

(論文内容の要旨)

本論文は、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池の新規正極材料開発において、結晶構造にトンネル状の空間を有する CoV_3O_8 および NiV_3O_8 に注目し、その電気化学的特性とリチウム挿入・脱離に伴う結晶構造の変化との関係について研究を進め、多くの有益な知見を得た結果についてまとめたものであり、7章からなっている。

第1章は序論である。リチウムイオン二次電池の正極材料として種々のバナジウム酸化物が研究されてきた。 CoV_3O_8 は、岡と八尾らにより水熱法ではじめて合成され、そのX線結晶構造解析より結晶構造中にトンネル状の空間を有していることが明らかにされた。また NiV_3O_8 も結晶構造中にトンネル状の空間を有している。 CoV_3O_8 および NiV_3O_8 を正極としたリチウムイオン二次電池の電気化学的試験において、初回の放電では3段階で、以後の充放電では1段階で電気化学反応が進行した。2サイクル目以降においては可逆な充放電が可能であった。

第2章では、 CoV_3O_8 のリチウム挿入脱離挙動と構造変化について論じた。 CoV_3O_8 を正極としたリチウムイオン二次電池の開回路電位は、初回のリチウム挿入過程では緩やかに低下し、初回のリチウム脱離過程では比較的急激に上昇した。X線回折測定から、 CoV_3O_8 はリチウム挿入により非晶質相および新たな結晶相へ不可逆的に変化すること、非晶質相が2サイクル目以降の可逆な充放電を担うことを明らかにした。また、X線吸収端近傍構造の挙動から、 CoV_3O_8 のリチウム挿入・脱離反応がバナジウムの還元・酸化に伴って起きることを明らかにした。

第3章では、 CoV_3O_8 のリチウムイオン電池正極材料としての電気化学特性について論じた。X線回折測定から、 CoV_3O_8 の多サイクル充放電後の電極中に、初回放電時に生成する非晶質相および新たな結晶相が存在することを明らかにした。 CoV_3O_8 の電気化学的試験を行った結果、初回の放電ではバナジウムコバルト酸化物の相変化に由来する3段階の挙動が、それ以後の充放電では非晶質相でのリチウム挿入・脱離に由来する1段階の挙動が見られた。

第4章では、 NiV_3O_8 のリチウム挿入脱離挙動と構造変化について論じた。 NiV_3O_8 の開回路電位は、初回のリチウム挿入過程では緩やかに低下し、初回のリチウム脱離過程では比較的急激に上昇した。X線回折測定から、 NiV_3O_8 はリチウム挿入により非晶質相および新たな結晶相へ不可逆的に変化すること、これらの

相が 2 サイクル目以降の可逆な充放電を担うことを明らかにした。

第 5 章では、 CoV_3O_8 への化学的リチウム挿入により合成した Li-Co-V-O 系非晶質の電極特性について論じた。X 線回折測定から、 CoV_3O_8 は化学的リチウム挿入により非晶質相および新たな結晶相へ変化し、電気化学的にリチウムを挿入した場合と同様の挙動を示すことを明らかにした。 CoV_3O_8 へ化学的にリチウムを挿入した試料を正極としたリチウムイオン二次電池の充放電試験では、 CoV_3O_8 を正極とした場合に比べて不可逆容量の減少が見られた。

第 6 章では、 CoV_3O_8 のリチウムインターカレーション特性について論じた。リチウム挿入過程における CoV_3O_8 の結晶構造の変化をリートベルト結晶構造解析により精密に調べた。リチウム挿入に伴う CoV_3O_8 結晶の格子定数、結合距離、結合角の変化から、 CoV_3O_8 のリチウムインターカレーションが起きる領域を明らかにした。結合距離および結合角の変化は、トンネル空間内にリチウムが挿入することを示唆した。また、リチウム挿入に伴う結合距離の変化から、 CoV_3O_8 結晶中の一部のバナジウム ($\text{V}(2)$) だけがリチウムインターカレーション過程で還元することを明らかにした。

第 7 章は結論であり、本論文で得られた成果を要約している。

氏名	市川 慎之介
----	--------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池の新規正極材料開発において、結晶構造にトンネル状の空間を有する CoV_3O_8 および NiV_3O_8 に注目し、その電気化学的特性とリチウム挿入・脱離に伴う結晶構造の変化との関係について研究を進め、多くの有益な知見を得た成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. CoV_3O_8 の開回路電位は、初回のリチウム挿入過程では緩やかに低下し、リチウム脱離過程では比較的急激に上昇した。 CoV_3O_8 はリチウム挿入により非晶質相、さらに新たな結晶相へ不可逆的に変化すること、非晶質相が 2 サイクル目以降の可逆な充放電を担うことを明らかにした。また、 CoV_3O_8 のリチウム挿入・脱離の電荷補償をバナジウムが担うことを明らかにした。
2. NiV_3O_8 の開回路電位は、初回のリチウム挿入過程では緩やかに低下し、リチウム脱離過程では比較的急激に上昇した。 NiV_3O_8 はリチウム挿入により非晶質相、さらに新たな結晶相へ不可逆的に変化し、これらの相が 2 サイクル目以降の可逆な充放電を担うことを明らかにした。
3. 化学的リチウム挿入により、 CoV_3O_8 は非晶質相、さらには新たな結晶相へ変化し、電気化学的にリチウムを挿入した場合と同様の挙動を示すことを明らかにした。 CoV_3O_8 へ化学的にリチウムを挿入した試料を正極としたリチウムイオン二次電池の充放電試験では、 CoV_3O_8 を正極とした場合に比べて不可逆容量の減少が見られた。
4. リチウム挿入過程における CoV_3O_8 の結晶構造の変化をリートベルト解析により精密に調べた。リチウム挿入に伴う格子定数、結合距離、結合角の変化から、リチウムインターカレーションが起きる領域、還元する遷移金属、リチウムが挿入するサイトを明らかにした。

以上要するに本論文は、結晶構造にトンネル状の空間を有する CoV_3O_8 および NiV_3O_8 について、リチウムイオン二次電池正極材料としての挙動を精密に解析したもので、学術上、實際上、寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 21 年 1 月 26 日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。