

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	<a href="https://hdl.handle.net/11094/38273">https://hdl.handle.net/11094/38273</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

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<sub>n</sub>物質群の中から、既知の層状MX<sub>2</sub>や鎖状MX<sub>3</sub>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、MX<sub>5</sub>を合成した。単結晶リボン面内の抵抗異方率の測定から、MX<sub>5</sub>が2次元性の高い新次元導体であることを検証し、MX<sub>5</sub>1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<sub>n</sub>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次元的層状酸化物をベースに、これを熔融急冷して3次元非晶質V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>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宿主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。