

# 広島大学学術情報リポジトリ

## Hiroshima University Institutional Repository

Title	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
Author(s)	松村, 益寛
Citation	広島大学大学院人間社会科学研究科紀要. 総合科学研究, 1 : 85 - 87
Issue Date	2020-12-31
DOI	
Self DOI	
URL	<a href="https://ir.lib.hiroshima-u.ac.jp/00050560">https://ir.lib.hiroshima-u.ac.jp/00050560</a>
Right	掲載された論文, 研究ノート, 要旨などの著作権・著作権は広島大学大学院人間社会科学研究科に帰属する。©2020 Graduate School of Humanities and Social Sciences, Hiroshima University. All rights reserved.
Relation	



# 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

松村 益寛

広島大学大学院総合科学研究科

## Electrochemical Properties of Vanadium Hydride for All-Solid-State Lithium-Ion-Batteries

MATSUMURA Yasuhiro

Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University

### 論文の要旨

本研究では、 $\text{LiBH}_4$ 固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池において、水素化バナジウムを使った電極の充放電反応について評価及び分析を行い、リチウム挿入/脱離反応のメカニズム解明に迫った。その充放電反応は、バナジウムの水素化反応と同様に、多段階の反応過程を経ることが明らかとなった。また、水素化バナジウムの充放電反応には、リチウム化したハードカーボンの様な特性を示す炭素材料が影響していることが示唆された。

本論文は、研究背景、目的、実験方法、結果及び考察、結言の全5章から構成される。以下に各章の概要を記す。

第1章は、リチウムイオン電池の原理や構成材料、及び全固体リチウムイオン電池の構成材料について説明し、これまでのリチウムイオン電池に関する研究背景を述べた。現在、リチウムイオ

ン電池は主に携帯電話やノートパソコンなどの小型電子機器や、自動車や航空機などの大型機器への利用が進められている。大型機器では高容量高出力が求められ、電池を構成する様々な材料（正極材料、負極材料、電解液など）に対しての研究が継続的に進められている。リチウムイオン電池の容量を制御する構成材料の1つである負極材料では、現在利用されている黒鉛（重量比容量：約400mAh/g）を上回る高容量化が重要な課題である。この課題解決のために様々な材料系で研究が行われているが、金属水素化物は優れた充放電容量が得られるものとして広く研究されている。これまでに、水素化マグネシウム ( $\text{MgH}_2$ )などを始めとした様々な金属水素化物の負極特性が検討されてきた。これら金属水素化物は、リチウムイオンの挿入に伴い、金属と水素化リチウム ( $\text{LiH}$ ) が生成するいわゆるコンバージョン反応が起こる。その結果、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/放電を繰り返し行うことによる電極材料の特性劣化が激しいなどの課題が残されている。さらに、

高エネルギー密度となるリチウムイオン電池の安全性を高めることも非常に重要である。特に、現在普及しているリチウムイオン電池は、イオン伝導体として有機電解液を使用しており、液漏れや外部からの強い衝撃により発火に至る危険性がある。これを解決するために、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。

第2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た。これまでに、水素吸蔵放出特性に優れる金属水素化物 ( $\text{MgH}_2$  や  $\text{TiH}_2$  など) を用いたリチウムイオン電池の研究が数多く報告されてきた。しかしながら、それらの殆どは、有機電解液を用いるリチウムイオン電池の電極材料に適用した研究であり、固体電解質を用いた全固体電池における電気化学特性の研究は極めて少ない。そこで、本研究では、水素吸蔵放出反応が比較的低温で進行する水素化バナジウム ( $\text{VH}_x$ ) に着目し、これを電極材料として用い、固体電解質として水素化ホウ素リチウム ( $\text{LiBH}_4$ ) を用いた全固体電池を作製して、その充放電メカニズムを解明することを目的とした。

第3章では、本研究で使用した試料、実験装置、実験の原理、及び実験手法の詳細について述べた。本研究では、まず、バナジウム (V) と水素化リチウム ( $\text{LiH}$ ) を所定の割合で混合し、ボールミリング処理により電極活物質を得た。得られた電極活物質、 $\text{LiBH}_4$  固体電解質、及び電子伝導性を向上させるためカーボン微粒子の一種であるアセチレンブラック (鎖状炭素微粒子) を所定の割合で混合し、再度ボールミリング処理を行って電極複合材を作製した。各ボールミリング処理後における電極活物質及び電極複合材の結晶構造変化について粉末X線回折 (XRD) を用いて分析を行った。その後、充放電評価のため、ペレット作製治具を用いて、電極複合材/ $\text{LiBH}_4$  固体電解質/リチウム箔のように配置した積層構造の全固体電池を作製した。この評価電池について、固体電解質である  $\text{LiBH}_4$  が十分なイオン伝導性を示す

125°Cの温度条件下で充放電測定を実施した。充放電メカニズムを解明するために、充放電のいくつかの途中過程で評価電池を分解し、XRDを用いて、充放電過程の間で生じる電極活物質の結晶構造変化について分析を行った。

第4章では、第3章で述べた、ボールミリング処理によって得られる電極活物質の構造変化、及び、水素化バナジウムを使った負極材料の電気化学特性についてそれぞれの結果と考察を述べた。

まず、本研究で用いた電極材料の結晶構造変化についてXRD測定結果を用いて検討した。水素化バナジウム ( $\text{VH}_x$ ) は、常温常圧の条件において非常に不安定な材料である。具体的には、バナジウムは最大で3.8重量% (wt%) の水素を吸蔵して、 $\gamma$ 相と呼ばれる  $\text{VH}_2$  を形成する。しかし、この  $\text{VH}_2$  ( $\gamma$ ) は、常温常圧において容易に水素を放出して、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、バナジウム (V) と水素化リチウム ( $\text{LiH}$ ) を出発原料とし、これらをボールミリング処理することで、混合物を作製したが、XRD測定より、ボールミリング処理することで  $\text{VH}_{(0.5+x)}$  が生成することが明らかとなった。その後、この試料を  $\text{LiBH}_4$  及びアセチレンブラックとともに再度ボールミリング処理することで、電極複合材料を得た。この電極複合材料のXRD測定から、データベースにある  $\text{VH}_{0.81}$  (即ち、 $x=0.31$ ) の組成に近いことが明らかとなった。

次に、上記の通り得られた電極複合材料を用いて充放電測定を行い、その充電/放電過程から水素化バナジウムのコンバージョン反応のメカニズムを考察した。最初の1サイクルの充電過程では、0.65Vに電気化学反応を示す平衡電位 (以下、プラトー電位) が観測された。ネルンストの式より導き出される水素化バナジウムの理論電位は約0.72Vであることから、このプラトー電位で水素化バナジウムのコンバージョン反応が進行していることが示唆された。各サイクルの充電/放電過程を解析すると、サイクルの増加に依らず一

定の容量 (470mAh/g) が得られる充放電特性と、サイクルの増加によって容量が減少する充放電特性が存在することが明らかとなった。サイクルによって変化しない470mAh/gの容量が得られた充電/放電プロファイルを抜き出してみると、過去に報告されているハードカーボン (難黒鉛化性炭素) によると考えられる脱リチウム化/リチウム化の特性が得られていることが示唆された。これは、電極作製の際のボールミリング処理中にアセチレンブラックを起源として生成されたと推測した。また、このようなハードカーボンの様な特性の寄与分を差し引いた後の放電過程では、3つのプラトー電位が得られた。各コンバージョン反応に対応するメカニズムについては十分に明確にできていないが、過去に報告されているバナジウムの水素化と同様に多段階で反応が進行することが示唆された。

第5章では、第4章で得られた結果及び考察をまとめた。本研究では、 $\text{LiBH}_4$  固体電解質を用いた水素化バナジウム ( $\text{VH}_x$ ) の充放電反応についての評価及び反応のメカニズム解明を行った。電気化学特性評価の結果、初期充電反応の開始電位は0.53Vであり、このことから、VとLiHからなる混合出発物質中のVは、機械的ボールミリングの初期段階で部分的に比較的安定な $\text{VH}_{(0.5+x)}$  ( $x: 0 \sim 0.5$ ) に変換されたと推測した。残るLi原子は、導電補助材として混合したアセチレンブラックと反応し、ハードカーボンと同様の状態へと変化したと考えられる。その結果、0.65Vでの最初の充電プラトー電位は $\text{VH}_{(0.5+x)} + (1.5-x)\text{LiH} \rightarrow \text{VH}_2 + (1.5-x)\text{Li}$ のコンバージョン反応によることが示唆された。これにより、1サイクル目の充電過程では、理論容量よりもわずかに少ない容量となったと考えた。2サイクル以降でも、すべての充電/放電過程で、サイクルの増加に伴って470mAh/gという変化しない容量がそれぞれ脱リチウム化/リチウム化過程として含まれることが、各充放電特性を解析することで明らかとなった。最後に、充電過程では、0.53Vと0.65V

のプラトー電位が、それぞれ $\text{VH}_{(0.5+x)}$ と $\text{VH}_2$ を生成するコンバージョン反応に対応し、脱リチウム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ガス圧力が無い状態では不安定な物質であっても、可逆的な電気化学反応が進行することが明らかとなった。その結果、従来の負極材料である黒鉛の容量を上回る1000mAh/g以上の初期充放電容量を得るリチウムイオン電池の電極材料としての可能性があることを初めて明らかにした。