

平成28年 2月 9日

埼玉工業大学大学院工学研究科長殿

学位論文審査委員会

主査 矢嶋龍彦



副査 内山俊一



副査 丹羽修



副査 長谷部靖



副査 松浦宏昭



学位（博士）論文及び最終試験の審査結果について（報告）

専攻名：博士後期課程 応用化学専攻

学籍番号：1323002

院生氏名：稲本将史

論文題目：The Study on Sulfur-Vanadium Pentoxide Composites as Cathode
Material for Magnesium Secondary Battery（マグネシウム二次電池
用硫黄-五酸化バナジウム系正極材料に関する研究）

上記の学位（博士）論文について、平成28年 2月 9日に審査および最終試験を行い、その結果を下記のとおり報告します。

記

1 学位論文の内容の要旨

本論文は、マグネシウムイオンが繰り返し挿入脱離でき、かつ高容量の正極材料を開発することを目的に、硫黄と五酸化バナジウム (V_2O_5) を複合して合成した正極材料に関する研究の成果をまとめたものであり、全6章で構成されている。第1章は序論、第2, 3章では結晶性 V_2O_5 を原料として合成した正極材料について述べ、第4, 5章では V_2O_5 キセロゲルを原料に用いて合成した正極材料について述べている。第6章は結論である。

第1章では、マグネシウム二次電池について総説し、さらに、硫黄および V_2O_5 を用いた正極材料の可能性、マイクロ波プラズマを用いた合成方法、および

本研究の目的について述べている。

第2章では、カーボンフェルト間で発生させたマイクロ波プラズマ (CF-MWP) を用いて、 V_2O_5 と硫黄を複合した正極材料 $S\cdot V_2O_5$ を調製、電気化学的な特性評価と構造分析、また充放電時の $S\cdot V_2O_5$ 電極の表面特性について述べている。 $S\cdot V_2O_5$ の放電容量は 300 mAhg^{-1} と高容量を示し、サイクル特性は良好で、20 サイクル後でも 300 mAhg^{-1} を維持した。構造分析では、 $S\cdot V_2O_5$ のバルクは結晶性の V_2O_5 であり、表面には厚さ 10 nm の表面層ができており、硫黄を含んだキセロゲルライクなアモルファス構造であることを明らかにした。この表面層によって、放電時には正極と電解液の界面に電解質層が形成され、正極への Mg^{2+} イオンの挿入脱離をスムーズにしたと結論している。

第3章では、CF-MWP を用いて硫黄と V_2O_5 と各種金属酸化物 (MnO_2 , Mo_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , NiO) の複合正極材料を調製し、その電気化学的な特性評価と構造分析の結果について述べている。 MnO_2 を添加した正極材料 ($SMn\cdot V_2O_5$) は 420 mAhg^{-1} の最高容量を示した。 $SMn\cdot V_2O_5$ は $S\cdot V_2O_5$ と比べ硫黄をより多く含有できることを明らかにした。 $SMn\cdot V_2O_5$ の構造分析では、そのバルクは第2章で述べた $S\cdot V_2O_5$ の場合と同様に結晶性 V_2O_5 であったが、表面は V_2O_5 キセロゲルライクなアモルファス構造と、 MnO_2 と硫黄から成る固溶体の2つの構造から成ることを明らかにした。

第4章では、ゾル-ゲル法で合成した V_2O_5 キセロゲルを低圧下でマイクロ波照射して調製した正極材料について、電気化学的な特性評価と構造分析を行いその結果について述べている。 V_2O_5 キセロゲルに減圧下でマイクロ波を照射することにより、層間距離を維持したまま構造水の脱離を試みた。マイクロ波照射した V_2O_5 キセロゲルの放電容量は、1 サイクル目は 175 mAhg^{-1} で、 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ で8時間熱処理した V_2O_5 キセロゲルと同程度であったが、2 サイクル目では 463 mAhg^{-1} を示し、熱処理した場合 (190 mAhg^{-1}) と比較して格段の高容量を示した。XRD 分析では、マイクロ波照射した V_2O_5 キセロゲルは低結晶性で歪んだ構造をしていることを明らかにした。このことは、 V_2O_5 キセロゲルが結晶化せずに構造水を失い、高容量化したことを示唆している。

第5章では、アセトンを加えたゾル-ゲル法を用いて V_2O_5 キセロゲルを合成し、これに硫黄を混合した後、CF-MWP 処理して調製した正極材料 $S\cdot V_2O_5$ gel の電気化学的な特性評価と構造分析の結果について述べている。 $S\cdot V_2O_5$ gel

は 450 mAhg⁻¹ でサイクルした。CF-MWP 処理をしない試料，すなわち CF-MWP 処理前の V₂O₅ キセロゲルおよびそれを 250 °C で焼成した V₂O₅ キセロゲルでは充電ができなかった。S-V₂O₅ gel を構造分析した結果，内部まで V₂O₅ キセロゲルライクなアモルファス構造となっており，かつ，硫黄を含有していることを明らかにした。

第 6 章では，第 2 章から第 5 章で得られた知見を総括し結論を述べている。

2 審査意見：

本論文は，マグネシウム二次電池（蓄電池）の開発に関するものであり，マグネシウムイオンが繰り返し挿入脱離でき，かつ高容量をもった正極材料の開発を目的に，カーボンフェルト間で発生する新規なマイクロ波プラズマを用いて，硫黄と五酸化バナジウム（V₂O₅）から合成した複合正極材料の充放電特性並びに物理化学的特性に関する研究の成果をまとめたものである。本論文で示された成果は，学術的にも工学的応用面においても十分な価値を有するものと認められ，本審査委員会は全員一致で，本論文を博士（工学）の学位論文として合格と判定した。また，口頭試問により当該分野に関する学力も博士（工学）の学位に相応しいものであることを確認した。

3 学位に付記する専攻分野の名称（いずれかを○で囲む）

工学

学術

4 学位を授与できるか否かの意見

1) 審査結果（いずれかを○で囲む）

① 学位論文及び最終試験の判定

合格

不合格

2) 意見

本審査委員会は，博士後期課程応用化学専攻 1323002 稲本将史から学位（博士）申請がなされた論文 "The Study on Sulfur-Vanadium Pentoxide Composites as Cathode Material for Magnesium Secondary Battery" について厳正な審査を行い，全員一致で学位論文および最終試験を合格と判定した。また，本審査会（公聴会）の時点で，当該論文の内容は，和文 1 編，英文 3 編の計 4 編の査読つき学術論文として公開されており，本学の学位（博士）審査基準に照らしても，博士（工学）の学位を授与するに値するものであるとの結論に達した。