

京都大学	博士 (工学)	氏名	松下 哲士
論文題目	Morphology-Controlled Helical Polyacetylenes Available for Carbonization Precursors Producing Helical Graphites (ヘリカルグラファイトをもたらす炭素化前駆体としての形態制御ヘリカルポリアセチレン)		
(論文内容の要旨) 本論文は、形態制御したヘリカルポリアセチレンを前駆体とし、その形態保持炭素化によるヘリカルグラファイトの創成とその展開についての結果をまとめたものであり、序論、本編3編7章と結論から成る。 序論では、本研究の背景である液晶反応場におけるポリアセチレン合成とその炭素化物の調製について概説している。また、本論文のアウトラインについて簡単に解説している。 第1章では、巨視的配向ポリアセチレンを前駆体とし、その超音波処理により、シングルナノファイバーの調製を行った。重力を外部応力とする液晶流動法により、ポリアセチレンのフィブリルが一樣に流動方向と平行に配向した、巨視的配向ポリアセチレンが得られる。そのような絡み合いのないフィブリル束からは、その超音波処理により、容易にシングルファイバーが得られると考えられる。導電性高分子の配向制御およびシングルファイバーの形成は、電気・磁気物性の評価の観点から非常に重要である。 合成した薄膜の小片をエタノールに浸け、約5時間超音波を照射したところ、溶媒中で一樣に分散した。その電子顕微鏡観察により、半径が100 nm以下、長さが20 μm以上のシングルナノファイバーの形成を確認した。一方、トルエンなどの等方性溶媒を用いて合成したフィブリルが絡み合ったポリアセチレン薄膜からは、シングルファイバーは得られなかった。従って、シングルファイバーを得るためには、事前の配向制御が非常に有効であることが明らかになった。 第2章では、キラルネマチック液晶を不斉液晶場とする、液晶流動法により、巨視的配向ヘリカルポリアセチレンを合成し、その電気物性を評価した。ヘリカルポリアセチレンは高導電性とらせん構造を併せもつため、ソレノイド電流にもとづく誘起磁性の発現が期待される。しかしながら、渦巻き状構造をとるため、一方向のねじれ構造であってもフィブリルの向きはランダムであり、磁極の向きもランダムとなり磁性が相殺されることが予想される。すなわち、誘起されるソレノイド磁性をマクロに評価するには、高分子鎖ないしフィブリルの巨視的配向が必要である。 流動する力を外部応力としてキラルネマチック液晶に印加することにより、液晶はマルチドメイン構造からモノドメイン構造となる。モノドメイン状態であるキラルネマチック液晶を不斉液晶場としてアセチレン重合を行うと、一樣に配向したヘリカルポリアセチレンを合成できる。 得られた薄膜は、走査型電子顕微鏡により、ヘリカルポリアセチレンのフィブリルの束が液晶の流動方向に沿って一樣に配向した様子が観察された。また、フィブリルは一方向にねじれていることを確認した。次に、薄膜にヨウ素ドーピングを施し、その電気伝導度を評価したところ、流動方向と平行な方向の電気伝導度は6400 S/cmであった。また、電気的異方性 ($\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp}$) は2.3であった ($\sigma_{\parallel}$: 外力と平行方向の電気伝導度、$\sigma_{\perp}$: 外力と垂直方向の電気伝導度)。 第3章では、巨視的配向ポリアセチレンの熱分解による構造形態の変化を調べた。液晶中で合成したポリアセチレン薄膜は、分子鎖が高度に配向しており、結晶化度や炭素含有率 (約92.3%) が高く、分子内にsp²結合を含むため、熱処理によりグラファイト構造を容易に形成することが期待される。			

ポリアセチレンの熱分解およびその生成物についての検討はなされているが、その炭素化挙動についてはあまり明確にされていない。そこで炭素化前駆体の構造が処理温度により、どのように変化するかを調べた。その結果、約 450 °C での熔融、熱分解を経て、ポリアセチレンはその高次構造を完全に崩してしまうことが分かった。そのため、熱処理における構造形態の保持には何らかの不融化处理が必要であることが分かった。

第 4 章および第 5 章では、ナノスケールも含めて任意の形状に成形が可能な有機高分子を前駆体とし、これを炭素化することにより、種々の形状を有する炭素材料を創成することを目的とした。まず、炭素化前の形状と形態をそのまま保持し、高効率に炭素化する「形態保持炭素化法」を開発した。次に、同法により、ポリアセチレン等の炭素含有量の多い高分子を対象として、ナノサイズの微細構造が規則的に制御された機能性炭素膜を創成した。

通常の炭素化では、ナノ構造や特異的な形態をもった前駆体を用いたとしても、熱処理の過程でそれらは跡形もなく消失する (第 3 章)。また、炭素化収率も低い値に留まる。一方、ヨウ素を電子受容体とし、ヘリカルポリアセチレンをフルドーブした試料を炭素化前駆体として用いることで、ナノ構造および形態が完全に保持された炭素化物を得ることができた。この手法により、炭素化収率も 80 % 以上と飛躍的に向上した。続いて、2000 °C 以上の高温処理で得られた炭素化物は、ナノ構造が制御されたグラファイトであるとともに、その電気伝導度は 100 S/cm 以上の高導電性を有することが分かった。

第 6 章では、形態制御したヘリカルポリアセチレンを前駆体とし、その形態保持炭素化によりヘリカルグラファイトを調製した。

まず、キラルドーパントを使い分けることで、ヘリカルグラファイトのフィブリルの巻きの向きを (R) 体で左巻き、(S) 体で右巻きと制御することができた。また、キラルドーパントの添加濃度の調整や、その種類の選択により、ヘリカルグラファイトのねじれの度合いを制御することができた。さらに、第 2 章で述べた高度に配向制御したヘリカルポリアセチレンを炭素化前駆体とすることで、ヘリカルグラファイトの成長方向を垂直および水平に制御した。特に、巨視的に一方向に配向したヘリカルグラファイト薄膜において、電気的異方性の発現を確認した。

第 7 章では、側鎖に液晶基と長鎖アルキル基を有する二置換ポリアセチレン誘導体を合成した。側鎖型液晶性を発現させるとともに、外部応力により巨視的に配向を行い、直線二色性が付与された青色偏光発光を実現した。

合成したポリアセチレン誘導体は側鎖型液晶性を示し、青色発光を呈した。また、液晶状態においてラビング処理を施すことで巨視的に配向し、直線偏光青色発光性を発現した。さらに、電界発光素子の作成により、電界発光特性を評価した。このように、従来芳香族共役高分子特有の性質とされてきた光発光や電界発光特性を、脂肪族共役高分子であるポリアセチレンを用いて発現させることができた。

最後は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

氏 名	松下 哲士
-----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、不斉液晶反応場により形態制御したヘリカルポリアセチレンを前駆体とし、その形態保持炭素化によるヘリカルグラファイトの創成についての結果を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. 液晶がもつ外部応力 (重力) による配向応答能を利用し、モノドメイン化した液晶反応場を構築した。この液晶場でアセチレン重合を行うことで、巨視的に一方向に配向したポリアセチレンおよびヘリカルポリアセチレンを合成した。さらに、一方向に配向したポリアセチレンを超音波処理の前駆体とすることで、シングルナノファイバーが得られることを見出した。また、従来のスパイラル形態ではなく、一方向に配向したヘリカルポリアセチレンにおいて、電気伝導度における異方性の発現を実現した。

2. ナノスケールも含めて任意の形状に成形が可能な有機高分子を前駆体とし、これを炭素化することにより、種々の形状を有する炭素材料を創成した。まず、炭素化前の形状と形態をそのまま保持し、高効率に炭素化する「形態保持炭素化法」を開発した。次に、同法により、ポリアセチレン等の炭素含有量の多い高分子を対象として、ナノサイズの微細構造が規則的に制御された機能性炭素膜を創成した。これにより、成形が極めて困難なグラファイトへの階層構造の付与を可能とした。

3. 液晶へ添加する光学活性な分子の旋光性を選択することで、ヘリカルグラファイトのフィブリルの巻きの向きを制御した。また、光学活性体の添加濃度の調整や、その種類の選択により、ヘリカルグラファイトのねじれの度合いの制御を可能とした。さらに、高度に配向制御したヘリカルポリアセチレンを炭素化前駆体とすることで、水平および垂直配向ヘリカルグラファイトの調製に成功した。

本論文は、不斉液晶反応場を用いることでヘリカルポリアセチレンの階層的な形態を制御するとともに、それらを炭素化前駆体としたヘリカルグラファイトの創成手法の開発とその展開までを述べたものであり、これらの成果は学術上、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 22 年 2 月 22 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。

要旨公開可能日：2011 年 3 月 31 日以降