

審査の結果の要旨

氏名 筧 和憲

「スパッタ担持金属ナノ粒子触媒による単層・多層カーボンナノチューブの成長」と題した本論文は、スパッタ法で担持した触媒を用いたカーボンナノチューブ(CNT)合成プロセスに対し、 SiO_2 表面に担持した金属層から触媒平均膜厚に応じてナノ粒子が自発形成する過程と、その粒子が触媒となり触媒粒子構造に応じて CNT が成長する過程を明らかにすることを目的とした研究であり、6章から構成されている。

第1章は序論であり、研究背景および研究目的を述べている。冒頭では、これまでに分かっている CNT の構造や合成法、評価法について述べている。CNT の実用化が進まない原因に、CNT の合成技術の多くが「セレンディピティー」からの延長である点を挙げ、広範囲の条件での系統的検討が重要性なことを述べている。そこで本研究では、コンビナトリアル手法を用いることで触媒の平均膜厚を広範囲で変え、触媒層からのナノ粒子形成とナノ粒子からの CNT 成長の現象・機構解明を目的としている。このとき、ナノ粒子の構造が明確になるように単元系の触媒を用い、CNT の代表的な触媒である Fe, Co, Ni について、CNT がよく成長する条件、即ち、触媒粒子の多くが活性を有す条件にて、上記の検討を行うこととしている。

第2章では、実験方法について述べている。まず、スパッタによる触媒担持について、コンビナトリアル手法による膜厚分布作製法、均一膜厚サンプル作製法、そして透過型電子顕微鏡(TEM)観察用メッシュ上への触媒担持法について述べている。次に、CNT の合成に用いたアルコール触媒化学気相堆積法(ACCVD)について述べ、さらに、共鳴ラマン分光法、走査電子顕微鏡(SEM)、および TEM を用いた CNT の評価法について述べている。

第3章では、Ni 粒子形成と CNT の触媒成長について述べている。777 °C における ACCVD では、平均膜厚 0.22 nm において 4-5 nm 程度のナノ粒子が 1×10^{16} 個/ m^2 の数密度で形成し、その数割から直径 2.2 nm 程度の単層 CNT(SWNT)が成長した。本研究以前は、基板担持の Ni 触媒からは SWNT がほとんど合成できておらず、平均膜厚をサブナノメートルにすることが鍵であることを示した。SWNT 生成活性の高い直径 4-5 nm の Ni ナノ粒子の融点降下を考慮した融点は 800 °C 程度と合成温度に近く、また高温ほど平均膜厚の厚い条件下で活性が向上することもあわせ、ナノ粒子融点とプロセス温度の対応が SWNT 成長活性に重要と指摘している。

第4章では、Co 粒子形成と CNT の触媒成長について述べている。700 °C における ACCVD では、平均膜厚 0.14, 1.5 nm において CNT の収量が多く、その間では CNT がほとんど成長しなかった。平均膜厚 0.14 nm においては直径 4 nm 程度のナノ粒子が 10^{16} 個/ m^2 の数密度で形成し、直径 2 nm 程度の SWNT が成長した。単原子層以下では、金属原子の表面拡散によりユニモーダルな分布を有す粒子が形成するためである。一方、平均膜

厚 1 nm 程度においては直径 4 nm 程度と十数 nm のナノ粒子がそれぞれ 10^{16} 個/m² と 10^{15} 個/m² の数密度で形成し、直径 2 nm 程度の SWNT と直径 10-15 nm 程度の多層 CNT(MWNT)が成長した。部分的な連続膜では、表面張力による塑性変形により直径十数 nm の粒子が、残りの金属原子の表面拡散により直径 4 nm 程度の粒子が形成し、それぞれの粒子から MWNT および SWNT が成長する描像を提示している。なお、中間の膜厚においては CNT 成長に不活性なサイズの粒子が形成したと推測している。さらに、CNT 成長の温度依存性は、Ni と同様になることを示している。

第 5 章では、第 3 章および第 4 章をまとめ、更に Fe 触媒の知見も加えて総合的な検討を行っている。SiO₂ 上の触媒での ACCVD について、その触媒能は $\text{Co} > \text{Ni} \gg \text{Fe} \sim 0$ であり、Co よりも Ni の方が炭化水素の分解能が高いとする既往の研究では説明できない。酸化熱は $\text{Ni} < \text{Co} \ll \text{Fe}$ であり、エタノールは酸素を含んでいるために、Ni より酸化熱の大きい Co が高活性と推測している。Fe は炭化水素に対しては良い触媒にも関わらず、エタノールではほとんど活性を示さなかった。Fe の酸化熱が大きく、エタノール中の酸素により酸化され失活した可能性が指摘されている。さらに酸化熱は、SiO₂ 担体との密着性にも寄与し、実際に Ni 粒子の密着性は Co より低い。一方で、他の元素全般にズームアウトして考えると、これら鉄族の 3 元素は物性値が近く、そのために単原子層相当の担持量にて 10^{16} 個/m² 程度の数密度で粒子が形成し、多くの粒子から SWNT が成長するという共通点を有している。

第 6 章は終章であり、本研究を通じて得られた成果をまとめ、今後の課題と展望について述べている。

以上、要するに本論文は材料プロセス工学の考えに基づき、単原子層前後での金属層からのナノ粒子形成過程と、金属ナノ粒子の構造に応じた SWNT/MWNT の触媒成長過程を明らかにしたものである。ナノ粒子の形成とナノチューブの成長というナノスケールの現象を対象に、原子レベルからバルク物性までマルチスケールの知識を動員しメカニズムに迫る点で、化学システム工学への貢献が大きい。また、実用への課題となっている CNT 合成技術の確立に対し、レシピではなく理論的な下支えをする点で工学への貢献も大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。