

# 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

著者	矢野 雅人
学位授与年月日	2013-04-18
URL	<a href="http://doi.org/10.15083/00006153">http://doi.org/10.15083/00006153</a>

## 審査の結果の要旨

氏名 矢野 雅人

電気化学キャパシタは、電極表面における電気二重層容量と電極活物質酸化還元による容量の利用により、高エネルギー密度、高出力の両立が期待でき、また水溶液系電解質の使用により高い安全性が得られる。マンガン系酸化物は水溶液中で広範囲の酸化数変化を伴う酸化還元反応により大容量が期待されるが、低い構造安定性、低い電子伝導性等によりその利用は制限されている。電極特性の向上には、酸化物組成制御および電極微細構造制御が必須であり、厚さ数nmのシート状ナノ粒子であるナノシートは電極微細構造制御に非常に有効である。本論文は、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の構築を目的とし、マンガン系酸化物の組成および電極微細構造を制御して電極特性との相関を調べ、優れた特性発現のための要因について研究した成果をまとめたものである。

本論文は全5章からなる。

第1章は序章であり、本論文の研究背景、目的および概要を述べている。

第2章では、酸化マンガンのナノシート再積層電極についてシート積層構造が電極特性に与える影響を調べた結果を述べている。約1マイクロメートルの大きな横サイズを持つナノシートおよび50~100nmの小さな横サイズを持つナノシートを電気泳動により薄膜化し、微細構造と電極特性を評価している。大サイズシート積層薄膜はバルクのような均一な積層構造を有しており、小サイズシート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る。小サイズシート積層電極は、大サイズシート積層電極よりも大きな容量と高速な充放電特性を示した。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、優れた電極特性を発現することを明らかにしている。

第3章では、層状構造をもつ3元系酸化物である $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ の電気化学キャパシタ電極特性を調べている。共沈法により合成した層間にリチウムを含む3元系酸化物を塩酸中でプロトン交換することにより、 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$  (HNCM) を合成している。その粉体による電極は、強アルカリ水溶液中においても大容量、高速充放電特性および良好な充放電繰り返し耐性を示すことを見出している。充放電に伴う金属イオン酸化数を調べることにより、構成金属イオンすべてがプロトンの挿入脱離により可逆的に酸化還元すること、およびNiとMnイオンの2電子反応が大容量に寄与することを明らかにした。これらから、HNCMは水溶液系電気化学キャパシタ用電極として有望な材料であることを明らかにしている。

第4章では、第3章で用いた3元系酸化物電極の形成にナノシートプロセスを適用し、電極特性向上を試みた結果を述べている。小サイズナノシート再積層体は不均質なナノシート積層による大比表面積と大空孔体積を有し、また大サイズナノシート再積層体は、ナノシートが折り重なった積層構造とバルク体よりもやや大きい比表面積を有することを確認している。小サイズナノシート再積層体電極は電極内での高速イオン拡散により反応抵抗が低減され、低電流密度測定時には理論容量の約80%に達する  $395 \text{ mAh g}^{-1}$  という大容量を発現することを明らかにした。また、大サイズナノシート再積層体は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、100回以上の充放電繰り返しにおいても非常に優れた特性安定性を示すことを見出している。これらより、ナノシートプロセスを用いた微細構造制御が3元系酸化物の電極特性向上に有効であることを明らかにしている。

第5章は総括であり、本研究で得られた成果をまとめ将来展望を記述している。3元系酸化物は、安全性の高い水溶液系でありながら、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と出力特性が得られること、およびその特性を最大限発揮することができれば有機電解液を用いたリチウムイオン電池に匹敵する特性が期待できることを述べている。さらに、構成金属イオンの寄与とナノシートプロセスによる微細構造制御の有効性をまとめ、優れた電極材料の設計指針を提示している。

以上のように本論文では、層状マンガ系酸化物の組成制御およびナノシートプロセスを通じた微細構造制御により、電気化学キャパシタ用電極として大容量、高出力密度、優れたサイクル安定性が得られることを示すとともに、それらの優れた特性の発現に及ぼす多様な因子と役割を解明している。これらの成果は、新たな蓄電材料の材料設計指針を示すものであり、無機合成化学、電気化学、材料工学の分野の発展に寄与するところが大きい。

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。