

京都大学	博士 (工学)	氏名	河盛 誠
論文題目	Designing of Iron Group Metallic Nanomaterials via Electroless Deposition (液相還元法による鉄族金属ナノ物質の設計)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、液相還元法による金属ナノ粒子形成過程を、電気化学的に観測する方法を考案し、それを鉄族金属である鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) およびそれらの合金のナノ粒子合成、および磁場を活用したナノワイヤー合成に活用し、これら鉄族金属の種類や合金化によって変化するナノ粒子形成機構を詳細に解析した研究と、リチウムイオン蓄電池 (LIB) で現在使われている合剤電極の高性能化を示唆する Ni ナノワイヤーを用いた不織布を使った新たな電極の提案とその有効性を Ni 酸化物とリチウムイオンとのコンバージョン反応を活用した蓄電池で実証した研究についてまとめたものであって、8 章からなっている。</p> <p>第 1 章は序論であって、鉄族金属のナノ物質、液相還元法によるナノ粒子やナノワイヤーの合成、ナノ構造体を活用した LIB 電極について、これまでの研究の総括と本研究の目的についてまとめている。</p> <p>第 2 章は、本論文で取り上げる「混成電位」測定を使った電気化学的測定に基づく、液相還元法による鉄族金属ナノ粒子合成の手法を理解するために、水溶液中での Co ナノ粒子の合成について、「混成電位」測定とその活用方法の研究をまとめている。水溶液中の酸化反応と還元反応に伴う酸化電流と還元電流が釣り合う電位、すなわち「混成電位」の概念を、液相還元法によるナノ粒子合成に拡張し、ナノ粒子合成時の反応溶液中に電極を挿入して得られる電位を、熱力学的データから得られる相図 (電位-pH 図) と比較して、反応生成物の予測ができることを実験的に証明している。さらに、混成電位と金属の酸化還元電位の差を比べることで、反応溶液の還元力や金属析出の駆動力が議論できることを示している。</p> <p>第 3 章は、第 2 章で取り上げた水溶液中での混成電位のその場測定技術を、非水溶媒中での Co ナノ粒子合成に拡張する場合の問題点を整理し、これらの問題を解決するために、水晶発振子マイクロバランスを組み込んだ電極を活用した新たな方法 (EQCM) をまとめている。非水溶媒中の反応の場合、熱力学データが十分に整備されていないため、水溶液中での反応で行ったような相図と混成電位との比較が不可能である。そのため酸化還元電位を実験的に測定する必要がある。しかし、本論文で取り上げる鉄族金属のような卑な金属をイオン状態から還元しようとする溶媒の分解が激しく起こるため、電気化学的測定によって金属の還元・酸化電流のみを選択的に取り出すことが極めて難しくなる。この問題を克服するために、EQCM を用いて金属の還元・酸化電流を重さの変化として計測し、正確に見積もる方法を提案している。この EQCM による Co の酸化還元電位の導出と、反応溶液の混成電位その場測定から、非水溶媒中の Co ナノ粒子の形成過程を詳細に調べ、これらの手法の有効性と Co ナノ粒子形成機構についての研究をまとめている。さらに、Co ナノ粒子形成過程における核形成と成長過程を電気化学的測定で議論するために、核形成剤の添加濃度依存性についての研究をまとめている。</p> <p>第 4 章は、ネオジウム磁石を用いた均一な磁場中で、液相還元法を用いて Ni ナノ粒子を合成すると、形状磁気異方性により磁場に沿って Ni ナノ粒子が整列し、その後の還元反応の結果、これらのナノ粒子が連結して、直径数十 nm、長さ数十 μm の数珠状から平滑な表面形態を持つ Ni ナノワイヤーが合成できることを示している。そして、第 3 章で開発した電気化学的手法を適用することで、Ni ナノワイヤーの線径や表面形態が変化する機構について明らかにし、Ni(II) イオンの錯形成剤や Ni ナノ粒子の核形成剤を用いた Ni ナノワイヤーの形態制御方法についての研究をまとめている。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	河盛 誠
<p>第 5 章は、液相還元法による Co ナノ粒子およびナノワイヤー合成における Ni の添加効果についてまとめている。第 3 章で述べた電気化学的手法を用いて、還元剤であるヒドラジンの酸化反応と、各金属の還元反応の Co および Ni 金属上での触媒活性を実験的に評価し、両者の反応が共に Ni 金属上に比べて Co 金属上で極めて活性であることを明らかにし、Co に Ni を添加することによって、ナノ粒子およびナノワイヤーの成長が極端に抑制されることを示している。さらに、Ni 金属上での Ni の析出が、Co 金属上での Co の析出に比べて抑制される理由について、有機溶媒中での Ni(II) イオンおよび Co(II) イオンの水酸化物形成能の大きな違いによる Ni(II) イオンの活量の低下に原因があることをまとめている。また、ナノワイヤーの形態に及ぼす Co-Ni ナノ粒子の磁化の強さの影響についても調べ、Ni を多く含むような磁化の小さい物質の場合には、析出速度を遅くすることで平滑な表面を持つナノワイヤーを合成できることをまとめている。</p> <p>第 6 章は、Co ナノ粒子、ナノワイヤー合成における Fe の添加効果についてまとめている。第 5 章の Ni の場合とは異なり、Fe の場合、Fe(II) イオン自体が強い還元剤として作用する。Fe(II) イオン単体の場合には、約 100 nm の大きさの立方体形状の Fe の単結晶ナノ粒子が形成することを見出し、この Fe ナノ粒子は Fe(II) イオンの不均化反応によって形成することを実験的に証明している。さらに、Fe(II) イオンと Co(II) イオンの両方を含む溶液中では、Fe(II) イオンが還元剤として働き、より卑な金属である Fe が優先的に析出する異常析出現象が観察されることを見出している。また、還元剤としてヒドラジンを添加して Fe-Co 合金ナノワイヤーを合成し、第 3 章で述べた電気化学的測定に基づいて、Fe(II) イオンが Co(II) イオン還元抑制剤として作用することを示している。さらに、Fe(II) イオンの不均化反応を用いて純鉄のナノワイヤーを合成すると、得られたナノワイヤーは形状磁気異方性を反映して立方体の Fe 単結晶のナノ粒子が対角方向につながった形になることを示している。</p> <p>第 7 章は、本研究で開発した Ni ナノワイヤーを用いて合成した不織布を、リチウムイオン蓄電池 (LIB) の電極に応用した研究をまとめている。現在、社会で広く使われている LIB では、リチウムイオンと電子の伝導を最適に保持するために、合剤電極が使われている。この電極では、リチウムイオンとそれを保持する活物質との反応をできるだけ効率よく行わせるために微粒子状の活物質が使われ、電子伝導を保持するために導電助剤として炭素粉末が使われ、これらをバインダーと呼ばれる糊とよく混ぜ合わせて電気を集める集電箔に塗布している。このような合剤電極の寿命をさらに延ばし、充放電特性をさらに高めるために、本論文で開発した Ni ナノワイヤー不織布が良好な電子伝導性とナノ粒子に匹敵する比表面積を有することに着目し、Ni ナノワイヤーの表面を改質あるいは活物質で被覆することで、合剤電極中の活物質と導電助剤と集電体の役割を合わせ持ち、バインダーを用いない合剤電極に代わる、良好なサイクル特性と高速充放電特性に優れた新たな「統合型電極」を提案している。この統合型電極の具体例として、Ni ナノワイヤー表面を酸化させて得られる Ni 酸化物とリチウムイオンとのコンバージョン電極を作製し、これまでに報告されているサイクル特性を遥かに凌駕するサイクル特性と、高速充放電特性を示す電極特性が実現することをまとめている。</p> <p>第 8 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、液相還元法による鉄族金属 (Fe、Co、Ni) およびそれらの合金のナノ粒子合成と磁場を活用したナノワイヤー合成について、鉄族金属の種類や合金化によって変化するナノ粒子形成機構を明らかにし、得られた Ni ナノワイヤーを用いて作製した不織布の応用として、LIB の合剤電極の高性能化を目指す新たな電極を提案し、コンバージョン型電極反応を例に、その有効性を研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 非水溶媒系での液相還元法による鉄族金属のナノ粒子形成過程を電気化学的に詳細に観察する手法として、水晶共振子マイクロバランスを組み込んだ電極 (QCM) を活用した混成電位のその場測定を提案し、反応生成物の予測や、反応溶液の還元力や金属析出の駆動力の議論に活用できることを証明している。
2. 鉄族金属およびそれらの合金系において、液相還元法を用いてネオジム磁石が作る均一磁場中で合成を行うことで、数十 から 100 nm の線径、数 μm から 100 μm の長さを有する数珠状から平滑な様々な表面形態を持つ金属ナノワイヤー合成に成功した。
3. Ni ナノワイヤーを用いた不織布が電子導電性とナノ粒子に匹敵する表面積を有することに着目し、ナノワイヤーの表面を改質することで、合剤電極中の活物質と導電助剤と集電体の役割を合わせ持ち、バインダーを用いない良好なサイクル特性と高速充放電特性に優れた新たな「統合型電極」を提案した。この電極を Ni ナノワイヤー表面を酸化させた Ni 酸化物とリチウムイオンとのコンバージョン電極で実現し、これまでに報告されているサイクル特性を遥かに凌駕するサイクル特性と高速充放電特性を示すことを見出した。

本論文は、鉄族金属ナノ粒子、ナノワイヤー、不織布合成の研究を中心に、液相還元法に対し電気化学的モニター技術導入の重要性を提案し、形成機構を詳細に議論すると共に、ニッケルナノワイヤー不織布の新たなリチウムイオン電池電極材料への応用の可能性を示唆したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 25 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。