

層状複水酸化物を触媒として用いたカーボンナノチューブの合成

○千田 知香¹, 會澤 純雄¹, 桑 静¹, 平原 英俊¹, 熊谷 陸駆², 木村 寛恵²
 (¹岩手大学大学院 総合科学研究科, ²一関工業高等専門学校 未来創造工学科)

[緒言]

層状複水酸化物 (LDH) は、一般式 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]$ で表される2価-3価の金属イオンの組み合わせが多様な粘土鉱物の一種である。近年LDHの論文は増加しており、とくに電子、磁性、発光など機能性材料への応用や固体塩基触媒への利用に関する研究が報告されている。一方、カーボンナノチューブ (CNT) は電気伝導性や熱伝導性など、その物理化学的特性から各種材料分野への応用が期待されている。一般的なCNTの合成法の一つである化学気相成長法 (CVD法) は、金属触媒をシリコンウェハー (Si基板) 上にスパッタリングまたはガスに添加し供給する方法が検討されている。中でも、高品質なCNTを量産可能な合成法として、Water assisted CVD法¹⁾ が注目されている。Water assisted CVD法は、通常のCVD法での合成過程において極微量に添加した水が、触媒を活性化・長寿命化することにより、CNTの高効率合成が可能である。また、近年、CNTを合成する触媒としてLDHが注目され、効率的にCNTを合成できることが報告されている²⁾。本研究では、水酸化物基本層に金属イオンが均一に固溶しているLDHを、水熱 (HT) 法または尿素を用いた均一沈殿 (UR) 法により各種金属イオンを組み合わせたM²⁺-M³⁺ LDHを合成し、得られたLDHを触媒として用い、Water assisted CVD法によりCNTの高効率合成を検討した。

[実験方法]

M²⁺-M³⁺ (Ni-Al, Mg-Al, Mg-Fe, Co-Al, Ni-Fe, Co-Fe) LDH-HTは、M²⁺-M³⁺ LDHを共沈法により作製し、その後スラリーをテフロン内筒型オートクレーブに入れ、150°C、48 hで水熱処理することで合成した。M²⁺-M³⁺ (M²⁺/M³⁺モル比=2または3) LDH-URは、M²⁺-M³⁺混合水溶液と尿素をテフロン内筒型オートクレーブに入れ、100°C、24 hで水熱処理することによって合成した。CNTは、M²⁺-M³⁺ LDH粉末を石英ボートに乗せたもの、またはM²⁺-M³⁺ LDH 10 mgを純水1.0 mLに加えたLDH分散液をSi基板上に滴下し乾燥させたもの (LDH-Si基板) をCNT合成炉に入れ、H₂雰囲気下、750°Cで還元後、炭素源としてC₂H₄を供給し、Water assisted CVD法にて合成した。LDHおよびCNTは、XRD, FT-IR, SEM, TEM, Ramanなどを用いて評価した。

[結果と考察]

M²⁺-M³⁺ LDH-HTおよびCo(OH)₂(II)-HTのXRD図をFig. 1に示す。Mg-Al, Mg-Fe, Co-Al, Ni-Fe LDH-HTでは、LDH構造を示す(003) (006) (009) (110) の回折ピークが見られ、面間隔値d₀₀₃=0.78 nmであった。また、Co-Fe LDH-HTはLDH構造を示さなかった。

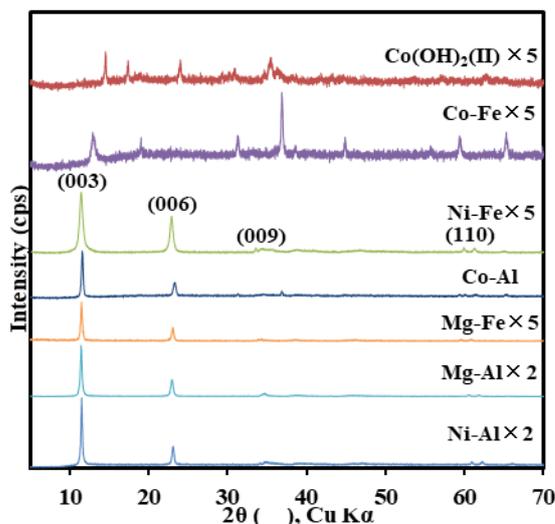


Fig. 1 M²⁺-M³⁺ LDH-HT および Co(OH)₂(II)-HT の XRD 図

○ちだ ちか, あいさわ すみお, さん じん, ひらはら ひでとし, くまがい りく, きむら ひろえ

FT-IRの結果から、LDH基本層と層間水由来のO-H伸縮振動 ($3200\sim 3650\text{ cm}^{-1}$)、炭酸イオン由来のC-O伸縮振動(1360 cm^{-1})の吸収ピークが観察された。これらの結果からLDHの層間に炭酸イオンが取り込まれており、炭酸型Ni-Al, Mg-Al, Mg-Fe, Co-Al LDH-HTを合成することができた。SEM画像から、Mg-Al, Mg-Fe, Co-Al, Ni-Al LDH-HTは板状結晶、Co-Fe LDH-HTは粒状の結晶が見られた。この粒状結晶は、Co-Al LDH-HTおよび $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{II})$ -HTに観察されたため、Co-Fe LDH-HTおよびCo-Al LDH-HTにおいて $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{II})$ が生成したと考えられた。

$\text{M}^{2+}\text{-M}^{3+}$ LDH-URおよび $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{II})$ -URのXRD図をFig. 2に示す。Co-Al (3), Co-Al (2), Mg-Al, Ni-Al (3), Ni-Al (2), Ni-Fe (3) LDH-URはLDH構造を示す(003) (006) (009) (110) の回折ピークが見られ、面間隔値 $d_{003}=0.78\text{ nm}$ であった。Co-Fe (3) LDH-URでは、Co-Fe LDH-HT 同様に $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{II})$ の生成が示された。また、Co-Al, Ni-Al LDH-URでは、Co/Al, Ni/Alモル比(2および3)は結晶性に影響しないことがわかった。FT-IRの結果から、LDH基本層と層間水由来のO-H伸縮振動($3200\sim 3650\text{ cm}^{-1}$)、炭酸イオン由来のC-O伸縮振動(1650 ならびに 1360 cm^{-1})がみられたため、層間に炭酸イオンが取り込まれていることが示された。Co-Fe (3) LDH-URの 1540 cm^{-1} の吸収ピークは、URの加水分解反応から生成する OCN^- またはアミンが残っていたと考えられた。SEM画像から、LDH-URの粒子サイズは約 $5.0\sim 16\text{ }\mu\text{m}$ であり、とくにCo-Al (3), Co-Al (2) LDH-URでは粒子サイズが大きい六角板状結晶が観察された。Ni-Al LDH-URは花弁状結晶であり、 $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{II})$ -URは棒状結晶であった。

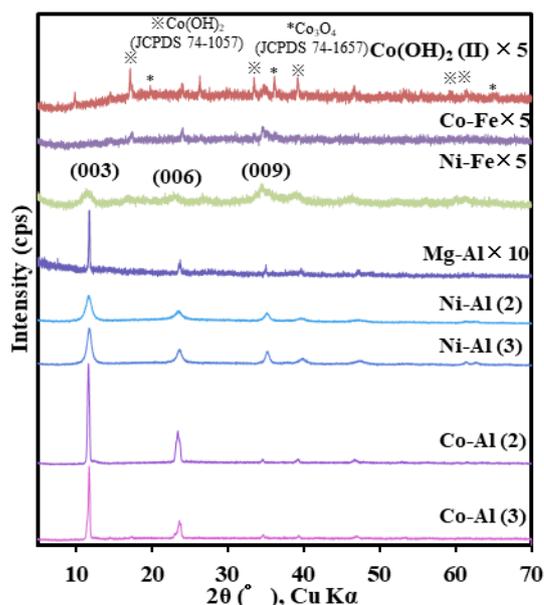


Fig. 2 $\text{M}^{2+}\text{-M}^{3+}$ LDH-UR および $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{II})$ -UR の XRD 図

つぎに、 $\text{M}^{2+}\text{-M}^{3+}$ LDH-HT および-UR を触媒として用い、Water assisted CVD 法にてCNTの合成を検討した。LDH粉末を石英ボートに乗せた場合、Mg-Fe, Co-Al LDH-HT, Co-Al LDH-URにおいてCNTが高効率で成長した。Mg-Al LDH-HTでは、CNTの生成が観察されなかったためCNT合成の触媒として適していないことが明らかとなった。LDH-Si基板を用いて合成したCNTは、SEM画像から一つのLDH結晶から多くのCNTが繊維状に生成している様子が観察され、TEM画像から多層CNTであることが示された。Ramanの結果から、生成したCNTは、G/D比が $0.08\sim 1.03$ と小さく、結晶性の低いアモルファスカーボンを多く含んでいると考えられた。

[結言]

HT法およびUR法により合成した $\text{M}^{2+}\text{-M}^{3+}$ LDHは、CNT合成の触媒として利用でき、とくにCo-Al LDH-URなどの結晶性の高いLDHはCNT合成の触媒として応用できる可能性が示された。

[参考文献]

- 1) K. Hata *et al.*, *Science*, **306** (2004) 1362, H. Kimura *et al.*, *Scientific Reports*, **3** (2013) 3334.
- 2) Zhao *et al.*, *ACS Nano*, **6** (2012) 10759, Xiang *et al.*, *Applied Clay Science*, **42** (2009) 405.