



Title	Investigation on high-temperature growth of single-walled carbon nanotubes from solid carbon nanoparticle seeds
Author(s)	王, 梦玥
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/91923
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (WANG MENGYUE)	
Title	Investigation on high-temperature growth of single-walled carbon nanotubes from solid carbon nanoparticle seeds (固体ナノ粒子核からの単層カーボンナノチューブ高温成長の研究)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>Carbon nanotubes (CNTs), a kind of one-dimensional carbon material benefiting from their extraordinary properties, have been applied in several areas. Recently, related to the application in the electronic industry, single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) with has attracted more attention for decades because of their excellent electrical transportation. The defects formed on SWCNTs extinguish the mechanical and electrical characteristics of SWCNTs. These years, high-temperature treatment has been proven to be one of the methods for defect healing and was applied to CNT growth process and post-treatment process. In the high-temperature SWCNTs growth process, compared with metal nanoparticles, nanodiamonds (NDs) have been used as one of the growth seed candidates due to the high thermal suitability with containing few metal impurities. However, the yield of SWCNTs produced at high temperatures is low and the amorphous carbon (a-C) formed at high temperatures needs to be removed. In the CNT post-treatment process, high-temperature annealing exhibited a limitation in the efficiency of defect healing if there is no participation of carbon-containing reactants, which indicates the defect-healing role of such reactants and requires further investigation.</p> <p>In this dissertation, under the NDs-based SWCNT growth system, I developed a two-step growth process at high temperatures based on cap formation engineering. Considering the change of the growth driving force during growth, the SWCNT growth process is divided into initial (cap) and secondary (tube) growth steps. By adjusting the growth condition in etch growth step, high crystallinity SWCNTs were obtained with a higher yield. Additionally, water vapor (H₂O) injected in this growth procedure was found to be very efficient to prevent a-C formation. Next, I systematically analyzed the effects of growth enhancers, H₂O and CO₂, in the catalyst-free growth seeds-based SWCNT growth system. By analyzing the growth results using different carbon sources, C₂H₂ and C₂H₄, we concluded the etching effect of H₂O. The combination effect between CO₂ and carbon source was also illustrated in the solid carbon nanoparticle seeds-based SWCNT growth system. Finally, regarding the thermal post-treatment processes, theoretical research predicts the defect-healing effect of carbon-containing reactants. Thus, we experimentally confirmed the healing behavior of carbon-containing reactant (C₂H₂) in the high-temperature annealing process. Compared with the SWCNTs healed only in Ar ambient, the SWCNTs healed with C₂H₂ presented higher crystallinity. By comparing the healing results of SWCNTs with different diameters, we found that the healing effect of C₂H₂ injection was more evident in the thin SWCNTs (<1.1 nm).</p> <p>In the nonmetallic growth seed-based SWCNT synthesis, we build the engineered two-step growth process based on cap formation engineering, increasing the yield of high-quality SWCNTs. Besides, in the high-temperature growth without the participation of metal catalyst, we analyzed the effects of growth enhancers (H₂O and CO₂) in such vapor-solid surface-solid growth system. Moreover, we investigated the defect-healing effect of carbon-containing reactants, which helps complete the studies about the roles of such reactants in the growth process and post-treatment. The study of carbon-containing reactants injection in post-treatment annealing also brings a new way to heal defects in SWCNTs with higher efficiency.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (WANG MENGYUE)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	小林 慶裕
	副 査	教授	吉川 洋史
	副 査	教授	桑原 裕司
	副 査	准教授	吉田 秀人
	副 査		
	副 査		

論文審査の結果の要旨

本論文は、高温プロセスを用いた低欠陥の単層カーボンナノチューブ (carbon nanotube, 以下CNT) 形成に関する研究開発について一連の研究結果をまとめたものである。論文は序論となる1章と結論を含めて6章から構成されている。

序論となる第1章では、本研究の背景、目的および論文の構成を示している。まず、本研究で対象とする材料であるCNTの物性や典型的な成長方法およびその機構について紹介した後、従来技術では欠陥の低減が大きな課題となっていることを述べている。その課題解決のため、本研究では高温での成長法や欠陥修復というアプローチをとることを提示している。さらに、高温でのプロセスでは、成長駆動力低下、および遷移金属ナノ粒子成長核の凝集、アモルファス炭素 (a-C) 形成などにより成長量の低下が顕在化することを指摘している。成長核の凝集を抑制するため、本研究では炭素からなる固体成長核であるナノダイヤモンドを用いることを説明している。

第2章では、本研究において用いているCNT合成法である化学気相成長 (CVD) 法および欠陥を含む構造解析手法であるラマン分光法などについて概要をまとめている。

第3章では、高温条件での成長効率向上を目的として、成長前駆体であるキャップ構造の形成過程とCNT本体の定常的な成長過程における処理条件を独立に制御する2段階成長法を提案し、その効果について検証している。本成長法は、CNTおよびキャップ構造の歪みに起因した化学ポテンシャル変化を踏まえた成長駆動力の考察に基づき、それぞれの成長段階において炭素源ガスの分圧およびプロセス温度について最適化するものである。第1段階では、成長温度を下げ、炭素源ガス分圧を上げることにより、高歪みキャップ構造の高密度での形成を可能としている。第2段階では処理温度を上げて欠陥密度を低減するとともに、炭素源ガスの分圧を下げて、低歪みのCNT構造形成過程で成長駆動力が過剰になることを防いでいる。この新たな成長プロセスにより、単一条件で高温成長した場合と比較して同等の低い欠陥密度を維持しつつ、成長効率を大幅に増大することに成功している。

第4章では、2段階成長法だけでは避けることができないa-Cの形成を抑制して、不純物を低減した高品質なCNTを合成する手法の開発に取り組んでいる。そのために、従来の遷移金属触媒を用いたCVD法において成長促進作用が報告され、a-Cへのエッチング効果が期待される水および二酸化炭素を添加する効果を検証している。水を添加した場合、炭素源ガス分圧が比較的低い場合にはa-Cの堆積を低減する効果を観測している。しかし、成長量増加のために高分圧とした場合には、添加する水の分圧も同時に増加させる必要があり、水がもつ強い酸化力によりCNTに欠陥が形成し、結晶性が劣化するという結果を得ている。一方、よりマイルドな酸化力をもつ二酸化炭素を添加した場合、エチレンを炭素源ガスに用いると、a-Cの堆積や欠陥の形成を抑制しつつ、十分な効率でCNTが得られている。ただし、炭素源ガスとしてアセチレンを用いた場合に、a-Cの堆積が劇的に増加する現象を観測している。これは気相中で二酸化炭素とアセチレンの脱水反応が進行し、a-Cが生成するためと推定され、二酸化炭素を反応促進に用いる場合には炭素源ガス自体との協奏効果への留意の必要性を指摘している。以上の結果から、高温での二酸化炭素添加が高純度・低欠陥CNTの高効率成長に有効であることを明らかにしている。

第5章では、高温で成長したCNTに残留している欠陥を成長後の高温熱処理でさらに低減する可能性について検討している。CNT成長条件よりも希薄なアセチレンを添加したアルゴン雰囲気中で、成長よりも高温 (1100°C) でCNTを処理し、アルゴンのみの場合と比較して欠陥密度が著しく減少することを明らかにしている。この効果を説明するため、希ガスのみの場合と比較して炭素が欠陥に供給され、欠損欠陥も修復されるというモデルを提案している。さらに、欠陥低減は細いCNT (直径 1.1 nm以下) の場合に顕著であることも見出している。以上から、炭素源ガスを含む雰囲気での高温熱処理がCNTの欠陥修復に有効であることを結論づけている。

第6章は全体の総括であり、本論文の内容をまとめるとともに、本論文の成果の将来展望について述べている。

以上のように、本論文は応用物理学、特にナノ材料科学の発展に寄与するところが大きい。CNT応用に向けて重要な課題である低欠陥CNTの形成の基盤となる技術について確立しており、学術界・産業界での今後の発展に大きく寄与するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。