

# カチオンの水和状態制御に基づくマンガン系複酸化物ナノ粒子の合成と特性に関する研究

著者	宮本 唯未
学位授与年月日	2017-03-23
URL	<a href="http://doi.org/10.15083/00075761">http://doi.org/10.15083/00075761</a>

## 審査の結果の要旨

氏名 宮本唯未

本論文は、「カチオンの水和状態制御に基づくマンガン系複酸化物ナノ粒子の合成と特性に関する研究」と題し、全4章で構成されている。

第1章は序論であり、金属複酸化物の従来の合成法、マンガン系複酸化物の結晶構造、従来の合成法、応用（イオン交換体・電極材料・酸化触媒）についてまとめている。ナノ粒子は、高い比表面積やイオンの粒子内拡散長の低減により、高効率な表面反応やイオンの脱挿入による高機能材料としての利用が期待される。しかしながら、従来のマンガン系複酸化物の合成法では、結晶構造の制御と小さなナノ粒子の合成の両立は困難であることを指摘している。また、マンガン系複酸化物の結晶構造や従来の合成法から、マンガン系複酸化物の結晶構造制御に重要な要因について考察し、マンガン-酸素ユニット間に入るカチオンの電荷・サイズが特に結晶構造制御に重要である可能性を指摘している。さらに、マンガン-酸素ユニット間に入るカチオンの水和状態を制御することで様々な結晶構造を有するマンガン系複酸化物をナノ粒子として作り分け可能な合成法を提案している。

第2章では、有機溶媒中でリチウムイオンの水和を抑制することで、リチウムイオン電池の正極材料として有用なリチウム-マンガンスピネル酸化物を比較的低温で選択的に合成可能な手法を確立した。また、意図的に水を添加して合成を行うことで、層状構造を有するマンガン系複酸化物であるパーネサイトの合成も可能であった。本合成法では、結晶性前駆体よりも構造変化が容易であると考えられるアモルファス前駆体に着目した。アモルファス前駆体からのリチウム-マンガンスピネル酸化物の形成過程を詳細に検討したところ、特に、スピネル構造合成のためには、アモルファス前駆体の構造中に脱水したリチウムイオンを取り込むことが重要であることが判明した。さらに、有機溶媒に可溶性過マンガン酸塩を前駆体として用いることで、本合成法をワンポット反応でのリチウム-マンガンスピネルナノ粒子合成法として発展させた。さらに、2価の異種金属カチオンの水和状態を制御することで、本合成法を多様な構造・組成を有するマンガン系複酸化物ナノ粒子のワンポット合成法として発展させ

た。有機溶媒中で脱水したイオンを用いることでスピネル構造、水を添加し、水和イオンを用いることでトンネル構造や層状構造を有するマンガン系複酸化物をいずれも極めて粒径の小さなナノ粒子として合成することが可能であることを見出した。

第 3 章では、本合成法で得たマンガン系複酸化物ナノ粒子のイオン交換体、電極材料、酸化触媒としての利用について検討した。本合成法で得たマンガン系複酸化物ナノ粒子は、極めて粒径が小さく、粒径の大きな酸化物とは異なる特異的な性質（リチウムイオンとプロトンのイオン交換特性、高速放電特性、高い酸化触媒活性）を有することを明らかにした。

第 4 章は、本論文全体の総括である。

本論文では、マンガン系複酸化物の結晶構造に着目し、マンガン-酸素ユニット間に入るカチオンの水和状態を制御することで、様々な結晶構造を有するマンガン系複酸化物を低温でナノ粒子として低温でつくり分け可能な手法を提案している。さらに、得られたマンガン系複酸化物は、粒子径の大きな酸化物とは異なる特異的な性質（リチウムイオンとプロトンのイオン交換特性、高速放電特性、高い酸化触媒活性）を示すことを明らかにしている。本合成法の概念は、マンガン系以外の金属種に対しても適用できる可能性があり、金属複酸化物ナノ粒子の低温合成法としてさらに発展させることが可能であると期待される。様々な金属酸化物をナノ粒子として自在につくり分けることが可能になれば、ナノ粒子に期待される高効率なイオンの脱挿入、高速放電特性、高い触媒活性による高機能材料の実現が可能になると考えられる。さらに、従来の合成法よりもさらに小さな金属酸化物ナノ粒子を合成することができれば、ナノ粒子の新たな性質を明らかにすることができ、さらなる機能性材料の開発にもつながると期待でき、学術的のみならず、工業的にも多大なインパクトを与えると考えられる。

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。