

論文審査の結果の要旨

氏名 田代 勇太

本論文は高容量蓄電デバイスとして期待されるマグネシウム二次電池の正極材料の物質開発研究を詳述したものである。コンバージョン型反応、特にディスプレイースメント型反応に着眼し、材料化学的検討に基づいて $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 、 $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ を具体的な候補物質として提唱している。さらに、これらの物質がマグネシウム二次電池正極材料として高い性能を示すことを実証している。本論文は6章から構成されている。

第1章では研究の背景と目的を述べている。蓄電デバイスとしての二次電池の重要性はますます高まっている。現在の主流は一価のリチウムイオンを用いた電池であるが、リチウムの元素としての希少性、容量の増大といった視点から二価のマグネシウムイオンを用いた電池が期待されている。マグネシウム二次電池の実現において、マグネシウムを用いた正極材料は鍵となる。これまで挿入型と言われる結晶格子の間隙にイオンを挿入脱離するタイプの物質を用いた材料が主に開拓されてきた。挿入型ではイオンが間隙に凝集するので、二価のマグネシウムでは特にイオン間のクーロン反発による容量特性への影響が物質選択の幅を狭めており、それに代わるアプローチとして、コンバージョン反応型、特にディスプレイースメント反応型の電極材料の開発が重要であると提案した。反応前後の陰イオン格子の小さな変化、高いイオン伝導などの条件を検討し、イオン伝導体として知られる $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 、 $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ を具体的な物質候補として導いた。

第2章では、実験手法特に、構造評価、電気化学特性の方法について述べている。

第3章ではディスプレイースメント型の反応 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MgSe} + 2\text{Cu}$ を期待し、ミクロンサイズの $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ の合成と構造評価、電気化学特性評価を行った結果が述べられている。ソルボサーマル法を用いて、単相の $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ を得た。さらに負極をマグネシウムとするコイン型セルを構築した。最高で 140 mAhg^{-1} のマグネシウム電池としては大きな容量と35回のサイクル後でもほぼ 100 mAhg^{-1} を保つサイクル特性を得た。同時に、反応前後の構造解析の結果から、予想通りディスプレイースメント型の反応が起きると結論した。また、特性を劣化させる要因である不純物相の生成について、熱力学相図に基づいて議論を展開した。これらの結果をもとに、ディスプレイースメント反応型のマグネシウム電極材料が、きわめて有望なアプローチであると結論した。

第4章では $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ のナノ結晶化による特性向上の試みについて述べている。第3章で

得られた容量は理論容量 260mAhg^{-1} の半分程度である。ミクロンサイズの結晶ではマグネシウムイオンの拡散距離が長すぎることで容量低下の一因になっていると考え、ナノ結晶化を行った。径が $100\sim 200\text{nm}$ 、長さ $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度の棒状の結晶からなる $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ を合成し、第 3 章と同様のコイン型セルを作製したところ、 220mAhg^{-1} と理論容量の 9 割近い容量を得た。このことは粒の形状・大きさの最適化によって、さらなる特性の向上が期待できることを意味する。

第 5 章では、 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ と同じ fcc 型の陰イオン格子を有する高温相 $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ について、電池特性を評価した結果を述べている。 $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ のナノ結晶を合成し、同じ条件の $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ に比肩する特性を得た。構造解析からはコンバージョン型（ディスプレイースメント型）反応が起きていることが示唆された。S が fcc ではなく六方細密格子構造をとる $\text{ht-Cu}_2\text{S}$ についても同様の実験を行った結果、電池としてほとんど動作しないことを見出した。この結果から、以下を結論した。反応の前後で陰イオン副格子がほぼ同じ構造（fcc 格子）を保つこと、すなわちディスプレイースメント型反応を示すことが、電池としての特性を得るために極めて重要である。

第 6 章では、本研究が簡単にまとめられている。

以上、本論文では将来が期待されるマグネシウム二次電池の正極材料の開発において、コンバージョン型反応、特にディスプレイースメント型反応の概念が極めて有用であることを、 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ および $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ の高い電池性能を実験的に確認し、また関連物質の性能と比較検討し、明確な結論として示した。これらの知見により本研究は次世代の蓄電デバイスの学術基盤としての材料化学、物質科学に貢献するところ大である。なお、本論文は、谷口耕治、宮坂等との共同研究であるが、論文提出者が主となって立案、実験及び解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（科学）の学位を授与できると認める。

以上 1933 字