

氏名	高 明 天
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1838号
学位授与の日付	平成11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	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	Synthesis, Characterization and Properties of Carbon Alloys (カーボンアロイの合成, キャラクターリゼーションと性質) (主査)
論文調査委員	教授 田中文彦 教授 増田俊夫 教授 小久見善八

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は炭素材料の結晶格子点に窒素またはホウ素を置換したカーボンアロイおよびフッ素を導入したカーボンアロイの合成, 構造および化学的性質, 電気化学的性質に関する研究をまとめたもので, 序論, 3編8章, 結論により構成されている。

序論では本研究の背景, 意義, 概要と目的および論文構成を述べている。

第1編1～3章はカーボンアロイの合成, 構造, 化学結合について述べたものである。

第1章では金属ニッケル, コバルトを触媒としたアセトニトリル, ピリジンの高温熱分解反応(CVD)により, 高結晶性の窒素置換炭素 $C_{14}N \sim C_{60}N$ を得ている。本法によって得られた $C_xN$ はフィラメント状または粒子状で, 触媒を用いないで合成した $C_xN$ よりはるかに高い結晶性を有し, かつ収率も高い。更に分光学的手法および量子化学的計算により, 炭素層内に置換された窒素の形態および触媒を用いることにより窒素が炭素層内に取り込まれ易くなることを明らかにしている。

第2章では金属ニッケルを触媒とした高温反応(CVD)により, フィラメント状のホウ素置換炭素 $BC_4 \sim BC_{60}$ を得ており, その結晶性が触媒を用いない場合よりはるかに高いこと, および置換ホウ素の形態を分光学的手法により明らかにしている。

第3章では黒鉛電極を用いるアーク放電により $C_xN$ ,  $BC_x$ ,  $BC_xN$ を合成し, その組成, 結晶性, 化学結合を調べ, 表面積の大きい, より結晶性の低いカーボンアロイが得られることを述べている。

第2編4～6章はカーボンアロイの電気化学的性質について述べたものである。

第4章は $C_xN$ および $C_xN$ コーティング黒鉛へのリチウムイオンの電気化学的挿入・脱離を有機電解質溶液中で調べた結果を述べており,  $C_xN$ は炭素より大きな容量を有し, リチウムイオンの挿入・脱離に伴って電位が緩やかに変化すること,  $C_xN$ コーティング黒鉛は平坦な電位とリチウムイオン脱離の最終段階における緩やかな電位変化を示す, 黒鉛と $C_xN$ の双方の特徴を生かした複合材料であることが明らかにされている。

第5章では $BC_x$ および $BC_x$ コーティング黒鉛へのリチウムイオンの電気化学的挿入・脱離反応について述べられており,  $BC_x$ コーティング黒鉛が $C_xN$ コーティング黒鉛と同様の性質を有する複合材料であることを明らかにしている。また量子化学的計算により, 炭素層への窒素またはホウ素の導入はともにリチウムの挿入を容易にするような電子構造の変化をもたらすことが示されている。

第6章では単体フッ素によって表面をフッ素化した黒鉛はリチウムイオンの電気化学的挿入・脱離反応の容量を増加させることが示されており, 理論容量を超える可逆容量は黒鉛表面付近に過剰のリチウムが貯蔵されるためと推定している。

第3編7～8章ではカーボンアロイ $C_xN$ の化学的性質が述べられている。

第7章では $C_xN$ とフッ素ガスの化学反応性を炭素の場合と比較検討した結果が述べられており, 室温～300°Cの範囲で $C_xN$ の方がフッ素と反応し易いこと, 炭素-フッ素結合がフッ素化温度の上昇に伴って, イオン結合から共有結合へ変化する

ることが明らかにされている。また量子化学的計算より、炭素層への窒素の導入が電子の局在化をもたらし、炭素原子へのフッ素の付加反応を容易にすることが推定されている。

第8章では $C_xN$ をコーティングした活性炭の吸着特性について述べており、炭素層への窒素の導入による電子構造の変化によって $C_xN$ コーティング活性炭への有機化合物の単位面積当たりの吸着量が元の活性炭より大きくなることが示されている。

結論は、本研究で得られた成果を要約したものである。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、窒素またはホウ素置換カーボンアロイおよびフッ素を導入したカーボンアロイの合成、構造、化学的性質、電気化学的性質に関する研究をまとめたものであり、得られた成果は以下のように要約される。

1. ニッケルまたはコバルトを触媒とする化学的気相蒸着法 (CVD) により、高結晶性のフィラメント状または粒子状の  $C_{14}N \sim C_{60}N$ ,  $BC_4 \sim BC_{60}$  を合成し、その組成、構造、炭素層に置換された窒素、ホウ素の形態を明らかにした。
2. 黒鉛電極を用いるアーク放電により、 $C_xN$ ,  $BC_x$ ,  $BC_xN$  を合成し、CVDの場合とは異なる表面積の大きい低結晶性カーボンアロイが生成することを明らかにした。
3. 有機電解質溶液中におけるカーボンアロイの電気化学的性質を調べ、炭素より  $C_xN$ ,  $BC_x$  が大きな容量を示すこと、更に  $C_xN$  または  $BC_x$  コーティング黒鉛は、 $C_xN$ ,  $BC_x$  と黒鉛の双方が持つ電極材料としての特徴を生かした新しい複合材料であることを明らかにした。
4. フッ素を黒鉛表面に導入したカーボンアロイは黒鉛の理論容量より大きな可逆容量を持つ新電極材料であることを明らかにした。
5. フッ素ガスとの化学反応性に関しては  $C_xN$  は炭素の場合より高くなり、炭素層への窒素の導入の効果が明らかにされた。
6.  $C_xN$  をコーティングした活性炭への有機化合物の単位表面当たりの吸着量は元の活性炭より大きいことを明らかにした。

以上要するに、本論文は、新しい炭素材料である窒素、ホウ素置換カーボンアロイ、およびフッ素を導入したカーボンアロイを合成し、その構造および電極特性、吸着特性、化学反応性等を明らかにしたものであり、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11年2月19日、論文内容とそれに関連した項目について試問を行った結果、合格と認めた。