

審査の結果の要旨

氏名 ラスル シャヒド

電気エネルギーと化学エネルギーを可逆的に効率良く変換する蓄電池（二次電池）は、現在パーソナルコンピュータや携帯電話等の小型機器に広く用いられているが、スマートグリッドや再生可能エネルギーデバイスの高効率運用のための蓄電設備や電気自動車用の大型蓄電デバイス開発は、これからのエネルギー利用においてますます重要な技術課題といえる。本研究は、次世代の高エネルギー密度型蓄電池として有望視されている Mg^{2+} 電解質を用いる Mg イオン蓄電池カソード材料の開拓を目的として、トンネル構造を有する MnO_2 のカソード材料としての特性を明らかにしたものであり、8章から構成される。

第1章は緒言であり、蓄電池に関わる歴史的背景と現在の開発・研究動向についてまとめている。将来の高容量化を実現するためには、新発想に基づく新型蓄電池が必要とされている状況を概観し、他の蓄電池システムと比較しながら Mg イオン電池の優位性と将来性についてまとめている。 Mg イオン電池を構成する材料の中で、特にカソード材料開発の必要性を指摘し、さらには MnO_2 のカソード材料としての可能性を他の化合物系とともに比較して、本研究の目的を種々のトンネル構造を有する MnO_2 のカソード材料としての可能性追求に絞り込んでいる。

第2章では、種々のトンネル構造を有する MnO_2 の結晶学的な特徴とトンネル構造の相違を示すとともに、これらの結晶相のソフト化学的な具体的合成法を示している。また導電性の低い MnO_2 系を測定する上で必要な炭素との複合化の方法と得られた複合体組織と電気化学特性について説明している。

第3章では、蓄電池のカソード材料を評価するための必要なパラメータ群を定義するとともに、実際のカソード特性の評価に用いる電気化学セルの基本的な作動原理と三端子セルの構成、並びにその測定法をまとめて示している。

第4章では、いずれも MnO_6 を構成単位とする層状化合物のバーネサイト (Bir-MnO_2)、 2×4 のトンネル構造を有する OMS-5 MnO_2 、ならびに 2×2 構造を有するホルンダイト (Hol-MnO_2) の充放電特性を各種 MnO_2 のみから成るカソードを用いた電気化学セルにより調べている。その結果、充放電は観察されるがその容量は小さく、最初の充放電では最大でも放電容量が 90 mAh/g と小さく、また $\text{Bir-MnO}_2 < \text{OMS-5 MnO}_2 < \text{Hol-MnO}_2$ の順であることを示した。

第5章では、高容量化を図るためにアセチレンブラック (AB) との複合化を行い、電子伝導

性を付与したコンポジットカソード (CC) の特性について検討している. 約 50mass%の AB を含む CC の放電容量は大幅に増加し, Bir/AB(109mAh/g) < OMS-5/AB(141mAh/g) < Hol/AB(209mAh/g) となった. これは電子伝導性の付与により多くの MnO_2 粒子に電圧が印加されるようになったためと考えられる. この放電容量の差はトンネルサイズとの相関よりも, ホスト MnO_2 の電子伝導と Mg^{2+} 伝導の相違による速度論的影響によるものが大きいことを指摘した. Hol/ABカソードの Hol/AB 重量比の最適化を行ったところ 65/35 で 310mAh/g の理論容量が得られた. また, 結晶中の水の影響が大きいことも明らかにした.

第 6 章では, Hol- MnO_2 に的を絞り, 特性向上のための方法について検討し, サイクル特性低下の原因である Mg^{2+} イオントラップの起源について, トンネル内の残留 K^+ イオン, 温度, 及び粒径の影響について調べた. 60°C では 475mAh/g という高容量が達成されること, 充電容量の劣化はトンネル内のアルカリの挙動と相関していることを示した. また, トンネル内に存在する水による放電容量の増大が見いだされたが, Mg^{2+} の溶媒和による静電ポテンシャルの遮蔽効果がイオン移動度の増大を引き起こしているためと推定した. 一次元トンネル中の欠陥によるトラップ/閉塞効果を低減するための方法としてボールミル粉砕による粒径の制御を試みたところ, 細粒化によりその放電容量が 532mAh/g まで増大することを見いだした.

第 7 章では, 充放電サイクルに伴う容量低下の原因を, 透過電子顕微鏡などを用い検討し, トンネル内欠陥による Mg^{2+} イオンのトラップに加え, 電解質への Mg^{2+} イオンの溶出と電解質に含まれる $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ からの ClO_4^- のインターカレーションによる欠陥生成と推定した.

第 8 章は本論文の総括である.

以上のように, 本論文は Mg イオン電池カソード材料として様々なトンネル構造を有する MnO_2 のカソード特性の解析に基づいてそのキーパラメータを明らかにするとともに, 材料化学的視点に基づいた様々な改良を加えることにより, Li イオン電池カソードの 3 倍に達する高い理論放電容量を得ることに成功し, 多価イオン蓄電池の可能性を大きく開拓したといえる. よって本論文の固体イオニクス分野, ならびに材料化学への寄与は大きい.

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる.