

## 審査の結果の要旨

氏名 張 話 明

層状構造化合物を層間剥離して得られるナノシートは、数ナノメートルの厚さと高い反応性をもち多様な積層微細構造の制御が容易であることから、様々な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、電極の比表面積、細孔分布、そして粒子サイズなどの微細構造によりデバイス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。本研究は、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  $\text{TiO}_2(\text{B})$  電極についてナノシートプロセスを適用して作製し、微細構造と電極特性およびその相関を明らかにした成果をまとめたものである。

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、研究の目的と方針について述べている。

第2章では、ナノシート再積層体の電極特性に及ぼす微細構造の影響を明らかにするため、 $\text{MnO}_2$  ナノシート再積層体電極および  $\text{MnO}_2$  バルク体電極の微細構造と電極特性を比較した結果を述べている。ナノシート再積層電極は大きな比表面積とメソポア体積とをもつ微細構造を有し、バルク体に比べて高い出力特性と比較的大きな容量を示した。ナノシート再積層体では、メソポア等を経路とするイオン拡散が容易であり、また反応場としての表面積が大きいため、電極反応が促進され、優れた電極特性を示すことを明らかにしている。また、ナノシート再積層による二次粒子の粒子サイズを小さくすることが優れた電極特性の発現に有効であることも明らかにしている。

第3章では、様々な層間ゲストイオンを導入した  $\text{MnO}_2$  ナノシート再積層体を作製し、構造安定性と電極特性に及ぼすゲストイオン種の影響を調べている。アルカリイオンを層間にもつ  $\text{MnO}_2$  は、中性電解液中では安定な特性を示すが、大容量が期待される塩基性電解液中では充放電に伴いスピネル構造に変化し容量低下が生じる。一方、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンを層間にもつ  $\text{MnO}_2$  ナノシート再積層電極では構造変化が抑制され、比較的安定な電極特性を示すことを見出している。

第4章では、 $\text{MnO}_2$  ナノシート再積層電極について、層間  $\text{Cu}^{2+}$  イオンによる電極特性

の安定化の要因を調べた結果を述べている。塩基性電解液中での充放電に伴う  $\text{Mn}^{4+}$  および  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの酸化数変化をX線吸収端近傍構造分析により調べた結果、 $\text{Mn}^{4+}$  イオンだけでなく  $\text{Cu}^{2+}$  イオンも充放電とともに可逆的に酸化数変化が生じていることを見出した。 $\text{Cu}^{2+}$  イオンのd軌道は  $\text{Mn}^{4+}$  イオンのd軌道よりもわずかに低いエネルギー準位を持つため、還元反応において外部から電極に供給された電子は、より低エネルギー準位を持つ  $\text{Cu}$  の3d電子軌道へ移動すると考えられる。これにより、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンも可逆的に酸化還元するとともに、 $\text{Mn}^{4+}$  イオンが  $\text{Mn}^{2+}$  イオンまで還元することにより生じる  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  スピネルの生成を抑制し、大容量で比較的安定した充放電特性が発現したと考察している。層状構造材料において、層を構成する活物質に加えて層間イオンも酸化還元反応に寄与する系を初めて明らかにしている。

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  $\text{TiO}_2(\text{B})$  を対象とし、ナノシートプロセスの有用性を調べた結果を述べている。シート厚さが大きいマルチラメラ状4チタン酸ナノシートを用いた場合のみ  $\text{TiO}_2(\text{B})$  が生成することを明らかにした。これは、 $\text{TiO}_2(\text{B})$  は層状構造4チタン酸の層間での脱水・縮合反応を経て得られるため、層状構造が維持された状態での反応が必要であることを示している。また、 $\text{K}^+$  イオンを用いてナノシート再積層を行った場合に最も大きな放電容量を示した。これは、層状構造の母材と同じゲストイオンを含むナノシート再積層体を用いることにより、反応中間体の層状構造が安定化し、単相の  $\text{TiO}_2(\text{B})$  が生成するためと考察している。また、 $\text{TiO}_2(\text{B})$  形成過程でのカーボンナノチューブとの複合化を行い、多様な微細構造制御の可能性を確認している。

第6章は総括であり、各章及び全体の内容をまとめるとともに、今後の展開について述べている。

以上のように本論文は、蓄電デバイス用電極材料の構造・特性制御におけるナノシートプロセスの有用性を明らかにし、材料設計指針を示したものである。これらの成果は、材料化学、固体電気化学の分野の今後の進展に寄与するところが多い。

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。