

審査の結果の要旨

氏名 今村 大地

マグネシウム二次電池は、リチウムイオン電池にかわる環境負荷の少ない二次電池として、その実現が要望されている。しかし、現在まで有力な電極材料はまだ見出されていない。リチウムイオン電池の正極材料として多くの研究例がある五酸化バナジウム (V_2O_5) は可逆なマグネシウムの挿入脱離が知られており、また、カーボンと非晶質五酸化バナジウムを複合化した電極は、高電流密度でのリチウム充放電においても高い容量を保持する事が報告されている。本論文は、マグネシウム二次電池の高出力大容量化を目指して非晶質 V_2O_5 とカーボンの複合化を行い、マグネシウム挿入脱離特性の評価とその機構を調べ、マグネシウム二次電池用正極としての可能性を評価したものであり、全六章からなる。

第一章は序論であり、本研究の背景、目的を述べ、本研究の意義及び位置づけを明らかにしている。

第二章では、 V_2O_5 ゲル/カーボン複合体の合成法及びキャラクタリゼーションの結果について述べている。通常、導電助剤のカーボンと電極活物質とは粉末同士で混合される。本研究ではカーボン微粉末と V_2O_5 ゾルを液相中で界面活性剤(アセトン)と共に均一に混合し、 V_2O_5 ゲル/カーボン複合体を合成している。この複合体は、導電性カーボン微粒子上に V_2O_5 ゲルが薄く担持され、均質かつ多孔質な電極構造を構成している。それにより電極抵抗の減少と表面積の増加、及び拡散距離の短縮がもたらされ、高速充放電に適した構造となっていることを述べている。

第三章では、比表面積が大きく高出力充放電に適した発泡Niを集電体に用い、 V_2O_5 /カーボン複合電極のマグネシウムインターカレーション特性を評価した結果を述べている。発泡Niは本研究で用いた電解液中では電位窓が狭いため、限られた電位範囲での評価であったが、可逆なマグネシウム挿入脱離を確認している。質量比でカーボン/ V_2O_5 が3の複合体は、五酸化バナジウム単位重量(1g)当り20 Aという高電流密度においても五酸化バナジウム単位重量当り120 mAhの容量を保持し、優れた高出力特性を示すことを明らかにしている。

第四章では、電位窓の広いITOガラスを集電体に用い、より詳細なマグネシウム挿入脱離特性の評価を行った結果を述べている。サイクリックボルタモグラム(CV)でリチウ

ム挿入時と同様に二つの挿入ピークが観察されることから、二つの挿入サイトの存在が示唆された。低速度での電位掃引により、五酸化バナジウム1モル当り1.84モルのマグネシウムが挿入されることを確認し、複合体電極では多結晶での報告値の約3倍のマグネシウム挿入が可能であることを明らかにした。高出力特性評価の結果、複合電極では、従来の方法で作成した電極に比べて放電容量が大きく、また電流密度の増加に伴う容量減少も抑制され、単位重量当り20 Aという高電流密度においても単位重量当り約300 mAhの高い放電容量を保持することを明らかにした。非晶質五酸化バナジウムとカーボンとの均一な複合化により、拡散距離の短縮や電極抵抗の低減でマグネシウム挿入脱離時の分極が抑制され、活物質を有効利用できたためであると考察している。

第五章では、非晶質五酸化バナジウムへのマグネシウム挿入脱離機構およびその際の構造変化をについて調べ、考察を行った結果を述べている。非晶質五酸化バナジウムは、バナジウム-酸素層二つが向き合ってペアとなった層を基本とする層状構造であり、リチウム挿入サイトとして、層内の平面四配位位置および層間の位置の二つが提案されている。マグネシウム挿入脱離時の赤外吸収スペクトル変化より、高電位ピークで層内のサイトに、低電位ピークでは層間のサイトに挿入されていることを明らかにした。X線回折測定においても、挿入脱離時の二つの挿入電位に対応する可逆な構造変化を観察している。また、ピーク電流と掃引速度の関係から、二つの挿入位置へのマグネシウム拡散係数の比を見積もった結果、層間サイトでは層内サイトの約1/6の値となることを明らかにした。非晶質五酸化バナジウムとカーボンとの均一な複合化により、拡散の遅い層間サイトを有効に利用でき、大きな容量が得られたものと考察している。

第六章は総括であり、本研究で得られた成果を要約し結論を述べている。

以上、本論文は、非晶質五酸化バナジウムとカーボンを液相中で均一に混合して複合電極とすることにより、マグネシウムのインターカレーションを促進させ、従来と比べてエネルギー密度、出力密度共に大きく向上することに成功するとともに、その機構と構造的要因を明らかにしたものである。この成果は、高出力大容量マグネシウム二次電池の実現の可能性を示すとともに、材料化学、電気化学の進展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。