

ハイエントロピー合金の化学 7



丸山隆浩 Takahiro MARUYAMA

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の電子物性は, その構造 (直径・キラリティ) により決定されるため, 近年, 均一な構造を もつ SWCNT の合成用触媒として合金ナノ粒子が注目されている。本稿では, ハイエントロピー合金ナノ粒子を触媒に用いた SWCNT の構造制御の可能性について解説する。

はじめに

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube; CNT) は, 炭素原子の六角網面 (グラフェンシート) が同心円状 に巻かれた円筒状の構造をしており, 直径がわずか 数~数十 nm 程度の微細な物質である¹⁾。グラフェン シートの層数が 1 層の場合は単層カーボンナノチュー ブ (Single-walled CNT; SWCNT) と呼ばれ (図 1), そ の電子構造はグラフェンシートの巻き方(キラリティ) により決定され, 金属にも半導体にも成り得る点が大 きな特徴である²⁾。特に半導体型 SWCNT の場合, Si を 上回る高い電子移動度を有し,次世代トランジスタの 材料として期待されている。

現在,SWCNT 合成には,ナノサイズの金属触媒粒 子を高温で原料ガスと反応させる化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition; CVD)法が広く用いられて いる³⁾。しかし,高効率で半導体型 SWCNT のみを合 成する手法はいまだ確立されておらず,エレクトロニ クス分野への応用は進んでいない。CVD 法では, SWCNT 生成中の触媒粒子の状態(粒径・結晶構造) が SWCNT の構造(キラリティ・直径)を決定すると 考えられており,触媒には鉄族元素のナノ粒子(もし

まるやま・たかひろ 名城大学理工学部 教授 〔経歴〕1993 年京都大学大学院理工学研究科博士 後期課程修了,博士(理学)。筑波大学物質工学系 講師など経て,2002 年名城大学理工学部講師,05 年同准教授,10 年より現職。〔専門〕ナノマテリ アル,放射光を用いた材料分析。〔趣味〕ソフト ボール,阪神の応援。 E-mail: takamaru@meijo-u.ac.jp







くはこれに高融点金属を助触媒として加えたもの)が よく用いられる。通常,SWCNTの合成温度(700~ 1000℃)は触媒金属の融点よりも低いが,オストワル ド熟成(Ostwald ripening)により合成過程で触媒粒子 のサイズや形状が変化し,均一な構造をもつSWCNT を得ることが困難であった(図2)。その結果,CVD 合成により得られたSWCNTには様々なキラリティの ものが含まれ,半導体型SWCNTのみを得ることが難 しかった。

近年,高温で安定な単相固溶体の合金ナノ粒子を触 媒に用いてキラリティのそろった SWCNT を合成しよ うとする試みがなされている^{4,5)}。本稿では,ハイエン トロピー合金 (High Entropy Alloy; HEA)ナノ粒子を触 媒に用いた SWCNT の構造制御の可能性について概説 する。

SWCNT 合成用触媒としてのハイエントロピー合金

HEA の特徴の1つに高い構造安定性がある。高いエ ントロピーをもつため、高温になるほどギブズエネル ギーの表式 *G*=*H*-*TS*(*H*:エンタルピー,*T*:熱力学 温度,*S*:エントロピー)の*TS*項の寄与が大きくなり、 高温でも結晶構造や組成が変化しにくいとされる。そ のため、SWCNT の合成温度でも組成・構造や形状が 変化しにくいことが期待できる。

また,近年,HEAのナノ粒子が様々な反応において 高い触媒活性を示すことが報告されている^{6,7)}。これ は,HEAナノ粒子が5元素以上の金属元素によって構 成され,多様な表面サイトや特異な電子状態をもつた めとされている。すなわち,どのような反応において も表面サイトのうちのどれかが有効な触媒作用を示す ためだと考えられている。SWCNT 合成においても HEA ナノ粒子が高い触媒活性を示す可能性がある。

ハイエントロピー合金を触媒に用いた SWCNT 合成

実際にHEAナノ粒子を触媒に用いてSWCNT合成 を行い,触媒としての安定性と活性について調べた結 果を紹介する⁸⁾。前述のようにSWCNT合成には鉄族 元素を触媒に用いることが多いが,白金族元素の多く もSWCNT合成用触媒として働くことが知られてい る^{9,10)}。また,鉄族元素に比べて白金族元素は酸化しに くく,融点が高いのでSWCNTの合成温度でも組成や 構造が変化しにくいと考えられる。そこで,Ru,Rh, Pd, Ir および Pt の白金族の5元素から成る HEA (5 platinum-group metals (5PGM) HEA)ナノ粒子を触媒に 用いて実験を行った。なお,合成に用いた5PGM HEA ナノ粒子は,京都大学の北川宏教授と草田康平特定准 教授(現九州大学准教授)のグループに提供いただい た¹¹⁾。

SWCNT は,通常,1~3 nm 程度の粒径の金属触媒 粒子から生成する。そのため、本研究ではなるべく粒 径の小さい HEA ナノ粒子を用いることとし、平均粒 径 3.1 nm の 5PGM HEA ナノ粒子を触媒に用いた。X線 回折 (XRD)から fcc (面心立方格子)の構造をもつこ と、また、走査透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型蛍 光 X 線分光 (STEM-EDS) と X 線光電子分光 (XPS) 測 定から,5元素がほぼ均等の割合で均質に混合した単 相固溶体となっていることを確認したのち,5PGM HEA ナノ粒子を SiO₂/Si 基板上にスピンコート塗布し, SWCNT 合成を行った。

SWCNT 合成は、原料ガスにアセチレンを用いて ホットウォール CVD 法により行った。図3に SWCNT の生成量が最大となった 750 ℃で合成を行った試料の 走査電子顕微鏡(SEM)像と透過電子顕微鏡(TEM) 像を示す。SEM 像から繊維状の物質が基板全面に成長 しており、また、TEM 観察からは、この繊維状の物質 はバンドル(東)状の SWCNT であることがわかった。

この試料に対して行ったラマン分光測定の結果を図 4に示す。SWCNTのラマンスペクトルは励起エネル ギー依存性を示すため、4種類の波長のレーザを用い て測定を行ったが、いずれのスペクトルにおいても 100~350 cm⁻¹の間の波数領域に SWCNT の動径方向 の振動に由来する Radial Breathing Mode (RBM) ピーク が、1600 cm⁻¹付近にグラフェンシートの炭素原子の







図4(HEA 触媒粒子から成長した SWCNT のフマンスへ クトル



面内伸縮振動に由来するGバンドが観測され,5PGM HEA ナノ粒子から SWCNT が生成していることが確 認できた。また,SWCNT の直径は主に0.83 nm から 1.1 nm に分布し,細径のSWCNT が生成していること がわかった。

5PGM HEA ナノ粒子の触媒活性を評価するため、ほ ぼ同じ粒径・密度の単体金属 (Fe. Co. Ir. Pt. Ru)の 触媒粒子を用いて SWCNT 合成を行った。図5の縦軸 は、各触媒に対して最適条件で合成した試料のラマン スペクトルのGバンドと基板のSiのフォノンピークの 強度比(I_G/Is_i比)を表し,SWCNT 生成量の指標とな る。図から 5PGM HEA ナノ粒子を触媒に用いた場合, 単体の白金族元素よりも大幅に SWCNT の生成量が増 加し、FeやCoと同程度の高い触媒活性を示すことが わかる。また、図の横軸には XPS 測定から求めた 5PGM HEA と各金属触媒粒子の価電子帯中の d-バン ドセンターの値(フェルミ準位とdバンドの重心のエ ネルギーの差)を示す。一般に d-バンドセンターの位 置は分子の吸着エネルギーや分解反応に関係するとさ れ¹²⁾,鉄族元素の高い触媒活性は,d-バンドセンター の値が小さいことが関係している。これに対し, 5PGM HEAナノ粒子のd-バンドセンターは、単体の白 金族元素とほぼ同じエネルギー値をとるにも関わらず 鉄族元素と同程度の高い触媒活性を示した。この理由

として,他の反応と同様,HEAの多様な表面サイトが 関係していることが考えられる。

さらに,SWCNT 合成後,5PGM HEA ナノ粒子の組 成や結晶状態の変化を調べるため,TEM,XRD, STEM-EDS による分析を行ったが,結晶構造は維持さ れ,組成比や組成分布に変化はみられなかった。すな わち,5PGM HEA ナノ粒子はSWCNT 合成条件下にお いても高い構造安定性を示すことが明らかとなった。

本研究の結果, HEAナノ粒子の構造安定性と高い触 媒活性が示された。今後, 粒径を均一化した HEA ナノ 粒子を触媒に用いることで, SWCNT のキラリティの 均一化と生成効率の向上の両方が同時に実現されるこ とが期待できる。

[謝辞]本研究の多くの部分は、本研究室卒業生の松岡 就氏が行った。本研究の一部は文部科学省「マテリア ル先端リサーチインフラ」事業の支援を受け、名古屋 工業大学と分子科学研究所で実施した。TEM 観察に ご協力いただいた浅香透准教授(名古屋工業大学)に 感謝します。

- 1) S. lijima, Nature 1991, 354, 56
- 2) 齋藤理一郎, フラーレン・ナノチューブ・グラフェンの科学, 共立出版, 2015.
- 3) M. Kumar, Y. Ando, Nanosci. Nanotechnol. 2010, 10, 3739.
- 4) F. Yang, X. Wang, D. Zhang, J. Yang, D. Luo, Z. Xu, J. Wei, J. Q. Wang, Z. Xu, F. Peng, X. Li, R. Li, Y. Li, M. Li, X. Bai, F. Ding, Y. Li, *Nature* **2014**, *510*, 522.
- S. Shiina, T. Murohashi, K. Ishibashi, X. He, T. Koretsune, Z. Liu, W. Terashima, Y. K. Kato, K. Inoue, M. Saito, Y. Ikuhara, T. Kato, ACS Nano 2024, 18, 23979.
- 6) Y. Wang, Y. Wang, Nano Energy 2022, 104, 107958.
- K. Kusada, M. Mukoyoshi, D. Wu, H. Kitagawa, Angew. Chem., Int. Ed. 2022, 61, e202209616.
- S. Matsuoka, K. P. Sharma, T. Saida, K. Kusada, H. Kitagawa, T. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* 2024, 841, 141178.
- T. Maruyama, T. Okada, K. P. Sharma, T. Suzuki, T. Saida, S. Naritsuka, Y. Iizumi, T. Okazaki, S. Iijima, *Appl. Surf. Sci.* 2020, 509, 145340.
- T. Maruyama, H. Kondo, R. Ghosh, A. Kozawa, S. Naritsuka, Y. Iizumi, T. Okada, S. Iijima, *Carbon* **2016**, *96*, 6.
- K. Kusasa, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, K. Sato, K. Nagaoka, K. Terada, Y. Keda, Y. Hirai, H. Kitagawa, *J. Phys. Chem.* C 2021, 125, 458.
- 12) J. K. Nørskov, F. Abid-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, PNAS 2011, 108, 937.

 \odot 2025 The Chemical Society of Japan