

氏名(国籍)	倪 磊 (中国)		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第4601号		
学位授与年月日	平成20年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	カーボンナノチューブ合成における触媒機能の速度論的研究		
主査	筑波大学教授	理学博士	中村潤児
副査	筑波大学教授	博士(工学)	佐々木正洋
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	藤田淳一
副査	筑波大学准教授	理学博士	木島正志
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	富重圭一

### 論文の内容の要旨

カーボンナノチューブ(以下, CNTs)はナノテクノロジーを代表する物質として大きな注目を集めている。CNTsの結晶構造や長さ太さを変えることで、超伝導、絶縁体、あるいは半導体的な性質を持たせることが可能である。また、電子放出能やガス吸蔵特性など、多方面への応用が期待されている。既に、高分子と複合化し強度や導電性を付与する試みが実用化されている。現在、CNTsを安価に大量合成することが求められている。CNTsの主な合成法としては、アーク放電法、レーザー蒸発法および触媒分解法知られている。その3種のCNTs合成法において、Ni, Co, Feなどの金属触媒を用いメタンなどの炭化水素を熱的に分解する触媒分解法が最も安価な大量合成法として期待されている。

本研究では、遷移金属触媒を用いてカーボンナノチューブ(以下CNTs)を合成し、Mo/M/MgO (M = Ni, Co, and Fe) 及びM/MgO (M = Ni, Co, and Fe) 触媒の比較を行い、Mo系触媒の機能を解明することを目的として速度論的研究を行った。すなわち、触媒粒子当たりの炭素析出速度、メタン解離速度、活性化エネルギー、圧力依存性などの定量的データを基にしてCNTs合成反応のメカニズムおよび触媒機能の解明を試みた。

Mo/Ni/MgO触媒上で触媒分解法により薄層CNTsを合成した。透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて触媒および生成物の形状を観察し、水素還元処理後の触媒粒子径と合成したCNTsの内径、外径および層数の平均値の関係が分かった。内径は金属触媒組成に関係なくほぼ一定であり、3nm程度であることが分かった。一方でMoモル比が0.05から0.4に増加した時、金属触媒粒子径の平均値が5から11nm程度に増大し、合成したCNTsの外径や層数の平均値もそれぞれ4から13nm程度と3から14層程度に増大したことが見られた。すなわち、その増加の挙動はほぼ一致したことが分かった。それではCNTsの外径や層数は水素還元後の金属触媒粒子径で決まると考えられる。このことは合成反応前の触媒粒子径を制御することで、CNTsのサイズを制御できる可能性を意味している。

$\text{Mo}_x/\text{M}_y/\text{Mg}_{1-x-y}\text{O}$  (M = Ni, Co, and Fe) 触媒の組成  $x$ ,  $y$  をパラメータとして変化させ、収率、CNTsの形状および触媒形状などを調べた。M/MgO および Mo/M 触媒では炭素析出はほとんど見られなかった。一方、3種類の成分が共存するときには高い触媒活性が現れ、薄層CNTsが生成した。Moを含まないM/MgO触媒を

用いた CNTs 合成における炭素収率 (CNTs 収率) 温度依存性を調べ, Ni, Co および Fe の 3 種類の触媒の活性温度領域が異なり, CNTs 合成の立ち上がり温度が金属カーバイドの分解温度 ( $\text{Ni}_3\text{C}$  (673K),  $\text{Co}_3\text{C}$  (753 – 763K),  $\text{Fe}_3\text{C}$  (973K)) と一致することが分かった。この結果は, 金属カーバイド分解により析出した炭素が CNTs になることを示している。一方 Mo を含んだ Mo/M/MgO 触媒では, 3 種類の Mo 系触媒が Mo/MgO 触媒と同じ活性温度領域であり, 立ち上がり温度 (923K) は一致した。この立ち上がり温度は  $\text{Ni}_3\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  の分解温度と関係せず,  $\text{MoC}_{1-x} - \text{Mo}_2\text{C} + \text{C}$  ( $0 < x < 0.5$ ) (923K) に対応しており, この  $\text{MoC}_{1-x}$  の分解で析出した炭素が CNTs になると考えられる。

反応性の違いについて理解するために, Mo/Co/MgO 触媒および C/MgO 触媒で CNTs 合成反応の律速について調べた。メタンの分圧および反応初期の炭素析出速度の両対数プロットの傾きから反応次数を求めたところ, およそ 1 次であることが分かった。この結果から, メタンの解離が CNTs 合成反応の律速と考えられる。次に M/MgO 触媒で CNTs 合成アレニクスプロットから, 活性化エネルギーを調べた。Ni/MgO 上で計算した活性化エネルギー (20.9kcal/mol) が Ni (111) 表面でメタン解離活性化エネルギー ( $17 \pm 3\text{kcal/mol}$ ) と近いことが分かった。これもメタンの解離が CNTs 合成反応の律速であることを示している。また Mo を含む Ni, Co, Fe 触媒の活性化エネルギーが違うのは, Ni, Co および Fe 表面でメタン解離能に差があると考えられる。さらに触媒機能を調べるために Mo を添加した触媒の XRD 測定を行った。Mo/Fe/MgO 触媒還元後の XRD スペクトルでは, Fe-Mo 合金のピークが見られ, 還元前には FeMo 複合酸化物のピークが見られた。Fe-Mo 合金に還元されたことは触媒粒子中に Fe 原子と Mo 原子共存していることを意味している。一方合成後は Fe-Mo 合金のピークが見られず,  $\text{Mo}_2\text{C}$  のピークが  $34.56^\circ$ ,  $39.59^\circ$ ,  $52.06^\circ$ ,  $69.70^\circ$  に現れ Fe のピークが  $44.48^\circ$  に現れた。この結果は, Fe-Mo 合金が CNTs 合成反応中に安定な  $\text{Mo}_2\text{C}$  と Fe に相分離したことを意味している。CNTs 合成過程にこの  $\text{Mo}_2\text{C}$  と Fe が異なる機能をしていると考えられる。また, 1073K という合成温度では Fe カーバイドは安定でないため金属状態であると考えられる。そこで Fe 粒子の内部に  $\text{Mo}_2\text{C}$  が存在し, 炭素貯蔵の役割をするという eggshell 型触媒モデルを提案する。Mo の役割はメタン解離を抑制すると同時に  $\text{Mo}_2\text{C}$  として炭素を貯蔵すると考えている。

Mo/M/MgO (M = Ni, Co, Fe) 及び M/MgO (M = Ni, Co, Fe) 触媒を用いた CNTs 合成を行い, 種々の分析から触媒機能およびメカニズムについて検討した。その結果, 以下の結論を得た。

- ・ Mo/M/MgO 触媒を用いると薄層 CNTs (直径 4-13nm) が選択的に生成し, その直径が Mo 添加量によって制御できる。
- ・ 金属カーバイドの分解過程が CNTs 合成の鍵になるステップである。金属カーバイド分解温度と炭素源の解離速度が CNTs 合成の活性温度領域を決定する。
- ・ 3 種類の成分がそれぞれの機能を持つ。Ni, Co, Fe などは  $\text{CH}_4$  の解離, Mo は炭素の貯蔵, MgO は金属微粒子を保持する担体として働くと考えている。
- ・ CNTs 合成のメカニズムとして 5 つの過程 ( i. 触媒表面でメタン解離, ii. バルク内に炭素拡散, iii. 表面への炭素析出, iv. グラフェンシート形成, v. CNTs 形成) がある。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

カーボンナノチューブ (以下, CNTs) は, 機械的特性および電気的特性などユニークな物性を有しており, 新しい機能材料として期待されている。それらの特性はチューブの径や炭素の構造によって著しく変化する。そのため, 所望の構造の CNTs を合成する技術が求められている。そのような, 良く制御された CNTs の合成のためには, Fe, Co, Ni, Mo などの触媒機能を明らかにする必要がある。現在, そのような機能に関する研究はなされているが, 明確な結論は得られていない。

倪磊氏の博士論文では、CNTs 合成における触媒機能を速度論的な観点から明らかにした点において意義がある。一般に、触媒分解法がCNTs の大量合成法として期待されている。そこでは、Fe, Co, Niなどを触媒として、メタンやアセチレンなどを炭素源として、CNTs が合成される。また、それらの触媒にMoを添加すると、より結晶性の高いCNTs が得られることが知られている。しかし、Moの触媒機能は不明であった。倪磊氏は、CNTs 生成前駆体としてのグラフェン形成においてカーバイドの分解過程に着目したところ、CNTs 生成開始温度とカーバイド分解開始温度が一致することを見出した。Moカーバイドの場合は、MoCが $\text{Mo}_2\text{C}$ へ分解する過程によりグラフェンが形成することを明らかにした。Moを含まないFe, Co, Niなどの触媒でも、同様にカーバイドの分解でグラフェンが形成するが、その分解温度はMoCの分解温度よりもずっと低温である。すなわち、CNTs の形成時の温度が異なる。これが含Mo触媒でCNTs 結晶性が高い理由であることを明らかにした。また、メタンとアセチレンの解離による表面炭素生成が律速過程であり、主にFe, Co, Niが解離させる機能を有する。Moを添加したFe, Co, Niなどの触媒では、触媒微粒子内に解離機能とカーバイド分解機能を有する触媒成分が存在し二元機能を有することになる。このような触媒微粒子の機能を解明したところに倪磊氏の研究は高く評価される。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。