

氏名	おおもり しげかず 大森 滋 和
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	工博第 2393 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	Studies of Advanced Carbon Materials (先進炭素材料に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 田中一義 教授 榊茂好 教授 横尾俊信

論文内容の要旨

本論文は三種類の炭素材料、高圧重合フラーレンポリマー、カーボンナノチューブ、及びポリアセン系炭素材料について、構造と電子物性を実験的ならびに理論的に詳細に解析し、検討した結果をまとめたものであって、序論、第一部 (2章)、第二部 (4章)、第三部 (2章)、ならびに結論からなっている。

序論では炭素材料の歴史、ならびに高圧重合フラーレンポリマー、カーボンナノチューブ、及びポリアセン系炭素材料の特徴について述べている。

第一部では固体フラーレン ($fcc-C_{60}$) の重合相であるフラーレンポリマーの特殊な結合特性と、電気化学的リチウムドーピングに関して行った実験の解析結果を詳細に述べている。

第一部第一章では、菱面体晶系フラーレンポリマー ($rh-C_{60}$) とアモルファス相フラーレンポリマー ($a-C_{60}$) に対して分光学的手法による電子状態の測定解析を行ない、さらに高温下での構造的変化を明らかにしている。まず $rh-C_{60}$ の X 線光電子分光 (XPS) 及び X 線発光分光 (XES) によっては、ポリマー化によって生成する sp^3 炭素の存在は明確に検知できなかったことを報告している。一方、高温 X 線回折 (XRD) 測定から求めたポリマー面内と面間の線膨張率は、 $4.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ 、 $1.5 \times 10^{-5} K^{-1}$ と明瞭に異なることを見だし、 $rh-C_{60}$ の (111) 面内に分子間共有結合が発達していることを明らかにしている。さらに 490K 以上の高温では、 C_{60} 間の結合が開裂し、固体フラーレンへの不可逆的な相転移を起こすことも示している。一方、 $a-C_{60}$ の XES 測定では π 軌道由来のバンドが鈍化することを見だし、また熱測定の結果から、 $rh-C_{60}$ とは異なって顕著な構造変化を示さないことを指摘している。

第一部第二章では、 $rh-C_{60}$ への電気化学的リチウムドーピングを試み、サイクリックボルタンメトリーから、三つの可逆な酸化還元波を $E_{1/2} = 170, 650$ 及び 1005 mV に持つことを見だししている。特に $rh-C_{60}$ の第一還元電位はフラーレンよりも 1.5V 低電位側にシフトしており、 $rh-C_{60}$ の伝導帯の下端は固体フラーレンのそれよりも高いことを結論している。

第二部ではカーボンナノチューブ (CNT) 作製に関する研究と、非常に細い CNT 及び末端に置換基を導入した CNT の電子状態に関する理論的研究について述べている。

第二部第一章ではメソポーラスシリカ内部細孔を鑄型として、CNT を化学気相蒸着 (CVD) 法によって作製することに成功している。また、細孔径が 20nm 以下のシリカでは CNT が生成しないことを見だししている。

第二部第二章では新規の触媒である Al-Ni-Co 合金を用いて CNT の合成に成功している。この方法では、従来の鉄系触媒よりも 1.5 倍以上迅速に多層カーボンナノチューブ (MWCNT) が生成しうることを明らかにしている。また電子顕微鏡の観察から生成した MWCNT の直径はそろっており、10nm 程度であることを報告している。

第二部第三章では、近年得られている非常に細い単層ナノチューブ (SWCNT) の電子状態について理論的な解析を行っている。直径 3.35 \AA のチューブ (4, 0) では反結合的な非縮退の π バンドが安定化することによって、これが二重に縮退した π バンドとフェルミ準位で交差しているために、金属的性質となることを見だししている。さらに直径 4.09 \AA のチューブ

(3. 3)においても、その細さから考えられる σ 結合の歪みに影響されず、金属的性質を保持していることを明らかにしている。

第二部第四章では長さ2 nm程度のSWCNTモデルクラスターに対して、チューブ末端に数種の置換基を導入することによって、CNTの電子状態がどのように変化をするかについて理論的解析を行なっている。水素終端したCNTクラスターと比べて、水酸基、チオール基あるいはカルボキシル基を末端に導入したCNTクラスターではフロンティア軌道準位付近への影響が現れず、無置換CNTクラスターの電子状態が保持されることを明らかにしている。

第三部では電気化学的にリチウムをドーピングしたポリアセン系半導体炭素材料(PAS)の熱処理に対する挙動を調べている。

第三部第一章では熱処理したリチウムドーブPAS電極試料の放電容量を調べ、この熱処理温度が150℃以下では、放電挙動に変化はないことを明らかにしている。一方、200℃で熱処理した試料では放電容量が300mAh \cdot g⁻¹まで低下しており、PAS中のリチウム原子は、熱処理後も放電容量に寄与する電荷移動性の小さい原子と、熱処理後は不可逆容量に寄与する電荷移動性の大きい原子との二種類の状態にあることを結論している。

第三部第二章では、熱処理したリチウムドーブPASについての電子スピン共鳴(ESR)測定解析を行ない、200℃で熱処理を行った場合、熱処理前に比べてESR線幅が減少することを見だし、リチウムからの電荷移動量が減少していることを指摘している。さらに、リチウムを脱ドーブした後で熱処理したPAS試料のESR線幅は無ドーブPASと同じであり、加熱によって脱ドーブPAS中の残存リチウムの電子状態が変化していることも結論している。

結論においては、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、いくつかの炭素材料である高圧重合フラーレンポリマー、カーボンナノチューブ、及びポリアセン系炭素材料について、主にその構造と電子状態を実験的ならびに理論的に調べた結果をまとめたものである。得られた主な成果は次の通りである。

1. 菱面体晶フラーレンポリマー($rh-C_{60}$)の高温X線測定から線膨張率を決定し、その値から $rh-C_{60}$ では共有結合によって二次元的ポリマーが形成されていることを明らかにした。
2. $rh-C_{60}$ へ電気化学的にリチウムイオンをドーピングすることに成功し、その組成は $Li_3(rh-C_{60})$ になることを明らかにした。また、 $rh-C_{60}$ の第一還元電位から、伝導帯の下端は固体フラーレンよりも高くなっていることを示した。
3. 新規の触媒であるAl-Ni-Co合金を用いて多層カーボンナノチューブを合成することに成功した。また本方法では、10nm程度の直径を持つナノチューブを従来の鉄系触媒よりも1.5倍以上迅速に生成しうることを明らかにしている。
4. 直径が3.3-4Å程度の非常に細いジグザグ型カーボンナノチューブにおいて、反結合的な π バンドが安定化することによって、金属的性質が現れることを見出した。またアームチェア型チューブでも、金属的性質が保持されることを明らかにした。
5. 末端に置換基を導入したカーボンナノチューブクラスターの電子状態の変化を理論的に調べ、フロンティア軌道準位付近に置換基の影響は現れないことを示し、無置換のカーボンナノチューブクラスターの電子構造が保持されることを明らかにした。
6. リチウムドーブされたポリアセン系炭素材料の熱処理に対する影響を調べ、200℃で処理した試料では放電容量が大きく減少すること、及びPAS中のリチウム原子の状態には、二種類の状態があることを明らかにした。

以上要するに、本論文はカーボンナノチューブをはじめとする炭素材料の構造並びに電子特性を明らかにしており、新規炭素同素体材料の利用に向けて学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成16年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。