

氏名（本籍地）	木村 寛恵（宮城県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第6835号
学位授与年月日	平成26年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	スーパーグロース法による単層カーボンナノチューブ合成技術に関する研究

主査	筑波大学客員教授	畠 賢治	工学博士
副査	筑波大学教授	中村 潤児	理学博士
副査	筑波大学教授	木塚 徳志	工学博士
副査	筑波大学准教授	谷本 久典	工学博士

## 論文の要旨

本論文は、スーパーグロース法による様々な炭素源および成長エンハンサーを用いた SWCNTs の合成から、SWCNTs の成長機構および成長キネティクスを解明することを目的とし、更なる高品質・高効率な SWCNTs 合成技術の開発を目指した。

### 1) スーパーグロース法における原料ガスの一般化

本論文において、スーパーグロース法では、多種多様な原料（炭素源と成長エンハンサー）の組み合わせから、超高効率垂直配向単層カーボンナノチューブ構造体（SWCNT-forest）成長が可能なが明らかとなり、また、平均直径と forest 密度は主に触媒によって決定され、収量と結晶性は主に成長環境によって決定されることを明らかにした。これらの結果は、将来の工業的な量産技術開発の可能性および構造制御合成技術開発の可能性を大きく拡大した。これらの結果が、例外的な原料からの CNT-forest 成長を可能にし、より経済的な原料からの SWCNTs の大量生産を可能にすることから、この拡大がコミュニティにとって非常に重要であると考えられる。本研究により、基本的に①炭素源は酸素を含まない、②成長エンハンサーには酸素を含むという単純な規則に従うならば、原料ガス（炭素源と成長エンハンサー）の無限の組み合わせから、SWCNT-forest を成長できることを証明した。どんな組み合わせが最も効率的か、または、どんな組み合わせが最も高品質な SWCNTs を生じるかについて調査することは、今後の CNT 合成研究にとって非常に面白い課題である。

### 2) スーパーグロース法における単層カーボンナノチューブの構造制御

また、スーパーグロース法において、成長条件を最適化することにより、CNTs の収量（CNT-forest 高さ）と結晶性（ラマン-G/D 比）をそれぞれ、大幅に改善できることが明らかとなった。特に、結晶性に対して最適化した結果、これまでのスーパーグロース CNTs のラマン G/D 比  $\approx 5\sim 7$  を、70 まで、10 倍向上させることができ、結晶性の向上した SWCNTs の分散性や熱特性が大きく改善したことを確認した。また、収量に対して最適化した結果、スーパーグロース法において、従来の高反応性炭素源を低濃度で用いる代わ

りに、高安定性炭素源を高濃度で用いることにより、優勢な収率を生じることを示し、高効率 CNTs 合成における、新しい方向性を示した。特に、今回の実験範囲内において、ピークや飽和点がなく、炭素濃度に比例して CNTs 収量が増加するという点で、他の炭素源(例えば、アセチレン、エチレン)とは非常に異なる挙動を示す、飽和炭化水素(ブタン)を発見した。本論文で提案したメカニズムは、成長エンハンサーを用いるスーパーグロース法において、2 つの(高反応性/高安定性)炭素源の間には、異なる化学反応が起こっていることを示唆する。そして、それは、今後のシミュレーションまたはその場 TEM 観察の研究にとって、面白い主題になると予想する。これらの結果は、従来の方法を越える、高収率 CNTs 成長の新しい方向性を示した。この点は、今後の CNTs 量産技術開発にとって、非常に重要である。

### 3) 収量と結晶性の排他性

さらに、様々な炭素源および成長エンハンサーを用いて繰り返し行われた最適化結果から、収量と結晶性の互いに相容れない関係を明らかにした。両者の間に存在する基本的なメカニズムは、収量と結晶性に対して異なる最適条件を結論付けた。これらの結果が、特定の water-assisted CVD および、growth-enhancer assisted CVD テクニックである中、結晶性と収量を制限しているメカニズムが、全ての CNT 合成技術に一般的(すなわち、CNTs への炭素転換と、非常に欠陥の少ない格子への炭素組み込み)であることから、これらの結果が一般的であると考ええる。

本論文により得られた知見は、今後の CNTs 合成技術開発において、構造制御および高効率成長の可能性を大きく広げ、重要な役割を果たすと考える。

## 審 査 の 要 旨

### [批評]

主査、副査から数多くの質問がなされた。以下に概略を記載する。

著者の研究の特長、もっともおもしろい結果に関して、質問がなされ、全体の構成等についても議事応答がなされた。成長のメカニズムに関しては、数多くの質問がなされ、触媒の失活のメカニズム、触媒における原料ガスの化学反応の詳細、カーボンナノチューブの合成のメカニズムについて議論がなされた。特にキシレンの特異性に関して、また水分で触媒が賦活するにもかかわらず、最終的に成長が停止する理由について議論がなされた。原料ガスを変更しても同じサイズのカーボンナノチューブが合成されることに関する議論がされ、触媒のサイズと水分の関係について質疑がなされた。また結晶性を向上させたカーボンナノチューブに関して、電気特性が向上せず、熱特性が向上する、メカニズムに関しても議事応答がなされ、電気特性、熱特性の評価方法の違い、欠点、カーボンナノチューブのジャンクションが特性評価に与える影響について、議論がなされた。

### [最終試験結果]

平成26年2月13日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によつ

て、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。