



Title	A study on novel host compounds with various dimensions for lithium intercalation batteries
Author(s)	岡田, 重人
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38273
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文について をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	岡 田 重 人
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 3 4 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 4 年 6 月 10 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 名	A study on novel host compounds with various dimensions for lithium intercalation batteries (種々の次元性のリチウムインターカレーション電池用新規 ホスト化合物の研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 河 合 七 雄 (副査) 教 授 菅 宏 教 授 金 丸 文 一 教 授 横 山 友

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、1次元鎖状化合物から、2次元層状化合物、3次元非晶質化合物にわたる各次元において新しいインターカレーションホスト化合物を合成、探索し、各次元の新規ホストにおけるインターカレーション反応機構をLi電池反応を通して明らかにするものである。

まず、1次元鎖状ホストとして、プラナー状分子が1次元軸方向に積属した構造を持つ金属フタロシアニンMpcが有機化合物初のLiインターカレーションホストであることを確認した。しかし、Mpcはグラファイト同様、±両イオンをインターカレートしうる両性ホストであり、これが可逆な電池反応の阻害要因となりうることを示した。

そこで、アニオンインターカレーションを防ぐために、ファンデルワールスギャップをカルコゲンアニオンシートでシールドした構造を持つ遷移金属カルコゲナイドMX_n物質群の中から、既知の属状MX₂や鎖状MX₃に続く新規のポリカルコゲナイドとしてペンタカルコゲナイド、MX₅を合成した。単結晶リボン面内の抵抗異方率の測定から、MX₅が2次元性の高い新低次元導体であることを検証し、MX₅1式量当り7Liのインターカレーション反応を確認した。この結果、リダクションモデルでの予想通り、MX_n系はカルコゲンリッチにする程、ホスト1式量当りのLiインターカレント収容量を増加できることを明らかにした。しかし、この7Liインターカレーションのうち、高い可逆性を期待できるのは、ホスト中心金属、ZrやHfの4価-3価間の酸化還元によって賄われるしLi当量分に限定されることを明らかにした。

このため、より価数変化幅の大きなバナジウチの2次元属状酸化物をベースに、これを熔融急冷して3次元非晶質V₂O₅に改質し、インターカレーション反応が短距離秩序さえ維持していれば非晶質ホストでも起こり得ることを確認した。さらに、非晶質化による①V-O結合長の均一化が可逆Liインターカレーション限界を拡大していること、②結晶粒界の排除が充放電サイクル寿命を延ばしていること、③低密度等々ガラス構造がLiの拡散性向上に有効であることを確認した。

本研究の結果、インターカレーションホストは有機物や非晶質物質に拡大され、そこで得られた反応機構の解析結果は、Li2次電池の特性向上のみならずECDや電気化学センサー等、他のインターカレーションデバイスの発展にも

有効な知見を与えるものである。

論文審査の結果の要旨

インターカレーション化合物は、アルカリ金属、遷移金属や有機分子をホスト結晶内にトポクテリックに挿入できる。本研究は、新しいインターカレーション化合物を探索を目的として、1次元、2次元、3次元化合物および3次元化合物の非晶質物質について、Li イオンのインターカレーション反応機構の解明を行い、結晶構造とインターカレーションとの関連を解明した。

1次元化合物としては、金属フタロシアニンを取り上げ、電気化学的方法による Li イオンの充放電特性、電流パルス法による Li イオンの拡散係数などの測定を行った。2次元化合物として、特に ZrTe_5 を対象物質とし、気相成長法によって、単結晶を作製し、中心金属イオンの混合原子価状態の出現がインターカレーションと関連することを見いだした。3次元化合物として、結晶質及び非晶質の V_2O_5 を取り上げ、電流パルス法と Li 核磁気共鳴法を用いて、Li イオンの拡散係数を求め、固体中での Li イオンの短距離及び長距離運動と結晶構造の関連性を明らかにした。さらに、Li インターカレーションの量と構造変化の関連を検討した。以上の電気化学的性質、イオンの拡散や結晶構造の関連から、新しいインターカレーション化合物探索の指針を得た。これらの研究は、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。