

審査の結果の要旨

氏名 金基宰

持続可能な開発目標として位置づけられるクリーンなエネルギーへのアクセスを実現するためには、再生可能エネルギーの電力変動を平準化して電力系統へ連系化する低コストかつ高出力な蓄電デバイスの開発が必要である。水系電気二重層キャパシタは、水系電解液の低コストとキャパシタ電極の高出力を両立する蓄電デバイスであるが、エネルギー密度の増大が期待されている。

本論文は、「Two-dimensional transition metal carbides MXenes as a charge storage host in hydrate melt electrolyte (常温熔融水和物中の二次元遷移金属炭化物 MXene の電荷貯蔵機能)」と題し、高濃度水系電解液と遷移金属炭化物電極活物質の反応性を系統的に評価し、また、新規な遷移金属ホウ素化物の探索を行ったもので、全 6 章から構成されている。

第 1 章では、本研究の背景について述べている。蓄電デバイスを俯瞰して水系電気二重層キャパシタの位置付けを明確にして取り組むべき課題を挙げた上で、キャパシタ電極が示す様々な蓄電機構を総括し、高濃度水系電解液と遷移金属炭化物ナノシート MXene を組み合わせた電極系を評価する本論文の研究目的を述べている。また、ナノシート化合物の研究動向についてまとめ、新たなナノシート化合物を開発する必要性を明確にして、遷移金属ホウ素化物ナノシートの合成法を探索する目的と狙いを述べている。

第 2 章では、遷移金属炭化物ナノシート MXene の合成方法や、電気化学測定条件などの本論文における実験条件を詳述している。

第 3 章では、水系電解液の電解質濃度が遷移金属炭化物ナノシート MXene 電極の特性に与える影響について記述している。電解質濃度を変数として様々な組成の MXene 電極の電気化学特性を解析し、これに基づいた普遍的な結論として、高濃度化に伴い MXene 電極が安定に作動する電位範囲が大幅に拡張されることを見出した。そして、この広い電位窓を利用することで、従来型の希釈水系電解液では実現不可能な高密度リチウムイオン貯蔵を MXene 層間に実現した。また、*ex situ* X 線回折を駆使した解析により、この高密度リチウムイオン貯蔵は固溶体反応で進行することを明らかにした。更に、MXene 電極を負極とし、活性炭電極を正極として組み合わせたフルセルを作成し、2 V という高い上限作動電圧を持つ高エネルギー密度水系キャパシタが安定に駆動することを実証した。

第 4 章では、水系電解液と遷移金属炭化物ナノシート MXene を組み合わせた電極系の示す出力特性が、電解液の高濃度化により低下する原因を明らかに

するために、電気化学インピーダンス法を用いたイオン輸送特性を評価した結果について報告している。電気化学インピーダンススペクトルの温度依存性を解析した結果、電解液を高濃度化するに従い、電解液中でカチオンとアニオンの会合体が解離する過程がイオン輸送の律速段階となることを示した。高濃度化によりイオン移動のエネルギー障壁は増加するものの、有機電解液との比較では界面における脱溶媒和過程の 50 kJ mol^{-1} 程度の大きなエネルギー障壁は、高濃度水系電解液では 20 kJ mol^{-1} 程度まで大幅に減少することを初めて実験的に検証した。すなわち、高濃度水系電解液が有機電解液と比較して優れた負荷特性を示す原因を明らかにした。

第 5 章では、2 次元ナノシート化合物の新規探索を試み、遷移金属ホウ素化物 MoAlB から部分的に Al 層を脱離することが可能であることを見出した。遷移金属炭化物ナノシート MXene の合成が 2011 年にドレクセル大学のグループから報告されて以降、遷移金属ホウ素化物ナノシート MBene の合成法探索が行われてきたが、 MXene と同様の Al 層脱離を実現した例は無かった。そこで、エッチング剤・エッチング時間・エッチング温度の複合最適化を行うことで、 MoAlB から部分的に Al 層を脱離した $\text{MoAl}_{0.5}\text{B}$ の合成に成功した。本成果は、Al 層の脱離を更に進めると遷移金属ホウ素化物ナノシート MBene を得ることに繋がるため、新規ナノシート MBene 合成探索に向けた重要なマイルストーンである。また、Al 層脱離過程を X 線回折により解析し、エッチング過程が $\text{MoAlB} \rightarrow \text{MoAl}_{0.75}\text{B} \rightarrow \text{MoAl}_{0.5}\text{B}$ というステージング反応で進行することも明らかにしている。

最後に本論文の総括として、各章において達成した事項をまとめると共に、本論文の位置付け、現状の課題、そして、水系 MXene キャパシタ電極に関する今後の展望を述べている。最先端技術である高濃度水系電解液と遷移金属炭素化物ナノシート MXene を組み合わせた電極系について本論文で得られた数々の知見を俯瞰し、物質設計および研究開発の指針と展望を述べている。

以上の成果は、高濃度水系電解液と遷移金属炭化物ナノシート MXene との界面における電荷貯蔵特性を支配する本質的な因子を明らかにしたものである。更に、遷移金属ホウ素化物のエッチング手法の開発にも成功している。電荷貯蔵特性の改善に直結する電解液と電極材料の界面に関する知見は、低環境負荷・低コスト水系蓄電デバイス開発における基盤となる。また、新たなナノシート化合物創成に繋がる本成果におけるエッチング技術は、様々な無機固体ナノシートの探索研究へ広い波及効果がある。これらは、基礎・応用の両面で重要な成果であり、無機固体化学、電気化学、化学システム工学の発展に寄与するところが多い。

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。