

# Chirality selective growth of single-walled carbon nanotubes using W-Co alloy catalyst

その他のタイトル	W-Co合金触媒を用いたカイラリティ制御単層カーボンナノチューブ合成
学位授与年月日	2017-03-23
URL	<a href="http://doi.org/10.15083/00075686">http://doi.org/10.15083/00075686</a>

## 審査の結果の要旨

氏名 安華

本論文は「Chirality selective growth of single-walled carbon nanotubes using W-Co alloy catalyst (W-Co 合金触媒を用いたカイラリティ制御単層カーボンナノチューブ合成)」と題し、ナノテクノロジーを代表する素材である単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotube, SWNT) のデバイス応用に向けて、W-Co 合金触媒を用いたカイラリティ (幾何構造) 制御 CVD 合成の実現とそのメカニズムの解明を目指したものである。SWNT はカイラリティにより金属の場合と半導体の場合があるとともに半導体 SWNT の電子構造はカイラリティに依存して様々に変化する。これが SWNT の魅力であるとともに、高性能な電子デバイスや光学デバイスへの応用に向けては、カイラリティの制御合成あるいはカイラリティごとの分離が避けられない課題となる。カイラリティごとの分離の研究が進んではいるものの CVD 合成の段階でのカイラリティ制御が理想である。最近、分子クラスター由来の W-Co 合金( $\text{Co}_7\text{W}_6$ )を用いることでカイラリティ制御合成が可能なのが、2014 の Nature 誌に報告された。本論文は、この技術を発展させ、W-Co 触媒をスパッター法で作成してカイラリティ制御合成の量的な実現を目指すとともにカイラリティ制御のメカニズムの解明を目指すものであり、全 5 章から構成される。

第 1 章は”Background and introduction to single -walled carbon nanotubes”「序論：背景と SWNT の紹介」であり、研究背景及び研究目的を述べ、本研究が SWNT に関する科学と技術の分野において占める位置づけを明らかにしている。

第 2 章は、”Experimental methods”「実験方法」であり、デップコート法やスパッタリング法による触媒形成や CVD 法による SWNT 合成法とともに、ラマン分光、吸収分光、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、電子線回折、EDS マッピングによる SWNT と触媒金属の評価手法について述べている。とくに、 $\text{SiO}_2$  薄膜を TEM グリッドに用いることで、同一のグリッドの TEM 観察と STEM による EDS マッピングを CVD の前後に行うという新しい手法が紹介されており、例として高純度の小径 SWNT の合成が可能となる Cu-Co 触媒の解析の詳細が議論されている。大きめの Cu クラスターとエピタキシャル接続し

た小さな Co クラスタが小径 SWNT 合成の合成に寄与していることを明らかとしている。

第 3 章は, "Selective synthesis of (12,6) with sputtered W-Co" 「スパッター法で作成した W-Co 触媒による(12,6) SWNT の選択合成」である。シリコン基板上にスパッター法で W と Co を一定相当膜厚蒸着したものを触媒とし, 750 °Cあるいは 850 °Cでの還元を行い, 750 °Cでの CVD を行うことで, 50%以上の純度で(12,6) SWNT の選択合成が実現することを明らかとしている。SWNT の炭素源として低圧のエタノールを用いたアルコール CVD 法によって, 従来に比べて均一な量的合成が実現している。また, SiO<sub>2</sub> 薄膜を TEM グリッドとして, 同一のグリッドの TEM 観察と電子線回折の解析を CVD の前後に行うことによって, CVD 直前の触媒金属は W と Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C 合金カーバイドが主であることを明らかとしている。また, CVD 後には W や Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C 合金カーバイドは観察されず, Co が主となることを明らかとしている。

第 4 章は, "Structure evolution of W-Co catalyst and the possible mechanism" 「W-Co 触媒の構造変化と選択合成メカニズム」である。第 3 章における CVD 前後の合金触媒の構造変化過程について, CVD 時間を変えた合成実験と SiO<sub>2</sub> 薄膜を TEM グリッドとする手法を用いた TEM 観察と STEM による EDS マッピングによって詳細に検討している。W と Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C 合金カーバイドの金属微粒子から W が W 酸化物となり消失し, Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C 合金カーバイドのみとなり, さらに, W が減少すると合金カーバイドから Co 成分が析出し, これが SWNT 生成の核となるとの議論を行っている。

第 5 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。

以上要するに本論文は, アルコール CVD 法によってカイラリティ制御 SWNT 合成の可能性を示すとともに W-Co 触媒金属の構造変化を明らかとしてカイラリティ制御合成のメカニズムを議論している。本論文は SWNT の合成及び制御に関する新たな知見を与えており, ナノ材料工学及び分子熱工学の発展に寄与するものと考えられる。

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。