担持されていることが確認できた。

あいち SR の BL11S2 に, SWCNT 生成用の小型 CVD 装置を設置し, CVD 装置内に作製したペレット 試料をセットした。CVD 装置や配管系統にリークがないことを確認したのち, CVD 装置に純水素ガス を供給し, SWCNT の合成温度まで昇温した。所定の合成温度に達したのち, 窒素/アセチレン(3%) 混合ガスを原料ガスとして供給し, SWCNT 合成を行った。合成温度は各触媒粒子に対して最適温度に 設定し, Fe 触媒に対して 800℃, Co 触媒の場合, 700℃とした。また, 昇温時の純水素ガスの流量は 100 sccm とし, 室温から合成温度まで純水素供給を行った場合と, 合成温度より 200℃低い温度から供給し た場合の両方について実験を行った。昇温中, および SWCNT 成長中に, Fe K 吸収端, および Co K 吸 収端の XAFS スペクトル測定を透過法により 1 分ごとに行った。

その場 XAFS 測定後,各試料のラマン分光測定を行い,SWCNT の構造や生成量の評価を行った。また,BL5S2 において,触媒粒子の粉末 X 線回折を行い,結晶状態についての評価を行った。

5. 結果および考察

5-1 Fe 触媒

Fig.1 に純水素雰囲気下で室温から 800℃まで昇温を行った Fe 触媒の各温度ごとの XANES スペクト ルを示す。昇温前はスペクトル形状は Fe₂O₃に近く,酸化物の状態であったが,昇温とともにスペクト ル形状が変化し,500℃では FeO のスペクトル形状に近くなった。すなわち,純水素中での昇温により, 還元が進んでいることがわかる。さらに,700℃以上になると,ほぼ金属状態の Fe のスペクトルとなっ た。過去に我々のグループが行った実験では,Ar/水素(3%)のガス雰囲気下で昇温を行っているが, この場合,800℃においても金属状態まで完全に還元されず,酸化物の状態が含まれていた。今回,純 水素雰囲気下で昇温を行うことで,Fe の触媒粒子を金属状態まで還元できることが明らかとなった。

次に,800℃に到達 後,供給ガスを純水素 から窒素/アセチレン (3%)に変更して10 分間 SWCNT 成長を 行い,その間1分ごと に XAFS スペクトル 測定を行なった。得ら れた XAFS スペクト ルの EXAFS 領域を解 析し,得られた動径分 布関数 (RSF) を Fig.2 に示す。アセチレンの 供給開始後, 1.5 Å付 近の Fe-C の結合距離 に相当する位置に若 干ショルダーピーク がみられるものの,





Fig.2 純水素雰囲気下で昇温後の Fe 触媒を用いた SWCNT 成長中の, その場 XAFS スペクトル

Fig.1 純水素雰囲気下で昇温中の Fe 触媒のその場 XAFS スペクトル

α-FeのFe-Fe原子間距離(2Å付近)に対応する距離に、メインピークが観測された。さらにRSFに対するカーブフィッティング解析結果からFe触媒は主に金属状態となっていることがわかった。

その場 XAFS 測定後の試料の XRD パターンを Fig.3 に示す。触媒担持体のアルミナ由来のピーク加え,

α-FeとFe₃Cに起因するピークが観測され た。過去のその場TEM観察の結果からは、 SWCNT は Fe₃C の状態のナノ粒子から生 成することが報告されていることから、 XAFS 測定では Fe 触媒は金属状態であっ たが、SWCNT は Fe₃C の状態の Fe 触媒か ら生成している可能性もある。さらに、そ の場 XAFS 測定後の試料に対し、ラマン分 光測定を行なったところ、SWCNT の生成 は確認できたものの、Ar/水素(3%)下で 昇温を行った場合と比較すると、SWCNT の生成量は減少していた。





SWCNT の生成量が減少した原因については現在検討中であるが、純水素雰囲気下で昇温処理を行っ たことで Fe 触媒が金属状態となったものの、それにより触媒粒子の凝集が促進され、その結果、粒径 が粗大化して、SWCNT の生成量が減少してしまった可能性がある。また、その場合、粗大化した Fe 触媒粒子は内部まで炭化が進行せず、XAFS 測定からは主に金属状態の Fe 触媒が観測されたことも考え られる。触媒粒子の粗大化に関しては、今後 TEM 観察による分析を行い、確認する必要がある。なお、 本実験のあと、触媒粒子の凝集を抑えるため、Fe 触媒の濃度を 1/4 にし、さらに純水素の供給温度域を、 600℃から 800℃の間に限定して昇温した実験も行った。この条件下においても、昇温後に触媒粒子はほ ぼ金属状態となり、十分に還元できていることがわかったが、SWCNT の生成量は少なかった。触媒粒 子の凝集が進んだ影響と考えている。 Co触媒に対しても同様の実験を行った。純水素雰囲気下で 700℃まで昇温中の XANES スペクトルを Fig.4 に記す。600℃までは一部酸化状態を含んだスペクトル形状であったが、700℃ではほぼ金属状態の

Co に対応するスペクトル形状となった。過去の Ar/水素(3%) 雰囲気下で昇温を行った場合,700℃に昇温後も酸化物の状態 が含まれていたことから,Fe 触媒と同様,純水素雰囲気下で昇 温することで,金属状態の Co 粒子まで還元できることがわか った。

次に、金属状態の Co 粒子に対し、窒素/アセチレン(3%) ガスを供給して 10 分間の SWCNT 成長を行い、その間、1 分毎 にその場 XAFS スペクトル測定を行なった。XAFS スペクトル の EXAFS 領域を解析して得られた RSF に対し、カーブフィッ ティング解析を行ったところ、Fe 触媒の場合と同様、SWCNT 生成中の Co 触媒はおおむね金属状態となっていることがわか った。

さらに、その場 XAFS 測定後の試料のラマン分光測定を行っ たところ、SWCNT は生成しているものの、Ar/水素(3%)を 供給して昇温した場合に比べ、SWCNT の生成量は減少してい た。Fe 触媒と同様、純水素雰囲気下での昇温処理により、金属 状態となったため、触媒粒子の凝集が促進されて粗大化が進み、 SWCNT の生成量が減少した可能性がある。



Fig.4 純水素雰囲気下で昇温した Co 触媒の XANES スペクトル

6. 今後の課題

今回,SWCNT 生成前に,Fe および Co 触媒粒子を純水素雰囲気下で昇温処理を行うことで,金属状態の触媒粒子と原料ガスの反応過程を明らかにすることを試みた。実験の結果,合成温度に達した時点でFe,Co 触媒粒子とも金属状態になっていることが確認できた。また,SWCNT 生成中の触媒粒子に炭化の進行はみられず,ほぼ金属状態となっていることがわかった。

しかし、その場 XAFS 測定中に生成した SWCNT の量は、Ar/水素雰囲気下での昇温の場合に比べて減少してしまった。この原因として、還元が進行し金属状態になったことで、触媒粒子の凝集が促進されたことが考えられる。SWCNT の合成には、触媒粒子の粒径が 3 nm 程度で以下であることが重要であり、凝集が生じた場合、触媒粒子が粗大化し、SWCNT の生成に関与しない触媒粒子の割合が増加することになる。SWCNT 生成中の触媒粒子の状態を明らかにするには、今後、凝集を抑えるために還元処理条件をさらに検討していくことが必要であると考えている。

7. 参考文献

- 1. M. He et al. Nanoscale 7 (2015) 20284.
- 2. S. Karasawa et al. Chem. Phys. Lett. 804 (2022) 139889.
- 3. S. Karasawa et al. Chem. Phys. Lett. 808 (2022) 140135.
- 4. S. Karasawa et al. Jpn. J. Appl. Phys. 62 (2023) SG1036.