

氏名	ホウ ケン ホウ 包 建 峰 BAO JIAN FENG
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博第 952 号
学位授与の日付	平成 26 年 3 月 23 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当 課程博士
学位論文題目	Synthesis of Carbon Nanomaterials by Thermal Chemical Vapor Deposition Method (熱化学気相成長法によるカーボンナノ材料の合成)
論文審査委員	主 査 教授 曾 我 哲 夫 教授 種 村 眞 幸 准教授 三 好 実 人

## 論文内容の要旨

本論文は、電気炉と石英管を用いた簡便な熱 CVD 法によるカーボンナノファイバー、窒素ドーピングカーボンナノチューブ、窒素ドーピンググラフェンのカーボンナノ材料の合成についてまとめたものである。各章は次のように要約される。

第 1 章は序論であり、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、グラフェンの性質や合成法について述べ、本研究の目的を述べている。

第 2 章では触媒金属を用いないで、カーボンナノファイバーを合成する方法について述べ、基板依存性、温度依存性、原料依存性について論じている。これまで、熱 CVD 法によるカーボンナノファイバーの合成には触媒金属が不可欠とされてきたが、本論文ではエタノールを原料に用い、基板を電気炉の下流側に設置することにより、石英基板やシリコン基板上直接カーボンナノファイバーが合成できることを示した。合成温度を変化させることにより、800℃から 900℃が最適な温度であり、透過電子顕微鏡観察より 850℃で合成されたカーボンナノファイバーは直径が約 20nm の竹の子状であることを明らかにした。また、メタノールと 2-プロパノールとの比較も行い、原料によってカーボンナノファイバーが合成できる場所や構造に違いがあることを示した。

第 3 章では金属基板上に単一の原料から窒素をドーピングしたカーボンナノチューブの合成を行

なった結果について論じている。従来はカーボンナノチューブに窒素を添加する場合、カーボンと窒素の2つの原料を用いまたは、触媒やサポート材料の形成など複数のプロセスが必要でしたが、本論文ではモノエタノールアミンを原料に用いることにより、直接金属基板上に窒素ドープカーボンナノチューブが合成できることを明らかにした。ニッケル基板を用い、合成温度を850°Cから1000°Cに上げることにより、窒素のドープ量は2.5%から2.0%に減少するが、ピリジン結合の窒素は増加することを明らかにした。また、温度の上昇と共にカーボンナノチューブの直径は太くなるが、これは温度の増加によって基板の凹凸の大きさが大きくなるためであり、基板とその上に合成されるカーボンナノチューブの直径に相関があることを示した。一方、鉄基板を用いた場合は基板温度の増加と共にカーボンナノチューブの直径は小さくなることを示した。

第4章では金属基板上に単一の原料から窒素をドープしたグラフェンの合成を行なった結果について論じている。従来は熱CVD法によりグラフェンに窒素を添加する場合、カーボンと窒素の2つの原料を用いたが、本論文ではモノエタノールアミンを原料に用いることにより、金属基板上に窒素ドープグラフェンが合成できることを明らかにした。ニッケル基板を用い、合成温度を1000°Cから1100°Cに上げることにより、ラマン散乱のDピークの強度は小さくなることから、温度の増加によりグラフェンの品質が改善させることが明らかになった。一方、合成時間を3分から12分まで増加したところ、ラマン散乱マッピングからグラフェンの層数が増加し、X線光電子分光法による窒素のドープ量は0%から2.9%まで徐々に増加し、C1sスペクトルの $sp^2$ 割合が減少していることからグラフェンシートの部分炭素が窒素に置き換えられていることを明らかにした。1100°Cで7分合成したグラフェンは、層数は1層から10層以上まで分布していることを透過電子顕微鏡観察から確認した。

第5章は総括であり、本研究の成果をまとめたものと今後の展開を述べた。

以上のように、本論文は液体原料を用いた簡便な熱CVD法を用い、触媒金属を含まないカーボンナノファイバーの合成、窒素ドープカーボンナノチューブ、窒素ドープグラフェンの合成とその評価を行ったものである。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、電気炉と石英管を用いた簡便な熱 CVD 法によるカーボンナノファイバー、窒素ドーピングカーボンナノチューブ、窒素ドーピンググラフェンのカーボンナノ材料の合成についてまとめたものであり、各章は次のように要約される。

第1章は序論であり、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、グラフェンの性質や合成法の現状について述べ、本研究の目的を示している。

第2章では触媒金属を用いることなくカーボンナノファイバーを合成する方法について述べ、基板依存性、合成温度依存性、原料依存性について論じている。これまで、熱 CVD 法によるカーボンナノファイバーの合成には触媒金属が不可欠とされてきたが、本論文ではエタノールを原料に用い、基板を電気炉の下流側に設置することにより、石英基板やシリコン基板上に触媒金属無しで直接カーボンナノファイバーが合成できることを示した。合成温度を変化させることにより、合成温度は 800°C から 900°C が最適であり、透過電子顕微鏡観察より 850°C で合成されたカーボンナノファイバーは直径が約 20nm の竹の子状であることを示している。また、メタノールと 2-プロパノールとの比較も行い、原料によってカーボンナノファイバーが合成できる場所や構造に違いがあることを明らかにした。

第3章では金属基板上に単一の原料から窒素をドーピングしたカーボンナノチューブの合成を行なった結果について論じている。従来はカーボンナノチューブに窒素を添加する場合、カーボンと窒素の2つの原料を用いたが、本論文ではモノエタノールアミンを原料に用いることにより、金属基板上に窒素ドーピングカーボンナノチューブが合成できることを明らかにした。ニッケル基板を用い、合成温度を 850°C から 1000°C に上げることにより、窒素のドーピング量は 2.5% から 2.0% に減少するが、ピリジン結合の窒素は増加することを明らかにした。また、温度の上昇と共にカーボンナノチューブの直径は太くなるが、これは温度の増加によって基板の凹凸の大きさが大きくなるためであり、基板とその上に合成されるカーボンナノチューブの直径に相関があることを示した。一方、鉄基板を用いた場合は基板温度の増加と共にカーボンナノチューブの直径は小さくなることを示し、基板によってカーボンナノチューブの構造が異なることを示した。

第4章では金属基板上に単一の原料から窒素をドーピングしたグラフェンの合成を行なった結果について論じている。従来は熱 CVD 法によりグラフェンに窒素を添加する場合、カーボンと窒素の2つの原料を用いたが、本論文ではモノエタノールアミンを原料に用いることにより、金属基板上に窒素ドーピンググラフェンが合成できることを明らかにした。ニッケル基板を用い、合成温度を 1000°C から 1100°C に上げることにより、ラマン散乱の D ピークの強度は小さくなることから、温度の増加によりグラフェンの品質が改善させることが明らかになった。一方、合成時間を 3 分から 12 分まで増加したところ、窒素のドーピング量は 0% から 2.9% まで徐々に増加するがグラフェンの層数が増加して表面モロロジーは悪化し、窒素ドーピンググラフェンの合成には最適な合成時間があることを示した。また、1100°C で 7 分合成したグラフェンは、層数は 1 層から 10 層以上まで分布していることを透過電子顕微鏡観察から確認した。

第5章は総括であり、本研究の成果をまとめている。

以上のように、本論文は液体原料を用いた簡便な熱 CVD 法を用い、触媒金属を含まないカーボンナノファイバーの合成、窒素ドーピングカーボンナノチューブ、窒素ドーピンググラフェンの合成とその評価を行い、その結果について論じたものである。これらは、4編の有審査論文（うち、第1著者4編）としてまとめられている。

以上のように本論文では熱 CVD 法によるカーボンナノファイバー、窒素ドーピングカーボンナノチューブ、窒素ドーピンググラフェンのカーボンナノ材料の合成についてまとめたものであり、本技術は将来カーボンナノ材料の合成における基礎技術としての価値は高い。本論文は学術上の価値が高く、博士（工学）の学位論文として十分価値あるものと認められる。