

XAFS による多層カーボンナノチューブ合成用触媒の局所構造状態解析 XAFS Spectroscopy Study on Position, Size, Dispersibility, and Oxidation State of Catalyst for Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotube.

下平 祥貴, 織地 学, 山下 任, 山田 祐輔, 陶山 順一, 安倍 朋弘
Yoshiki Shimodaira, Gaku Oriji, Tamotsu Yamashita, Yuusuke Yamada, Junichi Suyama, Tomohiro Abe

昭和電工株式会社
SHOWA DENKO K. K.

本研究の目的は、触媒成長カーボンナノチューブ(CNT)の安定量産に向けてアルミナ担体担持 Fe 化合物触媒の局所構造と触媒活性劣化の関係を明らかにすることである。これまで、本質的な部分については、TEM 測定では触媒金属粒子が微細すぎて観察できず、また、ESCA 分析でも鉄元素の量がアルミナ担体に比べて微量のために化学状態把握ができず、本触媒の本質的な原因について未知の状態であった。本研究により、フレッシュおよび劣化後の結晶状態や価数などについて明らかになり、今後の特性向上のための指針を得た。

キーワード： 多層カーボンナノチューブ, 触媒, XAFS

背景と研究目的：

CNT は、その強度・電子伝導性・ガス吸着能などの化学的特性から、近年特に注目が集まっている材料であり、リチウムイオン電池の添加材や、セラミックス・樹脂の補強用途、また導電性樹脂複合体用フィラーなどの用途で幅広く用いられている。CNT の合成手法のひとつとして、経済性のよい触媒担持法が盛んに研究されており、触媒成長 CNT は鉄で構成される無機化合物粉末触媒に炭化水素ガスを反応させることでその合成を行っている。しかしながら、反応に触媒がどのように作用するのかなど、未だ不明な点が多く、ラボスケール分析では微量微細担持のためにほとんど検出できず、それゆえ触媒についての知見が非常に少ない。そして、この部分については現在の産業界および学術界でも大きな関心が寄せられている。そこで、この CNT 合成用アルミナ担体担持 Fe 化合物触媒について X 線吸収微細構造(XAFS)による Fe 元素の局所構造解析を実施することにより、触媒中の原子状態や劣化状態についての理解と特性向上のための指針を得ることを目的とした。

実験：

CNT 合成用アルミナ担体担持 Fe 化合物触媒は、アルミナ担体上に鉄水溶液を出発材料として担持させて作成した。この触媒はラボスケール分析ではアルミナ担体に比べて微量微細担持のために TEM 観察・ESCA 分析ができておらず、その化学的知見がほとんど無いため、まずリファレンスとして鉄およびその酸化物などの種々の化合物を XAFS 測定した。次に、CNT 合成用 Fe 化合物触媒の XAFS 測定を行い、Fe 元素の吸収端近傍の形状(XANES)をリファレンスとなる標準試料と比較することによって価数を調べた。また、EXAFS から得られる動径構造関数から結晶構造状態を判断し、触媒活性との相関を調査した。さらに、実際に CNT を生成させた後の劣化した触媒についても、合成された CNT から触媒を分離することが不可能なので CNT ごと測定した。なお、測定条件は透過法および蛍光法測定にて、Fe K-edge 領域を測定した。

結果および考察：

Fig. 1 に、リファレンスの Fe_2O_3 標準試料と、CNT 合成反応前後でのアルミナ担体担持 Fe 化合物触媒の Fe K 吸収端付近の EXAFS

スペクトルを示す。本研究により、反応前のフレッシュな状態のアルミナ担体上に担持させた Fe 元素は、 Fe_2O_3 の結晶構造と同等の局所構造配置をしており、第一配位圏では Fe-O 結合が六配位の FeO_6 八面体となっていることが分かった。また、TEM-EDX 測定などで Fe 種が観察できないことから Fe 化合物触媒がアルミナ担体上に微細に担持されているのではないかとこの事前の推察は、第二配位圏の Fe-Fe 結合のピークがリファ

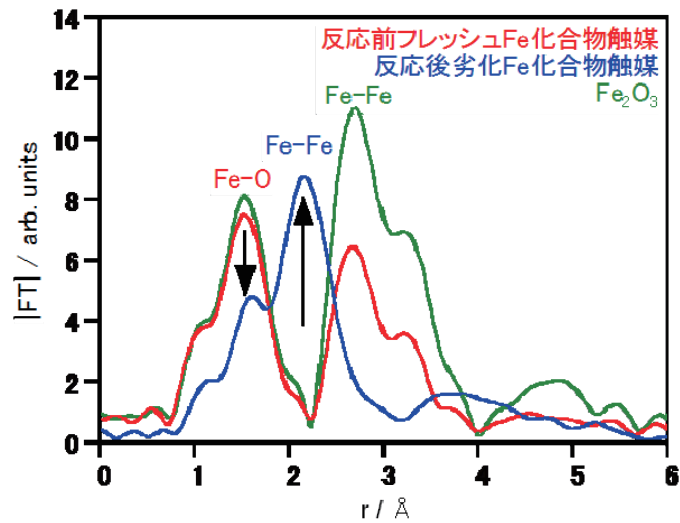


Fig. 1 反応前後でのFe化合物触媒のFeK-edge EXAFS スペクトル

レンスの Fe_2O_3 標準試料よりも反応前 Fe 触媒で低下しているという結果から伺え、これまでの推察を裏付ける結果が得られた。また、反応前後の Fe 化合物触媒の EXAFS スペクトルを比較したところ、 $r = 2.2 \text{\AA}$ 付近に新たな Fe-Fe 結合が形成される一方、 Fe_2O_3 構造の第二配位圏の Fe-Fe 結合がほぼ消え、さらに FeO_6 八面体を構成する Fe-O 結合のピークの低下も見られた。このことから、CNT 合成反応前後で急激な構造の変化があると伺える。この反応後の劣化 Fe 化合物触媒の EXAFS スペクトルに注目すると(Fig. 2)、新たな Fe-Fe 結合は金属 Fe の Fe-Fe 結合の局所構造であり、さらに、 Fe_2O_3 構造の第二配位圏の Fe-Fe 結合がほぼ消えつつも、 FeO_6 八面体を構成する第一配位圏の Fe-O 結合のピークは低下したものの反応後劣化 Fe 化合物触媒でも残っていることがわかる。このことから、CNT 合成反応によってアルミナ担体上に担持された微細な Fe_2O_3 は、一部が金属 Fe に還元され、残った Fe_2O_3 はさらに微細に解裂して

いっているのではないかと本測定結果から予想される。

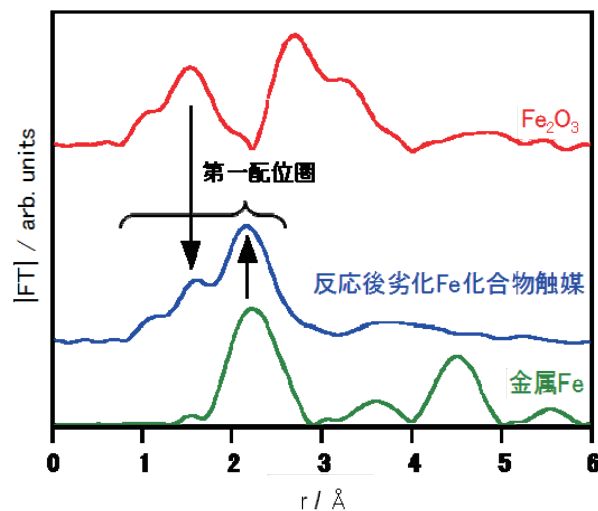


Fig. 2 金属 Fe, Fe_2O_3 , 反応後劣化 Fe 化合物触媒の Fe K-edge EXAFS スペクトル

本研究から、触媒活性の失活は急激な構造変化が大きな影響を与えているものと考えられ、今後の特性向上のための指針が得られた。

今後の課題：

CNT 合成反応過程での触媒として機能している状態の局所構造解析から、活性点として機能する価数・配位構造から劣化していくメカニズムを考察する。