

審査の結果の要旨

氏名 侯 博

本論文は「CVD growth of super-small diameter single-walled carbon nanotubes (超小径単層カーボンナノチューブの CVD 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た合成制御を示したものである。半導体 SWNT のバンドギャップはおおよそ直径と反比例するために、電子デバイスや太陽電池などへの応用に向けては、直径 1 nm 以下でバンドギャップが 1 eV を超える小径 SWNT の高純度合成が求められている。従来の CVD 合成では、カイラリティ(6,5)が事実上の最小直径 SWNT であり、その直径は、0.75 nm 程度、光学バンドギャップは 1.2 eV 程度である。このため、(6,5)より小径の半導体 SWNT を量的に合成できれば、太陽電池などの応用において重要となる、1 eV から 1.5 eV の光学バンドギャップの SWNT を準備できる。本論文は、CVD の圧力範囲を 0.02 Pa~1.3 kPa の 5 桁にわたって変えることで、SWNT の低温合成に成功し、超小径 SWNT の量的合成を実現したものであり、全 5 章から構成される。

第 1 章は”Introduction”「序論」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、”Thermal decomposition of feedstock compounds (ethanol and dimethyl ether) for SWNTs”「SWNT 合成前駆体分子の気相解離反応、エタノールとジメチルエーテル」であり、前駆体ガス分子が触媒金属に到達する前の気相反応について、反応速度論に基づくシミュレーションと赤外分光によるガス分析実験を比較している。これによって、広範囲の温度と圧力における気相解離反応の予測を実現して、SWNT 合成への影響を検討している。

第 3 章は、”Expansion of CVD condition: growth of super-small diameter SWNTs”「CVD 条件の拡張と超小径 SWNT の合成」である。Fe と Co 触媒をゼオライトに担持して、アルコール CVD を行うことで、超小径 SWNT の合成を実現して

いる．具体的には，CVD の圧力範囲を 0.02 Pa～1.3 kPa の 5 桁にわたって変えることで，430 °Cにおける SWNT の低温合成に成功し，(6,4), (5,4), (8,0), (5,3)などの超小径 SWNT の量的合成を実現した．これらの超小径 SWNT のうち，(6,4)については，共鳴ラマン分光に加えて，近赤外フォトルミネッセンス分光，吸収分光で明らかなピークを確認している．また，触媒金属に対する炭素源の衝突レートが触媒金属上で炭素源から SWNT に変換される反応レートを超えると触媒金属のオーバーコートが起こると考え，CVD 圧力に応じた SWNT 合成の可能な最低温度を経験式で表現することに成功した．また，この経験式で用いられた SWNT 合成の活性化エネルギー2.3 eV は従来からの知見と矛盾しない．

第 4 章は，”Influence of feedstock compounds (DME and acetonitrile) and zeolite-supported catalysts (Cu-Co and W-Co) on the CVD synthesis of SWNTs” 「前駆体分子の影響(ジメチルエーテルとアセトニトリル)と触媒金属種(Cu-Co と W-Co)の影響」である．第 3 章における Fe-Co 触媒を Cu-Co 触媒や W-Co 触媒に変更することで，カイラリティ分布の狭い SWNT の合成を実現している．また，エタノールや DME に代えてアセトニトリルを用いることでもカイラリティ分布の狭い SWNT の合成を実現している．

第 5 章は”Summary and conclusion” 「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 法によって超小径の SWNT を合成する手法を提案するとともに，合成メカニズムに関する多くの知見を得ている．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．