

| | |
|------------|---|
| 氏名 | はたけやま たくや 畠山 拓也 |
| 授与学位 | 博士 (工学) |
| 学位授与年月日 | 令和4年3月25日 |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第4条第1項 |
| 研究科, 専攻の名称 | 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属フロンティア工学専攻 |
| 学位論文題目 | Study on Phase Transformations of Manganese Dioxide Polymorphs Towards Energy Storage Applications (エネルギー貯蔵デバイスへの応用に向けた二酸化マンガン多形の相変態に関する研究) |
| 指導教員 | 東北大学教授 市坪 哲 |
| 論文審査委員 | 主査 東北大学教授 市坪 哲 東北大学教授 高村 仁 東北大学教授 及川 勝成 東北大学教授 須藤 祐司 |

論文内容要旨

Energy storage applications are key technologies for a sustainable society in the near future. In our modern society, each of us consumes energy of 200 MJ/day/capita on average as of 2014. This energy is consumed for heating (51%), transport (32%) and electricity (17%). Currently (as of 2019), 80 % of this energy use depends on fossil fuels while only 11 % is produced by renewable energy sources. Fossil fuels need to be replaced by renewable energy sources such as solar power and wind to construct a zero-emission society, whereas the intermittent nature of renewable energy demands further technological development in energy storage applications. In addition, advanced energy storage applications such as electric vehicles contribute to the conservation and efficiency of the energy generated by fossil fuels.

Manganese dioxides are important materials for energy storage applications. The importance of manganese dioxide is explained by the following three perspectives: natural abundance, historical background, and intercalation properties of polymorphic crystal structures. Available manganese reserves defined by the economic limit of mining amount to 40 kg/capita in contrast to 0.7 kg/capita of cobalt. This means that if all the manganese reserves are used for energy storage using the reaction of $\text{Mg} + \text{MnO}_2 = \text{Mg}_{0.5}\text{MnO}_2 + 2.7 \text{ MJ/kgMn}$, energy of 108 MJ/capita can be reversibly stored (c.f. world energy consumption 200 MJ/day/capita). Energy storage using manganese dioxide has a rich history from 1866 when Leclanché invented the first primary battery by employing a mineral of manganese dioxide as a cathode. Manganese dioxide is still used in commercial alkaline batteries and primary lithium coin cells. An interesting physicochemical feature of manganese dioxide is the presence of polymorphic crystal structures such as α , β , γ , δ , and λ , and these structures function as a host framework of ion insertion, which is called intercalation reactions. In general, intercalation reactions are expected to suit energy storage due to their

high reversibility. Since intercalation property highly depends on the crystal structure of the host framework, the presence of polymorphic structure expands the applicability of manganese dioxide.

This study aims to pave the way for emerging energy storage applications, specifically for rechargeable magnesium batteries and heat storage technology, by applying manganese dioxide at intermediate temperatures. The excellent redox and intercalation properties seen in commercial primary cells imply that manganese dioxide could be used in emerging applications. However, the absence of such application implies certain difficulties. For instance, rechargeable magnesium batteries are based on a simple concept that lithium in Li-ion batteries can be replaced by magnesium, but magnesium insertion into cathode has proved difficult due to severely slow kinetics unlike lithium. This problem always prevents one from validating the feasibility of materials of interest. We, therefore, employ an investigation at intermediate temperatures around 150 °C. A similar approach can be seen in the early research of rechargeable nonaqueous batteries, following the historical development of Li intercalation spinel oxides whose first investigation was performed at 420 °C.

Section 3 systematically clarifies the thermal stability of MnO₂ polymorphs prior to the investigation into energy storage at elevated temperatures. α , β , γ , δ and λ type polymorphs can be formed through different synthetic route, but heating up to intermediate temperature can transform metastable polymorphs into the most stable form. This study investigated the thermal stability of MnO₂ polymorphs as an indicator of structural resilience at intermediate temperatures. In-situ X-ray diffraction analysis and differential scanning calorimetry determined that the polymorphs are thermally stable in the following order: $\beta > \alpha > \gamma > \delta \approx \lambda$ based on the temperature (200-500 °C) at which transformation into β or oxygen liberation occurs. The thermal stability of MnO₂ polymorphs was found to be correlated with bonding environment of oxide ions. The details of Section 3 are also available in [Hatakeyama et al., Thermal stability of MnO₂ polymorphs, *Journal of Solid State Chemistry*, **305**, 122683 (2022)]

Section 4 provides the findings of MnO₂ polymorphs as rechargeable magnesium battery cathodes. This study demonstrated that α and λ -type structures are feasible in Mg-poor compositional range ($0 < x < \sim 0.3$) and in Mg-rich compositional range ($0.5 > x > \sim 0.3$), respectively. Magnesium at 150 °C revealed the strong tendency in Mg-Mn-O system to form a spinel structure and a rocksalt structure by magnesium regardless of original MnO₂ structure. Theoretical thermodynamic calculation confirmed that the ground state structure after magnesium is λ -type Mg_{0.5}MnO₂. However, the feasible composition range of λ -type Mg_xMnO₂ was limited to $0.5 > x > \sim 0.3$ at 150 °C due to the high instability of non-magnesium λ -MnO₂ framework. In contrast, magnesium α -Mg_xMnO₂ ($0 < x < \sim 0.3$) is relatively stable even at 150 °C even though magnesium α -type structure is metastable against the λ -type structure. Based on this picture of the energetics of magnesium MnO₂ polymorphs, this study proposes kinetic stabilization of α and λ as

a viable strategy to further extend the capacity of MnO_2 cathodes. The details of Section 3 are also available in [Hatakeyama et al., Electrochemical phase transformation accompanied with Mg extraction and insertion in a spinel MgMn_2O_4 cathode material, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **21**, 23749 (2019)] and [Accelerated Kinetics Revealing Metastable Pathways of Magnesium-Induced Transformations in MnO_2 Polymorphs, *Chemistry of Materials* **33**, 6983–6996 (2021)]. The feasibility of topotactic magnesium insertion can be explained by being correlated with the thermal stability of the original MnO_2 framework reported in Section 3. β - MnO_2 that is thermally the most stable among MnO_2 polymorphs does not allow topotactic Mg insertion due to its dense crystal structure. On the other hand, thermally unstable structures such as δ and λ do not show topotactic Mg insertion at 150 °C despite their high driving force for magnesium insertion due to phase decomposition at the elevated temperature. Topotactic Mg insertion was observed only for α and γ polymorphs at 150 °C because α and γ have an optimal balance of intermediate thermal stability of original framework structures and driving force for magnesium insertion.

Section 5 describes heat storage application of layered δ - MnO_2 via water intercalation reaction. The investigation in Section 3 led to a hypothesis that layered δ - MnO_2 reversibly absorbs/desorbs water molecules in the atmosphere accompanied by large heat release/absorption. A recent study by Hatada et al. [*Adv. Mater.* (2017), **29**, 1606569] also proposed a similar concept that lanthanum sulfate exhibits prominent heat storage property via water vapor insertion via single-phase (solid-solution) mechanism. Our study aims to demonstrate the concept of water vapor “intercalation” that is a narrow sense of “insertion” by targeting layered δ - MnO_2 . The concept of water vapor intercalation was demonstrated by thermal analyses and structure analyses coupled with a theoretical calculation. This study suggests that water vapor intercalation is a viable mechanism for heat storage due to its fast reaction rate, high energy density and cyclability.

In summary, this study presents phase transformation behaviors of MnO_2 polymorphs as host frameworks for magnesium and water insertion combining electrochemical and thermochemical analysis and theoretical calculations. The knowledge offered by this study will contribute to the establishment of future energy storage applications using the insertion mechanism of such challenging carrier ions and molecules.

論文審査結果の要旨

本論文では、エネルギー材料としてこれまでも実績がある二酸化マンガン多形に着目し、多価であるマグネシウムイオンや水分子の脱挿入を利用した新規な蓄電・蓄熱デバイスの構築に向けた基礎研究を行った。具体的には、熱分析、電気化学実験、X線構造解析、透過電子顕微鏡観察などの実験研究に第一原理計算を併用し、上記キャリアイオン・分子の脱挿入に伴う二酸化マンガン多形の相変態挙動・構造変化を系統的かつ詳細に解明した。

第一章では、二酸化マンガンエネルギー貯蔵材料の基礎と位置づける理由として、資源的豊富さ、歴史的背景、結晶多形とキャリアイオンのインサージョン特性の存在を挙げた。各種多形構造およびそれらの相変態（キャリアイオン挿入に伴う相転移や多形間相転移、相分解など）に着目する理由は、インサージョン反応が可能か否かは結晶構造に大きく依存するのは勿論のこと、マグネシウム挿入がトポタクティックな構造変化ではなく、不可逆な構造変化を誘起する可能性があるためであるとした。また、多形構造の準安定性（すなわちキャリアイオン挿入に伴って直ぐに安定相に相変しない母構造の準安定的な状態）を実験・理論の両側面に照らし合わせて判断して整理することにより、エネルギー貯蔵材料の設計指針を確立することが重要だとする見解を示した。

第二章では、二酸化マンガン多形の熱的安定性について述べた。二酸化マンガン多形に対して、高温粉末 X線回折解析と示差熱量測定を実施した結果、二酸化マンガン多形の熱的安定性の順序が $\beta > \alpha > \gamma > \delta \approx \lambda$ となることを示した。この熱的安定性の順序は、酸素の2種類の配位環境の割合によって決まる、という新しい構造的視点を提示した。

第三章では、マグネシウム挿入に伴う二酸化マンガン多形の相変態挙動を解明した上で、熱的安定性と関連させつつ、マグネシウム蓄電池正極の設計指針を提案した。先行研究から、マグネシウム蓄電池正極開発を難航させる要因として、マグネシウム挿入はリチウム挿入よりも不可逆的な相変態を生じやすい傾向を述べ、この問題点を二酸化マンガン多形のマグネシウム挿入に伴う相変態挙動を詳細に調査する根拠としている。一方で、変態挙動の解明を阻む要因として、マグネシウム挿入後の移動速度の遅さが懸念されるため、第三章ではマグネシウム挿入温度を室温ではなく 150°C に昇温することにより調査を可能にしている。マグネシウム挿入実験に第一原理計算を併用した結果、二酸化マンガン多形には初期構造に依らず、スピネル型構造や岩塩型構造に変態する熱力学的駆動力が存在することを実証した。一方で、マグネシウム挿入後も熱力学的駆動力に抗ってトポタクティックな準安定構造を保持する多形として α 型と γ 型を発見した。具体的には、熱的安定性が高すぎる β 型のような多形では結晶構造の緻密性によってマグネシウム挿入できない一方で、熱的安定性が低い δ 型や λ 型は、マグネシウム挿入の駆動力が大きいものの、150°C においてはそれらの構造を維持できないという理由により、 α 型と γ 型においてのみトポタクティックなマグネシウム挿入に成功したと説明している。蓄電池正極への応用上重要な多形は、母構造自体の熱的安定性（すなわち充電状態での構造安定性）が高い α 型と、マグネシウム挿入後の熱力学的最安定相である λ 型であると結論づけている。 λ 型の活用指針としては、 λ 型を保持するための室温作動や、安定化元素添加による λ 型の保持を提案した。

第四章では、昇温下および各種水蒸気雰囲気下における δ 型の相変態挙動の調査結果から、水インターカレーション機構という新たな蓄熱機構を提唱している。初めに 200 °C 以下の低温排熱を高密度に貯蔵する上で、第三章までのような二酸化マンガン自体の同素変態のみならず、二酸化マンガンを通してエントロピー差が大きいガスの気固変態を起こさせる有用性を説明した。第二章の示差熱量測定の結果から、水蒸気の気固変態を引き起こせる可能性がある二酸化マンガン多形として δ 型に着目し、水蒸気雰囲気における熱重量分析や熱量分析、高温粉末 X線回折を実施した結果、水のインターカレーション機構という新規な蓄熱機構を発見した。同機構に基づく蓄熱は、従来の化学吸着型の蓄熱と比較した際に、可逆性やエネルギー密度、反応速度や対環境性能の多方面において有用であることを実証した。

以上、相変態の熱力学の観点から二酸化マンガン多形のエネルギー貯蔵デバイスへの適用可能性を総合的に検討した本論文は、学術・工学の両面からエネルギー貯蔵材料の設計指針を考案する上で極めて重要な知見を提示している。よって、本論文を博士(工学)の学位論文として合格と認める。