

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (学 術)	氏名	池田 卓
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論 文 題 目			
Anode properties of magnesium hydride with all solid state lithium ion batteries (全固体リチウムイオン電池を用いた水素化マグネシウムの負極特性)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	小 島 由 継	印
審査委員	教 授	高 畠 敏 郎	印
審査委員	教 授	世 良 正 文	印
審査委員	准 教 授	市 川 貴 之	印
〔論文審査の要旨〕			
<p>市販のリチウムイオン電池は可燃性の有機溶媒を電解液として使用しているので安全上に問題がある。これに対して、全固体リチウムイオン電池は可燃性の有機溶媒の代わりに不燃性の固体電解質を使用しており、安全な電池として注目されている。また、水素化マグネシウム (MgH_2) は可逆容量が 1480 mAh/g と、現在利用されているグラファイト (理論容量 : 372mAh/g) に比べ高いためリチウムイオン電池の高容量負極材料として注目されている。そこで、本研究では全固体リチウムイオン電池を用いた MgH_2 の負極特性の評価を行った。特に、MgH_2 の水素放出特性とその電気化学特性の関係に注目し、MgH_2 への酸化物 (Nb_2O_5, $\gamma-Al_2O_3$) 添加効果を明らかにすることを目的とした。</p> <p>論文の詳細は以下のとおりである。</p> <p>第 1 章では、リチウムイオン電池、正極材料、負極材料 (ハードカーボン、ソフトカーボン、グラファイト、シリコン、水素化マグネシウム)、固体電解質 (高分子電解質、無機結晶性固体電解質、無機ガラス固体電解質) について概説し、第 2 章では本研究の目的が記述されている。第 3 章で試料の調製方法及び実験方法が詳細に述べられている。特に、熱重量分析 (TG) と示差熱分析 (DTA) による熱分析手法、粉末 X 線回折測定、核磁気共鳴測定、X 線光電子分光測定、クロノポテンシオメトリー測定が要領良く記述されている。負極材料に吸蔵できるリチウム量を評価するためにハーフセルを作製した。第 4 章が本論文の骨子であり、実験結果及び考察が詳細に記述され、第 5 章では実験成果のまとめが述べられている。</p> <p>第 4 章では Nb_2O_5 を添加した MgH_2, $(100-y)MgH_2-yNb_2O_5$ ($y=1, 5$) と Al_2O_3 を添加した</p>			

MgH₂, (100-z)MgH₂-zAl₂O₃ (z=1, 5, 25)の負極特性を研究している。全固体電池を用いた MgH₂ の充放電測定の結果、全固体電池においても電解液と同じように、MgH₂ がリチウムと反応し Mg と LiH を生成する反応が進行していることを確認した。このときのクーロン効率率は 28%であった。

Nb₂O₅ の添加効果を明らかにするために、(100-y)MgH₂-yNb₂O₅ (y=1, 5)を電極とした全固体電池を作製し、充放電測定を行った。Nb₂O₅ を 1mol 添加した場合は、クーロン効率が 36%まで上昇し、5mol 添加した場合は 55%まで上昇した。つまり、Nb₂O₅ を添加した場合はその添加量に応じてクーロン効率の改善が明らかとなった。MgH₂ の水素放出温度は Nb₂O₅ の添加量に応じて低下することを確認した。従って、クーロン効率は MgH₂ の水素放出温度の低下に伴って上昇したと考えられた。

Al₂O₃ の添加効果を明らかにするために、(100-z)MgH₂-zAl₂O₃ (z=1, 5, 25)を電極とした全固体電池を作製し、充放電測定を行った。Al₂O₃ を 1mol 添加した場合は、クーロン効率が 40%まで上昇し、25mol 添加した場合は 55%まで上昇した。Al₂O₃ を添加した場合も Nb₂O₅ を添加した場合と同じように、クーロン効率が上昇した。一方、(100-z)MgH₂-zAl₂O₃ (z=1, 5, 25)の水素放出温度を測定したところ、水素放出温度は Al₂O₃ の添加量には依存しないことが明らかとなった。従って、Al₂O₃ を添加した場合のクーロン効率上昇は Nb₂O₅ とは異なるメカニズムによって引き起こされるといえる。 γ -Al₂O₃において Al 原子は主に 6 配位 (AlO₆) と 4 配位 (AlO₄) を占有することが知られている。95MgH₂-5Al₂O₃においても 75MgH₂-25Al₂O₃においても MgH₂のリチウム吸蔵反応によって、(AlO₄) の占有率の低下と (AlO₆) の占有率の上昇を確認した。また、²⁷Al-NMR (核磁気共鳴) 測定により、6 配位 Al のピーク位置のシフトも確認した。さらに、MgH₂のリチウム吸蔵反応によって 5 配位の Al のケミカルシフトが 33 ppm 付近に出現することが明らかとなった。5 配位の Al は LiH のバインディングサイトになっている可能性があり、このとき、Mg と LiH の間における水素拡散経路が確保されるために、結果としてクーロン効率が改善すると考えられた。

第 5 章ではこれまでに得られた結果を総括している。

MgH₂ の負極特性に与える酸化物の添加効果として 2 種類を見出した。1 つ目は Nb₂O₅ を添加した場合のように、MgH₂ の水素放出反応の活性化エネルギーを下げる効果である。2 つ目は Al₂O₃ を添加した場合のように、Mg と LiH の間の水素拡散経路を確保する効果である。どちらの場合でも、結果としてクーロン効率の大幅な上昇がみられた。

以上より、本論文の著者は博士 (学術) の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判断する。