

# 博士論文

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

平成 24 年度

博士論文

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

指導教官 宮山 勝 教授

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

東京大学先端科学技術研究センター

宮山研究室 107148 矢野 雅人

## 目次

第1章 序論 .....	6
1-1 研究背景 .....	7
1-2 電気化学キャパシタ .....	9
1-3 電気化学キャパシタ用正極材料 .....	10
1-3-1 カーボン系材料 .....	11
1-3-2 導電性高分子材料 .....	12
1-3-3 酸化物系材料 .....	12
1-3-3-1 酸化ルテニウム系材料 .....	13
1-3-3-2 酸化マンガン系材料 .....	14
1-3-3-3 層状(Ni, Co, Mn)酸化物 .....	15
1-4 ナノシート .....	17
1-4-1 概論 .....	17
1-4-2 ナノシートを用いた微細構造制御 .....	19
1-5 本研究の目的 .....	21
参考文献 .....	22
第2章 マンガン酸ナノシート積層薄膜の電極特性 .....	25
2-1 緒言 .....	26
2-2 実験 .....	27
2-2-1 試料の合成 .....	27
2-2-1-1 横サイズの異なる $\text{MnO}_2$ ナノシートの合成 .....	27
2-2-1-2 $\text{MnO}_2$ ナノシート積層薄膜の合成 .....	28
2-2-2 電気化学測定 .....	28
2-3 結果と考察 .....	30
2-3-1 $\text{MnO}_2$ ナノシートのサイズ選択 .....	30
2-3-2 $\text{MnO}_2$ ナノシート積層薄膜の微細構造 .....	32
2-3-2-1 XRD 測定結果 .....	32
2-3-2-2 表面観察結果 .....	33
2-3-2-3 断面観察結果 .....	36
2-3-2-4 ナノシートサイズの違いによる積層構造の違いに関する考察 .....	37
2-3-2-5 積層量の定量と膜厚 .....	37
2-3-3 $\text{MnO}_2$ ナノシート積層薄膜の電気化学特性 .....	39
2-3-3-1 サイクリックボルタモグラム .....	39
2-3-3-1-1 反応の帰属 .....	39

2-3-3-1-2 電解液の pH による影響.....	40
2-3-3-2 充放電曲線.....	43
2-3-3-3 サイクル特性.....	43
2-3-3-4 レート特性.....	47
2-3-3-4-1 容量と出力特性.....	47
2-3-3-4-2 掃引速度によるサイクリックボルタモグラムの変化.....	49
2-3-3-5 容量の積層量依存性.....	51
2-3-3-6 CV ピーク電流と掃引速度の関係に基づく反応律速過程の考察 .....	53
2-3-3-7 電極微細構造と電極特性の相関に関する考察.....	55
2-3-4 第 2 章のまとめ.....	57
参考文献 .....	58
第 3 章 層状 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ の電極特性.....	59
3-1 緒言 .....	60
3-2 実験.....	61
3-2-1 Sol-gel 法による層状 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ の合成 .....	61
3-2-2 共沈法による層状 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ の合成.....	61
3-2-3 構造・組成評価.....	61
3-2-4 層状 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ の電気化学特性評価.....	62
3-2-5 X 線吸収端近傍構造(XANES)測定 .....	62
3-3 結果と考察 .....	63
3-3-1 層状 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ の微細構造.....	63
3-3-1-1 Sol-gel 法で作製した $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ の微細構造 .....	63
3-3-1-2 共沈法で作製した $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ の微細構造 .....	66
3-3-2 層状 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ のサイクリックボルタモグラム .....	68
3-3-2-1 反応の帰属.....	68
3-3-2-2 作製法による影響.....	69
3-3-2-3 電解液の pH による影響.....	70
3-3-3 層状 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ の定電流充放電試験.....	70
3-3-3-1 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ のサイクル特性.....	72
3-3-3-2 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ のレート特性.....	74
3-3-3-2-1 作製法による影響 .....	74
3-3-3-2-2 濃度による影響.....	75
3-3-4 交流インピーダンス試験による反応抵抗の評価 .....	77
3-3-5 バトラー・ボルマーの式、ネルンストの式に基づく考察 .....	79
3-3-6 充放電に伴う電極の構造・組成変化.....	81

3-3-6-1 セルの外観.....	81
3-3-6-2 XRD・ICPによる結晶構造・組成変化の観察.....	81
3-3-6-3 SEMによる粒子の形態変化の観察.....	83
3-3-7 X線吸収端近傍構造(XANES)分析.....	86
3-3-8 電子状態に基づく反応機構の考察.....	87
3-3-9 プロトン貯蔵サイトの考察.....	90
3-3-10 反応のモデル化.....	91
3-3-11 大容量高安定性電極材料探索への指針.....	93
3-4 第3章のまとめ.....	94
参考文献.....	95
第4章 (Ni <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> )O <sub>2</sub> ナノシート再積層体の電極特性.....	97
4-1 緒言.....	98
4-2 実験.....	99
4-2-1 (Ni <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> )O <sub>2</sub> ナノシート再積層体の合成.....	99
4-2-2 (Ni <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> )O <sub>2</sub> ナノシート再積層体の電気化学測定.....	99
4-3 結果と考察.....	100
4-3-1 (Ni <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> )O <sub>2</sub> ナノシートの構造観察.....	100
4-3-2 (Ni <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> )O <sub>2</sub> ナノシート再積層体の微細構造.....	100
4-3-2-1 XRD 測定結果.....	100
4-3-2-2 SEM 観察結果.....	100
4-3-2-2-1 粒子表面観察.....	100
4-3-2-2-2 粒子断面観察.....	105
4-3-2-3 BET 測定.....	105
4-3-2-4 微細構造のまとめ.....	106
4-3-3 (Ni <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> )O <sub>2</sub> ナノシート再積層体の電気化学特性.....	107
4-3-3-1 サイクリックボルタモグラム.....	107
4-3-3-2 充放電曲線.....	108
4-3-3-3 Ni <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> )O <sub>2</sub> ナノシート再積層体のサイクル特性.....	108
4-3-3-3-1 電解液の pH による影響.....	108
4-3-3-3-2 電極微細構造による比較.....	109
4-3-3-3-3 サイクル測定後の構造評価.....	111
4-3-3-4 (Ni <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> )O <sub>2</sub> ナノシート再積層体のレート特性.....	114
4-3-3-4-1 広い電位範囲におけるレート特性.....	114
4-3-3-4-2 狭い電位範囲におけるレート特性.....	116
4-3-3-5 交流インピーダンス測定による反応抵抗の評価.....	119

4-3-3-5-1 充電状態でのインピーダンス評価 .....	120
4-3-3-5-2 放電状態でのインピーダンス評価 .....	122
4-4 第4章のまとめ .....	124
参考文献 .....	125
 第5章 結論 .....	127
結論 .....	128
今後の展望 .....	131
参考文献 .....	134
 Appendix.....	135
拡散方程式の差分計算.....	135
論文発表状況 .....	137
謝辞 .....	138

# 第1章

## 序論

## 1-1 研究背景

産業革命以降、人類は化石燃料を始めとする、地球上のありとあらゆる資源を無分別に開発・利用してきた。その結果、環境汚染、地球温暖化、化石燃料の枯渇問題が現実的かつ深刻なものとなりつつある。地球規模での環境問題を解決するには、有限な地球空間に存在する有限な資源を有効に活用していくことが必要であるという認識が徐々に広がりつつあり、地球温暖化防止京都会議などに見られるように世界的な環境意識の高まりを見せている。二酸化炭素を排出しないクリーンな発電方法として原子力発電が推進されてきたが、2011年3月の東日本大震災、及び福島第一原子力発電所の事故により、原子力発電のリスクと、安定的なエネルギー供給を実現することの重要性が再認識された。環境負荷が小さく、安定、低リスクにエネルギーを供給するためには、多様で高効率なエネルギー源の開発、利用が求められる。従来の化石燃料に依存しないエネルギー源として、太陽光、風力、水力等の自然エネルギーの有効利用に関する研究が近年活発になっている。これらの再生可能なエネルギーは、身の回りのどこにも普遍的に常に存在しているエネルギーである。しかしながら発電効率や、出力の安定性、コストなどの課題が多く残っており、まだ幅広く導入されていないのが現状である。自然エネルギーの利用の他に、燃料電池や電気自動車は、走行時に二酸化炭素を排出しないため、環境負荷の小さいエネルギー利用技術として注目を集めている。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エネルギー貯蔵デバイスへの期待と注目が高まっている。エネルギー貯蔵デバイスに対する市場からのニーズは、

- ①高エネルギー密度
- ②高出力密度
- ③高安全性
- ④長寿命
- ⑤無公害
- ⑥低価格
- ⑦広範囲な使用温度

などがある。特に大電流での放電が可能で（高出力密度）、長時間にわたって放電できる（高エネルギー密度）長寿命なエネルギー貯蔵デバイスの要求が高まっている。これらの観点から、エネルギー貯蔵デバイスとしてはニッケル水素電池やリチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ、そして電気化学キャパシタ等の多様なデバイスについて盛んに研究開発が行われている。Figure 1-1 に様々なエネルギー貯蔵デバイスの性能をエネルギー密度と出力密度の関係にして表した Ragone plot を示す[1]–[3]。

有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池は、大きなエネルギー密度を有するため、



携帯電話やノートパソコン等のモバイル機器の電源として広く利用されている。電気自動車用電源としても一部実用化されているが、一般に出力特性は高くない。また、有機電解液を用いるリチウムイオン電池においては、発火等の安全面での課題の本質的な解決が難しい。一方、電気二重層キャパシタは化学反応を伴わない物理的な機構により充放電を行うため、出力密度が高く、サイクル性にも優れているがエネルギー密度を高くすることが難しい。水溶液系の電気化学キャパシタは、高いエネルギー密度と、高い出力特性、及び高い安全性が期待できる蓄電デバイスとして期待されている。次節では電気化学キャパシタについてより詳細に述べる。

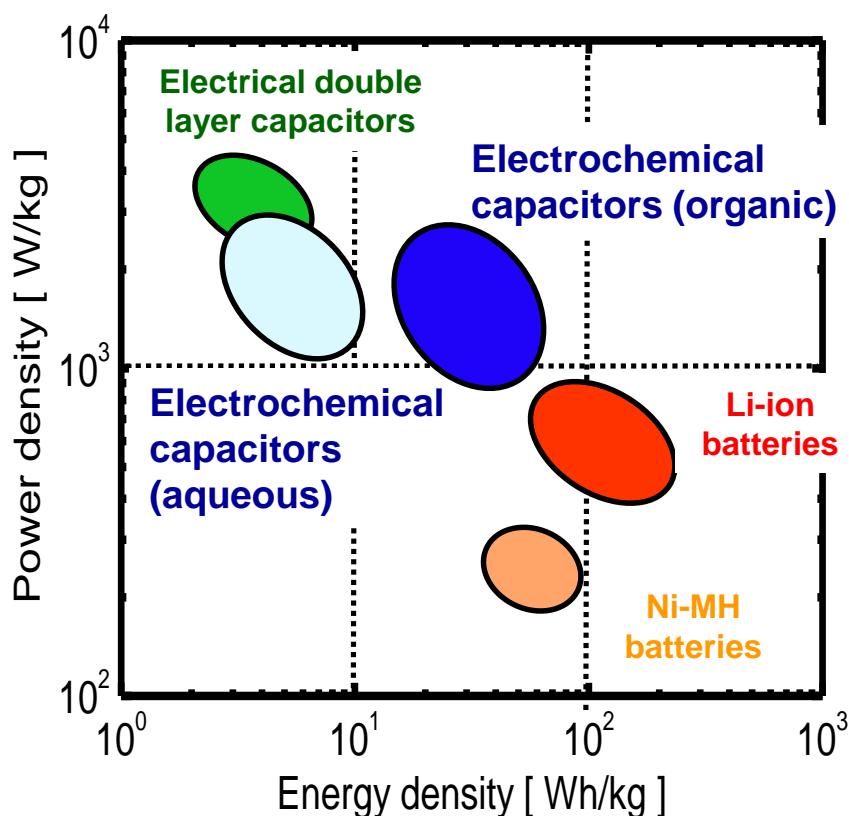


Figure 1-1 Ragone plots for various energy storage devices.

## 1-2 電気化学キャパシタ

エネルギー貯蔵デバイスにおいて、電気エネルギーは大きく分けて以下の二つの異なる方法で貯蔵される。

- ・正電荷と負電荷との静電的な引力を利用(非ファラデー的) することによってエネルギーを貯蔵する方法(コンデンサー、電気二重層キャパシタなど) [1] [2]
- ・電極活物質を酸化還元(ファラデー的) させることによって利用可能な化学エネルギーとして貯蔵する方法(各種二次電池など) [3]

電気二重層キャパシタ等によるエネルギー貯蔵（非ファラデー的）では、電極上で電子を静電的に蓄える仕組みであるため、電子電荷の過剰と欠乏のみが充放電において生じ、化学変化は含まれない。電気二重層キャパシタはその充放電時に化学変化あるいは相変化を伴わないために半永久的なサイクル特性と、 $10^3 \text{ W kg}^{-1}$ を超える高い出力密度を持っている。しかし、電極・電解液界面での二重層に電荷を蓄えるため、エネルギー密度は $10 \text{ Wh Kg}^{-1}$ 程度と低い。

一方、二次電池における電気化学的なエネルギーの貯蔵（ファラデー的）では、酸化還元反応を利用するためにエネルギー密度が高い。有機電解液を用いるリチウムイオン電池は代表的な二次電池であり、電極でのリチウムイオンのインターカレーションといったファラディック反応によりエネルギーを蓄えるデバイスである[3]。リチウムイオン電池はキャパシタよりも高い $10^2 \text{ Wh Kg}^{-1}$ 以上のエネルギー密度を有している。しかしながら、ファラディック反応は電極での酸化還元反応を含むため、非ファラディック反応に比べ反応速度が遅く、結果的に出力密度は $10^3 \text{ W kg}^{-1}$ 以下となっている。

電気化学キャパシタは高速な酸化還元反応が可能な電極の利用により、電気二重層キャパシタより大きな容量と二次電池よりも高い出力を併せ持つデバイスとして注目されている。電気化学キャパシタとは、そのエネルギー蓄積機構として電気化学的な界面現象を利用する蓄電デバイスの総称であり、電気二重層における静電的な電荷分離を利用したものから、金属酸化物の酸化還元反応のような明確なファラデー過程を含むものまで、それらの蓄電機構は一義的ではなく[4]、「電気化学キャパシタ」という用語には曖昧さが含まれている。電気化学キャパシタの中でも従来コンデンサに近い性能を示すものから、二次電池に近いものまで様々ある。Figure 1-2に電気二重層キャパシタと電気化学キャパシタの主要な構成材料を示す。二重層容量を利用するカーボン系電極と酸化還元を利用する電極を組み合わせたハイブリッドキャパシタや、両極に $\text{RuO}_2$ 等の酸化還元反応を利用する電極を用いるレドックスキャパシタ等、多種多様な構成が可能となる。水系電解液を用いる電気化学キャパシタでは、電解液の発火の危険性がないためリチウムイオン電池と比較して安全性が高い。また、電極活物質表面近傍での高速な酸化還元反応を利用するため、二次電池よりも高いパワー密度と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実現で

きるため[4]、 $10^3 \text{ W kg}^{-1}$ を超える高いパワー密度と $10 \text{ Wh Kg}^{-1}$ 以上のエネルギー密度を持っている。本研究では、大容量、高出力と高い安全性を併せ持つ水溶液系電気化学キャパシタを対象とする。次節では本研究で対象とする電気化学キャパシタ用正極材料について述べる。

	Cathode	Anode	Electrolyte
EDLC	<ul style="list-style-type: none"> <li>Activated carbon</li> <li>Graphite</li> <li>Nano carbon (CNT, CNF etc.)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Activated carbon</li> <li>Graphite</li> <li>Nano carbon (CNT, CNF etc.)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aqueous (<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>, KOH etc.)</li> <li>Organic (<math>\text{TEABF}_4/\text{PC}</math> etc.)</li> <li>Ionic liquid</li> </ul>
Electrochemical capacitors	Hybrid <ul style="list-style-type: none"> <li>Activated carbon</li> <li>Polythiophene</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Lithium titanate</li> <li>Graphite</li> <li>Activated carbon</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aqueous (<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>, KOH etc.)</li> <li>Organic (<math>\text{TEABF}_4/\text{PC}</math>, <math>\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}</math> etc.)</li> </ul>
	Redox <ul style="list-style-type: none"> <li>Metal oxide (<math>\text{RuO}_2</math>, <math>\text{MnO}_2</math>, NiO etc.)</li> <li>Conductive polymer (Polyacetylene, Polyaniline etc.)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{RuO}_2</math>/Activated carbon</li> <li>Conductive polymer</li> <li>CNT</li> <li>Conductive polymer (Quinoxaline etc.)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aqueous (<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>, KOH etc.)</li> <li>Organic (<math>\text{TEABF}_4/\text{AN}</math> etc.)</li> </ul>

Tetraethyl Ammonium Tetrafluoroborate ( $\text{TEABF}_4$ ), Propylene carbonate (PC), Acetonitrile (AN), Ethylene carbonate (EC), Diethyl carbonate (DEC)

Figure 1-2 Various compositions of electrochemical capacitors.

### 1-3 電気化学キャパシタ用正極材料

この節では電気化学キャパシタ用正極材料について述べる。Table 1-1 に代表的なカーボン系材料、導電性高分子材料、酸化物系材料の定性的な特徴を示す。これらの各材料について次項以降個々に述べる。

Table 1-1 Qualitative features of representative cathode materials for electrochemical capacitors.

	Carbon (Double layer)	Metal oxides (Redox)	Conductive polymer (redox)
Capacity	×	$\Delta \sim \bigcirc$	$\Delta \sim \bigcirc$
Cycle stability	◎	$\Delta \sim \bigcirc$	$\times \sim \Delta$
Power density	◎	$\Delta \sim \bigcirc$	$\Delta \sim \bigcirc$

### 1-3-1 カーボン系材料

電気二重層を利用するカーボン系材料は電気二重層キャパシタだけでなく、ハイブリッドキャパシタの正極、あるいは負極として使用される。Figure 1-3に電気二重層キャパシタの充放電メカニズムを示す。カーボン系材料では非ファラデー的な電気二重層を利用し、化学変化あるいは相変化を伴わないために半永久的なサイクル特性を持ち、高速な充放電が可能である。しかし、酸化還元を利用する電極材料と比較してエネルギー密度は低い。電気二重層に蓄積される容量は静電容量  $C$  (capacitance / F)で表され、

$$C = \int \varepsilon / l ds \quad (1.1)$$

( $\varepsilon$ は電解液の誘電率、 $l$ は電気二重層の厚さ、 $S$ は電極表面積)で定義される。したがって、高容量化のためには比表面積の大きな電極材料を用いることが不可欠となる。現在電極材料としては、約 $2,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の比表面積、 $3\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ の微細粒子径を有し、非分極性で、 $\sim 0.1 \text{ S cm}^{-1}$ の高い電気導電性を示す高純度な活性炭材料が用いられている。賦活処理により $2 \text{ nm}$ 以下のマイクロ細孔や $2\sim 50 \text{ nm}$ のメソ細孔を増加させ、比表面積を大きくした活性炭粒子や活性炭繊維が開発され、 $100 \text{ F g}^{-1}$ 程度の容量が達成されている[1]。しかし、Figure 1-1のRagone plotに示されているように、電気二重層キャパシタは二次電池に比べてエネルギー密度が低いことが最も大きな問題であり、エネルギー密度向上が今後の課題であり、更なる高容量化のために機能性ナノカーボン材料が検討されている。例えば、カーボンナノチューブは活性炭の1000倍近くの電気伝導度を示し、かつメソ細孔を多く有しており、 $100\sim 200 \text{ F g}^{-1}$ 程度の容量を示すことが報告されている[5]–[7]。他には、メソポーラスカーボン[8]、カーボンナノファイバー[9]などの非常に大きな比表面積を有し、かつ多くのメソ細孔を持つものが研究対象となっている。

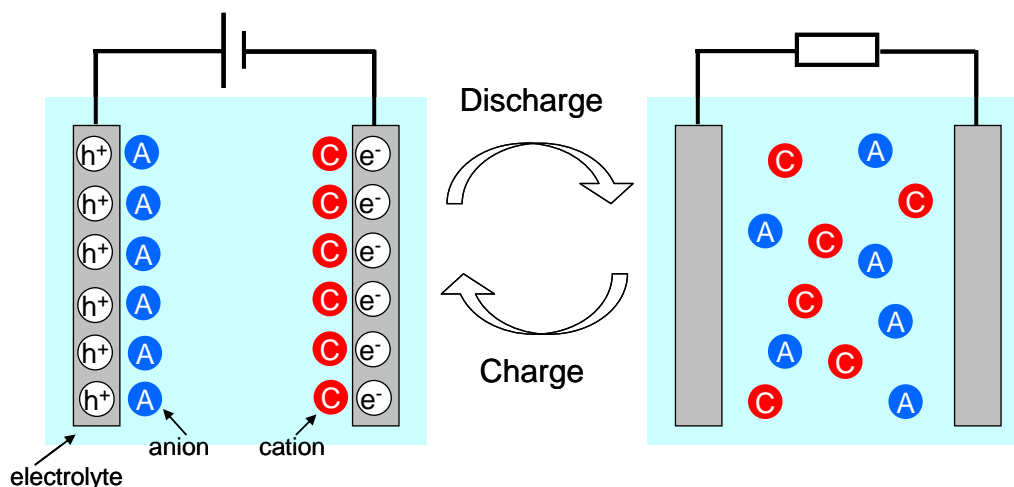


Figure 1-3 Charge/discharge mechanism in electric double layer capacitor.

### 1-3-2 導電性高分子材料

可逆な酸化還元反応により電荷を貯蔵可能な導電性高分子材料が多く見出され、電気化学キャパシタ用電極材料として研究されている。 $\pi$  共役系導電性高分子は共役二重結合から構成されており、無機半導体と同様のバンド構造を形成する。導電性高分子の価電子帯は結合性分子軌道から、伝導帯は反結合性分子軌道からそれぞれ形成され、その間に禁制帯(バンドギャップ、 $E_g$ )が存在している。高分子鎖の数( $n$ )に比例してバンドギャップは小さくなり、 $n \rightarrow \infty$  で  $E_g \rightarrow 0$  となるため、金属と同様な電子導電性を示す。しかし、一般的な導電性高分子の分子量は  $10^3 - 10^5$  であるため、無機の半導体的な性質を示す[7]。このようなバンド構造を有する  $\pi$  共役系導電性高分子を電極上に被覆し、電極のエネルギー準位を変化させると、各軌道のエネルギー準位で  $\pi$  電子の授受が起きるため、導電性高分子の酸化還元反応は広い電位範囲で複数起こる。Table 1-2 にレドックスキャパシタ電極材料として検討されている導電性高分子を示す。プロトン性電解液中において特性を示すものと、非水系の電解液において特性を示すものがあり、水溶液系ではポリアニリンやキノン系材料、有機電解液系ではポリチオフェン等が検討され、活性炭電極を大きく上回る 200 から 300 F g<sup>-1</sup> 程度の容量が報告されている。しかし、ポリマー材料は充放電サイクルに伴う過酸化や加水分解による構造劣化、容量劣化が課題となっている。

Table 1-2 Conductive polymer electrode materials for electrochemical capacitors.

Materials	Electrolytes	Capacitance / F g <sup>-1</sup> [ref.]
Polyaniline/AC	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aq.	270 [10]
1,5-diaminoanthraquinone	PVA-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	184 [11]
polyfluorophenylthiophene	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /AN	244 [12]
poly (3-methylthiophene)	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /AN	135 [13]
polyaniline	Polymer/LiClO <sub>4</sub>	250 [14]

### 1-3-3 酸化物系材料

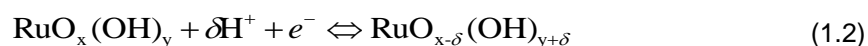
金属酸化物電極材料の探索研究は Trasatti らによって始まり[15]、当初は塗布法によりチタン基板上に調整された、結晶性の酸化ルテニウム電極 RuO<sub>2</sub>/Ti 及び酸化ルテニウムと他の金属種との複合酸化物電極 Ru-M-O/Ti(M は金属)が対象とされていた。しかし、Sol-gel 法によって調整した水和酸化ルテニウム a-RuO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O が 720 F g<sup>-1</sup> もの大きな静電容量を与えることが報告されて以降[30]、高価なルテニウムを用いない、MnO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> など代替材料として研究されている[17]–[29]。電気化学キャパシタ用金属酸化物電極材料として望まれる条件として、

- ①酸化物が電子導電性を有する
- ②連続的に複数の酸化状態が共存可能である
- ③酸化還元に伴う三次元的な相転移がない
- ④酸化還元に伴いプロトンが酸化物格子中に自由に挿入脱離される
- ⑤電解液に溶解しない
- ⑥低価格である

などが挙げられる[4]。以下に、代表的な酸化材料である  $\text{RuO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$  と本研究で対象とする  $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$  について説明する。

### 1-3-3-1 酸化ルテニウム系材料

酸化ルテニウムは最も代表的な電気化学キャパシタ用の正極材料である。Figure 1-4 に層状構造を有する  $\text{RuO}_2$  の結晶構造を示す。酸化ルテニウムにおける電荷の貯蔵・放出は以下の酸化還元反応によって行われることが提案されている[31]。



水和  $\text{RuO}_2$  は、高い電子導電性( $\sim 10^2 \text{ S cm}^{-1}$ )[32]、水和水を介したプロトン拡散パス[33]を有し、粉体材料で  $768 \text{ F g}^{-1}$  ( $213 \text{ mAh g}^{-1}$ )という大容量[30]と 60000 回もの充放電寿命[34]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。しかしながら  $\text{RuO}_2$  は、産出量が少なく高コストであり、代替材料の開発が積極的に行われている。

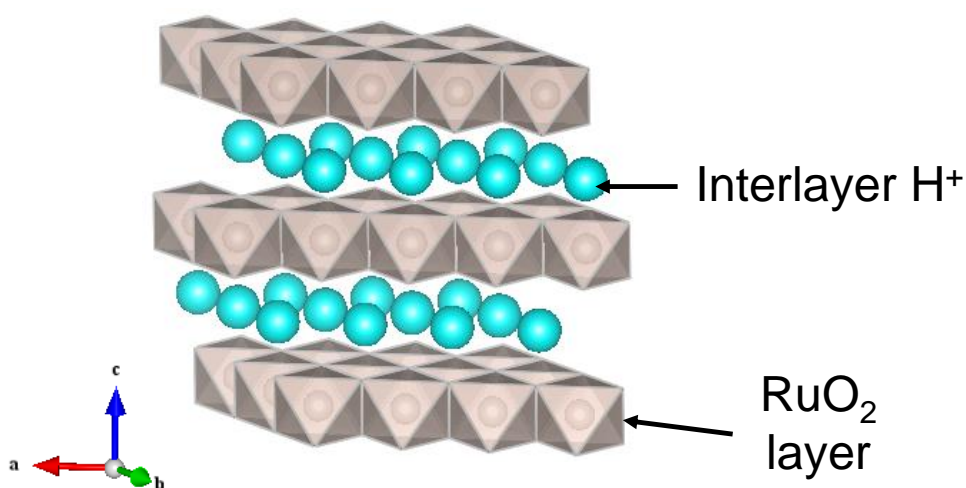


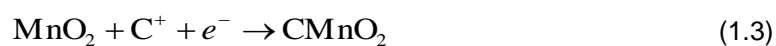
Figure 1-4 Schematic of layer-structured hydrous  $\text{RuO}_2$ .

### 1-3-3-2 酸化マンガン系材料

$\text{MnO}_2$ は $\text{RuO}_2$ の代替材料として期待され、多くの研究がなされている。Figure 1-5 に層状構造を有するバーネサイト型  $\text{MnO}_2$  の結晶構造を示す。 $\text{MnO}_2$ は、水の電位窓内で 2 価から 4 価までの価数変化を利用した大容量(最大で  $616 \text{ mAh g}^{-1}$ )が期待される。 $\text{MnO}_2$ は 3 価と 4 価の間の酸化還元反応において、安定した電極特性が報告されている[18]。また、資源量が豊富であり、環境負荷が小さく低コストである点も重要な利点である。その一方で、 $\text{MnO}_2$ の電極特性はその低い電子導電性( $\sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ )[35]、低いイオン拡散性( $6 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )[36]、3 価から 2 価への還元反応時の低い構造安定性[37]により電極特性が制限されている。酸化マンガン系電極の特性向上には、酸化物の組成、構造制御、及び電極微細構造制御が必須である。層状マンガン酸化物においては、1-4 で述べるナノシートプロセスを利用した電極微細構造制御が利用できる[38]。

Toupin らは中性電解液中での  $\text{MnO}_2$  系電極材料の酸化還元によるファラディック反応として、二つの蓄電メカニズムを提案している[39]。

一つ目の蓄電メカニズムは、活物質表面でのアルカリ金属カチオン $\text{C}^+$  ( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  など)の吸脱着によるものである。反応式は以下のようになる。



二つ目の蓄電メカニズムは、プロトン( $\text{H}^+$ )やカチオン( $\text{C}^+$ )の電極内部への脱挿入によるものである。反応式は以下のようになる。

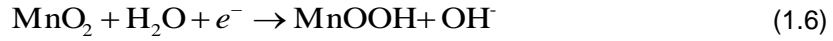


又は



何れの反応メカニズムにおいても、 $\text{Mn}^{4+}$ と $\text{Mn}^{3+}$ の間での酸化還元反応が含まれている。また、アルカリ電解液中における酸化マンガンの還元反応メカニズムとして、以下のような 2 段階の反応が提案されている[40]–[42]。

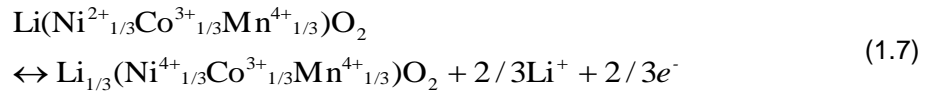
第 1 段階では、外部回路から供給された電子が $\text{MnO}_2$ に受け渡され、 $\text{Mn}^{4+}$ から $\text{Mn}^{3+}$ への還元反応が起きる。第 2 段階として、 $\text{MnO}_2$ /電解液界面に存在する水分子が $\text{H}^+$ と $\text{OH}^-$ に分解し、電荷中性を保つために、 $\text{H}^+$ が $\text{MnO}_2$ に挿入され、 $\text{OH}^-$ は電解液中に拡散する。反応式は以下のようになる。



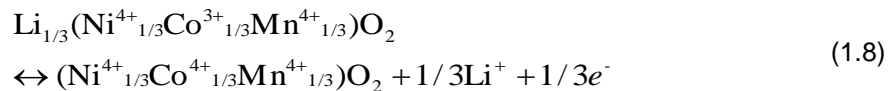
もし $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ の酸化還元反応が完全に起きた場合、理論容量は約 $308 \text{ mAh g}^{-1}$ となる。Toupinらは、 $\text{MnO}_2$ の薄膜電極において $345 \text{ mAh g}^{-1}$ という大きな容量が得られるが、大きな粒子では $40 \text{ mAh g}^{-1}$ 程度しか容量が得られないことを報告している[39]。これは上述したような低い電子導電性、イオン拡散性のために、活物質の表面近傍だけしか酸化還元に関与しないからである。従って、 $\text{MnO}_2$ の電極特性向上には、低い電子導電性と低いイオン拡散性を補うような電極微細構造制御が必須である。

### 1-3-3-3 層状(Ni, Co, Mn)酸化物

Figure 1-6 に層状  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  の模式図を示す。 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  はリチウムイオン電池用電極材料として多くの研究がなされている[43]–[51]。Co が存在するために、 $\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  程度と酸化物としては比較的高い導電率を有している[43][44]。 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  において、Ni, Co, Mn はそれぞれ  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  として存在している。層間への Li の挿入脱離による  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$  による  $150\text{--}190 \text{ mAh g}^{-1}$  ( $2.5\text{--}4.4 \text{ V vs. Li/Li}^+$ ) の容量が高いサイクル安定性で得られる。



また、充電時のカットオフ電位を  $4.6 \text{ V vs. Li/Li}^+$  まで上げれば、 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  の酸化還元反応も利用できるがサイクル安定性は低下する。



Li イオンの挿入脱離においては、Mn イオンは酸化還元に関与せず  $\text{Mn}^{4+}$  の状態のままで存在することが知られている。 $\text{Mn}^{3+}$  はヤーン・テラー歪みを持つため、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等においては  $\text{Mn}^{3+}$  生成時に電極特性が劣化することが報告されている[52]–[54]。 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  の高いサイクル安定性はヤーン・テラー歪みを持つ  $\text{Mn}^{3+}$  が生成しないことに起因している。この材料系は電気化学キャパシタ用電極材料としての報告はなく、水溶液系での電極特性やプロトン貯蔵特性は明らかとなっていなかった。



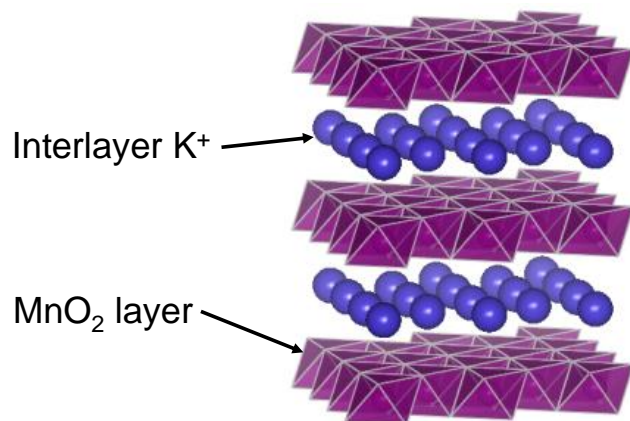


Figure 1-5 Schematic of layer-structured birnessite MnO<sub>2</sub>.

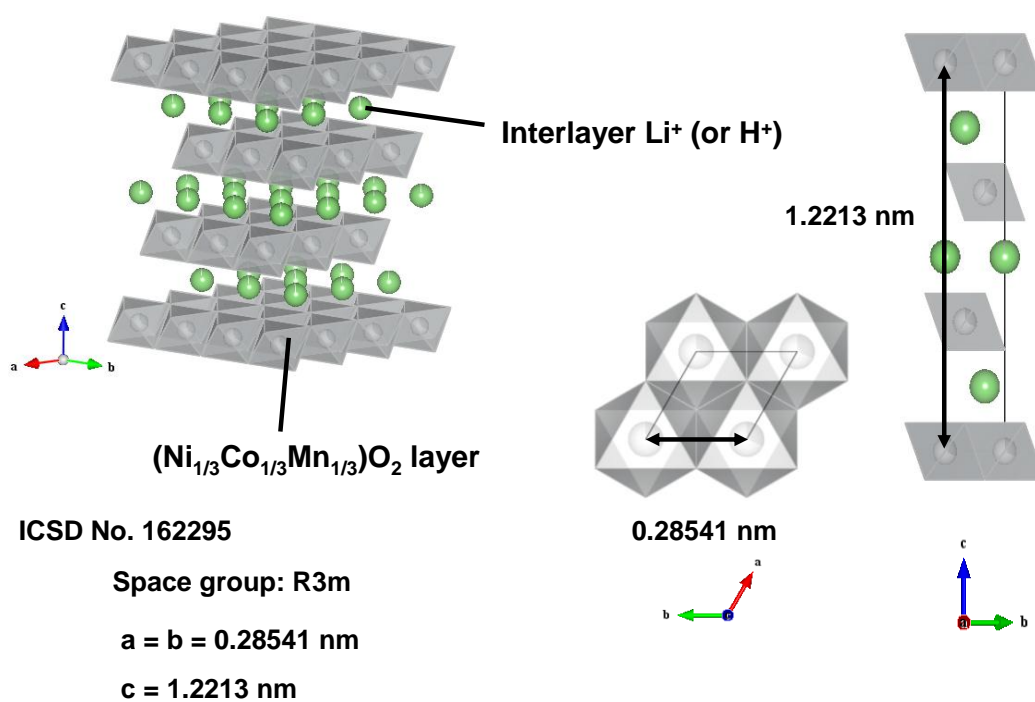


Figure 1-6 Schematic of layer-structured Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>.

## 1-4 ナノシート

### 1-4-1 概論

本研究では電極微細構造制御の手段としてナノシートを利用する。Figure 1-7 に層状化合物のナノシート化の模式図を示す。ナノシートは層状化合物を層剥離することにより得られる厚さ数 nm、横幅数 100 nm から数 $\mu\text{m}$  を持つ二次元のナノ粒子である。本研究で用いるマンガン酸ナノシートや、チタン酸ナノシートの場合、層間に嵩高いゲストイオンをインターカレートさせることによって層剥離を行う。以前から、ある種の層状構造化合物のイオン交換反応性についての研究が盛んに行われてきた[55]–[59]。層間に入りうる物質としては水、プロトン、金属イオン、アルキルアンモニウムイオンなど様々である。層状化合物の層間に入る物質によって、その層間距離は変化する[59][60]。また、嵩高いイオンを層間にインターカレーションさせることによってホスト層のゲストを介した静電相互作用を物理的に取り払い、層間距離を実質的に無限遠にまで広げることによって層同士の剥離を起こすことができる。層剥離にしばしば用いられるのはテトラブチルアンモニウムイオン( $\text{TBA}^+$ )であり、層間がオキソニウムイオンである層状構造化合物を  $\text{TBAOH}$  水溶液に投入することによって、容易に層間への  $\text{TBA}^+$  のインターカレーションが可能である。Figure 1-8 に層間に  $\text{H}^+$  をもつ  $\text{MnO}_2$  の層間  $\text{H}^+$  に対する、 $\text{TBA}^+$  の比と起こりうる現象とのモデル図を示す。イオン交換体の層間に存在するプロトンと、水溶液として加える  $\text{TBA}^+$  のモル比によってインターカレーション(intercalation)、剥離(exfoliation)、オスモティック膨潤(osmotic swelling)の3つの現象が起こりうる[38][61]。テトラブチルアンモニウムイオンが大過剰の場合に起こるオスモティック膨潤とは、層間にテトラブチルアンモニウムイオンだけではなく、テトラブチルアンモニウムイオンを含む溶液ごと進入する現象である。層間距離は層間がプロトンの場合は 0.73 nm、テトラブチルアンモニウムイオンの場合は 1.25 nm、オスモティック膨潤を起こした場合はおよそ 3-7 nm になると報告されている。層状構造化合物の層剥離によってナノシートを合成した場合、出発物質の層間イオンが溶液中で嵩高いゲストイオンに置き換わることによって層剥離が起こるので、酸化物層の負電荷のためにナノシートは通常負に帯電している。その周囲に対イオンであるゲストイオンなどが取り巻くことによって電気的な中性を保っている。すなわち通常のコロイド分散系と同様、ナノシートの周囲には拡散二重層が存在している。ナノシート同士のファンデルワールス力よりも拡散二重層による静電反発が大きいと、ナノシートはコロイドとして溶液中に分散する。

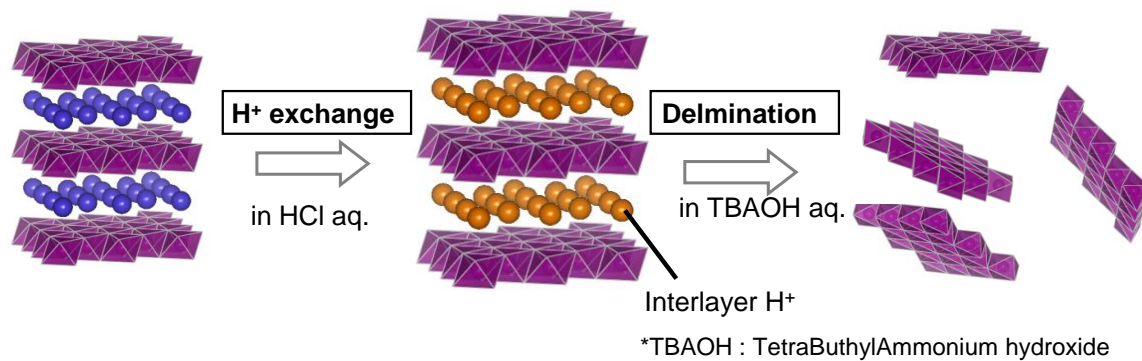


Figure 1-7 Schematic of exfoliation of layer-structured compounds.

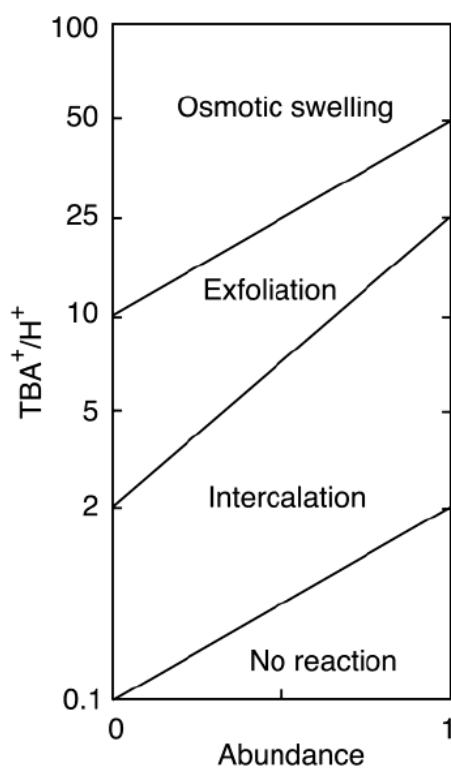


Figure 1-8 Reaction diagram for a system of  $\text{H}_{0.13}\text{MnO}_2 \cdot 0.7 \text{H}_2\text{O}$  and TBAOH solution. [61]

### 1-4-2 ナノシートを用いた微細構造制御

ナノシートを用いた電極を作製した場合、従来の電極材料に比べて、物質移動抵抗の低減、反応面積の増大、電極反応の高速化などが期待される。また、各種エネルギーデバイスに用いられる電極材料は従来ほとんどの場合粉末状の物質が使用されていたが、ナノシートはコロイド懸濁液として得られるため、電極化にコロイド科学の導入が可能になるナノシートコロイドの特徴を活かした電極化の手法の模式図をFigure 1-9に示す。

ナノシートコロイド懸濁液に酸、塩基、塩等を加えてコロイド分散の安定性を崩すとナノシートが凝集し沈殿が生じる。この反応を再積層という。再積層体の微細構造に注目すると剥離前の層状化合物よりも高比表面積や多孔質を示すことが多い。我々のグループではこの性質を利用して、高速充放電可能な電極としての利用を試みてきた[62][63]。

ナノシートから薄膜を作製することもでき、いくつかの手法が考案されている。厚さ数十～数百nm程度の膜であれば、基板上にナノシート懸濁液を滴下し、スピコートによって作製できる[64]。ナノシートが1層程度、すなわち厚さ数nmの超薄膜を作製する方法としては、Langmuir-Blodgett法[65]と静電的自己組織化法[66]が報告されている。前者では、ナノシート懸濁液に適当な界面活性剤を加えると、界面活性剤分子とナノシートの会合体が気液界面に形成される。これを液面に沿って圧縮してから、基板上に吸着させることによって、ナノシート1層からなる超薄膜を作製することができる。一方、後者では、正に帯電させた基板をナノシート懸濁液に浸漬することによって、負に帯電したナノシート1層を基板に付着する。基板がナノシートで覆われると、今度は静電反発によってそれ以上のナノシートの付着を妨げるため、ナノシート1層からなる超薄膜を作製することができる。また、ナノシートが正又は負に帯電している性質を利用し、電気泳動法によって基板を堆積させることができる[67]。Fig.1.6にチタン酸ナノシートの再積層と電気泳動による堆積の模式図を示す。電気泳動法ではカウンターカチオンがカソードに、負に帯電したチタン酸ナノシートがアノードに移動するため、ナノシートの再積層とは異なり、カウンターカチオンは分離される。電気泳動は大掛かりな装置が必要なく、簡便に積層制御を行うことができる。本研究では電極微細構造制御手段として、電気泳動法と再積層を利用した。第2章ではナノシートによるモデル的な積層構造の構築に電気泳動法を用いた。第4章では電極特性向上のための微細構造制御手段として再積層を用いた。

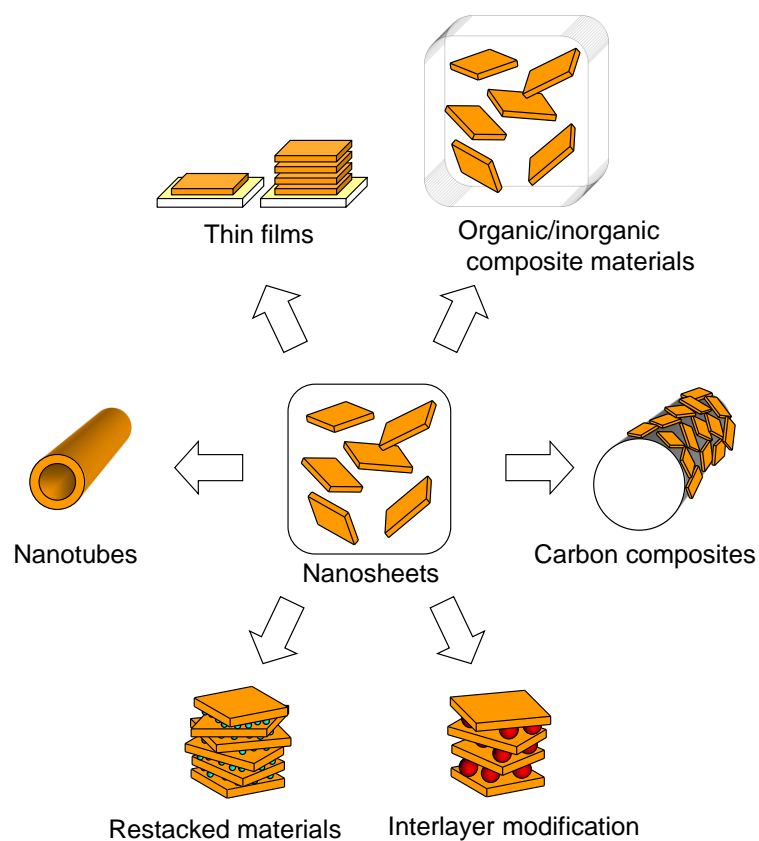


Figure 1-9 Schematic of various materials obtained via nanosheet process.

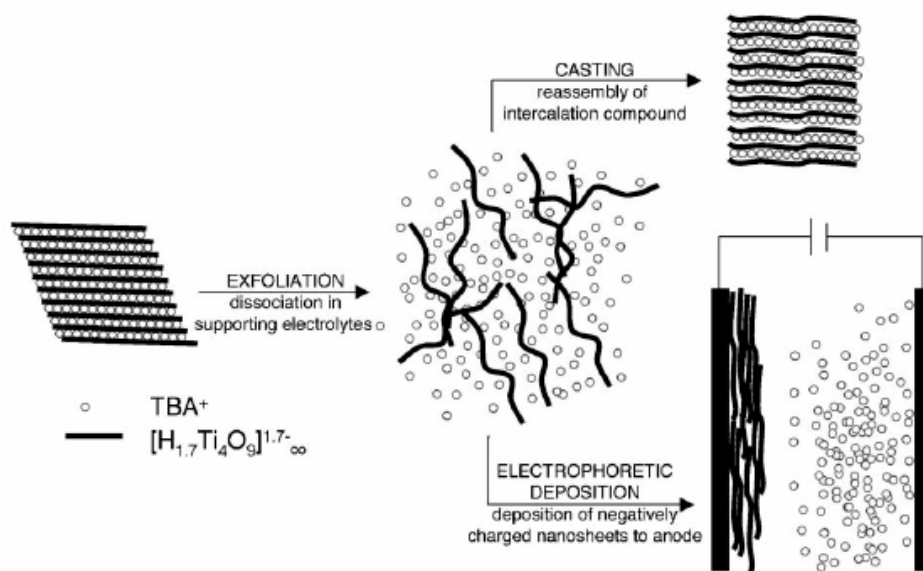


Figure 1-10 Schematic of restacking and electrophoretic deposition of titanate nanosheets[67].

## 1-5 本研究の目的

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。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。電気化学キャパシタ用電極のエネルギー密度、出力密度の向上には、導電性、構造安定性などの電極活物質自体の特性向上と、その特性を最大限発揮できるための電極微細構造の制御が必須であり、そのための指針を得る必要がある。酸化マンガン系材料は、2 価から 4 価までの酸化還元反応による大容量が期待でき、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、 $\text{MnO}_2$  の電極特性はその低い電子伝導性、イオン拡散性、3 価から 2 価への還元反応時の低い構造安定性により電極特性が制限されている。マンガン系電極の特性向上には、材料自体の導電性や構造安定性の向上と、その特性を最大限発揮できるための電極微細構造制御が必須である。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。

## 参考文献

- [1] 直井勝彦, 西野敦監修, 次世代キャパシタ開発最前線, エヌ・ティー・エス (2009).
- [2] 松田好晴, 高須芳雄, 森田昌行監修, 大容量電気二重層キャパシタの最前線 (エヌ・ティー・エス) (2002).
- [3] 小久見善八, リチウム二次電池, 第1版, (オーム) (2008).
- [4] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Plenum Publishers
- [5] K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, Y. C. Choi, S. M. Lee, D. C. Chung, D. J. Bae, S. C. Lim, and Y. H. Lee, *Adv. Mater.*, **13**(7) (2001) 497.
- [6] E. Frackowiak, K. Jurewicz, S. Delpeux, and F. Beguin, *J. Power Sources*, **97-98** (2001) 822.
- [7] C-Y. Liu, A. J. Bard, F. Wudl, I. Weitz, and J. R. Heath, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**(11) (1999) 577.
- [8] DI. Mriguchi, F. Nakahara, H. Furukawa, H. Yamada, and T. Kudo, *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**(8) (2004) A221.
- [9] K-M. Kim, J-W. Hur, S-I. Jung, and A-S Kang, *Electrochim. Acta*, **50**(2-3) (2004) 863.
- [10] J.M. Ko, R.Y. Song, H.J. Yu, J.W. Yoon, B.G. Min, and D. W. Kim, *Electrochim. Acta*, **50**(2-3) (2004) 873.
- [11] S. A. Hashmi, S. Suematsu, and K. Naoi, *J. Power Sources*, **137**(1) (2004) 145.
- [12] D. Villers, D. Jobin, C. Soucy, D. Cossement, R. Chahine, L. Breau, and D. Belanger, *J. Electrochem. Soc.*, **150**(6) (2003) A747.
- [13] M Mastragostino, R. Paraventi, and A. Zanelli, *J. Electrochem. Soc.*, **147**(9) (2000) 3167.
- [14] K.R. Prasad and N. Munichandraiah, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**(12) (2002) A271.
- [15] D. Galizzioli, F. Tantardini, and S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.*, **4**(1) (1974) 57.
- [16] Y. Yang, D. Kim, M. Yang, and P. Schmuki, *Chem. Commun.*, **47** (2011) 7746.
- [17] L. Zheng, Y. Xu, D. Jin, and Y. Xie, *Chem. Mater.*, **21** (2009) 5681.
- [18] S.C. Pang, M.A. Anderson, and T.W. Chapman, *J. Electrochem. Soc.*, **147**(2) (2000) 444.
- [19] S.R. Sivakkumar, J. Ko, D. Kim, B.C. Kim, and G.G. Wallace, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 7377.
- [20] M. Toupin, T. Brousse, and D. Belanger, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 3184.
- [21] W. Wei, X. Cui, W. Chen, and D. G. Ivey, *Chem. Soc. Rev.*, **40** (2011) 1697.
- [22] C. Xu, S. Bao, L. Kong, and H. Li, *J. Solid State Chem.*, **179** (2006) 1351.
- [23] Y.U. Jeong and A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (11) (2002) A1419.
- [24] R.N. Reddy and R.G. Reddy, *J. Power Sources*, **124** (2003) 330.
- [25] C. Yuan, L. Su, B. Gao, and X. Zhang, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 7039.
- [26] H. Jang, S. Suzuki, and M. Miyayama, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (2012) A1425.
- [27] H. Jang, S. Suzuki, and M. Miyayama, *ECS Trans.*, **33** (2011) 145.

- [28] M. Yano, S. Suzuki, and M. Miyayama, *ECS Trans.*, **35** (2011) 187.
- [29] Y. Kintsu, S. Suzuki, and M. Miyayama, *Ceramic International*, in press.  
doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.152
- [30] J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2699.
- [31] S. Ardizzzone, G. Gregonara, and S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **35**(1) (1990) 263.
- [32] F. Pico, J. Ibanez, M.A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, R.M. Rojas, J.M. Amarilla, and J.M. Rojo, *J. Power Sources*, **176**, (2008) 417.
- [33] W. Sugimoto, H. Iwata, K. Yokoshima, Y. Murakami, and Y. Takasu, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 7330.
- [34] J. P. Zheng and T. R. Jow, *J. Power Sources*, **62** (1996) 155.
- [35] E. Preisler, *J. Appl. Electrochem.*, **6** (1976) 311.
- [36] P. Ruetschi, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 2737.
- [37] J. McBreen, *Electrochim. Acta*, **20** (1975) 221.
- [38] Y. Omomo, T. Sasaki, L. Wang, and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 3568.
- [39] M. Toupin, T. Brousse, and D. Belanger, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 3184.
- [40] L. Benhaddad, L. Makhloufi, B. Messaoudi, and H. Takenouti, *Appl. Mater. Interfaces*, **1** (2009) 424.
- [41] A. Kozawa and J. F. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 959.
- [42] A. Kozawa and J. F. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **115** (1968) 1003.
- [43] F. S.-H. Kang, J. Kim, M. E. Stoll, D. Abraham, and K. Amine, *J. Power Sources*, **112** (2002) 41.
- [44] J. K. Ngala, N. A. Chernova, M. Ma, M. Mamak, P. Y. Zavalij, and M. S. Whittingham, *J. Mater. Chem.*, **14** (2004) 214.
- [45] H.-M. Lee, Y.-J. Kang, S.-T. Myung, and Y.-K. Sung, *Electrochim. Acta*, **50** (2004) 939.
- [46] S. H. Park, C. S. Yoon, S. G. Kang, H.-S. Kim, S.-I. Moon, and Y.-K. Sun, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 557.
- [47] Y. Idemoto and T. Matsui, *Solid State Ionics*, **179** (2008) 625.
- [48] K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari, *Electrochim. Acta*, **48** (2002) 145.
- [49] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119–121**, (2003) 644.
- [50] J.-M. Kim and H.-T. Chung, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 937.
- [51] J. Liu, W. Qiu, L. Yu, H. Zhao, and T. Li, *J. Alloys Compd.*, **449** (2008) 326.
- [52] R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69** (1994) 59.
- [53] A. Yamada, M. Tanaka, K. Tanaka, and K. Sekai, *J. Power Sources*, **81–82** (1999) 73.
- [54] Y. W. Tsai, R. Santhanam, B. J. Hwang, S. K. Hu, and H. S. Sheu, *J. Power Sources*, **119–121** (2003) 701.



- [55] H. Izawa, S. Kikkawa, and M. Koizumi, *J. Phys. Chem.*, **86** (1982) 5023.
- [56] R. Marchand, L. Brohan, and M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.*, **15** (1980) 1129.
- [57] T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Michiue, Y. Komatsu, F. Izumi, and S. Takenouchi, *Chem. Mater.*, **7** (1995) 1001.
- [58] T. Sasaki, F. Kooli, M. Iida, Y. Michiue, S. Takenouchi, Y. Yajima, F. Izumi, B. C. Chakoumakos, and M. Watanabe, *Chem. Mater.*, **10** (1998) 4123.
- [59] Z. H. Liu, K. Ooi, H. Kanoh, W. P. Tang, and T. Tomida, *Langmuir*, **16** (2000) 4154.
- [60] Q. Gao, O. Giraldo, W. Tong, and S. L. Suib, *Chem. Mater.*, **13** (2001) 778.
- [61] Y. Omomo, T. Sasaki, L. Wang, and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2002) 3568.
- [62] S. Suzuki, S. Takahashi, K. Sato, and M. Miyayama, *Key Engin. Mater.*, **320** (2006) 223.
- [63] S. Suzuki and M. Miyayama, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) A438.
- [64] N. Miyamoto, K. Kuroda, and M. Ogawa, *J. Mater. Chem.*, **14** (2004) 165.
- [65] Y. Yamaki, R. Shinohara, and K. Asai, *Thin Solid Films.*, **393** (2001) 154.
- [66] T. Sasaki, Y. Ebina, K. Fukuda, T. Tanaka, M. Harada, and M. Watanabe, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 3524.
- [67] W. Sugimoto, O. Terabayashi, Y. Murakami, and Y. Takasu, *J. Mater. Chem.*, **12** (2002) 3814.

## 第2章

### マンガン酸ナノシート積層薄膜の電極特性

## 2-1 緒言

第2章では、ナノシートプロセスを用いた電極微細構造制御による電極特性向上への指針を得ることを目的とした。前章で述べたように酸化マンガン系材料は、電気化学キャパシタ用電極用材料として優れた特性が期待されており、多くの研究がなされている。Table 2-1 に報告されている酸化マンガンの容量を示す。酸化マンガン系の電極において、薄膜電極では  $345 \text{ mAh g}^{-1}$  と  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  間での反応の理論最大容量  $308 \text{ mAh g}^{-1}$  と同程度の容量が報告されているが、粉体においては通常約  $70 \text{ mAh g}^{-1}$  程度の小さな容量しか得られない。これは、 $\text{MnO}_2$  の低い電子導電性[1]や低いイオン拡散性[7]のためである。粉体において、より大きな容量を得るには良好なイオン拡散パスと電子導電パスを併せ持つような電極微細構造の制御が必須である。ナノシートはバーネサイト型  $\text{MnO}_2$  等の層状化合物の層剥離で得られる[8]–[11]。ナノシートは数  $10 \text{ nm}$  から数  $\mu\text{m}$  の横サイズと、数  $\text{nm}$  の厚さを持つシート状の結晶でコロイド懸濁液として得られる。そのため、再積層[8][13]、Langmuir-Blodgett 法[14]、Layer-by-layer 法[15]、電気泳動法[16][17]等の多様な電極微細構造制御の手法が適用できる。ナノシートプロセスを適用した電極材料において、リチウムイオン電池用電極材料[12][13]や電気化学キャパシタ材料[8][17]として、優れた電極特性が報告されている。電極微細構造を最適化し、ナノシートプロセスによる更なる特性の向上を狙うには、ナノシートの本質的な電極特性を明らかにし、その電極特性が積層構造にどのように影響を受けるかを明らかにする必要がある。

第2章では、構造変化が少ない弱塩基性水溶液中での  $\text{MnO}_2$  ナノシート積層薄膜の電極特性を評価した。 $\text{MnO}_2$  ナノシート積層薄膜は横サイズの異なる  $\text{MnO}_2$  ナノシートの電気泳動により作製した。そして、 $\text{MnO}_2$  ナノシートの本質的な電極特性を明らかにし、ナノシートサイズ、ナノシートの積層構造により、ナノシートの電極特性がどのように影響を受けるかを明らかにするために、種々の構造評価、電気化学測定を行った。

Table 2-1 Various  $\text{MnO}_2$  electrodes and their capacities.

Composition	Type of electrode	Capacity ( $\text{mAh g}^{-1}$ )	Oxide loading ( $\text{mg cm}^{-2}$ )	Electrolyte	Electric conductivity ( $\Omega \text{ cm}^{-1}$ )	Ref
$\text{MnO}_2$	$\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$	308	Theoretical calculation	-	$10^{-6}$	1
$\text{MnO}_2$	Film	345	0.005	3 M NaCl	-	2
$\text{MnO}_2$	Film	193	0.018	0.1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	-	3
$\text{MnO}_2$	powder	38	-	1 M NaCl	-	4
$\text{MnO}_2$	powder	69	-	2 M NaCl	-	5
$\text{RuO}_2$	powder	213	27	5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	$10^2$	6, 7

## 2-2 実験

### 2-2-1 試料の合成

#### 2-2-1-1 横サイズの異なる $\text{MnO}_2$ ナノシートの合成

層状構造を持つ K-バーネサイト  $\text{MnO}_2$  の層剥離により  $\text{MnO}_2$  ナノシートを得た[9]。K-バーネサイト  $\text{MnO}_2$  は固相法で合成した[18]。  $\text{KMnO}_4$  を乳鉢で粉砕し、昇温 5 h、800°C で 7 h 焼成を行った。得られた粉末を純水洗浄、吸引ろ過後 80°C で真空乾燥し K-バーネサイト  $\text{MnO}_2$  を得た。K-バーネサイト  $\text{MnO}_2$  を 1 M 塩酸中で 5 日間反応させ、層間の  $\text{K}^+$  を  $\text{H}^+$  に交換した。反応は 1 g の K-バーネサイト  $\text{MnO}_2$  に対して 1 M HCl を 100 ml の割合で行った。また、1M HCl は一日毎に新しいものに交換した。得られたプロトン交換体(H-バーネサイト  $\text{MnO}_2$ )を、かさ高いテトラブチルアンモニウム(TBA)水酸化物と反応させ、 $\text{MnO}_2$  ナノシートを得た。それぞれ  $\text{TBA}:\text{MnO}_2 = 1:1$  の割合で混合し 1 週間振とうした。

得られた  $\text{MnO}_2$  ナノシート懸濁液を他段階で遠心分離することでサイズ選択を行った。サイズ選択の模式図を Figure 2-1 に示す。まず、比較的低速な 2500 rpm で 25 分間遠心分離を行い、上澄みと沈殿を得た。得られた上澄みを高速(5000 rpm)で 25 分間遠心分離し、上澄みとして横サイズの小さいナノシート(small-NS)を得た。最初の 2500 rpm の遠心分離で得られた沈殿を水に再分散させ、低速(1500 rpm)で遠心分離し、その上澄みとして横サイズの大きい  $\text{MnO}_2$  ナノシート(large-NS)を得た。

粉末試料の結晶構造解析は Bruker D8 ADVANCE を用いた X 線回折(XRD)測定により行った。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) により粉末試料の構造観察を行った。得られたナノシートの濃度は ICP 発光分光分析により求めた。得られたナノシートの形状は原子間力顕微鏡(AFM) SEIKO SPI3800N.により観察した。

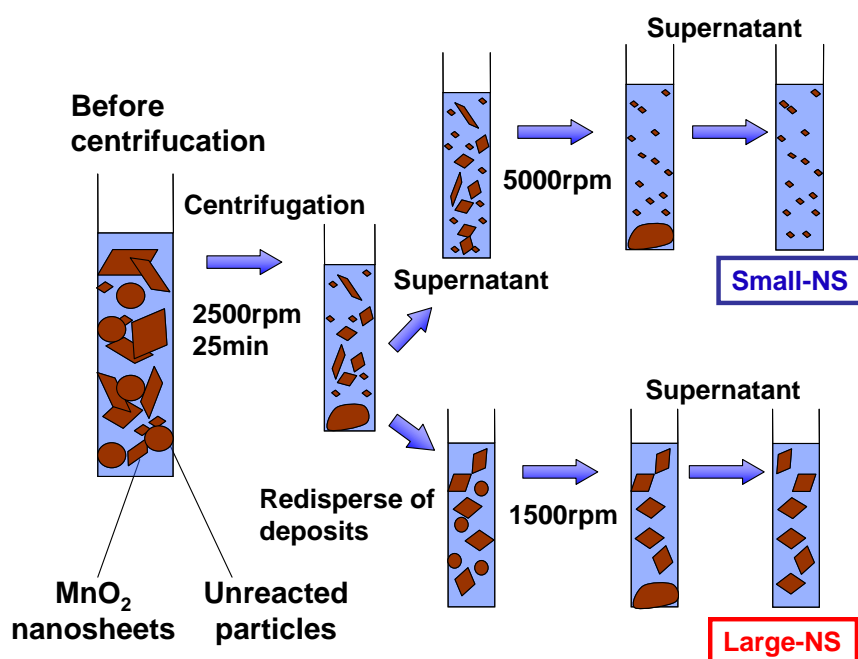


Figure 2-1 Schematic of multi-step centrifugations of  $\text{MnO}_2$  nanosheets.

### 2-2-1-2 MnO<sub>2</sub> ナノシート積層薄膜の合成

電気泳動法により、MnO<sub>2</sub> ナノシート積層薄膜を作製した。Figure 2-1 に電気泳動法による成膜の模式図を示す。MnO<sub>2</sub> ナノシート懸濁液の濃度を 150 mg dm<sup>-3</sup> に調整した後、TBAOH 溶液を滴下することで懸濁液の pH を 12 に調整した。この懸濁液を 30 分程度超音波処理した後、Figure 2-2 に示す装置を用い電気泳動を行った。ITO 基板をアノードとし、Pt/Si 基板をカソードとし、電極間距離 20 mm、泳動電圧 5 V で電気泳動を行い、ITO 基板上に MnO<sub>2</sub> ナノシート積層薄膜を得た。薄膜の積層量は電気泳動時間を変えることで調整した。基板は 1 cm x 2 cm 程度の大きさにカットし、使用前にアセトン中で 30 分間超音波洗浄を行った。得られた薄膜は 80°C で 2 h 真空乾燥した。XRD 及び、SEM、走査型透過電子顕微鏡(STEM)により薄膜試料の構造観察を行った。試料の結晶構造解析は Bruker D8 ADVANCE を用いた X 線回折(XRD)測定により行った。走査型電子顕微鏡(日立 S-4500 及び日立 SU 8000)及び走査型透過電子顕微鏡(SII Nano Technology SMI 2050)により試料の構造観察を行った。また、化学組成は SEIKO SPS3100 を用いた ICP 発光分光分析により求めた。

### 2-2-2 電気化学測定

電気化学測定は Figure 2-3 に示すような三電極セルを用いて行った。作製した MnO<sub>2</sub> ナノシート積層薄膜を作用極、Pt メッシュを対極、Ag/AgCl を参照極とした。電解液として、1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と、種々の pH に調整した 1 M NaOH と 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の混合溶液を用いた。定電流充放電試験及びサイクリックボルタンメトリー(CV)試験により電極特性評価を行った。定電流充放電試験は 1-5  $\mu\text{A cm}^{-2}$  で行った。CV 試験は掃引速度 3-600 mV s<sup>-1</sup> で行った。電気化学測定には、Solartron 1470E、Hokuto Denko HZ-3000 及び BioLogic VMP3 を用いた。

エネルギー密度( $E$ ) と出力密度( $P$ )は、容量を  $C$ 、電位範囲を  $V$ 、平均電流  $I_{ave}$ 、平均作動電圧を  $V_{ave}$  として CV 試験の結果から、 $E = CV^2/2$ ,  $P = I_{ave} V_{ave}$  により算出した。ここで  $V_{ave}$  0.55 V とした。また、 $I_{ave}$  は掃引速度を  $v$  として  $I_{ave} = Cv$  により求めた。

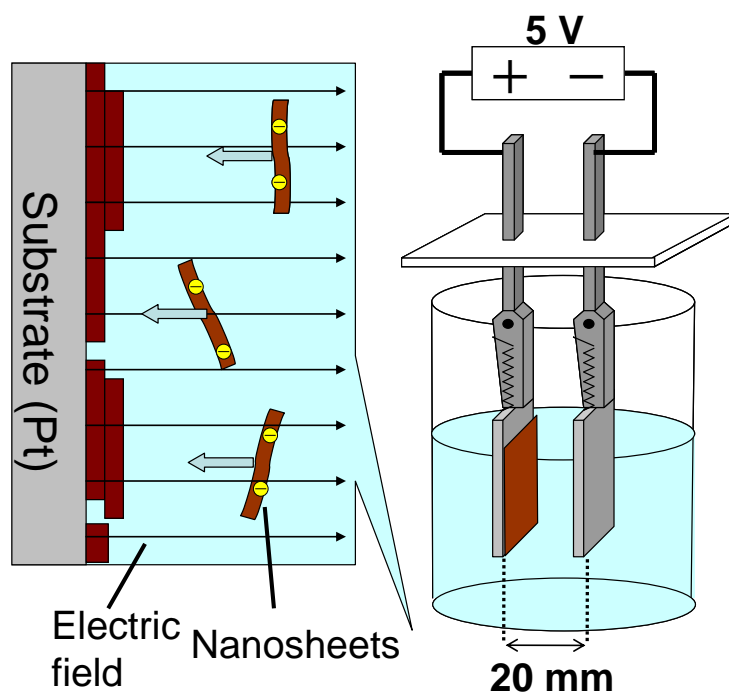


Figure 2-2 Schematic of electrophoretic deposition of  $\text{MnO}_2$  nanosheets.

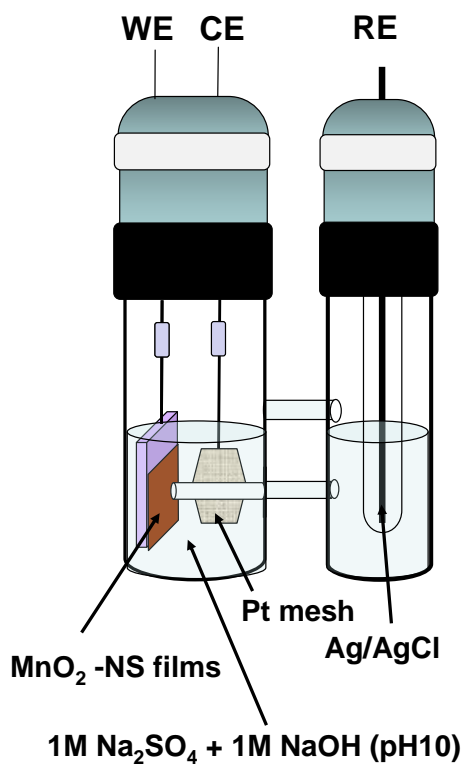


Figure 2-3 Schematic of 3-electrodes cell used for electrochemical measurements.

## 2-3 結果と考察

### 2-3-1 MnO<sub>2</sub> ナノシートのサイズ選択

Figure 2-4に(a)KバーネサイトMnO<sub>2</sub>のICSDデータ、(b)K-バーネサイトMnO<sub>2</sub>と(c)イオン交換体、H-バーネサイトMnO<sub>2</sub>のXRD測定結果を示す。層状構造に由来する001面、002面の強い回折ピークが観察されバーネサイト構造を持つマンガン酸カリウム単相の生成が確認された。また、イオン交換後も同様の結晶構造を保っていることが分かった。

Figure 2-5に(a)K-バーネサイト粉末、(b)H-バーネサイト粉末のSEM観察像を示す。いずれの粒子も1–5  $\mu\text{m}$ 程度の板状の粒子であった。目的としていた粒径の大きなバーネサイト型マンガン酸カリウムが得られ、イオン交換後も同様の結晶構造を保っていたことを確認した。

Figure 2-6 に多段階遠心分離でサイズ分離した MnO<sub>2</sub> ナノシートの AFM 観察結果を示す。厚さ 4–8 nm、幅 1 $\mu\text{m}$  程度の大きな横サイズのナノシート(large-NS)と厚さ 2–4 nm、幅 50–100 nm 程度の小さな横サイズのナノシート(small-NS)が得られた。MnO<sub>2</sub> は約 0.72 nm の  $d_{001}$  基底面間隔を持つことから、large-NS は酸化物層 6–12 層、small-NS は約 3–6 層からなっていると考えられる。

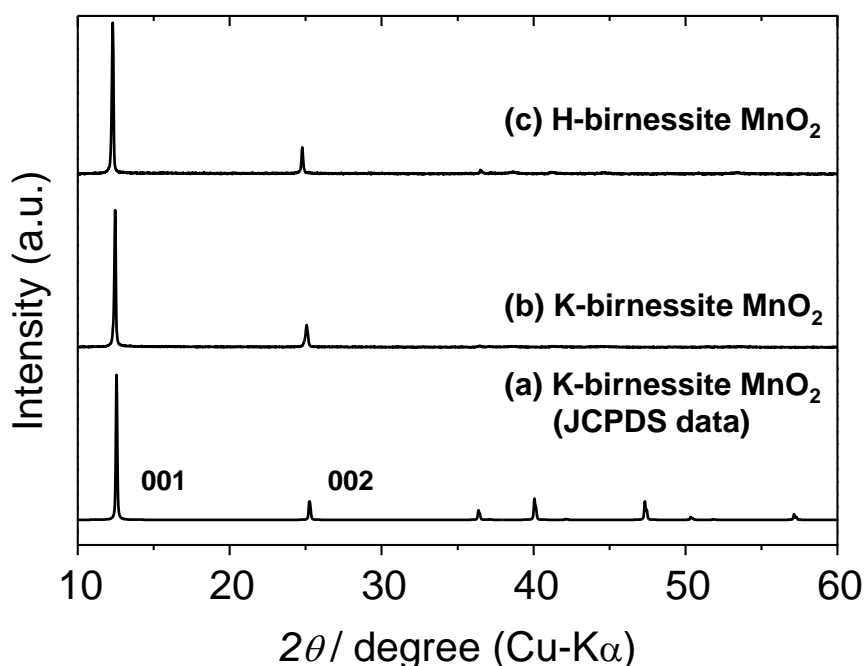


Figure 2-4 XRD patterns for (a) ICSD data for K-birnessite MnO<sub>2</sub>, (b) K-birnessite MnO<sub>2</sub>, and (c) H-birnessite MnO<sub>2</sub>.

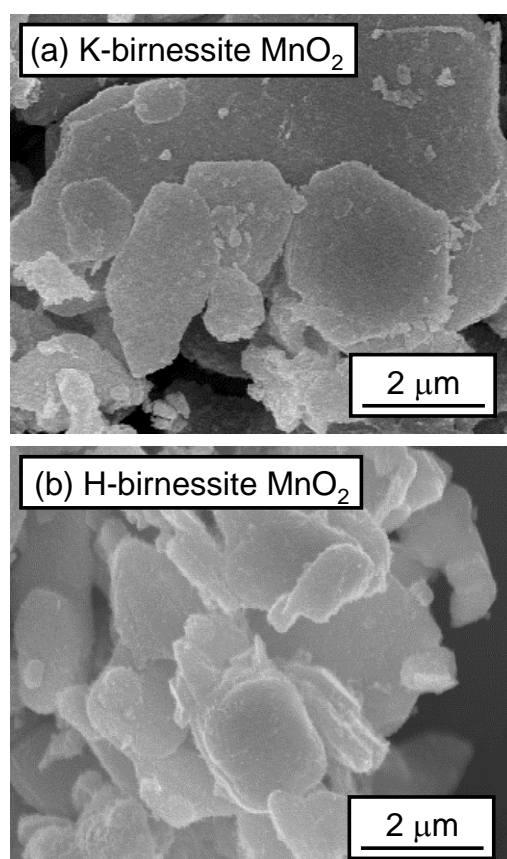


Figure 2-5 SEM images for (a) K-birnessite  $\text{MnO}_2$  and (b) H-birnessite  $\text{MnO}_2$ .

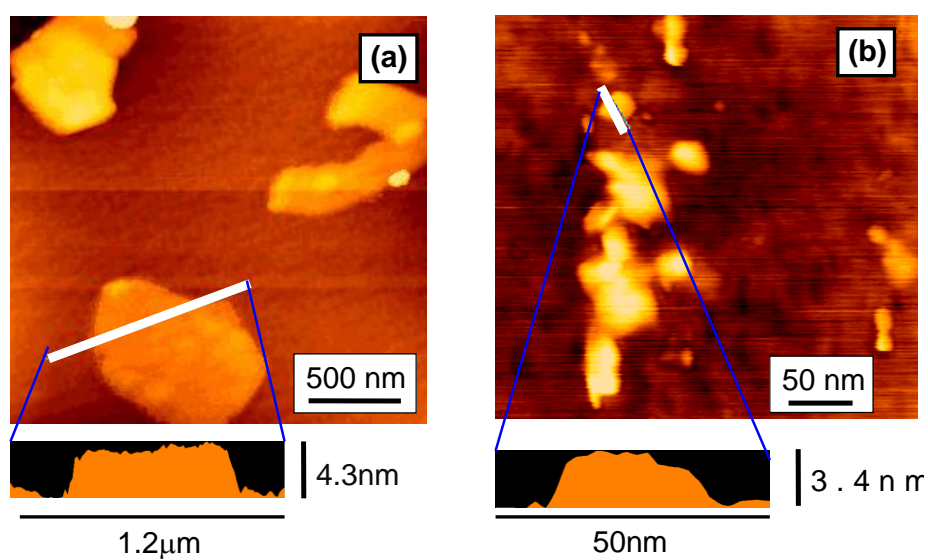


Figure 2-6 AFM images of (a) Small-NS and (b) Large-NS. Lower images are cross sectional analysis by white lines indicated in upper images.



## 2-3-2 MnO<sub>2</sub> ナノシート積層薄膜の微細構造

### 2-3-2-1 XRD 測定結果

Figure 2-7 に泳動時間 5 分で作製した small-NS 積層薄膜の写真を示す。ITO 基板上に一樣にナノシートが積層していた。泳動時間 5 分以外の条件のものも、同様なナノシート積層薄膜が得られた。泳動時間の短い薄膜では半透明に近い膜であるが、泳動時間の長い薄膜ほど茶色がかった色をしていた。MnO<sub>2</sub> ナノシートが茶色であることから、泳動時間を長くするにつれてナノシートの積層量が増えたためであると考えられる。

Figure 2-8 に電気泳動法で作製したナノシート積層薄膜の XRD 測定結果を示す。薄膜は 5 分間の電気泳動で作製した。Large-NS 積層薄膜はバルクのバーネサイト型 MnO<sub>2</sub> 同様、層状構造に由来する 001 面の鋭い回折ピークを示した。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ることが示唆された。一方、small-NS 積層薄膜では層構造由来の 001 面の回折ピークがほとんど見られず、層方向の積層の規則性が低い乱れた積層をしていることが示唆された。

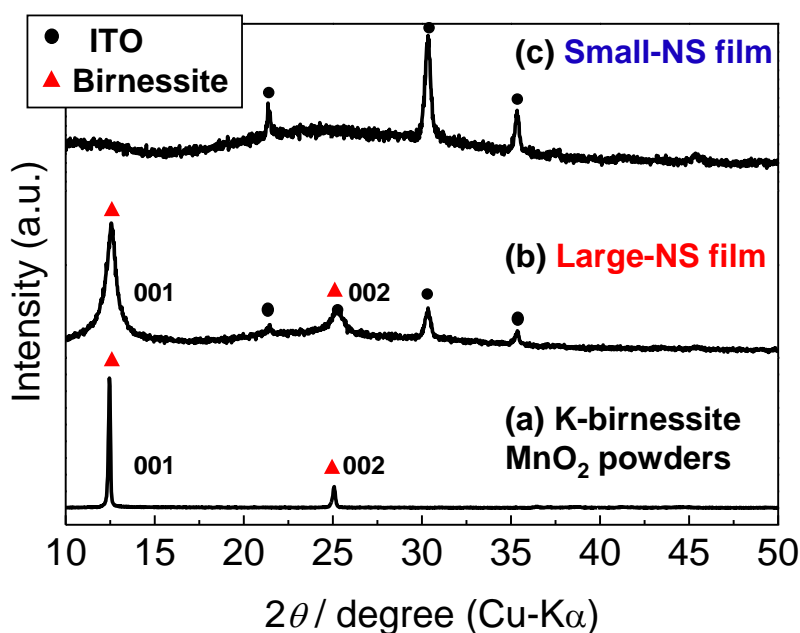


Figure 2-7 XRD patterns for (a) K-birnessite MnO<sub>2</sub> powders, (b) Large-NS film and (c) Small-NS film.

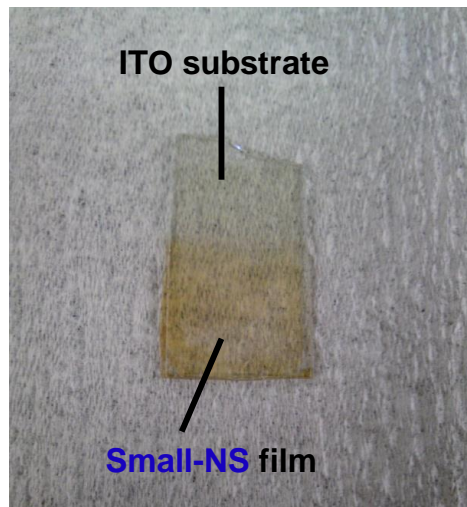


Figure 2-8 Photograph of Small-NS film prepared by EPD for 5 minutes.

### 2-3-2-2 表面観察結果

Figure 2-9, Figure 2-10 に 5 分間の電気泳動で作製した、large-NS 積層薄膜、small-NS 積層薄膜の SEM による表面観察結果をそれぞれ示す。Large-NS 積層薄膜は比較的凹凸の少ない平滑な薄膜が得られていた。拡大像から、AFM で観察されたものと同様に、large-NS とみられる数 $\mu\text{m}$  オーダーの大きなシート状の粒子の積層が観察された。XRD 測定で強い層方向の回折ピークが見られたこととも一致する。表面に大きなむらもなく、良好な積層状態であることを確認した。一方、small-NS 積層薄膜では、表面に細かな凸凹が多く見られた。拡大像から、AFM で観察されたものと同様な数 10 nm 程度の微小な粒子が乱雑に積層しており、空隙を多く有する様子が見られた。これは層方向の規則性が低いことを示唆する XRD 測定結果とも一致する。

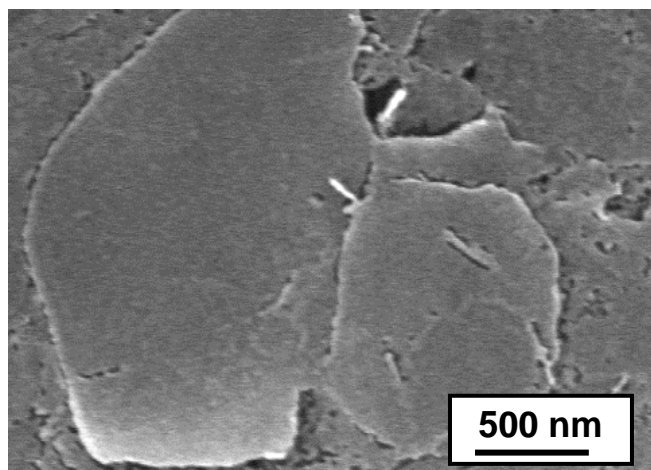
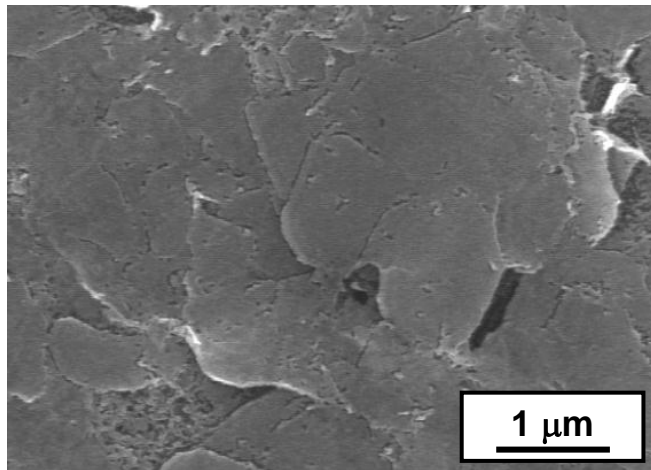
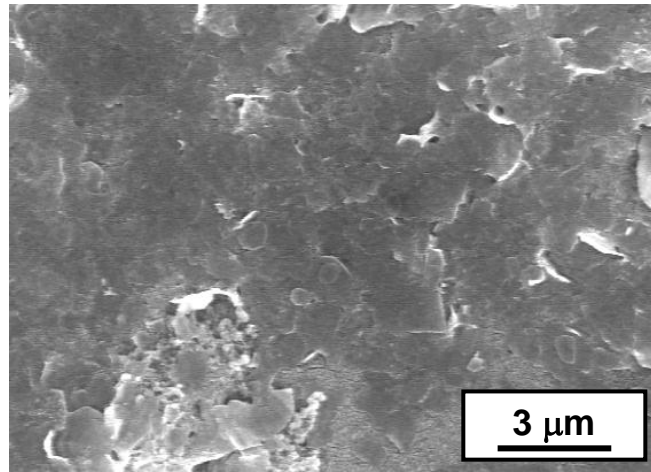


Figure 2-9 SEM images of the surfaces of large-NS.

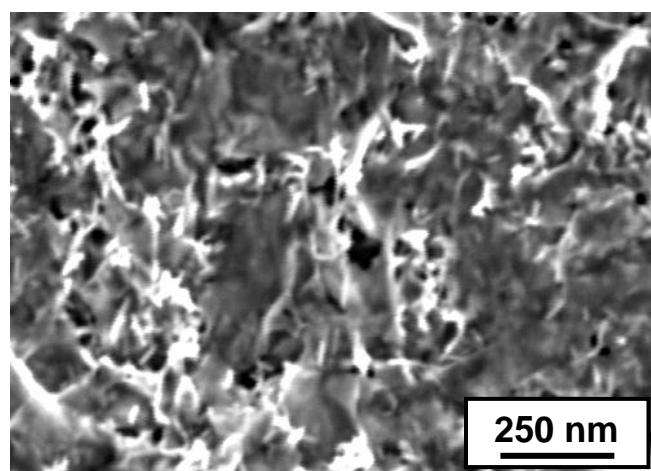
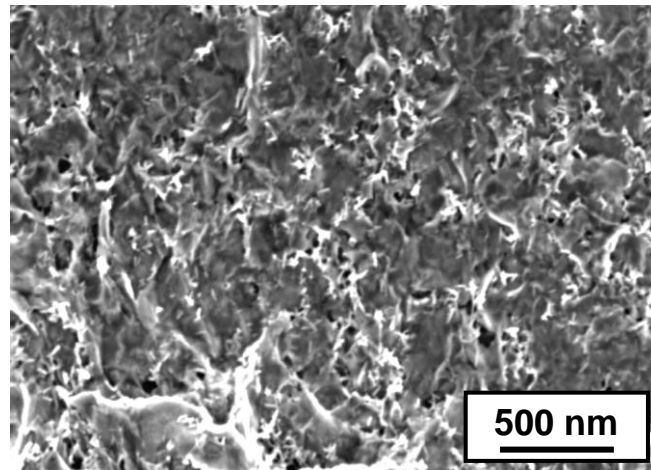
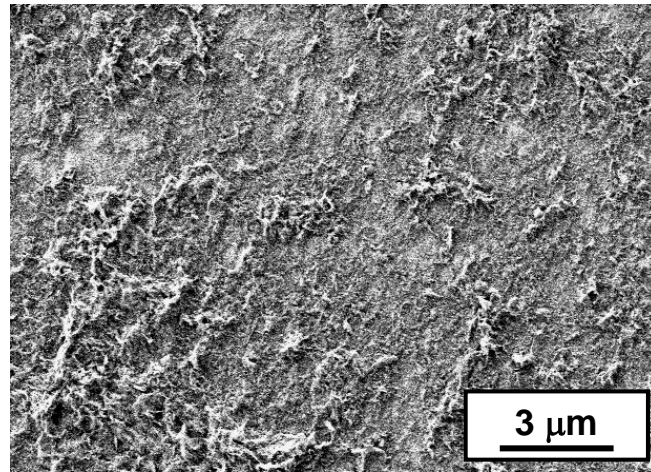


Figure 2-10 SEM images of the surfaces of small-NS.

### 2-3-2-3 断面観察結果

Figure 2-11 に電気泳動時間 5 分で作製した large-NS 積層薄膜、small-NS 積層薄膜の電子顕微鏡による断面観察結果を示す。膜厚は何れの薄膜もおおよそ 270–300 nm 程度であった。Large-NS 積層薄膜は、数 $\mu\text{m}$  のシート状の粒子が比較的均一に積層したバルクの層状酸化マンガンのような均一な積層構造を有していた。XRD 測定で強い層方向の回折ピークが見られたこととも一致する。一方で、small-NS 積層薄膜では、数 10–100 nm 程度のシートがランダムに積層し、空隙を多く含んでいた。層方向の規則性が低いことを示唆する XRD 測定結果とも一致する。

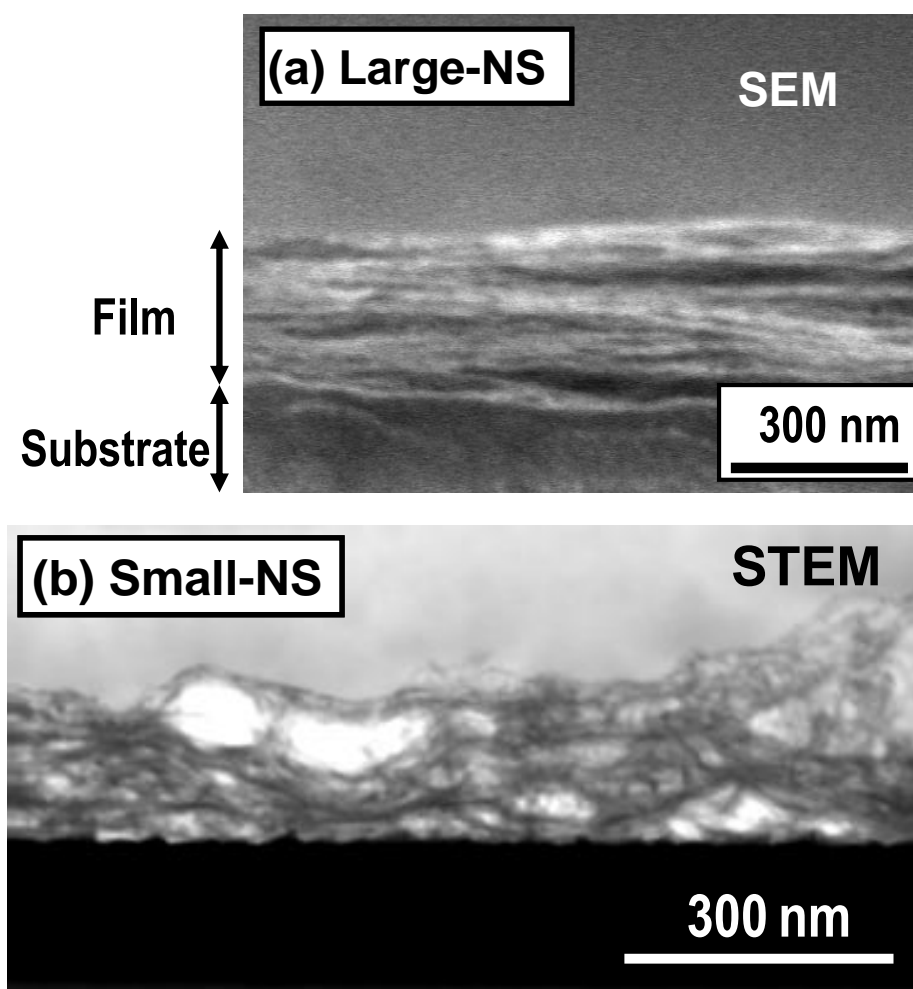


Figure 2-11 Cross-sectional images of (a) Large-NS film and (b) Small-NS film.

#### 2-3-2-4 ナノシートサイズの違いによる積層構造の違いに関する考察

XRD 測定と SEM 観察の結果から、large-NS 積層薄膜はバルクに近い均一な積層構造を、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。Large-NS は、その厚さと比較して大きな横サイズを有しており、large-NS 積層薄膜内で large-NS 間にファンデルワールス力が有効に働くと考えられる。そのため、平滑なナノシートの上への規則的な large-NS の積層が可能であったと考えられる。一方、small-NS の横サイズは厚さと比較してあまり小さくなく、シート表面に対するシート端部の割合が large-NS よりも多くなっている。シート間に働くファンデルワールス力と比較して、シート端部におけるファンデルワールス力は特定の方向への作用が弱いいため、small-NS 積層薄膜のような不均質な積層構造が得られたと考えられる。

#### 2-3-2-5 積層量の定量と膜厚

Figure 2-12 に泳動時間と large-NS、small-NS 積層薄膜の単位面積あたりのナノシート積層量の関係を示す。どちらのナノシートを用いた薄膜も、ナノシート積層量はおよそ電気泳動時間に比例して増加していた。電気泳動法によってナノシート積層量の制御が可能であることが分かった。ICP により求められた単位面積あたりのナノシート積層量と、XRD 測定結果から求められるマンガン酸ナノシート積層膜の  $d_{001}$  を用いて膜厚を算出した。基板上に薄膜が密に積層していると仮定し、積層間隔として XRD で得られた  $d_{001}$  を用い、JCPDS データから得られる単位面積あたりの酸化物の密度を  $m$ 、ICP により定量した単位面積あたりの密度を  $M$  とすると、膜厚  $L$  は

$$L = d_{001} \times \frac{M}{m} \quad (2.1)$$

として算出される。泳動時間と算出された膜厚の関係を Figure 2-13 に示す。2-3-2-3 の断面観察で求めた膜厚と比較して整合性のある値が得られた。ICP の測定結果と、それに基づく膜厚の概算がある程度の妥当性を有していることが確認された。

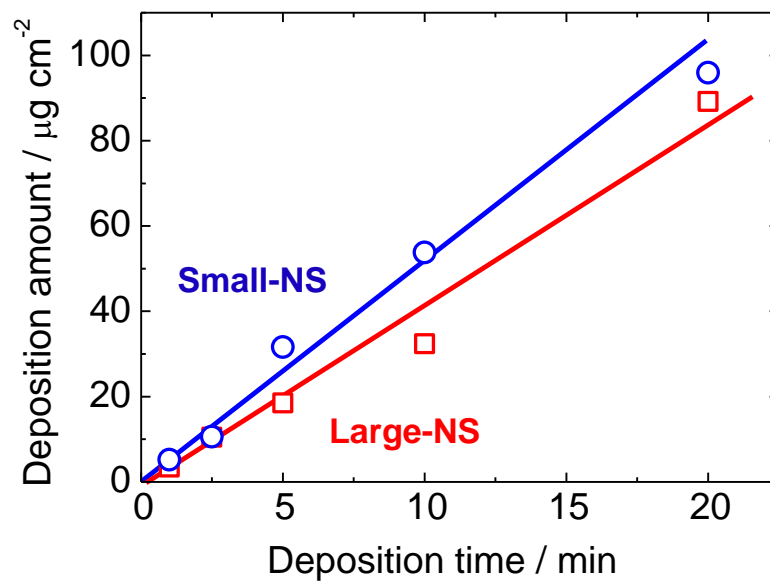


Figure 2-12 Deposition amount of MnO<sub>2</sub> nanosheets as a function of deposition time.

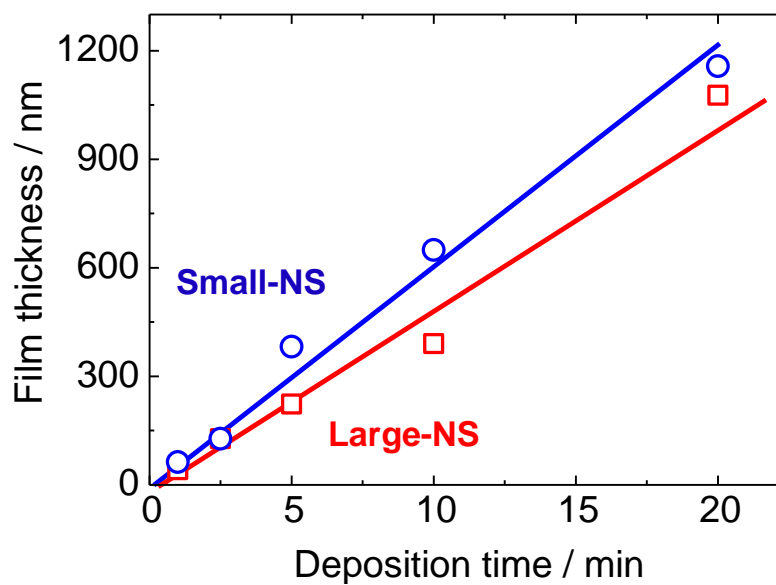


Figure 2-13 Film thickness as a function of deposition time.

### 2-3-3 MnO<sub>2</sub> ナノシート積層薄膜の電気化学特性

#### 2-3-3-1 サイクリックボルタモグラム

##### 2-3-3-1-1 反応の帰属

サイクリックボルタンメトリー試験によって MnO<sub>2</sub> ナノシート積層薄膜の電気化学特性評価を行った。

Figure 2-14 に一般的な MnO<sub>2</sub> ナノシート積層薄膜のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。薄膜の密度はそれぞれ large-NS 積層薄膜:1.0 μg cm<sup>-2</sup>、small-NS 積層薄膜:1.2 μg cm<sup>-2</sup>であった。いずれの薄膜ともに同様な CV が得られた。Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>の酸化還元起因する電流ピークが 0V と 0.2 V に観察された。また、-0.2 V の還元電流により一部 Mn<sup>3+</sup>から Mn<sup>2+</sup>への還元反応が起きていることが示唆された。ナノシートサイズに関わらず、同様な酸化還元電位で反応しており、粒子サイズの違いによる反応の違いは見られなかった。

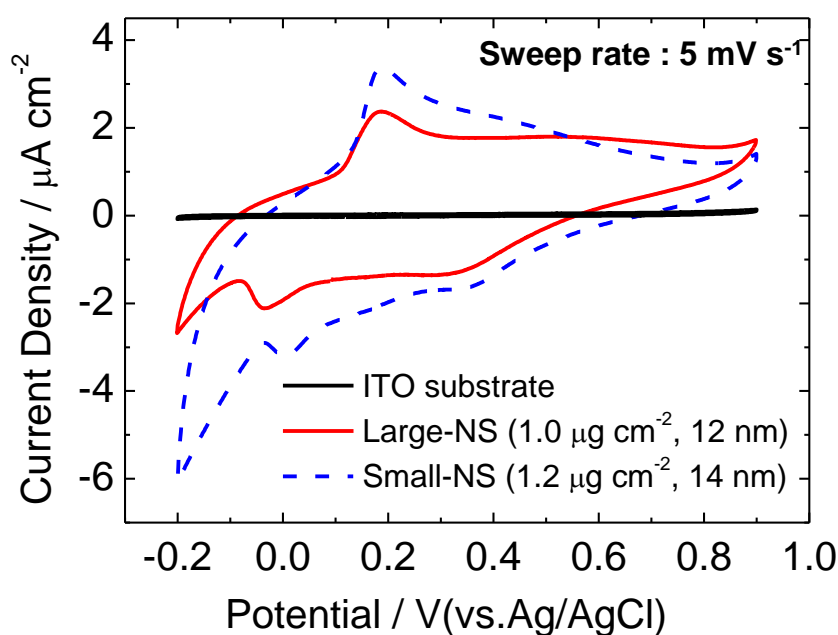


Figure 2-14 Cyclic voltammograms for ITO substrate, Large-NS film and Small-NS film at a sweep rate of 5 mV s<sup>-1</sup>. Film thicknesses were calculated by using theoretical mass density of single crystal.



### 2-3-3-1-2 電解液の pH による影響

マンガン酸ナノシート電極において、活物質の溶出等が生じない安定な測定条件を決定するために、電極反応の pH 依存性を調べた。Figure 2-15 に熱力学的なデータから作成された一般的な酸化マンガンの pH-電位図を[19]、Figure 2-16 に異なる pH を有する電解液中における small-NS 積層薄膜の CV を示す。pH の増加に伴い低電位側に反応ピークがシフトした。これはネルンストの式に従う酸化還元反応電位の変化によるものであると考えられる[20]。酸化体 O と還元体 R の間における酸化還元反応平衡



の酸化還元電位は、ネルンストの式

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (2.3)$$

で表される。ここで、 $E^\circ$  は標準酸化還元電位、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $F$  はファラデー一定数、 $a$  は酸化体及び還元体の活量を表す。従って、酸化マンガンのプロトンの授受による平衡反応



において、ネルンストの式は

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_2} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{MnOOH}}} \quad (2.5)$$

と表される。プロトンの活量はプロトン濃度で近似でき、また固体の活量は 1 であることから、温度 25°C ( $T=298.15$  K) とすると

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{2.303RT}{F} \log_{10} [\text{H}^+] \\ &= E^\circ - 0.059 \text{pH} \end{aligned} \quad (2.6)$$

となり、反応電位は pH に依存して変化する。Figure 2-17 に実測の電位変化と、電位変化の理論値の比較を示す。ネルンストの式から予想される電位変化と同様な傾向を示し、マンガン酸ナノシートの電極においても、ネルンストの式から予想される反応電位の pH 依存性

が成り立つと考えられる。実測の電位変化とネルンストの式から予想される電位変化にはずれが見られたが、これはネルンストの式で得られる電位が平衡電位なのに対して、CVにおいて観測される反応電位は平衡電位ではないことに起因すると考えられる。一般に、電極における反応抵抗が大きいと、反応電位と平衡電位のずれは大きくなる。反応抵抗は電極微細構造に大きく影響される。すべての測定を同一な電極で行なえば、反応電位と平衡電位のずれが変わらないため、反応電位の pH 依存性がネルンストの式から考えられる電位変化と近くなると考えられる。今回の測定はそれぞれ異なる電極で行ったため、電極毎に反応抵抗が異なり、平衡電位と反応電位のずれが電極毎に異なっていたものと考えられる。

以上から、酸化マンガンナノシートの電極においても Figure 2-15 の pH-電位図に見られる反応電位の pH 依存性が当てはまり、pH10 であれば、 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 間での反応が安定に生じ、 $\text{Mn}^{2+}$ の溶出も生じないと判断した。以降の測定では pH10 の弱塩基性電解液を用いて行った。

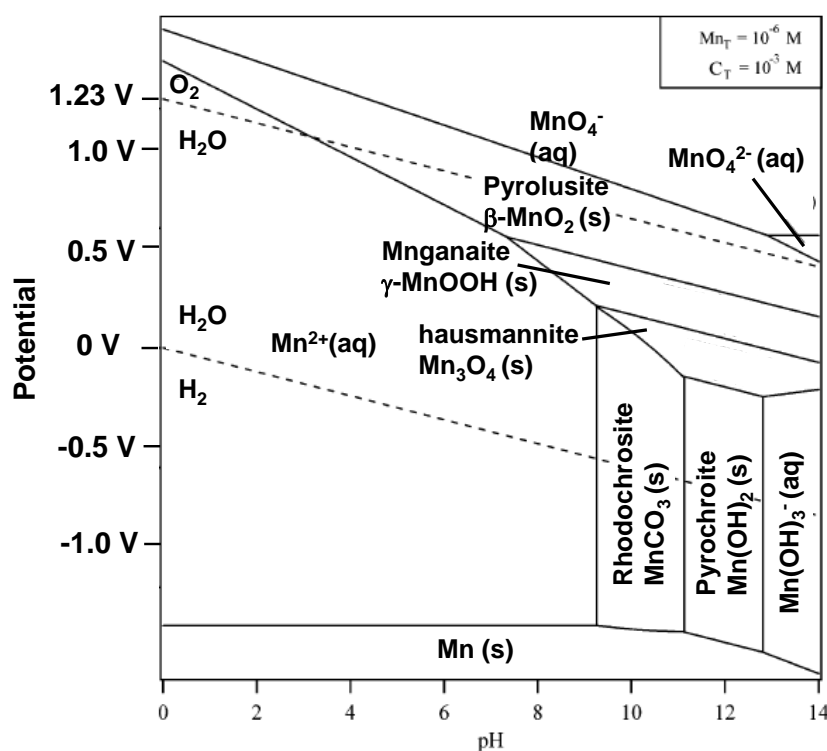


Figure 2-15 pH-potential diagram for Mn-related compounds [19].

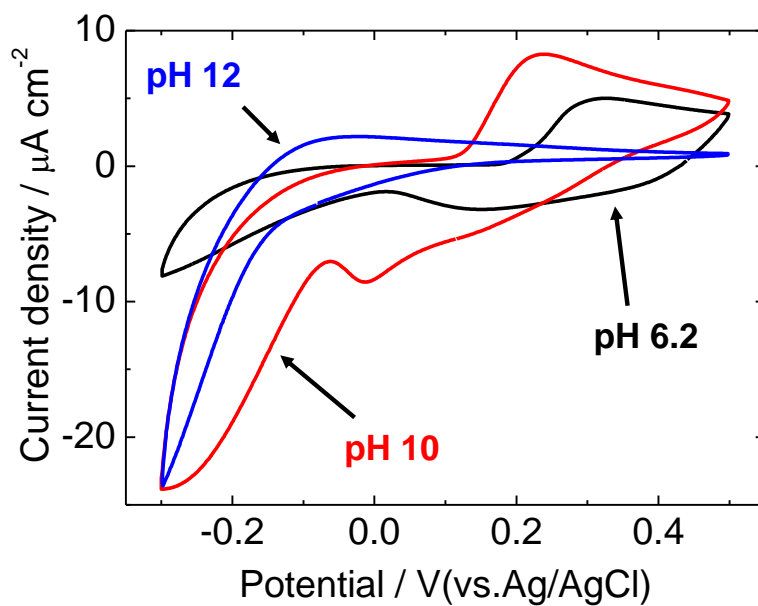


Figure 2-16 Cyclic voltammograms of small-NS films in 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq. (pH 6.2) and mixture of 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq. and 1M NaCl aq. with regulated pH of 10 and 12. The sweep rate and potential range were 5 mV s<sup>-1</sup> and -0.3–0.5 V vs Ag/AgCl, respectively.

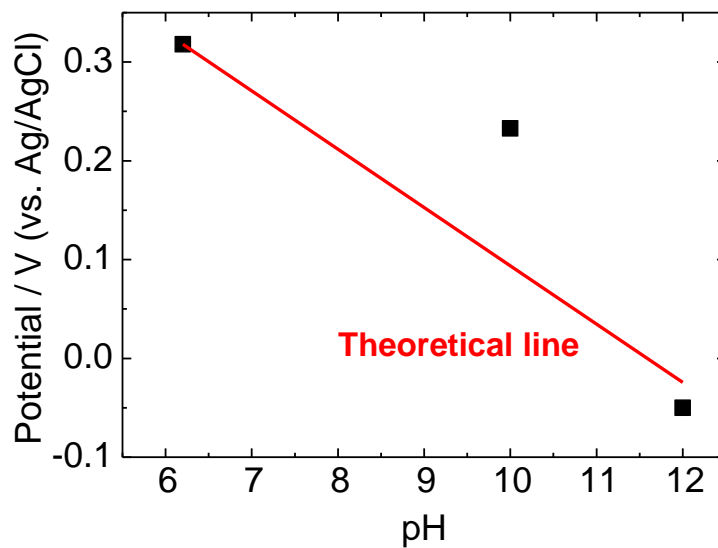


Figure 2-17 Comparison of experimental and theoretical reaction potential changes.

### 2-3-3-2 充放電曲線

Figure 2-18 に種々の電流密度における、密度  $1.9 \mu\text{g cm}^{-2}$  の small-NS 積層薄膜の定電流充放電曲線を示す。膜厚は 2-3-2-5 に示した方法で計算した。放電曲線において 0 V 付近に、充電曲線において、0.2 V 付近に不明瞭な電位平坦部が見られた。これは、CV で見られた  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  の反応に相当すると考えられる。電極表面での電気二重層の充電と、イオンの吸着による反応では直線的な充放電曲線が得られ、電位平坦部は見られない。電極活物質内へのイオンの挿入反応が起きていると考えられる。電流密度 1, 2, and  $5 \mu\text{A cm}^{-2}$  における放電容量はそれぞれ 99, 76,  $57 \text{ mAh g}^{-1}$  であり、 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  の反応における理論最大容量の 32, 25, 19 % に相当する容量がそれぞれ得られた。

### 2-3-3-3 サイクル特性

Figure 2-18 に  $\text{MnO}_2$  ナノシート積層薄膜のサイクル特性を示す。容量の計算にはサイクリックボルタンメトリー試験における電流値を積分して得られる電荷量を用いた。Large-NS 積層薄膜と small-NS 積層薄膜と large-NS 積層薄膜は第一サイクルでそれぞれ  $127 \text{ mAh g}^{-1}$ 、 $110 \text{ mAh g}^{-1}$  という容量を示した。25 サイクル目でそれぞれ約  $75 \text{ mAh g}^{-1}$ 、 $81 \text{ mAh g}^{-1}$  という容量を維持していた。容量低下の原因を調べるために測定後の薄膜の XRD 測定及び SEM 観察を行った。測定には構造評価が比較的行いやすい large-NS 積層薄膜を用いた。Figure 2-20 に large-NS 積層薄膜の(a)1 回目の放電後、(b)1 回目の充電後、(c)25 サイクル後の XRD パターンを示す。1 回目の充放電において構造変化は観察されなかった。25 サイクル後、図中の黒矢印で示すように、 $19^\circ$  の位置に新たな回折ピークが観察された。この回折ピークは層状構造を有する  $\text{Mn(III)OOH}$  と  $\text{Mn(IV)(OH)}_2$  の層構造由来のピーク位置の中間に位置しており、 $\text{MnOOH}$  と  $\text{Mn(OH)}_2$  の間の酸化還元が起きていることが示唆された。XRD 測定結果からは不活性な  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  等への相変化等の大きな相変化は確認されなかった。Figure 2-21 に CV 試験後の large-NS 積層薄膜表面の SEM 観察像を示す。CV 試験前に見られたものと同様な数  $\mu\text{m}$  程度のナノシートが積層した平滑な表面が観察された。SEM 観察の結果からも、粒子形状の変化等は確認されなかった。従って、容量減少の主な原因は薄膜の基板からの物理的な剥離による反応抵抗の増大であると考えられる。電気泳動法で作製したナノシート積層薄膜は、弱いファンデルワールス力で基板に吸着しているため、測定に伴い基板との接触が悪化したと考えられる。

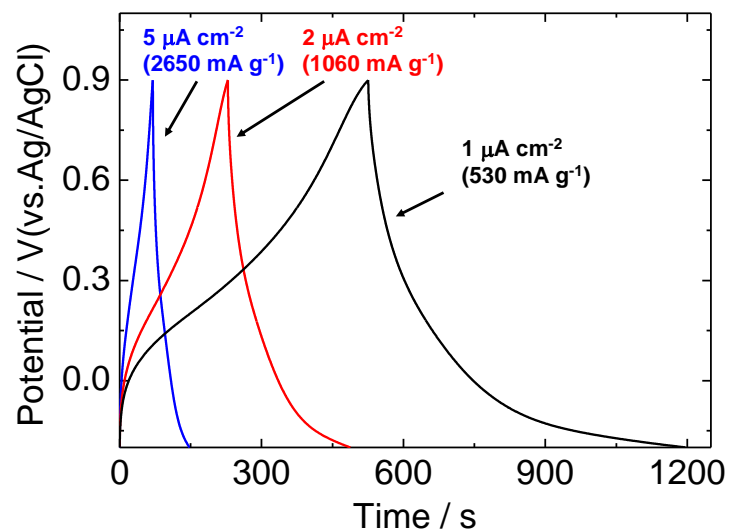


Figure 2-18 Charge and discharge curves of small-NS film ( $1.9 \mu\text{g cm}^{-2}$ , film thickness: 23 nm) at current densities of 1, 2, and 5  $\mu\text{A cm}^{-2}$ . The film thickness was calculated by using the theoretical mass density of a single crystal.

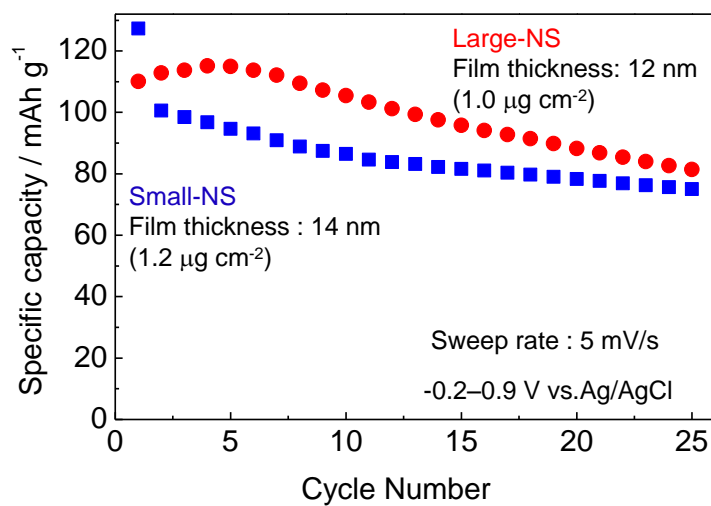


Figure 2-19 Cycle stabilities for Large-NS film and Small-NS film at a sweep rate of 5  $\text{mV s}^{-1}$ . Film thicknesses were calculated by using theoretical mass density of single crystal.

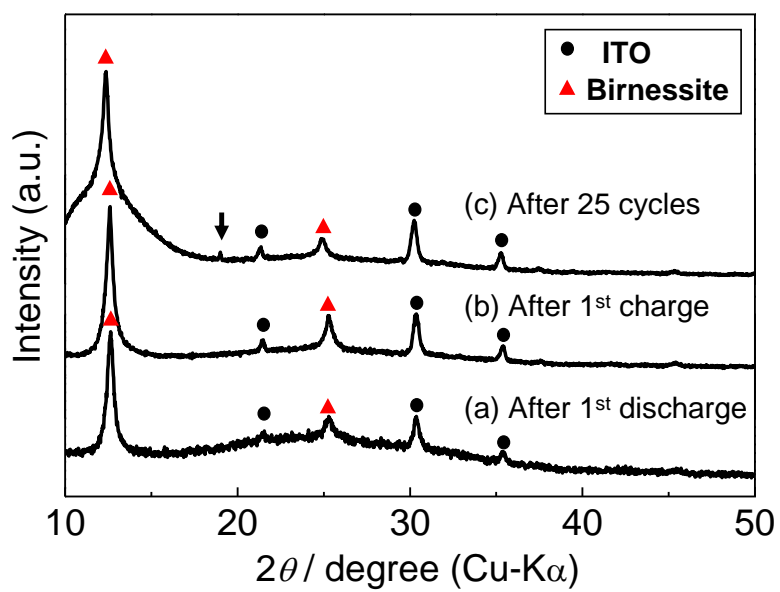


Figure 2-20 XRD patterns for Large-NS films after (a) 1<sup>st</sup> discharge, (b) 1<sup>st</sup> charge and (c) 25 cycles.

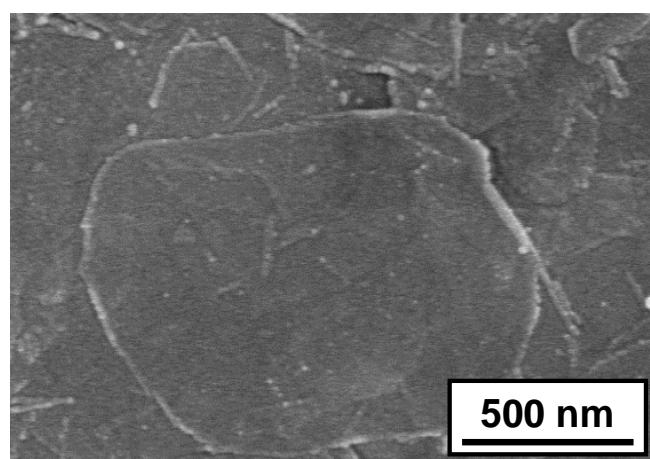
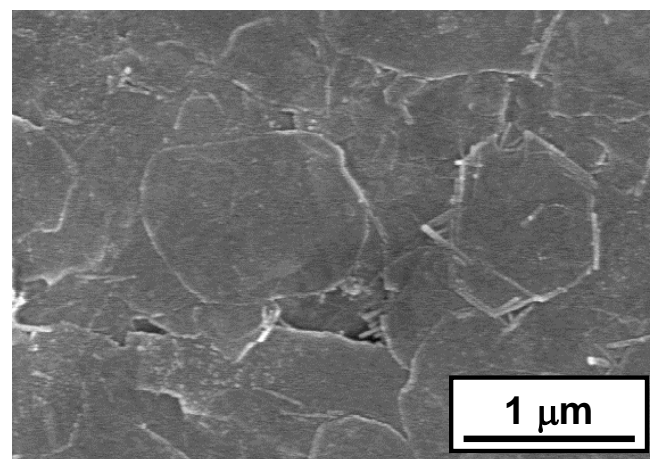
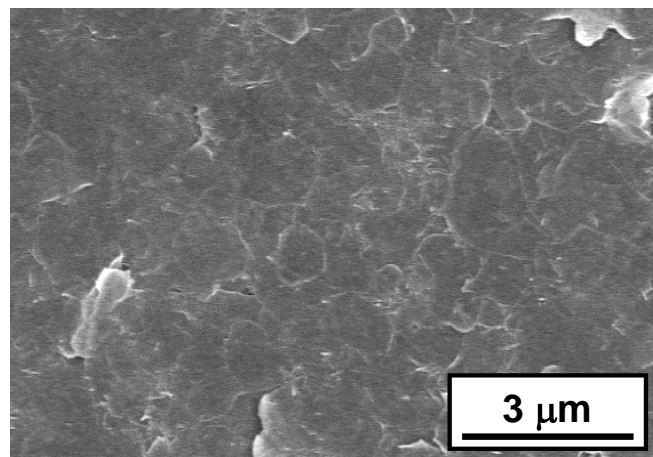


Figure 2-21 SEM images of the surfaces of large-NS films after cyclic voltammetry measurements.

### 2-3-3-4 レート特性

#### 2-3-3-4-1 容量と出力特性

Figure 2-22 と Figure 2-23 に異なる積層量を持つ  $\text{MnO}_2$  ナノシート積層薄膜のレート特性を示す。 $\text{MnO}_2$  積層量の少ない場合(Figure 2-22)、電位掃引速度  $3 \text{ mV s}^{-1}$  時に small-NS 積層薄膜が  $370 \text{ mAh g}^{-1}$ 、large-NS 積層薄膜は  $330 \text{ mAh g}^{-1}$  という大きな容量が得られた。これらの容量は  $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  の酸化還元反応で得られる最大容量( $308 \text{ mAh g}^{-1}$ )よりも大きかった。このことは、 $\text{MnO}_2$  ナノシートの活性が高く、ほぼ全ての  $\text{MnO}_2$  が反応し、一部  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  の酸化還元反応が起きていることを示している。容量は掃引速度の上昇に伴い減少したが、small-NS 積層薄膜は高掃引速度  $600 \text{ mV s}^{-1}$  時においても  $140 \text{ mAh g}^{-1}$  という大きな容量を維持した。積層量を  $2.2\text{--}2.4 \mu\text{g cm}^{-2}$  に増加させると容量は減少した(Figure 2-23)。Small-NS 積層薄膜は掃引速度  $3 \text{ mV s}^{-1}$ 、 $600 \text{ mV s}^{-1}$  時にそれぞれ  $80 \text{ mAh g}^{-1}$  と  $30 \text{ mAh g}^{-1}$  という容量を示した。Large-NS 積層薄膜は掃引速度  $3 \text{ mV s}^{-1}$ 、 $600 \text{ mV s}^{-1}$  時にそれぞれ  $60 \text{ mAh g}^{-1}$  と  $6 \text{ mAh g}^{-1}$  という容量を示した。Small-NS 積層薄膜は積層量増加時、高掃引速度時に large-NS 積層薄膜よりも大きな容量を維持していた。

Figure 2-24 にこれらの電極のラゴンプロットを示す。 $\text{MnO}_2$  積層量の少ない場合( $0.57\text{--}0.59 \mu\text{g cm}^{-2}$ )、small-NS 積層薄膜と large-NS 積層薄膜は、出力密度  $2.0 \text{ kW kg}^{-1}$ 、 $1.8 \text{ kW kg}^{-1}$  時にそれぞれ  $200 \text{ Wh kg}^{-1}$ 、 $180 \text{ Wh kg}^{-1}$  と、同程度のエネルギー密度を示した。Small-NS 積層薄膜は、 $150 \text{ kW kg}^{-1}$  という高出力密度時にも、 $76 \text{ Wh kg}^{-1}$  という大きなエネルギー密度を維持していた。積層量  $2.2 \mu\text{g cm}^{-2}$  の small-NS 積層薄膜は、高出力密度  $0.45 \text{ kW kg}^{-1}$ 、 $31 \text{ kW kg}^{-1}$  時にそれぞれ  $160 \text{ Wh kg}^{-1}$ 、 $56 \text{ Wh kg}^{-1}$  という容量を維持していた。これらの値は、Zhi らが報告しているカーボンナノファイバーとの複合体における  $\text{MnO}_2$  と同程度の値( $0.83 \text{ kW kg}^{-1}$ 、 $57.7 \text{ kW kg}^{-1}$  時にそれぞれ  $115.6 \text{ Wh kg}^{-1}$ 、 $80.2 \text{ Wh kg}^{-1}$ )である[21]。 $\text{MnO}_2$  ナノシート積層薄膜における電子導電性は、膜厚が  $30 \text{ nm}$  以下の場合においてはカーボン複合体と同様に十分であったと考えられる。一方で積層量が  $2.4 \mu\text{g cm}^{-2}$  の large-NS 積層薄膜において、電子導電性が十分であるにもかかわらず  $6.2 \text{ kW}$  時に、 $11 \text{ Wh kg}^{-1}$  しか得られなかった。この結果は、イオン拡散等の電子導電性以外の要素が large-NS 積層薄膜における反応律速過程になっていることを示唆している。



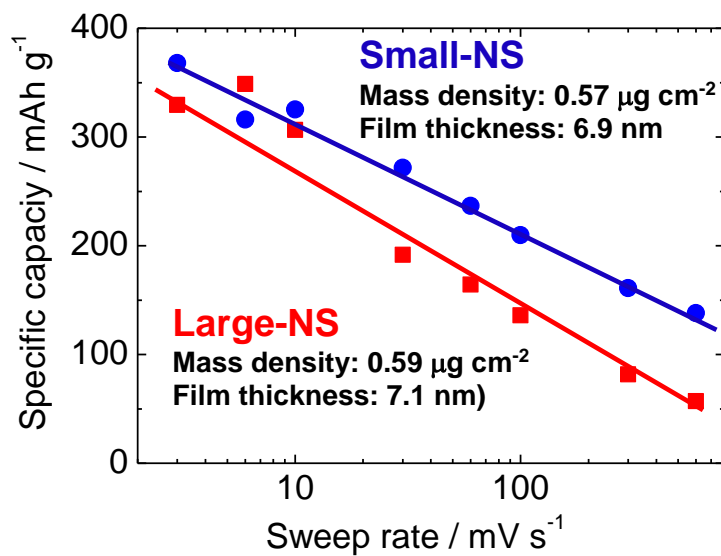


Figure 2-22 Rate capabilities for large-NS film ( $0.59 \mu\text{g cm}^{-2}$ , film thickness: 6.9 nm) and small-NS film ( $0.57 \mu\text{g cm}^{-2}$ , film thickness: 7.1 nm). Film thicknesses were calculated by using theoretical mass density of single crystal.

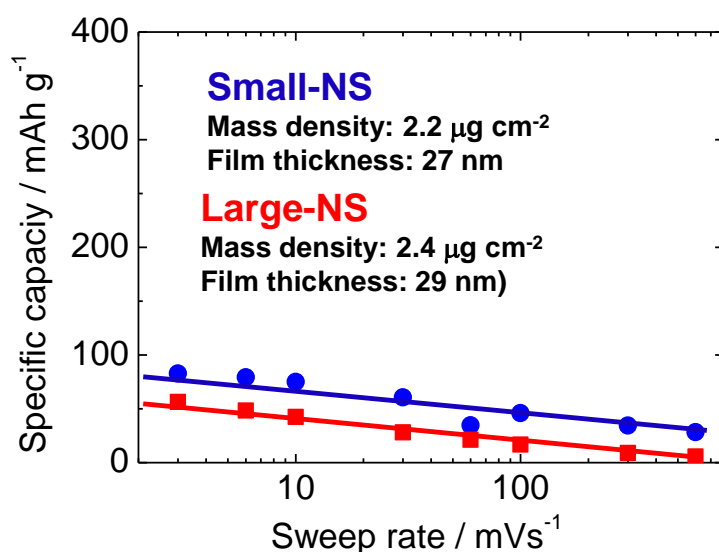


Figure 2-23 Rate capabilities for large-NS film ( $2.4 \mu\text{g cm}^{-2}$ , film thickness: 27 nm) and small-NS film ( $2.2 \mu\text{g cm}^{-2}$ , film thickness: 29 nm). Film thicknesses were calculated by using theoretical mass density of single crystal.

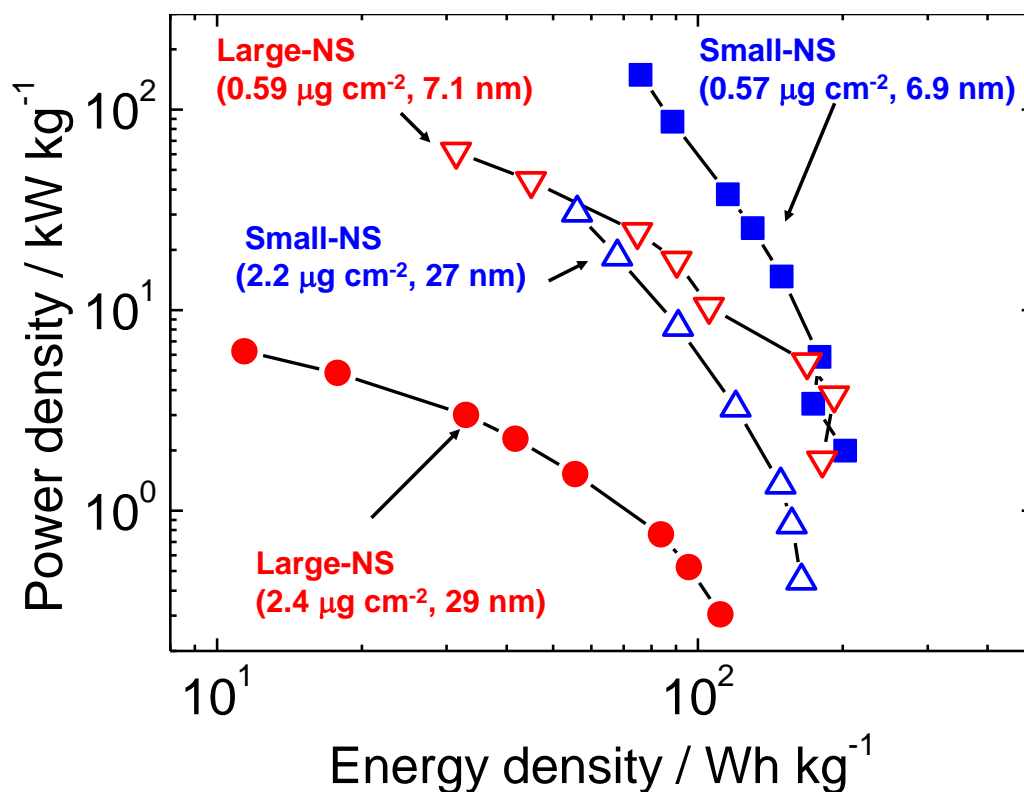


Figure 2-24 Ragone plots of small-NS film ( $0.57 \mu\text{g cm}^{-2}$ , film thickness: 6.9 nm), large-NS film ( $0.59 \mu\text{g cm}^{-2}$ , film thickness: 7.1 nm), small-NS film ( $2.2 \mu\text{g cm}^{-2}$ , film thickness: 27 nm), and large-NS film ( $2.4 \mu\text{g cm}^{-2}$ , film thickness: 29 nm). The film thicknesses were calculated using the theoretical mass density of a single crystal

#### 2-3-3-4-2 掃引速度によるサイクリックボルタモグラムの変化

これらの挙動の違いを解明するために、より詳細なサイクリックボルタモグラムの解析を行った。Figure 2-25 に高掃引速度  $100\text{--}600 \text{ mV s}^{-1}$  時の small-NS 積層薄膜と large-NS 積層薄膜のサイクリックボルタモグラムを示す。酸化還元電流が掃引速度の増加に伴い増加した。Small-NS 積層薄膜では電流ピークの分離がほとんど見られなかったが、large-NS 積層薄膜では掃引速度の増加に伴い急激に電流ピークの分離が大きくなった。これらの結果は、small-NS 積層薄膜における反応抵抗が large-NS 積層薄膜よりも小さいことを示している。

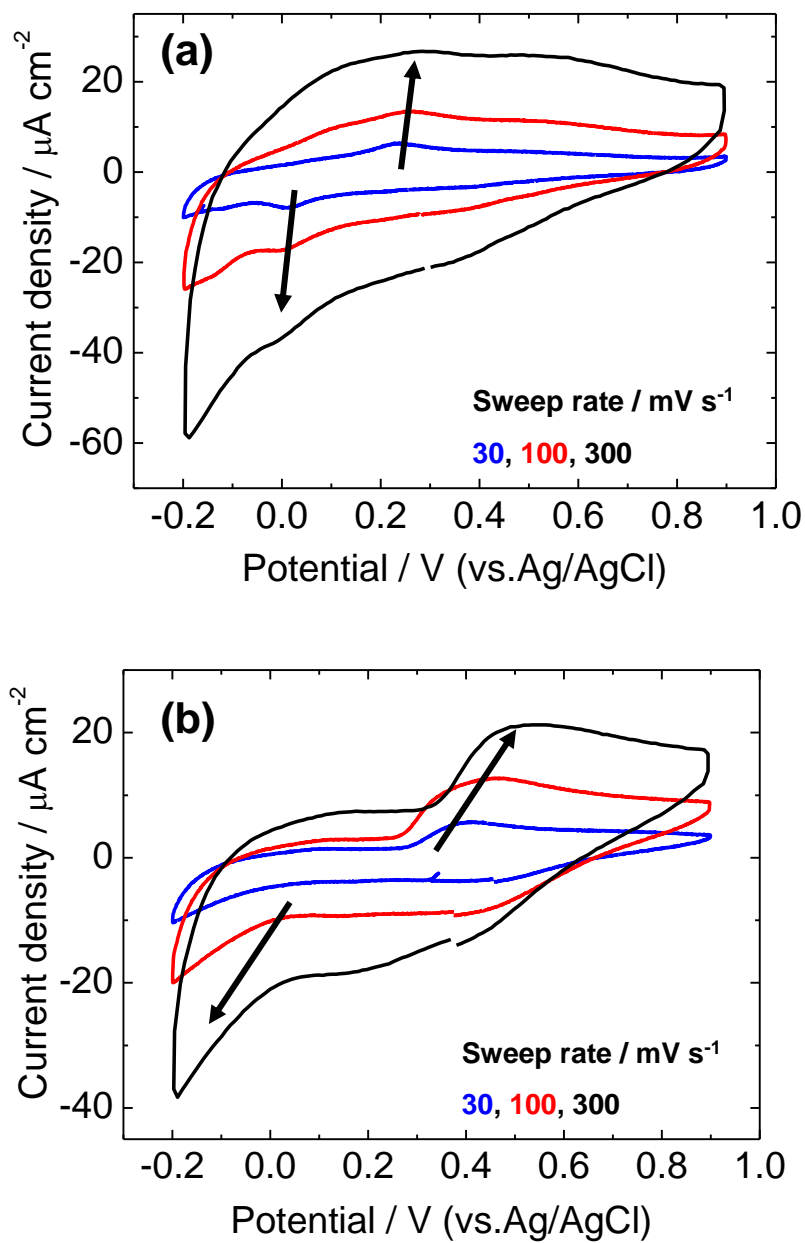


Figure 2-25 Cyclic voltammograms for (a) small-NS film ( $0.57 \mu\text{g cm}^{-2}$ , film thickness: 7.1 nm) and (b) large-NS film ( $0.59 \mu\text{g cm}^{-2}$ , film thickness: 6.9 nm) Film thicknesses were calculated by using theoretical mass density of single crystal.

### 2-3-3-5 容量の積層量依存性

Figure 2-26 にナノシート積層量と単位面積あたりの容量の変化の模式図を示す。この図において、原点と測定点を結んだ直線の傾きは単位重量あたりの容量に比例する ( $\text{mC cm}^{-2}/\mu\text{g cm}^{-2} = \text{mC } \mu\text{g}^{-1} \propto \text{mAh g}^{-1}$ )。理想的には単位面積あたりの重量は、ナノシート積層量、すなわち膜厚に比例して増加する。しかし、実際にはナノシート積層量を増加させるとイオン拡散抵抗等の反応抵抗が増加するために、この図における傾きは減少する。Figure 2-27 に large-NS 積層薄膜の、Figure 2-28 に small-NS 積層薄膜の積層量と単位面積あたりの容量変化の関係を示す。Large-NS 積層薄膜においては、傾きは積層量増加に伴い減少した。この結果は large-NS 積層薄膜においては、積層量の増加に伴い反応抵抗が大きく増大していることを示している。一方で、small-NS 積層薄膜において、傾きはあまり変化しなかった。Small-NS 積層薄膜では、 $20 \mu\text{g cm}^{-2}$  以下では積層量増加に伴う反応抵抗の変化が小さいことを示している。電極における反応の詳細については 0 で述べるが、大きく反応場への電子の供給等の電荷移動過程とイオン拡散等の物質移動過程が含まれている。Small-NS 積層薄膜と large-NS 積層薄膜の構造の違いによる反応場への電子供給の差は大きくないか、あるいは不均質な積層構造をしている small-NS 積層薄膜の方が不利であることが予想される。しかし実際には small-NS 積層薄膜の方が優れた特性が得られていることから電子供給は何れの薄膜においても、十分であると考えられる。従って、これらの反応抵抗の違いは small-NS 積層薄膜と large-NS 積層薄膜の微細構造の違いにより、電極内でのイオン拡散過程に違いが生じたためであると考えられる。

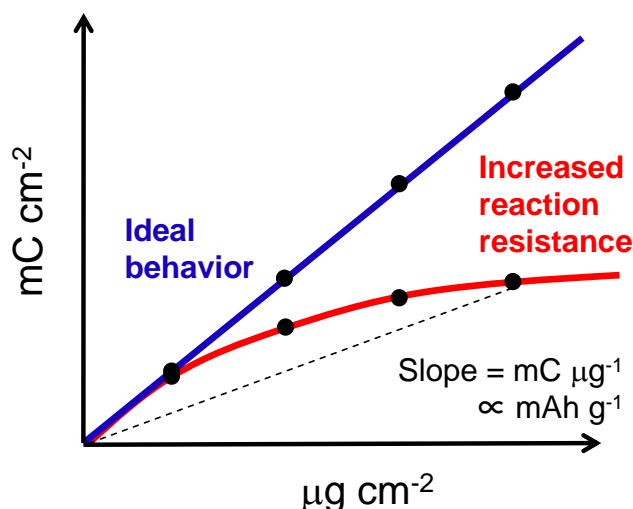


Figure 2-26 Schematic of relationship between capacities per unit area and amount of active material.

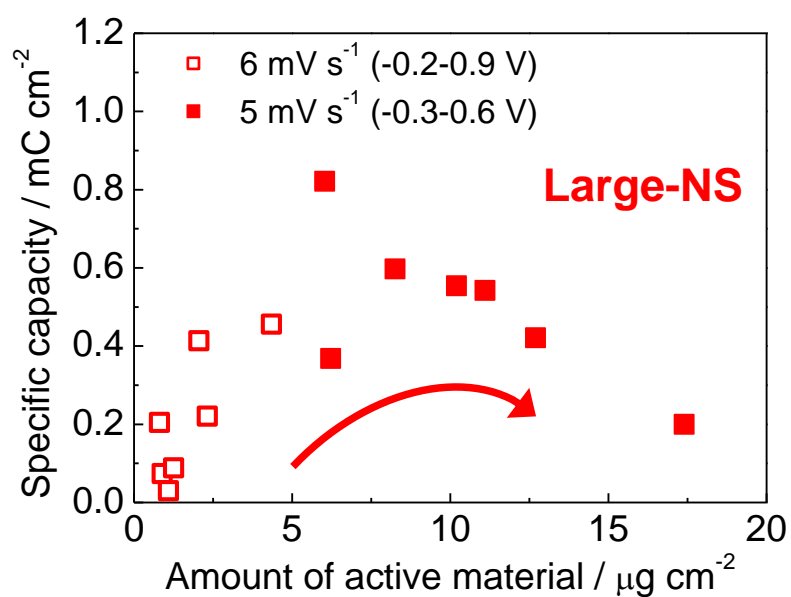


Figure 2-27 Relationship between capacities per unit area and amount of active material for large-NS film.

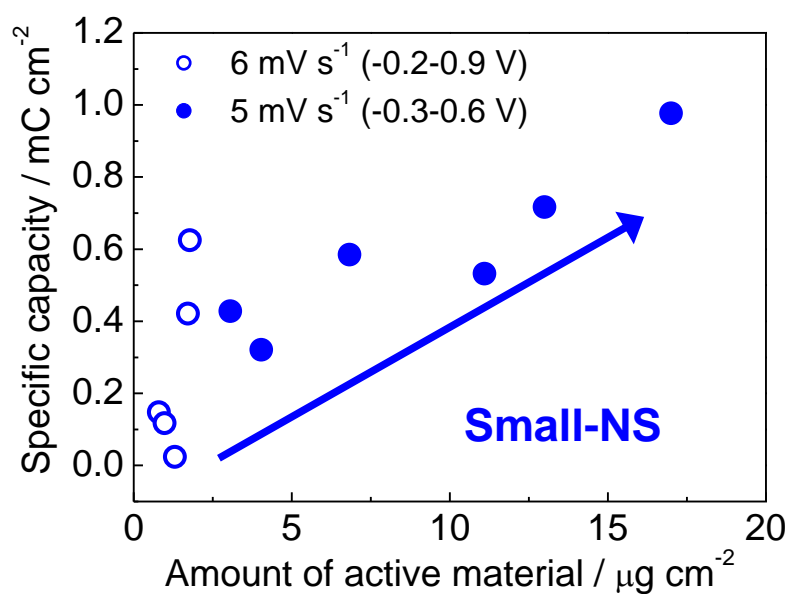


Figure 2-28 Relationship between capacities per unit area and amount of active material for small-NS film.

### 2-3-3-6 CV ピーク電流と掃引速度の関係に基づく反応律速過程の考察

MnO<sub>2</sub> ナノシート積層薄膜における反応律速過程及び、レート特性の違いの原因を解明するため、ピーク電流と掃引速度の関係を調べた。CV において観察される全電流は、1) 電極表面での非ファラデー的な電気二重層容量による寄与、2) 電極表面でのイオン吸着による電荷移動過程によるファラデー的な寄与、3) 活物質内部へのイオンの挿入反応によるファラデー的な寄与の 3 つに分けられる。最初の 2 つの表面での過程の寄与は分けることができず、その容量は電位掃引速度や反応電位によらず、次のように表される[22]。

$$i = C_s v \quad (2.7)$$

ここで、 $i$  は電流密度、 $C_s$  は表面の寄与による容量、 $v$  は電位掃引速度である。したがって、表面過程の寄与は CV において四角形の成分として見られる。一方で、バルクの活物質への挿入反応においては、ある特定の反応電位とピーク電流を有する。MnO<sub>2</sub> ナノシート積層薄膜の CV の電流ピークにおいて、バルク反応の寄与が表面への吸着の寄与と比較してずっと大きい場合、表面の寄与は無視できる。

Figure 2-29 に MnO<sub>2</sub> のバルク反応の模式図を示す。MnO<sub>2</sub> の反応において、物質移動過程(電解液から電極表面への反応種の拡散及び、電極内部でのイオン拡散等)と電荷移動反応過程(電極表面における電子授受)が含まれている。電荷移動反応において、外部回路から供給された電子が MnO<sub>2</sub> に受け渡され Mn<sup>4+</sup> から Mn<sup>3+</sup> の還元が起こり、電荷補償としてプロトンの挿入反応が起こる。反応が電荷移動反応過程により律速される場合、サイクリックボルタモグラムにおけるピーク電流密度  $I_p$  は電位掃引速度  $v$  に比例する[23]。一方、反応がイオン拡散過程により律速される場合、サイクリックボルタモグラムにおけるピーク電流密度  $I_p$  は電位掃引速度の平方根  $v^{1/2}$  に比例する[22]。従って、 $I_p$  と  $v$  の両対数プロットをとると、電荷移動反応律速の場合その傾きが 1 に、イオン拡散律速の場合傾きが 0.5 になる。

Figure 2-30 に  $I_p$  と  $v$  の両対数プロットの傾きと掃引速度  $v$  の関係を示す。CV における酸化電流密度を  $I_p$  として用いた。Large-NS 積層薄膜の場合、低掃引速度 0.3 mV s<sup>-1</sup> においても傾きは 0.7 であり、掃引速度の増加に伴い 0.3 まで低下した。これは、large-NS 積層薄膜中のプロトン拡散が不十分であり、主にプロトン拡散によって large-NS 積層薄膜の反応が律速されていることを示している。一方、比較的高い掃引速度 100 mV s<sup>-1</sup> 時においても small-NS 積層薄膜の傾きはおおよそ 0.8 であり、高掃引速度 300 mV s<sup>-1</sup> 時にも傾きは 0.6 を維持していた。これらの結果は、small-NS 積層薄膜内でのイオン拡散が large-NS 積層薄膜におけるイオン拡散よりも速く、small-NS 積層薄膜においてイオン拡散による反応が律速されにくいという事を示している。このプロトン拡散性の違いは small-NS 積層薄膜と large-NS 積層薄膜の微細構造の違いによりもたらされていると考えられる。

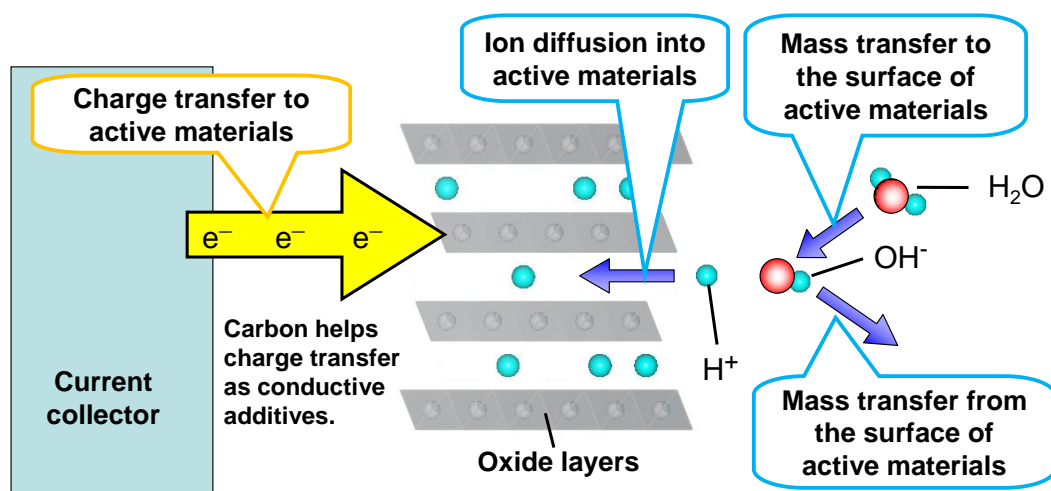


Figure 2-29 Schematic insertion reaction model for layer structured materials in alkaline aqueous solutions.

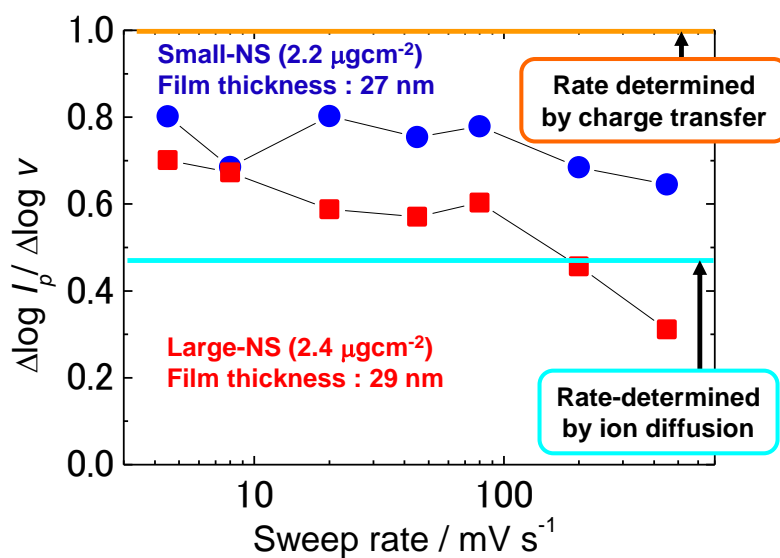


Figure 2-30 Slope of peak current densities versus sweep rates in a logarithm scale as a function of sweep rate.

### 2-3-3-7 電極微細構造と電極特性の相関に関する考察

2-3-2 において、large-NS 積層薄膜がバルクに近い均一な積層構造を有している一方、small-NS 積層薄膜は空隙を含む不均質な積層構造を有していることが示された。また、2-3-3-4-2 において、small-NS 積層薄膜が large-NS 積層薄膜よりもイオン拡散性に優れていることが示された。これらの微細構造と相関についての考察を行った。

Figure 2-31 に small-NS 積層薄膜の 3 次元像を示す。この像は、2 nm 毎に観察された STEM による断面観察像を再構築することにより得られた。Small-NS 積層薄膜は 50–100 nm のランダムに積層したナノシートからなる空隙の多い不均質な構造をしていた。空隙率はおおよそ 30–40% 程度であると推察される。

Figure 2-32 に large-NS, small-NS 積層薄膜内におけるプロトン拡散の模式図を示す。層状構造酸化物において、アルカリ金属のようなカチオンの拡散速度は層に平行な方向に対しては速いが、層に垂直な方向のイオン拡散は遅いことが報告されている[24]。したがって、large-NS 積層薄膜のようにナノシートが均一に積層した密な薄膜中において、層の内部に到達するためにプロトンはナノシートの境界に沿って、層に平行な長い距離を移動する必要がある。つまり、カチオンの薄膜内部へ向かう、層に垂直な方向の見かけの拡散係数が小さいと考えられる。一方、空隙中の電解質を介したイオン拡散が可能であり、又シートの横サイズ自体が小さいために、small-NS 積層薄膜中のプロトン拡散が速いと考えられる。つまり、small-NS 積層薄膜において large-NS 積層薄膜よりも大きな容量が得られたのは、空隙を多く含む不均質な微細構造のためであると考えられる。

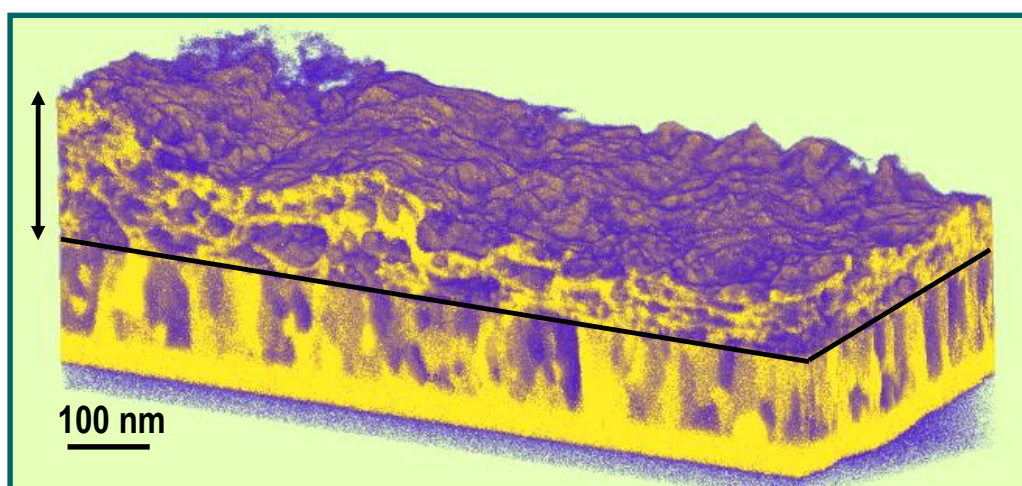


Figure 2-31 3-D image of small-NS film obtained by reconstruction of cross-sectional STEM images taken every 2 nm.



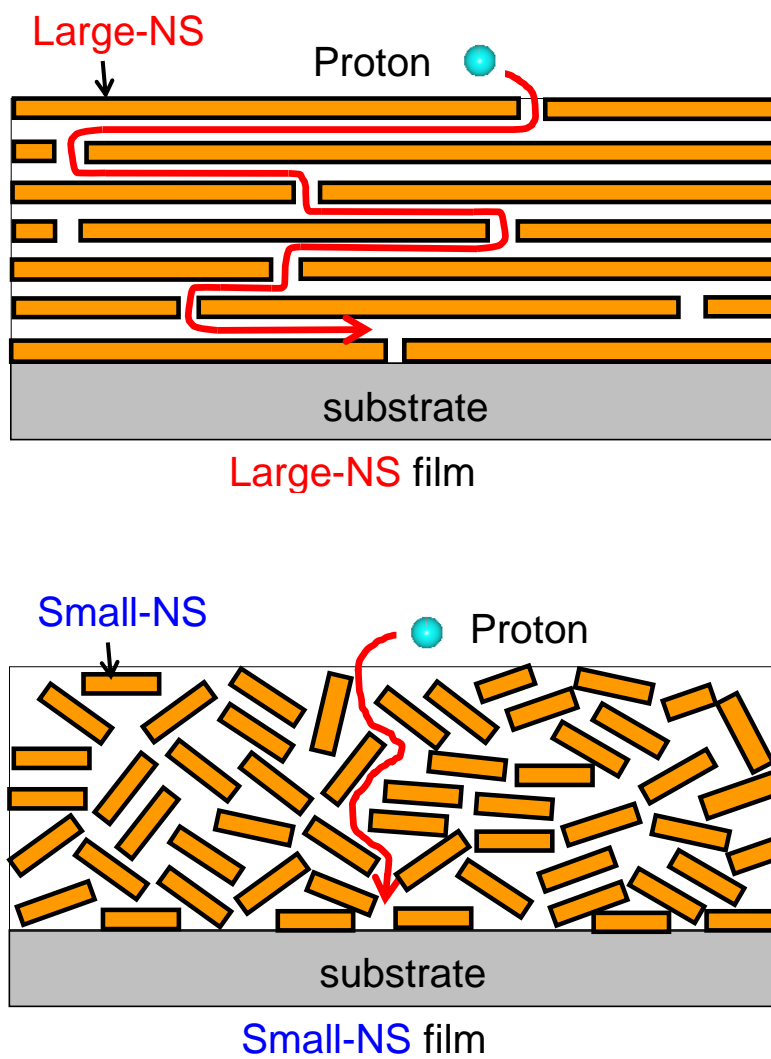


Figure 2-32 Schematics of proton diffusion in large-NS film and small-NS film.

### 2-3-4 第2章のまとめ

本章では、2種類の異なる横サイズを持つ  $\text{MnO}_2$  ナノシートの電気泳動により  $\text{MnO}_2$  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。これは、Toupin らが報告している  $\text{MnO}_2$  の薄膜電極( $345\ \text{mAh g}^{-1}$ )と同程度の容量である[2]。また、 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ の理論最大容量( $308\ \text{mAh g}^{-1}$ )を超えており、ほぼ全ての  $\text{MnO}_2$  が反応し、一部  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ の反応が起きていることが示唆された。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に高掃引速度時、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。

## 参考文献

- [1] E. Preisler, *J. Appl. Electrochem.*, **6** (1976) 311.
- [2] M. Toupin, T. Brousse, and D. belanger, *Chem. Mater.*, **12** (2004) 3184.
- [3] S. C. Pang, M. A. Anderson, and T. W. Chapman, *J. Electrochem. Soc.*, **147**(2) (2000) 444.
- [4] Y. U. Jeong and A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (11) (2002) A1419.
- [5] J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 2699.
- [6] F. Pico, J. Ibanez, M.A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, R.M. Rojas, J.M. Amarilla, and J.M. Rojo, *J. Power Sources*, **176** (2008) 417.
- [7] P. Ruetschi, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 2737.
- [8] H. Jang, S. Suzuki, and M. Miyayama, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (2012) A1425.
- [9] Y. Omomo, T. Sasaki, L. Wang, and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 3568.
- [10] N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, and T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 5851.
- [11] Z. H. Liu, K. Ooi, H. Kanoh, W. P. Tang, and T. Tomida, *Langmuir*, **16** (2000) 4154.
- [12] S. Suzuki, S. Takahashi, K. Sato, and M. Miyayama, *Key Engin. Mater.*, **320** (2006) 223.
- [13] S. Suzuki and M. Miyayama, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) A438.
- [14] M. Muramatsu, K. Akatsuka, Y. Ebina, K. Wang, T. Sasaki, T. Ishida, K. Miyake, and M. Haga, *Langmuir*, **21** (2005) 6590.
- [15] T. Sasaki, Y. Ebina, T. Tanaka, M. Harada, and M. Watanabe, *Chem. Mater.*, **13** (2001) 4661.
- [16] W. Sugimoto, O. Terabayashi, Y. Murakami, and Y. Takasu, *J. Mater. Chem.*, **12** (2002) 3814.
- [17] W. Sugimoto, K. Yokoshima, K. Ohuchi, Y. Murakami, and Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) A255.
- [18] S. Komaba, N. Kumagai, and S. Chiba, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 31.
- [19] Y. S. Jun and S. Martin, *Environ. Sci. Technol.*, **37** (2003) 2364.
- [20] 大塚利行, 加納健司, 桑畑 進 著, ベーシック電気化学, 化学同人(2000).
- [21] M. Zhi, A. Manivannan, F. Meng, and N. Wu, *J. Power Sources*, **208** (2012) 345.
- [22] H. Lindstrom, S. Sodergren, A. Solbrand, H. Rensmo, J. Hjelm, A. Hagfeldt, and S.E.Lindquist, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 7717.
- [23] M. Zúkalová, M. Kalbáč, L. Kavan, I. Exnar, M. Graetzel, *Chem. Mater.*, **17** (2004) 1248.
- [24] K. Sakamoto, M. Hirayama, H. Konishi, N. Sonoyama, N. Dupre, D. Guyomard, K. Tamura, J. Mizuki, and R. Kanno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 3815.
- [25] H. Jang, S. Suzuki, and M. Miyayama, *ECS Trans.*, **33** (2011) 145.
- [26] Y. Kintsu, S. Suzuki, and M. Miyayama, *Ceramic International*, in press.  
doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.152
- [27] J. McBreen, *Electrochim. Acta*, **20** (1975) 221.

## 第3章

### 層状 $\text{H}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ の電極特性

### 3-1 緒言

Figure 3-1 に Mn の 2 価 4 価間の反応の模式図を示す。塩基性条件において 2 価の Mn は  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  等の固体の状態で存在できるため[1],[2]、 $\text{MnO}_2$  は、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 間での 2 電子反応により、 $\text{RuO}_2$  を凌駕する大きな酸化還元容量が期待される。しかしながら、低い電子導電性[3]や、低いイオン拡散性[4]、スピネル構造への相変化による著しい容量減少[5] [6]等により、2 電子反応による容量の有効利用には至っていない。そこで本研究では層状(Ni, Co, Mn)酸化物に注目した。この材料はリチウムイオン電池用電極材料として多くの研究がなされており[7]–[16]、Li の挿入脱離による  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ による  $150\text{--}190 \text{ mAh g}^{-1}$  (2.5–4.4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>)の容量が高いサイクル安定性で得られ、Co による導電率の向上[7],[8]等の優れた電極特性が報告されている。一方、電気化学キャパシタ用電極材料としての報告はなく、水溶液系での電極特性やプロトン貯蔵特性は明らかとなっていなかった。

第 3 章では、強塩基性水溶液電解質中で優れた特性が期待される層状  $\text{H}_x(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})$ 酸化物のプロトンによる充放電特性を調べ、大容量高安定性電極への指針を得ることを目的とした。層状構造を有する  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  を sol-gel 法及び共沈法により合成した(sol-gel LNCM, co-pre LNCM)。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, co-pre HNCM)を得た。HNCM の塩基性水溶液中での電極特性、及び充放電挙動を明らかにするために種々の構造評価、電気化学特性評価を行った。

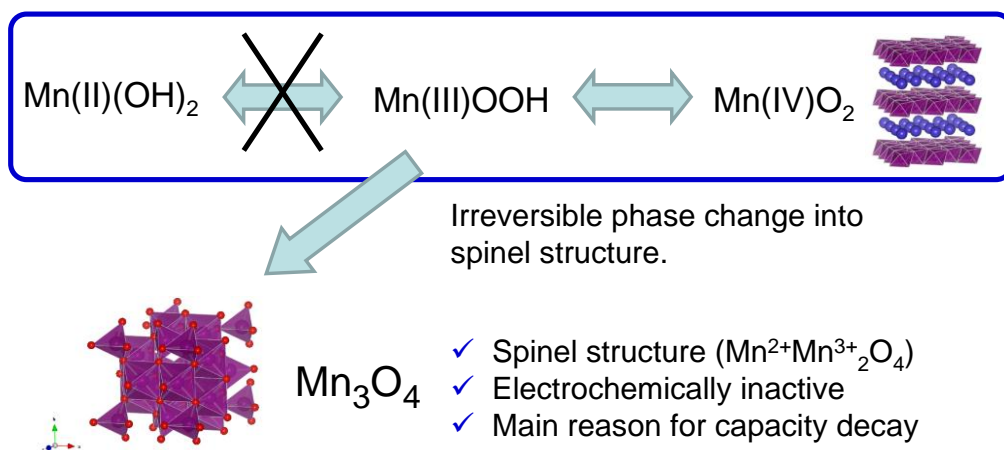


Figure 3-1 Schematic reaction scheme of  $\text{MnO}_2$  in an alkaline aqueous solution.

## 3-2 実験

### 3-2-1 Sol-gel 法による層状 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ の合成

層状構造を有する  $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$  (LNCM)を sol-gel 法により合成した[9]。合成のフローチャートを Figure 3-2 に示す。金属カチオン濃度が合計 0.1 M になるように調整した、 $(CH_3COO)_2Li \cdot 2H_2O$ 、 $(CH_3COO)_2Ni \cdot 4H_2O$ 、 $(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$  及び  $(CH_3COO)_2Mn \cdot 4H_2O$  の混合水溶液(モル比で  $Li:Ni:Co:Mn = 3:1:1:1$ )を反応容器に加えた。モル比で金属イオン:クエン酸=1:2 になるように調整したクエン酸水溶液に、酢酸塩水溶液を 1 滴ずつ滴下した。pH が 7~9 になるように  $NH_4OH$  水溶液を加えた、70~80°C に保ちゲルを生成した。得られたゲルを 110°C で乾燥した。その後、500 °C で 5 時間焼成した後、850 °C で 16 h 焼成し、sol-gel LNCM を得た。1M 塩酸中で sol-gel LNCM を 5 日間攪拌、イオン交換反応を行った。塩酸は毎日新しい塩酸に交換した。イオン交換後の粉末を、吸引ろ過、純水洗浄した後 80 °C で 2 時間真空乾燥し、イオン交換体である  $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$  (sol-gel HNCM)を得た。

### 3-2-2 共沈法による層状 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ の合成

LNCM を共沈法により合成した[10]。合成のフローチャートを Figure 3-2 に示す。金属カチオン濃度が合計 2.0 M になる  $NiSO_4$ 、 $CoSO_4$  及び  $MnSO_4$  の混合水溶液( $Ni:Co:Mn = 1:1:1$ )を、アルゴン雰囲気下で連続的に攪拌した反応容器に加えた。同時に pH 調整剤として 2 M NaOH 水溶液とキレート剤として  $NH_4OH$  水溶液を、(Ni, Co, Mn の合計): $NH_4OH = 1:1$  となるように加えた。共沈した粒子はアルゴン雰囲気下、80 °C で 12 時間攪拌を続けた。攪拌の間の pH は 12 に保たれるように適宜 NaOH 水溶液を追加した。得られた  $(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})(OH)_2$  粒子は吸引ろ過、純水洗浄の後、80 °C で 2 時間真空乾燥した。その後、化学両論比で  $LiOH \cdot H_2O$  を加えて混合、焼成した。焼成は空気中で行い、480 °C で 5 時間焼成した後、1000 °C で 10 h 焼成し、LNCM 粉末を得た。1M 塩酸中で LNCM を 5 日間攪拌、イオン交換反応を行なった。塩酸は毎日新しい塩酸に交換した。イオン交換後の粉末を、吸引ろ過、純水洗浄した後 80 °C で 2 時間真空乾燥し、イオン交換体である  $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$  (co-preHNCM)を得た。

### 3-2-3 構造・組成評価

粉末試料の結晶構造解析は Bruker D8 ADVANCE を用いた X 線回折(XRD)測定により行った。走査型電子顕微鏡(日立 S-4500 及び日立 SU 8000)により粉末試料の構造観察を行った。また、組成分析は SEIKO SPS3100 を用いた ICP 発光分光分析により行った。

### 3-2-4 層状 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ の電気化学特性評価

電気化学測定は、Figure 2-3に示した三電極セルを用いて行った。電極活物質(LNCMあるいはHNCM)、導電助剤のアセチレンブラック、そして結着剤のPTFEを重量比5:5:1で混合し、Tiメッシュ上に圧着することで、LNCMとHNCMの電極とした。電極は全て活物質の重量密度が $5 \text{ mg cm}^{-2}$ となるように調整した。電気化学測定には作製したLNCM又はHNCM電極を作用極、Ptメッシュを対極、Hg/HgOを参照極とした三電極セルを用いた。電解液として、1M KOH水溶液 (pH13.7)、2M KOH (pH 14.1)及び8 M KOH水溶液(pH 14.8)を電解液として種々の条件でサイクリックボルタンメトリー(CV)試験、定電流充放電試験を行った。電気化学測定は、Solartron 1470E、Hokuto Denko HZ-3000及びBioLogic VMP3を用いて行った。交流インピーダンス測定は、10 mHz–100 kHzの周波数範囲、電圧振幅10 mVの条件で測定を行った。

### 3-2-5 X 線吸収端近傍構造(XANES)測定

酸化状態の異なる co-pre HNCM の Ni、Co、Mn の L 吸収端について X 線吸収端近傍構造 (XANES)測定を行った。測定は、立命館大学 SR センタービームライン 2 (BL2)にて、Ni-L edge の 820–920 eV、Co-L edge の 740–830、Mn-L edge の 620–690 eV のエネルギー範囲で行った。測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)にて行われた。

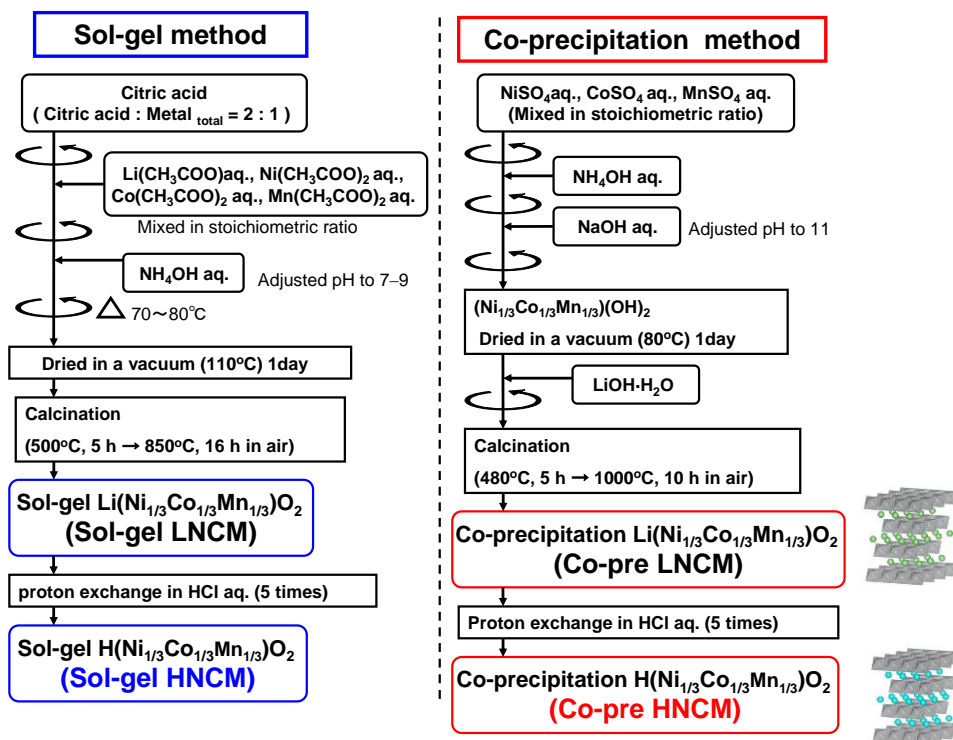


Figure 3-2 Flowcharts of synthesis of LNCM and HNCM via sol-gel method and co-precipitation method.

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 層状 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ の微細構造

##### 3-3-1-1 Sol-gel 法で作製した $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ の微細構造

Figure 3-3に(a) Sol-gel LNCM, (b) プロトン交換体 Sol-gel HNCMのXRDパターン及び(c)スピネル構造を有する $Co_3O_4$ と(d)  $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ のICSDデータを示す。図中に示された化学組成はICPにより求めた。LNCMのXRDパターンは、ピークは弱いものの比較的よくICSDデータと一致していた。結晶の規則性が低いものの、LNCMの単相が得られたと考えられる。しかし、イオン交換反応後のsol-gel HNCMでは大部分がスピネル構造に変化していた。ICPの組成分析結果から、イオン交換前の段階でLi組成が仕込み量の半分以下しか入っていなかった。また、Niがやや少なく、Coがやや多い組成となっており、遷移金属イオンの組成ずれも確認した。Figure 3-4にLNCMとスピネル構造を有する $Co_3O_4$ の結晶構造を示す。 $Mn_3O_4$ や $Co_3O_4$ 等のスピネル構造は、酸化物層内の遷移金属が層間に移動したトンネル構造をしている。トンネル内には遷移金属イオンが存在する。Liイオンサイトの欠陥量が多く、遷移金属の組成もずれていたこと、また、結晶の規則性が低いことから、層間の遷移金属イオンの層間への移動が容易に起こり、規則性のやや低いスピネル構造へと構造変化したものと考えられる。Figure 3-5にsol-gel LNCMとsol-gel HNCMのSEM観察像を示す。LNCM、HNCMともに300から600nm程度の多角形な粒子であり、一部に層構造が確認された。イオン交換による大きなモルフォロジーの変化は見られなかった。これらの結果よりイオン交換反応によるスピネル構造への変化は見られたが、モルフォロジーの大きな変化は起きていないことを確認した。

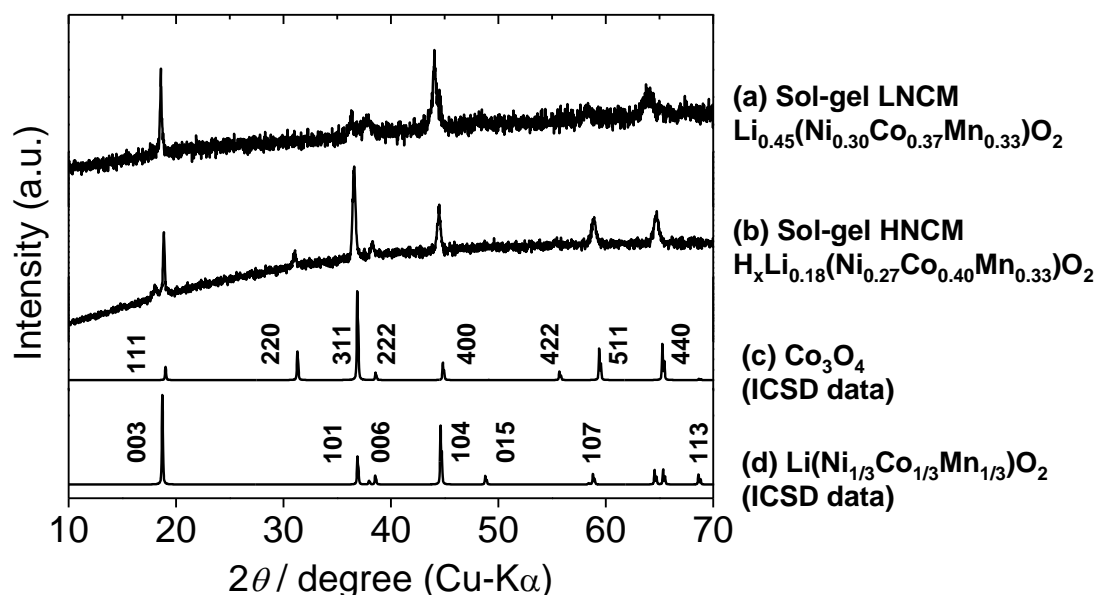


Figure 3-3 XRD patterns for (a) sol-gel LNCM, (b) sol-gel HNCM (c) ICSD data for  $Co_3O_4$  with spinel structure, along with (d) ICSD data for  $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ .



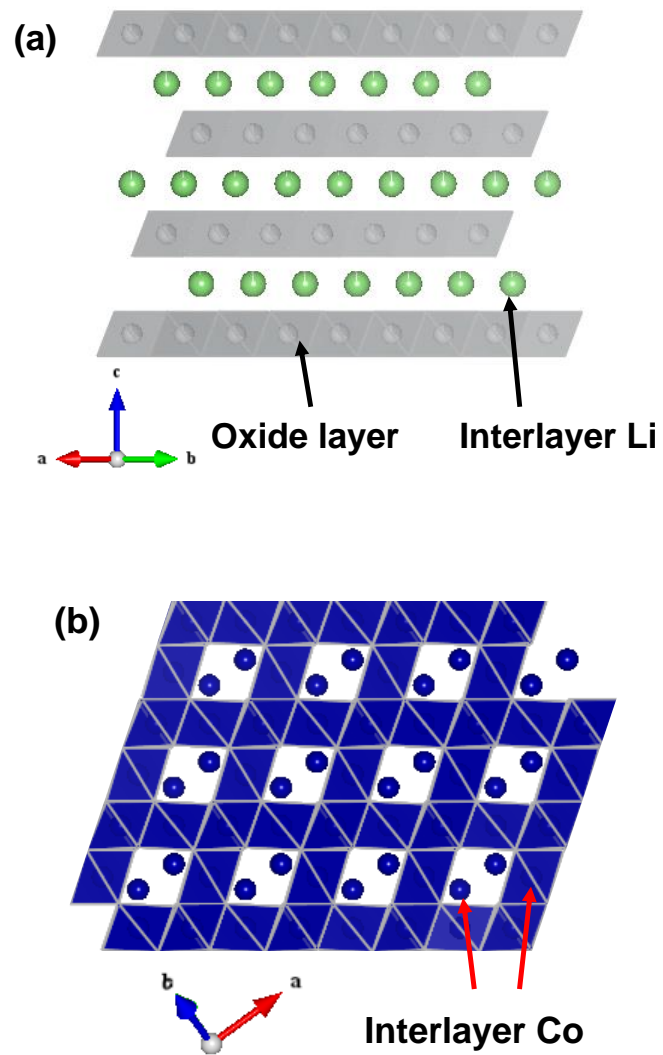


Figure 3-4 Crystal structures for (a) LNCM and (b)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with spinel structure.

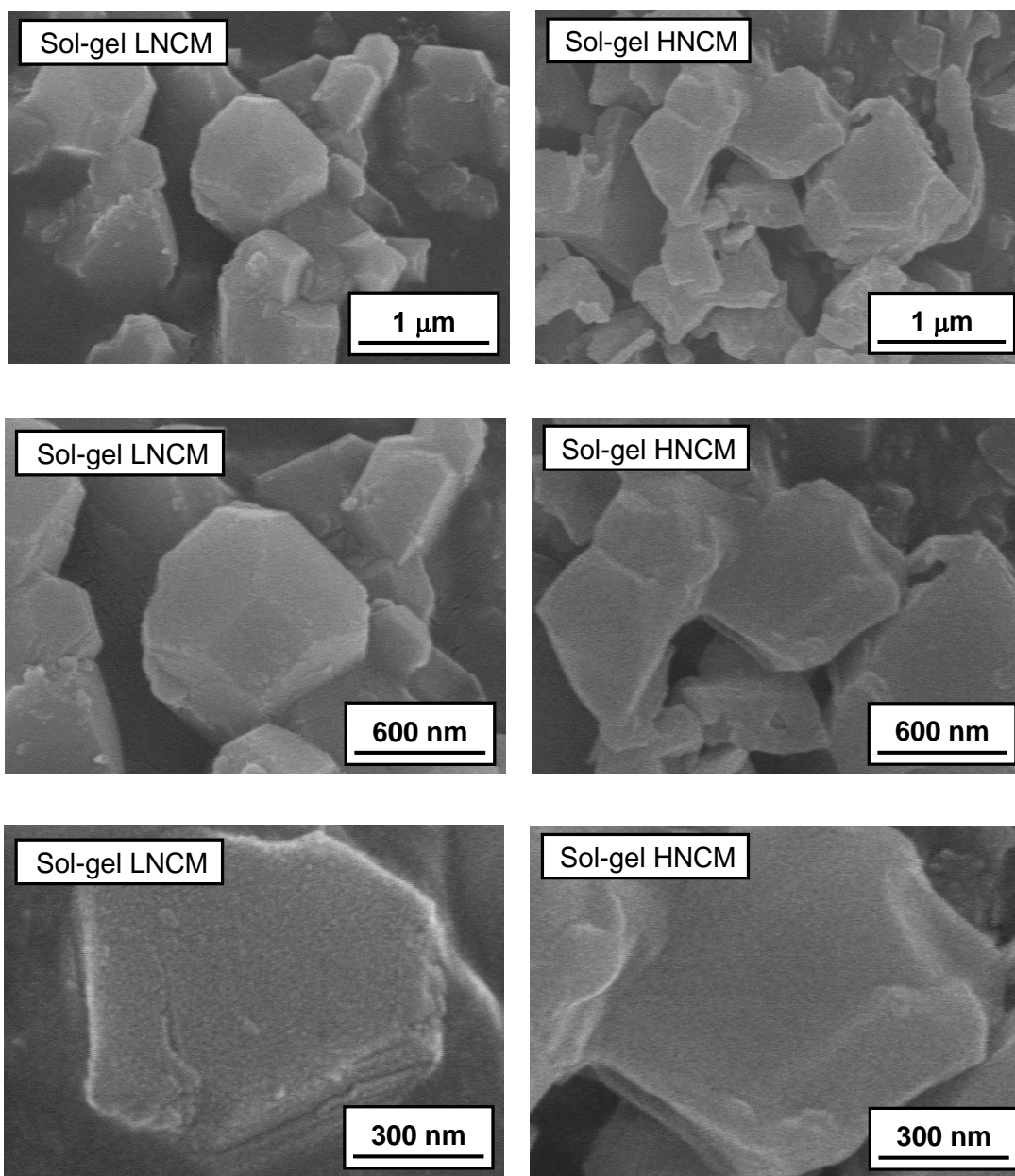


Figure 3-5 SEM images of sol-gel LNCM and HNCM.

### 3-3-1-2 共沈法で作製した $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ の微細構造

Figure 3-6に(a)共沈法で作製したLNCM(co-pre LNCM)、(b)そのプロトン交換体(co-pre HNCM)のXRDパターン及び(c)  $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ のICSDデータを示す。図中に示された化学組成はICPにより求めた。Co-pre LNCMのXRDパターンはICSDのデータとよく一致していた。Sol-gel LNCMと比較して、鋭い回折ピークが得られ、組成ずれも小さいことから、規則性の高い結晶構造のLNCMの単相が得られた。また、イオン交換前後でも相変化は起きていなかった。イオン交換反応後に層間Liイオン量が減少しており、層間リチウムイオンのプロトンへの交換が成功していた。組成ずれが小さく結晶の規則性が高いことから、遷移金属イオンの移動が起こらず、sol-gel法で作製したサンプルで見られたようなスピネル構造への相変化が起こらなかったと考えられる。Figure 3-7に(a) LNCMと(b)イオン交換体HNCMのSEM観察像を示す。LNCMは500 nmから2  $\mu m$ 程度の多角形な粒子が凝集していた。HNCMも500 nmから2  $\mu m$ 程度の多角形な粒子であったが、粒子の凝集は解けた。塩酸中での攪拌の過程で凝集が解けたものと考えられる。これらの結果よりイオン交換反応による相変化や大きなモルフォロジーの変化は起きていないことを確認した。

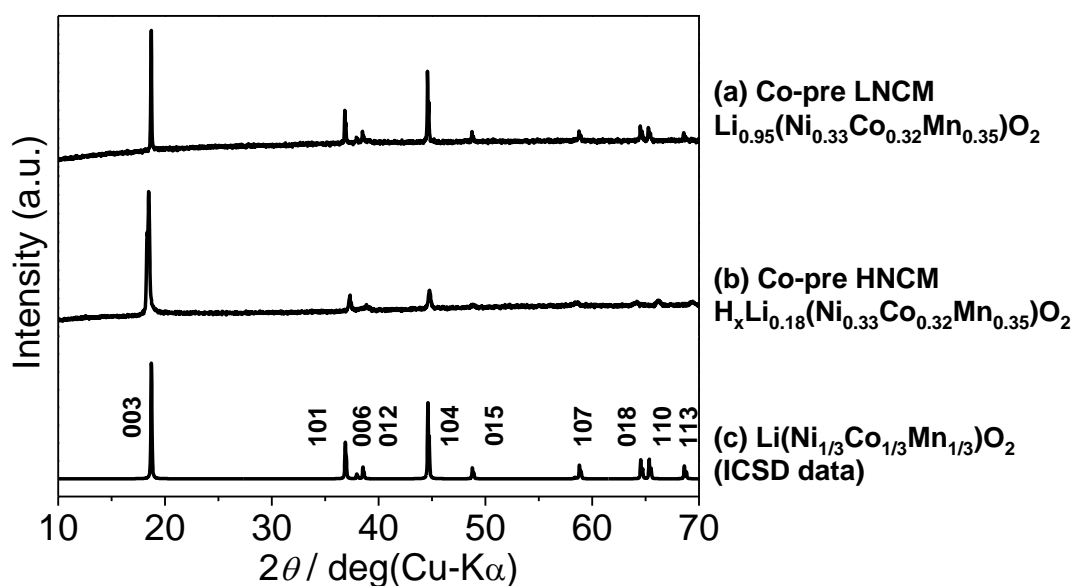


Figure 3-6 XRD patterns for (a) co-pre LNCM and (b) co-pre HNCM along with (c) ICSD data for  $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ .

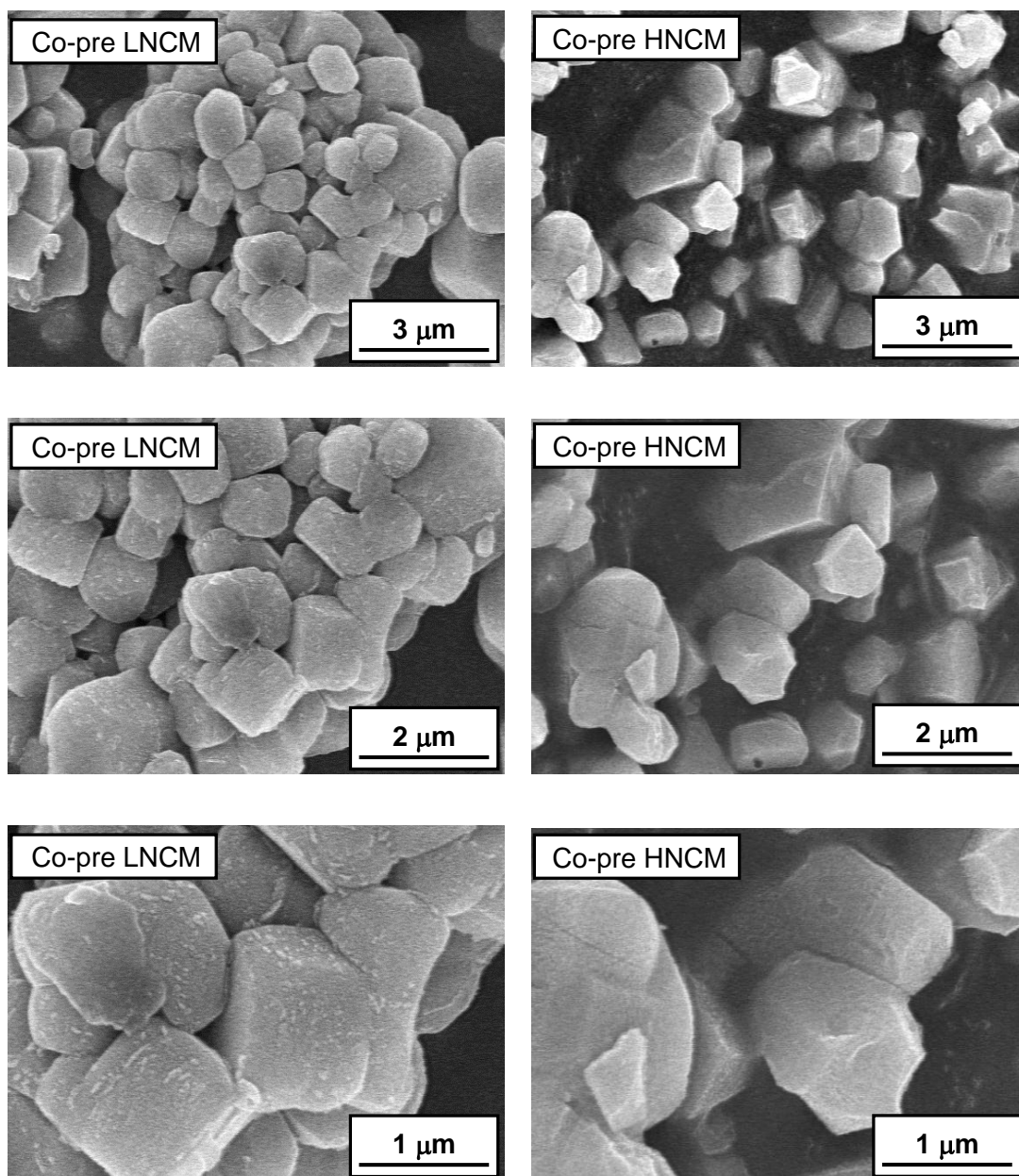


Figure 3-7 SEM images of co-pre LNCM and co-pre HNCM.

### 3-3-2 層状 $\text{H}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ のサイクリックボルタモグラム

#### 3-3-2-1 反応の帰属

Figure 3-8に8 M KOH 中、掃引速度  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$  での co-pre LNCM、co-pre HNCM の、8 M KOH 水溶液中、電位掃引速度  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$  サイクリックボルタモグラム(CV)を示す。LNCM、HNCM について同電位に酸化還元反応ピークが観察されたが、ピーク電流値はイオン交換後の HNCMの方が LNCMの電流値よりもはるかに大きかった。これは、この系の酸化還元反応において層間に導入された  $\text{H}^+$ が重要な役割を果たしていることを示唆している。CV における反応電位から  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ の反応が示唆された[6],[17],[18]。CV において、 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ の還元電流はほとんど観察されなかった。このことは、 $\text{Co}^{3+}$ が  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ の反応電位で還元されていることを示唆している。LNCMの有機電解液系におけるリチウムイオンの脱挿入反応では  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ の反応のみが起こるとされており[11]–[13]、このCVで観察された  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ の反応は有機電解液系の既報では観察されていない反応である。これらの  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ の反応は水溶液系に独特の反応である。

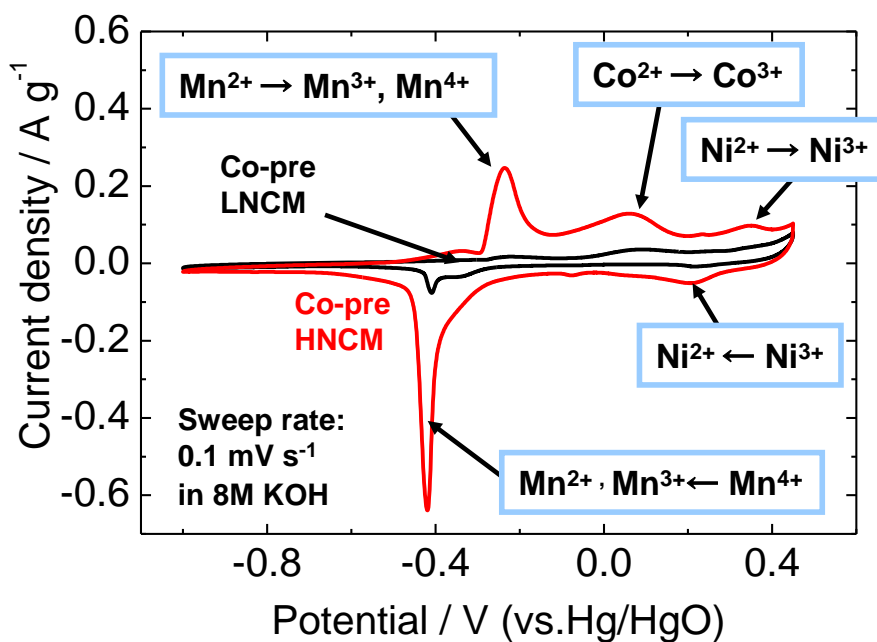


Figure 3-8 Cyclic voltammograms for co-pre LNCM and co-pre HNCM in 8 M KOH aqueous solution. The sweep rate was  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$

### 3-3-2-2 作製法による影響

Figure 3-9 に、co-pre LNCM、co-pre HNCM 及び sol-gel HNCM の、8 M KOH 水溶液中、電位掃引速度  $5 \text{ mV s}^{-1}$  での CV を示す。Co-pre HNCM は  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$  での測定時と同様な CV が得られたが、掃引速度が  $5 \text{ mV s}^{-1}$  とやや速いため、分極による反応電位のシフトが見られた。酸化側に大きなピークが見られたが、Ni と Co の酸化反応のピークが重なっているためであると考えられる。一方、sol-gel HNCM においても、co-pre HNCM ほぼ同電位に Mn の酸化還元ピークが見られたが、電流値はやや小さかった。また、Co 及び Ni の酸化還元ピークはほとんど観察されなかった。XRD 測定結果から Sol-gel HNCM はスピネル構造を有していた。プロトン等のカチオンの挿入脱離による反応において、固体内へのカチオンの拡散が反応過程に含まれている。3 次元的なトンネル内に遷移金属が存在する  $\text{Co}_3\text{O}_4$  や  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  のようなスピネル構造では反応種のカチオンの固体内へのイオン拡散パスが塞がれており、反応の進行が起こりにくいと考えられる。可能性として、結晶の規則性が高く無い状態で co-pre HNCM と同様に機能する層構造が存在しているか、もしくはスピネル構造の結晶の規則性が高く無いために、一部にイオンの拡散パスとして機能するトンネルが存在したのではないかと考えられる。

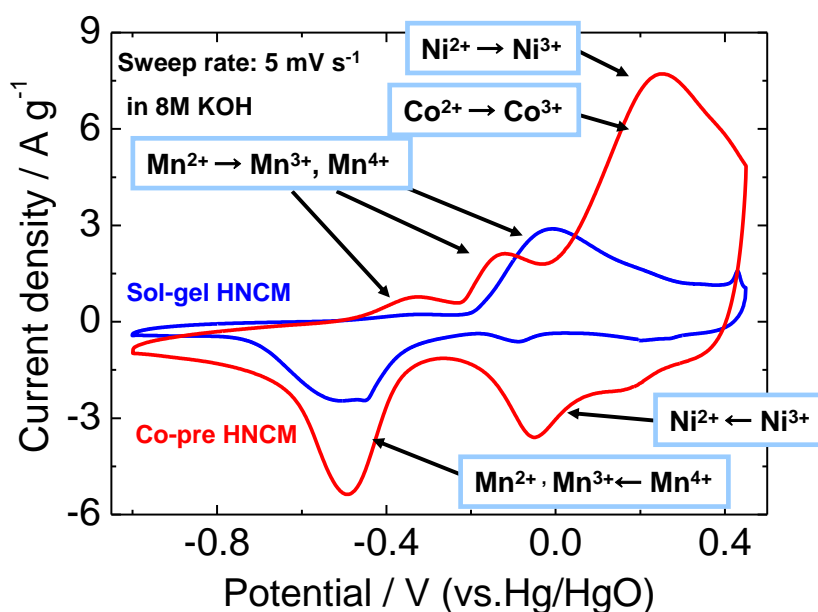


Figure 3-9 Cyclic voltammograms for co-pre LNCM, co-pre HNCM and sol-gel HNCM in 8 M KOH aqueous solution. The sweep rate was  $5 \text{ mV s}^{-1}$

### 3-3-2-3 電解液の pH による影響

Figure 3-10 に 1M, 2M 及び 8 M KOH 中で測定した co-pre HNCM の CV を示す。いずれの電極においてもほぼ同様な酸化還元ピークが見られたが、電解液濃度が濃くなるほど低電位側にピークシフトする傾向が見られた。2-3-3-1-2 で述べたように、遷移金属酸化物  $\text{MeO}_2$  のプロトンの授受による反応は、ネルンストの式に従い pH に依存して変化し、pH が高いほど、低電位側にシフトする。一方、 $\text{MeO}_2$  の金属カチオン  $\text{C}^+$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ 等)の挿入脱離による反応



の酸化還元電位は、ネルンストの式に従い

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{MeO}_2} \cdot a_{\text{C}^+}}{a_{\text{MeOOH}}} \\ &= E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{C}^+} \end{aligned} \quad (3.2)$$

と表されるため、カチオン濃度の増加に伴い高電位側にシフトする。従って、HNCM の酸化還元反応が  $\text{H}^+$  が関与する反応であれば、反応電位は低電位側にシフトし、 $\text{K}^+$  の関与する反応であるとする、KOH 濃度の増加に伴い反応電位は高電位側にシフトするはずである。実際には低電位側への電位ピークシフトが見られたことから、HNCM の反応に関わる反応種が  $\text{K}^+$  ではなく、 $\text{H}^+$  であることを示唆している。

### 3-3-3 層状 $\text{H}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ の定電流充放電試験

定電流充放電試験によって、HNCMのサイクル特性、レート特性の評価を行った。Figure 3-11に8 M KOH中、電流密度 $300 \text{ mA g}^{-1}$ におけるsol-gel HNCMとco-pre HNCMの充放電曲線を示す。CV試験同様に、co-pre HNCMの方が大きな容量が得られた。反応電位はいずれの充放電曲線においても同様であった。いずれの放電曲線においても、2段のプラトーが明瞭に観察された。高電位側の0.2 V付近のプラトーが $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ に、低電位側の-0.4 V付近のプラトーが $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ の還元それぞれ相当していると考えられる。充電曲線において、明瞭なプラトーは見られなかったが、 $\text{Mn}^{2+}$ の酸化電位に相当する-0.4 V付近から酸化反応が開始していた。全体としてCV試験とも矛盾しない結果が得られた。次節以降で、サイクル特性、レート特性の詳細を述べる。

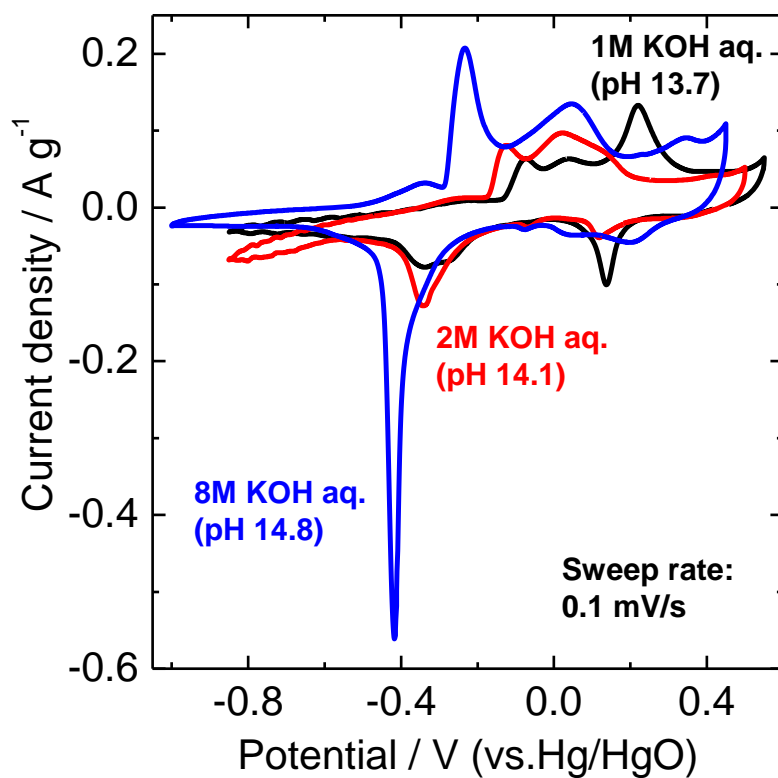


Figure 3-10 Cyclic voltammograms for co-pre HNCM in 1M, 2M and 8 M KOH aqueous solution. The sweep rate was  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$

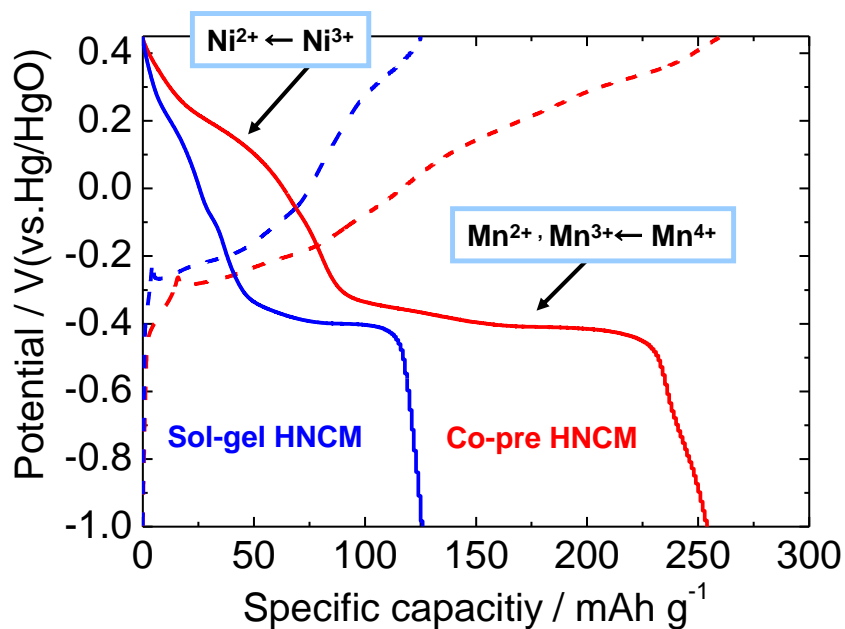


Figure 3-11 Charge/discharge curves for co-pre HNCM and sol-gel HNCM in 8 M KOH aqueous solution at a current density of  $300 \text{ mA g}^{-1}$ .



### 3-3-3-1 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ のサイクル特性

Co-pre LNCM、co-pre HNCM、sol-gel HNCMについて定電流サイクル試験を行った。Figure 3-12に電流密度 $300 \text{ mA g}^{-1}$ におけるサイクル特性を示す。LNCMは $30 \text{ mAh g}^{-1}$ 程度の小さな容量しか示さなかったが、HNCMは $1 \text{ M KOH}$ 中では第一サイクルで $160 \text{ mAh g}^{-1}$ 程度の容量を示し、50サイクル後も初期容量とほぼ等しい $150 \text{ mAh g}^{-1}$ を維持していた。HNCMは $8 \text{ M KOH}$ 中では1<sup>st</sup>サイクルで $250 \text{ mAh g}^{-1}$ という大きな容量を示し、50サイクル後も $200 \text{ mAh g}^{-1}$ という大きな容量を維持していた。 $MnO_2$ では初期サイクルにおいて $300 \text{ mAh g}^{-1}$ 程度の大きな容量を示すが、2サイクル目以降はスピネル構造を有する $Mn_3O_4$ への相変化により、 $30 \text{ mAh g}^{-1}$ 程度の小さな容量しか得られないことが報告されている[5][6]。Co-pre HNCMにおいてはこのような急激な容量減少は見られなかったことから、CoとNiがHNCMの構造安定化に寄与していると考えられる。また、結晶規則性の低いスピネル構造を有するsol-gel HNCMも第一サイクルで $120 \text{ mAh g}^{-1}$ の容量を示し、50サイクル後も $108 \text{ mAh g}^{-1}$ の容量を維持した。容量はco-pre HNCMと比較して小さいものの、 $MnO_2$ と比較して大きな容量を安定に示した。

Figure 3-13 にサイクルに伴う充放電曲線の変化を示す。最も容量低下の大きかった  $8 \text{ M KOH}$  中で測定した co-pre HNCM では、高電位側の反応はほとんど変化していなかったが、低電位側のプラトーが減少していた。安定なサイクル特性を示した  $1 \text{ M KOH}$  中の co-pre HNCM と  $8 \text{ M KOH}$  中の sol-gel HNCM では、ほとんど充放電曲線の変化はなかったが、やはり低電位側のプラトーがわずかながら減少していた。容量減少の理由の可能性として、活物質の溶解や構造変化等が考えられる。

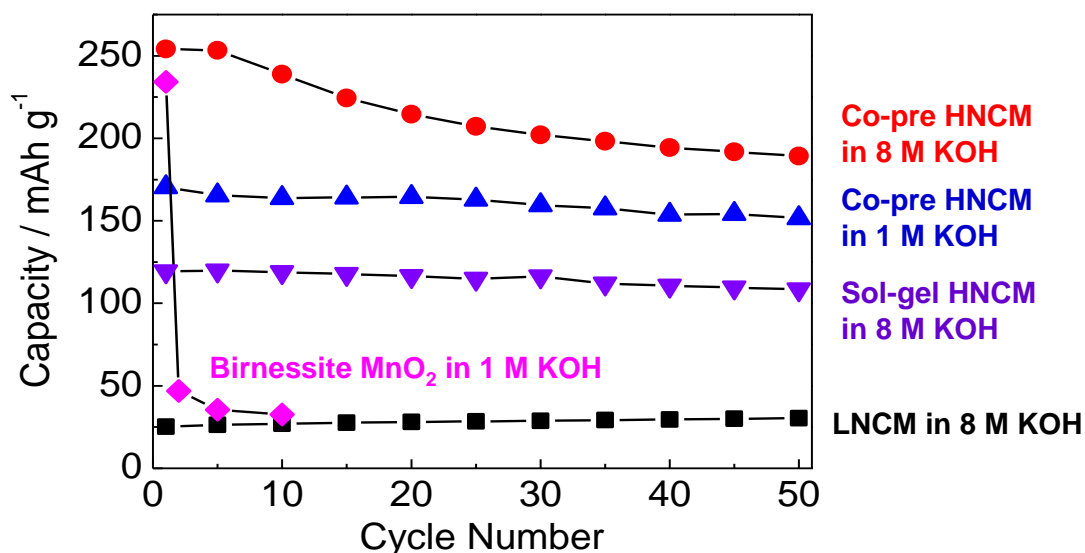


Figure 3-12 Cycle stabilities for co-pre LNCM in  $8 \text{ M KOH}$ , co-pre HNCM in  $1 \text{ M KOH}$  and  $8 \text{ M KOH}$ , and sol-gel HNCM in  $8 \text{ M KOH}$  at a current density of  $300 \text{ mA g}^{-1}$ . The potential ranges were  $-0.85$  to  $0.55$  and  $-1$  to  $0.45 \text{ V}$  for  $1$  and  $8 \text{ M KOH}$ , respectively.

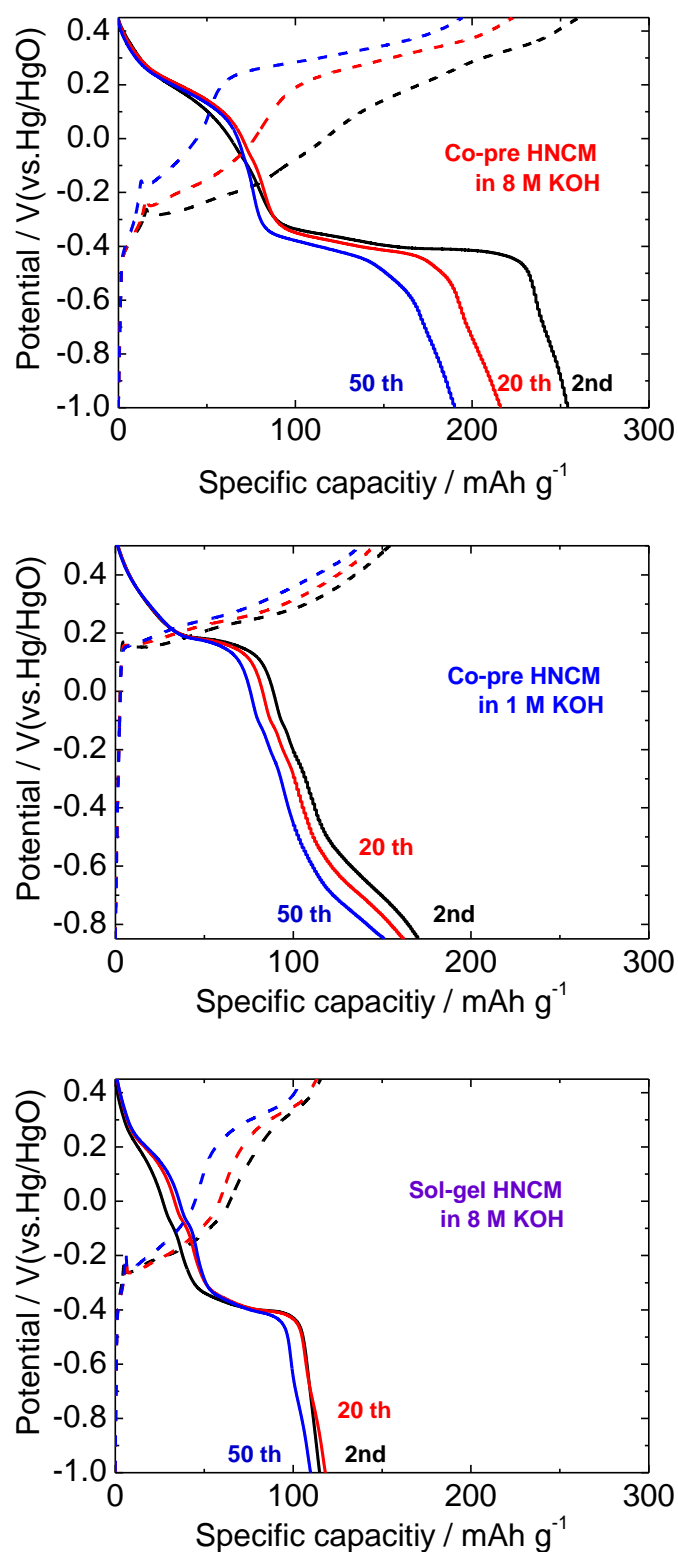


Figure 3-13 Charge/discharge curves for co-pre LNCM in 8 M KOH, co-pre HNCM in 1 M and 8 M KOH, and sol-gel HNCM in 8 M KOH at a current density of 300 mA g<sup>-1</sup>. The potential ranges were -0.85 to 0.55 and -1 to 0.45 V for 1 and 8 M KOH, respectively.

### 3-3-3-2 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ のレート特性

#### 3-3-3-2-1 作製法による影響

HNCM について定電流レート試験を行った。Figure 3-14 に 8 M KOH 中における co-pre HNCM と sol-gel HNCM のレート特性を示す。8M KOH 中で HNCM は優れたレート特性を示した。8 M KOH 中で co-pre HNCM は、低電流密度  $50 \text{ mA g}^{-1}$  時に  $290 \text{ mAh g}^{-1}$  という大きな容量を示した。この容量は、 $Ni(OH)_2$  のカーボン複合体 ( $287 \text{ mAh g}^{-1}$ )[21]や粉体の  $RuO_2$  ( $213 \text{ mAh g}^{-1}$ )[22]に匹敵する大容量である。大電流密度  $1000 \text{ mA g}^{-1}$  時にも  $225 \text{ mAh g}^{-1}$  という大きな容量を維持していた。Co の存在による電子導電性の向上[7],[8]、及び電解液中の高い  $OH^-$  イオン濃度による高  $OH^-$  拡散性が 8M KOH 中における HNCM の良好なレート特性に寄与していると考えられる。Sol-gel HNCM も co-pre HNCM と比較して容量は小さいものの、 $50 \text{ mA g}^{-1}$  時に  $158 \text{ mAh g}^{-1}$ 、大電流密度  $1000 \text{ mA g}^{-1}$  時にも  $108 \text{ mAh g}^{-1}$  という大きな容量を維持していた。

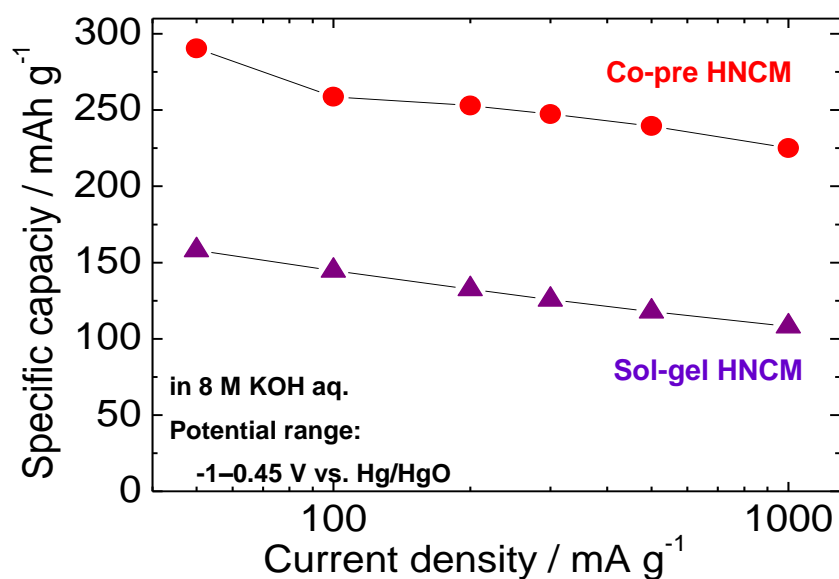


Figure 3-14 Rate capabilities for co-pre HNCM and sol-gel HNCM in 8 M KOH aqueous solution. The potential range was -1–0.45 V vs. Hg/HgO.

### 3-3-3-2-2 濃度による影響

Figure 3-15 に 1 M, 2M 及び 8 M KOH 中における co-pre HNCM のレート特性を示す。低電流密度  $50 \text{ mA g}^{-1}$  時には、何れの条件でも約  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  程度の容量を示した。高電流密度時には、8M KOH 中で最も大きな容量が得られ、電解液濃度が低くなるほど容量は低下した。

Figure 3-16 にそれぞれの電極の充放電曲線を示す。低電解質濃度において、高電流密度時に特に低電位側の容量が大きく減少していた。Figure 2-29 に示したように、電極における反応過程としては電極表面へのイオン拡散過程、電極表面での電荷移動反応、活物質内部へのイオン拡散過程がある。活物質内部でのイオン拡散過程は電解液濃度に因らないと考えられる。電解液濃度により、第一に影響を受けるのは電極表面へのイオン拡散過程である。しかしながら、電極表面へのイオン拡散は活物質の充放電状態に因らないため、電位によって容量減少が異なる点を説明できない。したがって、活物質表面での電荷移動反応過程が影響を受けているのではないかと考えられる。活物質表面での電荷移動過程では、外部回路から活物質に電子が供給された後、電荷補償として活物質表面で  $\text{H}_2\text{O}$  の分離により生成した  $\text{H}^+$  が活物質に挿入される[23]–[25]。活物質表面での  $\text{H}_2\text{O}$  の  $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$  への分離反応抵抗は電解質濃度に依存し、 $\text{H}^+$  の活物質への挿入抵抗は活物質の充電状態と表面で生成する  $\text{H}^+$  の量に依存すると考えられる。高  $\text{OH}^-$  濃度においてこれらの電荷移動反応抵抗が小さく、良好なレート特性が得られたと考えられる。

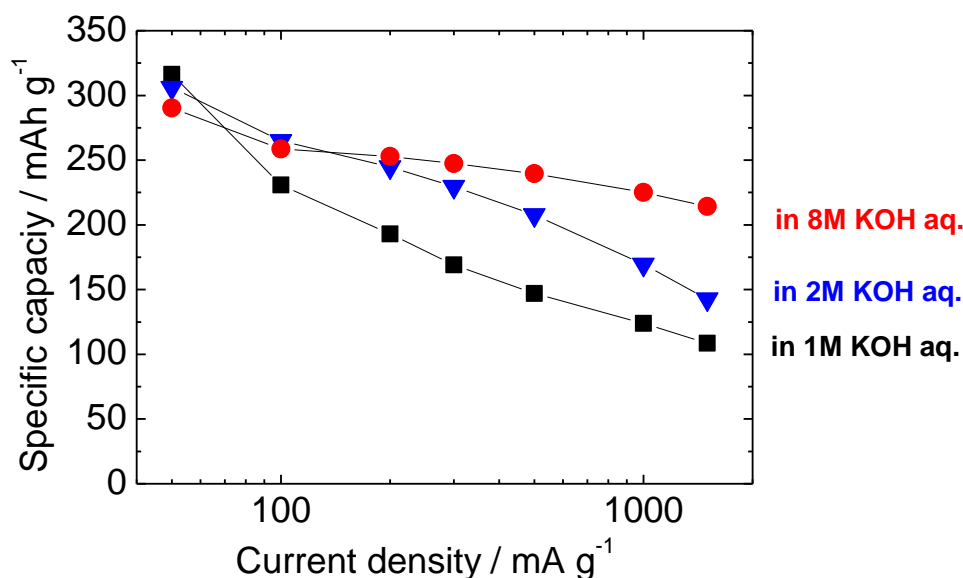


Figure 3-15 Rate capabilities for co-pre HNCM in 1, 2, and 8 M KOH aqueous solutions. The potential ranges were  $-0.85$ – $-0.55 \text{ V}$  vs.  $\text{Hg/HgO}$  for 1 and 2 M KOH aqueous solutions, and  $-1$ – $-0.45 \text{ V}$  vs.  $\text{Hg/HgO}$  for 8 M KOH aqueous solution.

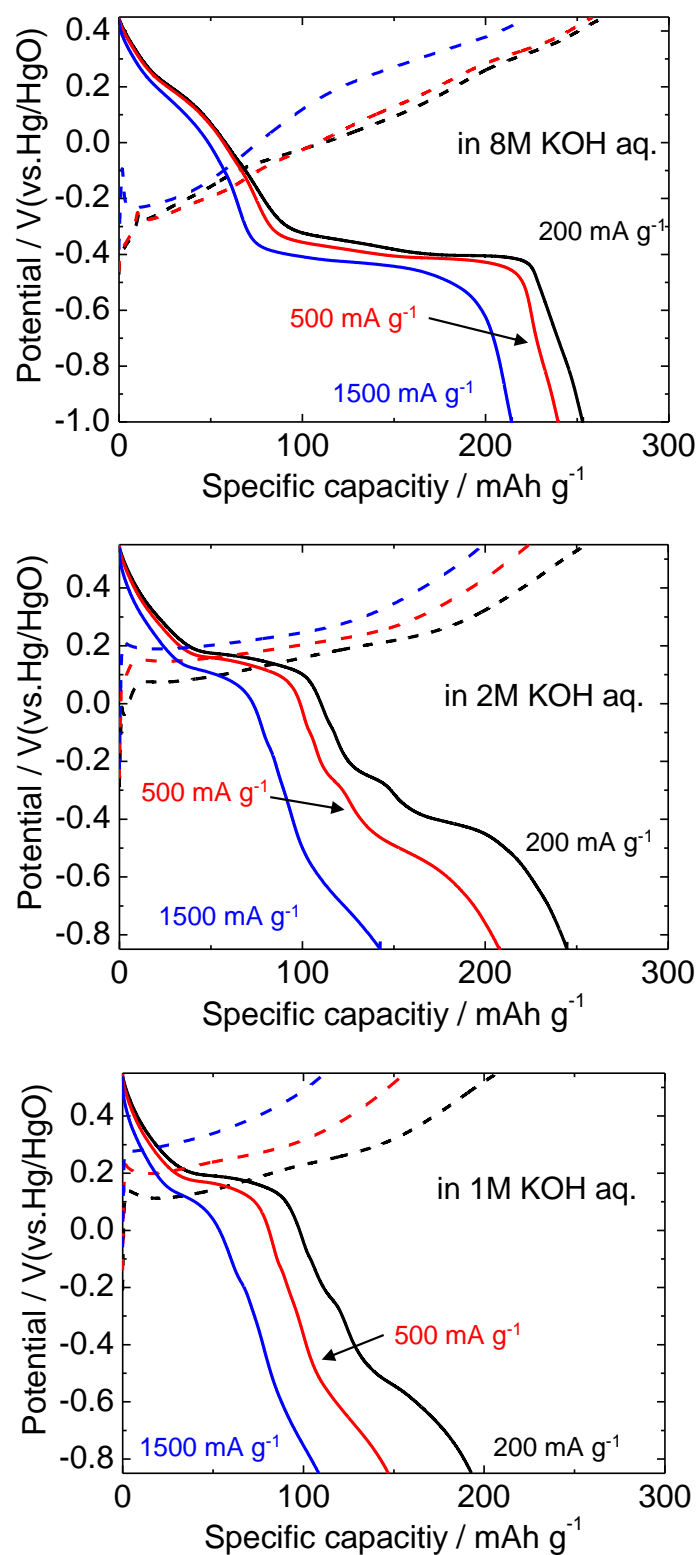


Figure 3-16 Charge/discharge curves for co-pre HNCM in 1, 2, and 8 M KOH aqueous solutions at various current densities.

### 3-3-4 交流インピーダンス試験による反応抵抗の評価

電極反応抵抗の詳細を調べるために、1, 2, 8 M KOH 水溶液中で co-pre HNCM の交流インピーダンス試験を行った。Figure 2-29 に示したように、電極反応はいくつかの素反応からなっており、各素反応の時定数が異なるため、交流インピーダンス測定により、抵抗成分を分離することができる。Figure 3-17 にインピーダンスプロットの模式図を示す。インピーダンスプロットは、高周波域でのバルク抵抗( $R_{bulk}$ )、高から中周波数域の円弧部の電荷移動反応抵抗( $R_{ct}$ )、そして中から低周波数域での直線部からなるイオン拡散抵抗に分離することができる。バルク抵抗は、電極の電子抵抗、電解液の抵抗、そして電極と集電体との接触抵抗等からなる。そして、イオン拡散抵抗は、電極表面へのイオン拡散抵抗と固体内でのイオン拡散抵抗からなる[26]–[28]。

Figure 3-18 に co-pre HNCM のインピーダンスプロットを示す。1M 及び 2M KOH 中で測定した電極において、高周波領域に明瞭な円弧が確認された。8M KOH 中で測定して電極では明瞭な円弧は見られなかった。恐らく電荷移動抵抗が小さく、高周波側の点に埋もれてしまったためと考えられる。電解液濃度が高いほど、高周波側の円弧の半径が小さく、電荷移動反応抵抗が小さいことが確認された。また、イオン拡散抵抗を表す直線部分の長さは、電解液濃度に関わらずほぼ同程度であった。電解液濃度により影響を受ける電極表面へのイオン拡散抵抗は十分に小さく、電解液濃度に依存しない電極活物質内部のイオン拡散抵抗が主な抵抗成分として現れていると考えられる。

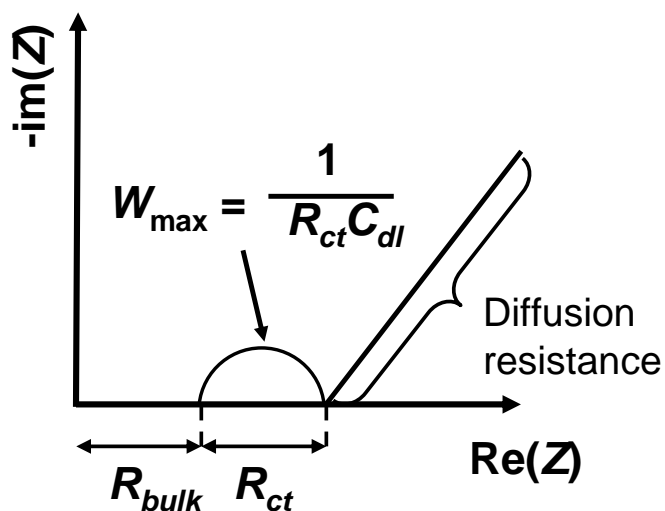


Figure 3-17 Schematic AC impedance plot and reaction resistance.

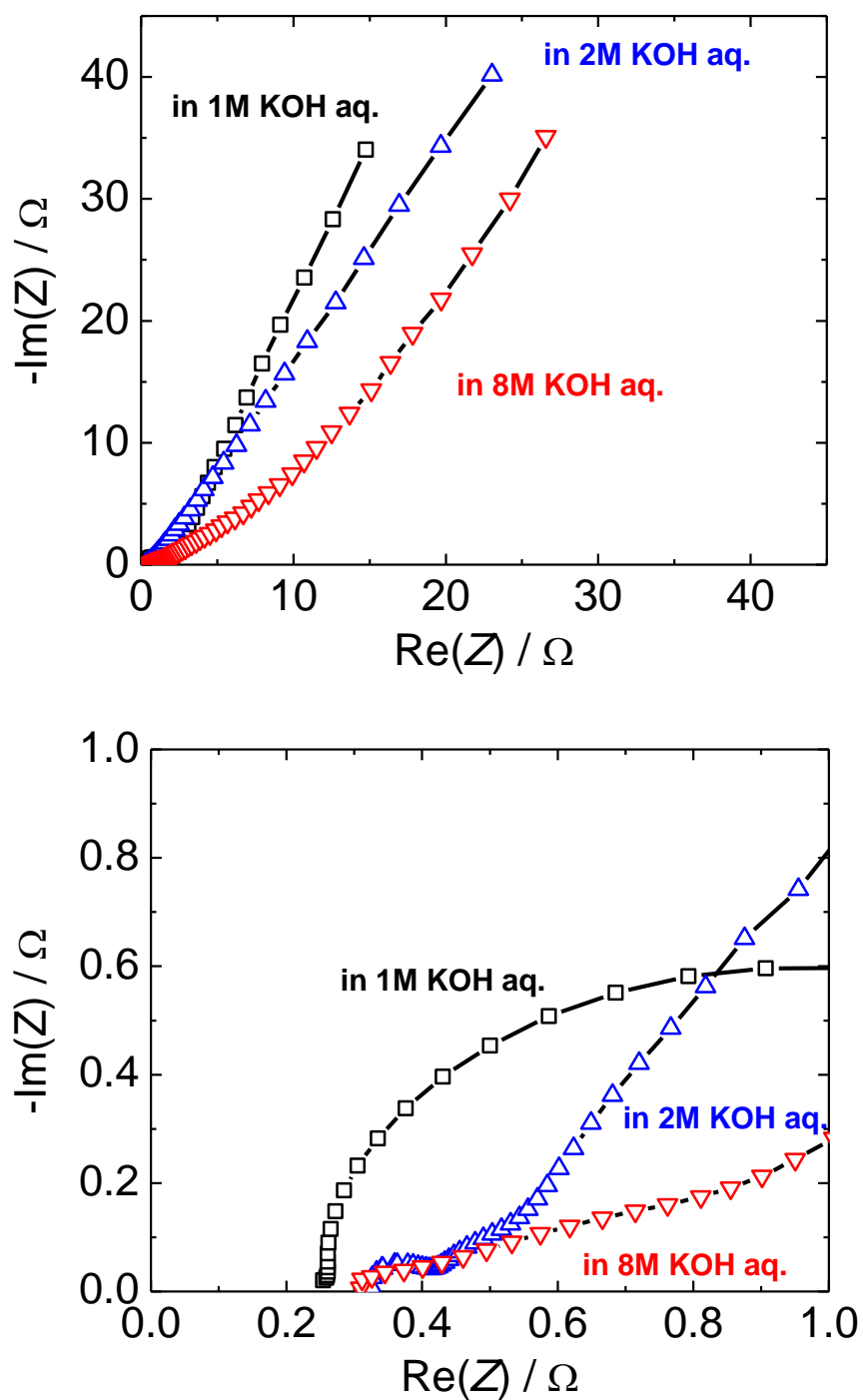


Figure 3-18 Impedance plots for charged co-pre HNCM in 1, 2, and 8 M KOH aqueous solution. The frequency range was 100 KHz to 10 mHz. The potential amplitude was 10 mV.

### 3-3-5 バトラー・ボルマーの式、ネルンストの式に基づく考察

電解質濃度の違いによる電荷移動反応抵抗の違いについてバトラー・ボルマーの式に基づいて考察を行った。電解質濃度の違いによる反応抵抗の違いは、交換電流密度の違いによる反応過電圧の違いとして説明できる。電極活物質表面における電荷移動反応の平衡反応式は、



と表される[29]。 $\theta_s$ は活物質表面の反応サイトを表す。電極表面及び活物質内部でのイオン拡散が十分に早く、電極表面での電荷移動反応律速の場合、この酸化還元平衡に反応過電圧 $\eta$  [V]を与えた時に得られる電流密度 $i$ は、バトラー・ボルマーの式

$$i = -i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{-\alpha F \eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{(1-\alpha) F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (3.4)$$

で表される。ここで、 $i_0$ は交換電流密度、 $\alpha$ は交換係数、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $F$ はファラデー定数を表す。バトラー・ボルマーの式は電荷移動反応過程における電流と電位の関係を表す一般式である。反応サイト占有率を $\theta$ 、電解液中の $\text{OH}^-$ 濃度を $C_{\text{OH}^-}$ とすると、交換電流密度は、

$$i_0 = Fk^\circ(1-\theta)^{1-\alpha}\theta^\alpha C_{\text{OH}^-}^\alpha \quad (3.5)$$

と表される。ここで、 $k^\circ$ は標準速度定数を表す。バトラー・ボルマーの式に基づいた、反応過電圧と、それにより得られる電流値の関係を Figure 3-19 に示す。点線は、正反応及び逆反応の反応による電流を示し、実線は、それらを合計した全電流を表している。交換電流は過電圧を与えていない平衡状態において流れている電流値を表している。バトラー・ボルマーの式は過電圧 $\eta$ を与えた時に、正反応と逆反応の活性化エネルギーが交換係数 $\alpha$ に応じて変化し、それにより正反応と逆反応のうちの一方の電流値が増加し、もう一方の電流値が減少することで、電流が得られることを表している。大電流を得るには大きな反応過電圧が必要である。また、ある電流値を得るのに必要な反応過電圧は、交換電流が大きいほど小さくなる。式(3.5)から電解質濃度が高いほど交換電流が小さく、反応過電圧は小さくなるため、8M KOH において最も電荷移動反応抵抗が小さく、1M KOH において電荷移動反応抵抗が大きかったと考えられる。

反応過電圧の違いによる容量の違いは、反応過電圧による電圧損失により、放電終了時



の電極内イオン濃度が低いためであると考えられる。今、放電終了時の反応サイト占有率を  $\theta_t$ 、電位を  $E_t$  とするとネルンストの式から、

$$E_t = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{(1 - \theta_t)}{\theta_t \cdot C_{\text{OH}^-}} \quad (3.6)$$

と表される。 $E^\circ$  は標準酸化還元電位を表す。実際には反応過電圧  $\eta$  による電位損失があることから、放電時のサイト占有率は  $\theta_t$  よりも小さくなる。これを  $\theta'_t$  とし、電解液中の  $\text{OH}^-$  濃度が一定であると仮定すると、

$$E_t + \eta = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{(1 - \theta'_t)}{\theta'_t \cdot C_{\text{OH}^-}} \quad (3.7)$$

が成り立つ。これらを整理して、

$$\theta'_t = \frac{\theta_t}{(1 - \theta_t) \exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right) + \theta_t} \quad (3.8)$$

が得られる。これは反応過電圧による電位損失によって、本来の放電終了時のサイト占有率、すなわち活物質内のイオン濃度よりも低いサイト占有率で放電終了してしまうことを表している。8M KOH 中のように、電解質濃度が十分に高く、交換電流密度が大きい場合には、大電流を得るのに必要な反応過電圧が小さく、それによる容量減少は小さかったと考えられる。一方、1M KOH では、交換電流密度が比較的小さくなるため、特に大電流密度時に大きな反応過電圧が必要となり、電位損失により活物質のイオン濃度が低い状態で放電が終了してしまい、小さな容量しか得られなかったと考えられる。電解液濃度が高い方が、速度論的な観点において有利であることが示された。

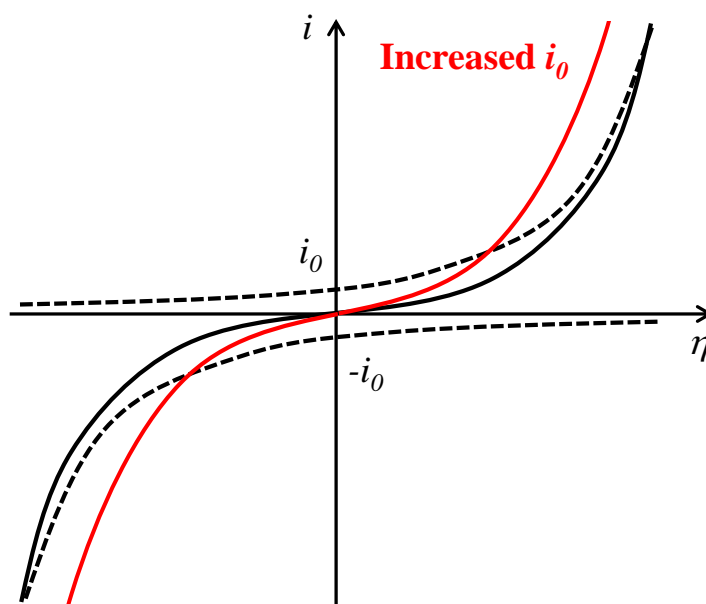


Figure 3-19 Current density ( $i$ ) as a function of overpotential ( $\eta$ ) according to Butler-Volmer equation.

### 3-3-6 充放電に伴う電極の構造・組成変化

#### 3-3-6-1 セルの外観

Figure 3-20 に 8M KOH 中、100 サイクル測定後のセルの写真を示す。測定後のセル内には黒褐色の沈殿が見られ、また対極の Pt 電極の表面に黒褐色の被膜のようなものが見られた。このような現象は 8M KOH 中での co-pre HNCM で最もよく見られ、1M KOH 中での co-pre HNCM、8M KOH 中での sol-gel HNCM についてはあまり見られなかった。ICP による組成分析からこの沈殿は Mn と Co から構成されており、Ni は含まれていなかった。濃いアルカリ溶液中で、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  はそれぞれ  $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$  等の状態で溶解することが報告されている[19],[20]。放電時の還元反応により電解液に溶出した Mn と Co が、充放電時の酸化反応により電極の表面に析出し、沈殿として電極から脱落したものと考えられる。Figure 2-15 と Figure 3-21 に示す Mn 及び Co の pH-電位図から、活物質の溶出は電解液の pH の調整と、測定電位範囲を最適な電位に狭めることで抑制できると考えられる。

#### 3-3-6-2 XRD・ICP による結晶構造・組成変化の観察

HNCMの反応過程を調べるために、充放電前後のXRD測定及び組成分析を行った。Figure 3-22に充放電前のco-pre HNCM、8 M KOH中で1回目の放電をしたco-pre HNCM、及び1回目の放電後に充電したco-pre HNCM のXRD測定結果を示す。ICPにより求めたこれらの化学組成はTable 3-1に示す。1回目の放電後に層状金属複水酸化物 $\text{Me}(\text{OH})_2$  (Me= Ni, Co, Mn)の回折ピークが出現し、その後の充電による $\text{Me}(\text{OH})_2$ ピークの減少が確認された。充放電によりHNCMの層構造由来のピークは消失したが、充放電後にスピネル相のXRDパターンは確認

されなかった。これらの結果から、酸化物層へのプロトンの可逆的な挿入脱離によって酸化還元反応が起きていることが示唆された。酸化物、水酸化物層の積層構造が変化している可能性はあるものの、 $\text{MnO}_2$ で見られるような急激な相変化は抑制されていた。Ni及びCoによって酸化物層が安定化されていると考えられる。また、ICP組成分析結果から、充放電前後での $\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+$ 量の変化は小さく、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+$ はHNCMの容量にほとんど寄与していないことが確認された。

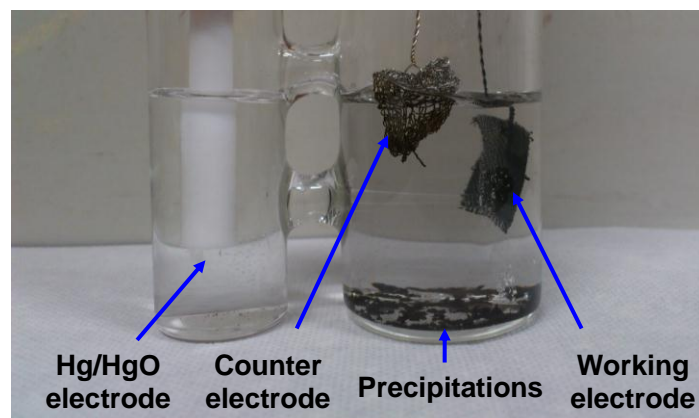


Figure 3-20 Cell image after electrochemical measurements.

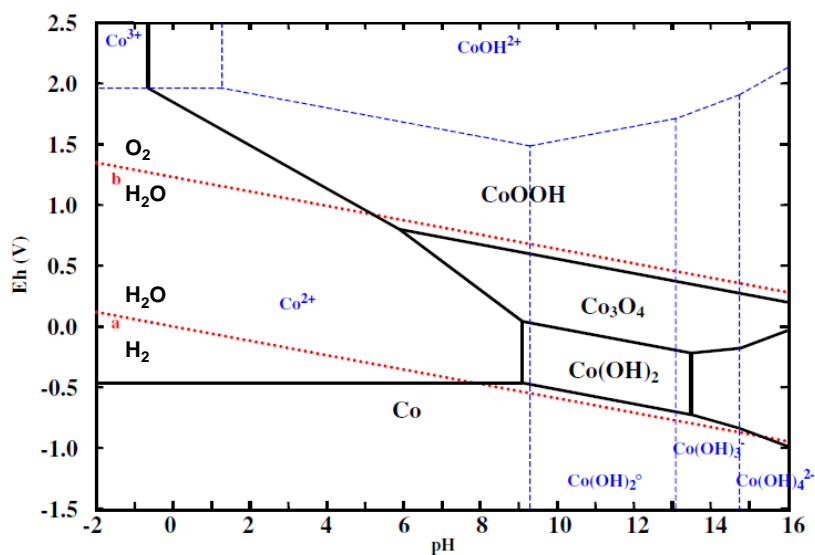


Figure 3-21 pH-potential diagram for Co-related compounds [19].

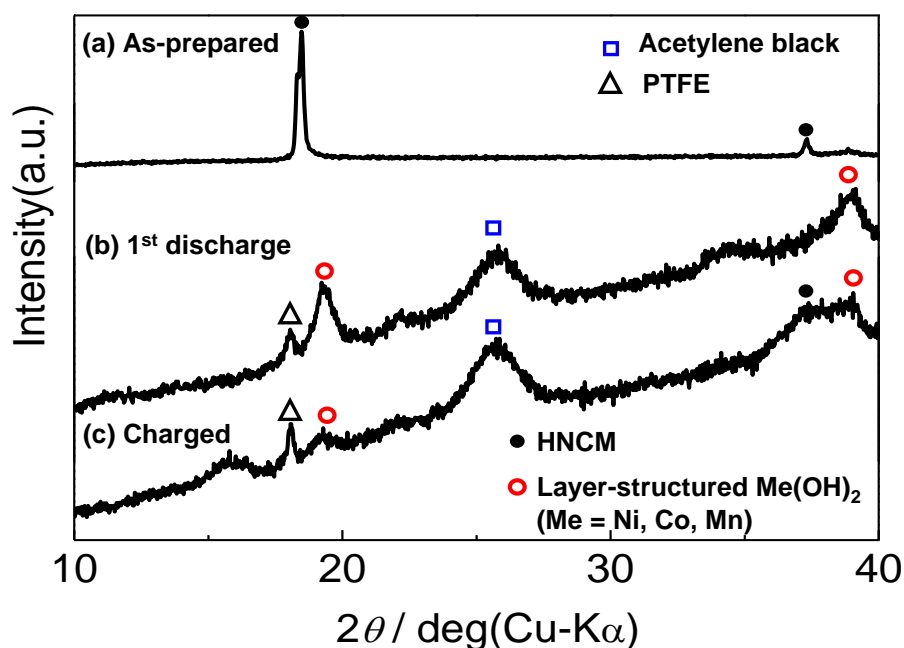


Figure 3-22 XRD patterns for (a) as-prepared HNCM, (b) HNCM after the first discharge and (c) charged HNCM after the first discharge in 8 M KOH aqueous solution.

Table 3-1 Chemical compositions measured by ICP for (a) as-prepared HNCM, (b) HNCM after 1st discharge and (c) charged HNCM after 1st discharge in 8 M KOH aqueous solution.

Electrodes	Chemical compositions
As-prepared	$H_xLi_{0.21}(Ni_{0.32}Co_{0.33}Mn_{0.35})O_2$
1 <sup>st</sup> discharge	$H_yK_{0.03}Li_{0.24}(Ni_{0.31}Co_{0.33}Mn_{0.36})O_2$
Charged after 1 <sup>st</sup> discharge	$H_zK_{0.05}Li_{0.21}(Ni_{0.31}Co_{0.33}Mn_{0.36})O_2$

### 3-3-6-3 SEM による粒子の形態変化の観察

1M KOH 水溶液中、8M KOH 中で電気化学測定を行った後の co-pre HNCM の SEM 観察像を Figure 3-23 と Figure 3-24 にそれぞれ示す。1M、8M とともに数 $\mu$ m 程度のやや角ばった粒子が観察され、電気化学測定前後で粒子の形状、サイズに変化は見られなかった。一方で、いずれの電解液中でも電気化学測定後の粒子にひび割れが観察された。充放電に伴う層間距離の拡大縮小による体積変化により歪みが生じ、ひび割れに至ったと考えられる。また、8M KOH 中で測定した粒子の方が粒子のダメージが大きいように見られた。充放電に伴う積層構造の変化による反応抵抗の増加が容量低下の原因であることが示唆された。

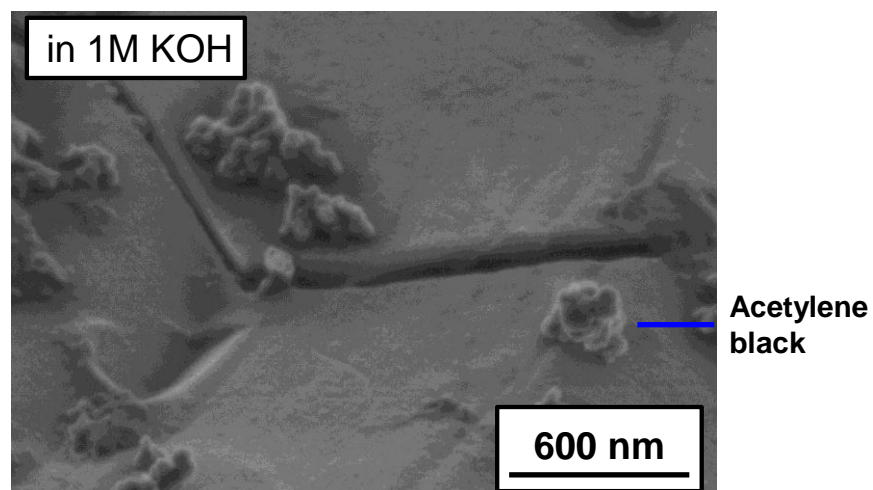
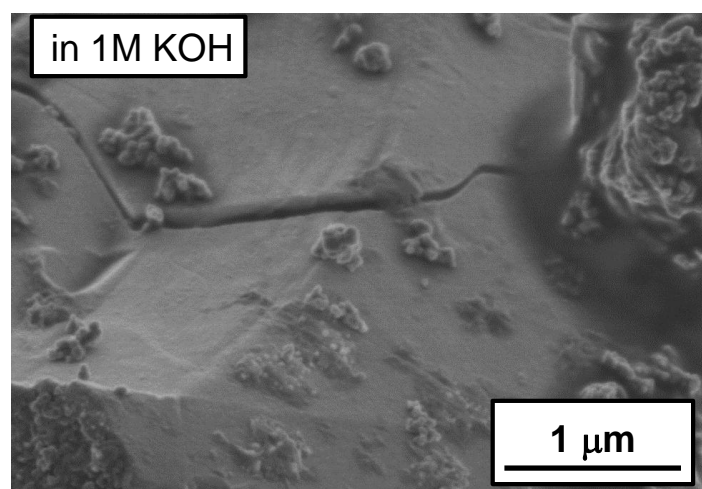
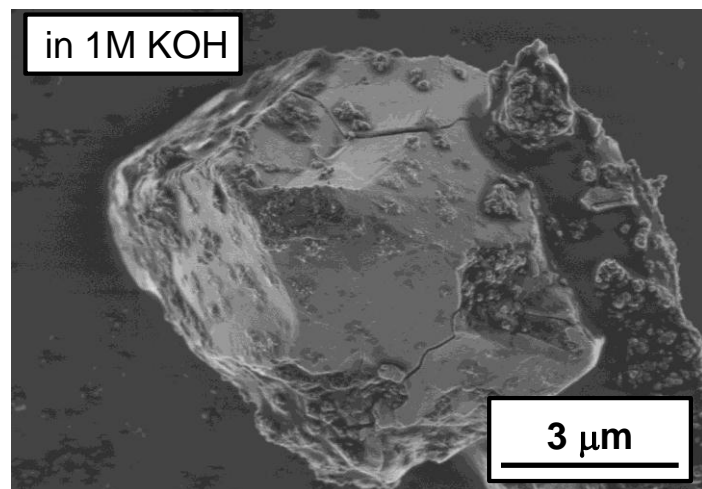


Figure 3-23 SEM images of co-pre HNCM after electrochemical measurements in a 1M KOH aqueous solution.

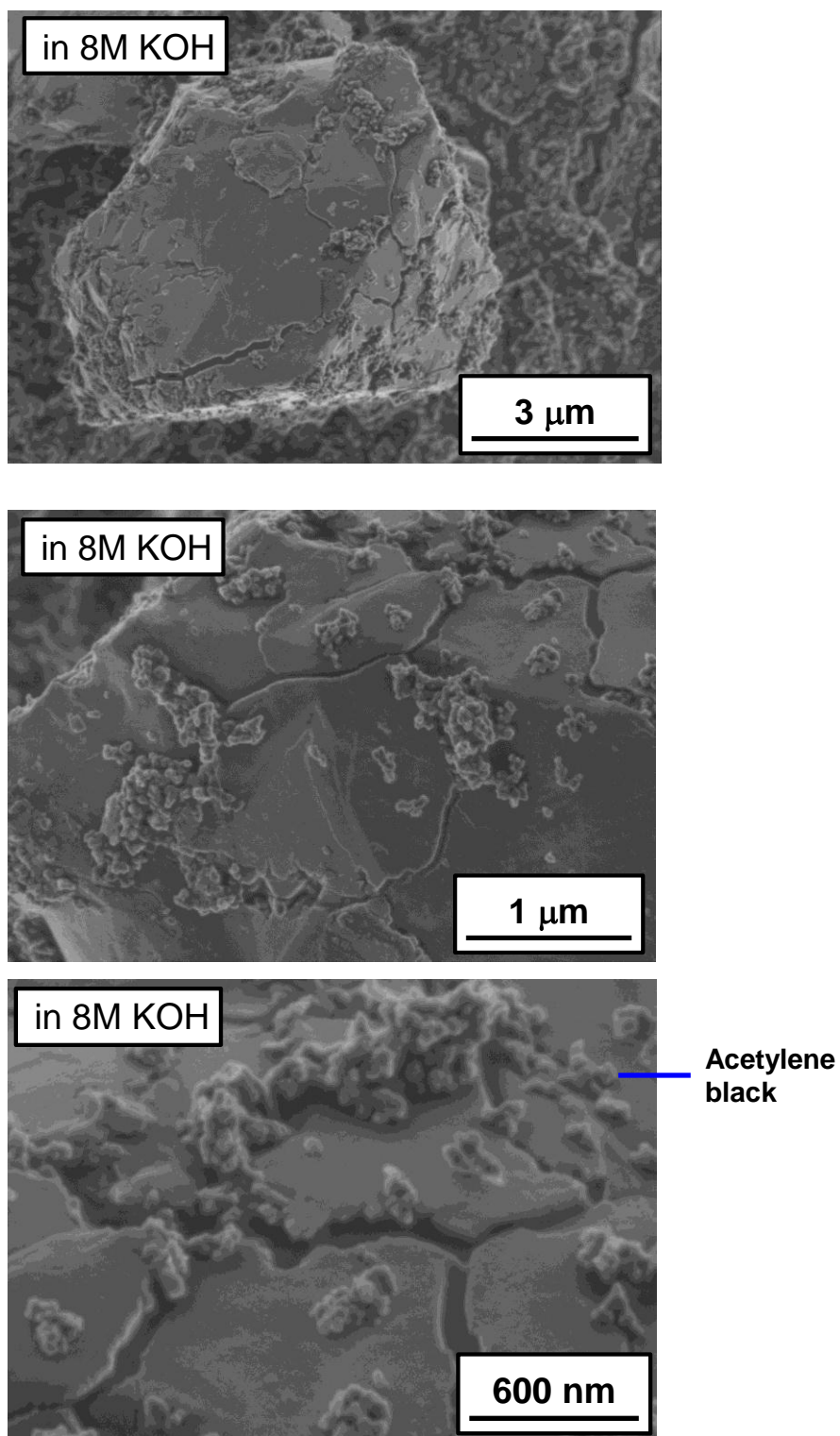


Figure 3-24 SEM images of co-pre HNCM after electrochemical measurements in an 8M KOH aqueous solution.

### 3-3-7 X線吸収端近傍構造(XANES)分析

HNCMの酸化還元挙動を調べるため、種々の酸化状態の co-pre HNCM 中の Ni、Co、Mn の価数を X 線吸収端近傍構造(XANES)測定により調べた。Figure 3-25 に種々の酸化状態の HNCM 中の(a) Ni、(b) Co、(c) Mn の規格化された XANES L-吸収端スペクトルを示す。HNCM が充電されると、Ni の吸収端は高エネルギー側にシフトし、Co、Mn の吸収端もわずかに高エネルギー側にシフトした。充電時の Ni のスペクトルは  $\text{Ni}^{3+}$  の標準試料よりも高エネルギー側へシフトしていた。これは、充電によって HNCM 中の Ni が、 $\text{Ni}^{4+}$  まで酸化されたことを示唆している。その後 HNCM を 200 mAh g<sup>-1</sup> 放電すると、Ni、Co、Mn 全ての吸収端が低エネルギー側へシフトした。これらのピークシフトは、Ni、Co、Mn 全ての元素が HNCM における酸化還元反応に関与していることを示している。

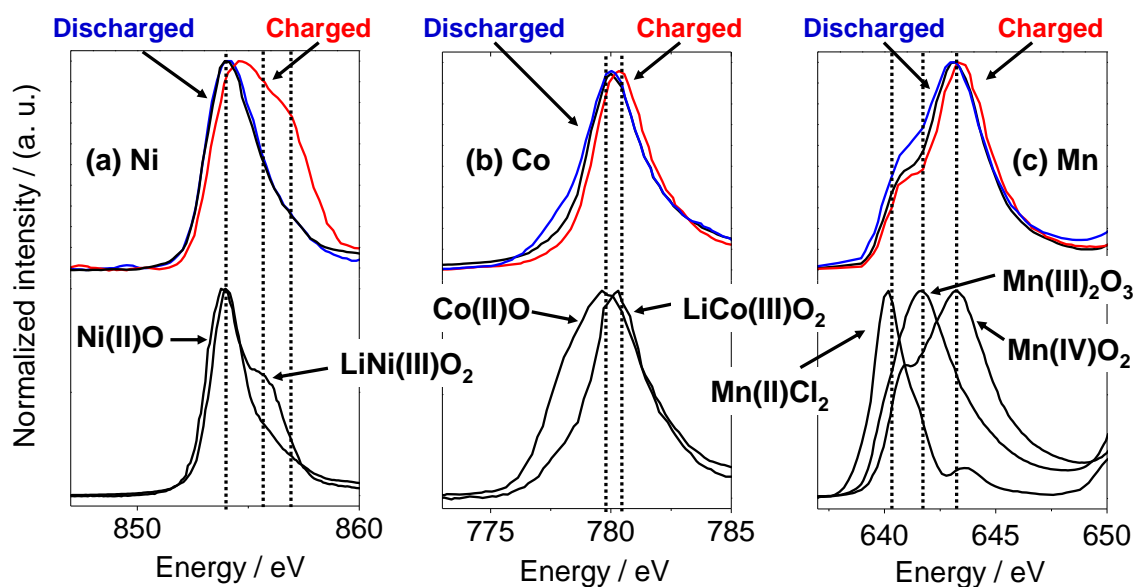


Figure 3-25 Normalized L-edge XANES spectra for (a) Ni, (b) Co, and (c) Mn in HNCM with various oxidation states. NiO and LiNiO<sub>2</sub> are the standard samples for  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{3+}$ , CoO and LiCoO<sub>2</sub> are the standard samples for  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Co}^{3+}$ , MnCl<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub> are the standard samples for  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ , and  $\text{Mn}^{4+}$ , respectively.



Figure 3-26に種々の酸化状態のHNCM中のNi、Co、Mnの価数を示す。これらの価数はXANESスペクトルのカーブフィッティングにより計算した。注意すべき点として、 $\text{Ni}^{4+}$ の標準スペクトルが無く充電状態のNiの正確な価数がわからないため、ここでは充電状態のNiの価数を4価と仮定しておいている。LNCMにおいて、Ni、Co、Mnはそれぞれ $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ として存在すると報告されている[13]–[15]。As-preparedのHNCMの価数はこれらの報告値とほぼ一致していた。充電によりNiの価数は2価から4価に増加し、その後の放電の初期段階で再び2価に減少した。その後、CoとMnの価数が放電の進行に伴い連動して減少した。3-3-2、3-3-3で示したように、CV試験や放電曲線においてCoの反応電位に還元電流は観察されなかった。このことは、還元反応において $\text{Mn}^{4+}$ が受け取った電子の一部を共有することで $\text{Co}^{3+}$ が還元されていることを示唆している。

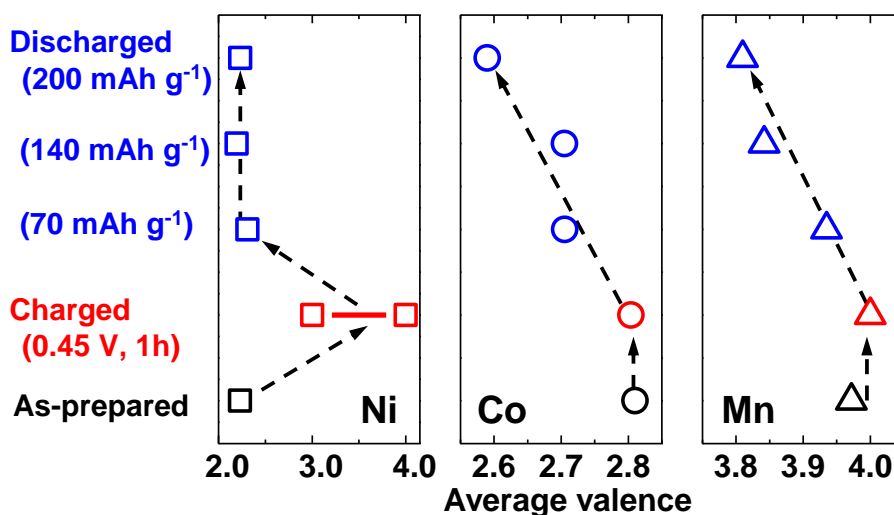


Figure 3-26 Valence of metal ions in HNCM with various oxidation states. Each sample was prepared by charging it at 0.45 V for 1 h then discharging 0  $\text{mAh g}^{-1}$ , 70  $\text{mAh g}^{-1}$ , 140  $\text{mAh g}^{-1}$ , and 200  $\text{mAh g}^{-1}$ , respectively.

### 3-3-8 電子状態に基づく反応機構の考察

HNCMの電子状態に基づき、HNCMの酸化還元挙動についての考察を行った。Koyamaらは第一原理計算により得られた $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ の状態密度を報告している[14]。この計算により得られているLNCMの電子状態をFigure 3-27に示す。Ni、Co、そしてMnはLNCM中で $\text{Ni}^{2+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^2$ )、 $\text{Co}^{3+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^0$ )、 $\text{Mn}^{4+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^0$ )として存在し、最高被占軌道(HOMO)はNi- $e_g$ 軌道、最低空軌道(LUMO)はMn- $t_{2g}$ 軌道である。LNCMのプロトン交換により得られたHNCMは、LNCMと同様の結晶構造と酸化物層を有することから、LNCMと同様な状態密度を有していることが予想される。この電子状態に基づき、充放電挙動の予想を行った。



Figure 3-28にNiの反応の模式図を示す。HNCMが充電されると、Ni- $e_g$ 軌道から電子が抜かれ、 $Ni^{2+}$ から $Ni^{3+}$ への酸化反応が起こると考えられる。リチウムイオン電池系のLNCMの充電反応において、 $Ni^{2+}$ の酸化により生じた $Ni^{3+}$ は直ちに $Ni^{4+}$ に酸化されると報告されている[33][34]。これは、 $Ni^{3+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^1$ )がヤーン・テラー歪みを持つためである。HNCMのCVにおいて $Ni^{2+}/Ni^{3+}$ の反応電位での酸化電流が観察され、 $Ni^{2+}/Ni^{4+}$ の反応電位での酸化電流は観察されなかった。このことから、ヤーン・テラー歪みを避けるために $Ni^{3+}$ の $Ni^{2+}$ と $Ni^{4+}$ へ不均化する事で $Ni^{4+}$ が生成していることが予想される。その後の放電により $Ni^{4+}$ は $Ni^{2+}$ に還元されると考えられる。

Figure 3-29にCoとMnの反応の模式図を示す。 $Ni$ が $^{2+}$ に還元されたあと、LUMOであるMn- $t_{2g}$ 軌道に電子を受け取ることで $Mn^{4+}$ が $Mn^{3+}$ に還元されると考えられる。これらの電子状態計算に基づく予想は本研究で得られた実験結果と一致している。さらに、通常ハイスピン状態で存在する $Mn^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^1$ 、 $MnOOH$ 等)がHNCM中では低スピン状態( $t_{2g}^4 e_g^0$ )で存在することが予想される。高スピン状態の $Mn^{3+}$ はヤーン・テラー歪を持ち、相変化やサイクル劣化等により、電極特性に悪影響を及ぼすことが知られている[30]–[32]。 $Mn^{4+}$ が低スピン状態で $Mn^{3+}$ へ還元されることが、HNCMが良好なサイクル特性に寄与している可能性がある。このようなヤーン・テラー歪を避ける傾向はCoの場合についても当てはまると考えられる。 $Co^{3+}$ はHNCM中で低スピン状態( $t_{2g}^6 e_g^0$ )として存在する。低スピン状態の $Co^{2+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^1$ )はヤーン・テラー歪を持つため、Co- $e_g$ 軌道に電子を受け取ることによる低スピン状態の $Co^{3+}$ の $Co^{2+}$ への還元は起こりにくいことが予想される。従って、CoとMnの間の電荷移動によって、 $Mn^{4+}$ の還元と同時に高スピン状態の $Co^{2+}$  ( $t_{2g}^5 e_g^2$ )が生成した可能性が考えられる。これらの理由により、CVや放電曲線において、 $Co^{3+}$ の還元電位での反応電流が観察されなかったと考えられる。

以上の結果から、HNCMの反応メカニズムとして可逆的な $H^+$ の挿入脱離による、 $H_{1/3}(Ni^{4+}_{1/3}Co^{3+}_{1/3}Mn^{4+}_{1/3})O_2$  と  $(Ni^{2+}_{1/3}Co^{2+}_{1/3}Mn^{2+}_{1/3})(OH)_2$ 間の酸化還元反応が考えられる。層状構造(Ni, Co, Mn)酸化物において、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。構造安定性、高電子導電性が保たれる範囲内でのNi、Mn組成の増加による大容量化や微粒子化等の電極微細構造制御によって更なる電極特性の向上が期待される。層状構造 $H_x(Ni, Co, Mn)$ 酸化物は有望な電気化学キャパシタ用電極材料であることが明らかとなった。

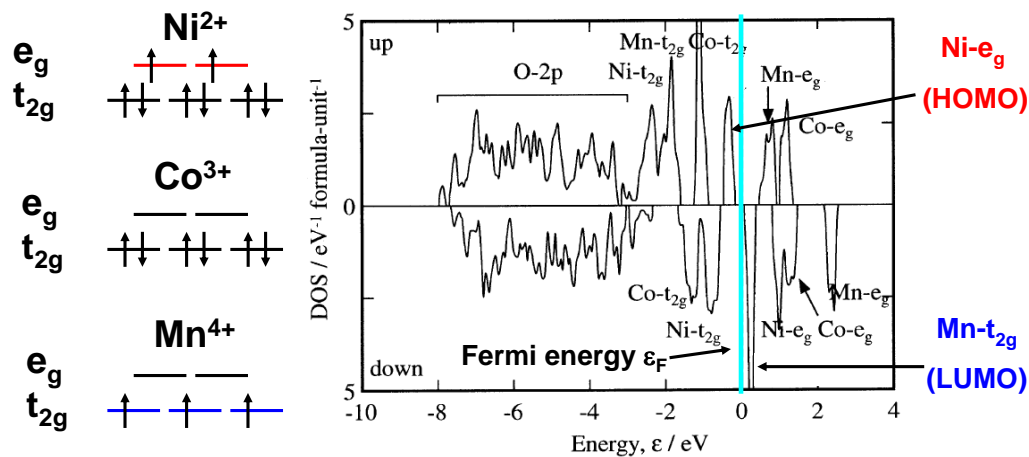


Figure 3-27 Calculated density of state of LNCM.

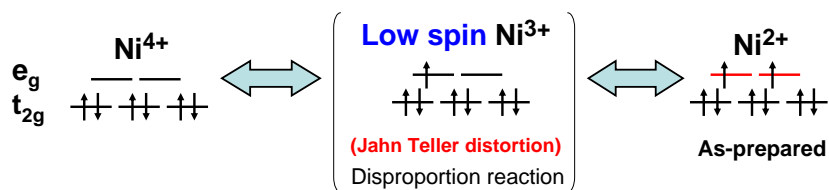


Figure 3-28 Schematic reaction mechanism of Ni in HNCM.

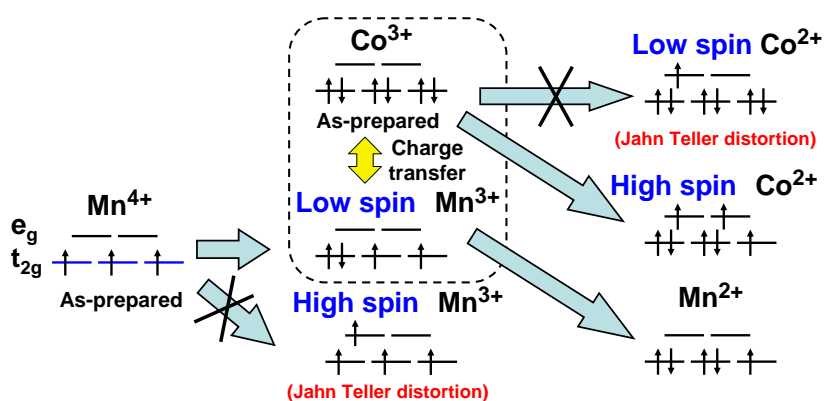


Figure 3-29 Schematic reaction mechanism of Co and Mn in HNCM.

### 3-3-9 プロトン貯蔵サイトの考察

Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> と LiNiO<sub>2</sub> は同一の結晶構造を有しているため、LiNiO<sub>2</sub> 及び Ni(OH)<sub>2</sub> の結晶構造から、LNCM 及び HNCM のプロトン貯蔵サイトの考察を行った。Figure 3-30 に LiNiO<sub>2</sub> と Ni(OH)<sub>2</sub> の結晶構造を示す。LiNiO<sub>2</sub> では Li イオンは層間において、層の中間、酸化層の凹部分に存在するため、酸素原子 2 個に対して 1 個の割合でしか層間には存在できない。一方で、Ni(OH)<sub>2</sub> においてプロトンは酸素近傍に局在化しており、酸素原子 1 個に対して 1 個のプロトンが付加している。層間にリチウムイオンが存在する LNCM では、層の中央にリチウムイオンが存在するために、酸素近傍のプロトン貯蔵サイトを有効利用できないと考えられる。一方、イオン考案後の HNCM においては、Ni(OH)<sub>2</sub> と同様に酸素近傍に局在化する形でプロトンが貯蔵されると考えられる。

また、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  では  $\text{LiNiO}_2$  と比較して酸化物層が  $ab$  面内で平行移動している。HNCM の充放電においてもこのような層の面内方向への平行移動が生じている可能性がある。また、充放電に伴う  $c$  軸方向への伸縮も併せて存在すると考えられ、これらの結晶構造の変化が充放電に伴う粒子へのダメージを引き起こしている可能性が示唆された。

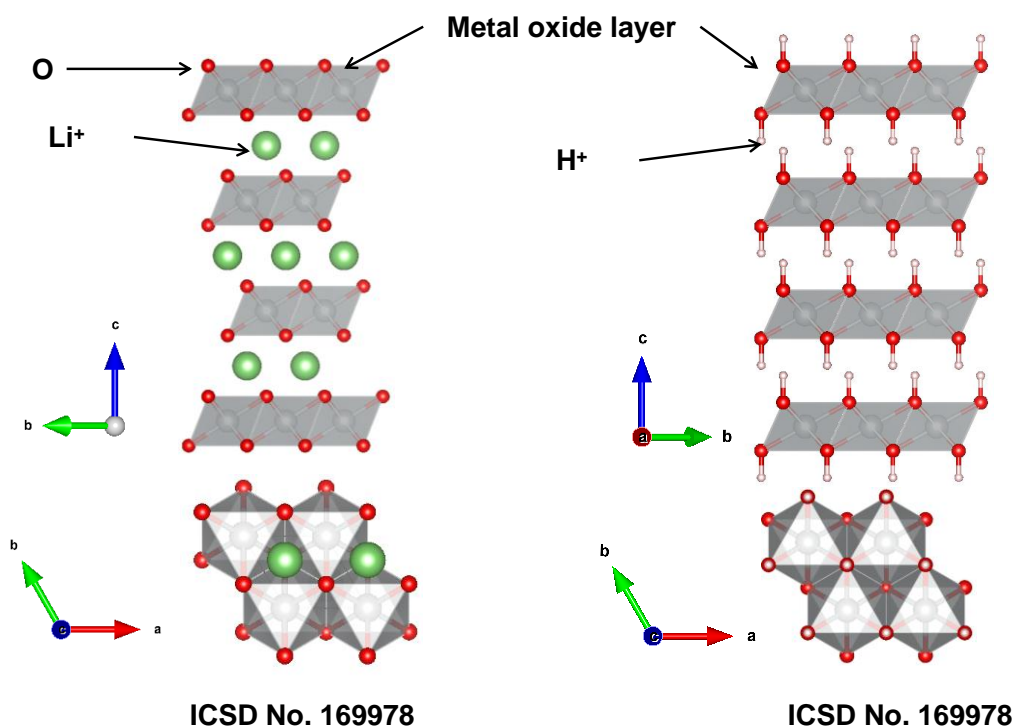


Figure 3-30 Crystal structures of  $\text{LiNiO}_2$  and  $\text{Ni(OH)}_2$ .

### 3-3-10 反応のモデル化

HNCM について、既報[35][36]を参考に電極反応のモデル化・レート特性理論値の計算を行った。定電流充放電試験において、活物質表面から内部へと拡散するプロトンのフラックスは一定であると考えられる。層状化合物において、イオンは層に平行方向に拡散するため、活物質を円柱と仮定し、2次元の拡散方程式を用いて活物質内におけるプロトンの拡散をモデル化した。モデル計算により求めたレート特性を実験結果と比較することで拡散係数を見積もった。このモデルでは、電荷移動反応抵抗による反応分極の影響を考慮できないため、比較には電荷移動反応抵抗が最も小さい 8 M KOH 中での結果を用いた。

Figure 3-31 のように、HNCM を円柱としてモデル化した。中心を  $r=0$  として円の半径方向に  $r$  軸をとり、円柱の半径を  $r=r_0$  とした。活物質内の時刻  $t$  [s], 位置  $r$  におけるプロトン濃度を  $C(r, t)$  [mol cm<sup>-3</sup>] とすると、2次元の拡散方程式は以下のように表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3.9)$$

表面でのフラックスが一定値( $F_0$  [mol cm<sup>-3</sup>])であり、中心でのフラックスは 0 であるから境界条件は以下のように表される。

$$D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = F_0 \quad (3.10)$$

$$D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.11)$$

初期条件として  $t=0$  において、活物質内のプロトン濃度を定数  $C_0$  とする。

$$C(r, 0) = C_0 \quad (3.12)$$

電流密度を  $i$  [A g<sup>-1</sup>], 密度を  $\rho$  [g cm<sup>-3</sup>], ファラデー定数を  $F$  [C mol<sup>-1</sup>] とすると、 $F_0$  は、

$$F_0 = \frac{\rho \pi r_0^2 Li}{2 \pi r_0 L F} = \frac{\rho r_0 i}{2 F} \quad (3.13)$$

となる。

放電が終了するのは、電位があらかじめ設定された下限電位となったときである。ネルンストの式から、電位はプロトン濃度によって決定されるので、このときのプロトン濃度を定数  $C_t$  [ $\text{mol cm}^{-3}$ ]とおける。活物質内のプロトン濃度が一様になった時、最大容量  $Q_0$  [C]が以下の式より得られる。

$$Q_0 = \frac{(C_t - C_0)F}{\rho} \quad (3.14)$$

実際には、活物質内でのプロトン濃度勾配が存在するため、活物質表面のプロトン濃度が  $C_t$  となった時点、 $t=t_d$  で放電が終了し、その時の容量  $Q$  [C]は、

$$Q = it_d \quad (3.15)$$

と表される。これらの方程式には拡散係数を有しているため、これをパラメータとして変化させ、上記のような条件で拡散方程式を解くことで、実験結果とフィッティングすることができる。実際の計算は解析解ではなく、差分計算により数値解を求めた。差分計算の詳細は巻末 Appendix に掲載した。

Figure 3-32 に 8M KOH 中での HNCM のレート特性と計算値の比較を示す。粒子半径  $r_0 = 1500 \text{ nm}$ 、最大容量  $Q_0 = 260 \text{ mA g}^{-1}$ 、拡散係数  $D = 2.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  として計算した。計算結果は実験結果と非常によく一致した。粒子径は SEM 観察から妥当な値であった。また、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  の拡散係数として  $10^{-10} - 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  程度の値が報告されており[37]、拡散係数の値も妥当であり、このモデル計算の妥当性が示された。このモデルにおける容量低下の要因は拡散による濃度勾配だけであるが、実際の実験結果では反応分極や  $IR$  ドロップによる影響も含まれる。8M KOH での測定ではこれらの影響は軽微であると考えられるが、それらの影響を全て拡散に起因しているとしているため、拡散係数をやや過小に見積もっている可能性があるため、実際には  $D = 3 \sim 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  程度の拡散係数を有していることが考えられる。

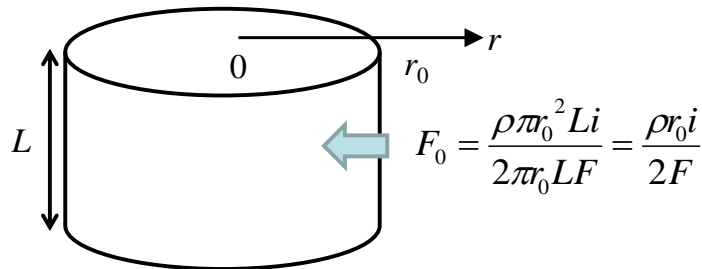


Figure 3-31 Schematic proton diffusion model in HNCM.

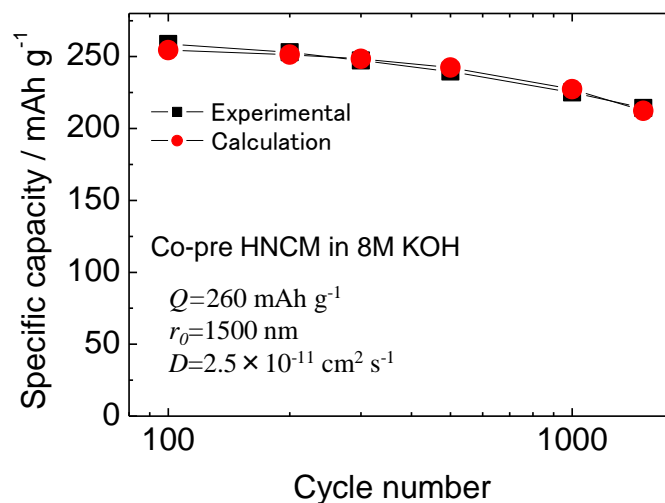


Figure 3-32 Comparison of rate capability for HNCM between calculation and experimental results.

### 3-3-11 大容量高安定性電極材料探索への指針

以上の結果をもとに大容量高安定性電極材料探索への指針として、次のように考えられる。今回対象とした  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  は  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$  と  $\text{LiCoO}_2$  の固溶系、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2(1-y)}\text{Co}_y\text{Mn}_{1/2(1-y)})\text{O}_2$  の  $y=1/3$  の場合と考えられる。この  $0 < y < 1/3$  の一連の化合物群において、 $y=1/3$  の場合と同様な Li の挿入脱離による酸化還元挙動の報告がある[13],[38]–[41]。したがって、イオン交換後の  $\text{H}_x(\text{Ni}_{1/2(1-y)}\text{Co}_y\text{Mn}_{1/2(1-y)})\text{O}_2$  電極においても、 $y=1/3$  の場合(HNCM)と同様な酸化還元挙動、高い構造安定性が期待できる。Figure 3-33 に大容量高安定性電極への指針を模式的に示す。 $\text{H}_x(\text{Ni}_{1/2(1-y)}\text{Co}_y\text{Mn}_{1/2(1-y)})\text{O}_2$  において、Co の組成を増加させていくと高い電子導電性が得られるが、2 電子反応する Ni, Mn の割合の減少により最大容量が減少する。従って、 $0 < y < 1/3$  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。

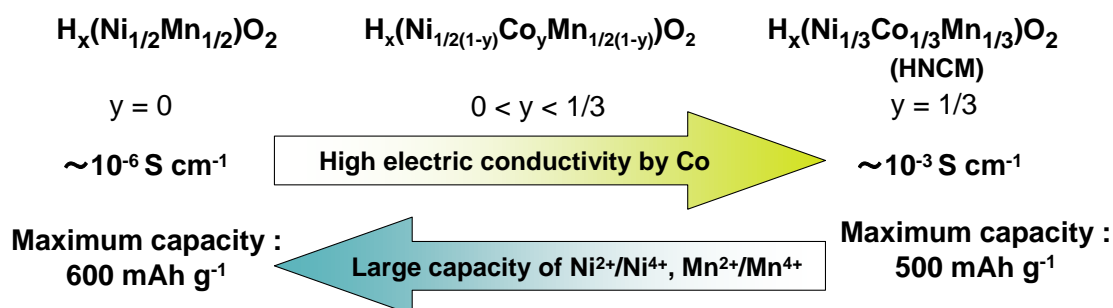


Figure 3-33 Guideline for electrodes with a large capacity, high stability, and high electric conductivity.

### 3-4 第3章のまとめ

本章では、アルカリ水溶液中での層状構造  $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$  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  $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$  (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、 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$  (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 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、 $H_{1/3}(Ni^{4+}_{1/3}Co^{3+}_{1/3}Mn^{4+}_{1/3})O_2$  と  $(Ni^{2+}_{1/3}Co^{2+}_{1/3}Mn^{2+}_{1/3})(OH)_2$  の間で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  $Ni^{2+}/Ni^{4+}$ 、 $Co^{2+}/Co^{3+}$  と  $Mn^{2+}/Mn^{4+}$  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。

## 参考文献

- [1] F. Xionghan, T. Wenfeng, L. Fan, H. Qiaoyun, and L. Xiangwen, *Sci. in China Ser. D: Earth Sci.*, **48** (2005) 1438.
- [2] J. D. HEM, *Chem. Geol.*, **21** (1979) 199.
- [3] E. Preisler, *J. Appl. Electrochem.*, **6** (1976) 311.
- [4] P. Ruetschi, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 2737.
- [5] H. Jang, S. Suzuki, and M. Miyayama, *ECS Trans.*, **33** (2011) 145.
- [6] J. McBreen, *Electrochim. Acta*, **20** (1975) 221.
- [7] S.-H. Kang, J. Kim, M. E. Stoll, D. Abraham, and K. Amine, *J. Power Sources*, **112** (2002) 41.
- [8] J. K. Ngala, N. A. Chernova, M. Ma, M. Mamak, P. Y. Zavalij, and M. S. Whittingham, *J. Mater. Chem.*, **14** (2004) 214.
- [9] W. Meng, C. YunBo, W. Feng, S. YueFeng, and C. Lin, *Science China*. **53**(2010) 3215
- [10] H.-M. Lee, Y.-J. Kang, S.-T. Myung, and Y.-K. Sung, *Electrochim. Acta*, **50** (2004) 939.
- [11] S. H. Park, C. S. Yoon, S. G. Kang, H.-S. Kim, S.-I. Moon, and Y.-K. Sun, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 557.
- [12] Y. Idemoto and T. Matsui, *Solid State Ionics*, **179** (2008) 625.
- [13] K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari, *Electrochim. Acta*, **48** (2002) 145.
- [14] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119–121**, (2003) 644.
- [15] J.-M. Kim and H.-T. Chung, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 937.
- [16] J. Liu, W. Qiu, L. Yu, H. Zhao, and T. Li, *J. Alloys Compd.*, **449** (2008) 326.
- [17] Y. Zhang, Z. Zhou, and J. Yan, *J. Power Sources*, **75** (1998) 283.
- [18] V. Gupta, T. Kusahara, H. Toyoma, S. Gupta, and N. Miura, *Electrochem. Commun.*, **9** (2007) 2315.
- [19] J. Chivot, L. Mendoza, C. Mansour, T. Pauporte, and M. Cassir, *Corr. Sci.*, **50** (2008) 62.
- [20] Y. S. Jun and S. Martin, *Environ. Sci. Technol.*, **37** (2003) 2364.
- [21] Q.S. Song, G.K. Aravindaraj, H. Sultana, and S.L.I. Chan, *Electrochim. Acta*, **53** (2007) 1890.
- [22] J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 2699.
- [23] L. Benhaddad, L. Makhoulfi, B. Messaoudi, and H. Takenouti, *Appl. Mater. Interfaces*, **1** (2009) 424.
- [24] A. Kozawa and J. F. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 959.
- [25] A. Kozawa and J. F. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **115** (1968) 1003.
- [26] S. Atlung and T. Jacobsen, *Electrochim. Acta*, **21** (1976) 575–584.
- [27] H. Jang, S. Suzuki, and M. Miyayama, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (2012) A1425.
- [28] D. Qu, *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 1675.



- [29] D. Zhang, B.N. Popov, and R.E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 831.
- [30] R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69** (1994) 59.
- [31] A. Yamada, M. Tanaka, K. Tanaka, and K. Sekai, *J. Power Sources*, **81–82** (1999) 73.
- [32] Y.W. Tsai, R. Santhanam, B.J. Hwang, S.K. Hu, and H.S. Sheu, *J. Power Sources*, **119–121**, (2003) 701.
- [33] M.G. Kim, H.J. Shin, J.-H. Kim, S.-H. Park, and Y.-K. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005) A1320.
- [34] Y.-J. Shin, W.-J. Choi, Y.-S. Hong, S. Yoon, K.S. Ryu, and S.H. Change, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 515.
- [35] M. Hibino, H. Kawaoka, H. Zhou, and I. Honma, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 5209.
- [36] S. Suzuki, M. Hibino, and M. Miyayama, *J. Power Sources*, **124** (2003) 5209.
- [37] X. Wang, P.J. Sebastian, A.-C. Millan, P.V. Parkhutik, and S.A. Gamboa, *J. New. Mat. Electrochem. Systems*, **8** (2005) 101.
- [38] A. Deb, U. Bergmann, S. P. Cramer, and E. J. Cairns, *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) 113523.
- [39] A. Deb, U. Bergmann, S. P. Cramer, and E. J. Cairns, *J. Appl. Phys.*, **99** (2006) 063701.
- [40] D. Zeng, J. Cabana, W.-S. Yoon, and C. P. Grey, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 1209.
- [41] Z. Li, N.A. Chernova, M. Roppolo, S. Upreti, C. Petersburg, F.M. Alamgir, and M.S. Whittinghama, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (5) (2011) A516.

## 第4章

### $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ ナノシート再積層体の 電極特性

## 4-1 緒言

前章で層状  $H_x(\text{Ni, Co, Mn})$ 酸化物が有望な電気化学キャパシタ電極材料であることが明らかとなった。前章において、 $H_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  (HNCM)は 8 M KOH 水溶液中で  $290 \text{ mAh g}^{-1}$  という大容量が得られたことを示した。一方、HNCM は  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ の酸化還元反応により、最大で約  $500 \text{ mAh g}^{-1}$  という大容量が期待される。前章で得られた容量はその最大容量の 6 割程度にあたり、その性能を完全に発揮できてはいない。更なる大容量化、高出力化には電極微細構造制御による反応抵抗の低減が必要である。第2章において横サイズの小さな  $\text{MnO}_2$  ナノシートを用いた不均質な積層構造が電極特性の向上に有効であることが示された。 $(\text{Ni, Co, Mn})$ 酸化物においても小サイズナノシートを利用した電極微細構造制御により、反応比表面積の増大や、イオン拡散抵抗の低減による電極特性向上が期待できる。

本章では、 $H_x(\text{Ni, Co, Mn})$ 酸化物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。ナノシート再積層体は、剥離前の粉末と比較して大きな比表面積を有し、リチウムイオン電池用電極[1],[2]や電気化学キャパシタ用電極[3]–[5]として優れた特性を示すことが報告されている。そのため、 $H_x(\text{Ni, Co, Mn})$ 酸化物においても電極特性の向上が期待できる。ナノシート再積層体として、50–100 nm 程度の小サイズ $(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  酸ナノシートの再積層体(as-prepared S-NS-NCM)とそれをボールミルにより粉砕したナノシート再積層体(S-NS-NCM)、及び 50–600 nm 程度の大サイズ $(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  酸ナノシート再積層体(L-NS-NCM)を作製した。比表面積や粒子サイズ、細孔体積等の微細構造が異なるナノシート再積層体の微細構造と電極特性の比較により、電極微細構造が電極特性に与える影響を調べた。

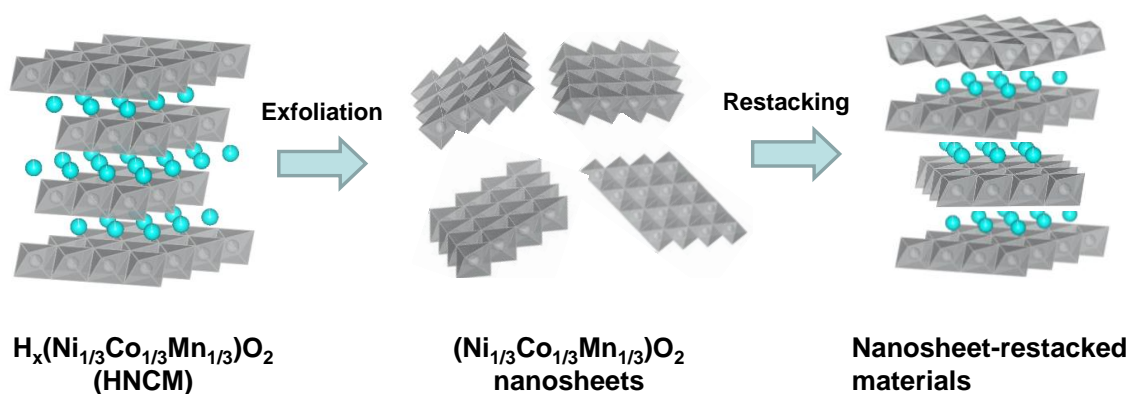


Figure 4-1 Schematic of delamination and restacking of nanosheets.

## 4-2 実験

### 4-2-1 ( $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ) ナノシート再積層体の合成

共沈法で作製した層状構造を持つ  $\text{H}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  (co-pre HNCM)の層剥離により ( $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ) ナノシート(NCM-NS)を得た[6]。HNCM は前章 3-2-2 と同様の手順で合成した。HNCM をかさ高いテトラメチルアンモニウム(TMA)水酸化物と反応させ、NCM-NSを得た。それぞれ  $\text{TMA}:(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2 = 1:1$  の割合で混合し、1 週間攪拌した。攪拌期間中、30 分の超音波処理も 1 日に数回併せて行った。横サイズの小さなナノシート(small-NS)と大きなナノシート(large-NS)は、それぞれ 10000 rpm, 4500 rpm の遠心分離の上澄みとして得た。得られた small-NS または large-NS を攪拌しながら、1M HCl 水溶液をゆっくり滴下した。生じた羽毛状の凝集体を、吸引濾過、純水洗浄後、80℃で 2 時間真空乾燥し、small-NS 再積層体(as-prepared S-NS-NCM)と large-NS 再積層体(L-NS-NSM)を得た。また、得られた as-prepared S-NS-NCM をエタノール中、200 rpm で 1 時間遊星ボールミルを行うことにより微粒子化した再積層体を得た(S-NS-NCM)。

得られたナノシートの形状は原子間力顕微鏡(AFM) SEIKO SPI3800N.により観察した。粉末試料の結晶構造解析は Bruker, D8 ADVANCE を用いた X 線回折(XRD)測定により行った。走査型電子顕微鏡(日立 S-4500 及び日立 SU 8000)により粉末試料の構造観察を行った。断面観察は日立ハイテクサイエンス XVision210DB を用いた収束イオンビーム SEM(FIB-SEM)システムにより行った。また、組成分析は SEIKO SPS3100 を用いた ICP 発光分光分析により行った。比表面積および細孔体積は、Micromeritics, TriStar 3000 analyzer を用いた窒素ガス吸着法により分析を行った。

### 4-2-2 ( $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ) ナノシート再積層体の電気化学測定

HNCM、NS-NCM及びS-NS-NCMの電極は3-2-4に示した手順で作製した。電気化学測定にはFigure 2-3に示した三電極セルを用い、作製した電極を作用極、Ptメッシュを対極、Hg/HgOを参照極とした。電解液として、1M KOH水溶液 (pH13.7)を電解液とし、電位範囲-0.6–0.55 V vs. Hg/HgOにおいて試験を行った。掃引速度 $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ でサイクリックボルタンメトリー(CV)試験を、電流密度 $50\text{--}1500 \text{ mA g}^{-1}$ で定電流充放電試験を行った。交流インピーダンス測定は、 $50 \text{ mA g}^{-1}$ で0.55 Vまで充電、24 hの休止をとった後、10 mHz–100 kHzの周波数範囲、電圧振幅10 mVの条件で測定を行った。電気化学測定は、Solartron 1470E、Hokuto Denko HZ-3000及びBioLogic VMP3を用いて行った。交流インピーダンス測定はBioLogic VMP3を用いた。

## 4-3 結果と考察

### 4-3-1 ( $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ ) $\text{O}_2$ ナノシートの構造観察

ナノシートサイズを AFM 観察によって確認した。Figure 4-2 に large-NS と small-NS の AFM 観察結果を示す。Large-NS は厚さ 2–3 nm、幅 50–600 nm 程度であった。Small-NS は 1–2 nm、幅 50–100 nm 程度であった。 $\text{H}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  は約 0.47 nm の  $d_{003}$  基底面間隔を持つことから、large-NS、small-NS はそれぞれ酸化物層約 4–6 層、2–4 層程度からなっていると考えられる。

### 4-3-2 ( $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ ) $\text{O}_2$ ナノシート再積層体の微細構造

#### 4-3-2-1 XRD 測定結果

Figure 4-3 に co-pre HNCM、L-NS-NCM、as-prepared S-NS-NCM、S-NS-NCM の XRD 測定結果を示す。図中に示した化学組成は ICP により求めた。3-3-1-2 でも述べたように、バルク体の co-pre HNCM は鋭い積層構造由来の回折ピークを有しており、規則的な積層構造を有していた。バルク体の co-pre HNCM と比較して、L-NS-NCM と as-prepared S-NS-NCM はブロードな回折ピークを示した。さらに、S-NS-NCM では層構造に由来する回折ピークは非常に弱かった。これらの結果は、ナノシート再積層体、特に S-NS-NCM は規則性の低い不均質な構造を有していることを示唆している。ICP の測定結果から、層間の Li イオン量の減少が見られた。HNCM、L-NS-NCM、as-prepared S-NS-NCM の層状構造の基底面間隔である  $d_{003}$  の値はそれぞれ 0.474 nm、0.471 nm、0.468 nm であり、再積層体において層間距離が減少していた。これは、層間のプロトンと比較してイオン半径の大きい  $\text{Li}^+$  量の減少によると考えられる。

#### 4-3-2-2 SEM 観察結果

##### 4-3-2-2-1 粒子表面観察

SEM 観察により、各粒子のモルフォロジーを調べた。Figure 4-4 に L-NS-NCM の、Figure 4-5 に as-prepared S-NS-NCM の、そして、Figure 4-6 に S-NS-NCM の SEM 観察結果を示す。3-3-1-2 に掲載したように co-pre HNCM は 500 nm から 2  $\mu\text{m}$  程度の多角形な粒子であった。L-NS-NCM は 1–20  $\mu\text{m}$  程度の大きな粒子であり、表面には large-NS と思われるが 50–600 nm 程度の板状の粒子が乱雑に堆積していた。As-prepared S-NS-NCM は 3–50  $\mu\text{m}$  程度の大きな粒子であった。この大きな粒子は、50–100 nm 程度の small-NS と思われる微小な粒子で構成されていた。ボールミルにより、S-NS-NCM は粒子サイズが 500 nm から 3  $\mu\text{m}$  と、co-pre HNCM と同程度以下まで粉砕されていた。S-NS-NCM は、small-NS が凝集して形成したと思われる 50–100 nm 程度の粒子から構成されていた。

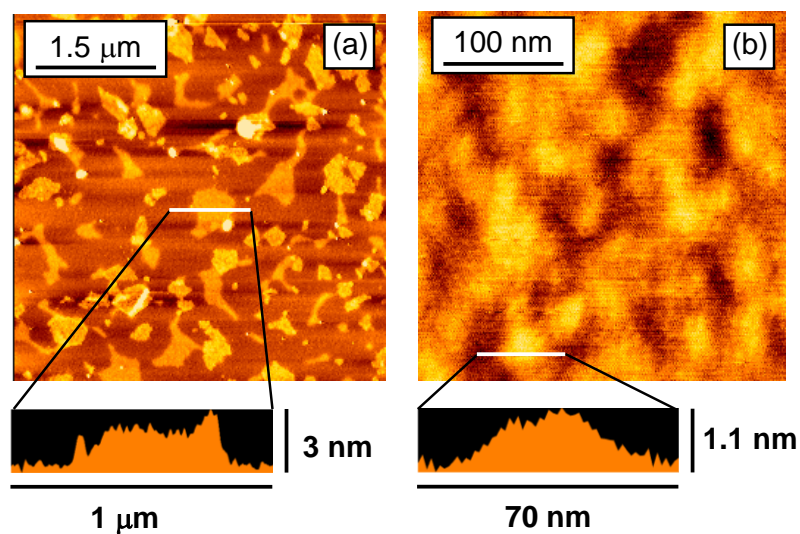


Figure 4-2 AFM images of (a) large-NS and (b) small-NS.

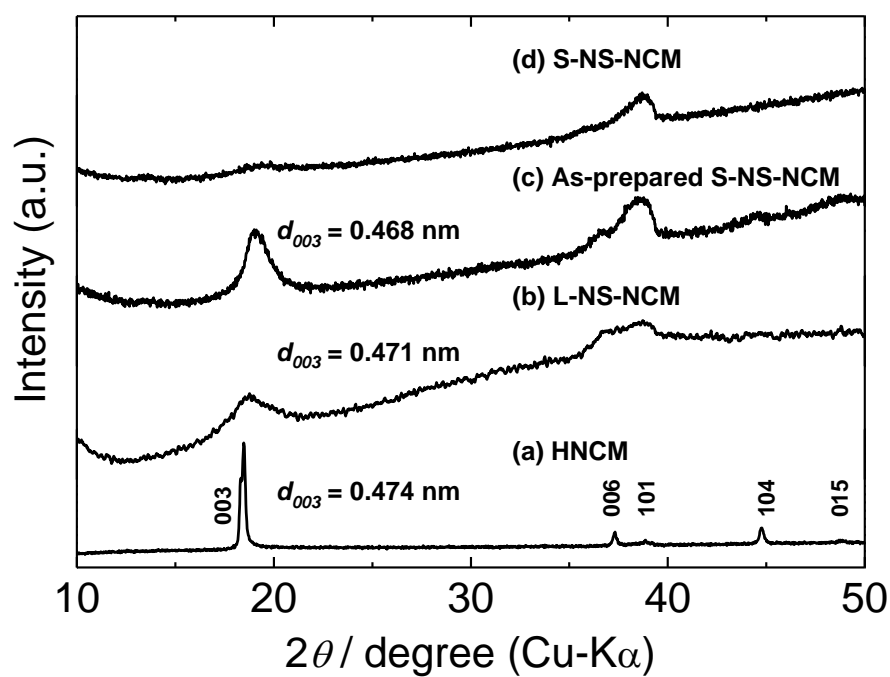


Figure 4-3 XRD patterns of (a) HNCM, (b) L-NS-NCM, (c) as-prepared S-NS-NCM and (d) S-NS-NCM. The chemical compositions shown in the figure were obtained by ICP measurements.

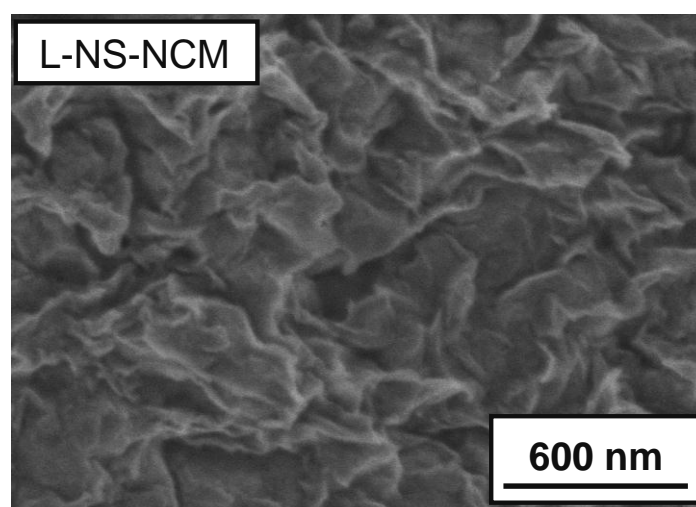
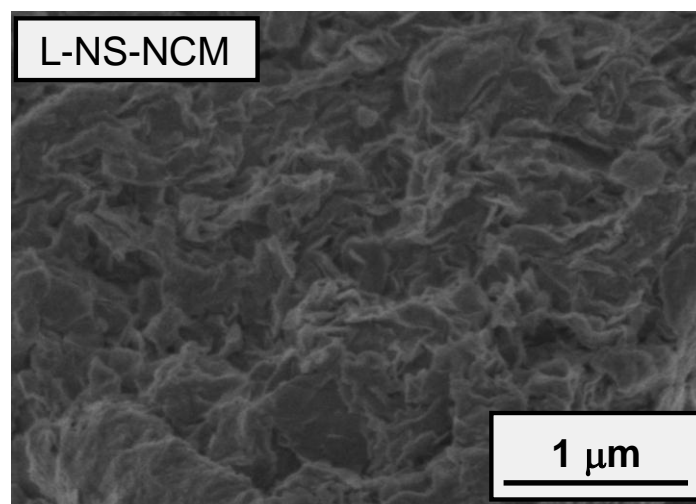
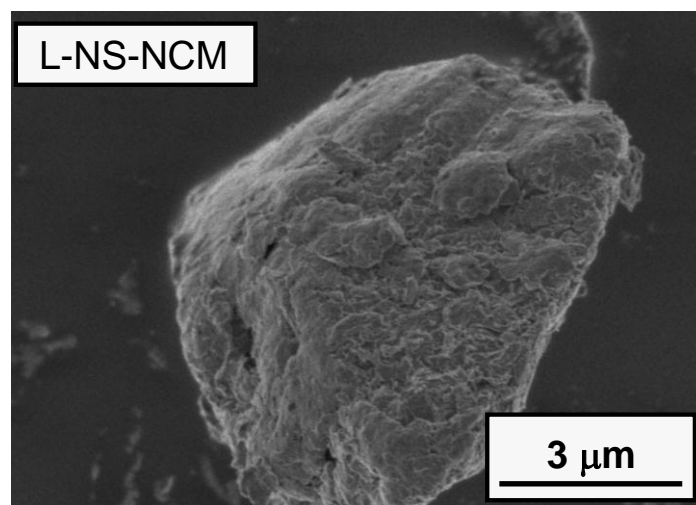


Figure 4-4 SEM images of L-NS-NCM

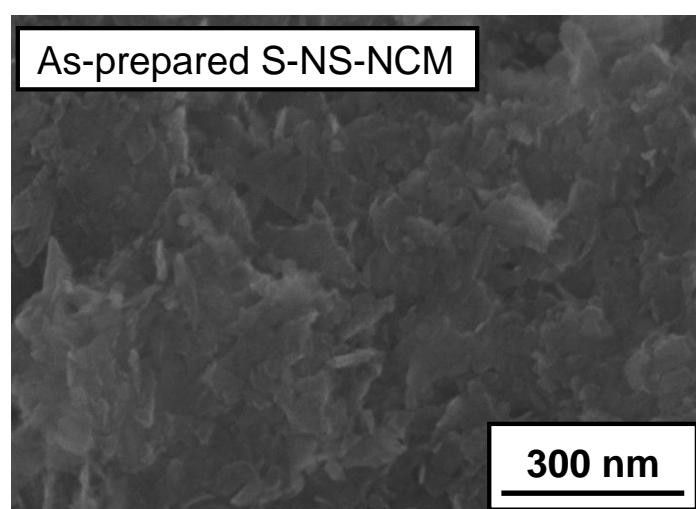
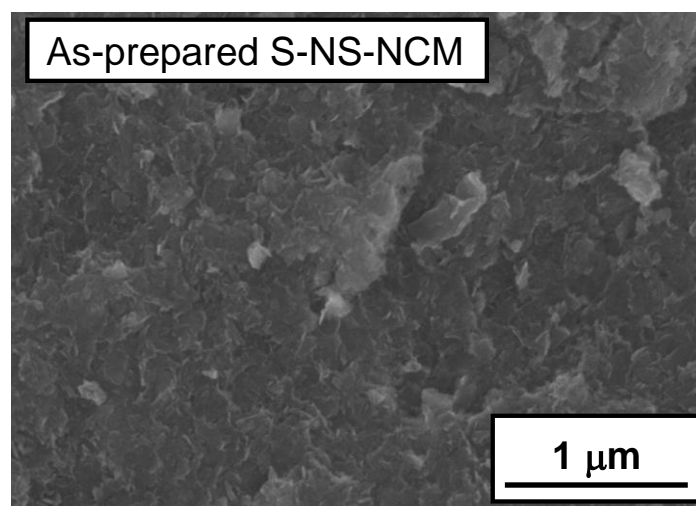
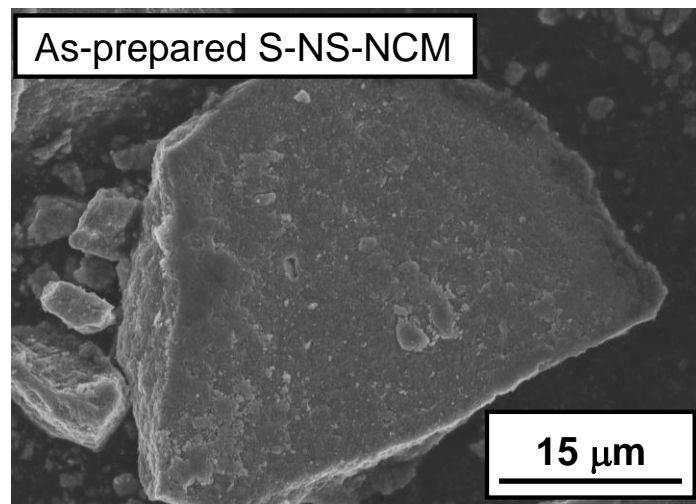


Figure 4-5 SEM images of as-prepared S-NS-NCM



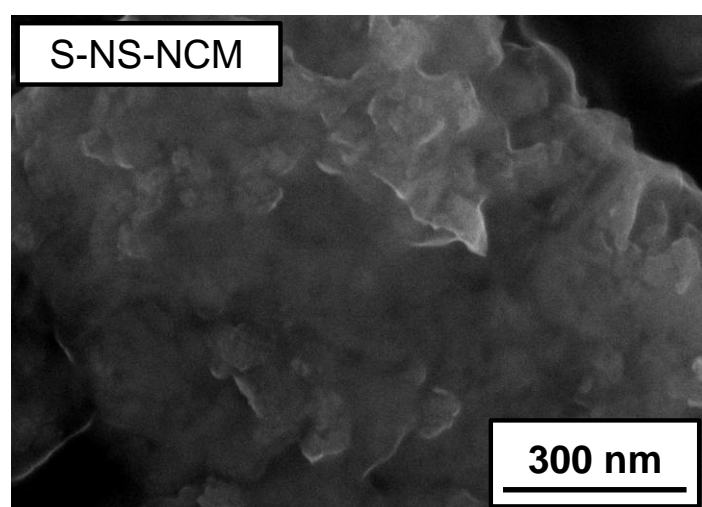
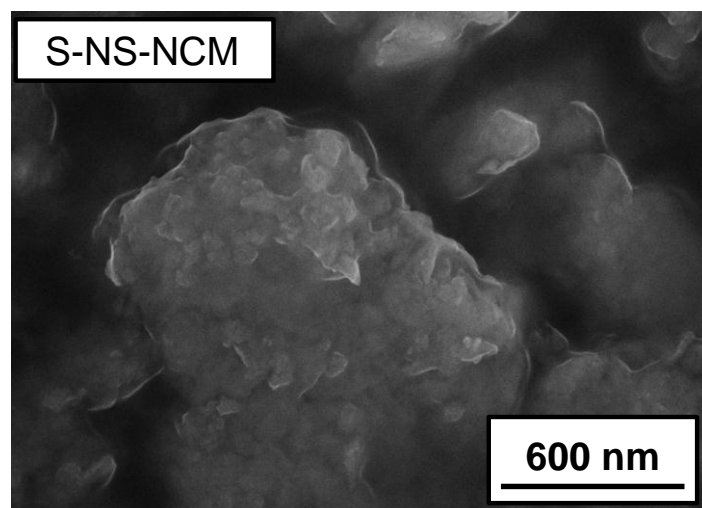
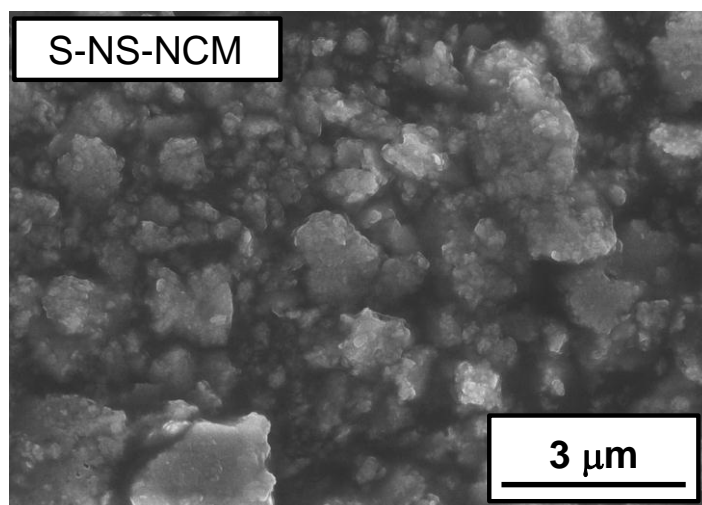


Figure 4-6 SEM images of S-NS-NCM

#### 4-3-2-2 粒子断面観察

Figure 4-7 に S-NS-NCM と L-NS-NCM の断面 SEM 観察像を示す。断面は FIB 法により形成した。S-NS-NCM と L-NS-NCM はどちらも多くの空隙を含んでいた。L-NS-NCM の場合、折り曲がった large-NS 同士がお互いに重なりあうように積層していた。積層部分は層状構造を維持していた。一方で、S-NS-NCM は small-NS からなる不均質な積層構造を有していた。S-NS-NCM 中の small-NS 同士の積層による結合力は L-NS-NCM 中の large-NS よりも弱いように思われた。

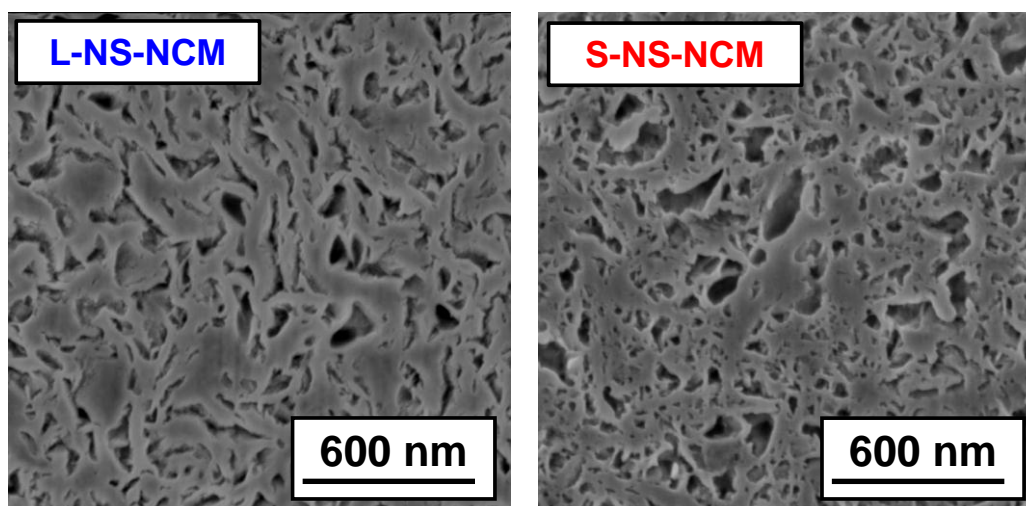


Figure 4-7 Cross-sectional SEM images of L-NS-NCM and S-NS-NCM.

#### 4-3-2-3 BET 測定

ガス吸着法によって各粒子の比表面積、細孔体積を求めた。粒子径、比表面積及び細孔体積をTable 4-1に示す。L-NS-NCMは比表面積NS-NCM、 $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、細孔体積 $0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ であった。これらの値は、バルクのco-pre HNCMとほぼ同程度であった。一方で、as-prepared S-NS-NCMとS-NS-NCMはそれぞれ  $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 $56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ という大きな比表面積を有しており、細孔体積も $0.22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、 $0.14 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ と大きな値であった。Small-NSを用いた場合に比表面積と細孔体積が大きく増加した。

Table 4-1 Particle size, specific surface area, and pore volume of each particle.

Electrodes	Particle size ( $\mu\text{m}$ )	Specific surface area ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Pore volume ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )
HNCM	0.5–2	6	0.02
L-NS-NCM	1–20	8	0.02
As-prepared S-NS-NCM	3–50	80	0.22
S-NS-NCM	0.5–3	56	0.14

#### 4-3-2-4 微細構造のまとめ

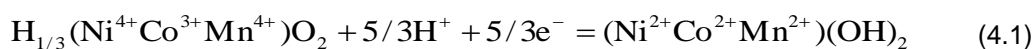
XRD測定、SEM観察、BET測定の結果から、各電極の微細構造の違いが明確に見られた。バルクのco-pre HNCMでは酸化物層が規則的に積層した構造を有していた。一方、S-NS-NCMは乱雑にナノシートが積層した層構造を有しており、L-NS-NCMはそれらの中間的な構造であった。L-NS-NCMはco-pre HNCMと同程度の小さな比表面積と細孔体積を有していた。これは恐らく、比較的均質な積層構造、大きな粒子サイズ、積層構造を有しており表面がlarge-NSに覆われた構造に起因すると考えられる。一方で、S-NS-NCMはsmall-NSから構成された不均質な積層構造を有しており、大きな比表面積と細孔体積を有していた。

As-prepared S-NS-NCMとS-NS-NCMの微細構造の違いは以下のように考察した。再積層する初期の段階において、シートは比較的乱雑に凝集することが予想される。一方、凝集が進み粒子がある程度の大きさになると、粒子表面にナノシートが比較的均一に積層するようになると予想される。従って、As-prepared S-NS-NCMの表面ではsmall-NSが比較的均一に積層し、内部ではナノシートが不均質に積層していると考えられる。一方、この粒子をボールミルにより粉砕すると、NS-NCM表面の比較的規則性の高い積層構造が破壊され、粒子内部に存在していた不均質な積層構造を有した部分が表面として生じることが考えられる。従って、S-NS-NCMは不均質な積層構造を有していると考えられる。

### 4-3-3 (Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> ナノシート再積層体の電気化学特性

#### 4-3-3-1 サイクリックボルタモグラム

Figure 4-8 に Co-pre HNCM と S-NS-NCM の 1M KOH 中、掃引速度 0.1 mV s<sup>-1</sup> でのサイクリックボルタモグラムを示す。Co-pre HNCM と S-NS-NCM どちらの電極も、ほぼ同一の酸化還元電位で電流ピークが観察された。しかし一方で、S-NS-NCM は co-pre HNCM よりも大きくブロードなピーク電流を示し、S-NS-NCM で反応抵抗が低減されていることが示唆された。第 3 章で述べたように、HNCM のアルカリ溶液中での反応は、プロトンの挿入脱離による



で表される酸化還元反応であると考えられる。CV における反応電位[7]–[9]と 3-3-7 で示した XANES 測定の結果から、Figure 4-8 の各電流ピークは Ni<sup>4+</sup>/Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup>、Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>2+</sup> であると考えられる。S-NS-NCM においても co-pre HNCM と同様に、Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> の反応電位での還元電流はほとんど観察されなかった。このことから、S-NS-NCM についても Co<sup>3+</sup> が Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>2+</sup> の反応電位で還元されていることが示唆された。3-3-2-1 でも述べたように、LNCM の有機電解液系におけるリチウムイオンの脱挿入反応では Ni<sup>4+</sup>/Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>4+</sup>/Co<sup>3+</sup> の反応のみが起こるとされており[10]–[12]、この CV で観察された Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup>、Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>2+</sup> の反応は水溶液系に独特の反応である。

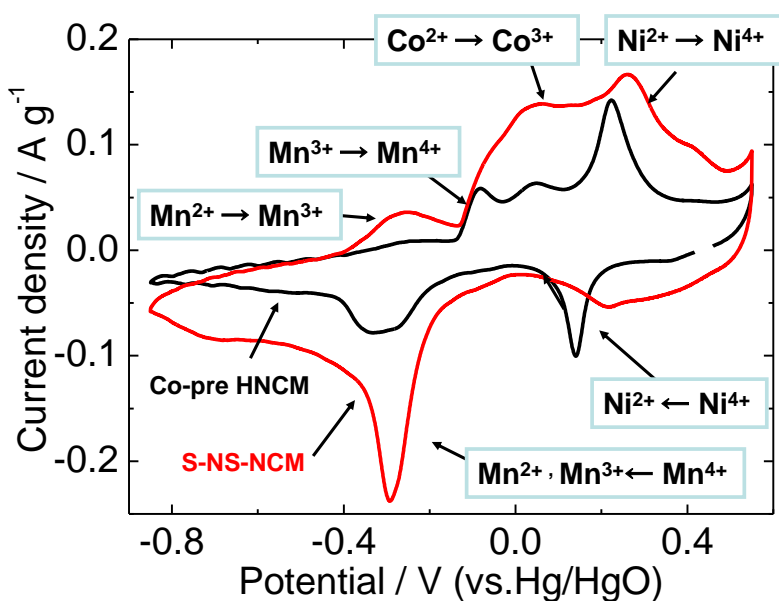


Figure 4-8 Cyclic voltammograms for co-pre HNCM and S-NS-NCM.

#### 4-3-3-2 充放電曲線

Figure 4-9 に co-pre HNCM、L-NS-NCM、S-NS-NCM の電流密度  $300 \text{ mA g}^{-1}$  における充放電曲線を示す。L-NS-NCM と S-NS-NCM は co-pre HNCM よりも大きな容量を示した。いずれの放電曲線においても、2 段のプラトーが明瞭に観察された。高電位側のプラトーが  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$  に、低電位側のプラトーが  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$  の還元それぞれ相当していると考えられる。充電曲線と放電曲線のプラトー電位の差は L-NS-NCM と S-NS-NCM において、減少していた。このことは、ナノシート電極における反応抵抗の減少を示唆している。

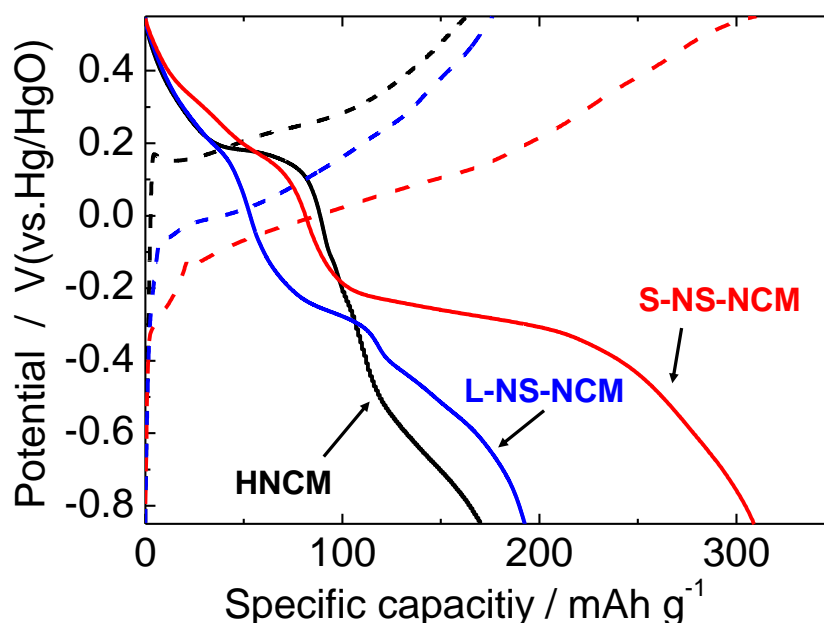


Figure 4-9 Charge/discharge curves for co-pre HNCM, L-NS-NCM, and S-NS-NCM at a current density of  $300 \text{ mA g}^{-1}$  in a 1 M KOH aqueous solution.

#### 4-3-3-3 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ナノシート再積層体のサイクル特性

##### 4-3-3-3-1 電解液の pH による影響

Figure 4-10 に L-NS-NCM の 1M, 2M 及び 8M KOH 中でのサイクル特性を示す。1M KOH 中で、L-NS-NCM は非常に安定したサイクル特性を示した。一方、高濃度の 2M 及び 8M KOH 水溶液中では、充放電サイクルに伴い、容量が大きく減少した。3-3-3-1 で示したようにバルクの co-pre HNCM においても高濃度の KOH 中では容量劣化が生じた。ナノシート電極の活性が高く、望んでいる充放電反応だけでなく、劣化に関わる反応も活性化してしまったと考えられる。以降の測定では、最も安定なサイクル特性が得られた 1M KOH 中で測定を行った。

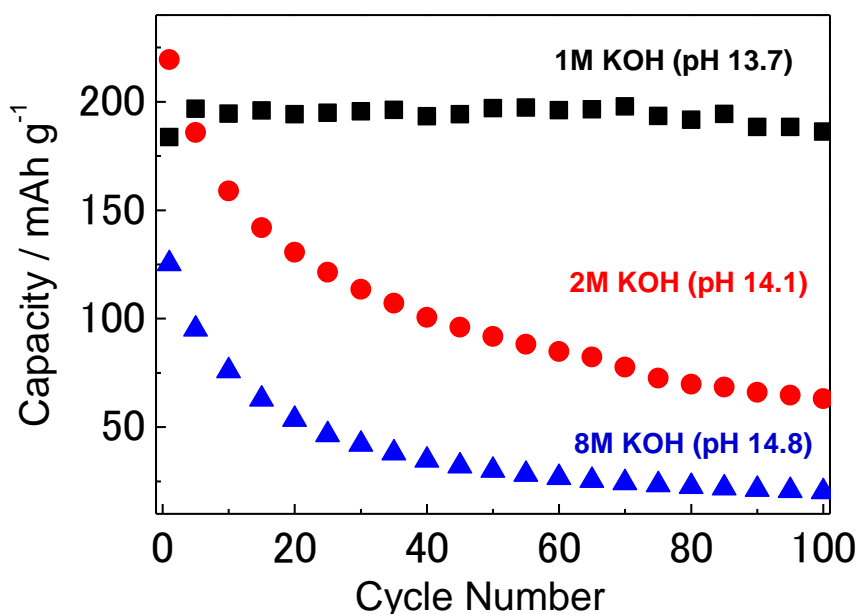


Figure 4-10 Cycle stabilities of L-NS-NCM in 1, 2, and 8 M KOH aqueous solutions at a current density of  $300 \text{ mA g}^{-1}$ . The potential range was  $-1$ – $0.45 \text{ V}$  for 8 M KOH aqueous solution and  $-0.85$ – $0.55 \text{ V}$  for 1 and 2 M KOH aqueous solutions, respectively.

#### 4-3-3-3-2 電極微細構造による比較

Figure 4-11 に co-pre HNCM、L-NS-NCM、S-NS-NCM のサイクル特性を示す。HNCM 電極は CV 測定後の電極を用いた。HNCM と L-NS-NCM は非常に良好なサイクル特性を示し、それぞれ第一サイクルで  $171$ 、 $183 \text{ mAh g}^{-1}$  と同程度の容量を示した。また、100 サイクル後においてもそれぞれ  $140$ 、 $186 \text{ mAh g}^{-1}$  を維持していた。一方、S-NS-NCM は第一サイクルで  $312 \text{ mAh g}^{-1}$  と大きな容量を示したが、初期の 50 サイクルで急激な容量低下を起こした。

Figure 4-12 にサイクルに伴う S-NS-NCM の放電曲線の変化を示す。高電位側、低電位側の何れにおいても容量減少が見られた。第一サイクルで、高電位で約  $100 \text{ mAh g}^{-1}$ 、低電位側で約  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  程度の容量が得られていたのに対して、30 サイクル後では高電位で約  $70 \text{ mAh g}^{-1}$ 、低電位側で約  $140 \text{ mAh g}^{-1}$  の容量が得られ、同じ割合で一様に容量減少していた。充放電時のプラトー電位の差が大きくなっており反応分極が大きくなっていた。

新しい電極を用いて、HNCM と L-NS-NCM のより長い充放電サイクル特性評価を行った。Figure 4-13 に電流密度  $1000 \text{ mA g}^{-1}$ 、電位範囲  $-0.60$ – $0.55 \text{ V vs. Hg/HgO}$  での標準化したサイクル特性を示す。HNCM は第一サイクル目で  $98 \text{ mAh g}^{-1}$  の容量を示したが、初期 10 サイクルの間に  $60 \text{ mAh g}^{-1}$  程度まで容量減少し、その後その容量を維持した。L-NS-NCM は  $70 \text{ mAh g}^{-1}$  (初期放電容量の 87%) という容量を 1000 サイクル後でも維持していた。

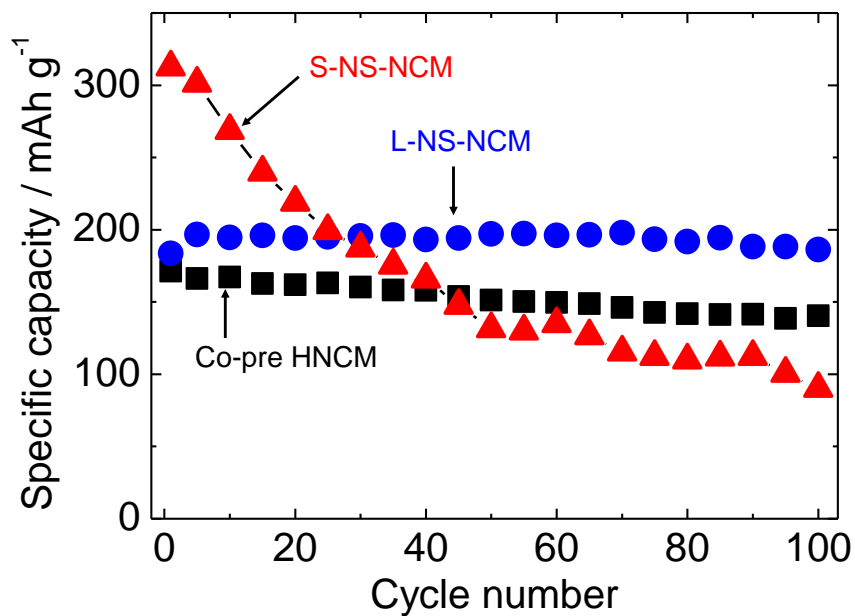


Figure 4-11 Cycle stabilities of co-pre HNCM, L-NS-NCM and S-NS-NCM in a 1 M KOH aqueous solution at a current density of  $300 \text{ mA g}^{-1}$ . The potential range was  $-0.85$ – $0.55 \text{ V}$  vs.  $\text{Hg/HgO}$ .

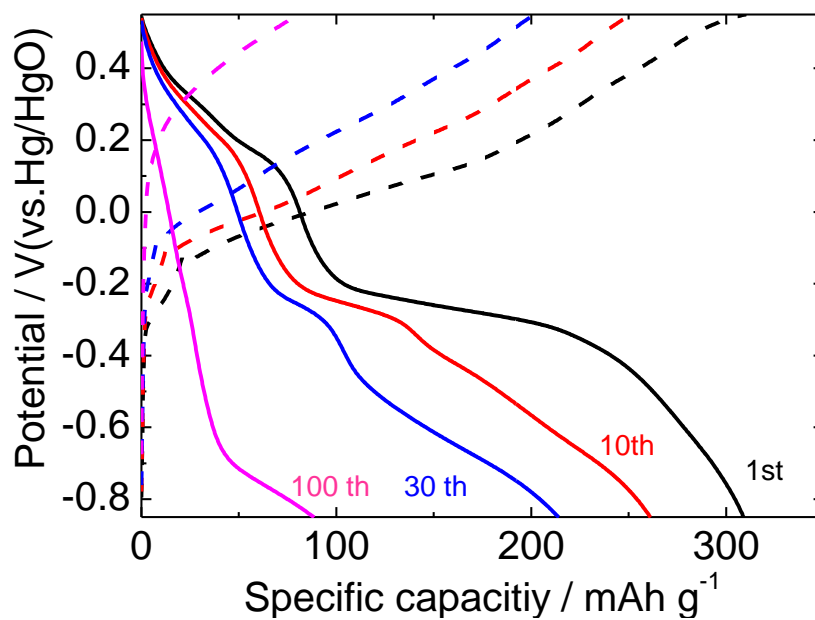


Figure 4-12 Charge/discharge curves of S-NS-NCM at 1st, 10th, 30th and 100th cycles in 1M KOH aqueous solution at a current density of  $300 \text{ mA g}^{-1}$ .

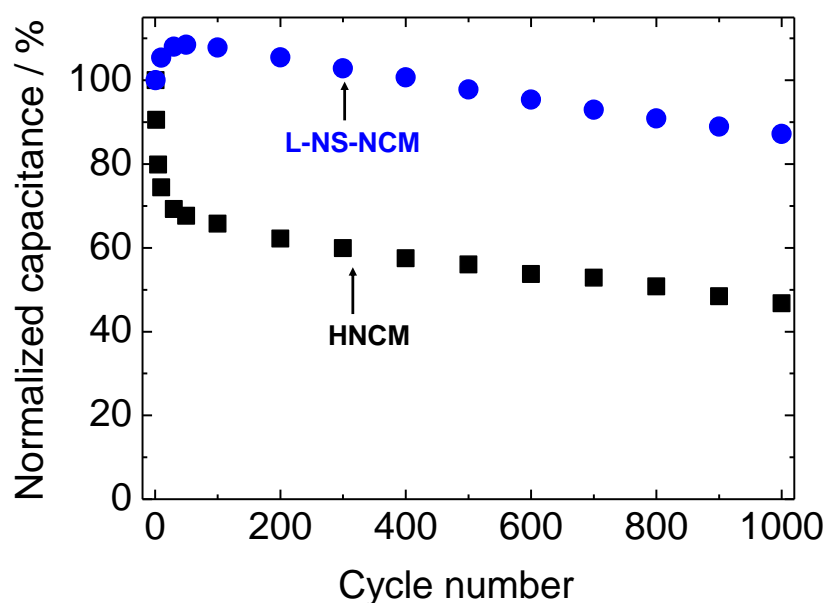


Figure 4-13 Normalized cycle stabilities of HNCM and L-NS-NCM at a ccurrent density of 1000 mA g<sup>-1</sup>. The potential range was -0.6–0.55 V vs. Hg/HgO.

#### 4-3-3-3 サイクル測定後の構造評価

サイクル測定後の電極の構造評価を XRD 測定と SEM 観察により行った。Figure 4-14 に電気化学測定前の co-pre HNCM, 100 サイクル測定後の L-NS-NCM, as-prepared S-NS-NCM, 及び S-NS-NCM の XRD 測定結果を示す。何れのサンプルも HNCM の酸化物層面内ピークと思われるピークが観察され、スピネル構造と思われるピークは確認されなかった。S-NS-NCM では積層構造由来と思われるピークも観察された。サイクルに伴う容量低下の原因はスピネル相への変化ではなく、微細な積層構造の変化によるものであることが示唆された。

Figure 4-15 に電気化学測定後の as-prepared S-NS-NCM の SEM 観察像を示す。数~数十 $\mu$ m 程度の大きな粒子が観察された。電気化学測定前と粒子径はほぼ同定度であった。バルクの co-pre HNCM で見られたようなひび割れは観察されなかった。不均質な積層構造により物理的なストレスが軽減された可能性が示唆された。粒子の表面には、数十 nm 程度の大きさの粒子が堆積している様子が観察された。電気化学測定前にはシート状の粒子が堆積していたが、電気化学測定後は球状の粒子が凝集しているように見られた。充放電サイクルに伴いナノシートプロセス由来の不均質な積層構造が失われ、シートが比較的均質に積層した微粒子が凝集して数~数十 $\mu$ m 程度の大きな粒子を形成していると考えられる。



これらのサイクル特性の違いは、活物質の微細構造の違いに起因していると考えられる。HNCM と S-NS-NCM の容量減少は充放電に伴う積層構造の変化から生じていると考えられる。充放電サイクル間の格子体積の変化や、酸化物層の回転やずれなどの構成の変化によって、元の電極微細構造が崩れた可能性が考えられる。これらの効果は S-NS-NCM において顕著であった。そのような微細構造の変化が電子伝導やイオン伝導の阻害や表面積の減少などを引き起こし、反応抵抗の増大に至ったと考えられる。一方で、L-NS-NCM は充放電サイクルを経ても、元の微細構造を保っていたと考えられる。L-NS-NCM は酸化物層同士が強く結びついた空隙を多く有した微細構造をしているため、充放電サイクル中に粒子にかかる物理的な負荷が軽減されたのではないかと考えられる。以上から、L-NS-NCM の優れたサイクル特性は、large-NS が相互に強く結びついた積層構造に起因していると考えられる。

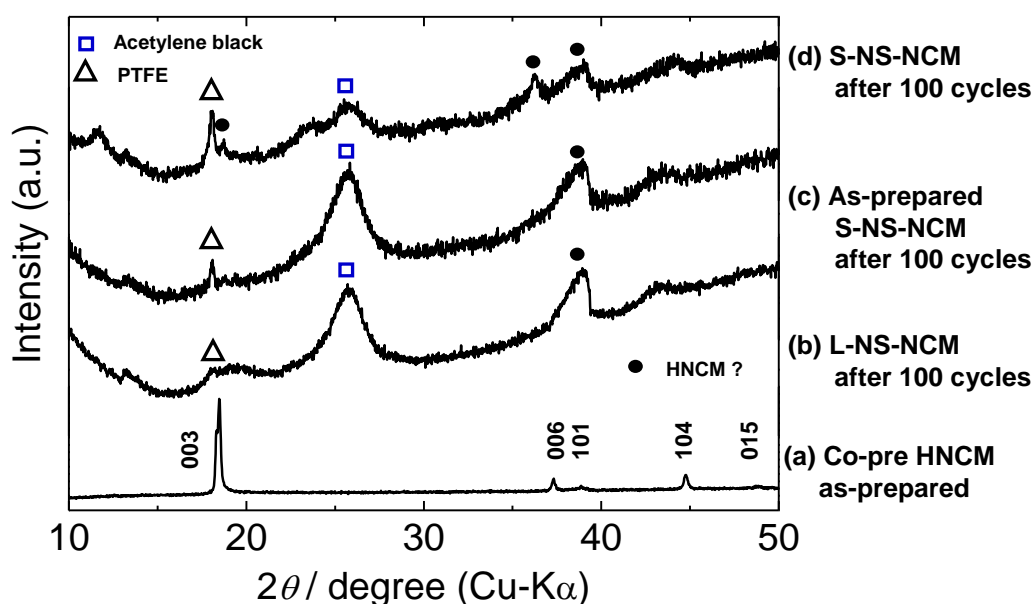


Figure 4-14 XRD patterns for (a) co-pre HNCM, (b) L-NS-NCM after 100 cycles, (c) as-prepared S-NS-NCM after 100 cycles, and (d) S-NS-NCM after 100 cycles.

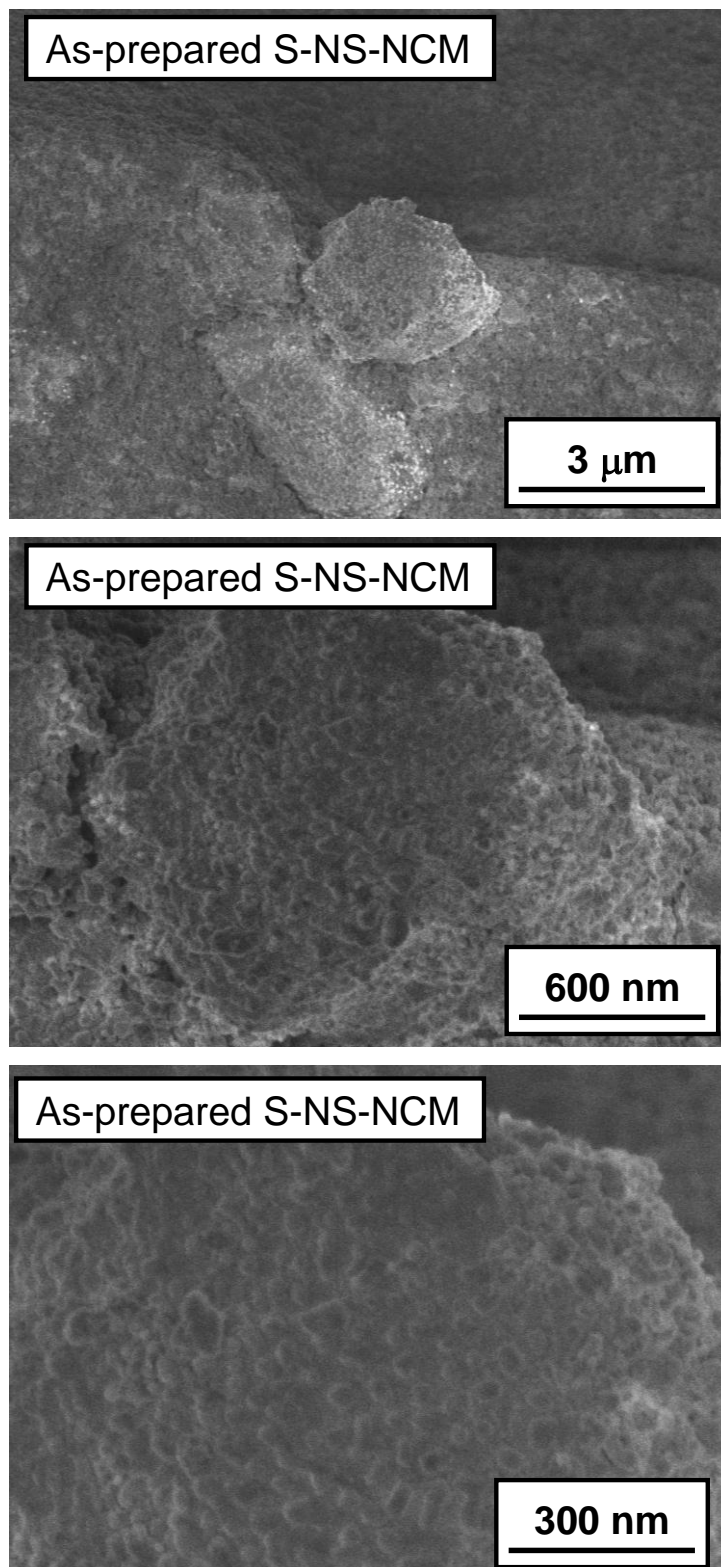


Figure 4-15 SEM images of as-prepared S-NS-NCM after electrochemical measurements.

#### 4-3-3-4 ( $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ ) $\text{O}_2$ ナノシート再積層体のレート特性

##### 4-3-3-4-1 広い電位範囲におけるレート特性

Figure 4-16 に co-pre HNCM と L-NS-NCM の、1M KOH 中、 $-0.85\text{--}0.55\text{ V vs. Hg/HgO}$  でのレート特性を示す。低電流密度  $50\text{ mA g}^{-1}$  時、co-pre HNCM と L-NS-NCM はそれぞれ  $316\text{ mAh g}^{-1}$ ,  $247\text{ mAh g}^{-1}$  の容量を示した。大電流密度時にはそれぞれ  $97\text{ mAh g}^{-1}$ ,  $141\text{ mAh g}^{-1}$  の容量を示し、L-NS-NCM の方が大容量を維持した。Figure 4-17 に co-pre HNCM と L-NS-NCM の種々の電流密度における充放電曲線を示す。50  $\text{mA g}^{-1}$  の充電から測定を開始したため、充電容量は  $100\text{ mAh g}^{-1}$  程度であった。放電曲線において、co-pre HNCM は電流密度の増加に伴い、高電位、低電位ともに容量低下し、特に低電位側の反応における容量低下が顕著であった。一方、L-NS-NCM は高電位側では co-pre HNCM よりも小さな容量であったが、高電流密度時の低電位での容量低下が小さかった。これは、どちらの電極においても、反応抵抗が充電状態に大きく依存するが、L-NS-NCM では充電状態の違いによる反応抵抗の変化が co-pre HNCM よりも小さいことを示唆している。反応抵抗の評価については、4-3-3-5 で詳細を述べる。

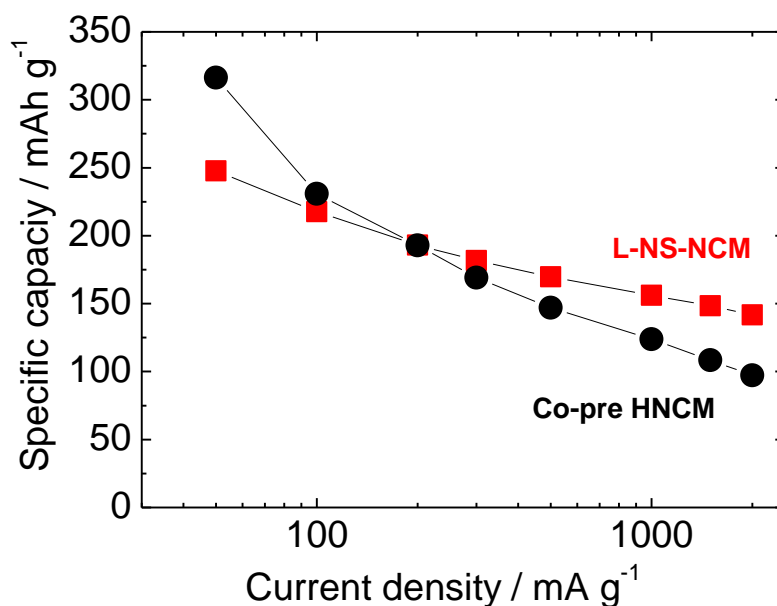


Figure 4-16 Rate capabilities of co-pre HNCM and S-NS-NCM in a 1 M KOH aqueous solution. The potential range was  $-0.85\text{--}0.55\text{ V vs. Hg/HgO}$ .

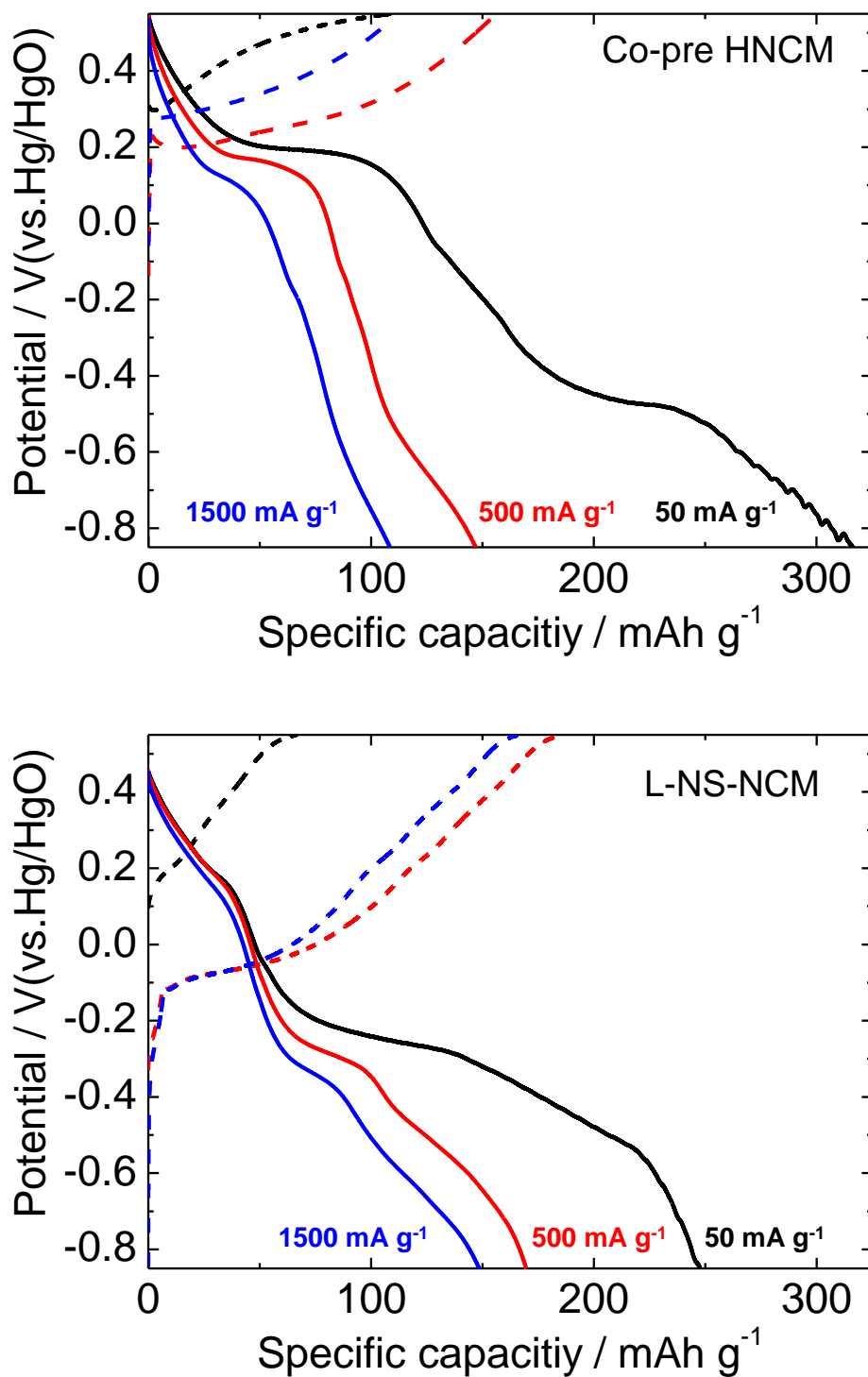


Figure 4-17 Charge/discharge curves for co-pre HNCM and L-NS-NCM in a 1 M KOH aqueous solution at current densities of 50, 300, and 1500 mA g<sup>-1</sup>.

#### 4-3-3-4-2 狭い電位範囲におけるレート特性

L-NS-NCM について  $-0.85\text{--}0.55\text{ V vs. Hg/HgO}$  でレート特性評価を行ったが、S-NS-NCM では  $-0.7\text{ V vs. Hg/HgO}$  付近の電位で低電流密度時に Figure 4-18 に示すような水の電解反応と思われる反応が観察されたため、 $-0.6\text{--}0.55\text{ V vs. Hg/HgO}$  で評価を行った。Figure 4-19 に  $-0.6\text{--}0.55\text{ V vs. Hg/HgO}$  で測定した co-pre HNCM、L-NS-NCM、S-NS-NCM のレート特性を示す。S-NS-NCM は全ての電流密度で co-pre HNCM よりも大きな容量を示した。S-NS-NCM は電流密度  $50\text{ mA g}^{-1}$  時に  $395\text{ mAh g}^{-1}$  ( $1236\text{ F g}^{-1}$ )、 $1000\text{ mA g}^{-1}$  時に  $137\text{ mAh g}^{-1}$  ( $430\text{ F g}^{-1}$ )、という極めて大きな容量を示した。 $395\text{ mAh g}^{-1}$  という容量は、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$  の酸化還元反応の理論最大容量 ( $\sim 500\text{ mAh g}^{-1}$ ) の 8 割に相当する大容量である。またこの容量は、 $\text{RuO}_2$  のカーボンとの複合体において報告されている値 ( $980\text{ F g}^{-1}$ ) [13] をも凌駕しており、電気化学キャパシタ用粉体電極(薄膜電極を除く)では得られていない大容量が得られた [13]–[27]。ナノシートプロセスによる比表面積の増大と微粒子化による電極反応抵抗の低減が大容量化に寄与していると考えられる。

Figure 4-20 に種々の電流密度での co-pre HNCM、S-NS-NCM の放電曲線を示す。 $-0.85\text{--}0.55\text{ V vs. Hg/HgO}$  での測定時と同様に、Co-pre HNCM は電流密度の増加に伴い、高電位、低電位ともに容量低下し、特に低電位側の反応における容量低下が顕著であった。一方 S-NS-NCM は高電位側での反応は、電流密度による影響をほとんど受けていなかった。低電位での反応は、電流密度の増加に伴い、急激な容量減少が見られた。S-NS-NCM においても、反応抵抗が充電状態に大きく依存し、L-NS-NCM よりも反応抵抗が大きく変化することが示唆された。反応抵抗の詳細は 4-3-3-5 で詳細を述べる。

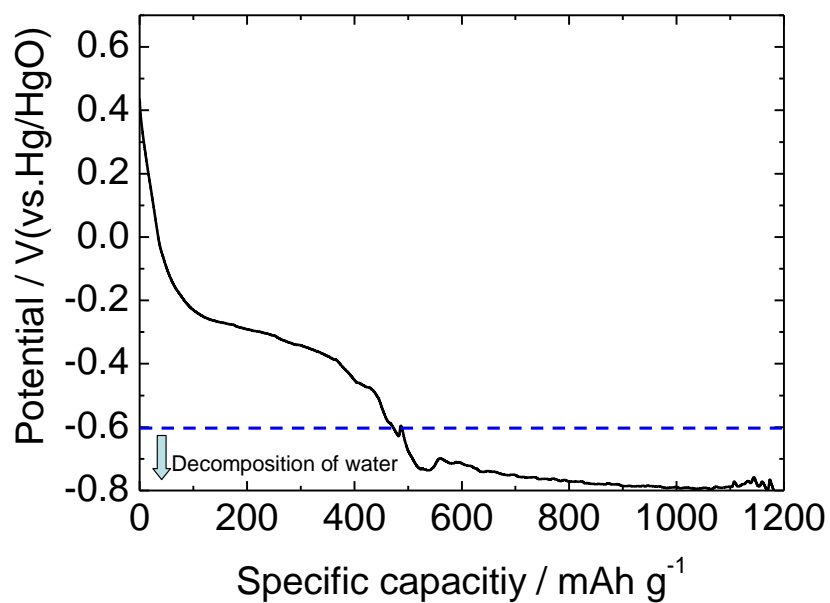


Figure 4-18 Discharge curve for S-NS-NCM in 1 M KOH aqueous solution at a current density of 50 mA g<sup>-1</sup>.

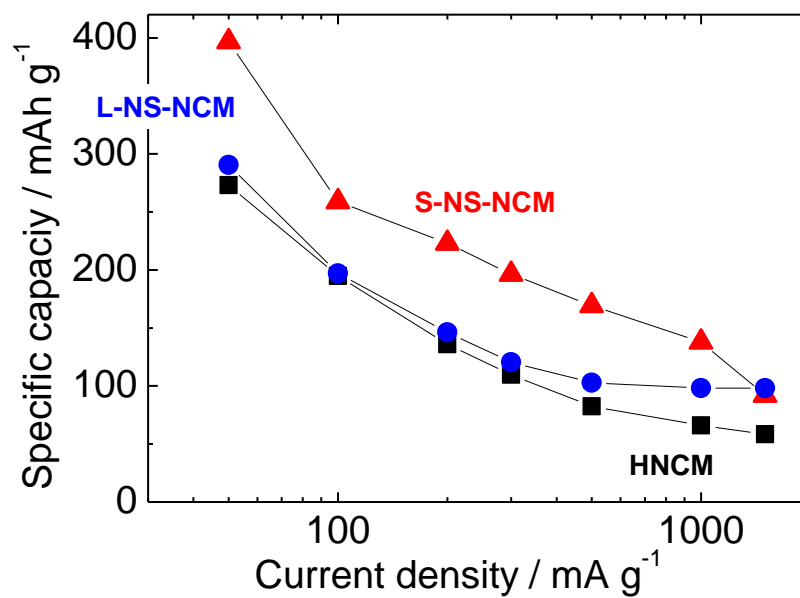


Figure 4-19 Rate capabilities for HNCM, as-prepared S-NS-NCM, and S-NS-NCM.

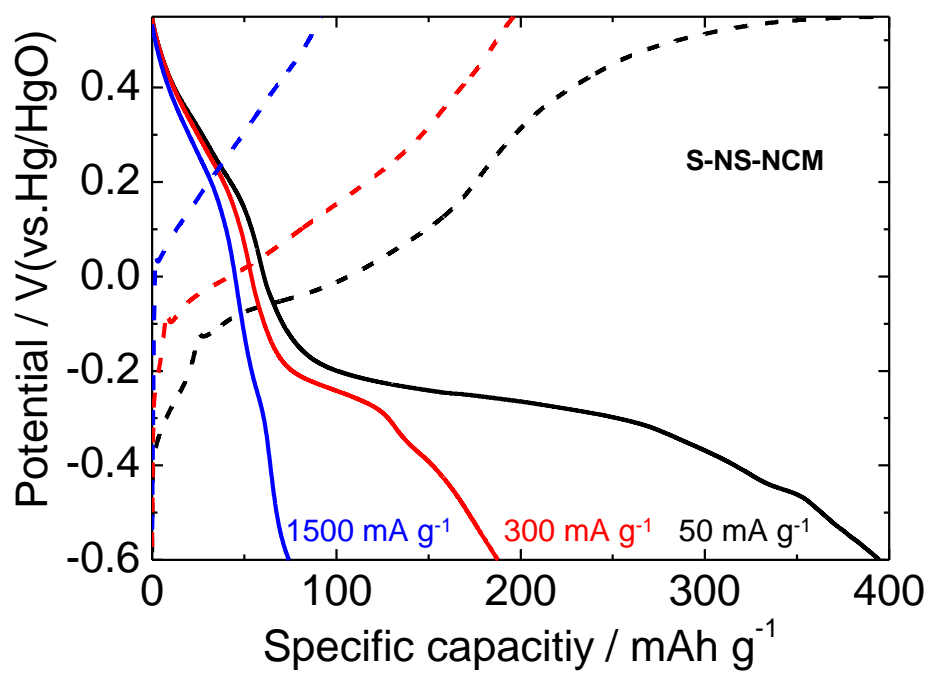
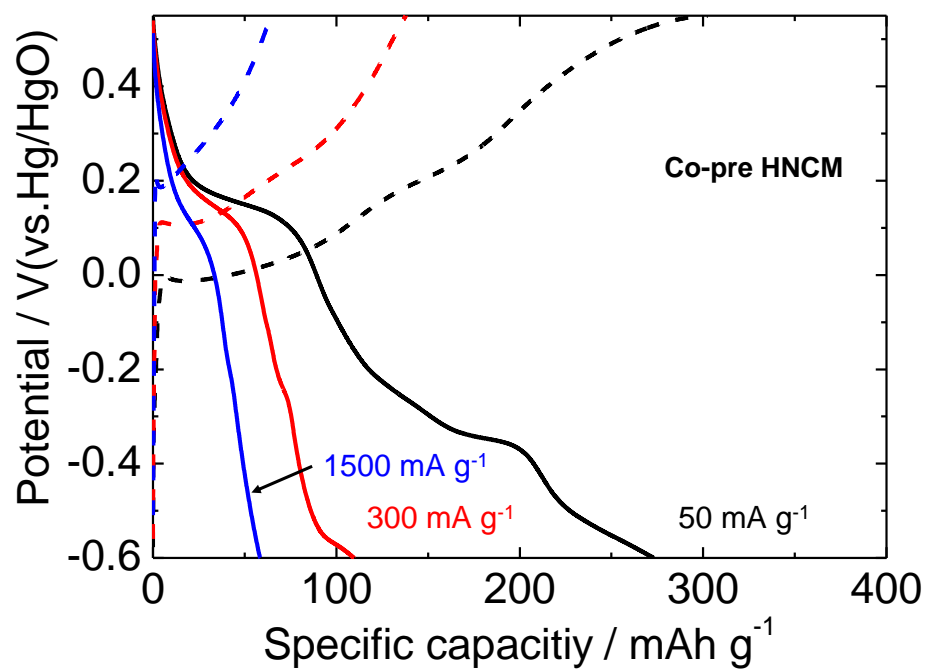


Figure 4-20 Charge/discharge curves for co-pre HNCM and S-NS-NCM in a 1 M KOH aqueous solution at current densities of 50, 300, and 1500 mA g<sup>-1</sup>.

#### 4-3-3-5 交流インピーダンス測定による反応抵抗の評価

電極反応抵抗の詳細を調べるために、co-pre HNCM, L-NS-NCM, 及び S-NS-NCM の交流インピーダンス試験を行った。インピーダンス試験により Figure 3-17 に示したようなインピーダンスプロットが得られ、各電極反応抵抗は Figure 4-21 に示すような等価回路を用いたカーブフィッティングで求められる[3],[28],[29]。理想的なインピーダンスプロットは Figure 4-21(a)に示すような等価回路で表す事ができる。45 度の傾きを持つ直線直線部分はワールブルグインピーダンス

$$Z_w = \frac{\sigma}{(j\omega)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.2)$$

で表される。 $j$ は虚数単位、 $\omega$ は角周波数、 $\sigma$ は定数を表す。また、キャパシタンス  $C$  のインピーダンス  $Z_C$  は

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (4.3)$$

で表される。 $C$  は定数を表す。実際に得られたインピーダンスプロットではこの傾きが 45 度からずれていた。また、電荷移動反応抵抗を表す半円部分が潰れていた。そこで、Figure 4-21(b)に示すような、二重層容量  $C_{dl}$  及びワールブルグインピーダンスをコンスタントフェーズエレメント(CPE)で置き換えた等価回路を用いてフィッティングを行った。CPE のインピーダンス  $Z_{CPE}$  はそれぞれ以下のように表される。

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^p Q} \quad (4.4)$$

ここで  $Q, p$  は定数(ただし、 $0 \leq p \leq 1$ )を表す。

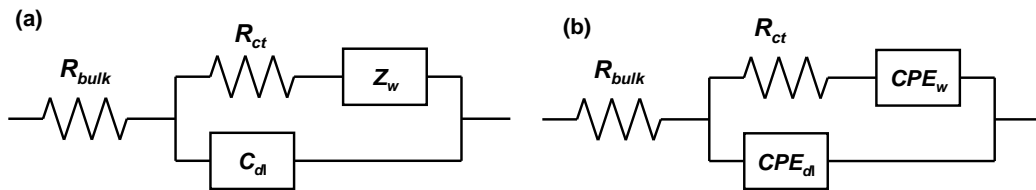


Figure 4-21 Equivalent circuits for curve fittings.



#### 4-3-3-5-1 充電状態でのインピーダンス評価

Figure 4-22にco-pre HNCM、L-NS-NCM、S-NS-NCMのインピーダンスプロットを、

Table 4-2にインピーダンスプロットの等価回路フィッティングにより求めた電荷移動反応抵抗と電気二重層容量を示す。S-NS-NCMが最も大きな二重層容量を示し、L-NS-NCMはco-pre HNCMよりもやや大きな電気二重層容量を示した。電気二重層容量は比表面積が大きくなるにつれて大きくなっていった。電荷移動反応抵抗とイオン拡散抵抗はL-NS-NCMにおいて最も大きく、S-NS-NCMについて最も小さかった。これらの反応抵抗の違いも、下記のように電極の微細構造の違いに起因すると考えられる。

電極活物質内におけるイオン拡散過程には、電解液で満たされた空孔内でのイオン拡散と活物質固相内でのイオン拡散が含まれる。交流インピーダンス試験で得られるインピーダンスプロットにはどちらの拡散の寄与も含まれている。これらの孔内及び固相内での拡散は粒子サイズと空孔体積に大きく影響される。L-NS-NCMは粒子サイズが大きく、空孔体積も小さいために、他の電極と比較して大きなイオン拡散抵抗を示したと考えられる。

Co-pre HNCMとS-NS-NCMは同程度の粒子サイズを有しているが、異なる微細構造を有していた。Co-pre HNCMは均質な積層構造を有しており、比表面積と空孔体積は小さかった。一方で、S-NS-NCMは不均質な積層構造をしており、大きな比表面積と空孔体積を有していた。2-3-3-7でも述べたように層状構造酸化物において、アルカリ金属のようなカチオンの拡散速度は層に平行な方向に対しては速いが、層に垂直な方向のイオン拡散は遅いことが報告されている[30]。したがって、バルクのHNCMのような均一な積層構造中では、プロトンは層に平行な長い距離を移動する必要がある。一方、ナノシート再積層体においては、細孔中に含浸した電解質を介したイオン拡散が可能であること、またシートの横サイズ自体が小さいために層に沿った拡散距離が短いこと、そしてシートの積層がランダムであることにより、シートに沿っての縦方向の拡散パスが生じることがプロトン拡散性の向上に寄与したと考えられる。以上のように、イオン拡散抵抗の違いが生じたと考えられる。

高速な電荷移動反応を実現するには、大きな比表面積、高速なイオンの輸送、十分な電子の供給が重要な要素になる。空孔体積が大きく、電子導電性が十分であり、大きな比表面積を有するとき電荷移動反応抵抗は小さくなる。上述した全ての条件がS-NS-NCM電極においては満たされたと考えられる。大きな比表面積、空孔体積を有する不均質な積層構造によって、S-NS-NCM電極において電荷移動反応抵抗が小さかったと考えられる。

従って、S-NS-NCMの大容量と良好なレート特性はS-NS-NCMの、大きな比表面積、空孔体積を有する不均質な積層構造に起因すると考えられる。

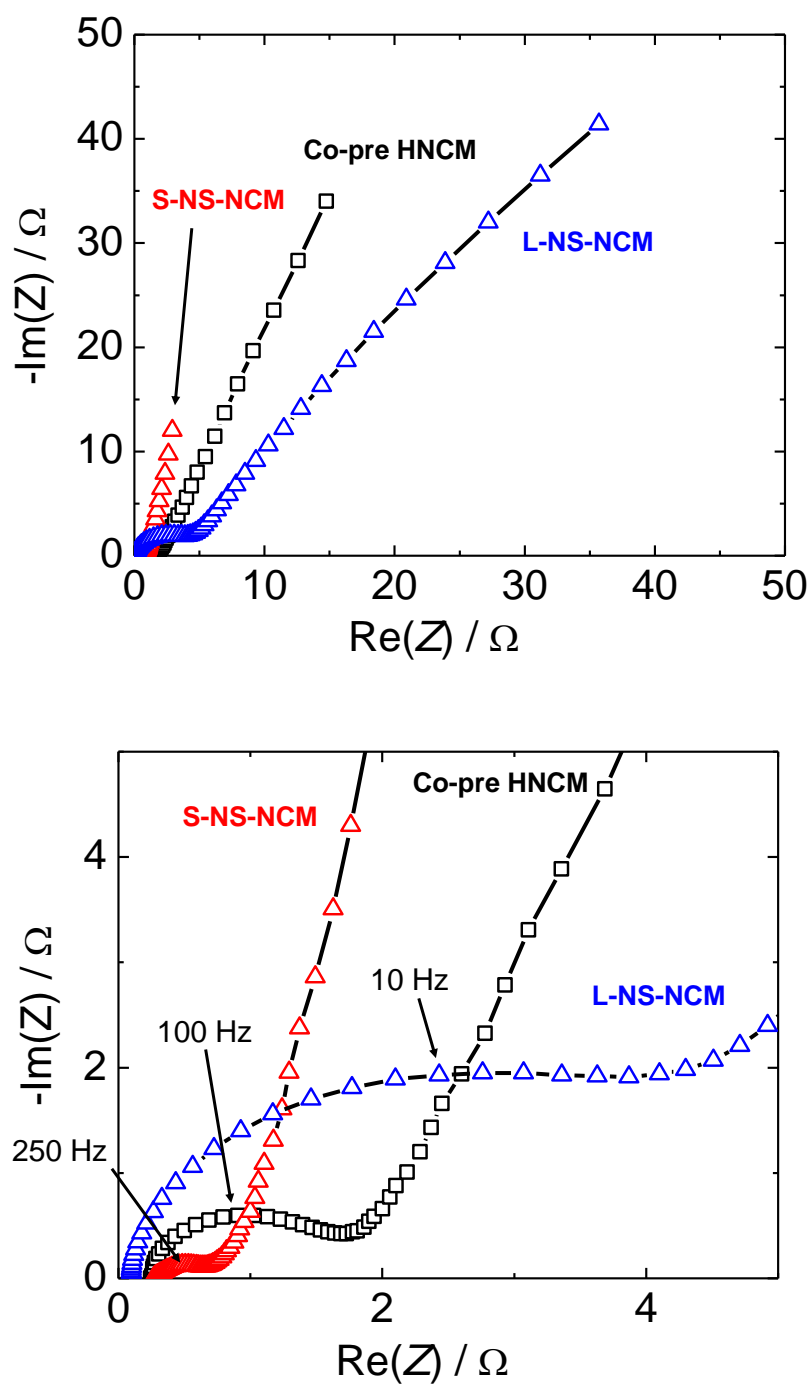


Figure 4-22 Impedance plots of co-pre HNCM, L-NS-NCM, and S-NS-NCM in 1 M KOH at around 0.2 V vs. Hg/HgO.

Table 4-2 Reaction resistances obtained by equivalent circuit fitting of impedance plots.

Electrodes	Charge transfer resistance ( $\Omega$ )	Double layer capacitance (F)	Diffusion resistance (qualitatively)
Co-pre HNCM	1.53	$2.2 \times 10^{-3}$	Intermediate
L-NS-NCM	3.81	$2.9 \times 10^{-3}$	Large
S-NS-NCM	0.56	$5.7 \times 10^{-2}$	Small

#### 4-3-3-5-2 放電状態でのインピーダンス評価

放電状態の co-pre HNCM, L-NS-NCM 及び S-NS-NCM のインピーダンスプロットを Figure 4-23 に示す。充電時同様に、高周波側に電荷移動反応抵抗に相当すると思われる円弧が観察された。電荷移動反応抵抗の大きさを表す円弧の大きさは充電時と同様に、L-NS-NCM において最も大きく、S-NS-NCM について最も小さかった。一方、S-NS-NCM と co-pre HNCM において、低周波数側にも大きな円弧が観察された。詳細は明らかでないが、イオン拡散抵抗と同程度の低周波数領域に見られることから、co-pre HNCM や S-NS-NCM では層内でのイオンの移動に伴い微細な積層構造変化がおこり、その反応抵抗が現れているのでは無いかと考えられる。Co-pre HNCM や、S-NS-NCM においては、低電位での反応において、充放電時に微細な積層構造の変化を伴うために、充放電サイクルに伴う容量低下が引き起こされるのでは無いかと考えられる。一方で、安定なサイクル特性が得られた L-NS-NCM においては、イオンの移動に伴う微細な積層構造の変化がほとんどなかったために、他の電極でみられたような反応抵抗が見られなかったのでは無いかと考えられる。充放電サイクルに伴う微細な構造変化が少ない、サイクル安定性の高い電極の作製に、100–600 nm 程度の大きさのナノシートが有効であることが示唆された。

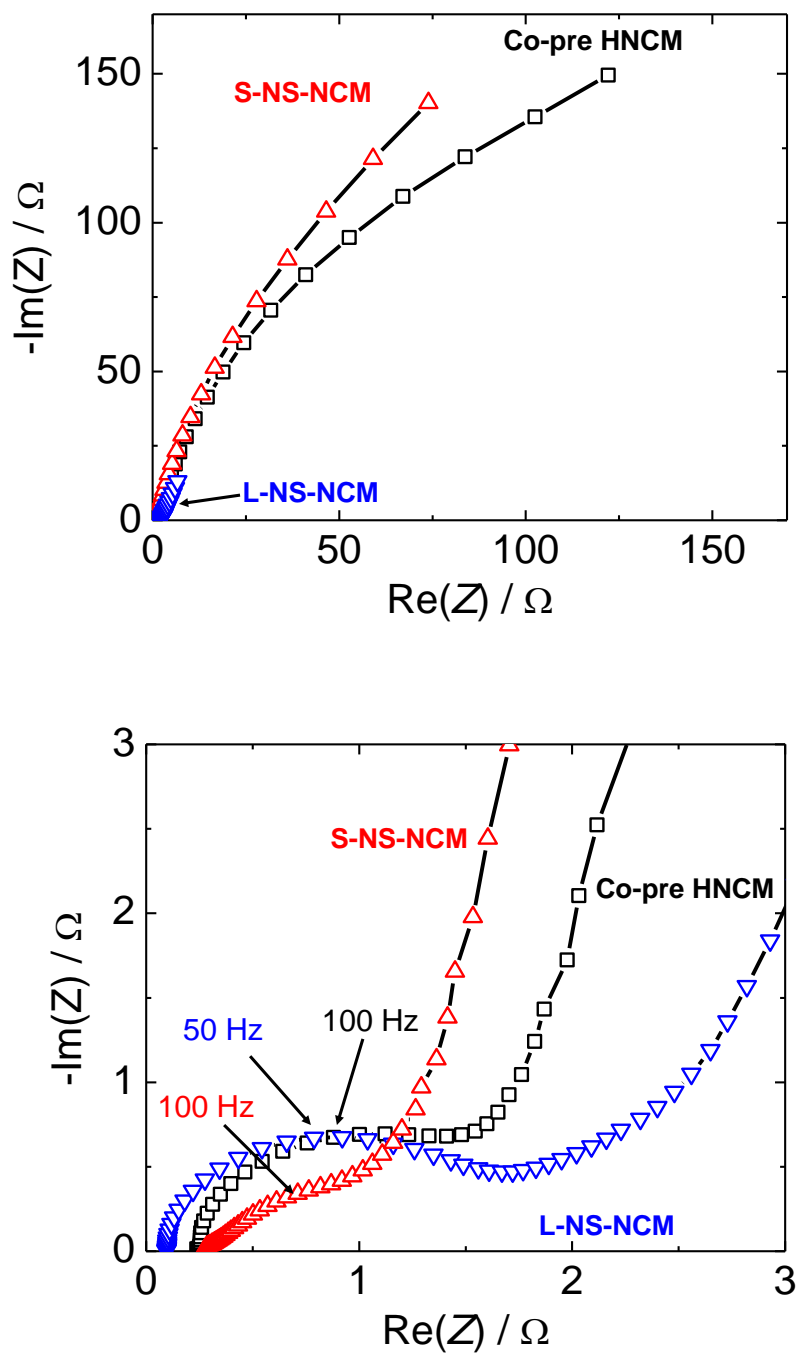


Figure 4-23 Impedance plots of co-pre HNCM (-0.1 V), L-NS-NCM (-0.3 V), and S-NS-NCM (-0.1 V) in 1 M KOH.

#### 4-4 第4章のまとめ

本章では  $\text{H}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{C}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  (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。50–100 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。50–600 nm 程度の大サイズ( $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  ナノシートからなる L-NS-NCM は、バルク体よりもやや大きい比表面積と、乱れた積層構造を有していた。ナノシート電極の活性が高く、8M KOH 中ではサイクル劣化が顕著であったため、1M KOH 中で種々の電気化学測定を行った。S-NS-NCM 電極は  $50 \text{ mA g}^{-1}$  時に  $395 \text{ mAh g}^{-1}$  という大容量を示し、 $1000 \text{ mA g}^{-1}$  時に  $100 \text{ mAh g}^{-1}$  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。 $300 \text{ mA g}^{-1}$  のサイクル試験において、100 サイクル目においても  $186 \text{ mAh g}^{-1}$  の容量を維持していた。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。

## 参考文献

- [1] S. Suzuki, S. Takahashi, K. Sato, and M. Miyayama, *Key Engin. Mater.*, **320** (2006) 223.
- [2] S. Suzuki and M. Miyayama, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) A438.
- [3] H. Jang, S. Suzuki, and M. Miyayama, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (2012) A1425.
- [4] H. Jang, S. Suzuki, and M. Miyayama, *ECS Trans.*, **33** (2011) 145.
- [5] W. Sugimoto, K. Yokoshima, K. Ohuchi, Y. Murakami, and Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) A255.
- [6] E.-J. Oh, T.W. Kim, K.M. Lee, M.-S. Song, A.-Y. Jee, S.T. Lim, H.-W. Ha, M. Lee, J.-H. Choy, and S.-J. Hwang, *ACS Nano*, **4** (2010) 4438.
- [7] J. McBreen, *Electrochim. Acta*, **20** (1975) 221.
- [8] Y. Zhang, Z. Zhou, and J. Yan, *J. Power Sources*, **75** (1998) 283.
- [9] V. Gupta, T. Kusahara, H. Toyoma, S. Gupta, and N. Miura, *Electrochem. Commun.*, **9** (2007) 2315.
- [10] S.H. Park, C.S. Yoon, S.G. Kang, H.-S. Kim, S.-I. Moon, and Y.-K. Sun, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 557.
- [11] Y. Idemoto and T. Matsui, *Solid State Ionics*, **179** (2008) 625.
- [12] K.M. Shaju, G.V. Subba Rao, and B.V.R. Chowdari, *Electrochim. Acta*, **48** (2002) 145.
- [13] W.-C. Chen, C.-C. Hu, C.-C. Wang, and C.-K. Min, *J. Power Sources*, **125** (2004) 292.
- [14] J.P. Zheng, P.J. Cygan, and T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 2699.
- [15] K. Naoi, S. Ishimoto, N. Ogihara, Y. Nakagawa, and S. Hatta, *J. Electrochem. Soc.*, **156** (2009) A52.
- [16] C.C. Hu and W.C. Chen, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 3469.
- [17] Y. Yang, D. Kim, M. Yang, and P. Schmuki, *Chem. Commun.*, **47** (2011) 7746.
- [18] L. Zheng, Y. Xu, D. Jin, and Y. Xie, *Chem. Mater.*, **21** (2009) 5681.
- [19] S.C. Pang, M.A. Anderson, and T.W. Chapman, *J. Electrochem. Soc.*, **147**(2) (2000) 444.
- [20] S.R. Sivakkumar, J. Ko, D. Kim, B.C. Kim, and G.G. Wallace, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 7377.
- [21] M. Toupin, T. Brousse, and D. Belanger, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 3184.
- [22] W. Wei, X. Cui, W. Chen, and D.G. Ivey, *Chem. Soc. Rev.*, **40** (2011) 1697.
- [23] C. Xu, S. Bao, L. Kong, and H. Li, *J. Solid State Chem.*, **179** (2006) 1351.
- [24] Y.U. Jeong and A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (11) (2002) A1419.
- [25] R.N. Reddy and R.G. Reddy, *J. Power Sources*, **124** (2003) 330.
- [26] C. Yuan, L. Su, B. Gao, and X. Zhang, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 7039.
- [27] Y. Kintsu, S. Suzuki and M. Miyayama, *Ceramic International*, in press.  
doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.152

- [28] S. Atlung and T. Jacobsen, *Electrochim. Acta*, **21** (1976) 575.
- [29] D. Qu, *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 1675.
- [30] K. Sakamoto, M. Hirayama, H. Konishi, N. Sonoyama, N. Dupre, D. Guyomard, K. Tamura, J. Mizuki, and R. Kanno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 3815.
- [31] M. Acik and Y. J. Chabal, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 070101.
- [32] C. Uthaisar and V. Barone, *Nano Lett.*, **10** (2010) 2838.

## 第5章

### 結論



本章では、各章で得られた成果をまとめ、総括する。また、さらなる高特性電極作製への指針を今後の展望で述べる。

## 結論

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  $\text{MnO}_2$  ナノシートの電気泳動により  $\text{MnO}_2$  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に高掃引速度時、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  $(\text{Ni}^{2+}_{1/3}\text{Co}^{2+}_{1/3}\text{Mn}^{2+}_{1/3})(\text{OH})_2$  の間で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。50–100 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。50–600 nm程度の大サイズ( $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )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 $50 \text{ mA g}^{-1}$ 時に $395 \text{ mAh g}^{-1}$ という大容量を示し、 $1000 \text{ mA g}^{-1}$ 時に $100 \text{ mAh g}^{-1}$ 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。 $300 \text{ mA g}^{-1}$ のサイクル試験において、100サイクル目においても $186 \text{ mAh g}^{-1}$ 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。

Figure 5-1に横軸をエネルギー密度、縦軸に出力密度をとったラゴンプロットを示す。Co-preHNCM及び、S-NS-NCMは電極重量あたり、各種デバイスについてはデバイス重量あたりの値を示している。各電極の平均電位は充放電曲線から計算した。実際のデバイスにおいては、約1/3重量を正極が占めるので、電極の特性を約1/3にしたものがデバイスの特性と見積もることができる。S-NS-NCMは低出力時 $31 \text{ W kg}^{-1}$ 時に $248 \text{ Wh kg}^{-1}$ という大きなエネルギー密度を示した。このときの電極容量 $400 \text{ mAh g}^{-1}$ は理論最大容量 $500 \text{ mAh g}^{-1}$ の8割程度であるため、HNCM電極において最大で $300 \text{ Wh kg}^{-1}$ 程度のエネルギー密度が得られると考えられる。したがって、デバイスあたり $100 \text{ Wh kg}^{-1}$ 程度のエネルギー密度が得られると期待される。この値は現状の水溶液系電解質を用いた市販の電気化学キャパシタのエネルギー密度(約 $40 \text{ Wh kg}^{-1}$ 程度)の2.5倍に匹敵している。HNCMの特性を最大限発揮することができれば、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。

サイクル安定性の高い1M KOH中において、ナノシートプロセスによる特性向上が見られた。高出力時において、エネルギー密度は減少するものの、従来の有機電解液系の電気化学キャパシタに匹敵する大きなエネルギー密度が得られた。一方で、8M KOH中において非常に良好な出力特性が得られているが、現状サイクル安定性は十分ではない。大容量と、高いサイクル安定性、高出力特性を如何にして両立させていくかが今後の課題である。

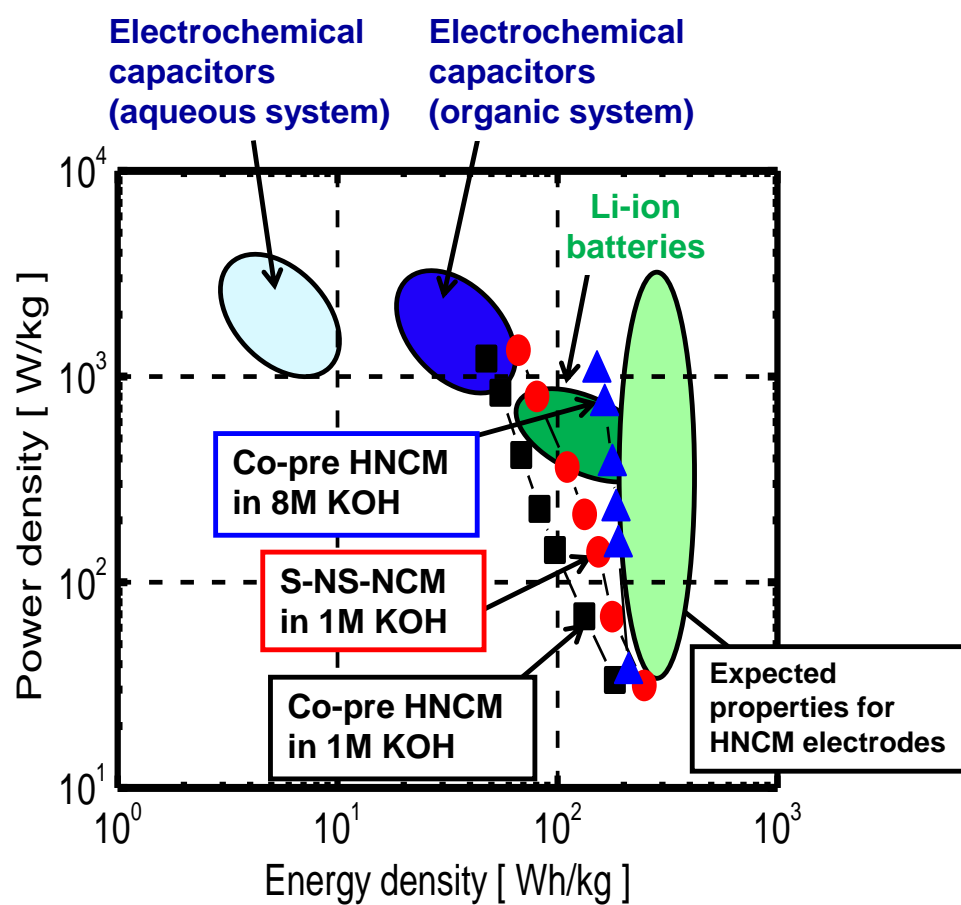


Figure 5-1 Ragone plots for co-pre HNCM, S-NS-NCM and various energy storage devices.

## 今後の展望

最後に以上の各章の結果をもとに、さらなる大容量、高出力、高安定性電極作製への展望と指針、及びナノシートプロセスの応用について述べる。

### 1. 電極材料組成探索

電極材料探索への指針として、第 3 章の結果から次のように考えられる。今回対象とした  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  は  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$  と  $\text{LiCoO}_2$  の固溶系、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2(1-y)}\text{Co}_y\text{Mn}_{1/2(1-y)})\text{O}_2$  の  $y=1/3$  の場合である。この  $0 < y < 1/3$  の一連の化合物群において、 $y=1/3$  の場合と同様な Li の挿入脱離による酸化還元挙動の報告がある [1]–[5]。したがって、イオン交換後の  $\text{H}_x(\text{Ni}_{1/2(1-y)}\text{Co}_y\text{Mn}_{1/2(1-y)})\text{O}_2$  電極においても、 $y=1/3$  の場合(HNCM)と同様な酸化還元挙動、高い構造安定性が期待できる。Figure 5-2 に大容量高安定性電極への指針を模式的に示す。 $\text{H}_x(\text{Ni}_{1/2(1-y)}\text{Co}_y\text{Mn}_{1/2(1-y)})\text{O}_2$  において、Co の組成を増加させていくと高い電子導電性が得られるが、2 電子反応する Ni, Mn の割合の減少により最大容量が減少する。従って、 $0 < y < 1/3$  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。

### 2. ナノシートサイズ、積層構造の最適化

高活性と高安定性を得るために最適なナノシートサイズ、積層構造について、第 2 章、第 4 章の結果から次のように考えられる。Figure 5-3 にナノシートを用いた微細構造制御指針を模式的に示す。1  $\mu\text{m}$  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が得られる。一方 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となる。そして、50–600 nm 程度のナノシートを用いた場合、折れ曲がったナノシート同士が強く相互に結びついた積層構造を有すると考えられる。バルクに近い積層構造では、良好な導電パスが期待できるが、比表面積が小さくバルク体と同程度の活性しか得られない。50–100 nm 程度のナノシートからなる不均質な積層構造において、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が低減され、高い活性が期待できるが、充放電に伴い電極の微細構造の変化が起きやすい。一方で、50–600 nm 程度のナノシートによるやや不均質な積層構造において、電極活性はあまり高くは無いものの、バルク体よりも安定した、非常に良好なサイクル特性が得られた。従って、これらの中間である 100–400 nm 程度のナノシートを用いた電極において、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。

### 3. ナノシートプロセスを用いた様々な微細構造制御の利用

ナノシートプロセスは多種多様な微細構造制御が可能である。以下に例を示す。カーボ

ン材料混合再積層や **layer-by-layer** 法などを利用したカーボンとの均質な複合体の作製により、電子導電性、出力特性の向上が期待できる。また、ナノシート再積層体の層間にプロトン以外の異種カチオンを導入する層間修飾によるサイクル安定性の向上が期待される。**Cu** イオンを層間に導入した、**Cu-MnO<sub>2</sub>** 系電極において、構造安定性が向上するとともに、**Cu** も酸化還元に寄与することが報告されている[6]。イオン半径の大きなカチオン種の導入による層間距離の拡大、及びそれに伴う層間水の導入による、層間におけるイオン拡散性の向上も併せて期待される。また、今回 **S-NS-NCM** について行った、ボールミル等による微粒子化も反応抵抗の低減に有効である。

#### 4. 負極材料へのナノシートプロセスの適用

負極のカーボン材料においても、これらナノシートプロセスを利用した微細構造制御による特性向上が期待される。リチウムイオン電池用負極材料として、グラファイトの単層剥離で得られるグラフェンシートにおいて、ナノシートプロセス由来の大比表面積による容量の向上が報告されている[7]。水溶液系電気化学キャパシタ用負極材料としても、ナノシートプロセスを利用して得られる大比表面積による大容量化が期待される。

#### 5. ナノシートプロセスの他分野への応用

ナノシートは多様な層状構造化合物から得られ、その構成元素は典型元素から遷移金属まで幅広い。ナノシートプロセスの利用により、バルク体よりも比表面積活性が大きく活性の高い粒子や、薄膜化、他材料との複合化等、多様な微細構造制御による特性制御が可能である。エネルギー貯蔵分野であれば、固体電解質薄膜の作製やナノシートによる全固体電池の作製などが期待できる。また、その大比表面積、高活性を活かした触媒分野などへの応用も期待される。

上記のような指針に基づいた、材料探索、ナノシートプロセスを利用した電極微細構造制御を組み合わせることによって、安全性の高い水溶液系において、リチウムイオン電池に匹敵するエネルギー密度、高出力、高安定性を兼ね備えた電極の作製が期待される。

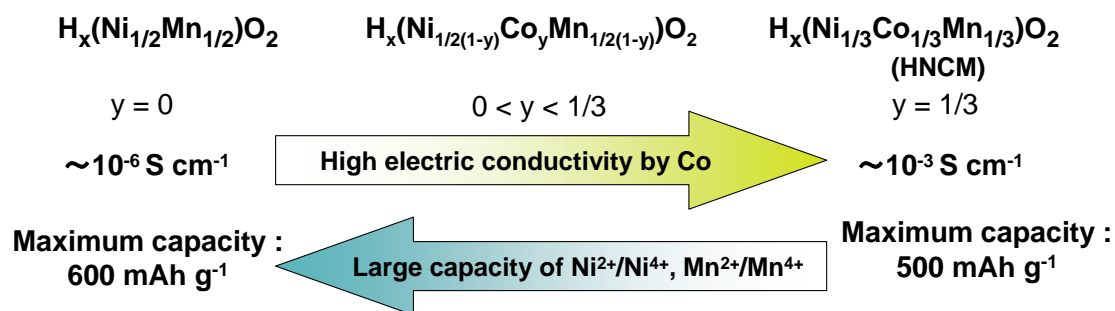


Figure 5-2 Guideline for electrodes with a large capacity, high stability, and high electric conductivity.

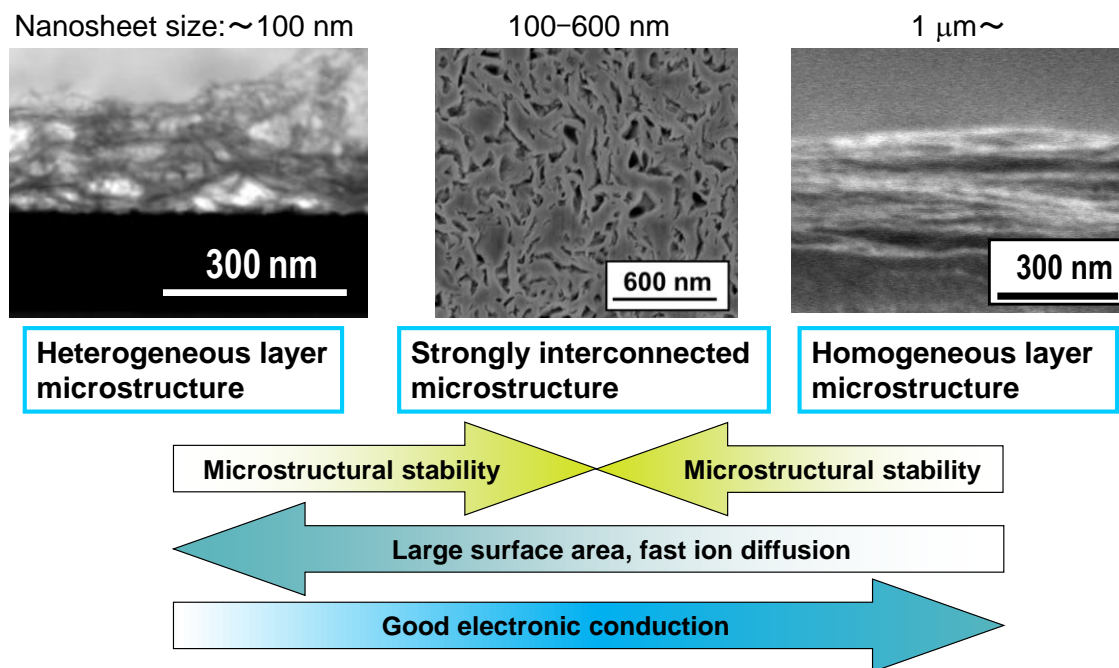


Figure 5-3 Guideline for microstructural control via nanosheet restacking.

## 参考文献

- [1] K.M. Shaju, G.V. Subba Rao, and B.V.R. Chowdari, *Electrochim. Acta*, **48** (2002) 145.
- [2] A. Deb, U. Bergmann, S.P. Cramer, and E.J. Cairns, *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) 113523.
- [3] A. Deb, U. Bergmann, S.P. Cramer, and E.J. Cairns, *J. Appl. Phys.*, **99** (2006) 063701.
- [4] D. Zeng, J. Cabana, W.-S. Yoon, and C.P. Grey, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 1209.
- [5] Z. Li, N.A. Chernova, M. Roppolo, S. Upreti, C. Petersburg, F.M. Alamgir, and M.S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (5) (2011) A516
- [6] 張 話明 「ナノシートプロセスを用いた蓄電デバイス用電極材料の構造・特性制御」、  
東京大学博士論文(2012).
- [7] W. Lee, S. Suzuki, and M. Miyayama, *Ceramics International* (2013) in press.

## Appendix

### 拡散方程式の差分計算

円柱における微小領域  $r \sim r+\Delta r$  の領域に関する物質収支を考える。この領域における微小時間  $\Delta t$  あたりの濃度変化は、二次の微小量を見捨てる

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta C(r)}{\Delta t} &= \frac{2\pi(r+\Delta r)LD \frac{\partial C(r+\Delta r)}{\partial r} - 2\pi rLD \frac{\partial C(r)}{\partial r}}{\{\pi(r+\Delta r)^2 - \pi r^2\}L} \\
 &\cong D \frac{(r+\Delta r) \frac{\partial C(r+\Delta r)}{\partial r} - r \frac{\partial C(r)}{\partial r}}{r\Delta r} \\
 &= D \left\{ \frac{1}{\Delta r} \left( \frac{\partial C(r+\Delta r)}{\partial r} - \frac{\partial C(r)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial C(r+\Delta r)}{\partial r} \right\}
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

と表せる。 $\Delta r \rightarrow 0$  の極限を取ると、2次元の拡散方程式、

$$\frac{\partial C(r)}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C(r)}{\partial r} \right) \tag{A.2}$$

が得られる。いま、円柱を  $n$  個の領域に等分する。時刻  $t$  における領域  $r_k \leq r \leq r_{k+1}$  でのカチオン濃度を  $C_k(t)$  と表し、式(A-7)において  $r=r_k$  とすると、

$$\frac{\partial C(r)}{\partial r} \rightarrow \frac{C_k(t) - C_{k-1}(t)}{\Delta r} \tag{A.3}$$

$$\frac{\partial C(r+\Delta r)}{\partial r} \rightarrow \frac{C_{k+1}(t) - C_k(t)}{\Delta r} \tag{A.4}$$

と近似できる。したがって、式(A-1)の差分近似式

$$\frac{\Delta C_k(t)}{\Delta t} = D \left( \frac{C_{k+1}(t) - 2C_k(t) + C_{k-1}(t)}{\Delta r^2} + \frac{1}{r_k} \frac{C_{k+1}(t) - C_k(t)}{\Delta r} \right) \tag{A.5}$$

が得られる。円柱の表面でのフラックスが一定値( $F_0$ )であるとする、表面での境界条件は



$$\begin{aligned}
\frac{\Delta C_n(t)}{\Delta t} &= \frac{DF_0 2\pi(r_{n-1} + \Delta r)L - D \frac{C_n(t) - C_{n-1}(t)}{\Delta r} 2\pi r_{n-1}L}{\pi(r_{n-1} + \Delta r)^2 L - \pi r_{n-1}^2 L^2} \\
&\cong F_0 \left( \frac{1}{\Delta r} + \frac{1}{r_{n-1}} \right) - D \frac{C_n(t) - C_{n-1}(t)}{\Delta r^2}
\end{aligned} \tag{A.6}$$

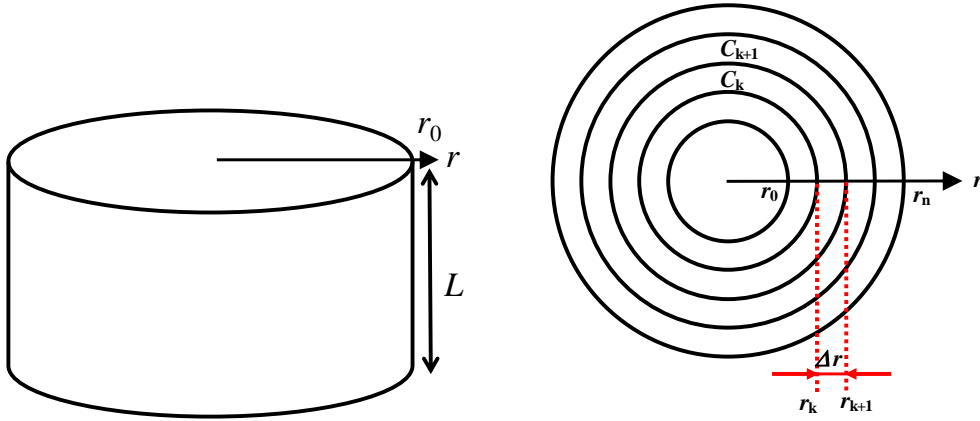
と表せる。また、中心部でのフラックスは0であるから、円柱の中心の境界条件は

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta C_1(t)}{\Delta t} &= \frac{D \frac{C_2(t) - C_1(t)}{\Delta r} 2\pi \Delta r L}{\pi \Delta r^2 L} \\
&= 2D \left( \frac{C_2(t) - C_1(t)}{\Delta r^2} \right)
\end{aligned} \tag{A.7}$$

と表せる。時刻  $t + \Delta t$  における領域  $r_k \leq r \leq r_{k+1}$  のイオン濃度は、漸化式的に

$$C_k(t + \Delta t) = C_k(t) + \Delta C_k(t) \tag{A.8}$$

で求められる。以上の関係から、適切な時間間隔  $\Delta t$ 、領域の分割数  $n$ 、初期濃度  $C_k(t=0)$  を定めると、漸化式的に時刻  $m\Delta t$  秒後の各領域での濃度が計算できる。



**Figure A** Schematics of cylinder.

## 論文発表状況

1.  $\text{MnO}_2$  Nanosheets Thin-Film Electrodes for Electrochemical capacitors, M. Yano, S. Suzuki, and M. Miyayama, *ECS transactions*, **35**(34) (2011) 187–194. (第 2 章)
2. Electrode properties and microstructures of  $\text{MnO}_2$  nanosheet thin films as cathodes for electrochemical capacitors, M. Yano, S. Suzuki, M. Miyayama, and M. Ohgaki, *Solid State Ionics*, **233** (2013) 32–37. (第 2 章)
3. Electrode properties of layer-structured  $\text{H}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  for electrochemical capacitors in alkaline aqueous solutions, M. Yano, S. Suzuki, M. Miyayama, and M. Ohgaki, *J. Asian Ceram. Soc.*, Submitted. (第 3 章)
4. Effects of microstructure of electrode properties of nanosheet-derived  $\text{H}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  for electrochemical capacitors, M. Yano, S. Suzuki and M. Miyayama, *Nanomater.*, Submitted. (第 4 章)

## 謝辞

6年間もの長い間、宮山研究室で研究生活を送り、本研究をまとめるにあたり、多くの方々に大変お世話になりました。宮山研究室の皆様には深く感謝の気持ちを表したいと思います。宮山教授をはじめとするスタッフの先生方には大変お世話になりました。宮山先生には、お忙しい中で多くの時間を割いて頂き、論文作成や研究を進める上での多くの有用なアドバイスを頂き、研究に対する真摯な姿勢を学ぶことができました。准教授である野口先生には、数多くのアドバイス、叱咤激励を頂き、研究に対する目的意識を高くもつことができました。助教である鈴木先生には、実験結果の解釈から、学会等の予稿や資料の作成に至るまで、様々なアドバイスを頂き、非常に感謝致しております。また、研究室の先輩方、同期、後輩の皆様にも大変お世話になりました。多くの優秀な方々に囲まれながら送る研究生活は、学ぶことが非常に多く、とても楽しく有意義な時間でした。研究室に入った当初、右も左もわからない状態でしたが、先輩方や同期の皆様の支えのおかげで研究生活をスタートすることができました。そして、同期が卒業してからも博士課程の3年間の研究室生活を楽しく過ごすことができたのは、姿さん、北中さん、張さん、そして後輩の皆様のおかげです。特に姿さんには公私ともに何かとお世話になりました。また、同じ博士課程の学生として、マンガン系電気化学キャパシタ材料の研究に初期から共に携わった張さんには研究面で特にお世話になりました。

MnO<sub>2</sub> ナノシート積層薄膜の STEM 断面観察、及び 3 次元構造解析は SII NanoTechnology 大柿様に行なって頂きました。厚く御礼申し上げます。

本研究における XANES 測定は、立命館大学 SR センターBL2 にて、山中様、与儀様のご協力のもと執り行われました。ご多忙の折、測定のサポートのみならず、本来のビームタイムを超えてサンプルの測定をして頂きましたこと厚く御礼申し上げます。

本論文を書き上げるにあたり、私を支えて頂いた多くの方々に今一度感謝の意を表したいと思います。本当にありがとうございました。

末筆ながら、ここに謝辞と代えさせていただきます。

矢野 雅人