

## 学位論文の審査結果の要旨

本論文は、ポリビニルアルコール (PVA) およびコットン繊維を出発原料に多孔性かつナノシート構造をもつ新規ナノカーボン (カーボンナノシート) を作製し、それらの電気二重層キャパシタ (EDLC) 特性を評価した研究をまとめたものである。

第1章では、緒言が記載されている。研究の社会的背景、EDLC の原理、電解液、炭素材料、および目的についてまとめている。世界および日本における社会状況と本研究の位置づけについて、また EDLC とそれを構成する材料に関して的確にまとめている。

第2章では、亜鉛イオンおよび硝酸イオンを含浸した PVA フィルムの熱分解による多孔性カーボンナノシート (PCNS) の作製と生成メカニズムについて論じている。硝酸亜鉛水溶液を含浸した PVA フィルムの熱分解反応を示差熱天秤 (TG-DTA) や走査型電子顕微鏡 (SEM) などを駆使して分析し、PCNS の生成メカニズムを明らかにしている。また、77 K における窒素吸着等温線測定などにより、PCNS の細孔構造を詳細に明らかにしている。さらに、PCNS を電極とする EDLC を構築し、サイクリックボルタメトリーおよび定電流充放電測定により電気化学特性を評価し、PCNS が高いイオン拡散性とそれを反映した高い出力特性を示すことを明らかにした。

第3章では第2章で得られた知見を応用し、コットン繊維を炭素前駆体として用い、繊維壁が多孔性のカーボンナノシートからなる中空状活性炭素繊維 (HACF) の作製した成果について述べている。まず、中空状繊維構造および細孔構造が発達するメカニズムを、TG-DTA などの各種分析結果とコットン繊維の構造に注目し解析している。それらの解析結果から、マイクロフィブリルでできた1次壁により中空状繊維構造が保持されること、およびコットン繊維に含浸した硝酸亜鉛の熱分解により生じた酸化亜鉛の炭素熱還元過程で、マイクロ孔が発達することを明らかにした。次いで、HACF を電極とする EDLC を構築し、充放電試験などの結果から、HACF の EDLC 特性について調べている。その結果、HACF は高い静電容量と良好な出力特性を示すことが明らかにした。明瞭な中空繊維構造を有し、かつ繊維壁が多孔性カーボンナノシートで構成された炭素繊維の報告は少ない。本研究において、コットン繊維に固有の構造を巧みに利用して特異な構造を有する炭素繊維を創製したことは、学術的に大いに評価される。

第4章では、セルロース系繊維の焼成により創製した炭素材料に関して、セルロース繊維の構造が炭素材料の構造に与える影響について述べている。炭素前駆体に、マーセル化したコットン繊維およびセルロースナノファイバー (CNF) を用いると、それら前駆体の結晶構造を反映して、HACF とは異なる構造のカーボンナノシートが生成することを示した。また、繊維構造とナノシート構造が EDLC 特性に与える影響も評価した。これらの研究成果は、カーボンナノシートの凝集形態と EDLC 特性との相関を明らかにした点で学術的な意義があり、さらに高性能 EDLC の開発にも貢献する成果とも言える。

第5章は総括であり、本論文の内容を簡潔にまとめている。

本論文では、高分子および繊維の結晶領域と非晶質領域を選択的に炭化または熱分解することにより、構造をナノレベルで制御した炭素材料の創製に関して述べている。炭素前駆体の結晶構造を選択および制御すると、ナノシートの凝集構造が異なるカーボンナノシートが生成することを明らかにした点で学術的価値を有している。また、EDLC 特性を評価した研究からは、シートの高次構造が EDLC 特性に与える影響を明らかにした点において学術的な価値がある。これらの研究成果の一部は、2編の有審査原著論文として学術雑誌に受理されていることを確認した。以上のことから、本論文は学位論文として十分に認められるものと判断した。

## 公表主要論文名

1. Yoshiyuki Hattori, Rikio Kojima, Kento Sagisaka, Motoki Umeda, Toshihisa Tanaka, Atsushi Kondo, Taku Iiyama, Mutsumi Kimura, Hiroyuki Fujimoto, Hidekazu Touhara, "Preparation and formation mechanism of porous carbon nanosheets by thermal decomposition of polyvinyl alcohol films impregnated with zinc (II) and nitrate ions", *Solid State Sciences*, Vol. 65, 33–40 (2017). (2017年3月発行に掲載)

2. Kento Sagisaka, Atsushi Kondo, Taku Iiyama, Mutsumi Kimura, Hiroyuki Fujimoto, Hidekazu Touhara, Yoshiyuki Hattori, “Hollow structured porous carbon fibers with the inherent texture of the cotton fibers”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 710, 118–122 (2018). (2018年10月発行に掲載)