

別紙 1-1

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 中西 勇介

論 文 題 目 Templated Synthesis of One-dimensional Diamond Nanostructures inside Carbon Nanotubes from Diamondoid Molecules
(ダイヤモンドイド分子を前駆体としたカーボンナノチューブ鑄造法によるダイヤモンドの1次元ナノ構造の創製)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学大学院理学研究科 教授 理学博士 篠原 久典
委 員 名古屋大学大学院理学研究科 教授 理学博士 阿波賀 邦夫
委 員 名古屋大学物質科学国際研究センター 教授 博士(工学) 菱川 明栄

論文審査の結果の要旨

別紙 1-2

本論文はカーボンナノチューブ (Carbon nanotube, CNT) をリアクターにした新奇炭素材料であるダイヤモンド・ナノワイヤーの合成・評価と, CNT にフラーレンを内包した複合物質 (ピーポッド) の構造・物性評価を分子モデリングにより行ったものである。第一章では研究背景として CNT の内部空間の化学が論じられている。第二章では CNT の分子モデルであるシクロパラフェニレン (Cycloparaphenylene, CPP) とフラーレンのホスト-ゲスト化学について述べられている。第三章では CNT を鋳型にした直鎖状のナノダイヤモンドの創製と透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope, TEM) による構造評価, 生成機構の考察について記述されている。第四章ではダイヤモンド分子のアルコール誘導体を内包させたピーポッドの高収率合成と, それを原料にした新奇ナノダイヤモンドの探索研究について述べられている。

さまざまな原子や分子を内包した CNT 複合物質, ピーポッドは内包物の影響により, 本来の CNT とは異なる電子物性を示す。さらに内包された原子や分子は CNT のなかで特異な化学反応を起こし, 通常では見られない 1 次元ナノ物質を形成する。さまざまなピーポッドの研究が行われ, 特異な物性が明らかにされているが, その起源についてはほとんど解明されていない。また, CNT を鋳型にした新奇 1 次元ナノ物質の合成研究も十分に進んでいるとは言い難い。申請者はこの現状を鑑みて, 以下の研究に取り組んだ。

第 2 章では, 申請者はベンゼン環がパラ位を通して環状に連結した CPP と, 金属内包フラーレン ($M@C_{82}$) のホスト-ゲスト化学の研究を行った。CPP は CNT の部分骨格に相当する分子である。その結合定数は内包金属の種類や個数に関わらず, フラーレンのサイズのみ依存することが明らかにした。その値は, 他に類を見ないほど高い。このようなサイズ依存性は実際のピーポッドでも確認されており, CPP 錯体がピーポッドのモデルとして機能することがわかる。さらにこの強力な相互作用を利用し, 混合物から特定の金属内包フラーレンを抽出することに成功した。

一方で, CNT を鋳型にしたダイヤモンド・ナノワイヤーの合成を行った。第 3 章ではダイヤモンドの一種であるコングレサンの臭化物を出発原料にし, コングレサンが直鎖状に連結したダイヤモンド・ナノワイヤーの合成に成功した。さらに申請者はさまざまな対照実験を行うことで, その反応が CNT 表面に付着した鉄ナノ粒子 (CNT を合成する際の触媒残渣) に起因することも突き止めた。

第 4 章では, ダイヤモンドイドを CNT に内包したダイヤモンドイド・ピーポッドの高収率合成について記述されている。一般に表面を水素で終端されたダイヤモンドイドはフラーレンなどの芳香族分子と比較すると, 内包率は低い。申請者はダイヤモンドイド骨格にヒドロキシ基を導入することで内包率が飛躍的に向上することを発見した。赤外分光の結果から CNT の内部で水素結合が生じていることが明らかになった。さらにこのダイヤモンドイド・ピーポッドを出発原料にして新たなナノダイヤモンドの探索研究も行っている。ピーポッドを高温高压の環境にさらすことで, これまでにない未知の結晶構造を可能性も示唆された。

上記のように, 本論文では新奇ナノ炭素材料であるダイヤモンド・ナノワイヤーの合成及び, ピーポッドの分子モデリングに成功しており, 学位論文として十分な新規性・革新性を備えている。したがって, 申請者は博士(理学)の学位を授与される資格があるものと認められる。