

審査の結果の要旨

氏名 李源均

グラフェンは、グラファイトの層剥離によって得られる二次元ナノ粒子であり、高い比表面積および高電子伝導性を有することから、蓄電デバイスの電極材料としての応用が期待されている。一方で、グラフェンは作製手法による物性の変化が大きく、目的とする用途に合わせた作製プロセスを適用し、構造および特性を制御する必要がある。蓄電デバイスにおいて電極材料の比表面積や欠陥、官能基などの微細構造は電極特性を左右する要因であり、それらを制御することにより優れた特性の発現が期待される。本論文は、リチウムイオン電池や電気化学キャパシタ用の高特性グラフェン系電極の設計指針を得ることを目的に、グラフェン系電極の作製プロセスおよび微細構造と電極特性の相関を調べた結果をまとめたものである。

本論文は全5章からなる。

第1章は序章であり、本論文の研究背景、目的および概要を述べている。

第2章では、欠陥導入グラフェンの作製およびそのリチウムイオン電池用電極特性について調べた結果を述べている。本論文では、グラフェンの作製には、グラファイトを部分酸化して表面および内部に官能基を生成させた後に急速加熱する急速加熱法を用いている。ラマンスペクトルおよびXPS測定結果から、部分酸化プロセスを多数回繰り返すことにより欠陥の増加が確認され、本欠陥導入プロセスが有効であることを確認している。欠陥導入量の多いグラフェン電極ほど大きな充放電容量を示し、特性のサイクル安定性も向上した。これらより、グラフェン中の欠陥がリチウム貯蔵サイトとして働き、大容量化に有効であることを明らかにしている。

第3章では電気化学キャパシタ用欠陥導入グラフェン電極の構造制御と電極特性評価の結果を述べている。硫酸水溶液中での定電流充放電試験の結果、欠陥導入量の多いグラフェン電極ほど大きな容量を示すことを見出している。欠陥導入プロセスによる電極特性向上の原因としては、グラフェンの残存官能基、比表面積、欠陥やエッジ面などの要因が考えられる。グラフェンシートを再積層して比表面積を制御しても容量は変化しないこと、および、各種分析結果から欠陥導入量の違うグラフェンにおいても官能基の量はほぼ等しいことを確認している。これらから、欠陥導入プロセスによるグラフェン電極の特性向上は、欠陥やエッジ面量の増加が支配的な要因であることを明らかにしている。

第4章では、アントラキノンポリマー/グラフェン複合体の作製および硫酸水溶液中での電極特性評価の結果を述べている。グラフェン電極は安定した電極特性を示すが、さらなる大容量化には酸化還元反応を有する材料との複合化が有効である。キノン系分子は多電子酸化還元反応を生じ、高エネルギー貯蔵が可能な電極材料であるが、充放電サイクルに伴うキノン分子の溶出とそれによる特性変化が課題である。大容量を実現可能なアントラキノングラフェン存在下でポリマー化することにより、グラフェンとの複合体を作製することに成功している。この複合体ではアントラキノンポリマーとグラフェンが高分散状態で存在しており、アントラキノン分子の溶出がほとんどなく、充放電特性も安定していることを明らかにした。このような複合体構造により、大容量、高出力化が可能になり、高電流密度 5 A g^{-1} 時の測定においても 76 mAh g^{-1} という容量を示すことを確認している。これらより、グラフェンとアントラキノンポリマーの複合化は、より大容量を得るための電極設計法として有効であることを明らかにしている。

第5章は総括であり、本研究で得られた成果をまとめ将来展望を述べている。グラフェン中の欠陥は、リチウムイオンやプロトンの吸着・反応サイトとして機能し、特にリチウムイオンに対しては有効な貯蔵サイトとして働き、電極の容量増大をもたらすことを明らかにした。また、アントラキノンポリマー/グラフェン複合系では、構成材料の高分散化に成功し、電極の酸化還元反応活性が向上することを明らかにした。これらから、最適な導入欠陥量や複合化プロセスの選択により、蓄電デバイスの目的に合わせた特性向上が可能になることを明らかにしている。

以上のように本論文では、欠陥導入グラフェンが蓄電デバイス用電極として優れた特性を発現することを示すとともに、その特性発現に及ぼす多様な因子を解明しその制御法を明らかにしている。これらの成果は、グラフェン系電極の材料設計指針を示すものであり、無機合成化学、電気化学、材料工学の分野の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。