

学 位 審 査 報 告 書

(ふりがな) 氏 名	うえた あきら 上田 哲
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 24 年 3 月 26 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	理学研究科 化学専攻
(学位論文題目) Infrared Spectral Signatures of Fluorinated Carbon Nanostructures - A Molecular Dynamics Study (分子動力学法を用いたフッ化炭素繊維材料における赤外応答の研究)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 谷村 吉隆 教授 安藤 耕司 准教授 鈴木 俊法 教授

京都大学	博士（理学）	氏名	上田 哲
論文題目	Infrared Spectral Signatures of Fluorinated Carbon Nanostructures – A Molecular Dynamics Study (分子動力学法を用いたフッ化炭素繊維材料における赤外応答の研究)		
(論文内容の要旨)			
炭素繊維材料への大きな関心は物理化学の分野にとどまらず様々な分野まで広がり、特に電気デバイスやエネルギー関連の様々な研究がなされてきた。しかしながら、炭素同士の強力な結合により、これら炭素繊維材料は化学的に不活性であり力学的にも変動しにくく、現状では実験的な応用は制限されている。 炭素繊維材料の機能化は蓄電や導体としての性質をより高める可能性がある。また、付加反応によりそれら原子構造を変化させるので、上述の問題を解決する有効な手段である。そのため、強力な反応性をもつフッ素を付加させた、フッ化炭素繊維材料への関心が近年高まっており、実験での生成や応用の研究が活発になされている。 本学位論文では、分子動力学法によりそれらフッ化炭素繊維材料の赤外応答を解析し、得られた振動様態を基に実際の生成物の構造決定への有益な情報を提供している。 本論文では、まず 1，2-および 1，4-単層フッ化カーボンナノチューブの区別化について挑んだ。カーボンナノチューブに F 分子が付加する場合、2 つの F がベンゼン環のオルト位の位置に付加する 1，2-付加、ベンゼン環のパラ位に付加する 1，4-付加の 2 構造が考えられる。それら 2 構造それぞれの系において分子動力学計算を実行し、赤外応答に独自のピークが 1，2-付加構造でチューブ軸偏光方向の $\sim 400\text{ cm}^{-1}$、1，4-付加構造で $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ に現れた。400 cm^{-1} は $[\text{—C}(\text{s p } 3)\text{—C}(\text{s p } 3)\text{—}]$ がチューブ軸沿い集団で振動するモードであり、一方、1300 cm^{-1} は、C-F 間ストレッチ振動に $\text{C}(\text{s p } 3)\text{—C}(\text{s p } 2)$ 間の振動がカップリングする、局所的な原子間振動のモードであると解析された。これら 2 モードは、チューブ軸成分において独自の振動形態であり、1，2-および 1，4-単層カーボンナノチューブはこれらモードの検出によって区別することができる。 次に、付加フッ素の遷移で生じるフッ化グラフェン内欠陥の検出法を考察している。 単層炭素繊維材料のフッ素付加反応は基本的に表面の片方側でのみ進行するが、もう一方側へ F 配位が少量遷移する過程も示唆されている。分子動力学法により、フッ化グラフェンの逆側に F が配位したそれら欠陥由来の独自の振動モードを解析した。その結果、F が 1 つ逆側に配位する構造では特有のピークが $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ に現れ、2 つ逆側に配位する構造では $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ に現れた。800 cm^{-1} のピークは逆側に配位した $\text{F—C}(\text{s p } 3)$ の横揺れ振動モード由来であり、1150 cm^{-1} は逆側に歪んだ $\text{C}(\text{s p } 3)\text{—C}(\text{s p } 3)$ の振幅振動モード由来である。これらはそれぞれが独自の逆側配位構造に由来した振動であり、F が片側のみに配位する一般的な構造中の、F が逆側へ配位した欠陥はこれら 2 モードの測定によって検出できる。 更に、多層フッ化グラフェンにおける層間相互作用と層構造の決定も行った。分子動力学法により赤外応答を解析したところ、フッ化グラフェンの 1～4 層までの系において、700 cm^{-1} 付近に検出される層内 F—F 振動のモードが層間相互作用により様々な変化を見せた。これらピークの測定と解析により、層構造を決定できる。			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請学位論文では、フッ化炭素繊維材料の特徴的な構造由来の振動について研究を行い、それら独自の振動モードの解析と検出法に取り組んでいる。フッ化カーボンナノチューブやフッ化グラフェンなど、フッ化炭素繊維材料は今なお盛んにそれら各種性質・現象が研究されており、実際の生成の技術が進歩していく中で、申請者の研究のようなマイクロ描像に対する解析はこれからの炭素繊維研究においてより一層必要性が高まってくる。

申請者は、まず、フッ素付加構造についての、既存の生成実験における問題点を解決する手法の開発に挑んでいる。フッ化カーボンナノチューブの構造決定において、共存して生成されることにより現状では困難である 1, 2-付加構造と 1, 4-付加構造の区別を可能とした。各付加構造のみの系について分子動力学シミュレーションにより独自の振動様態を解析した結果、1, 2-付加構造ではチューブ軸偏光方向の赤外応答に $[-C(sp^3)-C(sp^3)-]$ がチューブ軸沿い集団で振動するモードが $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ に現れ、1, 4-付加構造では C-F 間ストレッチ振動に $C(sp^3)-C(sp^2)$ 間の振動がカップリングする、局所的な原子間振動のモードが $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ に現れ、より詳細なマイクロ構造の決定への情報を提起している。また、これらはフッ化カーボンナノチューブのみならず、フッ化炭素繊維材料全般での付加構造の決定へも応用が期待される。

次に、炭素繊維表面における F 配位の異性体構造の独自性を明らかにしている。研究そのものは、フッ化グラフェン表面に対して少量の内側遷移(便宜的に”外側配位”が一般的だと定義する)が引き起こす欠陥構造の検出を目的としているが、申請者が示唆しているように、それら結果はフッ化炭素繊維における表面外側と内側付加の異性体構造解析へも応用できる。F が 1 つ内側に配位する構造では、内側 $F-C(sp^3)$ の横揺れ振動由来のピークが $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ に現れ、2 つ逆側に配位する構造では、内側に歪んだ $C(sp^3)-C(sp^3)$ の振幅振動モードが $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ に現れた。これらは非常にシンプルで明解な検出法であり、実験分野への適応性も高い。

更に、フッ化炭素繊維材料の多層構造の決定においても有益な情報を提供している。多層フッ化グラフェン 700 cm^{-1} 付近に検出される層内 F-F 振動モードの挙動変化を明らかにした。現状これら多層構造の構築過程やフッ素付加反応は実験状況に非常に敏感であるため、画一的で安定した多層フッ化炭素繊維材料のより確立された生成法のためには、申請者研究のような多層フッ化構造の決定法の開発は必須である。

以上、申請者のフッ化炭素繊維材料における研究は、理論・実験双方を視野に入れたものでそれら発展・応用に寄与するところ大である。よって、博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。なお、平成 24 年 1 月 18 日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降