


学 位 論 文 の 要 旨

専攻名	物質生産工学	ふりがな氏名	わだ たくや 和田 拓也	
学位論文題目	グラフェンの剥離に関する研究			
<p>グラフェンは、炭素原子同士の sp^2 結合により形成される炭素六角網平面の 1 枚からなり、c 軸方向は炭素原子 1 個分の厚みしかなく、非常に薄い。このため、理論上の比表面積は $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ と大きく、また、全光線透過率も 97.7 % と高く透明である。また、その六角網平面は σ 結合と π 結合からなる 2 重結合で炭素原子同士が共有結合しており、隣接する炭素原子間の距離も 0.142 nm と近接し、面内の結合が非常に強固である。これらの様々な特徴を兼ね備えるグラフェンの透明導電膜、半導体、ガスバリア膜などの応用分野への期待は大きい。</p> <p>このグラフェンの製造方法は以下に大別される。1) 粘着テープを用いて黒鉛から剥離する方法では、黒鉛の両表面に粘着させたテープを c 軸方向に剥離する操作を繰り返すことで徐々に黒鉛を薄くし、厚み 3~100 nm の良質なグラフェンを得られる。しかし、工業的な大量生産には適していない。2) 黒鉛の酸化により酸化黒鉛を経由する方法では、酸化剤により黒鉛を酸化した後、超音波処理によって酸化グラフェンを剥離する。酸化剤の種類によって Brodie 法や Hummers 法に細分され、いずれの方法でも酸化グラフェンの厚みは 1 nm 程度であることから、剥離は進んでいる。一方で、カルボニル基を初めとする酸性官能基が多く導入され、sp^2 部分が sp^3 構造となり、後の還元処理でも sp^2 構造に完全には戻らず、導電性などが損なわれる。しかし化学的に処理できることから大量合成に適しており安価な方法である。3) Chemical Vapor Deposition 法は、真空中で遷移金属基板上に、600~1000 °C に加熱された低分子の炭素源を蒸着・製膜する方法である。この方法では質の良い単層膜も得られるが、基板上からの転写時にグラフェン面に欠陥ができる他に、基板上に単層のグラフェン膜を生成することから製造効率が悪く、コストが高いという課題がある。</p> <p>本研究では、従来の酸化黒鉛による薄膜化や、電気化学処理によるグラフェンの製法を評価しつつ、グラフェンへの剥離に関する新たな手法として、1st ステージ構造を持つ黒鉛層間化合物である KC_8 から不活性雰囲気下で水の添加により、発生する水素ガスによるグラフェンへの剥離について検討を行った。</p> <p>既存の方法である濃硫酸と過マンガン酸カリウムを用いて化学的酸化により剥離したグラフェンは、酸化グラフェンの状態で剥離されており、水に容易に分散した。この分散液をキャスト法で製膜し、その後、ヒドラジン添加による還元処理を行ったが元の黒鉛の sp^2 結合の状態までは還元しきれず、XPS による表面原子濃度測定において酸素原子濃度が高く、一部に酸化グラフェンが残存した状態であることが確認された。これに対して、硝酸を電解液に用いた定電流電解処理とそれに続くアルゴン雰囲気下で 550 °C までの急速加熱処理により剥離されたグラフェンでは、化学的酸化と比較して XPS による表面原子濃度測定において、1/4 程度まで抑制はされたものの酸化されていた。これは、電解液に硝酸水溶液を使用していたことか</p>				

ら、電解処理に伴って黒鉛の酸化が進んだことが原因と考えられた。しかしながら、黒鉛層間の硝酸を加熱分解することで気体を発生させ、それに伴う体積膨張によってグラフェンを剥離することにより、BET法により、ミクロ孔の面積を含めてではあるが、 $1300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ と、高い比表面積を有するグラフェンへと剥離することができた。

これらの検討結果から、酸以外の物質を黒鉛層間に導入させ、黒鉛層間化合物の層間で気体を発生させる方法として、 KC_8 に水を添加する本剥離法を見出した。 KC_8 は気相法により作製した。この層間のカリウムと、後に添加する水の反応により、層間で水素ガスを発生させ、体積膨張により炭素六角網面を押し広げ、超音波処理を組み合わせることでグラフェンの剥離を試みた。得られたグラフェンの厚みはAFMによる膜厚測定で平均1.7 nmであり、4層程度に積層したグラフェンの剥離が可能であった。また剥離したグラフェンのXPSを用いたC1s軌道の結合エネルギー評価では、グラフェンのエッジ部分に付与される水酸基の増加は認められたものの、カルボニル基、グリシジル基といったベーサル部分に付与される酸性官能基の導入はほとんど認められず、原料に用いた黒鉛と同程度の sp^2 構造が残存していたことから、既存の方法とは異なる、 sp^2 構造を維持しつつ大量生産が可能な、新たなグラフェン剥離法を見出した。

学位論文審査結果の要旨

専攻	物質生産工学専攻	氏名	和田 拓也
論文題目	グラフェンの剥離に関する研究		
主査	豊田 昌宏		
審査委員	津村 朋樹		
審査委員	西口 宏泰		
審査委員	守山 雅也		
審査委員			
審査結果の要旨 (1000 字以内)			
<p>従来の酸化黒鉛による薄膜化や、電気化学処理によるグラフェンの製法を評価しつつ、グラフェンへの剥離に関する新たな手法として、1st ステージ構造を持つ黒鉛層間化合物である KC₈ から不活性雰囲気下で水の添加により、発生する水素ガスによるグラフェンへの剥離について検討を行った。</p> <p>既存の方法である化学的酸化により剥離したグラフェンでは、還元処理を行っても sp² 結合の状態までは還元しきれず、XPS による表面原子濃度測定においても酸素原子濃度が高く、一部に酸化グラフェンが残存した状態であることが確認された。これに対して、定電流電解処理とそれに続くアルゴン雰囲気下で 550 °C までの急速加熱処理により剥離されたグラフェンでは、XPS による表面原子濃度測定において、酸素原子濃度は 1/4 程度まで抑制はされたものの、依然として酸化黒鉛が存在することが認められた。これは、電解液に硝酸水溶液を使用したことから、電解処理に伴って黒鉛の酸化が進んだことが原因と考えられた。しかしながら、黒鉛層間の硝酸を加熱分解することで気体を発生させ、それに伴う体積膨張によって黒鉛を剥離することによりグラフェンへと剥離することができた。</p> <p>これらの検討から、酸以外の物質を黒鉛層間に導入させ、黒鉛層間化合物の層間で気体を発生させる方法として、KC₈ に水を添加する本剥離法について検討を行った。気相法により KC₈ を作製した。この層間のカリウムと、後で添加した水の反応により、層間で水素ガスを発生させ、体積膨張により炭素六角網面を押し広げ、超音波処理を組み合わせることでグラフェンの剥離を試みた。これにより得られたグラフェン積層は、平均 1.7 nm であり、4 層程度に積層したグラフェンへの剥離が可能であった。また剥離したグラフェンの XPS を用いた C1s 軌道の結合エネルギー評価では、グラフェンのエッジ部分に付与される水酸基の増加は認められたものの、カルボニル基、グリシジル基といったベール部分に付与される酸性官能基の導入はほとんど認められず、原料に用いた黒鉛と同程度の sp² 結合が残存していたことから、既存の方法とは異なり、sp² 結合維持しつつ大量生産が可能な、新たなグラフェン剥離法を見出した。</p> <p>黒鉛層間化合物の層間で気体を発生させる方法として、KC₈ に水を添加する剥離法は、これまでに報告が無く、新規性もあり、学位論文として問題はないと結論づけられた。本手法を用いた剥離は、所属する企業でも検討が進められ、工業化できる手法であることも評価された。層間でのインターカレートと水との反応について、また、グラフェンの評価手法について議論が活発に行われ、それに対して十分に説明が行われたこと、また、論文のオリジナリティも高いことから、審査の結果、博士(工学)に値するとのし、合格とした。</p>			