

氏名	Li Jing
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第8499号
学位授与年月日	平成30年3月23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	Development of Porous Graphene Composites and Study on Ionic Behaviors in Energy Storage Device (多孔質グラフェン複合材料の開発とエネルギー貯蔵デバイスにおけるイオン反応の研究)
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 工学博士 松石清人
副査	筑波大学教授(連係大学院) 博士(工学) 武田良彦
副査	筑波大学教授(連係大学院) 工学博士 桜井健次

### 論文の要旨

本審査対象論文は、スーパーキャパシターの電極材料として、多孔質カーボンナノチューブ/グラフェン複合材料を対象として、材料設計によるエネルギー密度の向上とエネルギー貯蔵装置の充放電過程におけるイオン反応の評価から、材料特性の更なる向上を実証したものである。

第1章では、スーパーキャパシターの基本的なメカニズムと、多孔質グラフェン複合材料の電極材料としての現状の研究についてまとめられている。この章では、スーパーキャパシターのイオン反応の研究背景とそれがどのようにエネルギーの貯蔵に影響を与えるかについて述べられている。さらにそれら背景を踏まえ、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し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、スーパーキャパシター性能評価に用いるセル構造作製、電極材料の細孔構造の特徴付けの方法についてまとめられている。

第3章は、多孔質グラフェン複合材料の作製とその特性について述べられている。カーボンナノチューブは、グラフェン層間の再積層を防止するために使用され、カーボンナノチューブ/グラフェン複合体

中のカーボンナノチューブの凝集を排除するために酸化処理を施している。この酸化カーボンナノチューブによるカーボンナノチューブ / グラフェン複合体材料の分散性の改善は、比表面積の増大に寄与しており、その比表面積は、同じ方法で合成されたグラフェン材料の 2.5 倍に達する。この多孔質カーボンナノチューブ/グラフェン複合体は高い比静電容量と良好な速度特性を示し、スーパーキャパシターの電極材料として優れた性能を持つことを明らかとしている。

第 4 章は、前章で開発した複合体材料の細孔におけるイオン反応とその比容量への影響について述べられている。イオン反応を明確にするために、単位面積当たりの静電容量と径の異なる孔の表面積比との相関式を用いている。その結果、陰イオンはイオン対の形で移動し、陽イオンは孤立したイオンとして移動するモデルを構築している。陰イオンおよび陽イオン対の反応については、その 2~3 倍の半径を有する細孔が最も効率的で、異なる径で細孔内のイオンパッキング構成が変化することを明らかとしている。さらに、イオン径よりも小さい細孔が、インクボトル構造により、大きな細孔での反応を妨げる可能性があることを示唆している。

第 5 章は、印加電圧の違いによるイオン反応とその比静電容量への影響について述べられている。電圧の増加とともに、陽イオンと陰イオン共に、より多くのイオンが細孔に反応することが可能となる。また、陰イオンでは、高電圧によって形成される陰イオンクラスターにより、小さな細孔が拡張させられる。この 2 つの反応が、高電圧においてスーパーキャパシターが大きな比静電容量を持つことの要因であることを明らかとした。

第 6 章は、多孔質グラフェン材料の細孔構造の改善と非対称構造によるエネルギー密度の向上について述べられている。カーボンナノチューブ/グラフェン複合体の比容量の向上を妨げる 0.54nm より小さい細孔を除去し、細孔構造の改善を行っている。非対称構成の設計によりスーパーキャパシターの動作電圧の向上が実現されている。これらの大きな静電容量と高い作動電圧との両方を活用することにより、良好なサイクル安定性でエネルギー密度が 3 倍増加することを明らかとした。

第 7 章は、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。本論文の構造設計された多孔質グラフェン材料電極材料では高い比容量と安定性が達成された。この一連の研究結果は、グラフェン電極材料の蓄電デバイスの今後の開発に役立つと述べられている。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

本審査対象論文は、まずスペーサーとしてカーボンナノチューブを使用することにより、グラフェンベースの電極材料の比静電容量を増大させることを実証している。さらに細孔径と電圧の両方がイオン挙

動に与える影響と、イオン反応と比静電容量との関係について明らかとしている。また、開発した多孔性グラフェン複合材料を利用したスーパーキャパシタの非対称構成を設計より、エネルギー密度を高めることを実証している。その結果として、増大した比静電容量と最適化された電極表面の電圧分布により高エネルギー密度を果たしている。これら研究成果は、蓄電デバイス開発において非常に重要な位置を占めるグラフェン基電極材料の材料設計指針に基づいたナノ材料との複合化とナノ構造制御による電気化学特性の向上を示したものである。これらはナノスケール材料の構造設計と蓄電デバイスの研究において重要な学術的貢献を果たしうる。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る。

#### 〔最終試験結果〕

平成 30 年 2 月 13 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。