

氏名（本籍地）	KANG Luhao			
学位の種類	博士（工学）			
学位記番号	博甲第 9796 号			
学位授与年月日	令和 3 年 3 月 25 日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審査研究科	数理物質科学研究科			
学位論文題目	Study on Supercapacitor and Third-order Optical Nonlinearity of Graphene-based Materials (グラフェン基材料のキャパシタ特性及び三次光学非線形性に関する研究)			
主査	筑波大学教授(連係大学院)	博士(理学)	唐	捷
副査	筑波大学教授	博士(工学)	長谷	宗明
副査	筑波大学教授(連係大学院)	博士(工学)	武田	良彦
副査	筑波大学准教授(連係大学院)	博士(工学)	橋本	綾子

論 文 の 要 旨

審査対象論文は、グラフェン基材料のキャパシタ特性及び非線形光学特性に関するものである。本論文では、まず、ナノ粒子・グラフェン複合体材料を作製し、リチウムイオンキャパシタの負極に適用した場合の電気化学特性を明らかにしている。次に、ポリビニルアルコール (PVA) 媒質中に酸化グラフェンまたは還元型酸化グラフェンを分散させた薄膜を作製し、その 3 次非線形光学感受率の波長分散を実験的に明らかにし、可視光領域での非線形光学デバイスへの応用を考察している。

第1章では、この論文の背景と目的について述べている。グラフェンとは、 sp^2 炭素原子の一枚板ハニカム構造を持ち、その独特な物理・化学・機械的特性のため、発見から数十年の間にエネルギー貯蔵、マイクロナノテクノロジー、フォトニックデバイスなど様々な分野で広く研究・応用されていることが説明されている。これらの応用展開は我々の社会の発展にとって非常に重要であり、特にエネルギー貯蔵技術と情報技術は将来の社会の発展のためのコアの基礎であること、キャパシタはエネルギー貯蔵装置として重要であり、フォトニックデバイスは情報技術の進歩に不可欠であることを踏まえ、従来材料が抱える課題を明確化し、それらの課題を解決するための材料設計指針を提示し、本論文の研究全体を通じた目的が述べられている。

第2章では、グラフェン基電極材料の電気化学特性の評価手法、キャパシタ性能評価に用いるセル構造作製、グラフェン基分散薄膜の 3 次非線形光学特性の測定評価についてまとめられている。

第3章では、リチウムイオンキャパシタ (LIC) の負極材料としての結晶化ホウ酸コバルト (Co-B) ナノ粒子で装飾したグラフェン複合体の合成とその電気化学特性について述べられている。LIC は、高エネルギー密度を持つリチウムイオン電池 (LIB) および高電力密度を有する電気二重層キャパシタ (EDLC) のメ

リットを融合させるもので、リチウムイオン二次電池については、負極材のリチウム貯蔵特性の向上が課題であることが説明されている。この課題に対し、まずリチウムイオン二重層キャパシタの負極として、Co-B ナノ粒子と還元型酸化グラフェン(rGO)の複合体(Co-B/rGO)を in-situ 成長法を用いて作製している。Co-B ナノ粒子の導入により rGO ナノシートの凝集を緩和し、リチウム貯蔵のためのより活性なサイトを提供できることが示された。さらに LIB のハーフセルを負極として測定した場合、 1000 mA g^{-1} の条件下で 600 回のサイクル回数を経ても可逆容量は 600 mAh g^{-1} を、 5000 mA g^{-1} の条件下では 310 mAh g^{-1} を保持し良好なレート性能を示すこと、フルセルを負極として測定した場合、 2000 mA g^{-1} の条件下で 2000 回のサイクル数を経ても 75%の容量を有することができ、 107.5 W kg^{-1} の電力密度の条件下で 128.6 Wh kg^{-1} の大きなエネルギー密度を持つことが示されている。これらの結果より、Co-B/rGO 複合体は効率的な混合導電構造を有しており、LIC の負極としての応用が大いに期待されることを明らかとしている。

第4章では、酸化グラフェンの 3 次光学感受率の波長分散を実験的評価と非線形性の起源について述べられている。レーザー光によるフォトニックデバイスや人間の目に与えるダメージを軽減するために、光制限デバイスの開発が極めて重要であるが、酸化グラフェンは単波長の測定評価で大きな非線形光学応答を有し光制限デバイスの有望な材料となっていること、その一方で可視光域全体の非線形光学応答はこれまでにまだ報告されていないことが説明されている。酸化グラフェンを PVA 媒質に分散させた薄膜を作製し、分光エリプソメリー計測とフェムト秒パルスレーザーによるポンププローブ分光計測を組み合わせた実験的評価解析により、可視領域(450~750 nm)における 3 次光学感受率の波長分散を明らかとしている。酸化グラフェンの線形光学応答は可視領域で平坦な分散を示す一方で、非線形光学応答は、短波長領域では可飽和吸収、長波長領域では逆可飽和吸収であることを明らかとしている。これらの結果から、逆可飽和吸収を利用した広帯域光制限素子への応用が期待されていること、 sp^2 と sp^3 の混成率を制御することで非線形光学特性や光制限特性を調整可能であることが示されている。

第5章では、還元型酸化グラフェン及び CVD グラフェンの可視光域での 3 次光学非線形性について述べられている。近年の光電子デバイスやナノフォトニックデバイスの発展に伴い、ナノスケールで光を効率的に操る材料の研究が強く望まれ、CVD グラフェンがナノフォトニクス技術への応用が期待されている一方で、大面積の適用には限界があり、還元型酸化グラフェンの応用が期待されていることが説明されている。還元型酸化グラフェンを PVA 媒質に分散させた薄膜を作製することに成功し、分光エリプソメリーとフェムト秒ポンププローブ分光法の組み合わせにより、3 次光学感受率スペクトルを可視領域(450~750 nm)で実験的に明らかとしている。還元型酸化グラフェンは CVD グラフェンと同等の 3 次非線形性を有すること、CVD グラフェンと同様に非線形応答において π 共役電子遷移が支配的であることを明らかにしている。これらの結果から、還元型酸化グラフェンが CVD グラフェンの代替材料として有望であることが示されている。

第6章では、これまで述べた内容の総括と今後の展望について述べられている。Co-B/rGO 複合体が、リチウムイオンキャパシタの負極材料として優れたキャパシタ特性を示すこと、酸化グラフェン並びに還元型酸化グラフェンの可視光領域での3次光学感受率の波長分散を含む非線形光学特性を明らかとしデバイス応用に期待出来ること、今後の課題、展望が述べられている。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本審査対象論文は、グラフェン基材料の作製とそのキャパシタ特性及び三次非線形光学特性を明らかにしたものである。まず、リチウムイオンキャパシタの負極材料として、結晶化ホウ酸コバルトナノ粒子で装飾したグラフェン複合体の合成に成功している。この複合体において、グラフェンの薄層上に均一に固定された小型・結晶化ホウ酸コバルトナノ粒子が、リチウムイオンと電子の効率的な混合導電ネットワークを形成していることを明らかとしている。さらに、負極として複合体を用いたリチウム塩電解質のリチウムイオンキャパシタを作製し、これが優れた電気化学特性を示し、リチウムイオン電池の負極材料として有望な候補材料であることを明らかとしている。次に、酸化グラフェン並びに還元型酸化グラフェンを PVA 媒質に分散させた薄膜を作製にし、分光エリプソメトリーとフェムト秒ポンププローブ分光計測を組み合わせた解析から実験的に 3 次光学感受率の波長分散を評価し、可視光領域における光学非線形性を明らかとしている。これら成果はグラフェン基材料のキャパシタ特性及び三次光学非線形性に関する研究において重要な学術的貢献を果たしている。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分な学術的価値を持つものと認められた。

〔最終試験結果〕

令和 3 年 2 月 18 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。