

審査の結果の要旨

氏名 趙 沛

本論文は”Synthesis, Separation, and Chirality-Specific Spectroscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes (単層カーボンナノチューブの合成・分離・カイラリティー依存分光)”と題し、ナノテクノロジーの中心的素材として注目を集めている単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotubes, SWNTs) の工学応用に向けて、カイラリティー (グラフェンの巻き方によって決まる幾何学構造) ごとの分離およびカイラリティーに依存した吸収分光、ラマン分光や近赤外蛍光分光による分光評価を行ったものである。SWNT は、カイラリティーによって、金属であったり半導体であったりと電子構造が全く異なるという極めて得意な物性をもつ。このため、多くの工学的な応用上は金属と半導体の作り分けあるいは分離が必須となる。さらに、電子デバイスや光学デバイスとしての応用においては、一定のバンドギャップを持つカイラリティー一定の SWNT が必要となる。金属・半導体選択合成やカイラリティー制御合成が困難な現状では、これらの分離技術とこれを支える分光評価技術が極めて重要となっている。本論文は、2種類の界面活性剤分子を非平衡で用いる密度勾配超遠心分離(Density gradient ultra-centrifugation, DGU)法による分離技術の開発とそのメカニズムの解明に加えて個別のカイラリティーの SWNT の分光評価を行ったものであり、論文は全6章よりなっている。

第1章は、"Introduction(序論)"であり、カーボンナノチューブやグラフェンなどの炭素の同素体の幾何学構造、電子物性、吸収分光・近赤外蛍光分光・ラマン分光などの光学評価および最近の研究動向について議論し、論文全体の流れを述べている。

第2章は、"Selective enrichment of SWNTs using DGU method (密度勾配超遠心分離法による SWNT の構造選択的分離)"である。イオジキサノール(iodixanol)水溶液を超遠心分離することで密度勾配が誘起される。ここに、SWNT を界面活性剤で水に孤立分散させた状態で加えてみると、その浮遊密度(buoyant density)に応じて異なる密度層に分離する。この DGU 法によって、金属・半導体分離やカイラリティー分離が可能となってきている。本論文では、代表的に用いられる界面活性剤である SDS(sodium dodecyl sulfate, ドデシル硫酸ナトリウム)と DOC (Sodium Deoxycholate, デオキシコール酸ナトリウム)の2種類の界面活性剤を用い、様々な条件下での分離実験と分光評価を行い、SDS と SWNT との電気的な相互作用によって金属・半導体分離が実現していることを明らかとした。また、SDS と DOC を同時に使うことで(6,5)SWNT の高純度な分離とこれ以外の半導体 SWNTs の直径依存の分離が可能となることを明らかとした。さらに、これらの分離は、SWNT 表面との相互作用の強い

DOC分子が吸着した状態で余ったスペースをSDS分子が埋めて吸着するというモデルを提案した。

第3章は、"Tunable separation of SWNTs using dual-surfactant DGU method (2種類の界面活性剤を用いたDGU法によるSWNT分離の連続的調整)"である。第2章の結果を発展させて、SDSとDOCの2種類の界面活性剤を用いたDGUにおいて、SWNT分散から遠心分離の中間段階でSDSを一定量追加することで分離効率の高いSWNT直径範囲が変化することを明らかにした。この変化は、中間段階でのSDSの追加量によって連続的であり、目的のSWNT直径に応じたDGU条件の設定が可能となる。さらに、この現象は、SWNTに吸着した界面活性剤と溶媒である水中の界面活性剤分子との交換が起こることに起因することを明らかとした。

第4章は、"Isotope-based investigation of SWNT-surfactant micelles (同位体を用いたSWNT界面活性剤ミセルの解明)"である。第2章、第3章において、SWNTの界面活性剤ミセル構造のモデルを提案している。このモデルを裏付けるために、界面活性剤ミセル構造の等価サイズを直接的に測定する手法として、 ^{13}C 同位体SWNTのDGUを行った。アルコールCVD法で ^{13}C 同位体SWNTと通常のSWNTを合成して、これらの質量差と測定される浮遊密度(buoyant density)差からミセル構造の大きさを明らかとした。さらに、高純度で分離した ^{13}C 同位体(6,5)SWNTの近赤外蛍光分光の発光側に見られるフォノンサイドバンドの起源について明らかとした。

第5章は、"Isotope-induced scattering of optical phonon in individual SWNTs (孤立SWNTにおける光学フォノンの同位体散乱)"であり、シリコンのトレンチの間に孤立のSWNTを架橋合成することで、孤立SWNTのラマン分光を行った。とくに、 ^{13}C 同位体の割合を様々に変化させたSWNTのラマンGバンドの線幅の変化から、光学フォノンの同位体による散乱過程を明らかとしている。

第6章は、"Conclusions (結論)"であり、上記の研究結果をまとめたものである。

以上を要するに、本論文では、SWNTの密度勾配超遠心分離によるカイラリティごとの分離技術の開発とそのメカニズムの解明を実現し、カイラリティに依存した吸収分光・ラマン分光・近赤外蛍光分光による分光評価を行い、さらに、 ^{13}C 同位体を用いた孤立SWNT合成とラマン分光による光学フォノン散乱の物理機構を提案したものである。本論文はSWNTの分離と分光に関する新たな知見を与えており、分子熱工学の発展に寄与するものであると考えられる。

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。