

## 学位論文の要旨

ふりがな 氏名	むらまつ かずお 村松 一生 
学位論文題目	HIP 法による気相成長グラフェンの調製とその応用に関する研究 ( Study on Preparation of Vapor-Phase-Grown Graphene by HIP Processing and Its Applications )
<p>グラフェンは <math>sp^2</math> 炭素の結晶であり、グラファイトの基本構造として古くから知られている。このグラフェンを単層で取り出し、その物性を評価したことにより、2010年にノーベル賞が授与された。グラフェンの積層数が10層未満の場合に、グラファイトとは異なる高速なキャリア速度、高い熱伝導性、電気伝導性および光学特性などの優れた特性が発現するために、世界中で活発な研究開発が行われている。一方、原料としてのグラフェンを考えた場合、性能の良い積層数が数層未満のグラフェンを、無基板、無触媒で大量生産する方法が開発されていない。このため、グラフェンの凝集しやすい特性も相まって、グラフェン構造を有効に活用したアプリケーションが実現していない。</p> <p>研究では、HIP (Hot Isostatical Pressing) 法による新規なグラフェンの調製方法を開発するとともに、その有用なアプリケーションを具体化することに取り組んだ。申請者は、ガラス状炭素を 2500 °C の高温で HIP 処理する手法により、材料中の欠陥が消滅した高密度アモルファスカーボンを開発し、磁気記録用ハードディスク基板、半導体製造用のテストウエハーとして実用化した。この開発での気相成長炭素に着目し、高密度アモルファスカーボンの開発とは真逆の方向で、気相成長炭素をグラフェン化し、大量に調製する最適条件を探索した。この結果、フェノール樹脂、PET 樹脂などを、600 °C 前後に予備焼成し炭素化物とした後に、適当な気孔率を有する黒鉛坩堝に充填し、1400 °C 程度の温度、100 MPa 程度の圧力条件で HIP 処理することにより、炭素化物表面に花卉様の数層グラフェンが、炭素化物内部にリボン状の数層グラフェンが生成することを見出した。予備焼成、HIP 処理条件を検討することで、数層のグラフェンの最適調製技術を見出した。また、この技術を応用し、樹脂繊維を原料とすることにより、炭素繊維/グラフェンの複合材料を開発し、電界放射用電極、バイオ燃料電池電極等としての性能を実証した。さらに、次世代の解析プローブとして期待されている冷中性子プローブの中性子強度を高める課題に取り組み、この処理により調製した気相成長グラフェンが干渉性散乱により中性子を高強度化することも明らかにした。本論文では、HIP 法による新規なグラフェンの調製と有用なアプリケーションを具体化についての研究成果をまとめた。それを5つの章に分け、第一章は緒論とした。</p> <p>第二章では、ガラス状炭素内部の気孔内に僅かに生成する気相成長炭素を炭素化物の全表面および内部に多量に生成させる手法を考案した。さらに、この手法において、予備焼成温度および HIP 処理温度と、生成する気相成長炭素の相関を明確にし、積層数が数層のグラフェンを選択的に生成させる調製条件を見出した。大形状で、結晶性に優れたグラフェンが、三次元的な自立した構造となることを比較検証した。</p> <p>第三章では、HIP 法の原料についての検討をおこない、炭素化後にガラス状炭素となる熱硬化性のフェノール樹脂に加えて、熱可塑性のポリエステル樹脂も原料として使用できることを確認した。この結果を踏まえて、飲料用の PET ボトルを原料にした気相成長グラフェンを調製し、廃棄プラスチックを原料として活用できることを示した。調製した気相成長グラフェンの構造については、ラマン分光スペクトルの各パラメータを使用して構造を推定するとともに、実際の構造を透過型電子顕微鏡の格子像で確認した。その構造解析から、気相成長グラフェンの生成メカニズムを明らかにした。</p>	

第 4 章では、樹脂繊維、その織布および不織布を原料とした場合に、炭素化した繊維の全表面に気相成長グラフェンが生成したグラフェン/炭素繊維複合材料が得られることを示した。この複合材料は、炭素繊維を骨格として、その表面に気相成長グラフェンが密生した状態で固定されており、グラフェンの機能を活かした電極として有用であると考えられることから、電界放射電極、バイオ燃料電池電極、PEFC 燃料電池の電極を作製し、グラフェン/炭素繊維複合電極としての実用性を示した。

第 5 章では、X線よりも高精度な解析が可能なプローブとして産業活用が期待されている中性子の高強度化材について検討した。冷中性子と同じ波長のナノサイズの集合体があるとブラッグ散乱と同様の干渉性散乱が生じることが報告され、ナノダイヤモンドでの検討が進んでいる。一方、ナノダイヤモンドでは賦形性に課題があることから、気相成長グラフェンで高強度化材を試作し、その特性を評価した。中性子透過率の測定および中性子小角散乱の測定から、気相成長グラフェンによる干渉性散乱を初めて観測し、中性子高強度化材としての実用性を見出した。

【1974 文字】

(注) 和文 2,000 字又は英文 800 語以内

続紙 有  無

(様式論文博士 8)

## 学位論文審査結果の要旨

氏 名	村 松 一 生
論 文 題 目	HIP 法による気相成長グラフェンの調製とその応用に関する研究
主 査	衣本 太郎
論文審査委員	大賀 恭
論文審査委員	西口 宏泰
論文審査委員	近藤 篤
論文審査委員	豊田 昌宏
審査結果の要旨 (1000 字以内)	
<p>本研究では、HIP (Hot Isostatical Pressing) を使用した気相成長炭素の製造を応用し、層数が数層の気相成長グラフェンの製造方法の開発と、その形成メカニズムについて明らかにした。この手法によるグラフェンは、フェノール樹脂等の樹脂原料を、予めその残留水素量を制御した条件で予備的に焼成し、引き続き HIP 装置を使用してアルゴン、窒素による加熱・加圧処理により行った。この方法では、結晶性に優れた積層数が数層のグラフェンを、球状、繊維状、不定形な破片などの樹脂を炭素化した炭素化物物表面に、放射状に自立した形態で生成させることができる。そのメカニズムは、HIP 処理時に材料内部に残留する水素が水素ラジカルとして生じ、原料およびそれから生成する含炭素成分等をエッチングすることにより炭化水素が生成され、その炭化水素、水素は静水圧加圧により炭素化物表面近傍に濃度勾配を生じさせ、熱 CVD 反応により炭素化物表面から放射状に花卉様の気相成長グラフェンが生成すると考えた。形成時の炭素化物内部では、<math>sp^3</math> カーボンおよび未組織炭素が優先的にエッチングされ、<math>sp^2</math> カーボンであるグラフェン構造が残留すると推察され、リボン状の数層グラフェンが折れ曲がりつつ、皺形状で花卉様の気相成長グラフェンの種子となる様な構造が生成した。この種子様のグラフェンは、TEM 画像から判断して、ガラス状炭素の構造はリボン状構造を提唱している Jenkins のモデルに近いことについても考察した。さらに、このグラフェンの形態・構造を生かした用途について検討をおこない、中性子反射材として、中性子高強度化の実用化に向けた基礎研究に取り組んだ。具体的には、花卉様の気相成長グラフェンおよび種子様の気相成長グラフェンを含む <math>\phi 20</math> mm の成形体を作製し、冷中性子領域の透過率を小型中性子源で測定し、世界で初めて三次元グラフェンによる中性子の干渉性散乱を計測することができ、気相成長グラフェンの形態・構造が有効に働いていることを明らかにした。</p> <p>フェノール等の樹脂を HIP 処理するに伴い生成する気相成長炭素に着目し、炭素化物表面および内部に、花卉様、あるいはリボン状の数層グラフェンを調製する方法を見出し、その方法を確立したところにオリジナリティがあると考えられる。また、その形成メカニズムについても議論がなされており、得られた形態・構造を利用した新たな応用についても検討がなされている。以上のことから、学術的価値は高く、博士(工学)の学位に値すると判断する。</p>	