

京都大学	博士（工学）	氏名	西 田 亮 一
論文題目	Novel Functional Materials based on C, Si, and Ti Elements - their Synthetic Methods and Properties - (炭素、シリコン、あるいはチタンを骨格とする新規機能性材料 ―その合成法と特性―)		
(論 文 内 容 の 要 旨)			
本論文は、炭素、シリコン、あるいはチタンを骨格とする新しい機能性材料について、実用化の可能性の高い新規合成法を開発するとともに、得られた機能性材料の特性を評価した結果についてとりまとめたものであり、序論と5章から構成されている。 序論では、炭素、シリコン、あるいはチタンを骨格とする機能性材料として、カーボンナノチューブ、ポリシラン、チタニアナノチューブの研究開発の現状と本研究を行う意義を明らかにした上で、本論文の全体構成を説明している。 第1章では、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）と塩化鉄を原料として用いるCVD法により、アモルファス側壁を有するカーボンナノチューブを合成している。これまで知られているカーボンナノチューブはいずれも側壁の結晶性が高く、今回得られた側壁が完全にアモルファス構造をしているカーボンナノチューブはこれまでにない新規な材料である。 また、このアモルファス側壁を有するカーボンナノチューブが得られる反応の機構を明らかにするために、反応中間体を単離したもの、およびin-situでTEM観察を行っている。その観察結果に基づき、反応機構として、まずフッ化鉄のウィスカが成長し、その表面上に炭素前駆体がランダムに析出して側壁部分が形成された後に、コア部分のウィスカが消失するという機構を提唱している。 さらにこのカーボンナノチューブを1200℃から2800℃までの温度でアニーリングして、その側壁の結晶性がどのように変化するかについても詳細に調べ、より応力がかかっている内側から結晶化が進行していることを見出している。 第2章では、第1章で得られたアモルファス側壁を有するカーボンナノチューブについて、その構造を詳細に解析し、特異な超ミクロ孔を有することを明らかにするとともに、超臨界水素の吸着特性の温度依存性を調べている。吸着特性に優れた活性炭であるACF（活性炭素繊維、比表面積1600m²/g）が温度77K、圧力4MPaで水素吸蔵能3.7wt%を有しているのに対して、アモルファス側壁を有するカーボンナノチューブは同じ温度条件、圧力1MPaで約8wt%の水素を吸蔵することを示し、水素吸蔵材料として有望であることを明らかにしている。 第3章では、カーボンナノチューブをテンプレートとして、構造制御が可能なチタニアナノチューブ合成法を開発するとともに、合成したチタニアナノチューブの色素増感太陽電池負極への適用を検討している。			

京都大学	博士（工学）	氏名	西 田 亮 一
この合成法は、ナノチューブの表面に液相析出法でチタニア層を形成し、750℃で加熱処理することによってテンプレートであるカーボンナノチューブを除去する方法である。テンプレートの形状を変えることによって、チタニアナノチューブの構造制御が可能となる。 次に、チタニアナノチューブを色素増感太陽電池の負極の一部として添加した場合、通常のチタニアナノ粒子のみを用いた場合と比較して、変換効率にどのような影響があるかを検討し、その結果としてチタニアナノチューブを 2wt% 添加することで変換効率が顕著に向上することを明らかにしている。そして、得られた短絡光電流密度や曲線因子などのデータから、変換効率が向上する原因として、一次元アナターゼ型結晶構造中での電子移動度の向上、チタニア負極層内でのイオン移動の円滑化、そして散乱による光閉じ込め効果の向上が考えられると推定している。 第 4 章では、シリコンーシリコン結合により主鎖が構成される有機シリコン系高分子材料であるポリシラン類の新規合成法を開発している。ポリシラン類は、セラミック前駆体やリソグラフィ材料、半導体材料などとして期待されているが、これまでの合成法は、アルカリ金属類を用いて過酷な反応条件下で行う方法、あるいは特殊な出発原料を用いる方法などしか知られておらず、実用的な生産に適さないものであった。本論文では、まずジシランの合成反応をモデル反応として、金属マグネシウムを陽極に用いる電極還元系を構築し、それをもとに、常温、常圧の温和な条件下で高分子量ポリシランを合成できる全く新規な合成法を開発している。さらに、得られるポリシランの分子量をモノマーの濃度および通電量によって制御可能であることを示しており、工業生産の可能性を有する実用的な合成法を開発している。 また、温和な反応条件を用いる本電極反応を活用して、メチル基やフェニル基などの単純な有機基を有するポリシランだけではなく、水酸基などの官能基を有するポリシランや、側鎖にシリコンーシリコン結合を有するビニルポリマーの合成に成功している。 第 5 章では、高配向 PTFE 基板上にポリシラン蒸着膜の二軸配向薄膜を作製し、X 線回折によって一面軸配向をしていることを明らかにするとともに、その偏光吸収スペクトルを測定することによって通常より 0.2eV 程度低い 3.8eV 付近に吸収が観察されることを示している。これらの結果から、高度に配向したポリシラン薄膜内では、シリコン主鎖内での σ 共役領域の拡大、あるいは隣り合う分子間での相互作用が存在することを推定している。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、炭素、シリコン、あるいはチタンを骨格とする新しい機能性材料について、実用化の可能性の高い新規合成法を開発するとともに、得られた機能性材料の特性を評価した結果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 新規な構造の炭素系機能性材料であるアモルファス側壁を有するカーボンナノチューブを開発した。さらに、アモルファス側壁を有するカーボンナノチューブが得られる反応過程を詳細に観察し、これまでのCVD法とは異なる特異な機構によって生成していることを明らかにした。また、アモルファス側壁を有するカーボンナノチューブを熱処理することによって、側壁構造が変化し、熱処理温度によって側壁の結晶性を制御できることを見出している。
2. このようにして合成されたアモルファス側壁を有するカーボンナノチューブは、吸着特性に優れた活性炭であるACFと比較しても明らかに高い水素吸蔵能を有することを見出し、水素吸蔵材料として有望であることを示している。
3. カーボンナノチューブをテンプレートにしたチタニアナノチューブの新規な合成法を開発した。この方法で合成したチタニアナノチューブを色素増感太陽電池の負極に添加することによって、変換効率が顕著に向上することを見出している。
4. マグネシウムを陽極に用いる電極還元系を構築し、温和な条件下で高い分子量をもつポリシランが得られ、分子量の制御も可能である実用的なポリシラン類の合成法を開発した。この合成法が温和な反応系であることを活用し、官能基を側鎖に有するポリシランの合成に成功している。
5. 高配向PTFE基板上にポリシランの二軸配向膜を作製し、X線回折により一面軸配向していることを明らかにするとともにその偏光吸収スペクトルなど光学特性を明らかにすることにより、高度に配向したポリシラン薄膜内では、シリコン主鎖内での σ 共役領域の拡大、あるいは隣接分子間での相互作用が存在することを見出している。

以上のように、本論文は、炭素、シリコン、あるいはチタンを骨格とする、新規な機能性材料とその合成法を開発し、それら機能性材料が水素吸蔵材料や色素増感太陽電池用負極材料、または高い分子量を持つ実用的なポリシラン材料などとして有望であることを示しており、学術上、實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25年2月27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。