

|         |  |
|---------|--|
| 氏名      | イシイ ヨウスケ<br>石井陽祐   |
| 学位の種類   | 博士(工学)   |
| 学位記番号   | 博第914号   |
| 学位授与の日付 | 平成26年3月23日   |
| 学位授与の条件 | 学位規則第4条第1項該当 課程博士  |
| 学位論文題目  | Novel Structural Characterization Method for Mesoporous Carbon-Ceramic Composites towards Their Applications for Energy Storage and Conversion<br>(メソポーラスカーボン-セラミックス複合体の新規構造評価法の開発とエネルギー貯蔵・変換材料への応用) |
| 論文審査委員  | 主査 教授 川崎晋司<br>准教授 園山範之<br>准教授 石川由加里  |

## 論文内容の要旨

活性炭、ゼオライトに代表される多孔質構造体は、触媒、触媒担体、分離・吸着材、電気二重層キャパシタ電極など様々な用途に応用されている工業的に重要な材料である。本論文は、直径が数ナノメートルの円柱状細孔が規則的に配列した多孔質材料(規則性メソポーラス構造体)について、粉末 X 線回折を用いた新しい細孔構造解析法を開発するとともに、骨格構造が炭素とセラミックスから構成される規則性メソポーラス構造体について、エネルギー貯蔵材料(イオン貯蔵電極)およびエネルギー変換材料(白色蛍光体)としての応用可能性について検討した結果について取りまとめたものであり、以下に示す全 8 章から構成される。

第 1 章では、本研究の背景となる基礎事項(メソポーラス材料の合成法および評価法、イオン貯蔵電極、蛍光体、ナノグラフェンの合成)について概説した。

第 2 章では、本研究で新たに開発した「粉末 X 線回折を利用した規則性メソポーラス材料の構造評価法」について議論した。本研究では、均一な直径の円柱状細孔が 2 次元六方格子状に規則配列したメソポーラス構造体について、小角領域における粉末 X 線回折強度(構造因子)の解析的な導出を行った。また、構築した理論の妥当性については、実際に

合成した複数のメソポーラス構造体（メソポーラスシリカ、メソポーラスカーボン-シリカ複合体）について、実測した回折プロファイルと理論プロファイルの比較を行うことで検討した。理論プロファイルは実測プロファイルを良く再現しており、X線回折パターン解析によって、従来から知られていた細孔の周期・配列の解析だけではなく、細孔直径や細孔壁の密度についても精度よく決定できることを示した。

第3章では、規則性メソポーラス材料（メソポーラスシリカ、メソポーラスカーボン、メソポーラスカーボン-シリカ複合体）の加熱処理に伴う構造変化について、第2章で示した粉末X線回折を利用した構造評価法を用いて検討を行った。メソポーラスカーボンのナノ構造は2000°C程度の加熱まで維持されており、メソポーラスカーボンがメソポーラスシリカやメソポーラスカーボン-シリカ複合体に比べて優れた熱安定性を有していることを明らかにした。

第4章では、メソポーラスカーボン-シリカ複合体（MCS）を経由して合成される「大小2種類の異なる細孔径を有する細孔構造を有するメソポーラスカーボン」について、電気二重層キャパシタ電極特性、リチウムイオン貯蔵特性、およびナトリウムイオン貯蔵特性の評価結果をまとめている。

第5章では、メソポーラスカーボン-チタニア複合体（MCT）のリチウムイオン貯蔵特性について検討した。X線回折の分析から、MCT中にはアナターゼと $\text{TiO}_2(\text{B})$ の2種類の結晶相が含まれていることを確認した。電気化学測定により、MCT電極が優れた高速充放電特性を示すことを確認したが、この特性はMCTの構造骨格中に存在する $\text{TiO}_2(\text{B})$ 相に起因するものであると考えられる。そこで本研究では、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 結晶相におけるリチウムイオン貯蔵過程の詳細な構造変化について明らかにするため、放射光X線回折を利用した $\text{TiO}_2(\text{B})$ 電極の充放電過程のその場観察実験を行った。

第6章では、メソポーラスカーボン-シリカ複合体（MCS）の蛍光特性について議論した。空気中で400~600°C程度の加熱処理を施したMCSは、紫外線（波長~370 nm）の照射下で高い輝度で白色発光することを明らかにした。この蛍光波長は可視光のほぼ全域に及ぶものであり、合成条件に依存して蛍光強度・色調が変化することを示している。

第7章では、ペンタセンを原料としたグラフェンナノ粒子の合成とその蛍光特性の評価を行った。この実験は、第6章で示したMCSの蛍光メカニズムについて議論するために行われたものであり、MCS中のカーボンナノ粒子が蛍光中心として機能し得ることを示した。また、ペンタセンの加熱処理に伴う脱水素縮合反応のメカニズムや、グラフェンナノリボンの電子状態についても実験的・計算化学的な手法を用いて議論した。

最後に第8章では、本研究で得られた主要な結果を総括するとともに、今後の課題・展望について述べた。

## 論文審査結果の要旨

提出された論文の内容については以下の通り。

石井君の博士論文では第1章において本論文で実施する研究内容の意義について説明している。メソポーラスカーボンの構造的特徴や応用可能性について詳述されておりよくまとまった導入となっている。第2章においてナノメートルサイズの細孔が規則配列しているメソポーラス材料の新しい構造解析法の構築が詳述されている。この解析法はX線回折実験を用いる方法で従来のガス吸着法や電子顕微鏡観察に比べてさまざまな環境下で実施でき、今後さまざまな実験との組み合わせが期待できる。この分野の構造物性研究に大きな進展を与えるものであり、高く評価できる。第3章以降においては炭素とセラミックスの2種から構成されるメソポーラス材料について、エネルギー貯蔵・変換材料の視点から議論している。具体的にはメソポーラスカーボン-チタニア複合体の電池電極特性、メソポーラスカーボン-シリカ複合体の蛍光特性について議論している。前者においては非常に優れた出力特性を実験的に示すとともにその機能発現メカニズムを放射光X線回折実験により明らかにしている。後者においては希土類元素はもとより金属元素を一切含まないまったく新しい蛍光材料を提示するとともに、発光メカニズムを実験・理論両面から明らかにした。この過程でグラフェン様分子を芳香族小分子の脱水素重合で合成するというユニークなアプローチを示し、ナノカーボン材料研究分野に大きなインパクトを与えた。

別紙記載の3名の審査員により2014年2月12日に論文内容の最終審査を実施した。まず、審査実施日以前にあらかじめ申請者より配布された論文内容について科学的妥当性、論文の意義などについて評価を行った。続いて、申請者から約40分論文内容について口頭による説明があり、その後約1時間にわたって審査員からの質問に答えるという形で審査を実施した。申請者の実施した研究内容は国際的標準と比較しても十分に高く、実際に国際的に評価が安定している米国化学会の物理化学雑誌、英国化学会のナノ材料関係の雑誌を含め国際誌に多数の論文が掲載されている。その研究内容を申請者は十分に理解しているだけでなく審査員に対して丁寧に説明する能力も高いことがわかった。審査員からの質問にも的確に回答した。この審査の結果、本論文は博士（工学）の学位授与に値すると判断した。