


## 学位論文の要旨

専攻名	物質生産工学	ふりがな氏	安武 たくや 拓哉	
学位論文題目	黒鉛層間化合物 GICs の調製とそれからの数層グラフェンの調製に関する研究			
<p>グラフェンは、高い電子移動度を始めとする多くの卓越した特性を有し、その量産化が囑望されている。グラフェンの単離および転写が困難な気相化学成長 (CVD) 法がコストが高いことから、それに代わって、酸化黒鉛を合成し、それを剥離して比較的安価に単離する手法が検討されている。しかしながら、この手法で得られるグラフェンは酸化されており、その後化学的還元処理およびアニーリング処理を経ても、還元は十分ではなく、グラフェン自身の特性が得られない。そこで、黒鉛を酸化させずにグラフェンを調製する手法が求められている。本研究では、黒鉛から欠陥の少ないグラフェンの量産化を目的に、出発材料である黒鉛が電荷移動を伴い、その層間にインターカレートが挿入されることで黒鉛層間化合物 (GICs) を形成することを利用して、インターカレートとなるアルカリ金属に対して反応性の高い極性プロトン溶媒を加え、層間内のインターカレートと反応させること、あるいはハロゲン化アルキル溶媒を添加することでアルカリ金属の脱塩を行うことで、GICs の剥離を試みた。ホスト GICs には、溶液法で簡便に合成が可能で、挿入されるインターカレートサイズが大きく、極性プロトン溶液やハロゲン化アルキル溶媒等の溶媒と反応性の高いアルカリ金属-THF-GICs を選択した。1章は緒論とした。</p> <p>2章では、K-THF-GICs を THF 溶液中に浸漬させることで安定化し、そこに極性溶媒としてピリジンおよびキノリン、極性プロトン溶媒であるベンジルアルコールおよびエチレングリコール、さらに水を添加することで GICs の剥離を試みた。その結果、いずれも欠陥が少なく、大きさ数 <math>\mu\text{m}</math>、厚さ数 nm の数層グラフェンが得られた。この剥離では、添加する極性プロトン溶媒の中でも極性に大きく依存し、他の添加溶媒と比べて高い極性を示す水において最も進行した。さらに、水を添加した場合には、残存 K が最も少なく、試料内の含酸素官能基も少ないことを明らかにした。従って、K-THF-GICs の溶媒添加剥離には、水が最も望ましく、それを添加することで薄膜化が進行することを明らかにした。</p> <p>3章では、K-THF-GICs の水添加剥離における剥離条件として、THF 溶液浸漬に添加する水の量および pH 依存性について検討した。その結果、GICs の剥離では、GICs を予め THF 浸漬し、そこに過剰の水を添加することが望ましいことを明らかにした。また、この剥離法における pH 依存性の検討では、酸性条件下では、剥離されたグラフェンの酸化および凝集が確認され、塩基性条件下では、中和反応による酸化がなく、また、インターカレートの K が残存して、負の電荷を帯びていることから、多くの OH-間の静電的相互作用によって分散性が向上することが明らかにした。</p> <p>4章では、ハロゲン化アルキル溶媒を添加し、脱塩反応による GICs 剥離を試みた。この手法では、超音波照射を行わずとも K-THF-GICs への水添加剥離と同程度の大きさおよび厚さを示す欠陥の少ない数層グラフェンが得られた。また、この手法による GICs の剥離では、ホスト GICs のアルカリ金属の反応性に依存し、反応性の高い K の方が Na よりも薄膜化が進行することを明らかにした。</p> <p>5章では、アルカリ金属種に、Li, Na および K を選び、粒径の異なる天然黒鉛粉末をホスト黒鉛に用いて、3元系アルカリ金属 GICs の合成と安定性におけるアルカリ金属及びホスト黒鉛の粒径依存性の検討を行い、剥離に最適な GICs について調査した。その結果、GICs では、K, Li および Na の順にステージ 1 の GICs が形成し易いことを明らかにした。また、Na の場合でも比較的粒径の小さなものでは、Li の場合よりも速くステージ 1 の GICs を合成できた。一方、GICs の安定性は、アルカリ金属種およびホスト黒鉛の粒径、あるいは結晶子サイズ <math>L_a</math> および <math>L_c</math> 依存性があることを明らかにした。</p> <p>6章では、比較的合成し難い Na-THF-GICs の合成におけるジブチルヒドロキシトルエン (BHT) を始めとする試薬の触媒効果を検討した。この結果、BHT のみならず、分子構造内にヒドロキシ基を含む試薬</p>				

が GICs の合成において触媒効果を果たすことを明らかにした。

7 章では、大気中でも比較的安定な Na-THF-GICs の合成を行い、その膨張剥離によって酸化の少ない数層グラフェンの調製を行った。得られた Na-THF-GICs は、大気中で 200 °C 程度まで加熱しても安定であり、膨張剥離に適した出発材料であった。この手法では、上記の GICs の溶媒剥離で得られたものと同程度の大きさおよび厚さを示す数層グラフェンを比較的欠陥の少ない状態で調製できることを明らかとした。

総括として、数層グラフェンの調製において、GICs の溶媒添加剥離では、欠陥の少ないグラフェンを量産可能で、得られる数層グラフェンは、使用するインターカレートの種類と添加する溶媒に大きく依存し、これらを調整することで、欠陥が少ないものでありながら、大きさおよび厚さを制御できることを明らかにした。

【1954 文字（日本語）】

(注) 和文 2,000 字又は英文 800 語以内

続紙 有  無

## 学位論文審査結果の要旨

専攻	物質生産工学専攻	氏名	安武 拓哉
論文題目	黒鉛層間化合物 GICs の調製とそれからの数層グラフェンの調製に関する研究		
主査	豊田 昌宏		
審査委員	大賀 恭		
審査委員	津村 朋樹		
審査委員	西口 宏泰		
審査委員			
審査結果の要旨 (1000 字以内)			
<p>本研究では、大面積の数層に積層したグラフェンを、欠陥を少なく調製することを目的とし、ドナー型 GICs をホストに選び、その中でも比較的合成の簡便な溶液法にて、アルカリ金属-THF-GICs を調製し、それに極性プロトン溶液などのインターカレートとなるアルカリ金属との反応性が高い溶媒を添加させること、あるいはハロゲン化アルキル溶媒を用いてインターカレートの脱塩を試み、溶媒中でのドナー型 GICs の剥離について検討を行った。</p> <p>第1章を緒論とし、第2章で3元系アルカリ金属 GICs 合成におけるアルカリ金属及びホスト黒鉛の粒径依存性について検討し、第3章で溶液法にて Na-THF-GICs の合成に影響を与えるジブチルヒドロキシトルエン(BHT)の添加効果について検討し、第4章で溶媒添加による K-THF-GICs の分解を利用した数層グラフェンの調製について検討し、第5章で、<math>KC_8</math> および K-THF-GICs から調製した数層グラフェンについて、第6章で、アルカリ金属-THF-GICs の脱塩反応を利用した数層グラフェンの調製について、最後に第7章では、Na-THF-GICs の膨張剥離からの数層グラフェンの調製について検討を行った。</p> <p>主なホスト材料として、K-THF-GICs を用い、そこへの溶媒剥離における添加溶媒の検討を、また、K-THF-GICs の水剥離における条件の検討について行い、ハロゲン化アルキル溶媒を用いた3元系 GICs の剥離についても報告を行った。その結果、ドナー型 GICs の溶媒剥離では、従来のアクセプター型 GICs の膨張剥離と比べ、電流の印加や急速加熱処理などの複雑な処理を必要とせず、また、出発材料の形状を考慮する必要もなく、それに種々の極性溶媒等を添加することで大量に数層に積層したグラフェンの調製を行えることを明らかにした。この手法で得られる積層グラフェンは、使用するインターカレートの種類と添加する溶媒に大きく依存し、塩基性に調整した過剰の水を添加することで、欠陥が少なくグラフェンを一度に多く調製できることを明らかにした。さらに、ハロゲン化アルキル溶媒を K-THF-GICs および Na-THF-GICs に添加し、脱塩反応を利用することで、超音波を照射すること無く、水添加と超音波の照射による場合と同程度に剥離できることも明らかにした。この手法で、インターカレートにアルカリ金属で反応性の高い K を選択した場合、Na を用いたものよりも剥離がより進行することも明らかにした。この他に、グラフェンの分散性を検討するために、pH 調整を行い塩基性条件下で分散性が向上することを見出した。</p> <p>層間化合物を経由した数層グラフェンの剥離について、「K」の三元系層間化合物からの剥離については、オリジナリティがあると考えられる。また、脱塩反応を用いた手法にも新規性があると考えられる。幾つかの問題点は、複数回の学位審査発表で課題も解決され、構成等については、タイトルを含め修正されていることから、学位論文としてふさわしいものと判断し、合格とした。</p>			