





論文審査の結果の要旨

|   |  |    |  |
|---|--|----|--|
| 報告番号  | 博(工)甲第117号                                 | 氏名 | 兪 尚鎬   |
| 学位審査委員  | 主査 鄭 国斌<br>副査 田邊 秀二<br>副査 大貝 猛<br>副査 瓜田 幸幾 |    | 印 <br>印 <br>印 <br>印  |
| <p>論文審査の結果の要旨</p> <p>兪尚鎬氏は、2019年4月に長崎大学大学院工学研究科博士後期課程に進学し、現在に至っている。同氏は、工学研究科博士後期課程に進学以降、当該課程の所定の単位を修得するとともに、濃厚電解質を用いた高電圧水系スーパーキャパシタの開発に関する研究を行い、その成果を主論文「Development of Highly Porous Carbon Electrode for “Water-in-Salt” Electrolyte-based High-Voltage Supercapacitors」として完成させ、参考論文を付して、2021年12月に博士（工学）の学位を申請した。長崎大学大学院工学研究科教授会は、2021年12月15日の教授会において論文内容等を検討し、本論文を受理して差し支えないものと認め、上記の審査委員を選定した。委員は主査を中心に論文内容について慎重に審議し、公開論文発表会を実施するとともに、最終試験を行い、論文審査および最終試験の結果を2022年2月16日の工学研究科教授会に、本書面をもって報告することとした。</p> <p>学位論文の適合性を審査したところ、学位論文の印刷公表論文2編（うち審査付き論文2編）が学位論文を構成していることが認められ、適合性ありと判断した。</p> <p>本学位論文は5章に構成されている。</p> <p>第1章で研究背景、研究目的、研究内容の独創性および研究の意義などが記されている。高出力、急速充放電、長寿命など優れた特性を持つスーパーキャパシタは蓄電デバイスとしてエネルギー回生、風力や太陽光発電の負荷平準化、パワーアシストなど分野で重要な役割を果たしている。水系電解質の電位窓が狭いため、一般的に有機電解質系スーパーキャパシタは応用されている。近年、濃厚水系電解質を用いたスーパーキャパシタは高い作動電圧を達成可能になるため、コストおよび環境保全の観点から、本論文は17 m NaClO<sub>4</sub>濃厚水溶液電解質系スーパーキャパシタの応用を目指し、その多孔質炭素電極の開発を行った。</p> <p>第2章では、KOH賦活によりメソポーラス炭素球状粒子の合成について論じてある。KOH賦活法は高表面積活性炭の製造によく利用される方法であり、その効果は炭素の前駆体にKOHの分布による。本論文ではレゾルシノール（R）とホルムアルデヒド（F）から得られるRF粒子を前駆体とし、</p> |  |    |  |

RF 合成する際にスルホン酸基を導入し、スルホン酸基を修飾した RF<sub>s</sub> 前駆体微粒子を得た。スルホン酸基の強い親水性のため、KOH が RF<sub>s</sub> 粒子に効率よく浸透し、高温処理により高表面積のメソポーラス炭素を合成するという新しい手法を開発した。その結果、高比表面積 (>2000 m<sup>2</sup>/g) 及び細孔径 5-10nm のメソ細孔を有するメソポーラス炭素球状粒子が得られた。

第 3 章では、NaClO<sub>4</sub> 濃厚水溶液電解質キャパシタの電極としてメソポーラス炭素を用い、そのキャパシタ特性を調べた。異なる集電極材料 Pt, 黒鉛、ステンレスを用いたメソポーラス炭素 C/Pt, C/黒鉛、C/ステンレスに 17 m NaClO<sub>4</sub> 濃厚水溶液電解質キャパシタ中の安定な作動電圧はそれぞれ 2.0 V, 2.5 V, 2.0 V であると判った。C/Pt と C/黒鉛電極としたキャパシタは良好な充放電特性および高いキャパシタ容量を示したが、C/ステンレスの場合、接触抵抗が大きいため、大電流充放電するとき、急激な容量低下を示した。2.5 V で作動した C/黒鉛電極は小さな IR ドロップ(電流密度 1 A/g の時、0.06 V)を示し、出力密度 6.25 kW/kg 時のエネルギー密度は 25 Wh/kg に達して、スーパーキャパシタの電極材料として有望である。また、濃厚電解質溶液に小さな IR ドロップを示したのは大きなメソ細孔にイオンクラスターが快速に移動できるためだと考察した。その成果は、審査付き論文誌(Carbon Letters)にて公表済である。

第 4 章では、異なる細孔構造を有する炭素電極の影響を調べるため、マイクロ波による膨張酸化グラフェン (MEGO) を作製した。原料酸化グラフェン (GO) 膜をマイクロ波の照射により、GO 中の酸素含有官能基の分解と層間に含まれている水の急速な蒸発により、層間が広がり、層状細孔空間の多孔質炭素が得られた。MEGO の比表面積は 300 m<sup>2</sup>/g 前後だが、NaClO<sub>4</sub> 濃厚水溶液電解質キャパシタの電極として評価したところ、優れたキャパシタ特性を示した。NaClO<sub>4</sub> 濃厚水溶液電解質キャパシタに、MEGO/黒鉛電極の静電容量は電圧とともに増加し、作動電圧 2.5V とき、静電容量が約 150 F/g (1 A/g の電流密度) に達した。出力密度が 12.5 kW/kg 時、エネルギー密度は 22 Wh/kg に達していた。メソポーラス炭素より優れた出力特性を示した。グラフェン表面に NaClO<sub>4</sub> 濃厚水溶液のイオンクラスターの電気二重層の形成について、独自のモデルを提案し、その挙動を説明した。GO 層状細孔空間はイオンの移動や GO の電気伝導性は優れたキャパシタ特性に寄与した。濃厚電解質水系高電圧スーパーキャパシタ用炭素電極構造の設計指針を提示した。その成果は審査付き論文誌(Chemistry Letters)に公表済である。第 5 章は、本研究を総括し、今後の展望について述べている。

以上のように本論文は、高電圧水系スーパーキャパシタ用の多孔質炭素電極の開発に関して、新規性および独創性があり、高い学術的価値を有するものと評価できる。

学位審査委員会は、兪尚鎬氏の研究が蓄電デバイス開発や炭素材料関連分野において極めて有益な成果を得るとともに、物質科学および工学の進歩発展に貢献するところが大きく、博士(工学)の学位に値するものとして合格と判定した。