

別紙 1-1

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

氏 名 孫 隕

論文題目 Diameter-Controlled Chemical Vapor Deposition  
Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes using the Mist Flow Method  
(直径のコントロール可能な単層カーボンナノチューブを合成する霧化  
流動化学気相成長法)

### 論文審査担当者

主 査 名古屋大学大学院理学研究科 教授 理学博士 篠原 久典  
委 員 名古屋大学大学院理学研究科 教授 博士(工学) 菱川 明栄  
委 員 名古屋大学物質科学国際研究センター 教授 理学博士  
阿波賀 邦夫

## 論文審査の結果の要旨

## 別紙 1 - 2

申請者は、有機溶媒の中に分散した金属超微粒子、フラーレンあるいは金属クラスターをミスト(直径 3  $\mu\text{m}$  程度)として高温 (700-1,000 $^{\circ}\text{C}$ ) の反応管に供給し、気相で目的物を合成する手法「ミストフロー化学気相成長(CVD)法」を独自に開発し、この方法を用いてカーボンナノチューブ合成への応用を検討した。本研究を通して得られた主要な成果は、次の2点にまとめることができる。

(1) ミストフローCVD 法によるカーボンナノチューブ合成の検証：

フェロセンのアルコール溶液を触媒および炭素源とし、種々の CVD の反応温度、供給速度、およびフェロセンの濃度などの各種パラメーターが、単層カーボンナノチューブ成長に及ぼす影響を調べた。その結果、反応温度が高い場合は、気相中での触媒粒子の凝集速度が速くなるため、成長するカーボンナノチューブの直径が大きくなることがわかった。また、ミストの供給速度もカーボンナノチューブの直径を決める重要なファクターであることが明らかとなった。これと同時に、ミストフローCVD 法では、気相中で成長する触媒粒子のサイズが、生成するカーボンナノチューブの直径と必ずしも一対一に対応しないことも明らかとなった。これは反応炉中で起こるフェロセンからの鉄超微粒子の生成が単一過程ではなく、ある直径分布をもつ微粒子生成に起因する。実験結果を詳細に検討したところ、速度論的な要因がカーボンナノチューブの直径に大きな影響を及ぼしていることがわかった。これらの知見に基づき、ミストフローCVD のパラメーターを最適化したところ、生成するカーボンナノチューブの平均直径を 0.9 から 1.5 nm までコントロールすることに成功した。

(2) 金属触媒を使用しないカーボンナノチューブ合成への展開：

通常の単層カーボンナノチューブの合成には金属触媒が必要であるため、ナノチューブの磁気物性の測定には困難が伴っていた。このため、金属触媒を使用しないナノチューブ合成法の開発が急務である。本研究ではミストフローCVD 法を用いて、カーボンナノチューブのメタルフリー成長を試みた。具体的には、 $\text{C}_{60}$  のコロイド溶液を出発物質として用い、 $\text{C}_{60}$  をシードとしてカーボンナノチューブを成長させた。これまでに  $\text{C}_{60}$  をシード (成長基点) とした CVD 法が数例報告されているが、本手法では  $\text{C}_{60}$  を含んだ溶液をミストとして反応管に供給することで、ワンステップで簡便に単層カーボンナノチューブのメタルフリー成長を行うことに成功した。合成条件を種々検討したところ、炭素源としてアセトニトリルを添加することで、効率良くメタルフリーのカーボンナノチューブ成長が実現できた。成長したカーボンナノチューブの平均直径は 1.28 nm であり、 $\text{C}_{60}$  分子の直径に近いことから  $\text{C}_{60}$  を成長基点として成長していることが強く示唆される。

以上述べたように、本研究ではミストフローCVD 法を世界に先駆けて新たに開発し、そのカーボンナノチューブ成長への有用性を実証した。本手法は、簡便かつ連続的にカーボンナノチューブを成長させることが可能であり、精密な制御と大量生産の両立が期待できる。本研究で明らかになった知見は、将来の構造が制御されたカーボンナノチューブのメタルフリー大量生産という究極の目標へ向けた重要な基礎を提出するものであり、博士(理学)の学位に値するものと認められる。