

氏名	内田 有紀子
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博甲第3143号
学位授与の日付	平成18年 3月24日
学位授与の要件	自然科学研究科物質分子科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	金属分散炭素系電磁波吸収複合材料の作製と物性に関する研究
論文審査委員	教授 高田 潤 教授 阪田 祐作 教授 岸本 昭

学位論文内容の要旨

本研究では、誘電損失と磁性損失による吸収を合わせ持つ、新しい広帯域電磁波吸収複合材料の開発を目指し、その作製方法および材料特性について研究を行った。具体的には、誘電損失材料として炭素に、磁性損失材料としてバルクで非常に高い透磁率を示す軟磁性金属 (Fe, Ni) および軟磁性合金 (Fe-Co 合金, Fe-Ni 系合金) に注目し、それらを組み合わせた材料を取り扱った。密度差の大きい炭素と金属や合金を複合化するために、炭素質の形成と金属や合金の生成を同時に行う必要があり、種々の前駆体法について検討を行った。これにより、炭素中に金属や合金を微細に分散・複合化することを試みた。

備長炭/Fe 複合材料の研究においては、炭素の結晶性と誘電率の関係を定性的に明らかにした。また、複素比誘電率の体積分率依存性および周波数依存性を数式化した。この式を用いてシミュレーションした電磁波吸収特性は、実際に作製した成形体の実測値と非常に良く一致し、本系における誘電損失型電磁波吸収体設計手法の妥当性が確かめられた。

金属イオンを交換したキレート樹脂を前駆体とした系においては、MIER-CTR (Carbothermal Reduction of a Metal Ion-Exchanged Resin) 法を用い、炭素中に 3 元合金を生成することに初めて成功した。炭素マトリックス中には 200~700 nm の Fe-Ni-Cu 合金粒子が生成し、その金属組成はイオン交換に用いる反応溶液中の金属イオン濃度を調整することにより制御できることを明らかにした。

従来複酸化物の合成に用いられてきた錯体重合法を炭素/合金複合材料の調製に応用することで、炭素/金属複合材料の調製における新たな手法を開拓した。この手法により調製した炭素/Fe-Co 合金複合材料および炭素/Fe-Ni-Cu 合金複合材料中の合金組成は、仕込み組成とほぼ一致しており、前述の MIER-CTR 法よりも容易に金属組成比を制御することを可能にした。特に炭素/Fe-Co 合金複合材料においては、炭素化温度の変化にともない磁気特性に大きな変化が現れた。600 °C で炭素化した炭素/Fe-37Co 合金複合材料は炭素マトリックス中に約 10 nm の合金粒子が分散した微細組織を有し、超常磁性を示すことが明らかとなった。その結果、非常に小さい保磁力を示し、複素比透磁率は 1~10GHz の範囲で周波数変化を示すことを明らかにした。

以上のように本研究では、誘電損失材料である炭素と磁性損失材料である金属や合金を微細複合化した電磁波吸収材料の新しい調製法を確立し、電磁波吸収材料の材料設計に対し新しい指針を示した。

氏名	高橋 聡
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博甲第3144号
学位授与の日付	平成18年 3月24日
学位授与の要件	自然科学研究科物質分子科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Study on Hydrogen Bonding Systems of Trifluorolactates for Crystal Engineering (結晶工学を指向したトリフルオロ乳酸エステルの水素結合に関する研究)
論文審査委員	教授 宇根山健治 教授 田中 秀雄 教授 酒井 貴志 助教授 片桐 利真

学位論文内容の要旨

結晶中の分子の配列構造を分子が自ら集まろうとする性質（自己集合）を利用して制御する手法は結晶工学（Crystal Engineering）と呼ばれ、これからの有機材料開発を革新的に進める手法と期待される。本研究では、トリフルオロ乳酸エステル分子の水素結合による自己集合能力を利用した結晶構造制御と、得られたナノ細孔体の機能評価に関するものである。

1) トリフルオロ乳酸エステルの結晶構造と、その分子間水素結合の構造について、単結晶 X 線構造解析により得られた研究成果をまとめた。トリフルオロ乳酸エステルは連続的な水素結合を介して1次元的自己集合体（水素結合ネットワーク）を形成していた。このことから、トリフルオロ乳酸エステルの水素結合ネットワークはその分子を1次元的に5Å間隔で整列させる能力を持つことを示し、これを結晶工学に利用できることを示した。

2) 分子内にトリフルオロ乳酸の両方の鏡像異性体を含む(R,S)-二頭型トリフルオロ乳酸エステルを設計、合成し、その自己不斉認識による同じ立体構造を有するトリフルオロ乳酸エステルの立体特異的な水素結合の形成を確認した。すなわち、分子に「右手」と「左手」を導入して、結晶中で「握手」をさせるようにその分子を連結できることを示した。

3) 二頭型トリフルオロ乳酸エステルの結晶構造を系統的に解析し、結晶工学的見地から考察した。トリフルオロ乳酸エステルの水素結合は結晶構造を単純化し、予測性の高い結晶構造を与えることを明らかにした。そして、結晶中にトリフルオロメチル基を壁面とするトンネル構造を構築し、分子構造によってそのトンネル細孔径を1～4Åの間で調整できることを示した。

4) 上記結晶工学的研究により得られたトンネル細孔結晶のガス吸着機能を検討した。細孔径2.5Åのトンネルを有する結晶は、その細孔径よりも大きなガス分子（窒素・アルゴン・二酸化炭素）を吸着した。そして、アルゴンを吸着させた結晶の単結晶 X 線構造解析により、ガス分子の吸着に伴うトンネル構造変化を示した。さらに二酸化炭素は最も吸着されやすく、他のガス分子に対する二酸化炭素の選択的吸着材料としての可能性を示唆した。

以上、本研究では、トリフルオロ乳酸エステルの水素結合構造を単結晶X線構造解析により明らかにし、その水素結合の結晶工学における有用性を二頭型トリフルオロ乳酸エステルの結晶構造から示した。また、二頭型トリフルオロ乳酸エステルにおける分子の対称性と結晶構造の関係を明らかにし、結晶工学における分子設計の指針を得た。さらにこの結晶工学的研究から得られた細孔性結晶の興味深いガス吸着能を見出した。