

氏名(本籍)	程	程	(中国)
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第6299号		
学位授与年月日	平成24年7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	Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization and Application for Supercapacitors with High Energy Density (グラフェン基材料：合成、特性評価、および高エネルギー密度スーパーキャパシタへの応用に関する研究)		
主査	筑波大学教授	工学博士	目義雄
副査	筑波大学教授	博士(工学)	三谷誠司
副査	筑波大学准教授	工学博士	松石清人
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	唐捷

論文の内容の要旨

現在、電力利用の効率化と省エネ化、再生エネルギーの効率的利用のため、リチウムイオン電池などのバッテリー開発が推進されている。キャパシタはバッテリーに比べ、出力密度が大きく急速な充放電が可能で、例えば自動車のブレーキエネルギーの大半を回収することができ、充電も短時間で完了する。さらに、耐久性に優れ長期間にわたり繰り返しの充放電が可能で、安全でもある。しかしながら、キャパシタはエネルギー密度が低く、大容量化が困難という欠点がある。

スーパーキャパシタのエネルギー密度を増大させるには、電極の表面積を大きくする必要があり、出力密度を増大させるには高導電性とする必要がある。このような電極材料として炭素原子1個の厚さのグラフェンが出現した。グラフェンは比表面積、導電性とも従来材料より格段に大きいことが分かった。このグラフェンの特性を効果的に活かした積層構造を作れば、従来性能を大幅に超えるキャパシタが実現できると考えた。

グラファイトから作製したグラフェンを分散させた水溶液に、カーボンナノチューブ分散水溶液を添加した。グラフェンとカーボンナノチューブの相互親和力により、グラフェン表面にカーボンナノチューブが接着した複合構造が得られた。濾過すると、カーボンナノチューブがグラフェン間のスペーサーとなり、また、グラフェン間を電氣的・機械的結合させた層状のグラフェンフィルムが得られた。この層状のフィルムは、カーボンナノチューブをスペーサーとしているため、1枚1枚のグラフェン表面に電解液が浸透し、多量の電解液イオンを吸着する。このことにより、グラフェンの表面積を最大限に利用でき、エネルギー密度を飛躍的に増大させることができる。また、カーボンナノチューブはグラフェンフィルムの電気導電性を高め、出力密度を増大させる。グラフェンの積層フィルムを高純度チタンの集電極に接合させた電極を作製し、電解液を含浸させ、セパレーターを挟んだ2電極方式のキャパシタを試作してキャパシタ特性を計測した。グラフェン積層電極は水性電解液では安定した電圧-電流特性を示し、有機電解液ではエネルギー密度62.8Wh/kg、出力密度58.5kW/kgの従来にない高性能のキャパシタ特性が得られた。これは現在用いられ

ているニッケル水素電池に匹敵する。電解液にイオン液体を用いるとエネルギー密度はさらに増大し、リチウムイオン電池と同等の155.6Wh/kgのエネルギー密度が得られた。これらの値は従来のキャパシター特性値を大幅に上回っている。

キャパシターは耐久性に優れており10万回の充放電に耐えられるが、今回、開発したグラフェン積層構造電極は、繰り返しの充放電によっても、性能がいささかも劣化することなく、逆に性能が少しずつ向上した。これは充放電の繰り返しにより、グラフェン積層間への電解液イオンの流入が容易となり、電解液の流入・流出がより高速・多量となり、電解液イオンの吸着量が増加するためと考えられる。繰り返しの使用により性能が上昇するキャパシターのトレーニング効果は、世界で初めての発見である。

また、グラフェンに電着塗装方法を用いてナノフラワーのような二酸化マンガン構造を付着させ、エネルギーストレージデバイスのプラットフォームを作製した。グラフェン電極材料の比容量は電気活性化プロセス後に1mA充電電流で245F/gに達した。この値は電気活性化プロセス前のものより60%以上大きい。ナノフラワーのような二酸化マンガンは10nm以下の厚さを有する小さなナノロッドで形成されており、これを電着塗装でグラフェン表面に被覆した。その結果、二酸化マンガンコーティング後、同じ充電電流でグラフェンと二酸化マンガン電極の比容量は328F/gとなった。エネルギー密度は11.4Wh/kg、出力密度は25.8kW/kgである。

炭素繊維布を使って、ポリアニリンナノワイヤをコーティングして、スーパーキャパシタの電極材料とした。炭素繊維布はユニークな三次元構造を持ち、高表面積、高電気伝導度、また優れた表面安定性等のメリットがある。電気化学エッチングした炭素繊維布の表面にin-situコーティングしたポリアニリンナノワイヤは重量当たり比容量が673F/g、面積当たり比容量が3.5F/cm²に達する。また、同じ処理方法を使用して単一の炭素繊維のエッチングとコーティングを行った。単一炭素繊維は炭素繊維布とほぼ同じ比容量を持っていて、優れたアクセシビリティを示した。

ポリアニリン(PANI)ナノコーンをコーティングしたグラフェンと単層カーボンナノチューブ(SWCNT)複合材料を、スーパーキャパシタの電極材料とした。グラフェン/CNT/PANI複合材料とグラフェン/CNT複合材料を各電極に使用した非対称スーパーキャパシタを組み立て、高エネルギー密度188.4Wh/kgと出力密度200.5kW/kgを得た。この優れた性能は(i)グラフェンと単層カーボンナノチューブの三次元構造によりグラフェンレイヤーの再積層を防ぎ、グラフェン及びカーボンナノチューブの表面を効率的に利用することができること(ii)また、グラフェン表面で均一に垂直配向したポリアニリンコーティングにより、電子伝達経路を短縮し、電極材料の導電率が増加したことに起因する。

電気化学エッチングした炭素繊維布の表面に水酸化コバルトナノフレークをIn-situ電着塗装したものをスーパーキャパシタの電極材料とした。非常に高い重量当たり比容量3404.8F/gと面積当たり比容量3.3F/cm²が得られた。そしてイオン液体電解液を使って非対称型スーパーキャパシタを組み立て、エネルギー密度172.0Wh/kgと出力密度197.6kW/kgを得た。

審査の結果の要旨

Qian Cheng氏が実施した研究は、現在、必要としているエネルギー効率の向上、自然エネルギー等の分散型エネルギー利用、輸送機器のエネルギー回生に最も必要とされている蓄電デバイスのキャパシターに関する研究で、キャパシター性能を格段に向上させるシーズを発掘・育成し、従来にない高性能キャパシター電極を開発した。この研究の独創的なポイントを次に示す。

新素材のグラフェンを初めてキャパシター電極材料に選定：キャパシターの性能は電極のエネルギー密度によるが、エネルギー密度は電極の表面積に比例する。グラフェンの比表面積は2630m²/gであり、他の電

極材料より圧倒的に大きい。さらに導電性や機械的性質に優れているので、キャパシター性能を飛躍的に向上させる可能性を秘めている。このグラフェンを他に先駆けてキャパシター電極材料に選んだのは先見性があるといえる。

グラフェン間にカーボンナノチューブをスペーサーとして介在させたグラフェン積層構造の開発：グラフェンは炭素原子1個の厚さであるが、このグラフェンを電極に使用するには積層化し、電極表面積を増大させ、また積層グラフェン間に電解液を流入させ、電解液イオンをグラフェン表面に吸着させる必要がある。そこで、グラフェン間にカーボンナノチューブをスペーサーとして介在させ、さらにカーボンナノチューブによりグラフェンを電氣的・機械的に連結させた高性能キャパシター電極を開発した。

キャパシター電解液として、有機電解液及びイオン液体の採用：キャパシター性能は電解液により左右されるが、有機電解液により、エネルギー密度 62.8Wh/kg、出力密度 58.5kW/kg のこれまでにない高性能値を得た。さらに電解液にイオン液体を用いて、155.6Wh/kg のチャンピオンデータを得た。

グラフェン電極を用いたキャパシターの試作：電解液を含浸させたグラフェン電極、純チタン集電極、ポリプロピレンセパレーターをアセンブルしてキャパシター電極を試作し、性能の計測・評価を行い、キャパシターの新たな展開を可能にする高性能データを得た。

平成 24 年 6 月 12 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。

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。