実験番号：2020P0113

その場 XAFS 測定によるカーボンナノチューブ成長用触媒粒子の分析

丸山隆浩[1]，柄澤周作[1]，永田裕也[1]，才田隆広[1]，田島秀春[2]
[1]名城大学理工学部，[2]㈱山一ハガネ

キーワード：単層カーボンナノチューブ，EXAFS，XANES，化学気相成長（CVD）法，触媒

1. 測定実施日

2020 年 8 月 25 日　BL5S1（2 シフト）
2020 年 9 月 24 日　BL5S1（2 シフト）
2020 年 10 月 20 日　BL11S2（2 シフト）

2. 概要

我々のグループでは，単層カーボンナノチューブ（SWCNT）を含む溶液を用いた処理を行うことにより，金属表面に撥水性を付与する技術の開発を行っている。本技術では，SWCNT の構造が撥水特性に影響を与えることが示唆される結果が得られている。そのため，SWCNT の構造を制御し，なるべく均一な構造をもつ SWCNT を作製することが重要である。SWCNT の作製には，触媒金属ナノ粒子と原料ガスとを反応させる化学気相成長（CVD）法が一般に用いられているが，成長中の触媒粒子の粒径や化学状態が SWCNT の構造にどのように影響を与えるかに関しては，未だ解明されていない点が多い。本研究では，特定の構造の SWCNT 作製に向けた知見を得るため，Co および Fe 触媒を用いた SWCNT 成長において，成長中の触媒粒子の化学状態に対し，その場 X 線吸収微細構造（XAFS）測定による分析を行った。Co と Fe は炭素の固溶度が異なるが，SWCNT 成長中には，どちらも触媒粒子の一部が炭化していることを示唆する結果となった。

3. 背景と研究目的

カーボンナノチューブ（CNT）は直径数ナノメートルのチューブ状の形状をした炭素でできた物質である[1]。CNT は炭素のみから成るにもかかわらず，金属を上回る強度・導電性・熱伝導性を有し，また，金属にも半導体にもなり得るため，エレクトロニクス材料をはじめとする様々な分野への応用が期待されている。CNT は，グラフェンシートが一層から成る単層カーボンナノチューブ(Single-walled Carbon Nanotube：SWCNT)と複数の層から成る多層カーボンナノチューブ(Multi-walled Carbon Nanotube：MWCNT)に分類される。現在，SWCNT の作製には，化学気相成長（Chemical Vapor Deposition: CVD）法が主に用いられており，ナノサイズの金属触媒粒子を炭化水素やアルコールなどの原料ガスと反応させることにより SWCNT 成長が行われている[2]。SWCNT の成長過程において，触媒粒子のサイズが数ナノメートルであり，バルク状態とは異なる化学状態をもつことが予想されるが，非常に微細であること，また，SWCNT 成長後の触媒粒子の化学状態は，成長中とは異なるため，SWCNT 成長中の触媒粒子の状態は解明されていないことが多い。

一方，SWCNT は様々な分野への応用が期待されているが，作製コストが高いため実際に実用化された分野は少ない。我々のグループでは，SWCNT の応用先の一つとして，SWCNT を含む溶液を用いて処理することで，金属表面に撥水性をもたせる技術（CAST 法）を開発してきた。本技術では，使用する SWCNT が極く微量であるため処理溶液を安価に作製することができ，実用化への可能性は高いと考えている。本手法では，SWCNT の構造が撥水特性に影響を与えることが予想されるため，SWCNT の構造を制御し，本処理に最適な SWCNT を用いることが必要である。そのため，特定の構造をもつ SWCNT

を作製する技術が重要となる。しかし，上記のように触媒粒子からの SWCNT 生成過程には不明な点が多く，SWCNT 成長中の触媒粒子の化学状態を理解し，SWCNT の構造制御を実現するには，SWCNT 成長中の触媒粒子の状態を分析する“その場”測定が不可欠である。そこで，本研究では，SWCNT 作製用に一般に用いられる Co と Fe 触媒に対し，その場 X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行うことで，SWCNT 生成中の触媒粒子の化学状態を明らかにし，SWCNT の構造との関係についての知見を得ることを目的とした。

4. 実験内容

Co および Fe を BN 粉末と混合し，その場 XAFS 測定用ペレットを作製した。これらのペレットを，その場 XAFS 用 CVD 装置のセル内に設置し，放射光がペレット中心に照射されるよう位置調整を行ったのち，装置内部の真空度が 2 Pa 以下になるまでスクロールポンプで排気した。その後，Ar/H_2 ガスもしくは Ar ガスを 800～2000 sccm 範囲で導入し，セルを 800℃まで加熱した。800℃に到達後，エタノールガスを 25～200 sccm の範囲で導入し SWCNT 成長を行った。蒸気圧を十分に上げるため，エタノールはシリンダー容器に入れて 80℃に加熱し，気化させたものを用いた。SWCNT 成長を 60 分間行った後，エタノールガス供給を止め，降温した。XAFS 測定は，BL5S1 または BL11S2 において行い，昇温中・SWCNT 成長中・降温中の全ての過程において Quick モードで約 1 分間かけて連続測定を行った。

5. 結果および考察

Co 触媒を用いて 800℃で SWCNT 成長を行った際の，成長開始 10 分後の Co K 吸収端のその場 XAFS スペクトルの XANES 領域を Fig.1 に，また，XAFS スペクトルの EXAFS 振動から得られた動径分布関数を Fig.2 に示す。比較のため，金属の Co 箔，CoO，および Co_3O_4 のスペクトルも図中に記してある。XANES 領域のスペクトルは Co 箔に近い形状をしており，SWCNT 成長中は Co 触媒が金属状態に還元されつつあることが示唆された。一方，その動径分布関数をみると，1.0 Å付近に小さいピークが観測された。本ピークは，Co 箔にはみられないもので，SWCNT が成長中，触媒粒子内の Co 原子の一部が炭素と結合している可能性がある。また，XAFS 測定後に，ラマン分光測定を行ったところ，直径が 0.8～1.7 nm の SWCNT が成長していることがわかった。Fe 触媒ついても SWCNT 成長中のその場 XAFS 測定を行ったところ，同様に Fe 触媒粒子の炭化を示唆する結果が得られた。また，Fe 触媒から生成した SWCNT の直径は 0.7～1.5 nm であった。Co と Fe は炭素の固溶度が異なるが，SWCNT 成長中には，どちらも触媒粒子の一部が炭化していることを示唆する結果となった。

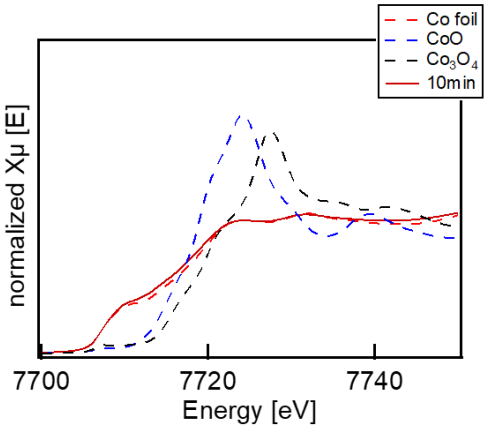

Fig.1　成長開始 10 分後の Co K 吸収端の XANES スペクトル

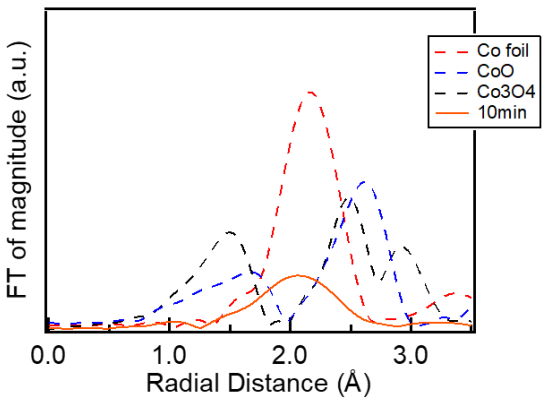

Fig. 2　SWCNT 成長中の動径分布関数（成長開始 10 分後）

6. 今後の課題

今回の結果から，Co と Fe 触媒粒子が SWCNT 成長中に炭化が生じていることを示唆する結果が得られたが，確認のため，Co，Fe 両触媒に対し，エタノールを流さずに真空下で加熱を行った場合の，その場 XAFS 測定を行う。今回の結果との比較を行うことで，SWCNT 生成中に触媒粒子の炭化が生じているかについて明らかにする。また，エタノール圧力や温度など異なる条件下で，SWCNT 成長中のその場 XAFS 測定を行い，触媒粒子の化学状態と SWCNT の構造との関係について調べ，SWCNT の構造制御につなげていきたいと考えている。

7. 参考文献

[1] S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
[2] K. Tanioku, T. Maruyama, S. Naritsuka, Diamond Relat. Mater. **17**, 589 (2008).