

審査の結果の要旨

氏名 長谷川 馨

「基板上での単層カーボンナノチューブのミリメータースケール成長」と題した本論文は、化学気相成長(CVD)法による基板上での単層カーボンナノチューブ(SWCNT)のミリメータースケール成長を対象とし、6章から構成される。SWCNTのミリメータースケール成長の触媒・CVD条件を明らかにし、CVDの最中に起こる触媒およびSWCNTの構造変化と成長停止を解析するとともに、シンプルな合成条件を開発することでミリメータースケール成長の機構解明と簡易な合成技術を確立した研究である。

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、SWCNTの発見と研究開発の歴史、SWCNTの構造や物性の特徴、SWCNTの各種合成法、および本研究で主に用いた評価法について述べている。続いて、SWCNTの本格的な実用化には合成技術の確立が重要であることを述べた上で、本論文ではSWCNTのミリメータースケール成長の必要条件を明らかにし機構を理解することで、目的に応じた合成の制御を可能にすることを目指すとしている。

第2章では、SWCNTミリメータースケール成長の条件について述べている。SWCNTの成長には、触媒条件とCVD条件が複雑に関係するため、一枚の基板上で触媒条件を系統的に変えるコンビナトリアル法を用い、多様なCVD条件を検討している。SWCNT高速成長の報告のある鉄/酸化アルミニウム触媒によるエチレンCVDを検討し、全圧: 大気圧, 反応温度: 820 °C, ガス滞留時間: 数 s, 気相組成: エチレン 8.0 kPa; 水素 27 kPa; 水蒸気 5-10 Pa; アルゴンバランスの条件下で合成すると、鉄触媒平均膜厚が 0.5-1.0 nm の範囲でSWCNTが再現性良くミリメータースケール成長することを報告している。触媒担体として酸化アルミニウムが必要であり、また水素もSWCNT成長の前駆体となるアセチレンのエチレンからの生成を制御するのに重要と報告している。

第3章では、SWCNT成長の急停止と直径変化について述べている。CVD中のサンプルをリアルタイム観察し、SWCNTは成長速度がわずかに減少しながらもほぼ一定速度で成長したのち、急激に成長が停止することを報告している。また、成長後のサンプルを表面からの深さごとにラマン散乱分光法、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡で詳細に解析し、成長初期にあたる垂直配向膜先端では直径 1.5-2 nm 程度のSWCNTのバンドルであり、表面から遠ざかるにつれ直径 2-3 nm 程度の孤立SWCNT、直径 3-4 nm の曲がった孤立SWCNTへと、大きく変化したと報告している。成長中にSWCNTが単層構造を保ったまま直径増大することは新たな発見であり、同時に集合体構造も上部のネットワーク状から垂直配向、そして成長停止直前の急激な配向の乱れへと変化することを報告している。SWCNTの成長停止と構造変化の原因は、CVD中の触媒粒子の粗大化にあると考察したが、更なる検討が必要としている。

第4章では、シンプルな原料ガス組成での SWCNT ミリメータースケール成長について述べている。気相反応や微量の添加物の影響を排除すべく、アルゴンで希釈したアセチレンのみでの SWCNT 合成を試みた結果、800 °C、アセチレン 300 Pa の条件下、13 min で最大 1.4 mm の SWCNT 成長を確認した。アセチレン分圧及び水蒸気添加の有無の依存性を検討し、アセチレン分圧を低く制御すると適切な触媒条件下では水蒸気を供給しなくても SWCNT のミリメータースケール成長が可能なことを報告している。また、水蒸気は原料を過剰に供給した時に触媒が失活するのを防ぐ一方、小さい触媒からの SWCNT 成長を阻害し SWCNT の欠陥も増やすと報告している。シンプルな原料を用いた本合成法は、SWCNT 成長機構の解明に加え、SWCNT 合成の大規模化等にも有効としている。

第5章では、SWCNT ミリメータースケール成長とその停止機構について述べている。アセチレン/水蒸気/アルゴン原料を用いた CVD において温度とアセチレン分圧を広範囲に検討し、低温ほどアセチレン分圧の最適値が低下し SWCNT がゆっくりと長く成長し、700 °C、アセチレン分圧 50 Pa では 270 min で高さ 4.0 mm まで SWCNT が成長したと報告している。SWCNT の高さは初期成長速度と成長持続時間で決まり、初期成長速度はアセチレン分圧に正に依存し温度依存性は小さい一方、成長持続時間はアセチレン分圧と温度に複雑に依存することを報告している。成長持続時間には二つの機構が重要であり、過剰な炭素供給による触媒の炭化失活と、触媒粒子の構造変化を提唱している。CVD 前後の基板表面を原子間力顕微鏡で解析し、CVD 後に触媒の粒径分布が広がり小粒子と大粒子の割合がともに増加したことから、触媒粒子の構造変化がオストワルドライピングによることを明らかにしている。SWCNT のミリメータースケール成長のためには、上記二つの成長停止原因を考慮し、高速成長が持続する範囲内で合成する必要性を明らかにしている。

第6章は、結論であり、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、本論文は反応工学および物理化学を基盤に、CVD 法による基板上での SWCNT のミリメータースケール成長を対象に、広範な触媒・CVD 条件の探索によりミリメータースケール成長に必要な条件を明らかにし、CVD の最中に起こる触媒および SWCNT の構造変化と成長停止の現象を明らかにするとともに、シンプルな CVD 条件での SWCNT ミリメータースケール成長を実現したものであり、化学システム工学への貢献が大きいと考えられる。更に、手法開発から機構解明を経て合成技術をも開発しており、基礎から応用までの一貫した研究手法の実践は、工学への貢献も大きいと考えられる。

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。