

審査の結果の要旨

氏名 トウラキットセーリー ティーラポン

本論文は”CVD synthesis and characterization of nitrogen-doped SWNTs (窒素ドーブ単層 CNT の CVD 合成と評価)”と題し、ナノテクノロジーの中心的素材である単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotubes, SWNT) の工学応用に向けて、それぞれの SWNT の構造制御とこれらの配列制御を試みたものである。具体的には、エタノールにアセトニトリル(C_2H_3N)を加えた CVD 法によって、平均直径が 1 nm 以下の垂直配向 SWNT が合成できることを見だし、小直径かつ垂直配向 SWNT の生成メカニズムや特性について検討するとともに、平均直径 2 nm 程度の通常の垂直配向膜と平均直径 1 nm の垂直配向膜とが積層した膜を合成することに成功し、その界面で大きく直径が変化する SWNT が存在することを明らかにしている。また、SWNT 内部に 1 次元的に充満する窒素分子および SWNT 壁に含まれる窒素原子の存在を明らかとしている。さらに、アセトニトリル(C_2H_3N)に含まれる窒素原子が触媒金属表面に付着して炭素原子の表面拡散を妨げ SWNT 成長が異なるモードとなるメカニズムを議論している。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合成技術の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、" Nitrogen-doped SWNTs (窒素ドーブ単層カーボンナノチューブ) "である。SWNT の電子状態を制御するために窒素ドーブを試みる研究は以前から盛んに試みられている。窒素を SWNT 壁の様々なサイトにドーブした場合に予想される電子状態や窒素を含む炭素源を用いることで SWNT の直径が変化すると考察をしている。

第 3 章は、" Synthesis of small-diameter VA-SWNTs (直径の小さな垂直配向 SWNT の合成) "である。エタノールを炭素源とした CVD によって合成される垂直配向 SWNT の平均直径は 2 nm 程度であるが、炭素源であるエタノールに 5%程度のアセトニトリルを加えると SWNT の直径が減少し、カイラリティ(6,5)の SWNT を中心とした平均直径 1 nm 以下の直径分布となることを明らかにしている。また、アセトニトリルを加えた SWNT においては、ナノチューブ壁に 0.2%程度の窒素原子が含まれることを詳細な XPS 測定によって明らかにした。

第 4 章は、" One-dimensional nitrogen molecule (1次元の窒素分子) "である。第 3 章で合成した直径の小さな垂直配向 SWNT の内部には窒素分子が封入されていることを SPRING8

の放射光を用いた X 線吸収分光によって明らかにしている。これは、触媒金属上でアセトニトリルが分解してできる窒素原子が N_2 分子として脱離するプロセスが連続的に起こっており、その一部が SWNT 内部に捕捉されるとして理解できる。さらに、窒素同位体(^{15}N)置換アセトニトリルを用いた CVD 合成と X 線吸収分光によって、封入された窒素分子の起源はアセトニトリルの窒素原子であることを証明している。

第 5 章は、”Multi-layered growth and growth mechanism (多層積層膜の合成と合成メカニズム)”であり、エタノールのみを炭素源とした合成とアセトニトリルを加えた合成を交互に行うことで平均直径 2 nm 程度の垂直配向膜と平均直径 1 nm の垂直配向膜とが積層した膜を合成し、同一の触媒金属より直径が大幅に異なる SWNT の合成が可能であることを示している。また、透過型電子顕微鏡(TEM)観察によって、大直径から小直径に連続的に直径が変化する SWNT が存在することを明らかとしている。さらに、触媒金属に窒素原子が付着することによって、金属触媒の直径と同程度の直径の SWNT を成長させることができず、平均直径 1 nm 程度の SWNT が合成されたと考察している。

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、平均直径が 1 nm 以下の垂直配向 SWNT が合成できることを見だし、小直径かつ垂直配向 SWNT の生成メカニズムや特性について検討するとともに、平均直径 2 nm 程度の通常の垂直配向膜と平均直径 1 nm の垂直配向膜とが積層した膜を合成することに成功し、その界面で大きく直径が変化する SWNT が存在することを明らかにしている。本論文は SWNT の合成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。