

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	TUERXUN FEILURE
論文題目	Elucidation of reaction mechanism at the anode/electrolyte interface and cathode material for rechargeable magnesium battery (マグネシウム二次電池負極/電解質界面および正極材料における反応機構の解明)		
(論文内容の要旨)			
<p>マグネシウム金属を負極に用いたマグネシウム二次電池は、理論体積容量・安全性・コストの点で優れており、次世代二次電池の候補の一つとして注目を集めている。しかし、実用化可能な電解質と正極材料が見つかっていないのが現状である。近年、高性能なマグネシウム二次電池電解質が開発されつつあるが、負極反応過程におけるマグネシウム (Mg^{2+}) イオンの挙動は明らかにされておらず、電解質もしくは負極材料開発設計指針にむけて負極反応機構の解明が望まれている。本論文では、Raman分光、オペランド軟X線吸収分光法、DFT (density functional theory) 計算、XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) などを用いて電解質中における Mg^{2+} イオンとアニオンまた溶媒の配位関係を調べ、Mg^{2+} イオン周りの電子・局所構造、アニオンの還元耐性を解析することでマグネシウム二次電池負極反応機構の解明に取り組んだ。また、次世代正極材料開発に向けて、スピネル型構造酸化物に着目し、その正極材料の Mg^{2+} イオン挿入に伴う相転移機構を電気化学測定、X線吸収分光、放射光X線回折により調べた。</p> <p>第1章では研究背景として、次世代型二次電池の電解質、正極材料の概要を述べた。特に、マグネシウム二次電池の現状、問題点についてまとめ、マグネシウム二次電池の負極/電解質界面および正極材料における反応機構を解明する必要があることを示した。</p> <p>第2章では無機塩とエーテル系溶媒からなる電解質においてマグネシウム金属析出反応機構の支配因子の解明を行った。Magnesium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($Mg(TFSA)_2$) および $Mg(BH_4)_2$ 電解質におけるマグネシウム金属析出過程の Mg^{2+} イオンの電子・局所構造を、オペランド軟X線吸収分光法、Raman分光、DFT計算、XPSなどにより分析し、マグネシウム金属析出反応機構の支配因子の解明を試みた。電解質バルクにおいて $Mg(TFSA)_2$/triglyme では $TFSA^-$ は Mg^{2+} に弱く配位しているのに対し、$Mg(TFSA)_2$/2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF) と $Mg(BH_4)_2$ /Tetrahydrofuran (THF) ではアニオンは Mg^{2+} イオンと強く配位していることを明らかにした。$TFSA^-$ アニオンは Mg^{2+} イオンと配位することで Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) が低下し、還元分解しやすくなるため、Mg 析出が阻害されると考えられる。一方で、BH_4^- アニオンは Mg^{2+} イオンと配位することで LUMO が低下しても、低下した LUMO に対する電位がマグネシウム金属の析出電位</p>			

より安定で、還元分解しないため、マグネシウム金属析出が起こると考えられる。以上から、マグネシウム金属析出反応の支配因子は電解質中における Mg^{2+} イオンとアニオンの相互作用の強さが影響していることが明らかとなった。

第3章では弱配位のホウ素系電解質を用いて、 Mg^{2+} イオンとアニオンの相互作用がクーロン効率や分極に与える影響を調べた。 Mg^{2+} イオンと相互作用の弱い弱配位性アニオンからなる $Mg[B(HFIP)_4]_2$ ($HFIP = (CF_3)_2CHO^-$) 電解質に注目し、 $Mg(TFSA)_2$ 系電解質と比較することで、アニオンおよび溶媒がマグネシウム金属の析出溶解に与える影響をRaman分光とオペランド軟X線吸収分光法を用いて調べた。 $Mg[B(HFIP)_4]_2$ /triglyme電解質は $Mg(TFSA)_2$ /triglyme電解質に比べてマグネシウム金属析出溶解反応の電流密度が高く、分極が小さかった。また $Mg(TFSA)_2$ 塩の場合には2-MeTHFを溶媒として用いるとマグネシウムの析出溶解が進行しなかったが、 $Mg[B(HFIP)_4]_2$ 塩の場合には2-MeTHFを溶媒とした場合にはマグネシウム金属析出が進行することが分かった。 $Mg[B(HFIP)_4]_2$ /triglymeは $Mg(TFSA)_2$ /triglymeに比べて、 Mg^{2+} イオンが溶媒と強く配位しており、 Mg^{2+} イオンは溶媒と強く配位すると、 $[B(HFIP)_4]^-$ アニオンがフリーな状態であるため分解が起こりにくく、クーロン効率が高くなったと考えられる。以上から、アニオンと Mg^{2+} イオンの相互作用を弱めることが、マグネシウム金属析出溶解の促進にとって重要であることが明らかとなった。

第4章では、アニオンサイズの異なるホウ素系電解質において、アニオン種がクーロン効率や分極に与える影響を、電気化学計測、Raman分光、オペランド軟X線吸収分光法を併用することにより調べた。 $Mg[B(HFIP)_4]_2$ /triglyme電解質は $Mg[B(PFTB)_4]_2$ ($PFTB = (CF_3)_3CO^-$)/triglyme, $Mg[B(TFE)_4]_2$ ($TFE = CF_3CH_2O^-$)/triglyme電解質に比べてクーロン効率が高く、分極が小さいことが分かった。 $Mg[B(HFIP)_4]_2$ /triglymeでは、 Mg^{2+} イオンが溶媒とより強く配位していることが明らかとなった。 $Mg[B(PFTB)_4]_2$ /triglyme電解質と $Mg[B(TFE)_4]_2$ /triglyme電解質では、 Mg^{2+} イオンとアニオンの相互作用が強く、還元分解が起こりやすくなっていることが分かった。

第5章では、スピネル酸化物である $MgMn_2O_4$ 正極材料に着目し、 Mg^{2+} イオン挿入に伴う相転移反応機構を電気化学測定、X線吸収分光、放射光X線回折を用いて系統的に分析した。スピネル酸化物 $MgMn_2O_4$ への Mg^{2+} イオン⁺の挿入は、 $MgMn_2O_4$ スピネル相と $Mg_2Mn_2O_4$ 岩塩相との簡単な二相反応ではなく、3段階の結晶構造変化に伴う複雑な反応機構であることが明らかになった。

第6章では、スピネル酸化物 $ZnMn_2O_4$ に注目し、 $MgMn_2O_4$ 正極材料と比較することで、 Mg^{2+} イオン挿入に伴う相転移反応機構の解明を行った。マグネシウム二次電池正極材料において、大きな体積変化に伴う相転移を抑制することは、スピネル酸化物電気化学特性の向上にとって重要であることが分かった。

第7章では結論と今後の課題について論じている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

マグネシウム金属を負極に用いたマグネシウム二次電池は、理論体積容量・安全性・コストの点で優れており、次世代二次電池の候補の一つとして期待されている。しかし、実用化可能な電解質と正極材料が見つかっていないのが現状である。近年、高性能なマグネシウム二次電池電解質が開発されつつあるが、負極反応過程における Mg^{2+} イオンの挙動は明らかにされておらず、電解質もしくは負極材料開発設計指針にむけて反応機構の解明が望まれている。また正極材料についても開発が進んでいるものの、 Mg^{2+} イオン挿入時における相転移機構は明らかにされておらず、正極材料開発設計指針にむけて反応機構の解明が望まれている。

本学位論文では、Raman分光、オペランド軟X線吸収分光法、DFT計算、XPSなどを用いて電解質中における Mg^{2+} イオンとアニオンまたは溶媒の配位関係を調べ、 Mg^{2+} イオン周りの電子・局所構造、アニオンの還元耐性を解析することでマグネシウム二次電池負極反応機構を解明している。また、次世代正極材料開発に向けて、スピネル型構造酸化物に着目し、その正極材料のMg挿入に伴う相転移機構を電気化学測定、X線吸収分光、放射光X線回折により解明している。

本論文は7章構成となっており、第1章では研究背景として、革新型二次電池としてのマグネシウムイオン二次電池の電解質、正極材料の概要が述べられている。

第2章では $Mg(TFSA)_2$ および $Mg(BH_4)_2$ 電解質におけるMg析出過程の Mg^{2+} イオンの電子・局所構造をオペランド軟X線吸収分光法、Raman分光、DFT計算、XPSなどにより分析し、マグネシウム金属析出反応機構の支配因子の解明を行なっている。電解質バルクにおいて、 $Mg(TFSA)_2/triglyme$ ではTFSAアニオンは Mg^{2+} イオンに弱く配位しているのに対し、 $Mg(TFSA)_2/2-MeTHF$ と $Mg(BH_4)_2/THF$ ではアニオンは Mg^{2+} イオンと強く配位していることを明らかとした。TFSAアニオンは Mg^{2+} と配位することでLUMOが低下し、還元分解しやすくなるため、マグネシウム金属析出が阻害される。一方、 BH_4^- アニオンは Mg^{2+} イオンと配位することでLUMOが低下しても、低下したLUMOに対する電位がマグネシウム金属の析出電位より安定で、還元分解しないため、マグネシウム金属析出が起こる。以上から、マグネシウム金属析出反応の支配因子は電解質中における Mg^{2+} イオンとアニオンの相互作用の強さが影響していることを見出している。種々の解析技術から得られた計測結果とDFT計算を併用することにより、これまで不明であったマグネシウム金属析出反応の支配因子を明らかにしたこの成果は、マグネシウム二次電池の電解質開発の指針を示したものと高く評価される。

第3章では第2章で得られた知見に基づき、 Mg^{2+} イオンと相互作用の弱い弱配位性アニオンからなる $Mg[B(HFIP)_4]_2$ 電解質に注目し、 $Mg(TFSA)_2$ 系電解質と比較することで、アニオンおよび溶媒がマグネシウム金属の析出溶解に与える影響を分析している。弱配位性アニオンである $[B(HFIP)_4]^-$ アニオンを用いることで Mg^{2+} イオンと溶媒との相互作用が強くなり、アニオンがフリーな状態であるため分解が起こりにくく、クーロン効率が高くなることを見出している。さらに $Mg(TFSA)_2$ 系電解質ではマグネシウム金属析出溶解反応に利用できなかった2-MeTHF溶媒が $Mg[B(HFIP)_4]_2$ 電解質で

は利用可能となることを見出している。この結果はマグネシウム二次電池における電解質開発において、どのように溶媒を選択するのかについての基本的な指針を示し、溶媒の選択肢を増やす上で重要な知見であると言える。

第4章では、アニオンサイズの異なるホウ素系電解質において、 Mg^{2+} イオンとアニオンの相互作用を調べ、アニオン種がクーロン効率や分極に与える影響を明らかにした。 $Mg[B(PFTB)_4]_2/triglyme$, $Mg[B(TFE)_4]_2/triglyme$ 電解質は $Mg[B(HFIP)_4]_2/triglyme$ 電解質に比べてクーロン効率が低く、その原因は $Mg[B(HFIP)_4]_2/triglyme$ 電解質に比べて、マグネシウムとアニオンの相互作用が強く、還元分解が起こりやすくなっているためであることを見出している。得られた電解質は、これまで研究されてきた電解質の中で最もマグネシウム金属の溶解析出の分極が小さな電解質の一つであり、マグネシウム二次電池実用化に向けた大きな成果といえる。

第5章では、スピネル酸化物である $MgMn_2O_4$ 正極材料に着目し、 Mg^{2+} イオン挿入に伴う相転移反応機構を電気化学測定、X線吸収分光、放射光X線回折を用いて系統的に分析している。スピネル酸化物 $MgMn_2O_4$ への Mg^{2+} イオンの挿入は、従来考えられていた $MgMn_2O_4$ スピネル相と $Mg_2Mn_2O_4$ 岩塩相との簡単な二相反応ではなく、3段階の結晶構造変化に伴う複雑な反応機構であることが明らかになった。二相反応の場合は2つの格子体積の異なる相間での Mg^{2+} イオンの輸送が速度論的に不利であり、本研究で明らかになった反応機構により格子体積差が少ないルートを経由することにより、この材料が高いレート特性を示すことを明らかにした点で、マグネシウム二次電池正極の構造設計の指針を示したものといえる。

第6章では、第5章で得られた知見に基づき、 Mg^{2+} イオン挿入時におけるスピネル酸化物の体積変化を抑制するため、AサイトをMgからZnに置換した $ZnMn_2O_4$ に注目し、 Mg^{2+} イオン挿入に伴う相転移反応機構の解明を行った。スピネル酸化物のAサイトをMgからZnに置換することでMg挿入時における分極をさらに低減することに成功している。

本論文の研究成果は、社会的要請を満たすための次世代電池として期待されるマグネシウム二次電池の実用化に向けて大きく貢献するものである。本研究はマグネシウム二次電池の構成要素である正極、電解質、負極の全てを対象にしたものであり、マグネシウム二次電池のセル性能を従来に比べて大きく向上させた成果は高く評価できる。したがって、本学位申請論文は、今後のエネルギー、環境問題解決のためのシステム構築に大きく寄与するものであり、自然と人間の調和的な共生を可能にする新しい科学・技術のあり方を探究する関連環境学専攻物質関連論講座にふさわしい内容を具えたものである。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年2月4日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降