

博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

氏名	森下 隆広
	Morishita Takahiro
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博甲第19号
学位授与年月日	平成18年2月23日
学位授与の要件	学位規定第3条第3項該当
論文題目	Preparation and Characterization of New Materials for the Storage of Electric Energy (新規な電気エネルギー貯蔵材料の調製とその特性評価)
論文審査	(主査) 教授 稲垣道夫 ¹ 教授 中島 剛 ¹ 教授 小林雄一 ¹ 教授 平野正典 ¹

論文の内容の要旨

Preparation and Characterization of New Materials for the Storage of Electric Energy (新規な電気エネルギー貯蔵材料の調製とその特性評価)

蓄電デバイスは、小型電子機器に限らず様々な電源として、需要が非常に高く、新規開発や改質が早急に望まれている。このような中で、リチウムイオン二次電池には、高容量、長寿命、高効率化が強く求められ、電極材料の開発、改質は非常に重要な課題として取り上げられている。また、二次電池に並んで、電気化学キャパシタが近年様々な用途に期待され、高容量化、レート特性の改良などが強く求められている。いずれのデバイスに対しても国内外で多数の報告がなされている中、未だ現状に変わる次の主流となる材料が決まらないという事実がある。そこで本研究では、電極材料のより簡便でかつ経済性の高い合成方法を開発し、それらデバイスのより高性能化に寄与することを目的とした。

複合酸化物である MnV_2O_6 は、リチウムイオン二次電池負極材の一つとして期待されている材料である。本研究では、エネルギーコストが低く、装置が簡便な水熱法および共沈法により200°C以下という低温で、その無水物を直接合成することに成功した。得られた試料は10回目のサイクル時においても600mAh/gと比較的良好な容量が確認された。さらに0.1mol/L以上の濃度条件下で合成した試料は、3回目もしくは4回目のサイクル時に一旦減少し

た充放電容量が初期容量近くまで回復するというサイクル特異性を見出だした。このサイクル特異性を引き起こす試料は、いずれもX線による110回折線のピーク強度が他の回折線に比べて強く出ていることが共通して確認された。その構造について各種の手法(XPS, XAFS, TEM)による解析を行った。

金属スズは、理論容量が990mAh/gと非常に高く、リチウムイオン二次電池の負極材として注目されている。しかし、Li吸蔵時の体積膨張やサイクル寿命に限度があることなどの欠点によりそのままでは使用が難しいとされてきた。本研究では、炭素被覆した微粒子金属スズを作成することによって、リチウムイオン二次電池の高容量および高性能化が可能であることを示した。

熱可塑性樹脂を SnO_2 および MgO と混合した後、不活性ガス気流中で900°Cに加熱、炭素化し、 MgO を希酸により溶解、除去した。 SnO_2 は、熱処理によって金属スズに還元され、混在する MgO との親和性から凝集が妨げられ、30から100nmの微粒子に保たれる。その電極性能は、500mAh/gとグラファイト電極より優れ、リチウム挿入による金属スズの体積膨張は、 MgO の溶解後に残った空隙によって吸収されていると考えられる。

高比表面積を有する活性炭を電極とした電気二重層を利用したキャパシタが様々な用途に期待されている。この高表面積を持つ活性炭を作る工程は非常に複雑であり環境に与える影響も大きい。本研究では、 MgO 上へ炭素被覆した後、その MgO を取り除くことで、多孔質炭素を調製する新しい活性炭の製造方法を開発することに成功した。この方法は、活性炭製造では通常では用いられない熱可塑

1 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

性樹脂を使用するため、様々な樹脂を選択できる利点がある。また、得られた炭素の表面積は $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上と非常に高く、表面積および細孔構造は、炭素前駆体およびMgO前駆体そしてそれらの混合比を選択することにより簡単に制御可能であることを見出した。特に、従来の方法では直接的には作成しにくいメソ孔を作ることができることが特徴的である。この多孔質炭素をキャパシタ電極に用いた場合 300 F/g と非常に高い容量が得られ、高速充放電時にも損失が少ないという利点を有することを明らかにした。

さらに、熱可塑性炭素前駆体であるヒドロキシプロピルセルロース (HPC) と K_2WO_4 または K_2MoO_4 の水溶液混合物から作ったゲルを $800\sim 1100^\circ\text{C}$ の温度に1時間、不活性ガス中で熱処理することによって、炭素被覆タングステン (WC) またはモリブデンカーバイド (Mo_2C) を作成した。このカーバイドをキャパシタの電極活物質に用い、CV測定を行ったところ、電気二重層キャパシタ特有のボックス型の挙動を描き、その容量は 210 F/g を示した。これは、 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えるような高純度活性炭の電気容量と比較しても遜色のない容量である。現在まで、金属カーバイドをキャパシタ電極に用いたという報告例はない。一方、市販のWCでは、このような容量や挙動は得られず、炭素被覆されているためカーバイドが微粒にたもたれていることが有利に働いていると考えられる。これらの炭素被覆カーバイドは、電極フィルムの体積あたりの容量としては $500\sim 700 \text{ F/cm}^3$ となり、炭素電極の約 140 F/cm^3 に比べると極めて高い値を示した。

以上のように、本研究では、電気エネルギー貯蔵のためのデバイスであるリチウムイオン二次電池の負極材としての MnV_2O_6 および炭素被覆金属スズ微粒子、キャパシタの電極材としてのメソポーラス炭素、炭素被覆タングステンおよびモリブデンカーバイドの調製方法を開発した。作製した材料は、いずれも従来のものよりも高い性能 (高い貯蔵容量および優れたレート特性) を示し、それぞれのエネルギー貯蔵デバイスの高性能化に対して貢献できると考えられる。また、本研究で開発した熱可塑性炭素前駆体を原料とする多孔炭の製造法は、全く画期的な方法であり、今後活性炭の新しい製造法としての展開が期待できる。

論文審査結果の要旨

森下隆広君の研究は、電気エネルギー貯蔵デバイスとしてのリチウムイオン二次電池および電気化学キャパシタに用いられる電極材として4種の材料を開発し、それらの調製方法の開発および性能の評価を行ったものである。リチウムイオン二次電池負極材としてマンガン・バナデート MnV_2O_6 およびカーボン被覆スズ微粒子担持黒鉛を、電気化学キャパシタ電極材としてメソポーラスカーボンおよ

びカーボン被覆タングステンあるいはモリブデンカーバイド担持ポーラスカーボンを開発した。本研究で開発した電極材を用いることによって電気エネルギー貯蔵性能の向上を可能とするとともに、その製造プロセスをより環境に優しいものとするを目的としている。

第1章は緒言であり、電気エネルギー貯蔵デバイスを概観するとともに、リチウムイオン二次電池の負極材および電気化学キャパシタ電極材についての現状を概説している。そして、本研究の目的および本論文の構成を記している。

第2章では、リチウムイオン二次電池負極材の一つとして期待されている複合酸化物 MnV_2O_6 の調製方法について検討した結果を報告している。本研究では、エネルギーコストが低く、装置が簡便な水熱法および共沈法により 200°C 以下という低温で、その無水物を直接合成することに成功した。得られた試料は10回目のサイクル時においても 600 mAh/g と良好な容量が確認された。さらに 0.1 mol/L 以上の濃度条件下で合成した試料は、3回目もしくは4回目のサイクル時に一旦減少した充放電容量が初期容量近くまで回復するというサイクル特異性を有することを見出した。このような特異性を持つ試料は、いずれもX線による110回折線のピーク強度が他の回折線に比べて強いことが共通して確認され、その調製条件を確立した。 MnV_2O_6 はリチウムイオンの挿入によって直ちに結晶構造を失い、非晶質化することが見出され、その構造について各種の手法 (XPS, XAFS, TEM) による解析を行った。リチウムイオンの挿入 (充電) 過程ではバナジウムイオンの酸化数が $5+$ から $4+$ へ変化し、脱離 (放電) 過程では逆の変化が生じていることを確認した。この酸化数変化は、結晶表面から生じ、ゆっくりした過程であった。そこで、 MnV_2O_6 の合成条件をより低温とすることによって小さな結晶を作製することによって、バナジウム酸化数変化が急速に生じ得る条件を整えることによって、より小さな可逆容量で、 600 mAh/g の可逆容量を持つ電極材の合成に成功した。

第3章はリチウムイオン二次電池負極材としてのカーボン被覆スズ微粒子担持黒鉛の開発結果を報告している。金属スズは、理論容量が 990 mAh/g と非常に高く、リチウムイオン二次電池の負極材として注目されている。しかし、Li吸蔵時の体積膨張やサイクル寿命に限度があることなどの欠点によりそのままでは使用が難しいとされてきた。本研究では、カーボン被覆した微粒子金属スズを作成することによって、リチウムイオン二次電池の高容量および高性能化が可能であることを示した。熱可塑性樹脂を SnO_2 および MgO と混合した後、不活性ガス気流中で 900°C に加熱、炭素化し、 MgO を希酸により溶解、除去した。 SnO_2 は熱処理によって金属スズに還元され、熔融した金属スズとなるが、混在させた MgO との親和性からその表面に

固定化され、凝集が妨げられ、30 から 100nm の微粒子に保たれる。その電極性能は、500mAh/g とグラファイト電極より優れ、リチウム挿入による金属スズの体積膨張は、MgO の溶解後に残った空隙によって吸収されていると考えられる。

第4章では熱可塑性樹脂を原料として、炭素化プロセスのみでポーラスカーボン、特にメソ孔に富むメソポーラスカーボンを作製する斬新的な方法を開発し、それを電気二重層キャパシタ電極に応用した結果を報告している。高表面積を持つポーラスカーボン（活性炭）を作る工程は非常に複雑であり環境に与える影響も大きい。そして、そのポーラスカーボンを電極とした電気二重層を利用したキャパシタが様々な用途に期待されている。本研究では、MgO 上へカーボン被覆した後、そのMgOを取り除くことで、ポーラスカーボンを調製する新しい方法を開発することに成功した。この方法は、従来の活性炭製造では通常用いられない熱可塑性樹脂を使用するため、様々な樹脂を選択できる利点がある。また、得られた炭素の表面積は、賦活などの処理を全く施すことなく、2000m²/g以上と非常に高く、表面積および細孔構造は、炭素前駆体およびMgO前駆体そしてそれらの混合比を選択することにより簡単に制御可能であることを見出した。特に、従来の方法では直接的には作成しにくいメソ孔を作ることができることが特徴的である。このメソポーラスカーボンをキャパシタ電極に用いた場合 300F/gと非常に高い容量が得られ、高速充放電時にも損失が少ないという利点を有することを明らかにした。

第5章では、ポーラスカーボンにタングステンおよびモリブデンカーバイドを微粒子として担持した新しいキャパシタ用電極材を開発した結果を報告している。熱可塑性カーボン前駆体であるヒドロキシプロピルセルロース（HPC）とK₂WO₄またはK₂MoO₄の水溶液混合物から作ったゲルを 800~1100°Cの温度に1時間、不活性雰囲気中

で加熱処理することによって、カーボン被覆タングステンカーバイド（WC）またはモリブデンカーバイド（Mo₂C）を作成した。このカーバイドをキャパシタの電極活物質に用いたところ、電気二重層キャパシタ特有のボックス型の挙動を描き、その容量は 210F/gを示した。これは、1000m²/gを超えるような高表面積活性炭の電気容量と比較しても遜色のない容量である。現在まで、金属カーバイドをキャパシタ電極に用いたという報告例はなく、当申請者が世界に先駆けて見出したものである。一方、市販のWCおよびMo₂Cでは、このような容量や挙動は得られず、炭素被覆されているためカーバイドが微粒に保たれていることが有利に働いていると考えられる。これらのカーボン被覆カ 500~700F/cm³となり、活性炭電極の約 140F/cm³に比べると極めて高い値を示した。

第6章は結論であり、研究成果を総括し、結論を述べている。

以上のように、本研究は、リチウムイオン二次電池負極材としてのマンガンバナデートMnV₂O₆およびカーボン被覆スズ微粒子調製方法を検討し、高い電極性能を実現するための新規の調製法を確立した。また、電気化学キャパシタ電極材としてのメソポーラスカーボンの新規調製法を開発し、優れたレート特性を持ち得る条件を明らかにした。さらに、カーボン被覆タングステンカーバイドおよびモリブデンカーバイドをポーラスカーボンに担持する簡便かつ効果的な方法を開発した。特にメソポーラスカーボンの調製方法は、熱可塑性前駆体を原料としており、全く画期的な方法であり、活性炭をはじめとする種々のポーラスカーボンの革新的な製造方法と考えられる。このように、本論文はエネルギー貯蔵デバイス用電極材の開発、およびカーボン材料科学・工学の発展に対して学術上、工学上寄与するところ大なるものがある。したがって、博士（工学）の学位のレベルを十分に満たしていると判定する。

（受理 平成 18 年 3 月 18 日）