The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Ordered Mesoporous Carbons Synthesized by an Organic-templating Method and Their Performance as Electrode for Electric Double-layer Capacitor
Author(s)	金, 津
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58255
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【136】

氏　　名	金津（JIN JIN）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　２４６２１　号
学位授与年月日	平成 23 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学　位　論　文　名	Ordered Mesoporous Carbons Synthesized by an Organic-templating Method and Their Performance as Electrode for Electric Double-layer Capacitor （有機鋳型法を用いた規則性メソポーラスカーボンの合成と電気二重層キャパシタ性能）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　西山　憲和 （副査） 教　授　大垣　一成　　教　授　松村　道雄　　教　授　平井　隆之

論　文　内　容　の　要　旨

本研究では、新規な電極材料（EDLC）、吸着剤、触媒担体の開発へ向け、多機能・高性能炭素材料の開発を目指し、無機鋳型を用いずに、有機鋳型法により規則性メソポーラスカーボンを合成する手法を開発した。ヒドロキシ基を有する炭素源（レゾルシノール、ジヒドロキシナフタレン、ベンジルアルコールなど）と鋳型剤であるトリブロックコポリマーが規則性メソ構造をもつ自己集合体(Fig. 1)を形成することを見出し、新規なメソポーラスカーボンを合成した。さらにメソポーラスカーボンの細孔径・細孔構造の制御法を確立した。規則性メソポーラスカーボンの電気二重層キャパシタ性能について評価し、高いイオン拡散性を確認した。また、トリブロックコポリマー薄膜に炭素源蒸気を浸透させる手法を考案し、メソ細孔が一層並んだ超薄膜を合成した。

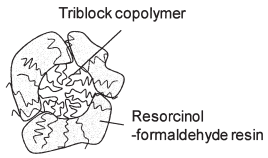

Fig. 1 Possible structure of organic-organic assembly.

Chapter 1　緒言

規則性メソポーラスカーボンの合成法として、従来法の無機鋳型法および本研究の有機鋳型法についてこれまでの報告を紹介し、それを基に本研究の背景および目的を述べた。

Chapter 2-3　メソポーラスカーボンの細孔構造、細孔径制御

有機-有機集合体の形成を利用した有機鋳型法により、規則性メソポーラスカーボンを合成した。カーボン源としてレゾルシノール(R)/ホルムアルデヒド(F)樹脂、鋳型剤としてトリブロックコポリマーPluronic F127を用いた。前駆溶液のF127/RFモル比を変化させることによって、細孔径および細孔構造を制御することが可能であることを見出した。例えば、Fig. 2に示すようにチャンネル状一次元細孔構造を有するヘキサゴナルメソ構造体(COU-1)およびwormhole状三次元細孔を有するメソ構造体(COU-2)を合成した。界面活性剤のミセル構造形成の理論で用いられるパッキングパラメーター(g値)とメソ構造の関係を有機-有機複合体に適用し、メソポーラスカーボンの構造変化を説明することができた。

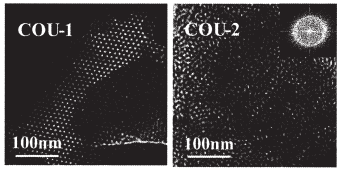

Fig. 2 TEM images of COU-1 and COU-2.

Chapter 4-5　電気二重層キャパシタ性能

KOHを用いたアルカリ賦活により、メソポーラスカーボンの表面積および細孔容積を増加させた。水系および非水系とも賦活したメソポーラスカーボンは市販の活性炭およびメソポーラスカーボンに比べ、高いキャパシタンスを示すことがわかった。種々のポーラスカーボンのキャパシタンスを測定し、規則性メソポーラスカーボンの高いイオン拡散性を見出した。細孔径0.7 nm以下の細孔の比表面積はキャパシタンスへの寄与が小さいが、細孔径0.7 nm以上の細孔の比表面積がキャパシタ性能に影響を与えることが分かった。

Chapter 6-7　メソポーラスカーボン薄膜の合成

（耐熱性の向上）

規則構造体の耐熱性向上を目的として、カーボン源としてレゾルシノールの代わりに 1,5-ジヒドロキシナフタレン(1,5-DHN)を用いた。ナフタレン環を有する 1,5-DHN は、ベンゼン環を有するレゾルシノールに比べ、炭化過程における収縮が抑制されることが示された。

（蒸気合成法によるメソポーラスカーボン超薄膜の合成）

カーボン源としてベンジルアルコール蒸気を用いた蒸気合成法を考案し、膜厚 15 nm のメソポーラスカーボン超薄膜を合成することに成功した。カーボンのメソ細孔が一層並んだ超薄膜の初めての報告例である。

Papers

1. Pore structure and pore size controls of ordered mesoporous carbons prepared from resorcinol/formaldehyde/triblock polymers
   J. Jin, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama. Micropor. Mesopor. Mater. 118 (2009) 218-223.
2. Vapor phase synthesis of ultrathin carbon films with a mesoporous monolayer by a soft-templating method
   J. Jin, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama. Chem. Commun. (2009) 1371-1373.
3. Ordered mesoporous carbon films prepared from 1,5-dihydroxynaphthalene/triblock copolymer composites
   F. H. Simanjuntak, J. Jin, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama. Carbon 47 (2009) 2528-2555.
4. KOH activation of ordered mesoporous carbons prepared by a soft-templating method and their enhanced electrochemical properties
   J. Jin, S. Tanaka, Y. Egashira, N. Nishiyama. Carbon 48 (2010) 1985-1989.

（その他　投稿済み論文２報）

Proceedings

1. Ordered mesoporous carbon synthesized using organic templates, T. Zheng, J. Jin, S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama
   International Symposium on Design of Advanced MaterialsUsing Nano Space (ISDAM2006), Osaka, Japan (Aug., 2006)
2. Vapor phase synthesis of ultrathin carbon films with a mesoporous monolayer by a soft-templating method, J. Jin, N. Nishiyama, Y. Egashira
   International symposium on zeolites and microporous crystals (ZMPC2009), Tokyo, Japan (Aug., 2009)
3. Synthesis of ordered mesoporous carbons by a soft-templating method, J. Jin, N. Nishiyama, Y. Egashira
   The 3rd SCEJ (Kansai-branch)/SSCCI Joint International Conference on Chemical Engineering, Osaka, Japan (Dec., 2009) (Poster prize)
4. Synthesis of ordered mesoporous carbons prepared by a soft-templating method and their electrochemical properties, J. Jin, Y.

Egashira, N. Nishiyama

The 16th International Zeolite Conference (16th IZC) joint with the 7th International Mesostructured Materials Symposium (7th IMMS) (IZC-IMMS 2010), Sorrento, Italy (July., 2010)

論文審査の結果の要旨

ナノ細孔を有する炭素材料は、触媒担体、吸着剤、ナノデバイスなど、その用途開発の進展が著しく、多機能・高性能化がますます追求されるようになっている。高性能化のための製造技術で特に重要なのが細孔径と細孔構造の制御であり、用途ごとに最適な孔径もった細孔を製造する技術、不必要な孔径をできるだけ生成しない技術、および細孔構造を制御する技術の開発が求められている。これまでメソポーラスシリカを鋳型としたメソポーラスカーボンの合成手法（無機鋳型法）が報告されているが、プロセスが多段階にわたり、原料コストがかかるため、より環境調和型の合成手法の開発が必要である。本研究では、新規な電極材料（EDLC）、吸着剤、触媒担体の開発へ向け、多機能・高性能炭素材料の開発を目指し、無機鋳型を用いずに、有機鋳型法により規則性メソポーラスカーボンを合成する手法を開発した。ヒドロキシ基を有する炭素源（レゾルシノール、ジヒドロキシナフタレン、ベンジルアルコールなど）と鋳型剤であるトリブロックコポリマーが規則性メソ構造をもつ自己集合体を形成することを見出し、新規なメソポーラスカーボンを合成した。さらにメソポーラスカーボンの細孔径・細孔構造の制御法を確立した。規則性メソポーラスカーボンの電気二重層キャパシタ性能について評価し、高いイオン拡散性を確認した。また、トリブロックコポリマー薄膜に炭素源蒸気を浸透させる手法を考案し、メソ細孔が一層並んだ超薄膜を合成した。

以上、本論文は、均一メソ細孔を有するメソポーラスカーボンの合成法・細孔制御法また、新規な薄膜合成法を開発し、それらのEDLC電極への有用性を示したものであり、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。