



金属状態の Fe 触媒からの 単層カーボンナノチューブ成長過程のその場 XAFS 測定

丸山 隆浩, 水野 慎也, 堀内順平, 才田隆広
名城大学

キーワード：カーボンナノチューブ, CVD, Fe 触媒

1. 背景と研究目的

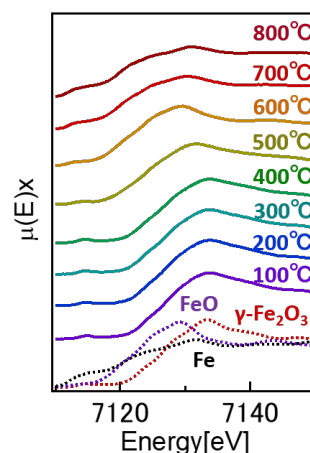
これまで我々のグループでは Co や Fe 触媒粒子から単層カーボンナノチューブ（SWCNT）が生成する過程の触媒の化学状態を、透過法による、その場 XAFS 測定により調べてきた[1]。しかし、金属酸化物の状態に調製した触媒粒子に対し、Ar/H₂（3%）雰囲気下で昇温を行っていたため、合成温度（700～800℃）においても触媒粒子が金属状態に完全に還元されておらず、酸化物を含んだ状態の触媒粒子と原料ガスとの反応過程の分析しか行えていなかった。しかし、通常、SWCNT の合成には金属状態の触媒粒子が用いられるため、原料ガス供給時に、触媒粒子が金属状態まで還元されていることが望ましい。そこで、我々のグループでは純水素ガス雰囲気下での昇温による触媒粒子の還元を試みたが、その場 XAFS 測定後の SWCNT の生成量が減少するという結果となった。本実験では、純水素の供給時間を短くすることで、触媒粒子の凝集を抑制し、金属状態の触媒粒子と原料ガスとの反応過程を明らかにすることを目的とした。

2. 実験内容

硝酸 Fe を水に溶解したのち、アルミナスラリーと混合し、焼成・粉砕したのち、その場 XAFS 測定用ペレットを作製した。この試料を、BL11S2 に設置した XAFS 測定用セル内に取り付け、2 Pa 以下の圧力までスクロールポンプで排気した。その後、Ar/H₂ ガスを導入し、セル温度を 500℃まで加熱した。500℃に到達後、純水素ガスに切り替えてさらに昇温を続け、700℃に到達した時点で、純水素の供給を停止し、エタノールガスを導入し、SWCNT 成長を行った。10 分間エタノールの供給を行った後、供給を停止し、降温した。昇温中、成長中、冷却中の各過程に対し、Fe K 吸収端の XAFS スペクトルを、Quick XAFS モードで、約 1 分間ごとに XAFS 測定を行った。

3. 結果および考察

図 1 に昇温中の Fe K 吸収端の XANES スペクトルを示す。昇温前には Fe₂O₃ に近いスペクトル形状であったが、500℃付近からスペクトル形状が変化し、触媒粒子の還元が進んでいることがわかる。特に純水素を供給し始めた 600℃付近でスペクトル形状が大きく変わり、FeO に近い状態となった。さらに、700℃以上では金属の Fe とほぼ同じスペクトル形状となった。EXAFS 領域の解析からも、触媒粒子の大部分が金属状態の Fe となっており、キャリアガスに Ar/H₂ を用いた場合に比べ、触媒粒子の還元がより進行し、Fe 触媒粒子を金属状態まで還元できていることがわかった。



4. 参考文献

[1] S. Karasawa et al. Chem. Phys. Lett. 804 (2022) 139889.

図 1 昇温中の Fe/Al₂O₃ 触媒の Fe K 吸収端その場 XANES スペクトル。