

ナノサイズ分子系の特異性の開発に関する共同研究

Cooperative Research of Creation and Elucidation of Novel Characteristics of Nano-size Molecular Systems

(研究プロジェクト番号: JSPS-RFTF 96P00206)

プロジェクトリーダー

山邊 時雄 (財)基礎化学研究所・研究担当理事

コアメンバー

佐藤 博保 三重大学工学部・教授

吉野 勝美 大阪大学大学院工学研究科・教授

石川 満夫 倉敷芸術科学大学産業科学技術学部・教授



1. 研究目的

本研究の目的は、特異な物性を示すナノサイズ分子・原子系の生成のメカニズムや表面・界面における動的過程を明らかにすると共に、これらの特異な性質を理論的に解析し、さらに原子スケールからの制御に基づいてこれらの分子材料の設計・開発を行い、21世紀のわが国の高度基盤技術に資することのできる新規材料の創製を目的とし、以下の4つのグループで分担して研究を推進した。

- (1) 分子機能グループ (山邊時雄、石川 滋、清水 寧、加藤 貴)
- (2) レーザー反応グループ (佐藤博保、西尾 悟)
- (3) 光電機能グループ (吉野勝美、大森 裕、尾崎雅則、藤井彰彦、荒木 久)
- (4) ケイ素機能グループ (石川満夫、小林久芳、仲 章伸、川内 進)

2. 研究成果概要

2.1 分子機能グループ

リチウムイオン電池の負極としては、有限のフェナントレン型の端を有するナノサイズ炭素分子系が有効であり、等方性ピッチを原料とし、低温で焼成することによって、末端がフェナントレン型を多く含み、水素で終端された平均直系2~3ナノメートルの円盤状のいわゆる多縮合環芳香族化合物(PHA)からなる新炭

素系電子材料を作製した。この新材料は今までのもものとは大きく異なり、きわめて隙間の少ないものであることがわかり、世界で最高の初期充電量とサイクル効率を示した。さらに、フェナントレン端に付着したリチウムにより、端の構造が変形し、より多量のリチウムを吸蔵することも明らかにした。その他、最近発見されたポリアセンの超伝導性、特に超伝導転移温度を振電相互作用の立場から理論的に説明すると共に、新しいアセン系の超伝導温度の予測も行った。さらに、シリコン表面のエッチング過程についても、全く新しい機構を提唱した。

2.2 レーザー反応グループ

3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸無水物(PTCDA)のエキシマーレーザーによるアブレーション(ELA)反応を利用して、ポリペリナフタレン(PPA)構造を有し、リチウムイオン電池の負極材料として使用できる有機半導体薄膜を生成させた。PTCDAとCoとを混合したターゲットをアブレーションし、得られるフラグメントを300℃に保った基板上に堆積させることで電導度が約 $1 \times 10^{-1} \text{Scm}$ のPPN薄膜が得られた。この薄膜を用い、実際に電池を組んで充放電特性を測定した。

2.3 光電機能グループ

カーボンナノチューブを中心とするナノ構造炭素の成長条件の最適化、成長メカニズムを明らかにすると共に、新たな機能応用の可能性を探求した。各種基板上に成長させたカーボンナノチューブの収率、密度、形状が基板材料の濡れ性や表面張力に強く依存することなどを見出し、直線状で長さのそろったカーボンナノチューブを高密度に高収率で成長させることに成功した。これを用いて高効率の電子放出素子を実現し、また新しい光電変換デバイスを提案した。更に、ナノスケールの周期多孔構造炭素を作製する技術を確認し、この新しい材料が周期多孔性が故に電子的にも光学的にも画期的な性質を示すことを見出し、新しい機能性を提案すると共に、その電子状態とメカニズムを強束縛近似を用いたヒュッケル法により理論的に解明した。

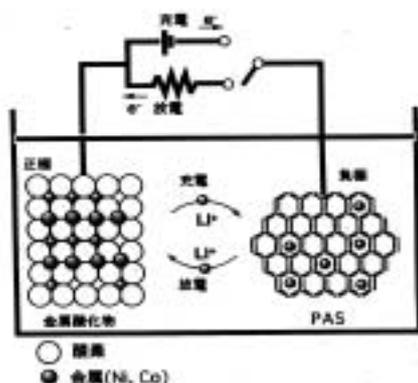


図1 リチウムイオン2次電池の動作モデル

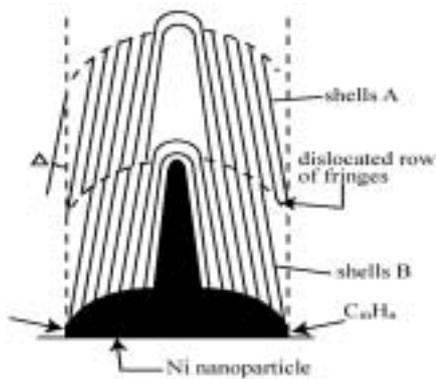


図2 カーボンナノチューブの成長メカニズムと周期多孔構造炭素

2.4 ケイ素機能グループ

(1) 燃料電池関連反応機構の研究：クリーンエネルギーとして期待されている水素 酸素型燃料電池の内部で起こる化学反応を密度汎関数法と Pt_{10} クラスターモデルを用いて研究した。反応としては、水素分子の表面における解離吸着、酸素分子の表面における解離吸着、HとO原子とからOHラジカルの生成、OHラジカルとHとからの水の生成を扱い、最も大きな活性化エネルギーは、酸素分子の解離吸着であった。また、水素ガス中に含まれるCO分子による触媒被毒を改善するために用いられるPtRu合金触媒の耐被毒効果を調べるために Pt_5Ru_5 クラスターモデルによる計算も行い、第2層にRu原子がある場合の表面Pt原子へCOが吸着する場合に、Pt-CO結合が弱まることが確かめられた。(2) シリコン dendrimer の合成に関する研究：アームとして - 共役が期待されるチエニレングループとケイ素 ケイ素結合とを繰り返し単位とする置換基を含み、トリス(クロロジメチルシリル)メチルシランおよびテトラキス(クロロジメチルシリル)シランをコアとする dendrimer を合成し、それらの光物性を明らかにした。これらの成果に関しては特許を取得した。

3. 結論

炭素、ケイ素等典型元素のナノサイズ分子・原子系の生成メカニズムと表面界面における特異性を理論的にまた実験的に解明し、次世代の新規材料開発の指針を確立し、また実用的にもこれらによる二次電池、燃料電池、電子放出材料、新規電子デバイス実現の道を拓いた。

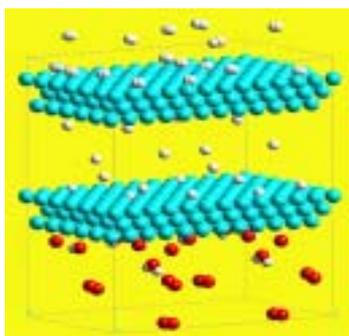


図3 水素 酸素型燃料電池の模式図

主な発表論文

- (1) H. Araki, H. Kajii, and K. Yoshino, Effects of Substrate Materials on Growth of Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition Using Meta-Phthalocyanines, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) L1351-L1353.
- (2) M. Ishikawa, K. K. Lee, W. Schneider, A. Naka, T. Yamabe, and Y. Harima, Synthesis and Some Properties of Nanosize Starlike Silicon Compounds, *Organometallics*, **19** (2000) 2406-2407.
- (3) S. Nishio, H. Sato, and T. Yamabe, Control of Structure and Electronic Properties of Amorphous Organic Semiconductive Thin Films Prepared by Excimer Laser Ablation, *Appl. Phys. A*, **69**[Suppl.] (1999) S711-S714.
- (4) S. Wang, S. Yata, J. Nagano, Y. Okano, H. Kinoshita, H. Kikuta, and T. Yamabe, A New Carbonaceous Material with Large Capacity and High Efficiency for Rechargeable Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 2498-2502.
- (5) K. Yoshizawa, T. Yumura, and T. Yamabe, The Role of Orbital Interactions in Determining the Interlayer Spacing in Graphite Slabs, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 11871-11875.