

氏名(本籍地)	Shao Qingguo			
学位の種類	博士(工学)			
学位記番号	博甲第 7262 号			
学位授与年月日	平成 27 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	Design and Fabrication of Porous Graphene Materials for Advanced Supercapacitors (先進スーパーキャパシター用多孔グラフェン材料の設計及び創製)			
主査	査	筑波大学教授	工学博士	桜井 健次
副査	査	筑波大学教授	工学博士	松石 清人
副査	査	筑波大学教授	博士(工学)	武田 良彦
副査	査	筑波大学准教授	博士(理学)	唐 捷

## 論 文 の 要 旨

Graphene, a one-atom-thick two-dimensional carbon material, due to its exceptional physical, chemical, and mechanical properties, has been a promising candidate for a broad range of applications. Graphene offers large specific surface area, high conductivity, excellent mechanical flexibility and outstanding chemical stability. These characteristics make graphene an attractive electrode material for supercapacitors. However, the graphene sheets tend to restack due to the strong  $\pi$ - $\pi$  interactions and van der Waals forces between them, which cause significant decrease in the electrochemically active surface area and the inter-graphene channels accessible to electrolyte, leading to lower specific capacitance. To address this problem, one effective strategy is to synthesis of graphene electrode materials with a desired morphology/structure for easing the restacking. Here, in this thesis, we have developed a series of graphene electrodes with different micro-structures and architectures. These rational designed graphene structures show many advantages, i.e., large specific surface area, favorable pore structure, or high conductivity, when they are used for supercapacitor applications.

We first successfully assembled graphene nanosheets into hollow spherical shells and tested them as electrode material for supercapacitors. Compared with planar stacked graphene sheets, the hollow spherical graphene shells can provide more free space between the spheres and therefore reduce effectively restacking of graphene sheets. More accessible surface area will also be produced for ion adsorption.

Electrochemical characterization shows that the graphene hollow spheres exhibit impressive specific capacitance of  $273 \text{ F g}^{-1}$  at a low current density of  $0.5 \text{ A g}^{-1}$  and  $197 \text{ F g}^{-1}$  at a high current density of  $10 \text{ A g}^{-1}$ , respectively. Moreover, when it was charged and discharged repeatedly at a high current density of  $10 \text{ A g}^{-1}$ , 95% of its initial capacitance was retained even after 5000 cycles. These findings indicate that the graphene hollow spheres are promising as electrode material for supercapacitors.

Then we prepared a single-walled carbon nanotube spaced graphene aerogel (SSGA), in which the SWCNTs are sandwiched between graphene sheets to realize a high specific capacitance together with a high rate capability. The aerogel provides a macro-porous structure and the numerous large pores make the electrode be wetted quickly by the electrolyte to ensure high rate performance; The SWCNTs are placed between the graphene layers to prevent the restacking of graphene sheets and more accessible surface area is made available for ion adsorption; The introduction of highly conductive SWCNTs can also reduce the resistance of the SSGA electrode to further increase the rate capability and promote stable cycling performance. Electrochemical characterization showed that the composites exhibited a high specific capacitance of  $245.5 \text{ F g}^{-1}$  at a current density of  $2.5 \text{ A g}^{-1}$  and a high specific capacitance of  $197.0 \text{ F g}^{-1}$  at a high current density of  $80 \text{ A g}^{-1}$  in aqueous electrolyte. After 2000 times of repeated charge and discharge cycles at a high current density of  $10 \text{ A g}^{-1}$ , 97% of its initial capacitance was retained. A high capacitance of  $183.3 \text{ F g}^{-1}$  at  $0.5 \text{ A g}^{-1}$  and a high energy density of  $80 \text{ Wh kg}^{-1}$  were achieved using an ionic liquid (EMIMBF<sub>4</sub>) as the electrolyte.

We also prepared curved graphene sheets by ionic liquid mediate chemical reduction of graphene oxide in aqueous electrolyte. Electrochemical test results show that the relaxation time and charge transfer resistance at electrode-electrolyte interface for curved graphene electrode is one third and one fourth of that for common graphene electrode, respectively, indicating the improved compatibility between the electrode and the electrolyte. Benefited from that, the capacitance retention of curved graphene electrode from current density of  $0.5 \text{ A g}^{-1}$  to  $20 \text{ A g}^{-1}$  is 84.4 %, which is extremely higher than that of common graphene electrode (52.9 %), highlighting its enhanced rate capability in ionic liquid electrolyte.

## 審 査 の 要 旨

[批評]

新しい炭素材料であるグラフェンは、さまざまな応用が考えられているが、スーパーキャパシタの電極への応用は魅力的である。実際、単層グラフェンは比表面積が  $2,630 \text{ m}^2/\text{g}$  と際立って大きいので有望視されているが、通常のシート状のグラフェンは、そのままでは相互に積層してしまい、電気二重層の形成が難しくなるという問題点があった。本研究では、そのような積層を回避するために、グラフェンの形状を必ずしも平坦ではない曲率を持つものにしたたり、スペーサ

一を導入したりする新しい構造体を作製した。スーパーキャパシタデバイスのほか、同じ作製技術を電池材料などへ応用する検討や、グラフェン以外の物質の創製も含め、次の6つの内容について検討を行い、興味深い成果を得ている。

第1は、グラフェン球状中空体の作製とスーパーキャパシターへの応用である。ポリスチレン球をテンプレートに用い、グラフェン球状中空体の作製に成功した。シート状の積層したグラフェンに比べ、イオン吸着が生じる実効的な面積を拡大することができ、157 F/g という高いキャパシタンスを得た。

第2は、リチウムイオン電池の負電極に酸化スズを用いる場合の充放電過程での体積膨張・収縮による寿命劣化を防ぐ手段としてのグラフェンの利用である。酸化スズのナノ粒子をグラフェンの積層により覆い囲って閉じ込めることに成功した。一切のバインダーを使用せず、グラフェンの3次元的な結合により良好な電気伝導を維持し、1001 mAh/g もの充電容量を得るとともに、酸化スズの充放電過程における体積膨張・収縮を緩和させ、100 サイクル以上の繰り返しに対しても十分な耐久性を示した。

第3は、単一壁カーボンナノチューブをスペーサーに用いたグラフェン構造体の作製とスーパーキャパシターへの応用である。酸化グラフェンとカーボンナノチューブの混合物から水熱法により作製された構造体は、巨視的には多孔体、微視的には単層グラフェンがカーボンナノチューブで仕切られている。このデバイスでは、先述の第1の研究で得られたものよりも更に高い 183 F/g のキャパシタンスが得られた。

第4は、イオン液体をスペーサーに用いたグラフェンシート構造体の作製とスーパーキャパシターへの応用である。イオン液体を用いることにより、曲率を持つ、厚さの薄いグラフェンシートが得られた。スーパーキャパシターとしての性能は、先述の第3の研究で得られたものには及ばないが、イオン液体の効果について定量的な知見が得られた。

第5は、フラーレンを原料とする多孔質ナノファイバーペーパーの作製とスーパーキャパシターへの応用である。1,003 m<sup>2</sup>/g もの大きな比表面積が得られた。工業的な応用を行うためには、フラーレンのような高価な原料を用いることの課題を解決する必要があるが、基礎的な検討の結果としては、先述の第1、第3、第4の研究を上回る 191 F/g のキャパシタンスと 106 Wh/kg という高い電流密度が得られている。

第6は、Cu<sub>2</sub>O ナノキューブをテンプレートとする NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ナノボックスの作製である。この合成は初めての試みで、かつ初めて成功したものである。酸化物であるため、本研究で主に取り扱われた炭素系の材料とは異なる使用条件での応用に限られるが、930 F/g ときわめて高いキャパシタンスが得られ、たいへん興味深い。また、繰り返しの耐久性にも優れていることが示された。

以上の通り、本研究では、グラフェンと関連新材料の新しい応用分野の開拓に寄与する有意義な材料工学的検討が行われ、学術的に興味深い成果が得られている。

[最終試験結果]

平成 27 年 2 月 16 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。