

氏名	おう ひん 王 濱		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成29年3月22日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科専攻	秋田県立大学大学院システム科学技術研究科 博士後期課程総合システム科学専攻		
学位論文題目	Preparation of Carbon-Based Composites and their Application in Supercapacitors (カーボンベース複合材料の創製およびスーパーキャパシタへの応用)		
指導教員	教授 <u>邱建輝</u>		
論文審査委員	主査	教授 <u>邱建輝</u>	
	副査	教授 <u>水野 衛</u>	教授 <u>倪慶清</u> (信州大学)
		准教授 <u>金澤 伸浩</u>	

論文内容要旨

化石燃料は、依然として人々の生活において重要なエネルギー源であるが、資源の枯渇と温室効果という重大な問題がある。現在、多くの研究者は、太陽光、風力、バイオマスなどの再生可能エネルギーによってこの傾向を逆転させたいと考えている。これらのエネルギーがうまく適用されるためには、それらをより効率的にどのように使用できるかを検討することが重要である。このために、光と熱を電気に変換する光電システムと熱電システムが必要である。蓄電池、スーパーキャパシタなどの蓄電システムは、エネルギーを化学エネルギーに蓄えて電気に変換しているが、スーパーキャパシタは、その高い比容量、高いパワー密度、高いサイクル安定性から注目されている。しかし、それに用いる電極材料は、作製方法の複雑さやコスト、不十分な電気化学性能など、多くの問題点がある。本論文は、作製方法が簡単で、低コストかつ優れた電気化学性能を有する新規スーパーキャパシタ用電極材料の開発を目的として、異なるカーボンおよびカーボンベース複合材料を創製し、その複合材料の電気特性に及ぼす作製条件とモルフォロジーなどの影響を検討したものである。本論文は全6章で構成されている。

第1章は緒論であり、スーパーキャパシタの動作原理を説明した後、従来のスーパーキャパシタ用電極材料の創製方法と電極材料適用における利点と欠点について関連研究などから概観し、さらにスーパーキャパシタ電極材料の応用開発に関する既存の研究報告から問題点を挙げ、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、本研究で用いた材料であるピロール、ペルオキシニ硫酸アンモニウム (APS)、カーボンナノチューブ、過マンガン酸カリウム、臭化セトリモニウム (CTAB)、塩化チオニルおよび黒鉛粉末について説明している。次に、異なるモルフォロジーを有する導電性ポリピロール (PPy)、カーボン材料、

カーボンベース複合材料の作製方法について述べている。酸化グラフェン/ポリピロール/カーボンナノチューブ複合材料 (PCMG) は、まず、酸化グラフェンと塩化カーボンナノチューブを作製した後に、*in-situ* 化学酸化重合法により作製した。窒素ドーブカーボンナノワイヤ (CNW) は、まず、ピロールをモノマーとし、APS を酸化剤として、CTAB をテンプレート剤として用い、水中で化学酸化重合法によりナノワイヤ PPy を合成した後、これを原料として直接炭化法により合成した。多孔質カーボンナノワイヤ (PCNW) は、CNW を原料として用い、水酸化カリウム賦活法により合成した。二酸化マンガン/カーボンナノワイヤ複合材料 (CNWMn) は、CNW を原料として、過マンガン酸カリウムを酸化剤として用い、水熱法により合成した。合成した試料は、電気化学測定装置による定電流充放電特性測定、顕微フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR)、X 線光電子分光法 (XPS) および X 線回折装置 (XRD) による分子構造および化学成分分析、透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型電子顕微鏡 (SEM) および窒素吸脱着 (BET) による微細構造観察、示差熱・熱重量同時測定装置による熱分析に供した。

第 3 章では、酸化グラフェン (GO)、ピロールと塩化カーボンナノチューブ (CM) の添加量が PCMG 複合材料の特性に及ぼす影響を検討しており、PPy と GO、CM の相互作用および PPy の役割を明らかにしている。XPS の結果から、CM の塩化アシル結合は、PCMG 中でアミド結合に変化していることがわかった。加えて、GO と PPy の π - π 相互作用の特性ピークが観察された。したがって、PPy は GO と CM 間で物理的な架橋剤としての役割をもつことが確認できた。さらに、ピロールとカーボン材料 (GO と CM の質量比は 1 : 1) の質量比が 25 : 1 の場合、PCMG 複合材料の比表面積 ($53.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) は最も高くなった。また、この PCMG 複合材料を電極材料として用いた場合は、比容量 406.7 F g^{-1} となった。そして、その PCMG 複合材料のサイクル安定性は、定電流充放電で 1000 サイクル後、PCMG の比容量維持率 92% を示し、PPy の 62% よりはるかに大きい値を示した。これは、充放電のときに PPy のみでは膨張と収縮を繰り返すためと考えられる。すなわち、カーボン材料の介入が、PPy の膨張と収縮を緩和するため、PCMG 複合材料のサイクル安定性が高くなったことが推測された。

第 4 章では、作製方法が簡単な窒素ドーブカーボンナノワイヤ (CNW) を開発するため、ナノワイヤ PPy を原料として、PPy の炭化温度が CNW の特性に及ぼす影響を検討している。XPS の結果から、炭化温度の上昇によって CNW の窒素含有量が減少することが分かった。また、TEM 観察結果から、炭化温度が 650°C の場合は CNW の直径が約 25 nm であるのに対し、他の温度では約 20 nm であることが分かった。また、炭化温度が 750°C 以上では、カーボンナノワイヤが短くなっていた。これらを BET で分析した結果、炭化温度の上昇によって CNW の比表面積が増加することが分かった。それらのカーボン材料を電極材料として用いると、三電極システムの場合では、炭化温度の上昇によって CNW の比容量はまず増加していき、炭化温度が 750°C で CNW の比容量は最も高い値 (207 F g^{-1}) を示すことが分かった。この炭化温度 750°C の CNW を正極と負極に用いた二電極システムでは、エネルギー密度 13.2 Wh kg^{-1} を示した。また、定電流充放電で 5000 サイクル後、このシステムの比容量維持率は 98.5% であり、エネルギー密度も 13 Wh kg^{-1} を維持した。

第 5 章では、前章で作製した CNW の電気化学特性をさらに向上させるために、水酸化カリウム賦活法により、CNW を原料に PCNW を創製し、水酸化カリウムの添加量が PCNW の特性に及ぼす影響を検討している。XPS の結果において、水酸化カリウムの添加量が増加すると、PCNW の窒素と炭素含有量は減少した。さらに、TEM 観察結果から、CNW が賦活された後もナノワイヤ形態が維持されることが分かった。これを BET で分析した結果から、水酸化カリウムの添加量の増加によって PCNW の比表面積は増加し、水酸化カリウムと CNW の質量比が 2 : 1 になると、PCNW の比表面積は最も高い値 $1642 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ を示すことが分かった。また、PCNW がマイクロポーラス構造を有することが確認された。それらのカーボン材料を電極材料として用いた場合、三電極システムでは、水酸化カリウムの添加量が増加する

と、PCNW の比容量は増加していき、水酸化カリウムと CNW の質量比が 2 : 1 の場合で最高比容量 291 F g^{-1} を示した。この質量比が 2 : 1 の CNW を正極と負極に用いた二電極システムでは、エネルギー密度 21.9 Wh kg^{-1} を示した。また、定電流充放電で 5000 サイクル後でも、このシステムの比容量維持率は 98.1% を示し、エネルギー密度は 21.4 Wh kg^{-1} を維持した。

第 6 章では、スーパーキャパシタの正極材料を開発するために、水熱法により CNWMn 複合材料を作製し、反応時間が CNWMn の特性に及ぼす影響を検討している。XPS の結果から、反応時間が増加すると、CNWMn の酸素とマンガン元素含有量が増加し、炭素含有量が減少することが分かった。SEM 観察結果から、反応時間が 2 時間で、CNW の表面は、二酸化マンガンナノシートが被覆することが分かった。また、XRD の結果から、CNWMn では、反応時間が 1 時間と 2 時間で δ 結晶相二酸化マンガンの回折ピークが検出され、反応時間が 4 時間と 8 時間で γ と α 結晶相二酸化マンガンの回折ピークが検出された。さらに、BET の結果から、反応時間の増加によって CNWMn の比表面積が増加し、反応時間が 2 時間で CNWMn の比表面積は最も高い値 $213 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ を示した。CNWMn 複合材料を電極材料として用いた場合は、三電極システムにおいては、反応時間が 2 時間で、CNWMn の比容量が最大 465 F g^{-1} を示し、この CNWMn を正極に用いた二電極システム（負極は第 5 章の PCNW）では、比容量 125 F g^{-1} 、エネルギー密度 39.2 Wh kg^{-1} を示した。また、定電流充放電で 2000 サイクル後も比容量維持率は 93% を示した。この構成による二電極システムは、その機能と利点から、スーパーキャパシタの用途に有望な電極材料であることが示唆される。

第 7 章では、研究を通して得られた結果と知見を総括し、結論と今後の展望について述べている。本研究では、カーボン材料とカーボンベース複合材料を作製し、それらの電気化学特性、化学成分、微細構造と作製条件の関係を調べ、優れた電気化学特性を有するスーパーキャパシタ用電極材料が得られた。今後、スーパーキャパシタの電気化学性能を向上させるために、有機電解液の開発が必要であり、また、スーパーキャパシタの応用分野を拡大するために、薄くて柔軟なスーパーキャパシタの創製に有効な方法の検討が必要である。

論文提出者氏名	王 濱
論文題目	Preparation of Carbon-Based Composites and their Application in Supercapacitors (カーボンベース複合材料の創製およびスーパーキャパシタへの応用)
指導教員	邱 建輝
論文審査委員	主査 教授 <u>邱 建輝</u> ㊦ 副査 教授 <u>水野 衛</u> ㊦ 准教授 <u>金澤 伸浩</u> ㊦ 教授 <u>倪 慶清</u> ㊦ (信州大学)

論文審査結果要旨

本論文は、低コストかつ優れた電気化学性能を有する新規スーパーキャパシタ用電極材料の開発を目的として、異なるカーボンおよびカーボンベース複合材料を創製し、その複合材料の電気特性に及ぼす作製条件とモルフォロジーの影響を検討したものである。本論文は全7章で構成されている。

第1章では緒論として、電極材料に関する既存の研究から本研究の背景を述べ、本研究の目的を示している。第2章では材料および試験方法として、カーボン材料とその複合材料の作製方法およびそれらの電気化学性能の測定方法、モルフォロジー、分子構造と化学成分などの分析方法について説明している。第3章では、点、線、面のモルフォロジーの相乗効果を期待して、ポリピロール (PPy)、塩化カーボンナノチューブ (CM)、酸化グラフェン (GO) の三元複合材料を作製し、複合材料の特性に及ぼすそれらの添加量の影響を検討している。それより、PPyはGOとCM間で物理的な架橋剤としての役割を持つことが分かった。特に、ピロールとカーボン材料(質量比:GO/CM=1)の質量比が25:1で、最大比容量 406.7 F g^{-1} の複合材料が得られることを明らかにしている。第4章では、窒素ドーパカーボンナノワイヤ (CNW) を作製し、CNWの特性に及ぼすポリピロールナノワイヤの炭化温度の影響を検討した。炭化温度 750°C でCNWは最大比容量 207 F g^{-1} を示すことを明らかにしている。第5章では、水酸化カリウム賦活法により、多孔質カーボンナノワイヤ (PCNW) を創製し、PCNWの特性に及ぼす水酸化カリウムの添加量の影響を検討した。水酸化カリウムとCNWの質量比が2:1で、PCNWは最大比容量 291 F g^{-1} を示すことを明らかにしている。第6章では、正極材料の開発として、水熱法により、二酸化マンガン/カーボンナノワイヤ複合材料 (CNWMn) を作製し、CNWMnの特性に及ぼす反応時間の影響を検討した。反応時間が2時間で、CNWMnは最大比容量 465 F g^{-1} を示すことを明らかにしている。第7章は結論であり、研究結果をまとめている。

以上、本論文は学術的、工学的価値が高く、その研究成果は、優れた新規カーボン材料とカーボンベース複合材料としてスーパーキャパシタへの応用に期待できる。また、研究業績として、査読付国際学術論文4編、国際会議1件、国内会議3件を公表している。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。