

論文の内容の要旨

論文題目 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

氏 名 宮本 唯未

1. 緒言

金属複酸化物は、構造・組成に応じて多様な機能・物性を有する。金属複酸化物は、ナノサイズ化により高比表面積化、イオンの粒子内拡散長の減少による表面反応の促進や高効率なイオンの脱挿入が可能となり、高機能化が可能になると期待される。目的とする結晶構造を有する金属複酸化物をナノ粒子として合成することは高機能性材料設計の上で極めて重要となる。

Mn系複酸化物は、酸化剤、触媒、蓄電材料、イオン交換材料等に幅広く応用される有用な材料である。従来、Mn系複酸化物ナノ粒子の合成には、水熱合成法がしばしば用いられてきた。しかしながら、水熱反応は、しばしばブラックボックスであり、生成物の形成過程を十分に理解することは難しく、生成物の結晶構造と粒子形態(特に粒子径)の制御の両立には限界があった。

Mn系複酸化物は、 MnO_6 ユニットが三次元的に連結したフレームワークを形成し、カチオンがその間隙を占めることで多様な組成・結晶構造のMn系複酸化物を形成している。Mn系複酸化物は、1次元のトンネル構造、2次元の層状構造、3次元のスピネル構造といった多様な結晶構造をとる。トンネル構造や層状構造は MnO_6 ユニット間に広い空間を有し、 MnO_6 ユニット間に水和イオンが入ることで形成され、比較的低温(トンネル構造では 70°C 程度、層状構造では 27°C 程度)での合成が可能である。スピネル構造は、 MnO_6 ユニット間の空間が狭く、多くの場合、高温での合成(典型的には 180°C 以上)が必要である。トンネル構造や層状構造は MnO_6 ユニット間に広い空間を有し、その空間には水和イオンが取り込まれている。一方、スピネル構造は MnO_6 ユニット間の空間が狭く、水和イオンではスピネル構造を形成することはできない。

そこで、本研究では、Figure 1に示すようなMn系複酸化物

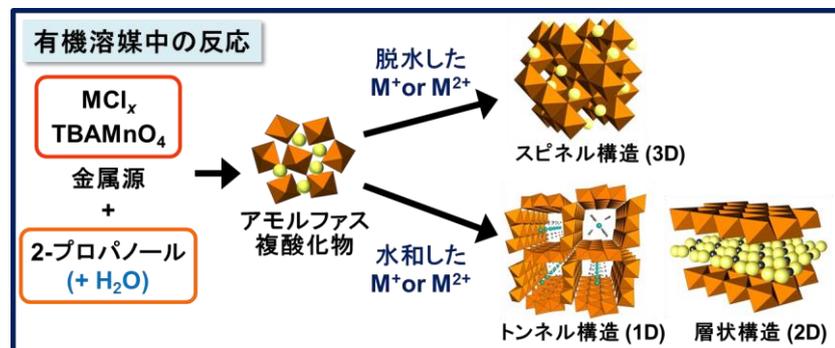


Figure 1. 本研究の概念図. 有機溶媒中で脱水したイオンではスピネル構造が形成されるが、水和イオンではより空間の広い層状構造が形成される(八面体: MnO_6 ユニット, 黄色と青の球: 金属カチオン, 灰色の球: H_2O).

ナノ粒子の低温合成法を考案した。本合成法は、有機溶媒に可溶な MnO_4^- 前駆体を、異種金属カチオン存在下、有機溶媒中で還元・結晶化させる手法である。本合成法では、溶媒兼還元剤として2-プロパノールを用いることで、①カチオンの水和状態制御、② Mn^{3+} と Mn^{4+} からなる複酸化物の合成、③溶解再析出等による粒子成長の抑制を可能とし、様々な Mn 系複酸化物をナノ粒子としてつくり分けることに成功した。本研究では、Li-Mn スピネルナノ粒子の合成法を詳細に検討した後、 Li^+ 以外にも 2 価カチオンを含む Mn 系複酸化物ナノ粒子の合成法として展開させた。有機溶媒中で脱水したイオンを用いてスピネル構造、水を添加し、水和イオンを用いることで3×3 トンネル構造 (OMS-1) や層状構造を有する Mn 系複酸化物の合成が可能であった。さらに、本合成法で得た粒径が極めて小さな Mn 系複酸化物ナノ粒子は、粒径の大きな酸化物とは全く異なる特異的な性質 (Li^+ と H^+ の特異的なイオン交換特性、高速放電特性、高い酸化触媒特性)を示した。以下に詳細を述べる。

2. Li^+ の水和状態制御に基づく Li-Mn スピネルナノ粒子の合成

Mn 源として有機溶媒に可溶な TBAMnO_4 (テトラ-*n*-ブチルアンモニウム)、溶媒兼還元剤として、2-プロパノールを用いて Li-Mn スピネルナノ粒子の合成を検討した。 TBAMnO_4 を LiCl の2-プロパノール溶液中、室温で 5 min 攪拌すると、 MnO_4^- に由来する赤紫色が速やかに消失し、アモルファス Li-Mn 酸化物が形成された。続けて、86 °C で 30 min 加熱したところ、cubic の Li-Mn スピネル酸化物に帰属可能な生成物を得た。得られた Li-Mn スピネルナノ粒子の XRD パターンはブロードであり、シェラー式より結晶子径が 2.3 nm と見積もられたことから、生成物が極めて小さなナノ粒子であることが示唆された。TEM 観察により、得られた生成物は平均粒径 2.55 nm (標準偏差 = 19.4% (0.49 nm)) の小さなナノ粒子であることが明らかになった (Figure 2)。TEM 像において粒子の全体にわたって明瞭な格子縞が観測されたことから、生成物は結晶性のナノ粒子であることが明らかになった。Li-Mn スピネルナノ粒子が $371 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ といった大きな BET 比表面積を有していたことも、極めて粒径の小さな Li-Mn スピネルナノ粒子が生成したことを支持していた。有機溶媒中でカチオンの水和状態を制御し、低温で短時間で結晶化させる本合成法により、極めて粒径が小さく高比表面積な Li-Mn スピネルナノ粒子 (結晶子径: 2.3 nm, BET 比表面積: $371 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) の合成が可能となった。本合成法で得た Li-Mn スピネルナノ粒子は既報と比べて最も粒径が小さく、かつ高比表面積であり、本合成法は粒径の小さな Li-Mn スピネルナノ粒子合成に対する優れた手法といえる。

一方、合成時に水を添加した場合の生成物への影響を検討するため、溶媒中に水を添加し、合成を行った (Figure 3)。水添加量を増やすにつれて、スピネル構造に帰属可能な相がみられなくなり、代わりに birnessite と呼ばれる層状の Mn 系複酸化物に帰属可能な相が生成した (Figure 3b, d)。これは、 MnO_6 ユニット間の空間が狭いスピネル構造は水存在下で水和したイオンでは形成できず、代わりに層間に広い空間 (層間距離 ca. 7 Å) を有する層状構造が形成されたためと考えられる。

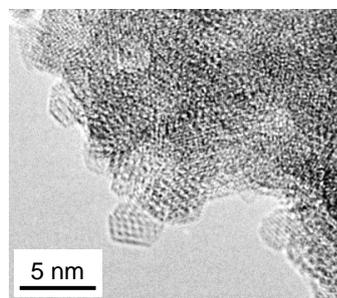


Figure 2. Li-Mn スピネルナノ粒子の TEM 像.

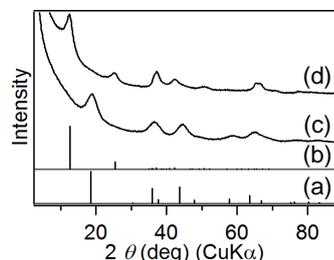


Figure 3. (a) LiMn_2O_4 (JCPDS 35-0782), (b) Li-birnessite (JCPDS 50-0009). Li-Mn 酸化物合成時の水量を変化させた際の生成物の XRD パターン ($\text{H}_2\text{O}/\text{Li} =$ (c) 0, (d) 500 (mol/mol)).

3. 種々の 2 価カチオンを含む Mn 系複酸化物ナノ粒子の合成

本合成法を Li⁺以外の 2 価カチオンを含む Mn 系複酸化物ナノ粒子合成法として展開させた。Co-Mn 酸化物合成時の水の影響を検討したところ、有機溶媒中で脱水した Co²⁺を用いるとスピネル構造、少量の水を添加し、適度に水和した Co²⁺を用いると OMS-1 と呼ばれる 3×3 トンネル構造、さらに水添加量を増やすと buserite と呼ばれる層状構造を有する Co-Mn 酸化物が形成された (Figure 4)。本合成法は、多様な構造、組成を有する Mn 系複酸化物の合成に適用可能であり、多様な Mn 系複酸化物をナノ粒子として合成可能であった (Table 1)。有機溶媒中で脱水したイオンを用いることで Li-Mn、Co-Mn、Zn-Mn 系のスピネル酸化物、Co-Mn、Mg-Mn、Ni-Mn 系の 3×3 トンネル構造を有する複酸化物 (OMS-1)、Li-Mn、Co-Mn 系の層状酸化物をナノ粒子として合成可能であった (Table 1)。

4. Mn 系複酸化物ナノ粒子の応用

4-1. 特異的な Li⁺と H⁺のイオン交換特性

本研究で得られた Li-Mn スピネルナノ粒子を酸処理することで Li⁺と H⁺のイオン交換を試みた。Li-Mn スピネルナノ粒子は酸処理前後で Mn 平均酸化数がほとんど変化せず、Mn の溶出もほとんどなかったことから、Li⁺と H⁺のイオン交換が起こったことが示唆された (Figure 5)。通常、酸性条件下での Li-Mn スピネル酸化物からの Li⁺の脱離は、Mn³⁺の不均化 (2Mn³⁺ = Mn⁴⁺ + Mn²⁺) による Mn²⁺の溶出、固体内の Mn 平均酸化数の増大を伴う酸化還元型の反応 (LiMn₂O₄ + 2H⁺ → 0.75Mn₂O₄ + Li⁺ + 0.5Mn²⁺ + H₂O) により進行する。一方、粒子表面では、イオン交換型の Li⁺の脱離 (LiMn₂O₄ + H⁺ → HMn₂O₄ + Li⁺) が進行するといわれている。実際、粒径の大きな Li-Mn スピネル酸化物では、粒子の表面の割合が小さく、酸化還元型の反応による Li⁺の脱離が進行する傾向がみられた (Figure 5)。本研究で得られた極めて粒径の小さな Li-Mn スピネルナノ粒子では、通常は粒子表面でのみ起こる反応が粒子全体にわたって現れ、通常は困難な Li⁺と H⁺のイオン交換が可能になったと考えられる。

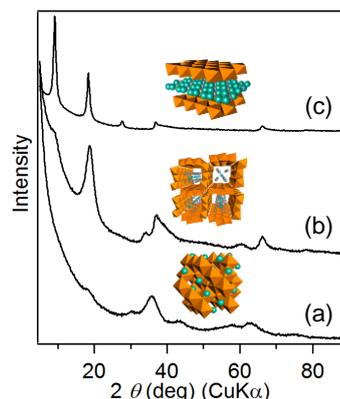


Figure 4. Co-Mn 酸化物合成時の水量を変化させた際の生成物の XRD パターン (H₂O/Co = (a) 0, (b) 20, (c) 60 (mol/mol)).

Table 1. 本合成法で合成可能な Mn 系複酸化物ナノ粒子.

Sample	結晶子径 (nm)	BET 比表面積 (m ² g ⁻¹)
Li-Mn spinel	2.3	371
Co-Mn spinel	1.9	338
Zn-Mn spinel	3.0	110
Co-OMS-1	4.0	166
Mg-OMS-1	2.1	155
Ni-OMS-1	3.9	265
Li-birnessite	3.1	268
Co-buserite	15	43

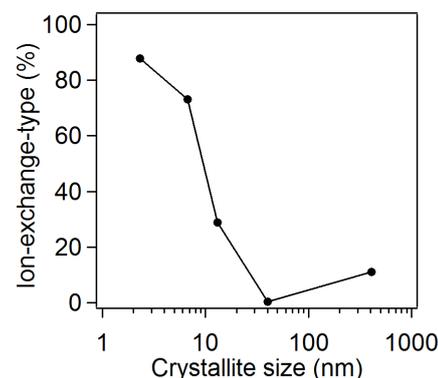


Figure 5. 異なる粒径を有する Li-Mn スピネル酸化物からの Li⁺の脱離の際のイオン交換型の反応の割合.

4-2. Li-Mn スピネルナノ粒子の電気化学特性

Li-Mn スピネル酸化物は、Li イオン電池の正極材料として有用である。そこで、本合成法で得た Li-Mn スピネルナノ粒子の電気化学特性を評価した。Li-Mn スピネルナノ粒子は、表面の Li⁺サイトのエネルギー分布に起因するなだらかな電位変化を示した。Li-Mn スピネル酸化物は、ナノサイズ化することで比表面積の増大、Li⁺の粒子内拡散長の減少により、高速での充放電が可能になると期待されている。ナノ粒子の凝集による電極の抵抗の増大を防ぐために、本合成法で Li-Mn スピネルナノ粒子を合成する際に、グラフェンを添加して複合体を形成させた。Li-Mn スピネルナノ粒子-グラフェン複合体では、100 C (1 C = 148 mA g⁻¹) といった高速で放電した場合でも、134 mAh g⁻¹ (電極中のグラフェン分の放電容量を差し引いた値) という極めて大きな放電容量を示し、高速での放電が可能であった (Figure 6)。

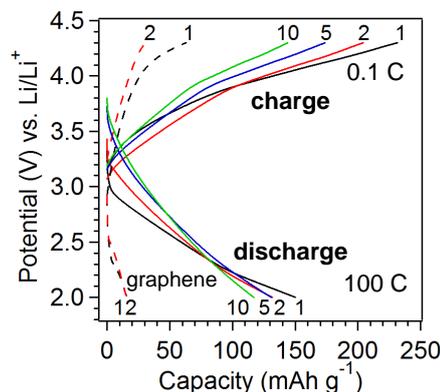


Figure 6. Li-Mn スピネルナノ粒子-グラフェン複合体の高速放電特性. 充放電容量は、Li-Mn スピネルナノ粒子の重量あたりの値で記述した. 図中の数字は充放電サイクル数を示している.

4-3. Mn 系複酸化物ナノ粒子の酸化触媒特性

Mn 系複酸化物は、Mn が複数の酸化数を取り得るため、酸化触媒として有用であることが知られている。本合成法で得た Mn 系複酸化物ナノ粒子を触媒として用いることで Figure 7 に示す酸素を酸化剤とした種々の酸化反応を高効率に進行させることに成功した。本合成法で得た Li-Mn スピネルナノ粒子を触媒とすることで、チオールから種々のチオシアネートを合成することが可能であった。この反応では、①チオールのホモカップリング反応によるジスルフィドの形成、②ジスルフィドへの求核剤の求核攻撃によるチオシアネートとチオレート種の形成、③チオレート種からのジスルフィドの形成を組み合わせ、

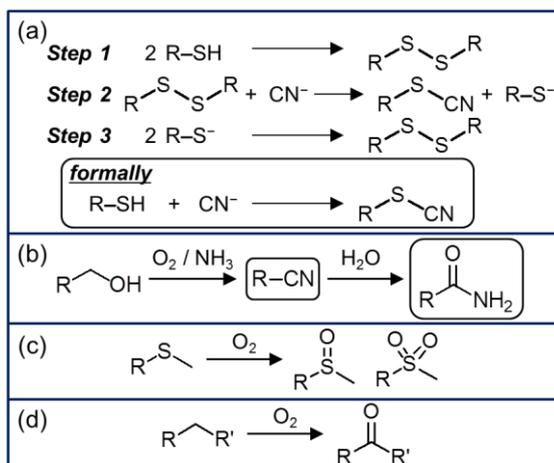


Figure 7. 酸素を酸化剤とした種々の酸化反応 ((a) チオールからのチオシアネートの合成, (b) 第一級アルコールからのニトリル・アミドの合成, (c) スルフィドの酸化反応, (d) アルキルアレーンの酸化反応).

one-pot で行うことで、形式的にはチオールと求核剤からチオシアネートを生成する反応を実現した (Figure 7a)。さらに、本合成法で得た Co-Mn スピネルナノ粒子は、第一級アルコールのアンモ酸化反応 (Figure 7b) に対して高い触媒活性を示し、種々のニトリルを高収率で得ることが可能であった。一方、Li-Mn スピネルナノ粒子は、第一級アルコールのアミド化反応 (Figure 7b) に対して優れた触媒として働いた。さらに、本合成法で得た Li-Mn スピネルナノ粒子は、スルフィドやアルキルアレーンの酸化反応に対しても高い触媒活性を示すことが明らかになった (Figure 7c, d)。また、本合成法で得た Li-Mn スピネルナノ粒子は、粒径の大きな Li-Mn スピネル酸化物よりも極めて高い触媒活性を示すことが判明した。