その場 X 線吸収端近傍構造測定による 単層カーボンナノチューブ生成中の触媒粒子の分析

丸山隆浩^{1, 2, *}・熊倉 誠³・才田隆広^{1, 2}¹名城大学理工学部応用化学科 ☎ 468-8502 名古屋市天白区塩釜口 1-501²名城大学ナノマテリアル研究センター ☎ 468-8502 名古屋市天白区塩釜口 1-501³名城大学理工学研究科材料機能工学専攻 ☎ 468-8502 名古屋市天白区塩釜口 1-501

(2019 年 2 月 14 日受付；2019 年 4 月 2 日掲載決定)

In Situ XANES Structure Study on Catalyst Particles during Single-Walled Carbon Nanotube Growth

Takahiro MARUYAMA^{1, 2, *}, Makoto KUMAKURA³ and Takahiro SAIDA^{1, 2}¹Department of Applied Chemistry, Meijo University, 1-501 Shiogamaguchi, Tempaku-ku, Nagoya 468-8502²Nanomaterials Research Center, Meijo University, 1-501 Shiogamaguchi, Tempaku-ku, Nagoya 468-8502³Department of Materials Science and Engineering, Meijo University, 1-501 Shiogamaguchi, Tempaku-ku, Nagoya 468-8502

(Received February 14, 2019 ; Accepted April 2, 2019)

We performed *in situ* X-ray absorption near edge structure (XANES) measurements for Co and Ni catalysts during single-walled carbon nanotube (SWCNT) growth at 650°C. XANES results showed that both catalyst particles were reduced to metallic after heating at the growth temperature. After the ethanol gas irradiation started, Co catalysts became carbides, but Ni catalysts were kept metallic. These results were consistent with environmental transmission electron microscopy (TEM) observations and also a theoretical calculation.

KEYWORDS : carbon nanotube, XANES, catalyst, CVD

1. は じ め に

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、高いキャリア移動度や耐電流特性など優れた電気的特性を有するため、次世代のエレクトロニクス材料として注目されている¹⁾。SWCNT の作製には、量産性に優れた化学気相成長 (CVD) 法が、現在広く用いられている。CVD 法では、粒径 1~3 nm 程度の Fe や Co などの遷移金属触媒粒子をアセチレンやエタノールなどの原料ガスと反応させて SWCNT の成長を行なう²⁾。このとき、SWCNT 成長過程は、1) 触媒での原料ガスの分解、2) sp² 結合から成るカーボンナノキャップ (SWCNT の先端) の形成、そして、3) SWCNT の成長、の三つの段階に分けられる (Fig. 1)³⁾。カーボンナノキャップは SWCNT の

Fig. 1. (color online). Growth process of SWCNTs from catalyst particles.

構造 (直径・カイラリティ) を決定すると考えられており、触媒粒子は、単に原料ガスを分解するだけでなく、SWCNT 形成のテンプレートとしての働きをもつ。したがって、作製温度を高くするほうが原料ガスの分解効率が高くなり、SWCNT 成長量が増加するが、高温すぎる

* E-mail : takamaru@meijo-u.ac.jp

Table 1. Comparison of *in situ* analysis for investigation of CNT growth mechanism.

Analysis technique	Measurement area	Analysis under CNT growth condition	Target
TEM	~Several ten nm	△	Catalyst, CNT
XPS	~1 mm	△	Catalyst, CNT
Raman	~Several μm	○	CNT
XAFS	~1 mm	○	Catalyst

と凝集による触媒粒径の拡大が生じ、CNTが多層化してしまう。そのため、通常は700～1000℃でSWCNTの作製が行われている¹⁾。

SWCNT生成中の触媒粒子の状態（粒径・形状・炭素の溶解等）は、SWCNTの構造（直径・カイラリティ）を決定すると考えられているが、粒子サイズが1～3 nm程度と非常に小さいため、SWCNT生成中の触媒粒子の状態に関して、未だ明らかでない点が多い。SWCNTの研究が開始された初期の頃は、Vapor-Liquid-Solid (VLS) モデルによる説明がしばしば用いられた⁴⁾。本モデルでは、SWCNTの成長温度で触媒粒子が液相 (Liquid) になっており、気相 (Vapor) の原料ガスと反応することで、炭素を溶解・析出しながら、固相 (Solid) のSWCNTが生成するとしている。しかし、環境型透過電子顕微鏡 (TEM) による研究が進むと、600～650℃でSWCNTが成長する場合、SWCNT生成中のFe、CoやNi触媒は、液相でなく固相状態にあり、FeやCoでは炭化物の結晶となっていることが報告された^{5～7)}。また、SWCNT生成中に触媒形状が刻々と変化する様子も観察された。これは、単純なVLSモデルではSWCNT成長を説明できないことを示している。しかし、TEMによる分析では、多数の触媒粒子のうちのごく一部のみしか観察しておらず、また、装置の制約から、通常のCVD法の作製条件に比べると、低い成長温度や成長圧力下での観察しか行うことができなかった。

本研究では、SWCNT生成中の触媒粒子の状態の解明を目的とし、X線吸収微細構造 (XAFS) 測定によるその場分析を試みた。Table 1に、各種のその場分析法の比較を示す。XAFS法は、触媒粒子の化学結合状態の分析が可能な上、TEMやX線光電子分光 (XPS) 法と比べ高真空状態を必要とせず、CVD法でSWCNTを作製する時に近い条件で、その場分析を行うことができる。また、分析装置を工夫すれば、高温での測定も可能である。今回は、エタノールとCoおよびNi触媒粒子の反応により、SWCNTが生成する際の化学結合状態について調べた。

Fig. 2. (color online). *In situ* XAFS analysis chamber.

2. 実験方法

SiO₂/Si基板上に担持したCoおよびNi触媒粒子を用いてSWCNT成長を行い、成長中の触媒粒子の状態をその場XAFS測定により調べた。実験に用いた、その場XAFS測定用チェンバーをFig. 2に示す。本装置はステンレス製の小型チェンバーで、基板加熱用のヒータと真空計が取り付けられた単純な構成となっている。内部はスクロールポンプで排気され、パリアブルリークバルブを介してエタノール蒸気が導入できるようになっている。エタノールの入ったシリンダーを80℃に加熱し、蒸気圧を1気圧程度にしたのち、パリアブルリークバルブで圧力を調整しながら、エタノール蒸気の導入を行なった。また、試料にX線を照射し、試料からの蛍光X線を検出できるように、試料の上部には、カプトン膜の張られた窓が設置されている。本チェンバー内部に触媒を担持した基板を設置し、スクロールポンプで装置内部を1 Pa以下まで排気した後、650℃に試料を加熱し、さらにエタノールガスをチェンバー内に導入してSWCNT成長を行った。CVD法によるSWCNT作製は、通常、700～1000℃程度で行なわれるが、カプトン膜の耐熱性を考慮し、今回の実験では作製温度を650℃とした。また、エタノール圧力を50 Pa下で成長させた (Fig. 3)。

Fig. 3. (color online). Relationship between conventional growth condition of SWCNTs, environmental TEM analysis condition and the growth condition for *in situ* XAFS measurements in this study.

Fig. 4. (color online). Sequence of heating and XAFS measurement points during SWCNT growth.

XAFS 測定は、チェンバーのカプトン膜窓から X 線を照射し、触媒から放出される蛍光 X 線の強度から吸収強度を見積もる蛍光収量法により行なった。蛍光 X 線の検出には、7 チャンネルの Si ドリフト検出器を用い、Co と Ni の K 吸収端の測定を行なった。SWCNT 成長過程での触媒粒子の化学結合を調べるため、8~9 分おきに XAFS 測定を行なったが (Fig. 4)、時間の制約上、X 線吸収スペクトルの吸収端付近の構造のみを測定する X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)) 領域のスペクトルのみ測定した。実験はいちシンクロトロン光センターのビームライン BL5S1 にて行なった。また、その場 XANES 測定終了後、各試料のラマン分光測定を行い、SWCNT が生成されていることを確認した、ラマン分光測定にはナノフォトン社製の RAMANtouch を用いた。

3. 結 果

Fig. 5 に Co 触媒を用いて SWCNT 成長を行なった場合の、成長中の各過程での Co 触媒の K 吸収端 XANES

Fig. 5. (color online). Co K edge XANES spectra of Co catalysts for (a) as deposition and after heating at 650°C, and (b) after heating and during SWCNT growth (Growth time : 29 min). For reference, XANES spectra of Co, Co oxides and Co carbide are shown.

スペクトルを示す。(a) には、加熱前 (“As depo”) と 650°C に昇温後 (“Heating”) のスペクトルを、(b) には、加熱後と成長開始後 29 分後のスペクトルを示す。また、比較のため、Co, CoO, Co₃O₄, Co₂C のスペクトルを点線で示してある (Co₂C は文献 [8] から引用)。Fig. 5 (a) より、加熱前のスペクトルは、7.725 keV 付近にみられる吸収端直後に明瞭なピークがみられることから (図中の |), 部分的に酸化した状態となっていることがわかる。加熱後には吸収端直後のピーク強度が下がり、金属 Co のスペクトルに近づいており、加熱により還元が進んだと考えられる。次に Fig. 5 (b) をみると、SWCNT 成長開始後 29 分のスペクトルでは、吸収端ピークが 7.727 keV 付近にみられ (図中の |), 昇温後に比べると、わずかだが高エネルギー側にシフトしていた。また、7.71 keV 付近に pre-edge peak が出現していることから (図中の ↑), Co₂C を含んでいる可能性がある。以上から、SWCNT 成長中の Co 触媒は炭化状態であることが示唆された。

次に SWCNT 成長過程において Ni 触媒の Ni K 吸収端 XANES スペクトルを測定した結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 (a) に、加熱前 (“As depo”) と 650°C に昇温後 (“Heating”) のスペクトルを、Fig. 6 (b) に昇温後 (“Heating”) と成長開始後 27 分後 (Growth (27 min)) のスペクトルを示す。また、比較のため、Ni, NiO, Ni₃C のスペクトルも示してある (Ni₃C は文献 [9] より引用)。Fig. 6 (a) より、加熱前には 8.35 keV 付近に強度は小さいが鋭いピークが存在したことから、Ni 触媒粒子の一部が酸化していることがわかる (図中の |_a)。昇温後にはこのピークは消失したが、金属の Ni と同様に 8.334 keV にプリエッジピークが (図中の ↑_b)、また、

Fig. 6. (color online). Ni K edge XANES spectra of Ni catalysts for (a) as deposition and after heating at 650°C, and (b) after heating and during SWCNT growth (Growth time : 27 min). For reference, XANES spectra of Ni, NiO and Ni₃C are shown.

8.348 keV 付近にショルダーピーク (図中の |_b) がみられたことから, 触媒粒子が還元されて金属的な状態となったと考えられる (金属 Ni のプリエッジピークとショルダーピーク位置を (a), (b) のスペクトル中に, それぞれ, ↑_c, |_c で示す)。

また, Fig. 6 (b) から, SWCNT 成長中の XANES スペクトルも, 昇温後とほぼ同じ形状を示しており, 金属の Ni と同様に 8.334 keV にプリエッジピークが (図中の ↑_d), また, 8.348 keV 付近にショルダーピーク (図中の |_d) が存在するのに対し, Ni₃C の XANES スペクトルにみられる 8.356 keV 付近のピーク (図中の |_e) がみられなかったことから, 金属的な状態が維持されていると考えられる。すなわち, Co 触媒とは異なり, Ni 触媒では SWCNT 生成中に触媒粒子内部への炭素の固溶は生じておらず, 金属的な状態を維持している, つまり, 粒子表面でエタノール分子の分解と SWCNT 生成反応が進んでいると考えられる。これに対し, Co 触媒の場合は, 触媒粒子表面でエタノール分子の分解が生じたあと, 炭素原子が Co 粒子内に固溶し, 炭化した Co 触媒粒子から SWCNT が生成している可能性がある。本実験の XANES 測定の結果から得られた Co と Ni 触媒からの SWCNT 生成過程の違いを示す生成モデルの図を Fig. 7 に示す ((a) が Co 触媒, (b) が Ni 触媒からの

SWCNT 生成の図)。

4. 考 察

過去の環境 TEM による報告では, SWCNT 生成過程において, Ni 触媒粒子は金属的な状態となっているのに対し, Co 触媒は炭化物であった^{6,7)}。本研究の結果は, この報告と一致するが, 環境 TEM 観察の場合, SWCNT 成長温度は 625~650°C と本研究とほぼ同じであるものの, 原料にアセチレンを用い, また, 原料ガス圧力が $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa 台と非常に低い圧力で SWCNT 成長を行なっている点が本研究との違いである。本研究では, XANES 測定を用いることで, 通常の CVD 法での作製条件により近い状態で, 触媒粒子のその場分析を行うことができた。

バルクの相図や実験結果からは, 650°C 付近では, Co よりも Ni のほうが炭素の固溶度が高いはずであるが, 今回の結果では, 逆に Co 触媒のほうが炭化している結果となった。この原因として, 触媒が 1~3 nm 程度のナノスケールの粒子であることが関係している可能性がある。諸熊らのグループによる密度汎関数理論 (Density functional theory, DFT) 計算では, ナノサイズの粒子になった場合, Co のほうが Ni よりも炭素の固溶度が高くなっており, 我々の結果と同じ傾向を示している¹⁰⁾。ナノ粒子の物性はバルクと異なるため, SWCNT の構造制御を実現するためには, 成長中の触媒粒子の構造や化学結合状態の詳細を明らかにしていくことが重要である。

5. ま と め

本研究では, XANES 法を用いることで, 成長温度 650°C, 成長圧力 50 Pa と, 通常の CVD での作製温度に近い条件下で, その場測定を行ない, 触媒粒子の化学結合状態に関する情報を得ることができた。今後は, より高温や高い原料ガス圧力でその場分析を行い, 作製条件が, SWCNT の成長過程に与える影響について調べていきたい。

文 献

- 1) M. Kumar and Y. Ando : *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 3739 (2010).
- 2) V. Jourdain and C. Bichara : *Carbon* **58**, 2 (2013).
- 3) T. Maruyama : *Mater. Express* **8**, 1 (2018).
- 4) E.F. Kukovitsky, S.G. L'vov and N.A. Sainov : *Chem. Phys. Lett.* **317**, 65 (2000).
- 5) H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno and Y. Homma : *Nano Lett.* **8**, 2082 (2008).
- 6) M. Picher, P.A. Lin, J.L. Gomez-Ballesteros, P.B. Balbuena and R. Sharma : *Nano Lett.* **14**, 6104 (2014).
- 7) M. Lin, J.P.Y. Tan, C. Boothroyd, K.P. Loh, E.S. Tok

Fig. 7. (color online). Growth model of SWCNT from (a) Co and (b) Ni catalysts.

- and Y.L. Foo : [Nano Lett. 6, 449 \(2006\)](#).
- 8) M.K. Gnanamani, G. Jacobs, U.M. Graham, M.C. Ribeiro, F.B. Noronha, W.D. Shafer and B.H. Davis : [Catal. Today 261, 40 \(2016\)](#).
- 9) R.P.W.J. Struis, D. Bachelin, C. Ludwig and A. Wokaun : [J. Phys. Chem. C 113, 2443 \(2009\)](#).
- 10) Y. Okamoto, F. Kawamura, Y. Ohta, A.J. Page, S. Irle and K. Morokuma : [J. Comput. Theor. Nanosci. 8, 1755 \(2011\)](#).