

論文の内容の要旨

論文題目 層状マンガン系酸化物の電気化学キャパシタ電極特性制御

氏 名 矢野 雅人

家庭用の自然エネルギー利用時における出力の平準化や、燃料電池車の補助電源、あるいは電気自動車の主電源として利用できるような、高エネルギー密度、高出力、良好なサイクル特性、高安全性を兼ね備えた蓄電デバイスへの期待が高まっている。電気化学キャパシタは、非ファラデー反応による電気二重層容量と、活物質表面へのイオン吸着や活物質内部へのイオン拡散に伴う酸化還元によるファラディックな容量を利用するため、二次電池よりも高い出力、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期待できる。代表的な電気化学キャパシタ用酸化物電極材料である酸化ルテニウムは、高い電子導電性、プロトン拡散性、サイクル安定性を有し、粉体材料で 768 F g^{-1} (213 mAh g^{-1})という大きな容量が報告されている優れた電気化学キャパシタ材料であるが、高コストであるため代替材料の開発が望まれている。酸化マンガンは水溶液中での2価から4価までの酸化還元反応により大容量(616 mAh g^{-1})を蓄えることが期待でき、2価から3価で安定な電極特性を示し、安全、安価であるため、電気化学キャパシタの電極材料として注目されている。一方で、 MnO_2 の電極特性はその低い電子伝導性、イオン拡散性、2価と3価間での反応時における低い構造安定性により電極特性が制限されている。したがって、マンガン系電極の特性向上にあたり、酸化物の組成制御、及び電極微細構造制御によるこれらの課題の解決が必須である。ナノシートは厚さ数nm、幅数十nmから数 μm のシート状ナノ粒子である。ナノシートはコロイド懸濁液として得られるため、液相プロセスを利用した多様な材料設計が可能である。ナノシートは高い反応性を有しながら、微細構造制御が比較的容易であるため、電極材料への応用が期待されている。水溶液系の電気化学キャパシタの大容量、高出力化によって、代表的な蓄電デバイスであるリチウムイオン電池に見られる安全面での課題を克服し、これらの要求を満たすことが期待される。本研究では、電気化学キャパシタ用大容量高出力高安定性層状マンガン系酸化物電極の設計指針の構築を目的とした。横サイズの異なるマンガン酸ナノシートからなる積層薄膜を作製し、その構造、電極特性を評価することで、ナノシートのサイズ、積層構造、積層量が電極特性に与える影響を調べた。また、層状 $\text{H}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ のプロトンによる充放電特性を調べることにより、大容量高

安定電極材料探索への指針を得た。そして、 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ ナノシート再積層電極の構造、電極特性評価により、更なる特性向上への指針を得た。これらの結果をもとに大容量高出力高安定性層状マンガン系酸化物電極の設計指針を得た。

以下に本論文の構成を示す。

第1章では、本論文の序論として、研究背景および目的を述べた。

第2章では、2種類の異なる横サイズを持つ MnO_2 ナノシートの電気泳動により MnO_2 ナノシート積層薄膜を作製し、その構造、電極特性評価を行い、ナノシートの横サイズ、ナノシートの積層構造が電極特性に与える影響を調べた。約 $1\ \mu\text{m}$ の比較的大きな横サイズを持つナノシートの積層薄膜(large-NS 積層薄膜)はバルクのような均一な積層構造を有していた。一方、 $50\text{--}100\ \text{nm}$ の比較的小さな横サイズを持つナノシートの積層薄膜(small-NS 積層薄膜)は空隙を多く含む不均質な積層構造を有していた。Small-NS 積層薄膜は少積層量 $0.57\ \mu\text{g cm}^{-2}$ (膜厚約 $6.9\ \text{nm}$)、掃引速度 $3\ \text{mV s}^{-1}$ 時に $370\ \text{mAh g}^{-1}$ という大きな容量を示した。いずれの薄膜においても、高掃引速度時、積層量増加時に、容量は減少した。しかしながら、small-NS 積層薄膜は高掃引速度時、積層量増加時に large-NS 積層薄膜よりも大容量を維持した。空隙を多く含む不均質な積層構造が薄膜中の高速なイオン拡散に寄与し、small-NS 積層薄膜の良好な電極特性をもたらしたことが明らかとなった。large-NS 積層薄膜では、薄膜内でのイオン拡散が遅いため高掃引速度時、積層量増加時に容量が減少した。空隙を含む不均質な電極構造が small-NS 積層薄膜の良好な電極特性に寄与したことが明らかとなった。

第3章では、アルカリ水溶液中での層状構造 $\text{H}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ の電気化学キャパシタ用電極特性を調べた。Sol-gel 法及び共沈法により、層状構造を有する $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (sol-gel LNCM 及び co-pre LNCM)を合成し、塩酸中で層間 Li イオンをプロトン交換し、 $\text{H}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (sol-gel HNCM 及び co-pre HNCM)を得た。Sol-gel HNCM ではイオン交換に伴うスピネル構造への相変化が見られたが、co-pre HNCM では相変化することなくイオン交換体を得ることに成功した。Co-pre HNCM は良好なサイクル特性とレート特性を示した。強塩基性の $8\ \text{M KOH}$ 中、電流密度 $50\ \text{mA g}^{-1}$ において $290\ \text{mAh g}^{-1}$ 、大電流密度 $1500\ \text{mA g}^{-1}$ においても $225\ \text{mAh g}^{-1}$ という大きな容量を示した。これは、電極重量あたりでリチウムイオン電池に匹敵するエネルギー密度である。HNCM は可逆的なプロトンの挿入脱離によって、 $\text{H}_{1/3}(\text{Ni}^{4+}_{1/3}\text{Co}^{3+}_{1/3}\text{Mn}^{4+}_{1/3})\text{O}_2$ と $(\text{Ni}^{2+}_{1/3}\text{Co}^{2+}_{1/3}\text{Mn}^{2+}_{1/3})(\text{OH})_2$ の間の酸化還元反応をしていると考えられる。HNCM において、Ni と Co が構造安定化に、Co が高導電性に、そして Ni と Mn が大容量に寄与していると考えられる。HNCM は良好なサイクル特性、良好なレート特性と $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ と $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ のによる大容量を併せ持つ、有望な電気化学キャパシタ用電極であることが明らかとなった。

第4章では HNCM 電極にナノシートプロセスを適用し、電極特性向上を試みた。 $50\text{--}100\ \text{nm}$ 程度の小サイズ $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ ナノシートからなる S-NS-NCM はナノシートが不均質に積層し、大きな比表面積と大きな空孔体積を有していた。 $50\text{--}600\ \text{nm}$ 程度の大サイズ

(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ ナノシートからなる L-NS-NCM は、バルク体よりもやや大きい比表面積と、ナノシートが折り重なった積層構造を有していた。S-NS-NCM 電極は 50 mA g⁻¹ 時に 395 mAh g⁻¹ という大容量を示し、1000 mA g⁻¹ 時に 100 mAh g⁻¹ を示した。S-NS-NCM の不均質な積層構造による大きな比表面積、大きな空孔体積及び電極内での高速なイオン拡散により、反応抵抗の低減につながったと考えられる。一方 L-NS-NCM は非常に優れたサイクル安定性を示した。300 mA g⁻¹ のサイクル試験において、100 サイクル目においても 186 mAh g⁻¹ の容量を維持していた。ナノシートが折り重なった積層構造により、充放電サイクルに伴う微細な構造変化が少ないためであると考えられる。今後、カーボン材料との均質な複合体の作製による出力特性向上、異種カチオンによる層間修飾によるサイクル安定性の向上等、更なる特性向上が期待できる。ナノシートプロセスを用いた微細構造制御が HNCM の電極特性向上に有効であることが示された。

最後に第 5 章で、本研究で得られた結果を総括した。サイクル安定性の高い 1M KOH 中において、S-NS-NCM は低出力時 31 W kg⁻¹ 時に 248 Wh kg⁻¹ という大きなエネルギー密度を示した。HNCM の特性を最大限発揮することができれば、電極重量あたり 300 Wh kg⁻¹ 程度のエネルギー密度が期待される。デバイスとした場合に最大で約 100 Wh kg⁻¹ 程度と、安全性の高い水溶液系でありながら、従来の有機電解液を用いたリチウムイオン電池に匹敵する高いエネルギー密度が期待できる。高出力時には、リチウムイオン電池には及ばないものの、従来の水溶液系電気化学キャパシタを凌駕し、有機電解液系電気化学キャパシタに匹敵するエネルギー密度が得られた。また 8M KOH 中において、サイクル安定性は十分でないものの良好な出力特性が得られた。

電極材料探索への指針として、Li(Ni_{1/2}Mn_{1/2})O₂ と LiCoO₂ の固溶系、Li(Ni_{(1-y)/2}Co_yMn_{(1-y)/2})O₂ (0 < y < 1/3) のイオン交換体 H_x(Ni_{(1-y)/2}Co_yMn_{(1-y)/2})O₂ において、0 < y < 1/3 の範囲での最適な組成の探索によって、高い構造安定性、大容量と高電子導電性を併せ持つ電極活物質を作製できると考えられる。

ナノシートプロセスを利用した微細構造制御指針として次のように考えられる。1 μm 程度以上の大きな横サイズを有するナノシートを用いた場合、バルク体に近い均質な積層構造により、良好な電子導電パスが得られると考えられる。50–600 nm 程度のナノシートを用いた場合、ナノシートが折り重なった積層構造により、微細構造変化が抑制されると考えられる。そして、50–100 nm 程度の小さな横サイズを有するナノシートを用いた場合、大きな比表面積と空孔体積を有する不均質な積層構造により、高い活性が期待できる。従って、100–400 nm 程度のナノシートを用いることで、高い活性とサイクル安定性を兼ね備えた電極の作製が期待される。

以上のように、電気化学キャパシタ用大容量高出力層状マンガン系酸化物電極の設計指針を明らかにした。