

審査の結果の要旨

氏名 陳 忠 明

「Development of production methods of submillimeter-long carbon nanotubes (サブミリメートル長カーボンナノチューブの合成法の開発)」と題した本論文は、蓄電デバイスを含め多様な応用の期待される長尺なカーボンナノチューブ(CNT)の合成法開発に取り組んだ研究であり、全5章から構成されている。

第1章は序論であり、研究の背景および目的を述べている。冒頭でCNTの構造・種類と各種合成法を紹介し、CNT合成の現状と課題を明確にしている。続いて、CNTの触媒成長機構と各種分析法を説明し、基礎事項を説明している。更に、蓄電デバイスをCNTの重要な応用例として紹介し、化学気相成長(CVD)法で得られる長尺なCNTはその電極として優れているものの、実験室的手法で少量しか作れないことが実用上の重要課題と説明している。その上で、2次元基板上にてCNT長尺成長の機構を基礎的に調べた上で、同様の成長を流動層の3次元場で実現して実用的な合成法を開発することを、本論文の目的としている。

第2章では、メタンアシストCVD法による2次元基板上での単層CNTのミリメートルスケール成長を報告している。単層CNTの基板上成長では、CVDの800℃前後の高温場でFe等の触媒ナノ粒子が粗大化し、CNTの直径が増大し成長も停止することが、重要課題である。一方で、CVDでは広くH₂はキャリアガスに用いられており、低コストなH₂の利用は実用上重要である。そこで、ナフサ分解の副生物の4 vol% CH₄含有H₂を模擬し、実験用高純度H₂と比較、C₂H₂原料から単層CNTがより長時間、より長く成長するという思いがけない発見を報告している。CH₄含有条件で得られた単層CNTは、長尺な上、小直径で結晶性も高いことを各種分析により示している。基板上合成では、スパッタ法で形成したFe/AlO_x触媒層をH₂雰囲気中でアニール・還元し、数nmのFe粒子を1×10¹² cm⁻²前後の高密度で形成して触媒に用いているが、CH₄含有条件でアニールするとFe粒子が小さく高密度に形成することを示している。Fe/AlO_x触媒表面の元素分析によりFe上でCH₄が分解してCが少量堆積することを示し、CがFe粒子表面を安定化して粗大化の駆動力を下げ、Fe粒子を小粒径・高密度に保ったと考察している。更に、C₂H₄およびC₂H₂のアシスト効果も検討、これらの炭

素源は反応活性が高すぎ、アニール処理中に CNT の成長が始まり、CNT の直径減少・長尺化・結晶性向上といった効果は得られないことも示している。不活性な CH₄ では、Fe 粒子の不安定な表面と反応して表面を安定化した段階で C の堆積が止まることが、メタンアシスト効果に重要と考察している。CH₄ 混入 H₂ の利用は、CNT 合成の低コスト化と高品質化に有効と結論づけている。

第 3 章では、内部熱交換式流動層 CVD 法によるサブミリメートル長 CNT の合成を報告している。長尺 CNT は 2 次元基板上で合成されるが、基板 1 m² あたり数 10 g と収量が限られる。一方、粉末に担持した触媒を 3 次元に充填する流動層法は量産に適すものの、主に多層 CNT が粉末と凝集した状態で得られ、導電性が低い。学位申請者の所属グループでは、アルミナビーズを触媒支持体に、C₂H₂ を炭素原料に用い、流動層にてサブミリメートル長 CNT の半連続合成を実現した。ガスの滞留時間 0.3 s で炭素収率は 70%以上と高速・高収率だが、高速なガス供給による層内冷却と、分散板を通した触媒原料供給による分散板閉塞が課題であった。そこで二重円筒型の熱交換・予熱部付流動層装置を提案・開発している。原料の予熱により 3 倍の層断面積での均一加熱と CNT 収量の 0.25 g/cycle から 0.82 g/cycle への拡大を実現、また、触媒原料の層内への直接供給による分散板閉塞防止と連続操作を実現している。しかし、CNT 直径が平均 11 nm とやや大きく、純度も 97.2 wt%とやや低いことが課題としている。

第 4 章では、第 3 章の結果を受け、より細いサブミリメートル長 CNT の流動層連続合成を報告している。流動層内のアルミナビーズへの Fe(C₅H₅)₂ 蒸気供給量で Fe 平均膜厚を 1 nm 前後で細かく調整し、微小な Fe 粒子の担持条件を開発している。微小な Fe 粒子は C₂H₂ を 1.1 vol% で供給すると 10 min 程度で容易に失活するものの、0.73 vol% に低減すると 20 min 程度活性を維持することを見出し、平均直径 6.5 nm と細く 99.6 wt%以上と高純度な平均三層のサブミリメートル長 CNT の 42%と高炭素収率での半連続合成を実現した。より細くより長い CNT の合成には、触媒原料と炭素原料を供給し過ぎないことが重要としている。

第 5 章は終章であり、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、本論文は材料プロセス工学の考えに基づき、CNT 合成の鍵となる触媒ナノ粒子の形成と活性維持を 2 次元基板上で基礎的に調べてメタンアシスト CVD 法という低コスト化と高品質化を両立する方法を開発し、また実用的な合成法開発に向け内部熱交換式流動層を提案・開発して小直径で高純度な長尺 CNT の半連続合成を 3 次元反応場で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。更に、材料ナノテクノロジー分野でエネルギー技術に有望とされた新材料の実用的製造へと繋げる点で、工学への貢献も大きい。

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。