

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博士（学術）	氏名	松村 益寛
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目			
<p style="text-align: center;">Electrochemical Properties of Vanadium Hydride for All-Solid-State Lithium-Ion-Batteries (全固体リチウムイオン電池における水素化バナジウムの電気化学特性)</p>			
論文審査担当者			
主査	教授	浴野 稔一	
審査委員	教授	荻田 典男	
審査委員	教授	戸田 昭彦	
審査委員	教授	ヴィレヌーヴ 真澄美	
審査委員	教授	市川 貴之	(工学研究科)
審査委員	准教授	宮岡 裕樹	(自然科学研究支援開発センター)
〔論文審査の要旨〕			
<p>リチウム (Li) イオン電池は携帯電話などの小型電子機器、航空機などの大型機器への利用が進んでいる。大型機器では高容量高出力が求められ、電池を構成する電極材料、電解液などの研究が進められている。この負極材料として用いられる金属水素化物は、Li イオンの挿入に伴い金属と水素化リチウム (LiH) を生成するコンバージョン反応を生じ、現在利用されている黒鉛電極に比べて大きな理論容量を得ることが可能である。ただし、充電/放電の繰り返しによる電極材料劣化などの課題が残されており、また、高エネルギー密度となる Li イオン電池の安全性を高めることも非常に重要である。現在普及している Li イオン電池は有機電解液を使用しており、液漏れや強い衝撃による発火の危険性がある。このため固体電解質を用いた全固体電池の検討が進められている。</p> <p>本研究では、固体電解質 LiBH_4 を用いた全固体 Li イオン電池において、水素化バナジウムを使った電極について評価・分析を行い、Li 挿入/脱離反応のメカニズム解明に迫った。</p> <p>第一章は、Li イオン電池の原理や構成材料、及び全固体 Li イオン電池の構成材料に関するこれまでの研究背景を述べている。</p> <p>第二章では、本論文における研究の着眼点について説明し、その研究目的を述べている。</p> <p>第三章では、本研究で使用した試料、実験装置、実験の原理、及び実験手法を記述している。</p> <p>第四章では、水素化バナジウムを使った負極材料作製過程における構造変化と電気化学特性について、結果と考察を詳述している。</p> <p>まず、電極材料の結晶構造変化について検討した。水素化バナジウム VH_2 は常温で水素圧無しでは容易に水素を放出し、より安定な $\text{VH}_{(0.5+x)}$ ($x: 0\sim 0.5$) に変化する。本研究では、ボールミリング処理で得られたバナジウム (V) と LiH に LiBH_4 およびアセチレンブラック (鎖状炭素微粒子) を加えて再度ボールミリング処理を施した電極複合材料を得たが、その過程で V は $\text{VH}_{0.81}$ に水素化されることが明らかとなった。</p>			

次に、得られた電極複合材料の充電/放電繰り返し過程からコンバージョン反応のメカニズムを考察した。最初の充電過程では、0.65 V に電気化学反応を示す平衡電位が観測された。VH₂ の理論電位は約 0.72 V であり、コンバージョン反応が進行している可能性が示唆された。また、充放電回数に依存しない一定の容量が存在し、これは、電極作製の際のボールミリング処理によるアセチレンブラック由来のハードカーボン（難黒鉛化性炭素）によると推測した。この寄与を差し引くと、報告されているバナジウムの水素化過程と同様に多段階で反応が進行することが示唆された。

第五章では、得られた結果及び考察をまとめた。電気化学特性の測定から、V と LiH を含む出発物質中の V は、ボールミリング処理段階で VH_{0.81} に水素化され、初回の充電平衡電位 0.65 V は VH_{0.81} から VH₂ を生成するコンバージョン反応によると考えられる。2 サイクル目以降の充電過程では、約 0.5 V と 0.65 V の平衡電位がそれぞれ VH_{0.81} と VH₂ を生成するコンバージョン反応に対応し、脱 Li 化反応が進行することが明らかとなった。

本研究によって、水素化バナジウムのような水素圧無しでは水素吸蔵状態を維持できない物質であっても、可逆的な電気化学反応が進行することが明らかとなり、従来の負極材料である黒鉛の容量を上回る Li イオン電池の電極材料としての可能性を初めて示した。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（学術）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。