


学位論文の要旨

専攻名	物質生産工学	ふりがな氏名	まつむら かずき 松村 一輝	
学位論文題目	炭素材料のエッジ及び表面官能基の評価に関する研究			
<p>エッジは炭素材料の活性点であり、そこには種々の含酸素官能基が結合している。炭素材料の機能材料への用途を考えた場合、特性の発現、あるいは劣化機構を理解するうえで、エッジ及び官能基の評価は必須であると云える。しかしながら、それらの定性かつ定量的評価はこれまでの研究で未だなされていない。本論文ではそれらの評価手法の確立を目的とし、五つの章に分け、研究結果をまとめた。第一章は緒論とした。</p> <p>第二章では、TPD の波形分離の妥当性について検討した。活性炭試料に結合している種々の官能基は、不活性雰囲気下での昇温により、それぞれ固有の温度にて分解され、ガスとして放出される事が報告されている。その理論に基づき、昇温脱離 (TPD) 法による炭素材料の含酸素官能基の定量が行われてきた。さらに、TPD により放出されたガスの挙動を波形分離することで、官能基種の同定・定量が可能である。この場合、他の炭素材料の官能基の脱離温度が報告されている活性炭試料の場合と同様か調査する必要がある。本章では試料として膨張化炭素繊維 (ExCFs) を用い、TPD 及び XPS 測定を組み合わせることで官能基の分解挙動を調べた。その結果、ExCFs の有する各官能基種は、活性炭試料と比較して同等の分解温度と類似した挙動を示した。従って、その分解温度を参考にガスの放出挙動の波形分離を行う妥当性を見出した。</p> <p>第三章では、炭素材料のエッジの評価における昇温還元 (TPR) 法の適用についてまとめた。従来、TPD により官能基を除去したエッジに水素を付与し、その試料を燃焼 (TPO ; 昇温酸化) する事でエッジを終端した水素を水として放出させ、その量からエッジの量を見積もってきた。しかしながら、TPO 測定によりエッジ量を定量する前処理の過程で生じる熱履歴により、試料のエッジ付近の構造が変化し、水素化前にエッジが減少している可能性が指摘された。そこで TPD 後に水素化を行う過程を TPR 法に置き換える事を試みた。TPR 法では、水素雰囲気下にて炭素試料を昇温する事で官能基を還元し、エッジを水素で終端できる事が期待される。TPO 測定の前処理として TPR を選択し、ExCFs のエッジの評価を試みた結果、従来の手法と比較して多くのエッジが水素化された事が明らかとなった。さらに、TPD 後と比較して TPR 後の ExCFs は構造変化が抑制されている事も明らかとなり、熱処理に伴うエッジ付近が構造変化し得る場合、本手法により、より正確なエッジの評価が可能である事が明らかとされた。</p> <p>第四章では、熱を伴う前処理を経由しないエッジの定量評価についてまとめた。第三章で TPD 後と比較して TPR 後の試料では構造変化が抑制される事を見出した。しかしながら、TPR 後の ExCFs においても構造変化が認められた事から、TPR を用いた場合でもエッジの水素化は不完全であると考えた。従って、熱を伴う前処理を経由せずにエッジの量を見積もる事が望ましい。そこでエッジに結合した化学種を水素及び含酸素官能基と仮定した場合、エッジに直接結合した水素、水素を含む官能基及び水素を含まない官能基があり、それらの総量が</p>				

エッジの量に対応すると考えた。本章では、水素及び水素を含む官能基はTPO法により、含酸素官能基はTPD法によりそれぞれ定量し、エッジの定量と、そこに結合した化学種の同定・定量を試みた。その結果、ExCFsは多くのエッジを有しており、そのほとんどが含酸素官能基で終端されている事が明らかとなった。一方、ケッチェンブラック及び活性炭は比較的エッジ量が少なく、またその大部分は官能基で終端されていない事が明らかとなった。この結果はそれぞれの試料の作製履歴を反映していると考えられ、本手法は種々の試料の含酸素官能基あるいは水素で終端されたエッジの定量を可能とする事から、炭素材料の末端構造の評価に対して有効である事を明らかにした。

第五章では、種々の酸化処理を施したエッジの評価についてまとめた。これまでオリジナルの炭素材料のエッジ及び官能基の評価を行ってきた。しかしながら、炭素材料の応用を考えるうえで後処理が施される場合も多い事から、それらのエッジの評価も求められる。そこで第四章で提案した手法を用い、熱処理により官能基を除去した種々の試料、またそれらを酸化した試料のエッジの評価を試みた。酸化処理には二種類の酸溶液を用いた。ピラニア溶液を用いた場合、含酸素官能基で終端されていないエッジが増加し、一方硝酸を用いた場合、エッジ及び官能基のいずれも増加した。また試料種によってエッジ及び官能基の増加傾向が異なる事も明らかとなった。従って、本手法では出発材料が有するエッジ及び官能基量の評価、また熱処理や酸処理といった後処理が反映されたエッジ及び官能基量の詳細な評価に対し有効である事を見出した。

【1919文字】

(注) 和文 2,000 字又は英文 800 語以内

続紙 有 無

学位論文審査結果の要旨

専攻	物質生産工学専攻	氏名	松村 一輝
論文題目	炭素材料のエッジ及び表面官能基の評価に関する研究		
主査	豊田 昌宏		
審査委員	大賀 恭		
審査委員	津村 朋樹		
審査委員	西口 宏泰		
審査委員			
審査結果の要旨 (1000 字以内)			
<p>炭素材料の末端(エッジ)は反応活性点であり、それを定量的に評価する事があらゆる機能性炭素材料の設計で求められている。これまでの多くの報告で、例えば、種々の活性炭試料が有する含酸素官能基種とその定量性について議論されているものの、エッジを多く有する材料での官能基の評価に対して、従来の方法の適用が妥当であるか、また、その精度について確認が求められている。特に、これまでの評価では、実際の評価の際に熱処理過程が導入された場合、試料の構造が変化する可能性があることから、評価の妥当性に疑問が持たれていた。そこで、炭素材料のエッジ、あるいは含酸素官能基の評価・定量の精度を高め、また、種々の炭素材料に対応し得る評価手法の確立を目的とした。第1章を緒言とし、第2章では TPD (昇温脱離) の波形分離の妥当性の検討を、第3章では、TPR のエッジ評価への適用を、第4章では、炭素材料が有する水素種及び酸素種の定量によるエッジ付近の化学種の評価を、第5章では、酸化処理を施した種々の試料のエッジ及び含酸素官能基の定量評価を行った。TPD 及び XPS の結果を関連付けた結果、膨張化炭素繊維(ExCFs)の有する各種官能基は、温度範囲をもって分解・脱離されるものの、既往の研究で明らかにされている活性炭試料の官能基種の分解温度と類似した挙動を示した。従って、その分解温度を参考に TPD カーブの波形分離を行う妥当性を見出した。TPR (昇温還元)による含酸素官能基の評価では、H₂ 雰囲気での試料処理は、単純な官能基の脱離だけでなく、種々の副反応が生じる事から、放出ガスの種類と量から各官能基の評価を行うことが困難であることを明らかにした。このことから、含酸素官能基の評価を行う場合、TPR と比較して TPD は信頼性が高いと結論付けられた。また、TPO (昇温酸化)の前処理として水素化を行う際に、TPO 前に TPD を行うことから、水素処理前に 1100 °C までの昇温脱離過程を経ていることから、結晶性が向上し、欠陥の一部が修復される可能性が考えられた。一方、TPR 測定後に TPO を行う手法では、昇温過程で含酸素官能基の還元反応が起こり、大部分のエッジが水素で終端されると考えられ、エッジの修復による減少が抑制されることで正確にエッジを評価できることを明らかにした。このことから、熱処理に伴うエッジの修復の可能性がある場合、TPR 後に TPO を行う手法を用いることにより、より正確なエッジの評価が可能になることを明らかにできた。以上、本研究の手法では、熱履歴を伴わないエッジの定量評価では、出発材料が有するエッジ及び官能基量の評価、また、熱処理や酸処理といった後処理が反映されたエッジ及び官能基量の詳細な評価に対し有効であり、種々の炭素材料の評価に適用できること明らかにし、炭素材料が持つ特性について知見を得ることができるとも明らかとした。TPD, TPO, TPR を組み合わせた評価手法の確立には、オリジナリティがあると考えられる。また、考察も充分で、複数回の学位審査発表で課題も解決され、指摘された構成等については、タイトルを含め修正されていることから、学位論文としてふさわしいものと判断し、合格とした。</p>			