

氏名	Yang Guoshen
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	医工農博甲第26号
学位授与年月日	令和元年9月26日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
専攻名	グリーンエネルギー変換工学特別教育プログラム
学位論文題目	Study on Synthesis of Metal Oxide/Hydroxide-Conductive Polymer Hybrid Film and Its Electrochemical Properties (金属酸化物/水酸化物-導電性高分子複合膜の作製と電気化学特性に関する研究)
論文審査委員	主査 教授 武井 貴弘 教授 熊田 伸弘 教授 田中 功 准教授 野原 慎士 客員教授 柳田 真利 ペトロナス工科大学教授 小宮山 政晴

学位論文内容の要旨

環境・エネルギー問題が重要となっているが、各国、各研究者や各企業の努力によって我が国のエネルギー消費についてはだいぶ改善してきている。これには新しい材料開発のみならず、その土地に合わせた局所的なエネルギー再生および消費、計画的な工場操業やオフィス使用などといった、効率的なエネルギー消費に関する貢献もかなり大きい。しかしながら、これから経済が発展していくべき発展途上国などについては、後者の効率的なエネルギー消費を期待するのはやや困難である。そこで、世界的に低環境負荷・省エネルギーを実現するのは、やはり材料開発が最も重要であるということになる。

電気化学キャパシタは、充放電速度が非常に速いにもかかわらず、通常の積層コンデンサーよりも蓄電容量が極めて大きい。電気化学キャパシタには、電気二重層で充放電をする場合と、酸化還元反応を利用する場合の二種類のメカニズムが用いられており、前者では非ファラデー電流を蓄電に利用するために、比表面積の拡大がキャパシタンスの増加に直結する。これは通常の積層コンデンサと同様である。一方で、後者の酸化還元反応を利

用するキャパシタは、一般にレドックスキャパシタと呼ばれている。酸化還元反応が蓄電に利用されるためファラデー電流が蓄電されることとなるため、蓄電速度が前者よりも遅くなる。速度を向上させ反応効率を上昇させるためにはやはり比表面積や電極の組織構造が極めて重要になってくる。

レドックスキャパシタは、活性種がレドックス反応を起こすことが必要であり、無機材料の場合は酸化ルテニウム、水酸化ニッケルや水酸化コバルトなど、複数の価数を持つ遷移金属の酸化物・水酸化物が有効である。有機物の場合は、ドーパントの出入り等による複数の酸化還元状態を取るポリチオフェン、ポリアニリンやポリピロールなどの導電性高分子が有力である。そこで筆者は、このような無機物と有機物とを複合化させることによるシナジー効果を検討することを考えた。例えば、電気伝導度が小さいニッケル水酸化物と電子伝導性を有する導電性高分子を複合化することで、効率的な充放電が可能となる可能性も考えられる。そこで本論文では、酸化物や水酸化物と導電性高分子とを複合化することを検討することとした。

まず、遷移金属を含む層状複水酸化物(LDH)を電極として検討した。LDHとは、層状構造を有した二価と三価からなる水酸化物である。二価にNiもしくはCo、三価にAlもしくはAlを用いると、CoFe以外は層状複水酸化物電極を作製可能であることを見出した。また、これらの電子顕微鏡写真から、すべてのLDHは、板状粒子が電極基板に比較的垂直に近い形で生成していることが分かった。また、CoAlが最も大きく、NiFeが中間的であり、NiAlは最も小さな板状粒子を形成していた。これらレドックス活性を評価したところ、サイクリックボルタモグラムにより、CoAlが最も大きなレドックス活性を有していることが分かった。以上の結果から、CoAlのLDHを用いることとした。

次に、CoAlのLDHを用いて、その粒子表面にポリアニリン(PANI)を形成させた複合化を検討した。ドデシル硫酸ナトリウムおよび過塩素酸リチウムを添加することでアニリンモノマーを1.18VでPANIの重合による複合膜の形成に成功した。得られたPANIは、LDH板状粒子の表面に析出しており、電解重合時間が長くなるほどPANI層も厚くなっていくことが確認された。また、これらの複合膜の初期キャパシタンスを測定したところ、PANI含有量が大きくなっていくにしたがって小さくなることが分かった。LDH単体では500F/g以上であったのに対して5分間PANIを複合化させた膜では370F/g程度の初期キャパシタンスであった。しかしながら、充放電サイクルが大きくなっていくにしたがってLDH単体の膜では蓄電容量は徐々に小さくなるのに対して複合膜では徐々に増加していき、およそ1500から2000サイクルで完全に蓄電容量が逆転した。最終的には、複合膜では蓄電容量が最大で600F/g程度であるのに対してLDH単体の膜では400F/g程度まで低下した。こ

のことは、測定終了後の XPS や XRD パターンから、PANI が部分的に分解しており C=O や N=O 基等が生成していることがわかった。また、第一原理計算によって CoAl LDH の電子構造を検討した結果、Co はハイ-spin状態であり、二価と三価との Co レドックス反応はダウンスピンの価電子の遷移によってなされており、この価電子が C=O や N=O 基との電子授受を行っていることが考えられる。

さらに、きわめて強力な磁場中で CoAl LDH 膜を形成して、板状粒子を基板上に配向させて析出させる試みを行った。10T の磁場中において、種々の向きで溶液中に基板を設置して水熱処理を施した結果、基板に垂直配向している LDH 粒子が磁場によって比較的配向していることが分かった。このことから、水酸化物板状粒子でも磁場中での膜の形成によって配向が可能であり、組織のコントロールによるより高効率なレドックス反応が可能で電極膜の形成が期待できることが分かった。

これらの結果を受けて、次に酸化物であるヘキサゴナル型酸化タングステン膜と PANI との複合化を検討した。酸化タングstenは通常は六価であるが、還元環境では五価を取りうるためレドックスキャパシタとして利用可能である。酸化タングstenの電位窓と PANI の電位窓は 1V 弱ほど異なることから、複合化することで電位窓が拡大されてエネルギー密度が大きくなることが予想される。そこで、PANI との複合膜を作製した結果、針状の酸化タングstenが形成され、その表面に PANI が析出したことが分かった。また、キャパシタンスは複合化によって 1.5 倍程度増加し、1500 サイクル充放電してもほとんど変化しなかった。また、酸化タングsten膜の TEM および電子回折を行ったところ、針状構造は c 軸方向に伸長しており、また第一原理による電子構造計算から、電子は c 軸方向に移動しやすいと考えられ、酸化タングsten粒子の形状を制御可能となれば、さらにより高効率で出力密度が高いレドックスキャパシタ電極が作製できる可能性があると考えられた。

本論文では、遷移金属水酸化物や酸化物の形状を制御した粒子からなる膜と PANI との複合膜を作製し、それらのレドックスキャパシタ特性を評価して、新たな知見を得ることができた。また、これらの特性を電子構造から検討するといった新しい提案することができた。これらの結果は、種々の無機有機複合レドックスキャパシタについても有意義な基礎データになるものと考えられる。

論文審査結果の要旨

本論文の第 1 章では、本研究の背景となるエネルギー問題についてのべられており、さらに電気化学キャパシタの充放電メカニズムについて、電気二重層型とレドックス型に分

けて説明されている。さらに、スーパーキャパシタの電極材料と電解質、さらには対称・非対称キャパシタなどのシステムについても述べられており、章末では本研究の目的と、本論文の構成について述べてられている。

第2章は、遷移金属を含む層状複水酸化物の作製に関する内容であり、二価の金属に Co もしくは Ni を、三価の金属に Al もしくは Fe を用いて層状複水酸化物を合成した。膜の作製には、基板を垂直に配置することで、水溶液からの均一核生成の影響を除去して、基板上への不均一核生成の部分のみを使用できるように工夫している。このような配置の工夫による膜質向上は極めて重要であり、大量生産も可能と考えられる。また、4種類の金属イオンの組み合わせを行った結果、CoAl膜が最も活性が高かった。これは今後の第4周期遷移金属水酸化物キャパシタを実用展開するうえで非常に重要な結果である。

第3章では、第2章で最適化した CoAl 系層状複水酸化物について、導電性高分子であるポリアニリンを複合化することを検討している。本論文では、電解質溶液に過塩素酸リチウムとドデシル硫酸ナトリウムを用いて酸性溶液ではなく中性溶液でポリアニリンを複合化する手法を確立した。この複合膜は、初期蓄電容量は単独の CoAl 系層状複水酸化物よりも低いものの、充放電サイクルの増加にしたがいキャパシタンスは徐々に増加し、およそ 2000 回以下の充放電で、ポリアニリン複合膜の方がキャパシタンスが最大でおよそ 600F/g と大きくなった。この結果は、実用材料では数千回～数万回充放電することを考えると、極めて重要な結果である。この要因として、部分的な C=O や N=O 基の生成が電極全体のパフォーマンス向上に役立ったためと結論付けている。また、電極膜の XPS や、層状複水酸化物の電子構造に関する第一原理計算等も行っており、新しい充放電メカニズムを提案している部分に関しても評価できる。

第4章では、第3章で作製した CoAl 系層状複水酸化物の生成機構についての検討をしている。10T の強力な磁場中で CoAl 系層状複水酸化物膜を形成し、その配向度の検討を行っている。磁場中でさらに配向した層状複水酸化物膜を成膜できれば、さらなる充放電効率の最適化が期待される。Co と Al を含む水溶液中で基板の配置と磁場の向きを工夫しながら成膜をした結果、いずれの方向においても若干配向した層状複水酸化物粒子が配列した膜の作製に成功した。これは、結晶成長において金属基板への不均一核生成時にも既に磁場の影響を受けていることとなり、これまでに報告されていないという観点でも評価できる。

第5章では、電位窓の拡大によるエネルギー密度の向上を見据えて無機部分を層状複水酸化物からヘキサゴナル型酸化タングステンに変更してポリアニリンとの複合膜を作製した。また、本論文では基板に対して垂直な針状酸化タングステンの作製に成功しているこ

とから、電解質の拡散に有利な構造である。実際に作製した複合膜の電気化学特性を酸性溶液中で評価した結果、キャパシタンスは酸化タングステン単体のものと比較しておよそ 1.5 倍程度向上しており、さらに 1500 回までの充放電では初期容量がほぼ保持された。また、酸化タングステンの電子構造を第一原理計算で検討した結果、酸化タングステンは c 軸方向を中心に導電パスが形成されていると考えられ、これまでに検討されていなかった電子構造と電気化学キャパシタとの関係性における新たな知見を提供したと評価できる。

第 6 章では、全ての成果をまとめて今後の抱負を述べている。

このように YANG GUOSHEN 氏は、無機物質と導電性高分子との複合膜を作製し、実験的および理論的な面からその挙動を検討しており、この成果は複数の国際的論文誌に公表されている。さらに第 7 回 JACI シンポジウムでも優秀発表賞を受賞し、その価値を認められている。このようなことから、本論文は山梨大学大学院グリーンエネルギー変換工学特別教育プログラムの博士論文としてふさわしく、また YANG GUOSHEN 氏はの最終試験は合格する基準を十分満たしていると考えられる。