

氏名	Huijun Yang		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第 10092 号		
学位授与年月日	令和 3 年 9 月 24 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 4 条第 2 項該当		
審査研究科	システム情報工学研究科		
学位論文題目	Regulating electrolyte solvation structure by metal-organic framework for high-performance rechargeable aqueous zinc batteries (高性能充電式水性亜鉛電池用の有機金属フレームワークによる電解質溶媒和構造の調整)		
主査	筑波大学 教授	博士(工学)	周 豪慎 (連携大学院・産業技術総合研究所)
副査	筑波大学 教授	博士(工学)	石田 政義
副査	筑波大学 准教授	博士(工学)	安芸 裕久
副査	産業技術総合研究所 グループ長	博士(工学)	劉 銀珠
副査	産業技術総合研究所 主任研究員	博士(工学)	北浦 弘和

論文の要旨

近年、再生可能エネルギーの需要拡大に伴い、エネルギー貯蔵のための安全な二次電池の開発が重要となっている。審査対象論文では、安全性の高い水系電解液を使用可能で、低コストの亜鉛を用いる亜鉛二次電池に着目している。亜鉛電極は古くから研究されており、1次電池の電極として多くの実績がある。しかしながら、二次電池の電極として使用した場合、デンドライト成長によって内部短絡が起きてしまうため、電池寿命に大きな課題を抱えている。また、亜鉛二次電池の正極材料としてヨウ素電極が検討されているが、液体型電極であるためシャトル効果による電池の劣化が課題となっている。審査対象論文は、有機金属フレームワーク(MOF)を用いた電解質の溶媒和構造の調整によって、亜鉛のデンドライト成長の抑制に取り組んでいる。さらに、MOFを用いることによるイオン篩の効果を利用し、ヨウ素のシャトル効果抑制にも取り組んでいる。第1章では緒言として研究の背景が述べられている。第2章では実験手順について記載されている。第3章では表面をZIF-7で修飾したZn電極を作製し、表面溶媒和構造の変化、溶解・析出特性、Zn/MnO₂セルの電気化学特性について調べている。第4章では表面をZn-BTCで修飾したZn電極を作製し、ヨウ素シャトルの影響、表面溶媒和構造の変化、溶解・析出特性、Zn/I₂セルの電気化学特性について調べている。第5章では総括として、結論と展望が述べられている。

審査の要旨

【批評】

本論文は以下に列記する新規性および優れた成果が認められる。

亜鉛電極は低コスト材料かつ高い体積比容量を有しており、水系電解液中で使用可能であるため、二次電池の有望な電極材料である。しかしながら水系電解液中の自由水分子や脱溶媒和した活性水分子によって亜鉛電極の表面が腐食されることで亜鉛のデンドライト成長が引き起こされるため、二次電池での使用が困難となっている。この課題に対して本分野では高濃度電解液によって水分子を溶媒和状態に制御する手法が報告されている。しかしながら、高濃度電解液はコストや出力特性の面で問題がある。本論文では亜鉛電極の表面に MOF 層を形成することによってデンドライト成長を抑制するという新たな手法を提案しており、コストの削減や出力特性の改善につながる指針を見出している。

MOF 層として ZIF-7 を用いた場合、Raman 測定により ZIF-7 細孔内で特徴的な溶媒和構造が形成され、亜鉛電極に輸送される水分子が抑制されることを明らかにしている。そのため、Zn 電極対称セルでは 0.5 mA cm^{-2} の電流密度下では 55 時間程度で短絡するのに対し、ZIF-7/Zn 電極を用いることで 3000 時間以上繰り返し溶解・析出可能であることも示している。繰り返し測定後の電極表面の SEM 観察によってデンドライト成長が抑制されたスムーズな表面を維持すること、Raman、IR 測定によって水分子との反応層の生成が抑制されていることを明らかにしている。さらに Zn/MnO₂ セルの評価を行い、Zn 電極では劣化により 180 サイクル後 67.3% の容量維持率となったのに対し、ZIF-7/Zn 電極では 94.4% の容量維持率を示し、電池特性を改善できることを示している。さらに、高電流密度で使用できるように ZIF-7 よりも細孔径が大きい Zn-BTC について検討し、 5 mA cm^{-2} の高電流密度下での溶解・析出に成功している。また、細孔径が変化することで細孔内の溶媒和構造が変化することも明らかにしている。ヨウ素電極の利用について検討し、浸透試験・DEMS・Raman 測定等を用いて Zn-BTC 層がヨウ素シャトルを防ぐ効果を有していることを示している。また、Zn/I₂ セルにおいてサイクル特性が改善し、 1920 mA g^{-1} の電流密度で 6000 サイクル安定に作動することに成功している。

本論文で得られた成果により、MOF 細孔内では特徴的な溶媒和構造が形成されることが明らかにされ、亜鉛電極のデンドライト成長抑制に効果があり、電池特性を大きく改善できることが示された。以上の研究成果は、新規性および独自性の高い取り組みであり、極めて重要な進展をもたらす有用な知見であると評価できる。

【最終試験の結果】

令和 3 年 7 月 21 日、システム情報工学研究科において、学位論文審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、学位論文審査委員全員によって、合格と判定された。

【結論】

上記の学位論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。