

## 学位論文の審査結果の要旨

急速充放電可能な蓄電デバイスである電気二重層キャパシタに用いる電極として多孔質な化学合成グラフェン電極が有望であると考えられ、研究が活発化している。本論文ではまず、交互積層法により多孔質かつ平坦なモデルグラフェン電極を成膜し、インピーダンスデータを伝送線モデルにより高度なシミュレーションを実施し、グラフェンがもつ潜在的なキャパシタンスを解析している。続いて、実電極に近い、多孔質グラフェン粉末を対象に、グラフェンのシートサイズ効果や多孔性と物性との相関を検討している。これらを通り、グラフェン電極を対象にマイクロからメソスケールの構造と物性との相関を検討し、その成果をまとめたものである。以下に本論文の内容を各章ごとに説明する。

第一章では、本研究の背景と意義を明確にしている。

第二章では、平坦な基板に交互積層法を利用し、単層グラフェンと高分子カチオンを1~10層交互に積層させた2次元多孔性膜を成膜し、グラフェンナノシート表面の100%利用率を達成している。電極活物質および細孔構造をよく定義でき、かつ制御することでモデル電極として扱うことが可能であることをまず示している。このような多孔質モデル婉曲を対象に、伝送線モデリングによるインピーダンス解析を実施し、交互積層膜の蓄電機構の速度論的な解析をしている。その結果、電子伝導性とイオン電導性がキャパシタ特性にどの程度影響するか、グラフェン表面で蓄積可能なキャパシタンスの極限值算出、体積エネルギー密度が一般的な活性炭電極などと比較して高いこと、などを明らかにしている。これらの知見は、精密制御された多孔質モデル電極を作製し、かつ高度なシミュレーション解析を通して初めて得られたものであり、グラフェン電極の電気二重層キャパシタ応用に関して重要な設計指針を与えている。

第三章では、容量と出力特性を支配する因子を特定するグラフェンのエッジ面が基底面よりも比静電容量が大きいという着眼点のもと、シートサイズ効果を検討している。超音波処理により酸化黒鉛ナノシートの小型化を実施し、それらを利用したサイズ制御グラフェンを創製している。種々化学プロセスを経て組成や構造が異なるグラフェンを合成し、サイズが異なるグラフェンを用いた場合に、電気二重層容量や表面官能基に由来する疑似二重層容量がどのように影響されるかを解析している。それら解析結果を通して、シートサイズが小さい方が、多くのエッジをもつため、面積当たりの電気二重層容量が増えること、酸性電解質では表面官能基におおわれているエッジにより疑似二重層容量も全体として増えると考察している。また、小さい方が密に再積層せず、高比表面積となるため、電気二重層キャパシタンスが大きいという結論に至っている。エッジ面が電気二重層容量と疑似二重層に与える影響を実験的に明確にした世界にも例がない先駆的でオリジナルな研究といえる。

第四章では、本研究の成果をまとめている。

以上を要するに本論文は、蓄電素子への応用が期待できる多孔質なグラフェン電極の構造物性相関に関して貴重な成果を得ており、博士(工学)の論文として価値あるものと認められる。

## 公表主要論文名

1. Zhongwei Lei, Toshio Sakai, and Wataru Sugimoto, "Lateral Size Effect on Electrochemical Capacitor Performance of Reduced Graphite Oxide Nanosheets" *Electrochemistry*, **81** (10), 873-876 (2013).
2. Zhongwei Lei, Takahiro Mitsui, Hiroki Nakafuji, Masayuki Itagaki, and Wataru Sugimoto, "Achieving 100% Utilization of Reduced Graphene Oxide by Layer-by-Layer Assembly: Insight into the Capacitance of Chemically Derived Graphene in a Monolayer State" *J. Phys. Chem. C*, **118** (13), 6624-6630 (2014).