

## 論文の内容の要旨

論文題目 ナノシートプロセスを用いた蓄電デバイス用電極材料の構造・特性制御

氏 名 張 話明

ナノシートは数ナノメートルの厚さを有する二次元のナノ粒子であり、溶液中に分散した懸濁液として得られるため、多様な液相プロセスの設計により、材料の微細構造制御が可能である。高い反応性を持つナノ粒子でありながらも、微細構造の制御が比較的容易であるナノシートは、蓄電デバイス分野への応用が期待されている。特に電気化学キャパシタやリチウムイオン電池分野は、電極の微細構造によりデバイスの特性が大きく左右されるため、目的に適した微細構造の制御が必須である。本研究では、蓄電デバイス用電極材料へナノシートプロセスを適用し、用途に適したナノシート電極の微細構造及び特性の制御のための指針を得ることを目的として、水溶液を電解質に用いる電気化学キャパシタ用 $\text{MnO}_2$ 電極、リチウムイオン電池用 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 電極を対象に微細構造と電極特性およびその相関を調べた。

第1章では、蓄電デバイスである電気化学キャパシタとリチウムイオン電池の特徴およびナノシートプロセスによる微細構造の制御について概説し、研究目的と方針について述べた。

第2章では、水系電気化学キャパシタ用電極材料として有望な $\text{MnO}_2$ を研究対象とし、電極特性における粒子サイズや細孔分布などの微細構造の影響を明らかにするため、二次粒子サイズや微細構造が異なる二種類の $\text{MnO}_2$ ナノシート再積層電極および $\text{MnO}_2$ バルク電極を作製し、それらの電極特性を調べた。

電気化学キャパシタは、活物質表面近傍での酸化還元反応に伴うファラディック反応を利用するため、二次電池よりも高い出力特性と電気二重層キャパシタよりも高いエネルギー密度の両立が実現できる。層状構造を持つ $\text{MnO}_2$ は、中性条件において電極表面付近でのイオン吸着やイオン拡散によりエネルギーを蓄える。より活性かつ高出力な $\text{MnO}_2$ 電極材料を作製するためには、電極微細構造の制御が必要となる。層剥離により得られた $\text{MnO}_2$ ナノシートは厚さ2 nmと横幅 2  $\mu\text{m}$ を有する板状の形状を持っていた。マイナスに帯電した $\text{MnO}_2$ ナノシートを $\text{K}^+$ と反応させることにより、 $\text{MnO}_2$ ナノシート再積層体(NS- $\text{MnO}_2$ )を得た。NS- $\text{MnO}_2$ はナノシートプロセスを経てないバルク状の $\text{MnO}_2$  (Bulk- $\text{MnO}_2$ ) と同じ積層構造を持っていたが、Bulk- $\text{MnO}_2$ (粒径:1–2  $\mu\text{m}$ )に比

べて、粒径が5–10  $\mu\text{m}$ と大きな凝集体として得られた。NS-MnO<sub>2</sub>を微粒子化したもの(Fine-NS-MnO<sub>2</sub>)は1–3  $\mu\text{m}$ 程度の粒子サイズを持っており、ボールミル処理を加えることによりナノシート再積層体の凝集が解けたと考えられる。メソポア体積と比表面積は、Fine-NS-MnO<sub>2</sub>において最大の値を示し、以下NS-MnO<sub>2</sub>、Bulk-MnO<sub>2</sub>の順に小さくなった。放電容量の電流密度依存性(出力特性)を調べた結果、Fine-NS-MnO<sub>2</sub>はNS-MnO<sub>2</sub>やBulk-MnO<sub>2</sub>に比べて良好な出力特性を示した。また、いずれの電極も繰り返し充放電を行っても容量が変わらない安定したサイクル特性を示した。交流インピーダンス測定の結果、NS-MnO<sub>2</sub>は大きな電荷移動反応抵抗とイオン拡散抵抗を示したが、Fine-NS-MnO<sub>2</sub>は小さい電荷移動反応抵抗とイオン拡散抵抗を示した。微粒子化により、イオンの固体内での拡散抵抗が低減し、またメソポアを導入したことにより、表面での電荷移動反応抵抗が小さくなったと考えられる。これより、Fine-NS-MnO<sub>2</sub>では、ナノシートプロセスに加えて微粒子化を行うことにより、有効的な比表面積やメソポアなどが増加し、電極表面での反応が促進され、良質な電極特性を示したと考えられる。

第3章では、様々なゲストイオンを導入したMnO<sub>2</sub>ナノシート再積層体を作製し、塩基性条件下においてゲストイオンの種類による電極安定性への影響を調べた。

塩基性条件において層状構造を持つMnO<sub>2</sub>は、2電子反応( $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ )により大きな酸化還元容量が期待される。しかし、Mnイオンの還元に伴うイオン半径の増加やH<sup>+</sup>の挿入による体積の増加などにより、層状構造が不安定となり、より安定なスピネル構造を持つMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>へ相変化が起きる。それによる容量減少が問題となる。ゲストイオンとしてLi<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、そしてBa<sup>2+</sup>を用いたMnO<sub>2</sub>ナノシート再積層電極においては、電極安定性の向上は見られなかったが、Cu<sup>2+</sup>をゲストイオンとしたMnO<sub>2</sub>ナノシート再積層電極は比較的安定な電極特性を示した。Cu<sup>2+</sup>イオンは層状構造を持つMnO<sub>2</sub>系電極材料においてMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>への相変化を抑制する何らかの効果を持っていると考えられる。

第4章では、Cu<sup>2+</sup>をゲストイオンとするMnO<sub>2</sub>ナノシート再積層電極を作製し、MnO<sub>2</sub>系電極におけるCu<sup>2+</sup>イオンの安定化効果を調べた。

定電流充放電測定の結果、K<sup>+</sup>をゲストイオンとしたMnO<sub>2</sub>ナノシート再積層電極(K-NS-MnO<sub>2</sub>)は、初期のサイクルにおいて急激な容量低下を示したが、Cu<sup>2+</sup>をゲストイオンとするMnO<sub>2</sub>ナノシート再積層電極(Cu-NS-MnO<sub>2</sub>)は比較的良好的なサイクル特性を示した。またX線による構造分析の結果、当初の層状構造を維持しており、比較的Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>への相変化が遅いことが分かった。充放電を繰り返した後、K-NS-MnO<sub>2</sub>とCu-NS-MnO<sub>2</sub>のMn-L吸収端とCu-L吸収端においてエックス線吸収端近傍構造(XANES)分析を行った結果、K-NS-MnO<sub>2</sub>では、初期の放電によりMnの平均酸化数がMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>相の平均酸化数と同じ値まで還元された。その後の充放電では、Mnの平均酸化数はほとんど変化しなかった。K-NS-MnO<sub>2</sub>では、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>への相変化が初期のサイクル後に起きていたと考えられる。それに対してCu-NS-MnO<sub>2</sub>では、平均酸化数が充放電に

より増減し、10サイクル目でも明確な酸化還元が維持されていることを確認した。Cuの平均酸化数も充放電によりMnと同方向の変化を示した。Mnイオンの酸化還元反応において、Cuイオンも可逆的に酸化還元することにより、 $\text{MnO}_2$ が $\text{Mn}_3\text{O}_4$ まで還元することを抑制し、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ への相変化反応を緩和していたと考えられる。これより、 $\text{MnO}_2$ 系電極において初めて、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ への相変化を抑制するCuイオンの緩和効果が確認された。

第5章では、結晶内にリチウムイオンの拡散が可能なパスを持つ二酸化チタンの準安定相である $\text{TiO}_2(\text{B})$ を研究対象とし、ナノシートプロセスを $\text{TiO}_2(\text{B})$ 合成に適用することにより、微細構造を制御した $\text{TiO}_2(\text{B})$ 電極材料を作製し特性を評価した。

層状構造を持つ四チタン酸カリウム( $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ )を層剥離することにより得られたユニラメラ状チタン酸ナノシートの再積層体では、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ は生成しなかった。しかし、シート数層が積層したマルチラメラ状ナノシート再積層体では、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ が得られた。 $\text{TiO}_2(\text{B})$ は層状構造の層間での脱水・縮合反応を経て得られるため、層状構造が維持されたマルチラメラ状ナノシートのみで、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ が得られたと考えられる。またナノシート再積層時に $\text{K}^+$ を用いた場合に最も大きな放電容量を示した。これは、再積層時に母材と同じゲストイオンである $\text{K}^+$ を用いたことによるナノシート再積層体の構造安定化、およびナノシート再積層に由来する大きな比表面積のためと考えられる。ナノシートプロセスが準安定相材料の電極形成と高特性発現に有効であることが示された。

第6章では、各章での実験結果を総括するとともに、今後の展開について述べた。

電気化学キャパシタ用電極として有望な $\text{MnO}_2$ は、水溶液電解質のpHにより特性が大きく異なる。安定な特性を示す中性電解液中では、ナノシートプロセスにより作製し、微粒子化したFine-NS- $\text{MnO}_2$ は大きな放電容量と高速充放電特性を示した。これは大きな比表面積とメソポア体積により、電極内でのイオン拡散や固液界面での電荷移動反応が促進されたためと考えられる。

より大きなMn酸化数変化による大容量が期待される塩基性電解液中では、層状 $\text{MnO}_2$ はスピネル構造を有する $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 相への不可逆な相変化を示すなど不安定な電極特性を示す。CuイオンをゲストイオンとするCu-NS- $\text{MnO}_2$ は、比較的安定な電極特性を示した。これは、Mnイオンの酸化還元反応において、Cuイオンも可逆的に酸化還元することにより、層状構造を持つ $\text{MnO}_2$ がスピネル構造を有する $\text{Mn}_3\text{O}_4$ まで還元することを抑制し、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ への相変化反応が緩和されたためと考えられる。

リチウムイオン電池用電極材料として注目されている $\text{TiO}_2(\text{B})$ を、積層構造が維持されたマルチラメラ状ナノシートを用いることにより初めて合成に成功した。また $\text{K}^+$ をナノシートの再積層に用いた場合に再積層構造が安定化し、大きな放電容量を示した。

これより、ナノシートプロセスは電極比表面積の増大等の微細構造制御、および層間に適切なイオンを導入することによる構造安定化が可能であり、蓄電デバイス用電極の特性向上に有効なプロセスであることを明らかにした。