

氏 名	しら いし まさ し 白 石 誠 司
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3705 号
学位授与の日付	平 成 15 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Study on the basic properties of carbon nanotubes and fullerenes. (カーボンナノチューブとフラーレンの基礎物性に関する研究)

(主 査)
論文調査委員 教 授 伊 藤 秋 男 教 授 森 山 裕 丈 教 授 河 合 潤

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はカーボンナノチューブ・フラーレン等の所謂ナノカーボン材料を研究対象として、その基礎電子物性とガス吸着特性の解明に関する一連の研究成果をまとめたものであり、2部6章から構成されている。第1部では主に次世代のナノデバイス（特に電子デバイス）への応用を目的として材料の基礎物性の解明を行なっている。第2部では燃料電池向け水素吸蔵材料開発の視点、及び気体－固体相互作用の視点からカーボンナノチューブへの水素分子の吸着現象の解析を行なうと共に、新たな材料設計を行なうことによって、室温領域でのナノチューブへの水素の吸着現象の観測に世界で始めて成功している。

第1章は本論文の序論であり、ナノカーボン分野の研究史のレビューを行うと共に、ナノチューブ・フラーレンの持つ特異な物理的・化学的特性について論じ、それらを通して本研究を遂行する目的と意義を明らかにしている。

第2章はナノカーボン材料の仕事関数に関する研究の詳細が述べられている。仕事関数は電子デバイス・発光デバイスなどの設計に際して知るべき材料の基本特性の一つであり、有機分子・ナノカーボン材料に関する研究が近年盛んであるが、ナノチューブに関しては広く認められる報告例が未だ存在しなかった。そこで本章では、カーボンナノチューブの光電的仕事関数を大気型光電子分光法を用いて測定し、その値が5—5.3 eVであることを新たに見出している。更に、この仕事関数を決定する要因が炭素分子の持つ曲率、すなわち構造要因であることを初めて見出し、詳細な実験的・理論的解析を行っている。

第3章は特に単層ナノチューブに焦点を絞り、その電子伝導性の解析を行っている。ナノチューブネットワーク（マツト）材料における抵抗値の温度変化は従来様々な振る舞いが報告され、議論の対象となっていた。ここでは本現象の詳細な解析と、その結果として単層ナノチューブネットワークにおける電子伝導機構がチューブに内在する欠陥によって変化することを明らかにしている。さらに従来提案されていた様々なモデルとの比較検討も行い、近藤効果モデルや弱局在モデルでは現象を説明できないことを指摘し、チューブ中の金属性伝導部分と欠陥に起因するバリア部分との和で伝導機構が説明できることを新たに示している。

第4章はナノカーボン材料の電子デバイスへの具体的応用例として Field Effect Transistor (FET) への応用を取り上げている。 C_{60} を用いた FET デバイスは既に研究が行われており、n 型伝導性が報告されているが、本章では、プラズマ法による C_{60} -ポリマーを用いた FET の試作と、その極性が p 型であることを初めて報告している。また本ポリマー中の伝導機構がホッピング伝導であることも同時に示している。また C_{60} -ポリマー FET について、材料の特性を用いたセンシングデバイスへの応用の可能性の検討も述べられている。

第2部第5章では、特に単層ナノチューブと水素分子の相互作用について詳細な検討を行っている。ナノカーボン材料への水素吸蔵は主に次世代クリーンエネルギーデバイスである燃料電池への応用という観点から極めて有望視されている現象である。特にナノチューブへの水素吸蔵はナノテクノロジーの視点からも興味深いテーマであるが、その評価方法の曖昧さから確たる技術的方針が提示されておらず、また報告例も信頼性に欠けるものが大半であるという現況にある。そこで、本

章ではまずナノチューブと水素分子の相互作用メカニズムを明らかにし、更に室温領域での物理吸着を可能とする新たな材料設計指針を提案すると同時に、望ましい単層ナノチューブの合成・精製法の詳細を述べている。最後に詳細な吸着特性評価から従来困難と思われていた室温付近での単層ナノチューブへの水素の物理吸着現象を世界で始めて確認し、吸着メカニズムの検討を加えることによって本論文で提案されているモデルの妥当性を証明している。

第6章は本論文の総括であり、得られた結果・新規性などについてまとめている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、カーボンナノチューブやフラーレン等の所謂ナノカーボン材料の基礎電子物性とガス吸着特性の解明に関する一連の研究成果をまとめたものである。即ち、次世代ナノデバイス（特に電子デバイス）への応用を目的とした基礎物性に関する研究と、その応用として Field Effect Transistor (FET) 構造を有するデバイスについて検討を行っている。更に、燃料電池向け水素吸蔵材料開発の視点および気体－固体相互作用の視点からナノチューブへの水素分子の吸着現象の解析を行うと共に、新たな材料設計を行い、室温領域でのナノチューブへの水素の吸着を世界で初めて見出している。

Part 1 では、先ずナノカーボン材料を利用した電子デバイス・発光デバイスなどの設計に際して重要となる仕事関数について、大気型光電子分光法を用いた高精度測定に成功している。更に、仕事関数を決定する要因が炭素分子の持つ曲率、即ち構造要因であることを新たに見出し、詳細な実験的・理論的解析を行っている。

また、ナノチューブネットワーク材料における抵抗値の温度変化を詳細に解析することによって、単層ナノチューブネットワークにおける電子伝導機構がチューブに内在する欠陥によって変化すること、また近藤効果や弱局在モデルなどの従来モデルでは現象を説明できないことを新たに見出した。更に、ナノカーボン材料の電子デバイスへの具体的応用例として、プラズマ法によって作製された C_{60} ポリマーを用いた FET を試作し、その極性が p 型であることを世界で初めて確認し、ポリマー中の伝導機構はホッピング伝導であることを明らかにしている。また、 C_{60} ポリマー FET についてキャリア伝導を詳細に明らかにし、センシングデバイスへの応用の可能性を検討している。

Part 2 では、次世代エネルギーデバイスである燃料電池への応用として、ナノカーボン材料への水素吸蔵について検討している。即ち、単層ナノチューブ (SWNT) と水素分子の相互作用について検討し、室温領域での物理吸着を可能とする新たな吸着モデルを提案している。それに基づいて望ましい SWNT の合成・吸着特性評価を行うと共に、従来困難であった室温付近での SWNT への水素の物理吸着現象を世界で初めて観測し、吸着モデルの妥当性を実証している。

以上要するに、本論文は、カーボンナノチューブやフラーレン等の所謂ナノカーボン材料の基礎電子物性とガス吸着特性を明らかにすると共に、室温領域でのナノチューブへの水素の物理吸着を可能とする新たな材料設計指針を提案しかつ実証したものであり、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14年12月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行なった結果、合格と認めた。