

信州大学審査学位論文

フラックス法を活用したリチウムイオン二次電池用
結晶材料に関する研究

Study on Crystal-Based Materials for Lithium-Ion Rechargeable
Battery by Use of Flux Growth Technique

信州大学大学院総合工学系研究科
物質創成科学専攻

2015 年 3 月

12ST305J

水野祐介

Yusuke MIZUNO

目 次

第1章 諸論	・ ・ ・ 1
1. 1 リチウムイオン二次電池	・ ・ ・ 2
1. 1. 1 まえがき	・ ・ ・ 2
1. 1. 2 リチウムイオン二次電池の原理	・ ・ ・ 3
1. 1. 3 リチウムイオン二次電池への社会的要求と課題	・ ・ ・ 6
1. 2 フラックス法	・ ・ ・ 8
1. 2. 1 まえがき	・ ・ ・ 8
1. 2. 2 フラックス法の原理	・ ・ ・ 9
1. 2. 3 フラックス法による結晶粒子の育成	・ ・ ・ 10
1. 2. 4 フラックスコーティング法による結晶層の形成	・ ・ ・ 11
1. 3 本論文の目的	・ ・ ・ 12
1. 4 各章の概要	・ ・ ・ 13
参考文献	・ ・ ・ 15
第2章 NaClフラックス法による LiCoO_2 結晶の育成とそのLIB性能評価	・ ・ ・ 20
2. 1 まえがき	・ ・ ・ 21
2. 2 実験方法	・ ・ ・ 22
2. 2. 1 NaClフラックス法による LiCoO_2 結晶の育成	・ ・ ・ 22
2. 2. 2 LiCoO_2 結晶のLIB性能評価	・ ・ ・ 23
2. 3 結果と考察	・ ・ ・ 24
2. 3. 1 NaClフラックス法による LiCoO_2 結晶の育成	・ ・ ・ 24
2. 3. 2 LiCoO_2 結晶のLIB性能評価	・ ・ ・ 37
2. 4 まとめ	・ ・ ・ 40
参考文献	・ ・ ・ 41
第3章 LiCl-KClフラックス法による $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶の育成とそのLIB性能評価	・ ・ ・ 42
3. 1 まえがき	・ ・ ・ 43
3. 2 実験方法	・ ・ ・ 45
3. 2. 1 LiCl-KClフラックス法による $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶の育成	・ ・ ・ 45
3. 2. 2 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶のLIB性能評価	・ ・ ・ 46
3. 3 結果と考察	・ ・ ・ 47
3. 3. 1 LiCl-KClフラックス法による $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶の育成	・ ・ ・ 47

3. 3. 2	$\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶のLIB性能評価	・ ・ ・ 54
3. 4	まとめ	・ ・ ・ 56
	参考文献	・ ・ ・ 57
第4章	LiOHフラックス法による $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶の育成	・ ・ ・ 59
4. 1	まえがき	・ ・ ・ 60
4. 2	実験方法	・ ・ ・ 61
4. 3	結果と考察	・ ・ ・ 62
4. 4	まとめ	・ ・ ・ 68
	参考文献	・ ・ ・ 69
第5章	フラックスコーティング法による LiCoO_2 結晶層の形成とそのLIB性能評価	・ ・ ・ 70
5. 1	まえがき	・ ・ ・ 71
5. 2	実験方法	・ ・ ・ 72
5. 2. 1	LiNO_3 -LiOHフラックス法による LiCoO_2 結晶の育成	・ ・ ・ 72
5. 2. 2	LiNO_3 -LiOHフラックス育成した LiCoO_2 結晶粒子のLIB性能評価	・ ・ ・ 72
5. 2. 3	フラックスコーティング法による LiCoO_2 結晶層の形成	・ ・ ・ 73
5. 2. 4	フラックスコーティング形成した LiCoO_2 結晶層のLIB性能評価	・ ・ ・ 73
5. 3	結果と考察	・ ・ ・ 74
5. 2. 1	LiNO_3 -LiOHフラックス法による LiCoO_2 結晶の育成	・ ・ ・ 74
5. 2. 2	LiNO_3 -LiOHフラックス育成した LiCoO_2 結晶粒子のLIB性能評価	・ ・ ・ 78
5. 2. 3	フラックスコーティング法による LiCoO_2 結晶層の形成	・ ・ ・ 79
5. 2. 4	フラックスコーティング形成した LiCoO_2 結晶層のLIB性能評価	・ ・ ・ 86
5. 4	まとめ	・ ・ ・ 92
	参考文献	・ ・ ・ 94
第6章	結論	・ ・ ・ 96
	研究業績一覧	・ ・ ・ 100
	謝辞	・ ・ ・ 112

第 1 章

緒論

第1章 諸論

1. 1 リチウムイオン二次電池

1・1. 1 まえがき

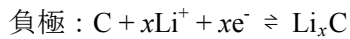
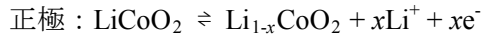
電池とは、化学反応の際に放出されるエネルギーあるいは物理反応の際に放出されるエネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置をさし、前者を化学電池および後者を物理電池という。¹化学電池は、一次電池、二次電池、燃料電池および生物電池に分類される。物理電池は、原子力電池、太陽電池(光電池)、熱電子電池などが含まれる。

二次電池は、放電して使えなくなった電池に電力を投入して電気分解により充電する過程、すなわち正極および負極をそれぞれ酸化反応および還元反応により放電前の状態に戻すことができる電池である。²この充電過程を直流電流の貯蔵として捉えることができ、蓄電池とも呼ばれる。二次電池に求められる特性として、①エネルギー密度が大きいこと、②電池電圧が高いこと、③高出力応答がよいこと、すなわち、内部抵抗が小さいこと、④安全かつ環境負荷が小さいこと、⑤液漏れなどがなく信頼性が高いこと、⑥自己放電が小さいこと、⑦長期保存性がよいこと、⑧安価であること、⑨充放電サイクル寿命が長いこと、⑩充放電エネルギー効率が大きいこと、などが挙げられる。①～⑧は電池全般に要求される事項であり、⑨⑩が二次電池特有の要求事項である。二次電池のなかにもさまざまな種類の電池が存在する。1959年に、最初の実用的な二次電池として、プラント電池が発明されて以降、鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池(Lithium-ion rechargeable batteries, LIBs)と発明されてきた。³

LIBsは、ソニー株式会社と旭化成株式会社の共同開発により1991年に商品化された二次電池である。⁴1995年以降の携帯電話およびノートパソコンの汎用化とともに急速に普及が進み、現在では、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、飛行機、人工衛星、定置用電源、医療機器用電源など、さまざまな用途に使用されている。⁵LIBsの特長として、①エネルギー密度が高い、②単セルあたりの電圧が高い、③エネルギー効率が低い、④メモリー効果がない、⑤使用温度範囲が広い、⑥充放電サイクル寿命が長い、などが挙げられる。⁶その電池性能はまだまだ発展途上であり、さらなる高性能化をめざして世界中で研究・開発が活発に実施されている。たとえば、我々がよく目にするモバイル機器や電動工具などに使用されているLIBsのエネルギー密度は $250\sim 545\text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$ 程度であるが、⁷一回の充電で東京—大阪間を走行できるような電気自動車を実現するには $1000\text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$ 相当のエネルギー密度をもつ蓄電池が必要になる。⁸また、いずれの用途においても急速充電できることが望ましく、出力特性の向上が要求されている。LIBsの最大の問題点としてLIBsの発火および爆発が挙げられ、全固体LIBsなどの燃えない電池の開発が期待されている。⁹

1. 1. 2 リチウムイオン二次電池の原理

LIBsは、正極および負極間でのリチウムイオンおよび電子の移動を利用して充放電する電池である。その基本構造をFig.1.1に示す。LIBは、正・負電極、電解質およびセパレータにて構成される。現在もっとも汎用されるLIBsでは、正極活物質にコバルト酸リチウム(LiCoO_2)を、負極活物質にグラファイト(C)を用いている。その充放電反応式を以下に示す。



充電時には、正極の LiCoO_2 から Li^+ および e^- が脱離し、 Li^+ および e^- はそれぞれ電解質および外部回路を通り、負極のCに挿入される。いずれの活物質も層状構造をもち、 Li^+ の挿入・脱離はトポタクティックに進行する。放電はこの逆反応により生じる。

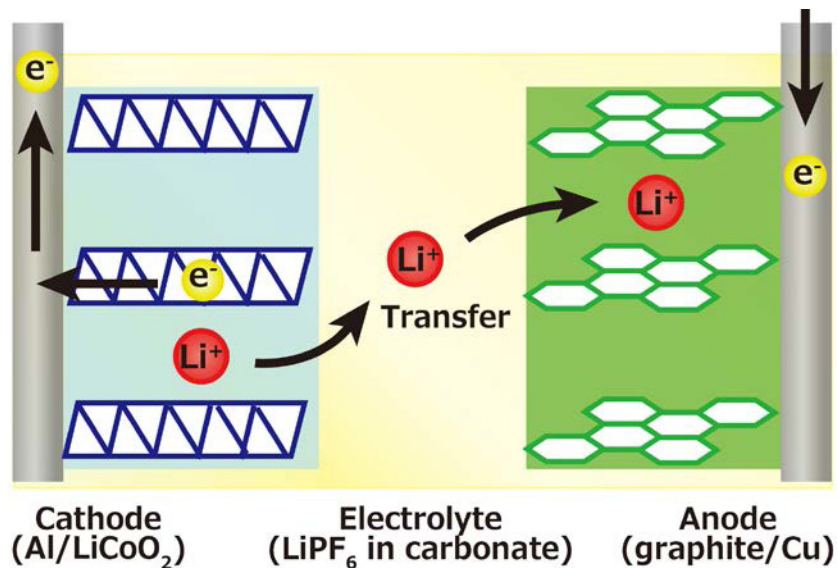


Fig. 1.1 Schematic illustrate of LIB structure.

電池の起電力(V)は、正・負極活物質の電位差により決定される。 LiCoO_2 およびCの電極電位はそれぞれ $3.8 \sim 4.0 \text{ V (vs. Li}^+/\text{Li)}$ ¹⁰および $0.07 \sim 0.23 \text{ V (vs. Li}^+/\text{Li)}$ ¹¹であり、このLIBの作動電圧は約 3.7 V となる。各活物質の電極電位Eは物質に依存し、以下に示すネルンストの式により与えられる。¹²

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_O / \alpha_R$$

$$E^0 = (\mu_O - \mu_R) / 2F$$

ここで、 E^0 は標準単極電位、 R は気体定数、 T は温度、 n は反応電子数、 F はファラデー定数、 α は活量(モル分率)、 μ は化学ポテンシャル、下付きのOおよびRは酸化体および還元体を示す。起電力は酸化体・還元体の活量(モル分率)および化学ポテンシャルにより決定され、物質固有の値となることがわかる。

電池の容量もまた正・負極活物の材料に大きく依存する。ここでは、容量を、「終止電圧までにまで電池電圧が低下するまでに放電できる電気量」と定義する。¹³既存のLIBsは100～125 mAh·g⁻¹程度の容量をもつ。¹³各活物質の理論容量は以下に示すファラデー則により求めることができる。¹⁴

$$Q = n \times F / M$$

ここで、 Q は容量、 n は反応電子数、 F はファラデー定数、 M は物質質量を示す。この式から、LiCoO₂およびCの理論容量は、それぞれ 274 mAh·g⁻¹¹⁵および 372 mAh·g⁻¹¹⁶と算出できる。しかし、先述のように、一般的なLIBsの容量は100～125 mAh·g⁻¹程度であり、理論容量を得ることはできない。なぜなら、理論的には1 molのLiCoO₂からLi⁺およびe⁻を1 molずつ脱離できるように見えるが(LiCoO₂ → CoO₂ + Li⁺ + e⁻)、実際にはLi⁺の脱離量が0.5を超えるとLi_xCoO₂が稜面体晶系から単斜晶系に相転移して層状構造を保つことができなくなり、Li⁺移動の可逆性を失うためである。¹⁵結果、LiCoO₂の実容量は、理論容量の半分の137 mAh·g⁻¹となる。また、Cの作動電位はLi金属の酸化還元電位にきわめて近く、満充電によるLiデンドライト生成が懸念される。Liデンドライト生成は電池の故障や発火をもたらす危険性があるため、C負極にLi⁺を限界まで挿入しないように設計される。¹⁷以上の理由から、LIBsの実容量は理論容量よりも小さくなる。

LIBsの充放電は正・負極活物質の酸化・還元反応より決定されるが、実際のLIBsにはそれ以外の多くの材料を含んでいる。実際の電極には、充放電反応を助けるための助剤が多く用いられている。一般的な正極は、活物質となるLiCoO₂粉末、導電助材となるアセチレンブラック(Acetylene black, AB)および結着剤となるポリフッ化ビニリデン(PolyVinylidene-Di-Fluoride, PVDF)からなる合剤がAl集電体表面に塗布されている。¹⁸ABは正極層内の電子伝導を助けるほか、Li⁺挿入・脱離に伴う正極活物質の体積変化を緩衝する働きも担う。¹⁹PVDFはLiCoO₂およびABの粉末を集電体表面に固定するために使用される。集電体は、活物質に均一に電流を流すために必要となる。²⁰

正・負極間でのLi⁺媒体として、電解質が用いられる。電解液はLi⁺のみの伝導経路となるため、絶縁性、高いイオン伝導率および電池の正・負極電位よりも広い電位窓が必要になる。現行のLIBsでは、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆)を1 M程度の濃度で溶解したエチレンカーボネート(Ethylene Carbonate, EC)系電解液が汎用される。²¹この電解液のイオン伝導率は10⁻² S·cm⁻¹程度である。現行のLIBsの充電時の正極電位および負極電位はそれぞれ4.2 Vおよび0.03 V (vs. Li⁺/Li)程度である。²²この負極電位は電解液の電位窓下端(約1.0

V) よりも低いため、LIBの初回充電時には電解液が還元分解した固体電解質相 (Solid electrolyte interface, SEI) が負極表面に形成される。このSEI形成に Li^+ および e^- が使用されるため、SEI形成はLIB容量を低下させる。しかし、SEIはイオン伝導をもつ不動態膜であり、第2サイクル以降での電解液分解を抑制する。結果として、LIBでは、初回充放電時にはクーロン効率が小さくなり、その後は高いクーロン効率および高いサイクル特性を示す。また、電解液にはいくつかの問題点が存在する。電解液には有機溶媒が用いられているため、電池のショートや加熱により発火や爆発が生じる危険性がある。また、電解液中に含まれる LiPF_6 は水と反応してフッ化水素酸を生成するため、液漏れが大変危険である。²³

セパレータは正極と負極の接触を防ぐ役割を果たす。正・負極の活物質が接触すると、活物質間での反応による発熱が生じ、発火などの安全上の問題を引き起こす。²⁴セパレータには、 Li^+ の通り道となる電解液に濡れやすいこと、電極の酸化還元電位に安定であること、大きな空孔率および十分な薄さをもちながら機械的強度を保つことなどが要求される。現行のLIBsでは、厚さ 15～30 μm のポリオレフィンの多孔薄膜が使用されている。

1. 1. 3 リチウムイオン二次電池への社会的要求と課題

近年、エネルギー問題や排ガス問題などの観点から、エネルギーをいかに効率よく生産・消費・貯蔵できるかが重要視されている。日本では、2007年に「美しい星 50 (cool earth 50)」が提唱され、重点的に取り組む革新技術の一つに高性能電力貯蔵が選定された。²⁵この高性能電力貯蔵の技術は、「分野横断的な技術開発」に位置付けされている。太陽電池や風力発電などのグリーンエネルギープラントで電力負荷平準化を図るための定置電源、電気自動車(EV)およびハイブリッド電気自動車(HEV)の駆動用電源、エネルギー管理システム(EMS)用の定置電源など、幅広い分野への実装が期待されている。用途ごとに求められる特性が異なり、NEDO二次電池技術開発ロードマップ(Battery RM2010 およ 2013)^{26,27}にまとめられている。要求項目としては、①エネルギー密度の増大、②出力密度の増大、③電池寿命の向上、④生産コストの削減、に代別される。蓄電池の一種であるLIBsは、先述したような多くの特長をもつが、Battery RMに記載される性能にはまだまだ到達しておらず、なかでもエネルギー密度の増大、出力密度の増大および生産コストの削減が大きな課題とされている。LIBsにおけるエネルギー密度および出力密度の向上における研究の一例を以下に記載する。

LIBsのエネルギー密度を増大するためには、活物質材料および電極構造が重要となる。エネルギー密度($\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ あるいは $\text{Wh}\cdot\text{L}^{-1}$)は電圧(V)と容量($\text{Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ あるいは $\text{Ah}\cdot\text{L}^{-1}$)の積であるため、より高電位およびより高容量な活物質の開発が期待されている。先述のように、電極電位および容量は物質に依存するため、 LiCoO_2 やC以外の活物質の開発が活発に研究されている。高電位材料の探索として、さまざまな物質の電極電位が第一原理計算や分子動力学法により計算されている。²⁸正極活物質では $\text{Li}(\text{M}, \text{Mn})_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}$), ²⁹⁻³² LiCoPO_4 , ^{33,34} $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ ^{35,36}などが5 V級材料として期待されている。容量の増大をめざし、多くのLiを含有できる活物質材料の探索も活発である。一例として、正極活物質では Li_2MnO_3 ^{37,38}や $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)^{35,36,39-41}などが、負極活物質では $\text{Si}(\text{Li}_{4.4}\text{Si})$ を代表とする合金系負極⁴²やコンバージョン負極⁴³などが期待されている。これらは活物質1 molあたりに2 mol以上のLiを含むため、従来の LiCoO_2 正極やC負極に比べてきわめて大きな理論容量をもつ材料となり得る。また、層状構造の LiCoO_2 から0.5 mol以上の Li^+ および e^- を取り出そうとする試みもなされている。 LiCoO_2 粒子の表面に酸化物⁴⁴⁻⁴⁷や AlF ^{48,49}などの被膜を形成することで、 LiCoO_2 の層状構造が安定化し、0.5以上の Li^+ の挿入・脱離が可能になるという報告がある。このとき、容量は $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 程度まで増大する。また、 LiCoO_2 のCoの一部をAl, MnおよびNiなどのより軽い元素で置換することで、容量を増大できることが知られている。⁵⁰⁻⁵³このような材料開発のほか、電極構造を高エネルギー密度用に設計する研究も活発である。電池のエネルギー密度は、電池が貯蔵できる電力量(Wh)を電池の重量(kg)あるいは体積(L)で割った値である。電池を構成する材料の中で、電気を蓄えられるのは基本的には活物質のみである。したがって、電池系内に含まれる活物質の存在割合を大きくすることで容量を増大できる。⁵⁴先述のように、電極は活物質のほかにも多くの助剤を含む

ため、助剤フリーな電極を作ることができれば電極あたりの容量を大きくすることができる。⁵⁵⁻⁵⁸また、集電体表面に活物質をきわめて緻密に製膜することで、体積当たりの容量を増大できる。⁵⁹⁻⁶²

高出力密度の実現もまた、材料および構造の両面からアプローチされている。活物質材料においては、 Li^+ のバルク拡散距離を短くする、すなわち、活物質を小型化することで出力性能を向上できる。⁶³⁻⁶⁶また、 Li^+ が拡散できる方位は材料の結晶構造に依存する。オリビン型構造は一次元、層状構造は二次元、スピネル型構造やNASICON型構造は三次元の拡散経路をもつ。^{67,68}そのため、 Li^+ の挿入・脱離が可能な結晶面が材料ごとに決まっており、この挿入・脱離が可能な面を大きくする(すなわち、活物質結晶の晶癖を制御する)ことで出力性能を向上することができる。⁶⁹⁻⁷²現在市販されている活物質には容易に合成できる多結晶性材料が使用されているが、⁷³結晶構造や晶癖の優位性を活かすための単結晶材料の研究開発も注目されている。構造面からのアプローチとしては、 e^- および Li^+ の界面抵抗をいかに小さくするかが重要となる。電極中のAB導電助材の添加量を多くする、ABがより高分散した正極合剤を作製する、あるいはVGCFなどの繊維状炭素材料を使用することで、電極中の電子伝達経路が増えるために出力性能が向上する。^{74,75}活物質表面への助剤コーティングも活発に研究されている。活物質表面に電気伝導率あるいはイオン伝導度の高い材料をコーティングすることで、 e^- および Li^+ の界面抵抗を減少している。⁷⁶⁻⁸¹添加剤以外のアプローチとしては、活物質層の配向を Li^+ 拡散に優位な方位に制御する研究などがなされている。⁸²⁻⁸⁵

高エネルギー密度と高出力密度の両立が要求されているが、このふたつが多くの部分で二律背反の関係となっていることがわかる。エネルギー密度を増大するために電極中の活物質濃度を増大したいが、添加剤が減少した分出力密度が低下する。高出力を得るために活物質をナノサイズまで小型化すると、高いタップ密度の電極の作製が困難になる。このようなジレンマを解決するのが困難であり、現状では十分な性能をもつLIBsは実現できていない。その他にも、電池寿命の増大や生産コストの削減も要求されているため、すべてをバランスよく実現することがきわめて困難となっている。

また、次世代の革新型蓄電池の一つとして、全固体型LIBsへの期待も非常に高い。⁹これは、従来の電解液の変わりに固体電解質を使用しており、液漏れや発火の心配がない、きわめて安全な蓄電池となる。また、安全管理に関するシステムを電池系から排除することができるため、結果としてエネルギー密度を向上することができる。全固体LIBsの開発には、電解液に匹敵する高いイオン伝導度をもつ固体電解質の開発および固体材料間の界面構築技術が必須とされる。近年、硫化物系電解質において、電解液に匹敵する Li^+ 伝導度をもつ材料がいくつか発見されている。⁸⁶⁻⁸⁸界面構築に関しては、さまざまな手法が研究されているが、⁸⁹⁻⁹⁸現段階では実用レベルの有効な技術が確立されていない。

1. 2 フラックス法

1. 2. 1 まえがき

物質の合成法は、固相法、液相法および気相法に大別できる。⁹⁹さらに、液相法は融液法と溶液法に分類できる。融液法は、目的結晶の化学組成とまったく同じ組成の融液から結晶を育成する手法である。結晶化の駆動力は過冷却であり、単純固化法、ブリッジマン法、チャクラスキー法、ベルヌーイ法などがある。溶液法は、溶媒に目的結晶の溶質を溶かし、溶液の冷却や溶媒の蒸発などによる過飽和を駆動力として結晶を育成する。溶媒に水を用いて常圧・常温で結晶を育成する手法を水溶液法、溶媒に 100°C を超える水を用いて育成する手法を水熱法、溶媒に水以外の無機化合物や金属を用いる場合をフラックス法という。溶媒-溶質の高温溶液から、何らかの形で溶液の濃度を変化させて飽和状態を作ることによって結晶を析出させる手法であり、その過飽和の作り方により、冷却法、溶媒蒸発法、温度差法、化学反応法などに分類される。¹⁰⁰

フラックス法では、結晶-フラックスの組み合わせが、目的結晶の成長の成否を決定する。フラックスには以下のような性質が望まれる。¹⁰¹①溶質を十分に溶解する、②結晶のみを安定相として析出させる、③溶解度が適切な温度係数をもつ、④不純物として結晶中に混入しない、⑤融点が高い、⑥粘度が高い、⑦蒸発量が少ない、⑧密度が適当である、⑨設定した温度条件で組成変動がない、⑩ろ過材と反応しない、⑪毒性が低い、⑫引火性や爆発性がない、⑬結晶との分離が容易である、⑭高純度の試薬が安価に手に入る。フラックスの選択についての一般的なルールは構築されておらず、過去の結晶育成報告や状態図などを参考にしながら、経験と勘に基づいて選択されることが多い。

フラックス法の特徴を以下にまとめる。^{100,102,103}長所としては、①物質の融点よりもはるかに低い温度で結晶を育成できる、②結晶構造を反映したフラットな結晶面で囲まれた自形をもつ結晶を育成できる、③酸化物だけでなく、ホウ化物、ケイ化物、フッ化物などの結晶も育成できる、④高融点の物質、分解包晶する物質、多形転移のある物質の結晶を育成できる、⑤装置が簡便で捜査がやさしい、などが挙げられる。一方、短所としては、①フラックスの選択が難しい、②フラックスが不純物として結晶中に取り込まれる可能性がある、③結晶の成長過程が複雑である、などが挙げられる。

1. 2. 2 フラックス法の原理¹⁰²

フラックス法は、高温で融解しているフラックス(溶媒)に目的結晶の原料(溶質)を溶解したのち、過飽和を駆動力として結晶を育成する。過飽和状態を作る方法によって、冷却法、蒸発法および温度差法に分類される。冷却法では高温溶液の冷却を、蒸発法ではフラックスの蒸発を、それぞれ核形成・成長の駆動力とする。温度差法では、高温溶液に一定の温度勾配を設けることで過飽和状態を作り出す。フラックス法の原理をFig.1.2 を用いて説明する。まず、フラックスは、結晶Aから共晶組成 X_E の範囲内でAの融点を下げる。 X_a 組成の混合物を T_a まで加熱すると、点aで示される液相になる。冷却法では、この溶液を冷却して結晶を成長させる。温度 T_b (厳密には T_b よりも少し低い温度)まで冷却すると結晶Aの成長がはじまる。この成長は共晶温度 T_E までつづく。一方、蒸発法では、点aの溶液を温度 T_a に保ち続け、フラックスを蒸発させる。濃度 X_c (厳密には X_c よりも少し高い溶質濃度)までフラックスの蒸発が進むと、結晶の成長がはじまる。その後、フラックスが完全に蒸発するまで結晶成長が進行する。

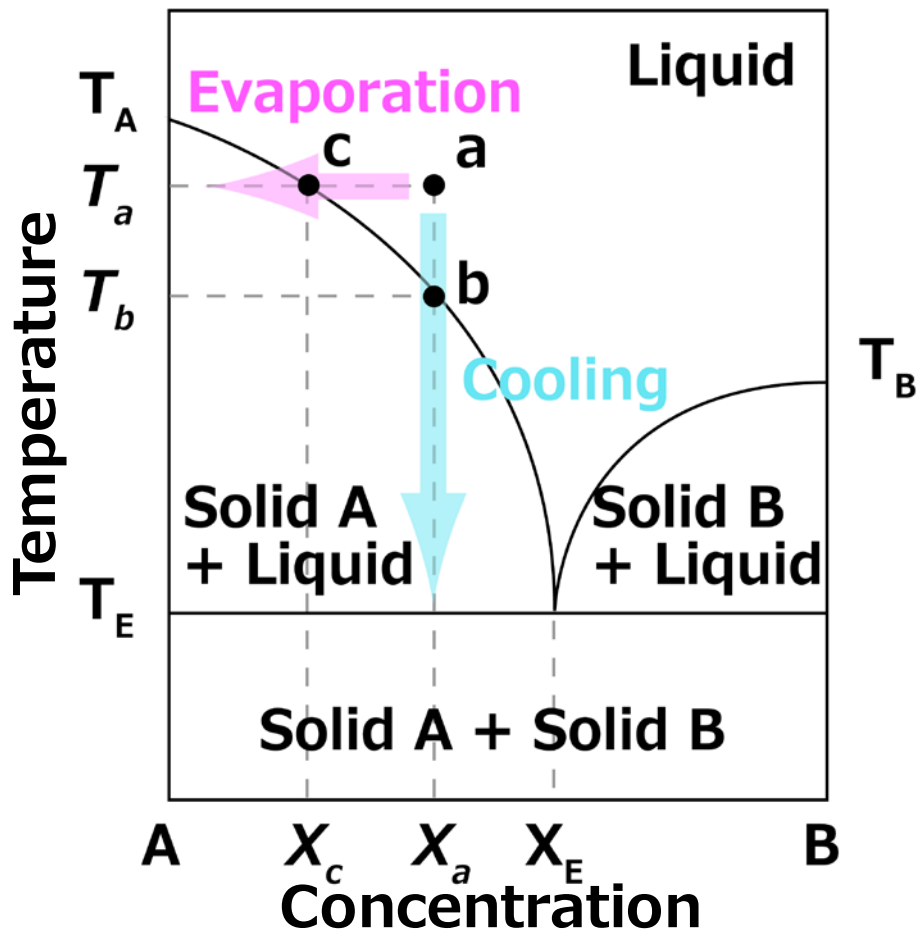


Fig. 1.2 Typical phase diagram of two-component eutectic system.

1. 2. 3 フラックス法による結晶粒子の育成¹⁰⁴

実際の結晶育成方法を以下に示す。目的結晶の溶質およびフラックスの試薬を所定の溶質濃度で秤量し、乳鉢および乳棒を使用して混合する。潮解して高い酸性あるいはアルカリ性を示す試薬を用いる場合は、乳鉢や乳棒からのコンタミに注意しなければならない。十分に混合した試薬をるつぽに充填し、ふたを乗せる。るつぽは、試薬と反応しない材質のものを選択することが好ましい。このるつぽを、より容積の大きい磁性るつぽに入れ、両者の隙間にアルミナ粉末を詰める。この磁性るつぽは、金属性るつぽの変形や、加熱中の突沸による電気炉汚染の防止の役割を果たす。この磁性るつぽを電気炉に設置し、所定の温度プログラムで加熱、保持および冷却し、過飽和を駆動力として結晶を育成する (Fig.1.3)。室温付近まで冷却したのち、磁性るつぽを取り出し、さらに試薬を入れたるつぽを取り出す。その後、るつぽを温水などに漬けて、残存したフラックスを溶解除去する。溶解除去が完了したら、結晶を回収して高温槽で乾燥する。

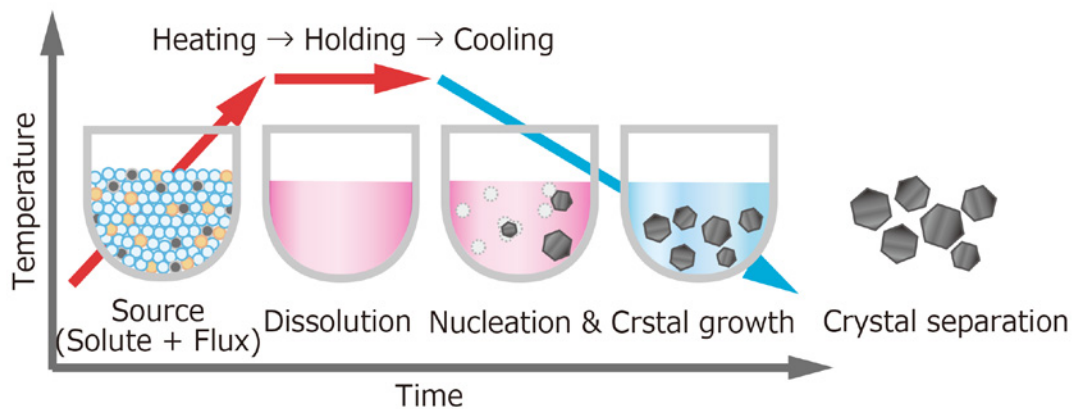


Fig.1.3 Crystal growth by flux cooling method.

1. 2. 4 フラックスコーティング法による結晶層の形成¹⁰⁵

フラックス法の長所のひとつに、融点よりも低い温度で結晶を育成できるというものがある。この特長を利用し、さまざまな基材の表面で結晶を直接成長させる技術をフラックスコーティング法という。その概要をFig.1.4 に示す。まず、溶質とフラックスを、結晶層を形成したい基材表面に塗布する。塗付方法には、るつぼで用いた試薬に水などを加えてインク化あるいは溶液化して塗布する方法や、気相法などで原料成分を製膜する方法などがある。この基材を電気炉に設置し、所定の温度プログラムで加熱、保持および冷却する。室温付近まで冷却したのち、基材を電気炉から取り出す。その後、残存したフラックスを溶解除去し、基材を回収して高温槽で乾燥する。この手法では、基板表面を核とした不均一核形成をもとに結晶成長が進行する。基板表面のラフネスやステップ構造を核としたアンカー効果や、格子整合を利用したエピタキシャル成長などにより、基板表面と緻密に接合した界面を形成しながら結晶層が形成される。液相からの結晶成長のため、気相製膜に比べて速い速度でより厚い結晶膜を作ることができる可能性をもつ。本研究室のオリジナル技術であり、これまでにルビー ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$)、^{106,107} アパタイト ($\text{Ca}_3\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ および $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$)、^{108,109} アップコンバージョン材料 ($\text{NaYF}_4\text{:Ln}$ および $\text{YO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}\text{:Ln}$) ^{110,111} 光触媒材料 (NaTaO_3 および TaN) ¹¹² などの結晶層形成に成功している。

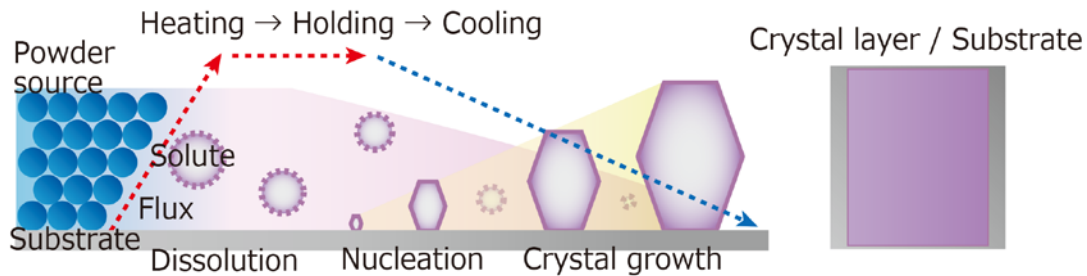


Fig.1.4 Crystal layer fabrication by flux coating method.

1. 3 本論文の目的

本論文では、フラックス法による結晶育成プロセスを利用し、高品質なLIBs用結晶材料を作製することを目的とした。LIBsの性能はその材料に大きく影響される。活物質材料においては、 Li^+ のバルク拡散距離を短くする、すなわち小型化することで出力性能を向上できる。また、活物質結晶の晶癖を制御することで、出力性能や電解液界面での安定性などを向上することができる。結晶質の固体電解質材料では、高品質な結晶性材料が求められる。フラックス法は液相からの結晶育成プロセスであり、自形の発達した結晶を育成できることを特長とする。また、液相からの結晶成長プロセスであるため、過飽和を制御することで結晶サイズをある程度容易に制御することができる。そのため、フラックス法を用いることで、小型で優位な晶癖をもつ高品質な結晶粒子を育成できると期待した。ターゲット材料には、 LiCoO_2 結晶、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶および $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶を選択した。 LiCoO_2 は最も一般的な正極活物質である。市販粉末よりも高い出力性能を実現させるため、小型で高品質な LiCoO_2 結晶の育成を目指した。さらに、 Li^+ 挿入・脱離が可能な結晶面を大きく発達させることで、高い出力性能を実現させる。 LiMn_2O_4 は一部実用化されている活物質であり、 LiCoO_2 に比べて安価であるといった長所をもつ一方、サイクル性能が乏しいといった欠点をもつ。 $\{111\}$ 面および $\{100\}$ 面で囲まれた $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶とすることで、高いサイクル性能を実現させることを目指した。 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ は酸化物系固体電解質材料として期待される材料の一種であり、室温で $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 程度の比較的高い Li^+ 伝導度を示すことおよび大気中で安定であることを特長とする。固相反応法による多結晶体の合成が報告されているが、単結晶の合成報告は見当たらない。本論文では、高品質な $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶の育成を目指した。さらに、フラックスコーティング法による LiCoO_2 活物質結晶層の直接形成を目指した。LIBs性能はその材料のみでなく、電極構造にも大きく依存する。フラックスコーティング法では基材表面から結晶がビルドアップ成長するため、基材界面や活物質層内の電子伝導経路を構築しながら活物質結晶層を形成できると期待した。これは、高出力密度と高エネルギー密度を両立する電極や全固体電池の界面接合へのひとつの解となる可能性をもつ。

1. 4 各章の概要

各章の概要を以下にまとめる。

第1章では、LIBsの原理・構造・性能および高性能化に向けた課題をまとめた。フラックス法の原理を説明し、フラックス法による結晶粒子の育成およびフラックスコーティング法による結晶層の形成について説明した。最後に、本研究の目的を明記し、各章の概要をまとめた。

第2章では、NaClフラックス法による正極活物質用 LiCoO_2 結晶の育成およびそのLIB性能評価について述べた。高出力性能を実現するために、 Li^+ の挿入・脱離が可能な結晶面の発達した、小型で高品質な LiCoO_2 結晶の育成を目指した。所定の育成条件において、六角樽を基本形状とする LiCoO_2 結晶が得られた。この結晶は、 $\{001\}$ 、 $\{101\}$ 、 $\{012\}$ および $\{104\}$ 面に囲まれており、 Li^+ が挿入・脱離できる結晶面が大きく発達した。結晶の平均サイズおよびBET比表面積はそれぞれ $1.4\ \mu\text{m}$ および $2.4\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であり、市販の LiCoO_2 粒子(それぞれ $0.1\sim 20\ \mu\text{m}$ および $1.7\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)よりも小型かつ高比表面積であった。XRD分析、ICP分析およびTEM観察から、高純度な単結晶であることを確認した。また、結晶育成条件が生成物に与える影響を調査し、結晶の成長メカニズムを考察した。育成した LiCoO_2 結晶を正極活物質に用い、コイン型LIBsを作製して充放電評価した。0.1Cにおける初期充電容量は $138\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、 LiCoO_2 の理論可逆容量($137\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)相当の値が得られた。3.9 V付近に Li_xCoO_2 ($0.5\leq x\leq 1$)の $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ の酸化・還元起因するプラトーが見られた。4.15 V付近に $\text{Li}_{0.55}\text{CoO}_2$ における稜面体晶系と単斜晶系の相転移に起因する電位変化が検出された。これらの結果から、フラックス育成した LiCoO_2 結晶が、その物質本来が示すべき理想的な充放電曲線を描くことを確認できた。10Cにおける容量保持率は94%であり、市販の LiCoO_2 粉末(82%)よりも高い出力性能を示すことを確認できた。

第3章では、LiCl-KClフラックス法による正極活物質用 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶の育成およびそのLIB性能評価について述べた。高サイクル性能を実現させるため、 $\{111\}$ 面に囲まれる $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.33$)結晶の育成を目指した。所定の育成条件において、大きな $\{111\}$ 面および小さな $\{100\}$ 面に囲まれた切頂点八面体の $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶育成に成功した。900°Cにて育成した結晶の生成相は $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ であり、結晶平均サイズは $1.1\ \mu\text{m}$ であった。一方、600°Cにて育成した結晶の生成相は $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ であり、結晶平均サイズは $0.2\ \mu\text{m}$ であった。また、結晶育成条件が生成物に与える影響を調査し、結晶の成長メカニズムを考察した。育成した $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶を正極活物質に用い、コイン型LIBsを作製して充放電評価した。0.33Cにおける $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ 結晶および $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ 結晶の初期充電容量は103 および $97\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、クーロン効率は99 および97%であった。50 サイクル後の容量維持率はそれぞれ90 および88%であり、いずれも高いサイクル性能を示すことを確認した。さらに、各結晶のレート性能を評価した。1Cレートでの容量保持率はそれぞれ88%および93%であり、10Cレートでの容量保持率はそれぞれ50%および66%であった。

第4章では、固体電解質用 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶のLiOHフラックス育成について述べた。高

品質な $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶の育成を目指した。溶質濃度 5 mol%および保持温度 500°Cの育成条件にて、{211}および{110}面に囲まれた $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶を育成することに成功した。その結晶平均サイズは 59 μm であった。XRDパターンから算出した格子定数は $a = 1.281 \text{ nm}$ であった。TEM観察から、育成した $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ が単結晶であることを確認した。

第 5 章では、フラックスコーティング法による LiCoO_2 結晶層の形成およびそのLIB性能評価について述べた。基材表面から LiCoO_2 結晶をビルドアップ成長させることで、良好な接合界面を構築しながら活物質層を直接形成することを目指した。 LiNO_3 - LiOH フラックスを用いて 500°Cで LiCoO_2 結晶層をPt基板上に直接形成したのち、700°Cでアニーリングした。その結果、板状 LiCoO_2 結晶が基板表面から立つように成長し、基板と良好な接合界面をもつ LiCoO_2 結晶層を形成することに成功した。個々の板状結晶の平均サイズは直径 360 nmおよび幅 60 nmであった。断面TEM観察から、個々の LiCoO_2 が単結晶であることおよび結晶層／基板界面での不純物相生成がないことを確認した。この結晶層を添加剤フリー正極としてLIBを作製し、充放電評価した。0.1Cにおける初期充電容量およびクーロン効率は 142 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ および 92%であり、 LiCoO_2 の理論可逆容量が得られた。このLIBの界面抵抗 R_{surface} およびバルク抵抗 R_{bulk} はそれぞれ 16~20 Ω および 20~50 Ω 程度であり、添加剤フリーでもLIB正極として使用できる値を示した。1Cでの初期充電容量は 115 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、100 および 500 サイクルでの容量維持率は 88 および 66%となった。1 サイクル毎の放電容量維持率は約 99.5%であり、長サイクルを安定して使用できることを確認した。

第 6 章では、本研究で得られた成果を要約し、結びとした。

参考文献

- 1) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭 編, “化学大辞典” (1989), pp.1548-1549.
- 2) 小久見善八, 辰巳国昭, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会 編, オーム社 (2010), p.56.
- 3) 太田 璋, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会 編, オーム社 (2010), p.2-6.
- 4) 京極一樹, “電池が一番わかる”, 技術評論社 (2010), p.113.
- 5) 正代尊久, 広瀬久士, 堀場達雄, 小関 満, 三田裕一, 曾根理嗣, 野上光造, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会 編, オーム社 (2010), p.620-670.
- 6) 西尾晃治, “革新型蓄電池のすべて”, 小久見善八, 西尾晃治 監著, オーム社 (2011), p.16.
- 7) 安部武志, “リチウム二次電池”, 小久見善八 監著, オーム社 (2008), pp.157-158.
- 8) 経済産業省, 次世代自動車用電池の将来に向けた提言 (2006 年 8 月) .
- 9) 金村聖志, “電気化学”, 化学同人 (2011), pp.100-104.
- 10) 内本喜晴, “リチウム二次電池”, 小久見善八 監著, オーム社 (2008), pp.78-79.
- 11) 稲葉 稔, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会 編, オーム社 (2010), pp.375-376.
- 12) 金村聖志, “電気化学”, 化学同人 (2011), pp.36-43.
- 13) 小久見善八 監著, “リチウム二次電池”, オーム社 (2008), pp.15-16.
- 14) 竹原善一郎, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会 編, オーム社 (2010), pp.23-27.
- 15) 小久見善八 監著, “リチウム二次電池”, オーム社 (2008), pp.77-79.
- 16) 稲葉 稔, “リチウム二次電池”, 小久見善八 監著, オーム社 (2008), pp.104-110.
- 17) 稲葉 稔, “リチウム二次電池”, 小久見善八 監著, オーム社 (2008), pp.114-115.
- 18) 金村聖志, “電気化学”, 化学同人 (2011), p.93.
- 19) 和田徹也, 粉碎, **55**, 58-62 (2012).
- 20) 金村聖志, “電気化学”, 化学同人 (2011), pp.78-79.
- 21) 安部武志, “リチウム二次電池”, 小久見善八 監著, オーム社 (2008), p.156.
- 22) 安部武志, “リチウム二次電池”, 小久見善八 監著, オーム社 (2008), p.150, pp.159-161.
- 23) 安部武志, “リチウム二次電池”, 小久見善八 監著, オーム社 (2008), p.154.
- 24) 小久見善八 監著, “リチウム二次電池”, オーム社 (2008), pp.28-29.
- 25) 経済産業省, Cool Earthーエネルギー革新技术計画 (2008 年 3 月).
- 26) 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2010 (Battery RM2010), (2010 年 5 月).
- 27) 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013 (Battery RM2013), (2013 年 8 月).

- 28) 小久見善八 監著, “リチウム二次電池”, オーム社 (2008), pp.70-71, 巻末付録.
- 29) 有吉欽吾, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会 編, オーム社 (2010), pp.472-479.
- 30) J. H. Kima, S. T. Myung^b, Y. K. Sun, *Electrochim. Acta*, **49**, 219–227 (2004).
- 31) J. H. Kim, S. T. Myung, C. S. Yoon, S. G. Kang, Y.-K. Sun, *Chem. Mater.* **16**(5), 906-914 (2004).
- 32) J. H. Lee, J. K. Hong, D. H. Jang, Y. K. Sun, S. M. Oh, *J. Power Sources*, **89**(1), 7-14 (200).
- 33) K. Amine, H. Yasuda and M. Yamachi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**(4), 178-179 (2000).
- 34) J. Wolfenstine, J. Allen, *J. Power Sources*, **136**(1), 150–153 (2004).
- 35) S. Okada, M. Ueno, Y. Uebou, J. Yamaki, *J. Power Sources*, **146**(1-2), 565–569 (2005).
- 36) D. Wang, J. Xiao, W. Xu, Z. Nie, C. Wang, G. Graff, J. G. Zhang, *J. Power Sources*, **196**(4), 2241-2245 (2011).
- 37) M. M. Thackeray, S. H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, R. Benedek, S. A. Hackney, *J. Mater. Chem.*, **17**(30), 3112-3125 (2007).
- 38) A. D. Robertson, P. G. Bruce, *Chem. Mater.*, **15**(10), 1984-1992 (2003).
- 39) B. L. ELLIS, W. R. M. MAKAHNOUK, Y. MAKIMURA, K. TOGHILL AND L. F. NAZAR, *Nature Mater.*, **6**(10), 749-753 (2007).
- 40) S. W. Kim, D. H. Seo, H. Kim, K. Y. Park, K. Kang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**(10), 3299-3303 (2012).
- 41) B. L. Ellis, W. R. M. Makahnouk, W. N. R. Weetaluktuk, D. H. Ryan, L. F. Nazar, *Chem. Mater.*, **22**(3), 1059-1070 (2010).
- 42) 境 哲男, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会 編, オーム社 (2010), pp.388-398.
- 43) 境 哲男, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会 編, オーム社 (2010), pp.399-405.
- 44) 上田篤司, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会 編, オーム社 (2010), pp.430-431.
- 45) I. D. Scott, Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, Y. Yan, A. C. Dillon, S. M. George, S. H. Lee, *Nano Lett.*, **11**(2), 414-418 (2011).
- 46) Q. Hao, C. Xu, S. Jia, X. Zhao, *Electrochim. Acta*, **113**, 439- 445 (2013).
- 47) J. H. Shim, S. Lee, S. S. Park, *Chem. Mater.*, **26**(8), 2537-2543 (2014).
- 48) Y. K. Sun, J. M. Han, S. T. Myung, S. W. Lee, K. Amine, *Electrochem. Commun.*, **8**(5), 821-826 (2006).
- 49) Y. K. Sun, S.W. Cho, S. T. Myung, K. Amine, J. Prakash, *Electrochem. Acta*, **53**(2), 1013-1019 (2007).
- 50) 芳澤浩司, 牧村嘉也, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会 編, オーム社

- (2010), pp.441-449.
- 51) B. J. Hwang, Y. W. Tsai, D. Carlier, G. Ceder, *Chem. Mater.*, **15(19)**, 3676-3682 (2003).
 - 52) R. Kostecki, F. McLarnon, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7(10)**, A380-A383 (2004).
 - 53) Y. K. Sun, S. T. Myung, M. H. Kim, J. Prakash, K. Amine, *J. Am. Chem. Soc.*, **127 (38)**, 13411-13418 (2005).
 - 54) 小沢和典, “自動車用大容量二次電池の開発”, 佐藤 登, 境 哲男 監修, シーエムシー出版 (2003), pp.124-125.
 - 55) S. H. Kang, D. P. Abraham, *J. Power Sources*, **174(2)**, 1229-1233 (2007).
 - 56) G. H. Waller, S. Y. Lai, B. H. Rainwater, M. Liu, *J. Power Sources*, **251**, 411-416 (2014).
 - 57) C. Ban, Z. Wu, D. T. Gillaspie, L. Chen, Y. Yan, J. L. Blackburn, A. C. Dillon, *Adv. Mater.*, **22(20)**, 145-149 (2010).
 - 58) M. S. Song, A. Benayad, Y. M. Choi, K. S. Park, *Chem. Commun.*, **48(4)**, 516-518 (2012).
 - 59) 鄒 弘綱, 神保武人, 金 豊, “革新型蓄電池のすべて”, 小久見善八, 西尾晃治 監著, オーム社 (2011), pp.188-191.
 - 60) 高田和典, 近藤繁雄, 渡辺 遵, “リチウム二次電池の技術展開”, 金村聖志 編著, シーエムシー出版 (2007), pp.185-186.
 - 61) J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C. D. Evans, *Solid State Ionics*, **135(1-4)**, 33-45 (2000).
 - 62) N. Kuwata, S. Kudo, Y. Matsuda, J. Kawamura, *Solid State Ionics*, **262**, 165-169 (2014.)
 - 63) M. Okubo, E. Hosono, T. Kudo, H. S. Zhou, I. Honma, *Solid State Ionics*, **180(6-8)**, 612-615 (2009).
 - 64) M. Sathiya, A. S. Prakash, K. Ramesha, A. K. Shukla, *Mater. Res. Bull.*, **44(10)**, 1990-1994 (2009).
 - 65) N. Kamarulzaman, R. Yusoff, N. Kamarudin, N.H. Shaari, N.A. Abdul Aziz, M.A. Bustam, N. Blagojevic, M. Elcombe, M. Blackford, M. Avdeev, A.K. Arof, *J. Power Sources*, **188(1)**, 274-280 (2009).
 - 66) B. Jin, H. B. Gu, *Solid State Ionics*, **178(37-38)**, 1907-1914 (2008).
 - 67) 菅野了次, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会 編, オーム社 (2010), pp.426, 428, 458, 481-2, 486-487.
 - 68) M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, **104**, 4271-4301 (2004).
 - 69) X. Xie, D. Su, B. Sun, J. Zhang, C. Wang, G. Wang, *Chem. Eur. J.*, **20**, 1- 8 (2010).
 - 70) H. Chen, C. P. Grey, *Adv. Mater.*, **20(11)**, 2206-2210 (2008).
 - 71) E. Hosono, T. Kudo, I. Honma, H. Matsuda, H. Zhou, *Nano Lett.*, **9(3)**, 1045-1051 (2009).
 - 72) L. Wang, X. He, W. Sun, J. Wang, Y. Li, S. Fan, *Nano Lett.*, **12(11)**, 5632-5636 (2012).
 - 73) 吉野 彰, “二次電池材料の開発”, 吉野 彰 監著, シーエムシー出版 (2003), pp.28-31.
 - 74) 横山豊和, 井上義之, 粉碎, **55**, 38-47 (2012).

- 75) 外輪千明, “革新型蓄電池のすべて”, 小久見善八, 西尾晃治 監著, オーム社 (2011), pp.183-185.
- 76) Q. Cao, H. P. Zhang, G. J. Wang, Q. Xia, Y. P. Wu, H. Q. Wu, *Electrochem. Commun.*, **9(5)**, 1228-1232 (2007).
- 77) H. C. Shin, W. I. Cho, H. Jang, *J. Power Sources*, **159(2)**, 1383-1388 (2006).
- 78) E. Kang, Y. S. Jung, G. H. Kim, J. Chun, U. Wiesner, A. C. Dillon, J. K. Kim, J. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **21(22)**, 4349-4357 (2011).
- 79) B. Kang, G. Ceder, *nature*, **458(7235)**, 190-193 (2009).
- 80) X. Li, R. Yang, B. Cheng, Q. Hao, H. Xu, J. Yang, Y. Qian, *Mater. Lett.*, **66(1)**, 168-171 (2012).
- 81) J. Chong, S. Xun, J. Zhang, X. Song, H. Xie, V. Battaglia, R. Wang, *Chem. Eur. J.*, **20(24)**, 7479-7485 (2014).
- 82) H. Yamada, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, M. Hozumi, K. Kohama, Y. Sakka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95(11)**, 3428-3433 (2012).
- 83) S. B. Tang, M. O. Lai, L. Lu, *J. Alloys Comp.*, **449(1-2)**, 300-303 (2008).
- 84) T. Matsumura, N. Imanishi, A. Hirano, N. Sonoyama, Y. Takeda, *Solid State Ionics*, **179(35-36)**, 2011-2015 (2008).
- 85) B. Wang, S. Wang, P. Liu, J. Deng, B. Xu, T. Liu, D. Wang, X. S. Zhao, *Mater. Lett.*, **118**, 137-141 (2014).
- 86) M. Tatsumisago, A. Hayashi, *International Journal of Applied Glass Science*, **5(3)**, 226-235 (2014).
- 87) Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Energy Environ. Sci.*, **7(2)**, 627-631 (2014).
- 88) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nature Mater.*, **10(9)**, 682-686 (2011).
- 89) 高田和典, 辰巳砂昌弘, 林 晃敏, 山本準一 “革新型蓄電池のすべて”, 小久見善八, 西尾晃治 監著, オーム社 (2011), pp.145-160.
- 90) M. Tatsumisago, R. Takano, K. Tadanaga, A. Hayashi, *J. Power Sources*, **270**, 603-607 (2014).
- 91) A. Aboulaich, R. Bouchet, G. Delaizir, V. Seznec, L. Tortet, M. Morcrette, P. Rozier, J. M. Tarascon, V. Viallet, M. Dollé, *Adv. Energy Mater.*, **1(2)**, 179-183 (2011).
- 92) P. H. L. Notten, F. Roozeboom, R. A. H. Niessen, L. Baggetto, *Adv. Mater.*, **19(24)**, 4564-4567 (2007).
- 93) Kazunori Takada, *Langmuir*, **29(24)**, 7538-7541 (2013).
- 94) J. Proell, R. Kohler, A. Mangang, S. Ulrich, C. Ziebert, W. Pfleging, *J. Laser Micro/Nanoengineering*, **7(1)**, 97-104 (2012).
- 95) M. Kotobuki, Y. Suzuki, K. Kanamura, Y. Sato, K. Yamamoto, T. Yoshida, *J. Power Sources*, **196(22)**, 9815-9819 (2011).

- 96) T. Kato, T. Hamanaka, K. Yamamoto, T. Hirayama, F. Sagane, M. Motoyama, Y. Iriyama, J. Power Sources, **260**, 292-298 (2014).
- 97) Y. Yoon, C. Park, J. Kim, D. Shin, *J. Power Sources*, **226**, 186-190 (2013).
- 98) S. Ohta, S. Komagata, J. Seki, T. Saeki, S. Morishita, T. Asaoka, *J. Power Sources*, **238**, 53-56 (2013).
- 99) 土谷敏夫, “セラミックスの科学”, 柳田博明, 永井正幸 編著, 技法同出版 (1981), pp.113-147.
- 100) 武居文彦, “結晶成長ハンドブック”, 日本結晶成長学会「結晶成長ハンドブック」編集委員会 編, 共立出版, (1995), pp.284-287.
- 101) 大石修治, 穴戸統悦, 手嶋勝弥, “フラックス結晶成長のはなし”, 日刊工業新聞社, (2010), pp.15-22.
- 102) 大石修治, 穴戸統悦, 手嶋勝弥, “フラックス結晶成長のはなし”, 日刊工業新聞社, (2010), pp.3-6.
- 103) 大石修治, “溶液からの結晶成長ー構造と形のデザイナー”, 佐藤清隆 編, 共立出版, (2002), pp.107-127.
- 104) 大石修治, 穴戸統悦, 手嶋勝弥, “フラックス結晶成長のはなし”, 日刊工業新聞社, (2010), pp.22-34.
- 105) 大石修治, 穴戸統悦, 手嶋勝弥, “フラックス結晶成長のはなし”, 日刊工業新聞社, (2010), pp.111-127.
- 106) K. Teshima, A. Takano, T. Suzuki, S. Oishi, *Chem. Lett.*, **34(12)**, 1620-1621 (2005).
- 107) K. Teshima, K. Matsumoto, H. Kondo, T. Suzuki, S. Oishi, *J. Ceram. Soc. Japan*, **115(6)**, 379-382 (2007).
- 108) K. Teshima, M. Sakurai, K. Yubuta, Y. Sonobayashi, T. Suzuki, T. Shishido, H. Sugimura, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **8(8)**, 2595-2597 (2008).
- 109) K. Teshima, S. H. Lee, K. Yubuta, Y. Kamenno, T. Suzuki, T. Shishido, M. Endo, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **9(9)**, 3832-3834 (2009).
- 110) S. Suzuki, K. Teshima, T. Wakabayashi, H. Nishikiori, T. Ishizaki, S. Oishi, *J. Mater. Chem.*, **21(36)**, 13847-13852 (2011).
- 111) H. Wagata, T. Wakabayashi, S. Suzuki, M. Tanaka, H. Nishikiori, S. Oishi, K. Teshima, *Cryst. Growth Des.*, **13(3)**, 1187-1192 (2013).
- 112) S. Suzuki, K. Teshima, K. Yubuta, S. Ito, Y. Moriya, T. Takata, T. Shishido, K. Domene, S. Oishi, *CrystEngComm*, **14(21)**, 7178-7183 (2012).

第 2 章

NaClフラックス法による LiCoO_2 結晶の育成と そのLIB性能評価

第2章 NaClフラックス法によるLiCoO₂結晶の育成とそのLIB性能評価

2. 1 まえがき

LiCoO₂は、LIBsの正極活物質として広く実用化されている材料である。¹⁻³その結晶構造をFig.2.1に示す。稜面体晶系(空間群 $R\bar{3}m$)に属し、 $a = 2.816 \text{ \AA}$ および $c = 14.052 \text{ \AA}$ の格子定数をもつ。⁴Li、CoおよびO原子はそれぞれ $3a$ 、 $3b$ および $6c$ サイトを占有する。^{5,6}結晶構造は α -NaFeO₂型であり、CoO₆八面体ユニット層とLi⁺層が c 軸方位に交互積層した層状構造となる。このような結晶構造に起因して、LiCoO₂では、LiイオンをCoO₆層間から容易に挿入・脱離することができる。充電時にはLi⁺が層間から脱離し、Li_{*x*}CoO₂ ($0 \leq x \leq 1$)中のCoが+3価から+4価に酸化することでLi_{*x*}CoO₂ホストの電荷が補償される。⁷理論的には、LiCoO₂ 1 molあたりにLi⁺とe⁻を1 molずつ取り出すことができる。^{5,6}このときの理論容量は $274 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ となる。しかし、実際に正極活物質として使用する場合は、LiCoO₂ 1 molに対して0.5 molのLi⁺およびe⁻しか挿入・脱離させない。これは、Li⁺の脱離量が0.5を超えると稜面体晶系から単斜晶系への相転移が生じ、Li⁺移動の可逆性を保つことができなくなるためである。結果、LiCoO₂の実容量は $137 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ となる。この範囲ではLi⁺の挿入・脱離はトポタクティクに進行し、作動電位は3.8~4.0 V (vs. Li⁺/Li)となる。

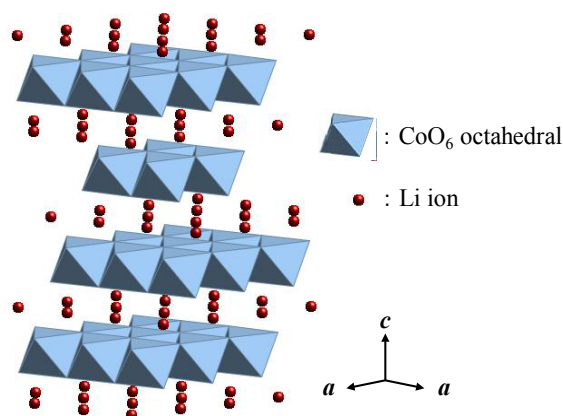


Fig.2.1 Crystal structure of LiCoO₂

LIBの正極活物質として使用する場合は、小型で高品質な結晶が望ましい。^{8,9}活物質を小型化することでLi⁺のバルク内拡散距離が短くなり、より短時間でのLi⁺の挿入・脱離が可能になる。また、元素が規則正しく配列した結晶にすることで、物質本来の充放電性能を発揮できると期待する。さらに、Li⁺の挿入・脱離に優位な晶癖、すなわち c 面以外が大きく発達した結晶を育成できれば、出力性能の向上も期待できる。本研究では、NaClフラックス法により小型で高品質なLiCoO₂結晶を育成することを目的とした。NaClフラックスは、環境や人体への毒性がきわめて小さい、安価である、水に可溶であり生成結晶との分離が容易であるなどの特長をもつ。さらに、育成したLiCoO₂結晶を用いたLIBを作製してレート性能を評価し、市販のLIBs用LiCoO₂粉末に対する優位性を示した。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 NaClフラックス法によるLiCoO₂結晶の育成

出発原料に、酸化コバルト(Ⅱ,Ⅲ)ナノパウダー(Co₃O₄, 純度 99.5%, アルドリッチ), 水酸化リチウム一水和物(LiOH·H₂O, 特級, 和光純薬工業)および塩化ナトリウム(NaCl, 特級, 和光純薬工業)の市販試薬を使用した。Co₃O₄およびLiOH·H₂Oを溶質, NaClをフラックスとして使用した。結晶育成条件をTable2.1にまとめる。溶質およびフラックスを所定の割合で約 15 min乾式混合し, 白金るつぼ(容積 30 cc)に充填した。るつぼを電気炉に設置し, 所定の温度プログラムで加熱, 保持および冷却した。また, quench冷却(run2-9)では, 高温保持完了後に炉内からるつぼを取り出して水冷した。このときの冷却速度は約 16000°C·h⁻¹であった。室温付近まで冷却した後, るつぼを温水に浸けてフラックスを溶解除去した。その後, 結晶を回収して 100°Cの恒温槽で乾燥した。

Table2.1 Growth conditions for LiCoO₂ crystals by a NaCl flux method.

run	solute			flux	solute conc. (mol%)	holding temp. / °C	holding time / h	cooling rate / °C·h ⁻¹
	Co ₃ O ₄ / g	LiOH·H ₂ O / g	Li/Co rate	NaCl / g				
2-1	1.323	0.869	1.25	18.380	5	900	5	200
2-2	1.323	0.869	1.25	18.380	5	1000	5	200
2-3	1.323	0.869	1.25	18.380	5	950	5	200
2-4	1.323	0.869	1.25	18.380	5	800	5	200
2-5	0.273	0.318	1.25	19.667	1	900	5	200
2-6	2.573	2.019	1.25	10	10	900	5	200
2-7	1.323	0.869	1.25	-	100	900	5	200
2-8	1.323	0.869	1.25	18.380	5	900	5	5
2-9	1.323	0.869	1.25	18.380	5	900	5	quench
2-10	1.323	0.869	1.25	18.380	5	900	3	200
2-11	1.323	0.869	1.25	18.380	5	900	10	200
2-12	1.323	0.695	1	18.380	5	900	5	200
2-13	1.323	6.952	10	18.380	5	900	5	200
2-14	1.323	6.952	10	18.380	5	900	5	5

育成した結晶を粉末X線回折(XRD, Mini Flex II, リガク)法により同定した。X線源にはCuK α ($\lambda = 1.54518 \text{ \AA}$)を用いた。結晶相データベースには, International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File (ICDD PDF)を使用した。得られた回折パターン⁹の 003_{LiCoO₂}および 104_{LiCoO₂}の回折線における回折角度($2\theta = 18.9^\circ$ 付近および $2\theta = 45.2^\circ$ 付近)とブラッグの式を用いて格子間隔を算出したのち, 六方晶系の計算式を用いて生成結晶の格子定数を算出した。¹⁰誘導結合プラズマ(ICP-OES, SPS5510, エスアイアイ・ナノテクノロジー)分析により構成元素比を測定した。生成結晶を走査型電子顕微鏡(SEM, JCM-5700, 日本電子)にて観察した。拡大写真から結晶の面角を測定し, 角結晶面を指数付けした。高分解能透過型電子顕微鏡(TEM, JEM-2100, 日本電子)を用いて生成結晶を観察した。制限視野回折(SAED)像のスポット間距離とカメラ定数から格子間隔を算出し, 回折スポットおよび観察

方位を指数付けした。¹¹生成結晶の平均粒径をナノ粒子径分布測定装置(SALD-7100, シマヅ)にて測定した。生成結晶のBET比表面積を低容量型ガス吸着装置(BELSORP-mini, 日本ベル)により測定した。

NaClフラックスに対する LiCoO_2 の溶解度測定には、 LiCoO_2 焼結体(焼結密度 91~94%)を使用した。白金るつぼに LiCoO_2 焼結体とNaCl試薬を充填し、電気炉内に設置して 900°Cで 10 h加熱した。その後、炉内からるつぼを取り出して水冷し、NaClフラックスを溶解除去して LiCoO_2 焼結体を回収した。フラックス処理前後での焼結体の重量減少をNaClフラックスへの溶解量とみなし、溶解度を算出した。

2. 2. 2 LiCoO_2 結晶のLIB性能評価

育成した LiCoO_2 結晶を正極活物質に使用し、コイン型(R2032)LIBsを作製した。 LiCoO_2 結晶、アセチレンブラック(導電助材)およびポリフッ化ビニリデン(結着剤)を 80:15:5 wt%の割合で混合した。その後、N-メチル-2-ピロリドン(分散媒)を加え、正極合剤ペーストを作製した。この正極合剤ペーストをアルミ箔(集電体)に塗布し、120°Cで一晩真空乾燥した。乾燥後の電極を、正極として使用した。金属リチウム(純度 99.9%以上, 本城金属)を負極に使用した。濃度 1 Mのヘキサフルオロリン酸リチウムを含むエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/エチルメチルカーボネート(1 M LiPF_6 in EC/DMC/EMC, キシダ化学)を電解液として使用した。 O_2 濃度および H_2O 濃度を 1 ppm以下に制御したAr雰囲気グローブボックス内でLIBsを作製した。このコイン型LIBを、充放電装置(HJ1001SD8, 北斗電工)を用いて充放電した。充放電モードを定電流(ccモード), 電圧を 2.5~4.2 Vおよび測定温度を 25°Cとした。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 NaClフラックス法によるLiCoO₂結晶の育成

溶質濃度 5 mol%, Li/Coモル比 1.25, 保持温度 900°C, 保持時間 5 hおよび冷却速度 200°C・h⁻¹(run 2-1)で育成したとき, 高品質な LiCoO₂結晶を得ることができた。生成結晶のXRDパターンをFig.2.2に示す。得られたXRDパターンがLiCoO₂のICDDパターン(PDF 75-0532)と一致し, 生成物がLiCoO₂単一相であることを確認した。XRDパターンから算出した格子定数は $a = 2.815 \text{ \AA}$ および $c = 14.097 \text{ \AA}$ であり, 文献値($a = 2.816 \text{ \AA}$ および $c = 14.052 \text{ \AA}$)⁴とよく一致した。ICP-OES分析から, 生成結晶に含まれるLiとCoの元素比が 1.01 であることがわかった。フラックス成分であるNaおよびClは検出されず, きわめて高純度なLiCoO₂結晶を育成することができた。

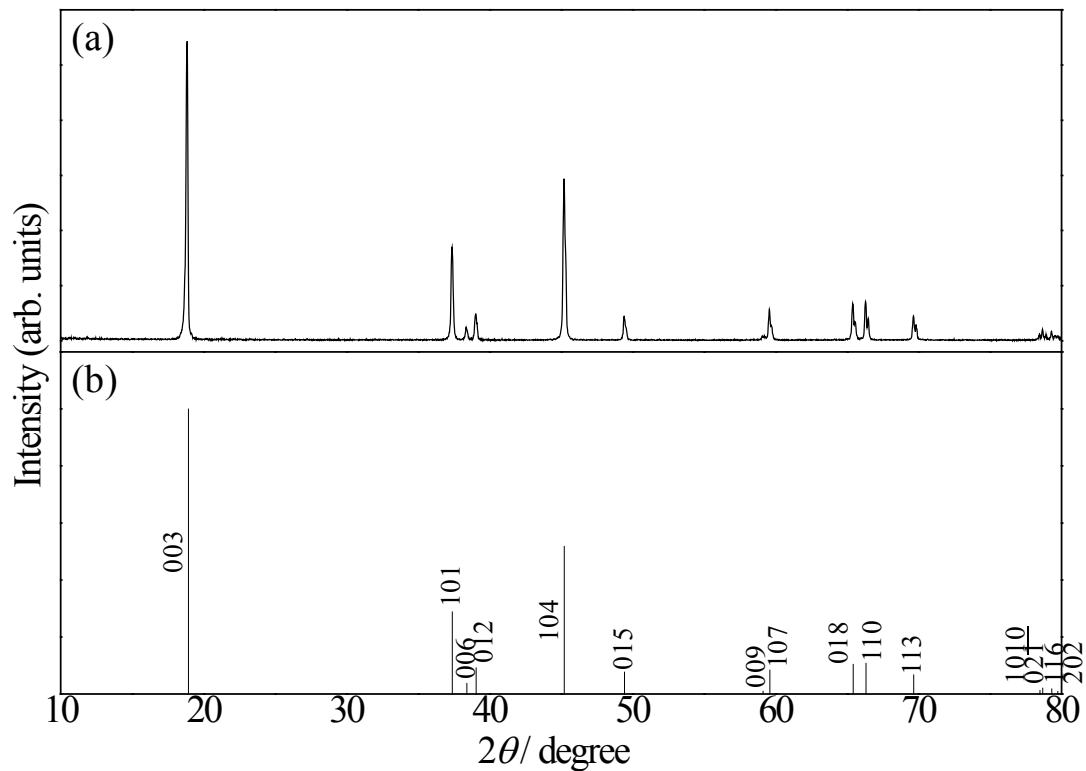


Fig.2.2 XRD profiles of (a) pulverized crystallites grown from a NaCl flux (run 2-1) and (b) ICDD data of LiCoO₂ (PDF 75-0532).

LiCoO₂結晶のSEM像をFig.2.3 に示す。生成結晶は六角樽を基本形状とし、大きな{001}、{012}および{104}と、小さな{101}面が大きく発達した。ちなみに、{10 $\bar{1}$ }面はLi⁺の挿入・脱離が可能な結晶面であり、{00 \bar{l} }面は不可能な結晶面である。結晶の平均サイズは1.4 μm であり、BET比表面積は2.4 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であった。育成したLiCoO₂結晶のTEM像をFig.2.4 に示す。明視野像から、結晶のファセットが観察された。SAEDパターンは、シャープな回折スポットが規則正しく配列しており、LiCoO₂が単結晶であることがわかった。高分解能TEM像から、格子フリッジがはっきりと観察され、LiCoO₂が単結晶であることを示している。以上の結果から、NaClフラックス法により、六角樽を基本形状とする高品質なLiCoO₂結晶を育成できたと判断した。

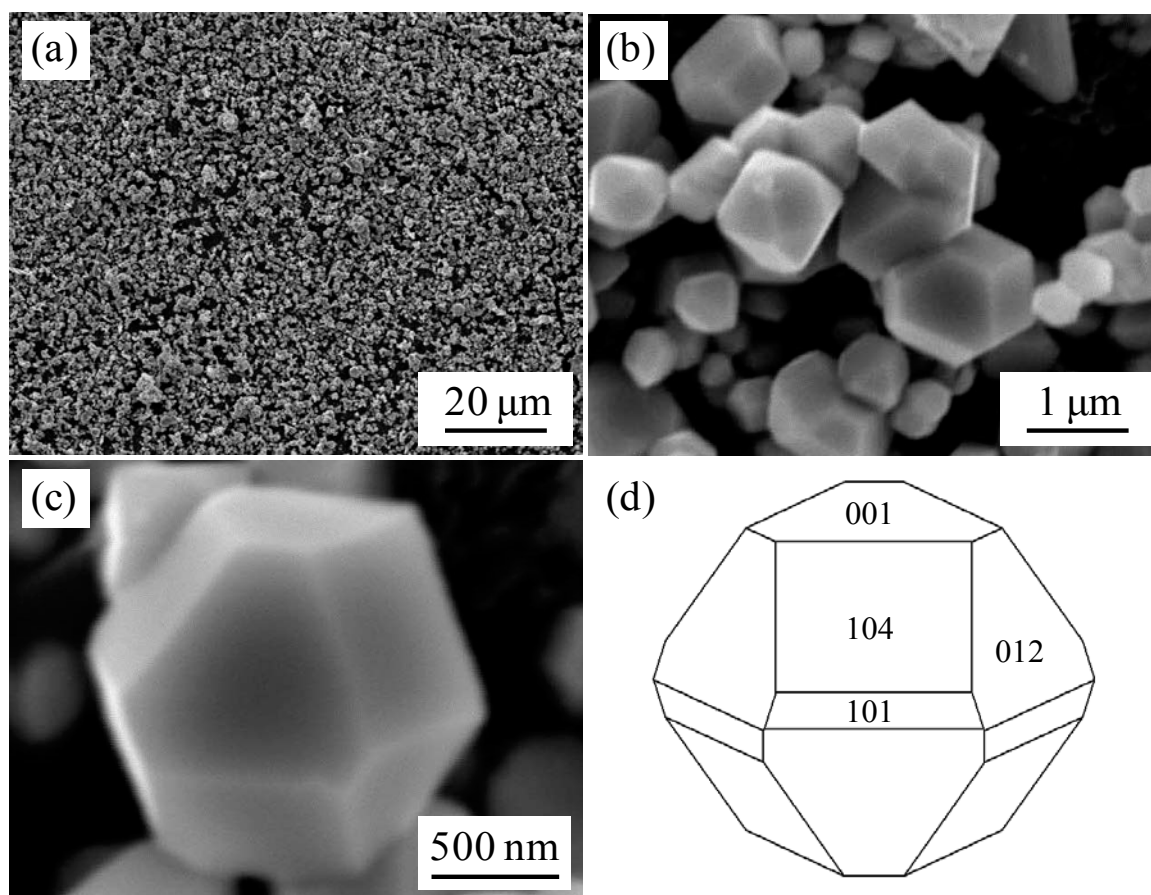


Fig.2.3 (a-c) SEM images of LiCoO₂ crystals grown from a NaCl flux (run 2-1). (d) Schematic drawing of a LiCoO₂ crystal surrounded by {001}, {101}, {012}, and {104} faces.

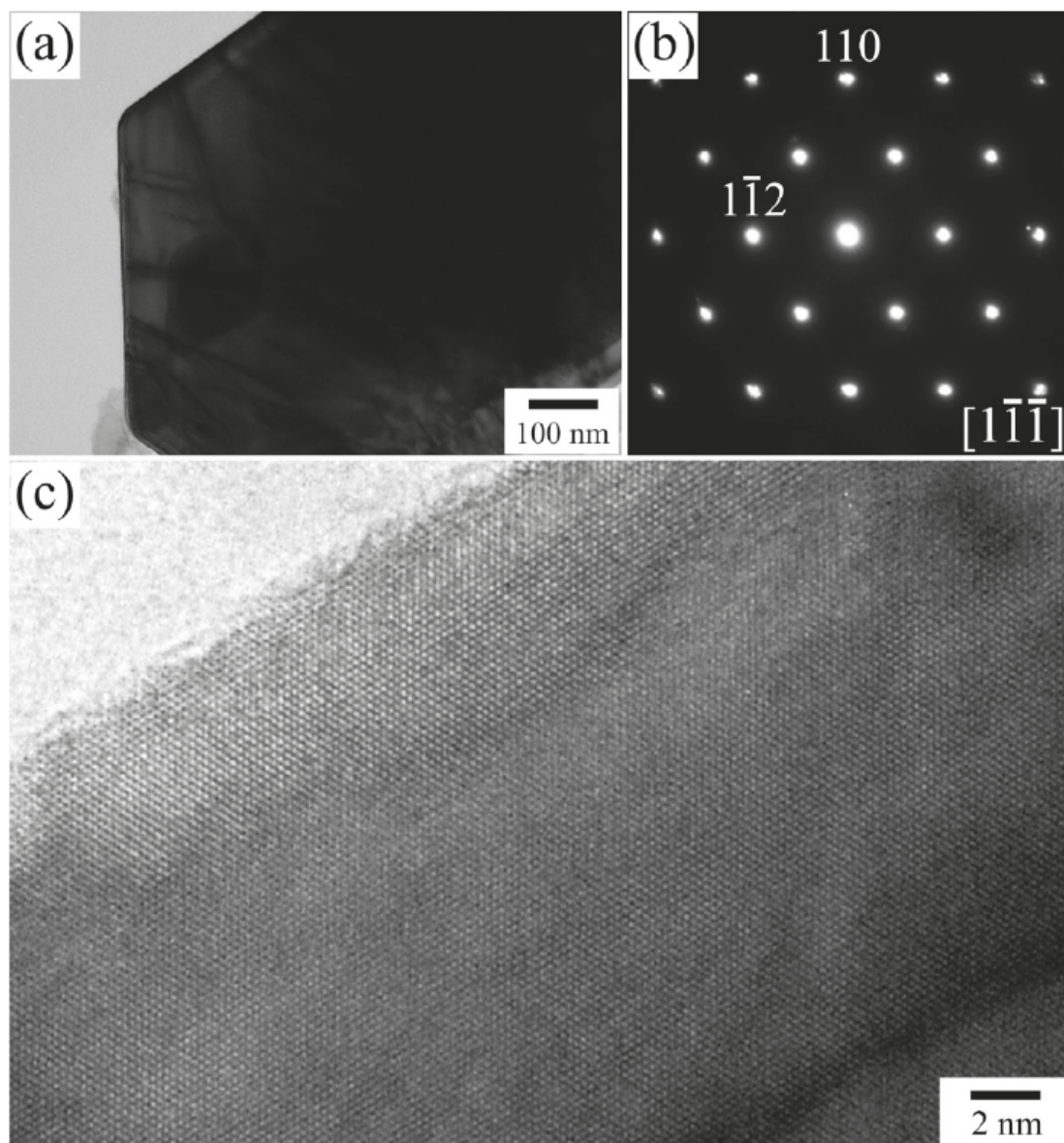


Fig.2.4 (a) Bright field TEM image, (b) selected area electron diffraction (SAED) pattern, and (c) lattice image of a LiCoO_2 crystal (run 2-1).

次に、生成結晶への保持温度の影響を調査した。保持温度を 1000°C (run 2-2), 950°C (run 2-3) および 800°C (run 2-4) とした。各保持温度で育成した結晶のXRDパターンをFig.2.5 に示す。保持温度 1000°C にて育成したとき、 LiCoO_2 が主相として生成したが、 CoO (ICDD PDF 09-0402) も副相として共生した。 CoO 生成は、高温加熱により LiOH (沸点約 925°C)¹² が蒸発して LiOH と反応できなかった Co_3O_4 が熱還元した、あるいは、 LiCoO_2 が熱分解 (900°C 以上で分解)¹³ したなどの可能性が考えられる。 950°C で結晶を育成したとき、そのXRDパターンは LiCoO_2 のICDD PDFパターンと一致した。この結晶をICP分析した結果、 Li/Co モル比が

0.96 ($\text{Li}_{0.96}\text{CoO}_2$)であり、わずかなLi欠損が生じていることがわかった。 Co_3O_4 あるいは CoO が生成していないことから、950°C以上での結晶育成では LiCoO_2 の熱分解によりLi欠損相が生じると結論づけた。一方、NaClフラックスの融点(801°C)以下の温度である800°Cにて育成したとき、 LiCoO_2 が主相として生成したが、 Co_3O_4 (ICDD PDF 42-1467)もわずかに残存した。この結果は、NaClフラックスが融解するよりも先に、LiOH融液(融点 471°C)¹²と Co_3O_4 粉末(融点約 1800°C)¹⁴の固液反応により LiCoO_2 生成が始まることを示している。各保持温度で得られた生成物のSEM像をFig.2.6 に示す。保持温度 1000°Cにて育成したとき、10 μm 程度の粗大な不定形粒子と六角樽状の結晶が混在した。一般的に、フラックス法では温度の増大とともに溶解度が増大するため、高温育成では大型結晶が生成しやすい。また、 LiCoO_2 の熱分解が生じたため、自形の崩れた大きな粒子が生成したと考えられる。保持温度 950°Cにて育成した $\text{Li}_{0.96}\text{CoO}_2$ 結晶は、900°Cで育成した結晶と同様

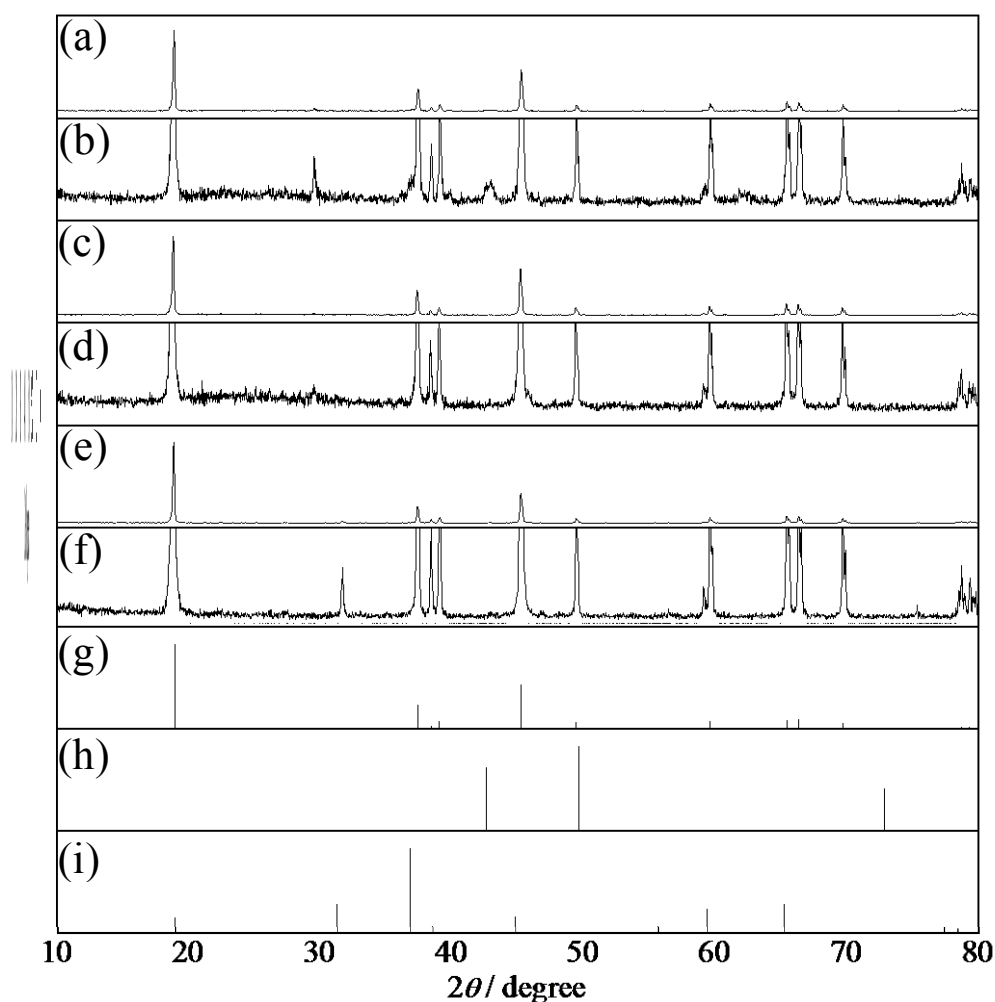


Fig.2.5 XRD profiles of pulverized crystallites grown at holding temperatures of (a,b) 1000°C (run2-2), (c,d) 950°C (run2-3), and (e,f) 800°C (run2-4). ICDD data of (g) LiCoO_2 (PDF 75-0532), (h) CoO (PDF 09-0402), and (i) Co_3O_4 (PDF 42-1467).

な六角樽状結晶が生成した。Li欠損が 0.04 molとごく微量であるため、自形を保てたと考えられる。この結晶の平均サイズおよびBET比表面積はそれぞれ 1.3 μm および 2.3 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であり、900°C育成した結晶(run2-1)とほぼ同様であった。保持温度 800°Cにて育成したときには自形発達乏しい球状粒子が生成しており、フラックスに融解することなくLiOHと Co_3O_4 が直接反応したためと考えられる。以上の結果から、NaClフラックスからの LiCoO_2 結晶育成では、保持温度 900°Cが適切であると判断した。

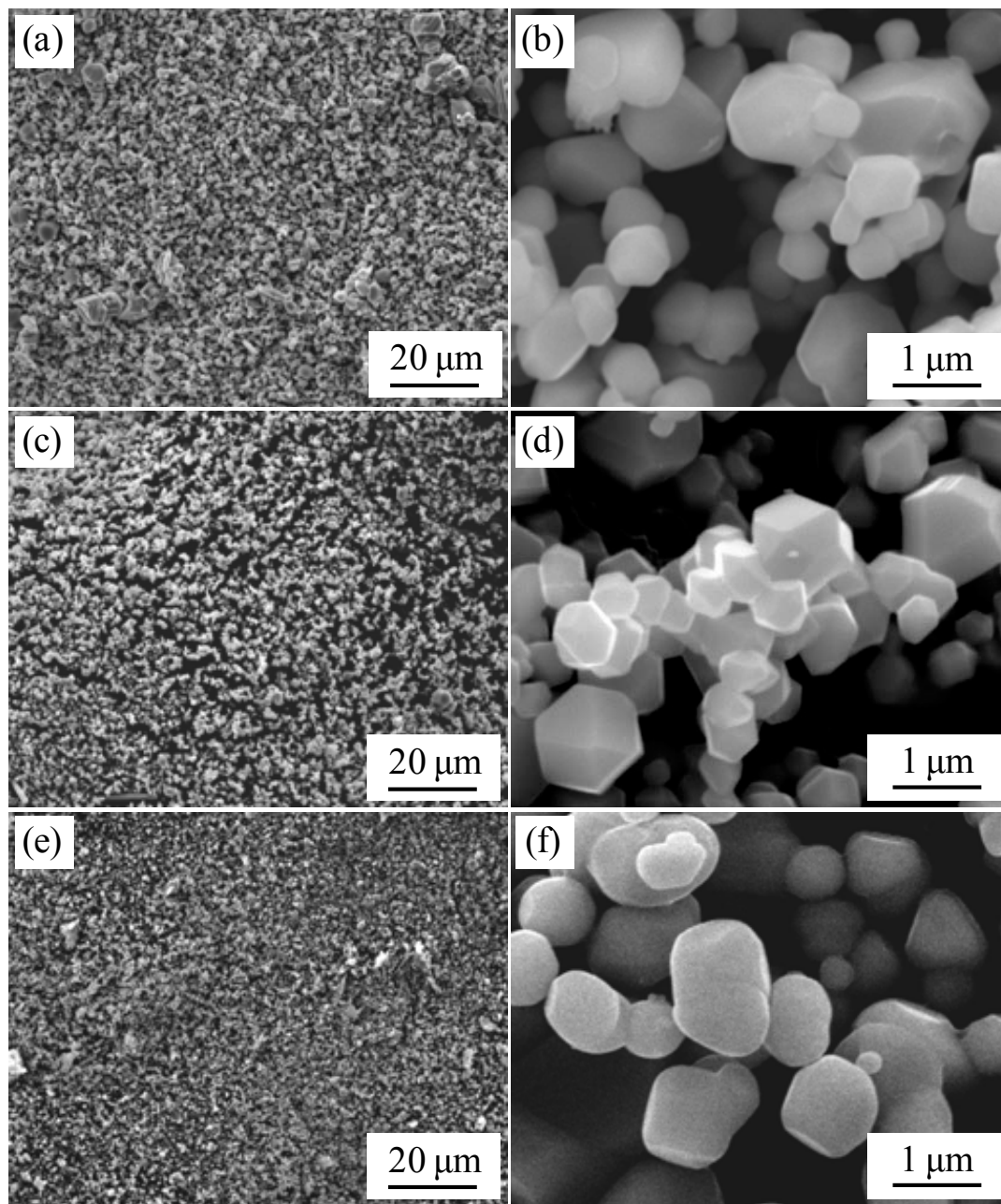


Fig.2.6 SEM images of pulverized crystallites grown at holding temperatures of (a,b) 1000°C (run2-2), (c,d) 950°C (run2-3), and (e,f) 800°C (run2-4).

生成結晶への溶質濃度の影響を調査した。保持温度 900°Cにて、溶質濃度を 1 mol% (run2-5) および 10 mol% (run2-6) として結晶を育成した。また、NaClフラックスの効果を確認するため、NaClフラックスなし (100 mol%, run2-7) でも合成した。各溶質濃度で育成した結晶のXRDパターンをFig.2.7 に示す。溶質濃度 1 mol% のとき、 LiCoO_2 が主相で生成したほか、 Co_3O_4 の残存もみられた。これは、 LiOH の蒸発による未反応 Co_3O_4 の残存と考えられる。原料仕込みの Li/Co モル比は 1.25 の一律であるが、溶質濃度を 5 mol% から 1 mol% に減少することで、るつぼ内に導入する $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 量 (g) は減少する。加熱条件は一定であり、るつぼから蒸発する LiOH 量 (g) はほぼ一様となる。結果、1 mol% 育成では LiOH 蒸発率 (%) が大きくなり、未反応の Co_3O_4 が残存したと考えられる。溶質濃度 10 mol% にて育成したとき、 LiCoO_2 が単一相で生成した。003 _{LiCoO_2} の回折線強度が強くなり、{001} 面の大きな結晶が生成したと考えられる。溶質濃度 100 mol% のときも、 LiCoO_2 が単一相で生成した。生成結晶のSEM像をFig.2.8 に示す。溶質濃度 1 mol% のとき、0.5 μm 程度の自形の乏しい粒子が生成した。溶質濃度 10 mol% のとき、1~20 μm 程度の結晶が生成した。一部に比較的大きな板状結晶が生成しており、この板面が{001}面であると考えられる。また、正八面体の形状をもつ結晶も観察された。これは、未溶解の Co_3O_4 (スピネル型構造)^{15,16} が粒成長したのちに Li 原料と反応して LiCoO_2 となった可能性が考えられる。溶質濃度 100

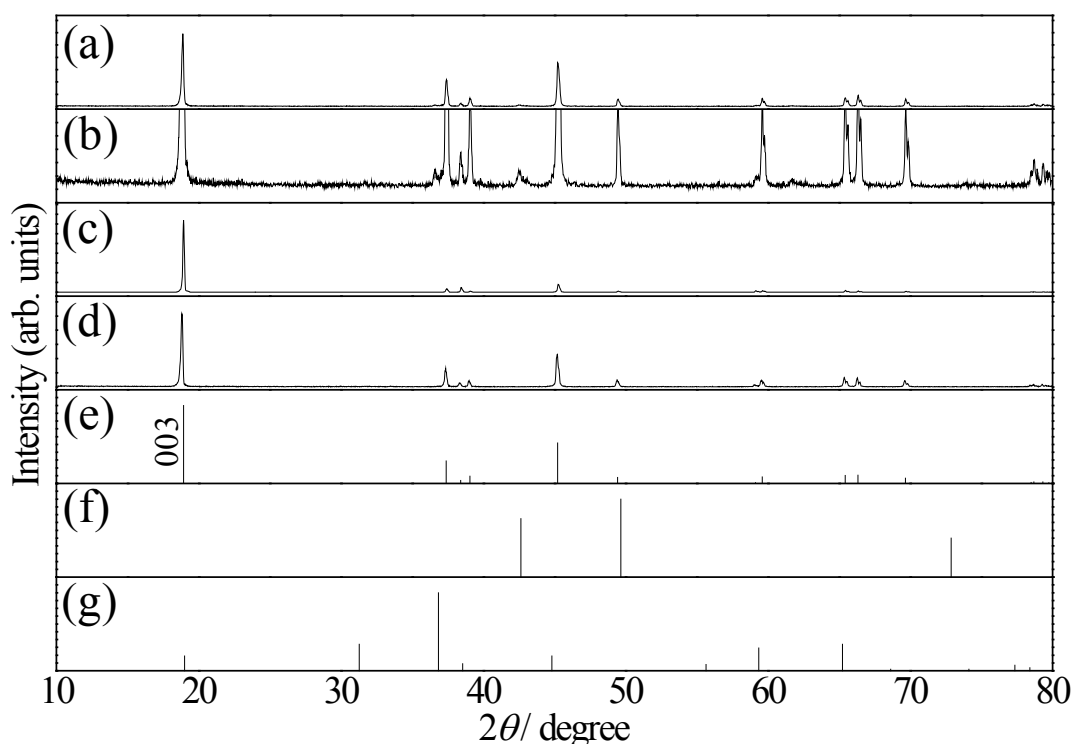


Fig.2.7 XRD profiles of pulverized crystallites grown at solute concentrations of (a,b) 1 mol% (run2-5), (c) 10 mol% (run2-6), and (d) 100 mol% (run2-7). ICDD data of (e) LiCoO_2 (PDF 75-0532) and (f) Co_3O_4 (PDF 42-1467).

mol%のとき、ファセットのない粗大な不定形粒子が生成しており、NaClがLiCoO₂結晶育成に優効に働いていることがわかった。以上の結果から、結晶育成における溶質濃度は5 mol%が適切であると判断した。

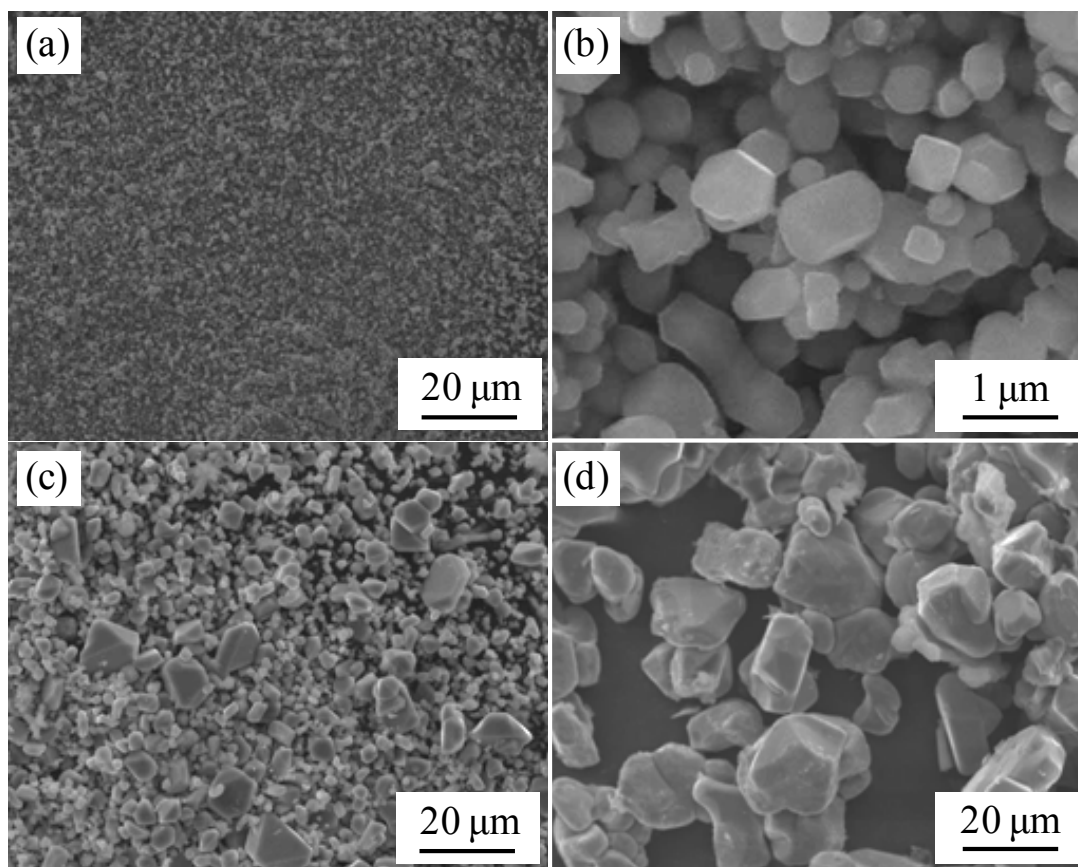


Fig.2.8 SEM images of LiCoO₂ crystals grown at solute concentrations of (a,b) 1 mol% (run2-5), (c) 10 mol% (run2-6), and (d) 100 mol% (run2-7).

生成結晶への冷却速度の影響を調査した。保持温度 900°Cおよび溶質濃度 5 mol%にて、冷却速度を 5°C·h⁻¹(run2-8)およびquench(水冷, run2-9)として結晶を育成した。各冷却速度で育成した結晶のXRDパターンをFig.2.9に示す。いずれの条件においても、LiCoO₂が単一相で生成した。生成結晶のSEM像をFig.2.10に示す。いずれの条件においても六角樽状のLiCoO₂結晶が生成した。結晶の平均サイズはそれぞれ 1.3 μmおよび 1.4 μmであり、差が見られなかった。結晶成長が冷却による過飽和を駆動力としているならば、冷却速度が速いほど結晶核の形成頻度が高くなり、結晶サイズは減少するはずである。900°CにおけるNaClフラックスへのLiCoO₂の溶解度を測定したところ、その値は 0.01 mol%であった。この結果は、高温保持中もほとんどのLiCoO₂が固相として存在していることを示している。従って、このNaClフラックスからのLiCoO₂結晶成長は、通常のフラックス法のような均一溶液から

の核形成・結晶成長プロセスではなく、結晶サイズも冷却速度に依存しないことがわかった。

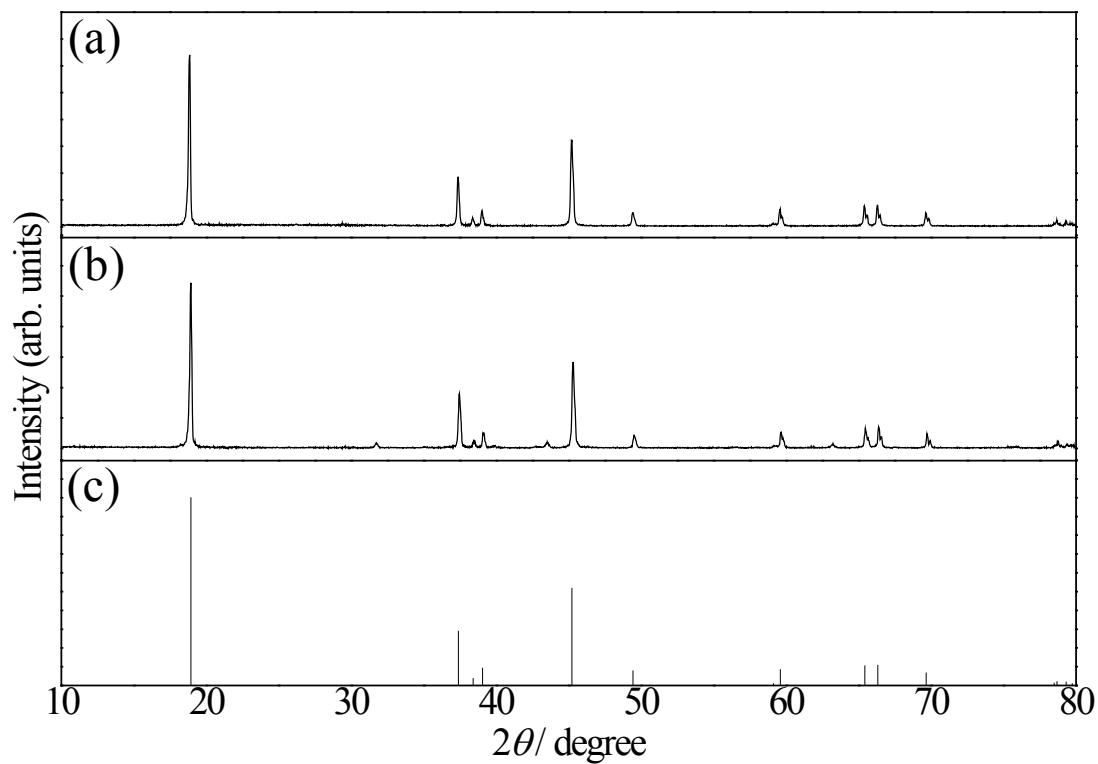


Fig.2.9 XRD profiles of pulverized crystallites grown by (a) a cooling rate of $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ (run2-8), (b) quenchi (run2-9), and (c) ICDD data of LiCoO_2 (PDF 75-0532).

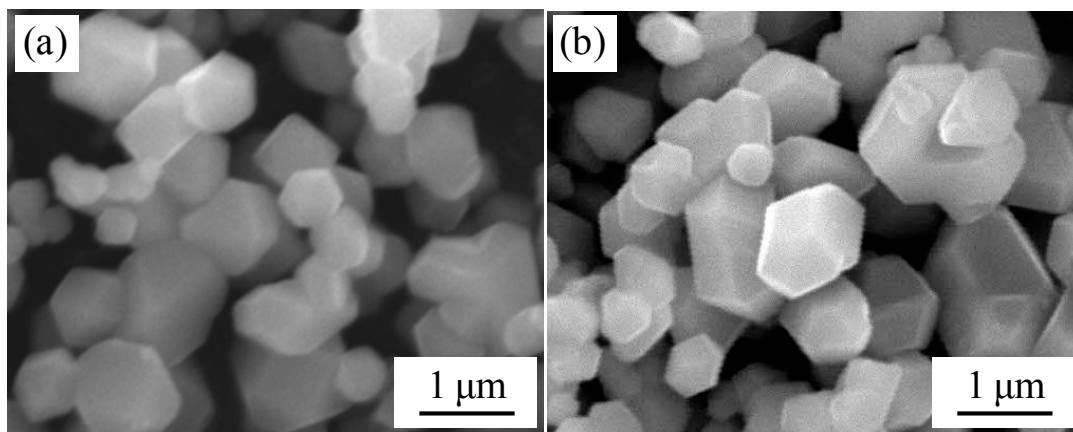


Fig.2.10 SEM images of LiCoO_2 crystals grown by (a) a cooling rate of $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ (run2-8), (b) quenchi (run2-9).

生成結晶への保持時間の影響を調査した。保持温度 900°C、溶質濃度 5 mol%および冷却速度 200°C・h⁻¹にて、保持時間を 3 h(run2-10)および 10 h(run2-11)として結晶を育成した。各冷却速度で育成した結晶のXRDパターンをFig.2.11 に示す。いずれの条件においても、LiCoO₂が単一相で生成した。生成結晶のSEM像をFig.2.12 に示す。いずれの条件においても六角樽状のLiCoO₂結晶が生成した。各結晶の平均サイズはいずれも 1.2 μmであった。保持温度の増大とともに、個々の結晶のエッジが鮮明に観察されるようになり、保持過程で自形が発達していくことがわかった。この結果から、LiCoO₂の自形は、高温保持中での原子再配列と固相／液相平衡状態での溶解・析出により発達していると考えられる。

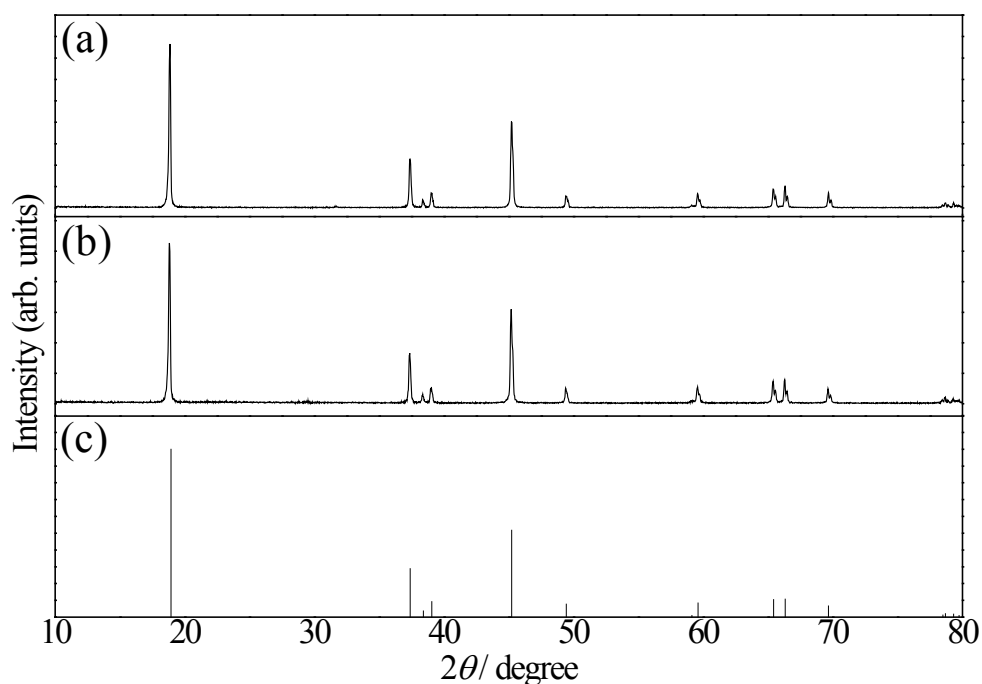


Fig.2.11 XRD profiles of pulverized crystallites grown at holding times of (a) 3 h (run2-10), (b) 10 h (run2-11), and (c) ICDD data of LiCoO₂ (PDF 75-0532).

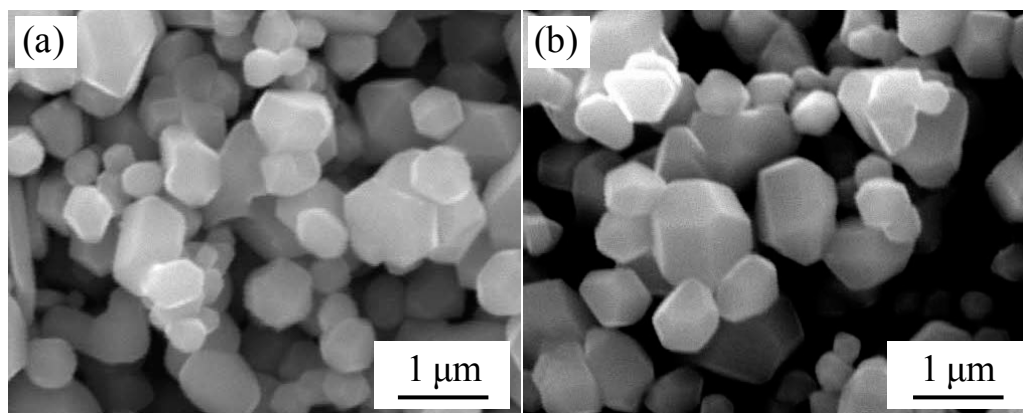


Fig.2.12 SEM images of LiCoO₂ crystals grown at holding times of (a) 3 h (run2-10) and (b) 10 h (run2-11).

これまでの結果から、NaClフラックス法におけるLiCoO₂結晶の成長メカニズムを以下のように考察した。まず、加熱中にCo₃O₄とLiOHが反応してLiCoO₂が生成する。この化学反応式は、 $\frac{1}{3}\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{LiOH} + \frac{1}{12}\text{O}_2 \rightarrow \text{LiCoO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ と書ける。その後、NaClが融解する。900°C保持中では、0.01 mol%程度のLiCoO₂がフラックスに溶解し、それより過剰なLiCoO₂が固相として存在する。そのため、溶質濃度が高いほど、LiCoO₂粒子の衝突頻度が増大し、粗大な不定形LiCoO₂が多く生成されるようになる。900°Cでの保持中において、固相LiCoO₂の原子の熱再配列およびのLiCoO₂固相／液相平衡状態での溶解・析出により結晶面が発達する。溶解度が0.01 mol%ときわめて小さいため、その後の冷却による過飽和を駆動力とした結晶成長はほとんど生じない。この成長メカニズムを説明するには、900°C保持中に固相LiCoO₂が溶液中で分散されていなければならない。LiCoO₂とNaClの密度はそれぞれ5.05~5.06 g·cm⁻³^{17,18}および2.164 g·cm⁻³¹⁹であるが、LiCoO₂が溶液内で沈殿すると焼結により不定形粒子が多く生成することが予測される。Fig.2.13に、フラックス溶解除去することなくつばから取り出したLiCoO₂結晶／NaClフラックス混合物の光学写真を示す。黒色のLiCoO₂結晶が系全体にきれいに分散している様子が観察できた。LiCoO₂が熱対流により常に溶液中を流動しており、結晶粒子が衝突してもその界面が接合される前にふたたび引き離されると考えられる。その結果、焼結による不定形粒子が生成することなく、自形をもつLiCoO₂結晶が得られたといえる。



Fig.2.13 Digital photograph of product of LiCoO₂ crystals and NaCl flux.

最後に、生成結晶への出発原料のLi/Coモル比の影響を調査した。保持温度 900°C、溶質濃度 5 mol%, 冷却速度 200°C·h⁻¹および保持時間 5 hにて、Li/Coモル比を 1(run2-12)および 10(run2-13)として結晶を育成した。各冷却速度で育成した結晶のXRDパターンをFig.2.14に示す。Li/Coモル比を 1として育成したとき、LiCoO₂とわずかなCo₃O₄が生成した。900°C-5 hでの加熱でLiCoO₂の熱分解が見られなかったことから(run2-1), このCo₃O₄生成はLiOH原料の蒸発に起因すると考えられる。Li/Coモル比を 10として育成したとき、LiCoO₂が単一相で生成した。003_{LiCoO2}の回折線強度が強いため、{001}面が大きく発達した板状結晶が生成したと予測できる。生成結晶のSEM像をFig.2.15に示す。Li/Coモル比を 1として育成したとき、0.1~5 μmの不定形粒子が生成した。一方、Li/Coモル比を 10として育成したとき、約 5 μmの六角板状結晶が多く生成した。これらの結果から、出発原料のLi/Coモル比がLiCoO₂の結晶成長に大きく影響することがわかった。過剰に加えたLiOHがLiCoO₂を溶解するフラックスとして働いたと考えられる。さらに、Li/Coモル比を 20まで増大して冷却速度を 5°C·h⁻¹に減少することで(run2-14), mm級の六角板状LiCoO₂結晶を育成することができた(Fig.2.16)。結晶を粉砕せずにXRD分析したところ、003_{LiCoO2}, 006_{LiCoO2}および 009_{LiCoO2}の回折線のみが検出され、六角形の板面が{001}面であることがわかった(Fig.2.17(a))。これらの結果から、LiOHには溶質が十分に溶解し、冷却による過飽和を結晶成長の駆動力として示している。

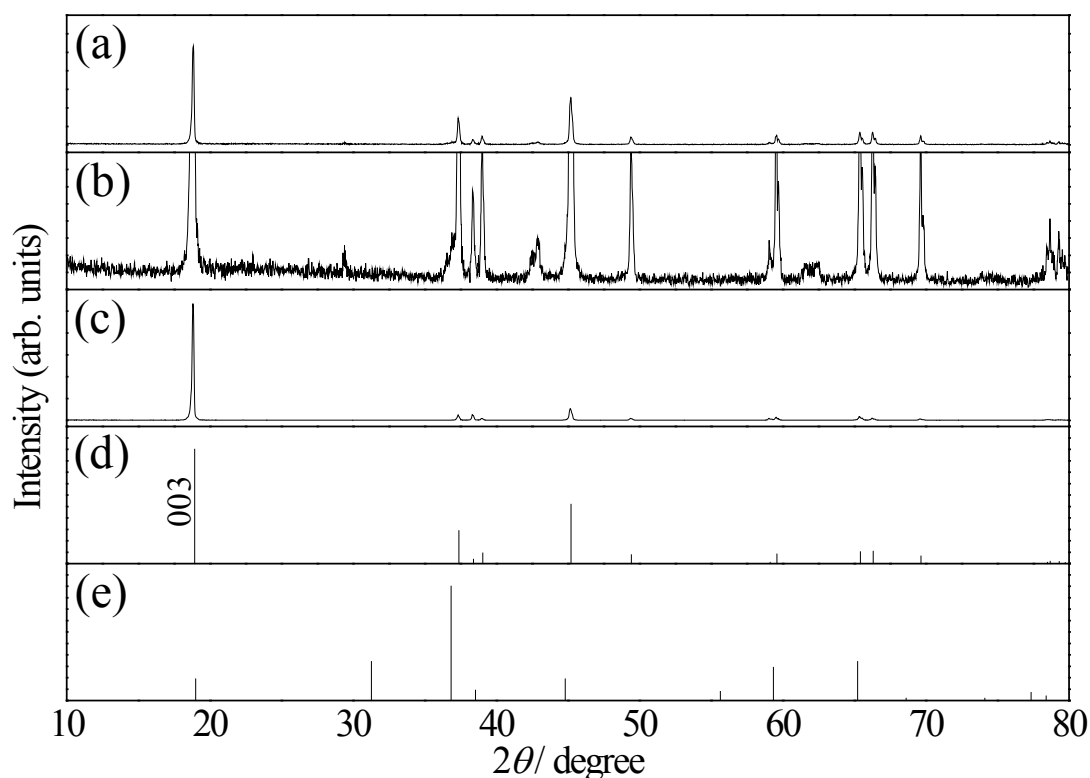


Fig.2.14 XRD profiles of pulverized crystallites grown at Li/Co rates of (a,b) 1 (run2-12) and (c,d) 10 (run2-13). ICDD data of (e) LiCoO₂ (PDF 75-0532) and (f) Co₃O₄ (PDF 42-1467).

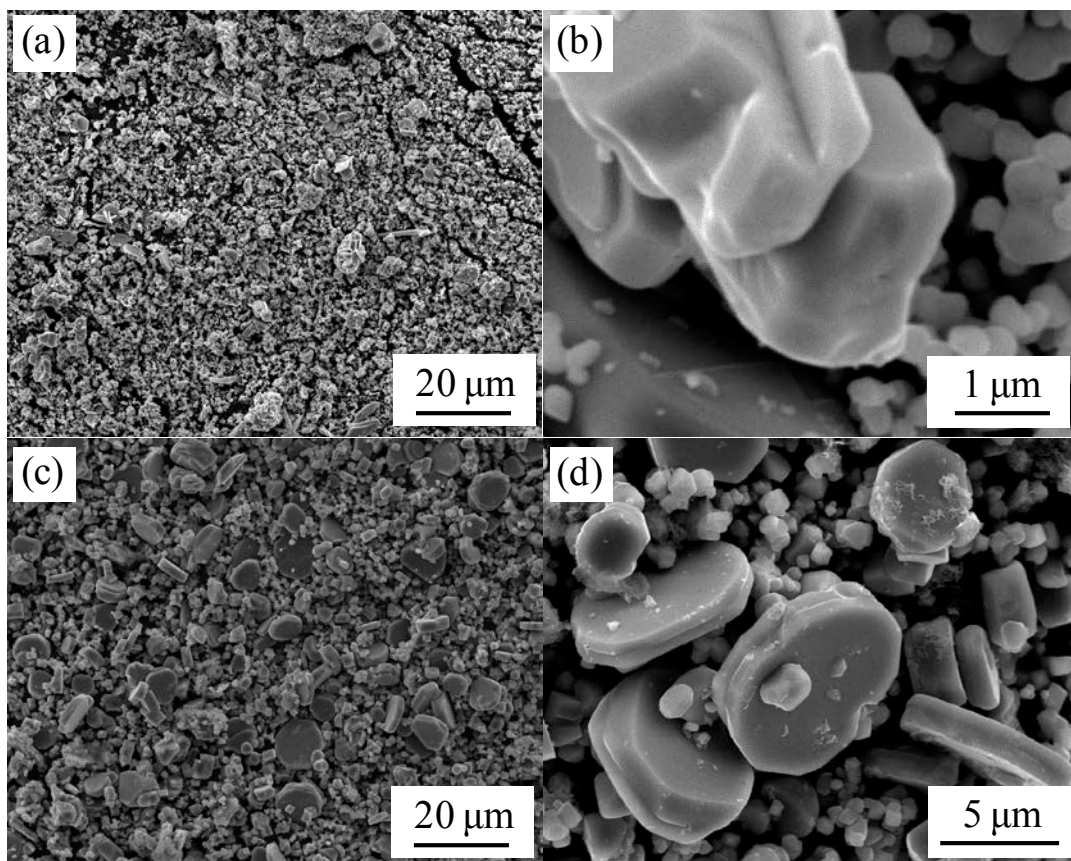


Fig.2.15 SEM images of LiCoO_2 crystals grown at Li/Co molar rates of (a,b) 1 (run2-12) and (c,d) 10 (run2-13).

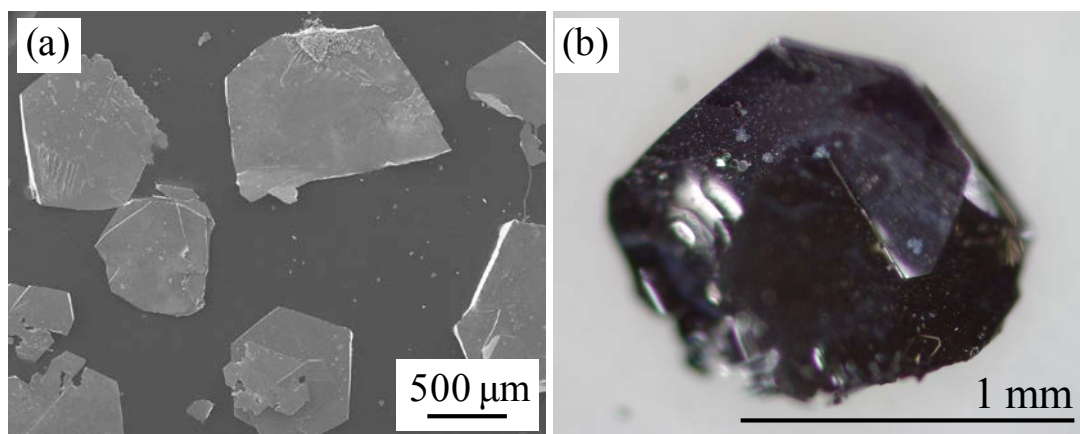


Fig.2.16 (a) SEM image and (b) digital photograph of LiCoO_2 crystals grown at a Li/Co molar rates of 20 (run2-14).

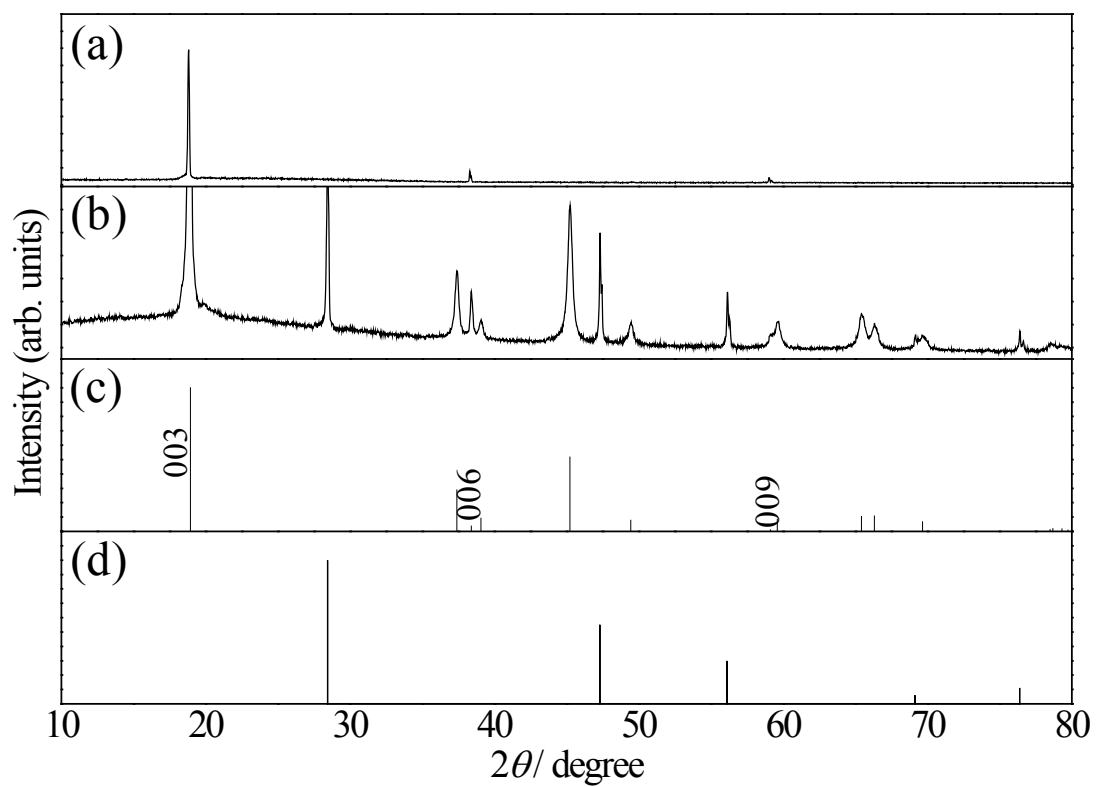


Fig.2.17 XRD profiles of (a) as obtained crystals and (b) pulverized crystallites grown at a Li/Co molar rates of 20 (run2-14). ICDD data of (c) LiCoO₂ (PDF 75-0532) and (d) Si (PDF 42-1467).

2. 3. 2 LiCoO₂結晶のLIB性能評価

NaClフラックス育成したLiCoO₂結晶(run2-1)を用いて作製したコイン型LIBの、0.1Cにおける初期充放電曲線をFig.2.18に示す。初期充電容量は138 mAh·g⁻¹であり、LiCoO₂の理論実容量(137 mAh·g⁻¹)とよく一致した。また、放電容量は130 mAh·g⁻¹であり、クーロン効率は95%であった。3.9 V付近にLi_xCoO₂ (0.5 ≤ x ≤ 1)のCo³⁺/Co⁴⁺の酸化・還元起因するプラトーが見られた。また、4.15 V付近に電位変化が見られ、これはLi_{0.55}CoO₂における稜面体晶系と単斜晶系の相転移に起因する。⁵フラックス育成したLiCoO₂結晶では、物質本来が示すべき理想的な充放電曲線を描くことを確認できた。

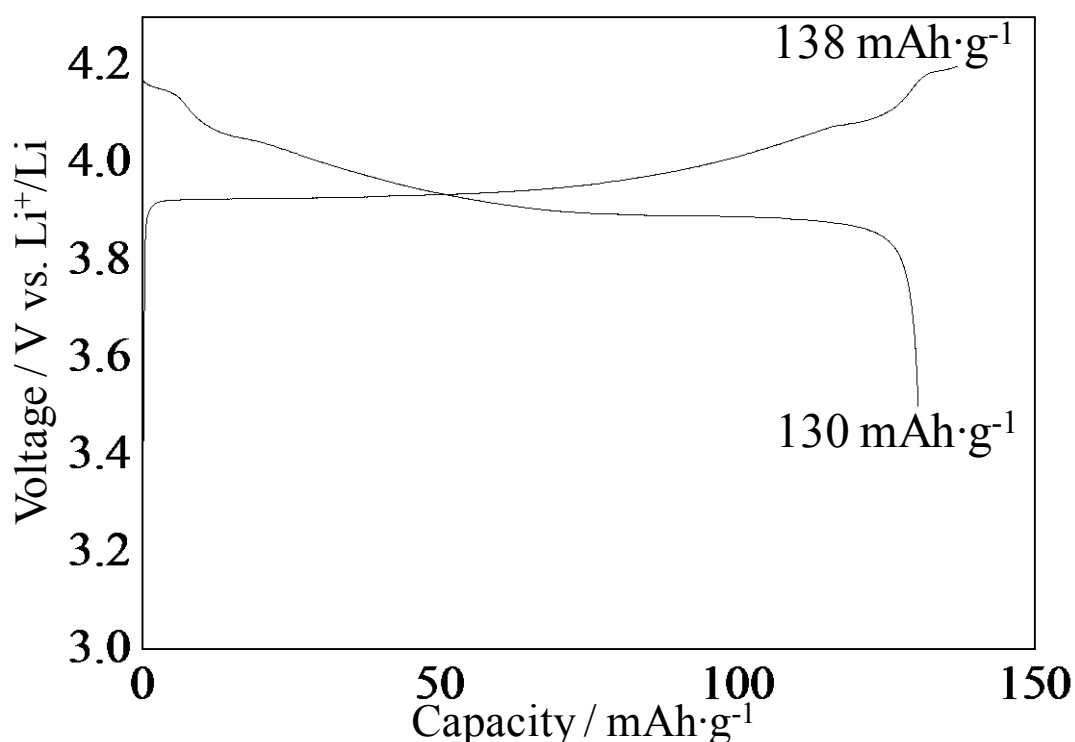


Fig.2.18 Voltage-capacity profile of a LIB using NaCl-flux grown LiCoO₂ crystals (run 2-1) measured at 0.1C.

つづいて、LiCoO₂結晶(run2-1)、Li_{0.96}CoO₂結晶(run2-3)および市販のLIB用LiCoO₂粉末のレート性能を評価した。各レートで得られた充電容量および0.1C容量に対する容量保持率をFig.2.19およびFig.2.20に示す。0.1Cにおける充電容量は、それぞれ138, 128および144 mAh·g⁻¹であった。Li_{0.96}CoO₂結晶では、Li欠損0.04に相当する約10 mAh·g⁻¹分容量小さな値となった。市販のLiCoO₂粉末では容量がわずかに大きくなり、原因として微量な添加物の存在(NiおよびMnなど)が考えられる。放電容量はCレートの増大とともに小さくなり、10Cにおける各結晶の充電容量はそれぞれ127, 121および117 mAh·g⁻¹であった。レート毎の容量保持率に注目すると、フラックス育成した結晶が高い容量保持率を示していることがわ

かる。各 LiCoO_2 の0.1C容量に対する10C容量保持率はそれぞれ93, 94および81%であった。この結果から、NaClフラックス育成した LiCoO_2 結晶が、市販のLIB用 LiCoO_2 粉末に比べ、高いレート特性を示すことがわかった。フラックス育成した LiCoO_2 結晶が優れたレート性能を示した理由として、①粒径が比較的小さいため LiCoO_2 内の Li^+ が迅速に電解液との界面まで移動できる、②比表面積が比較的大きいため電解液界面での Li^+ パスが有利である、③{104}面および{102}面などの Li^+ の挿入・脱離が可能な結晶面が大きく発達しているため電解液界面での Li^+ パスが有利である、④単結晶材料であるため Li^+ のバルク内拡散がスムーズである、などが考えられる (Fig.2.21)。

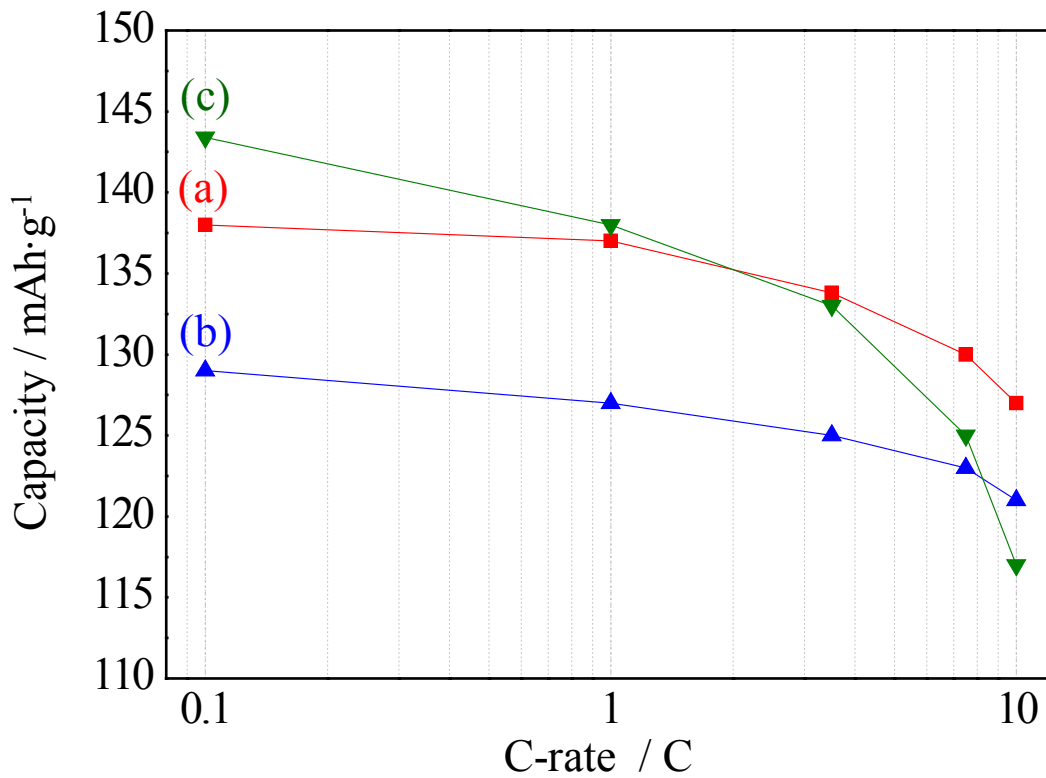


Fig.2.19 Ratecapabilities of LIBs using (a) flux-grown LiCoO_2 crystals (run2-1), (b) flux-grown $\text{Li}_{0.96}\text{CoO}_2$ crystals (run 2-3), and (c) commercially available LiCoO_2 powders.

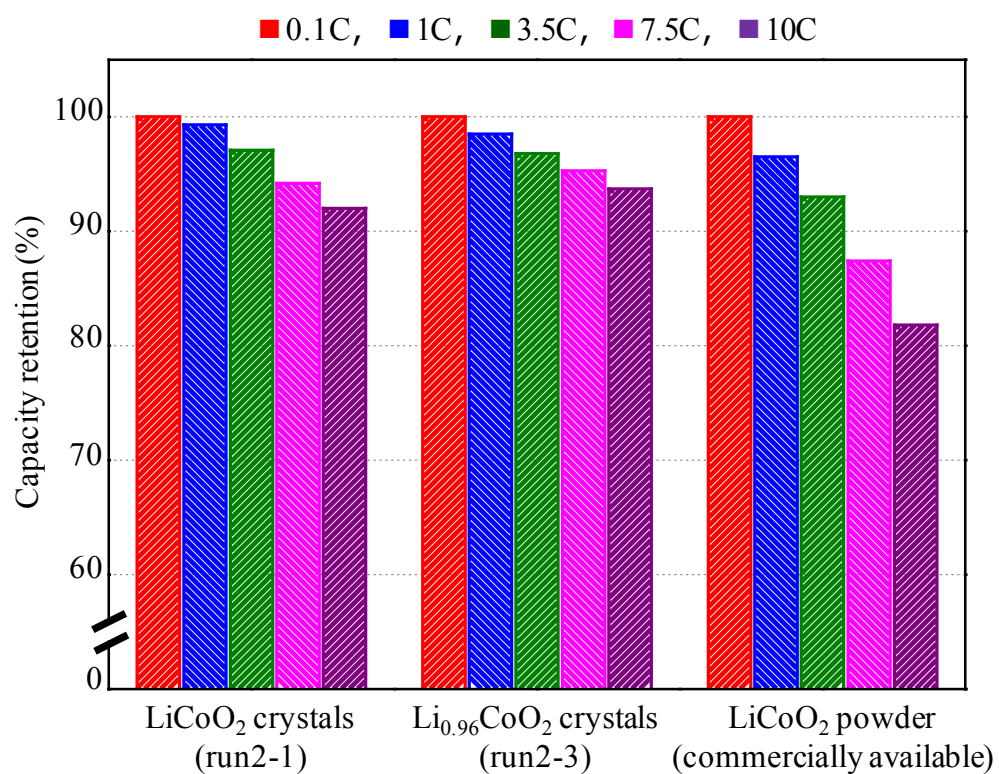


Fig.2.20 Retantion ratios of C-rate capacities at LIBs using each LiCoO₂ samples.

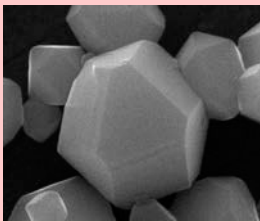
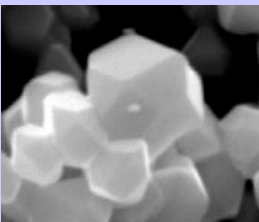
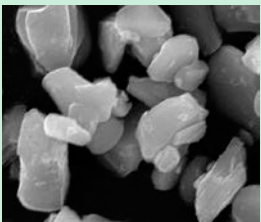
	LiCoO ₂ crystal (run2-1)	Li _{0.96} CoO ₂ crystals (run2-3)	LiCoO ₂ powder (comm)
SEM image			
Shape	Hexagonal	Hexagonal	Irregular bulk
Ave. size / μm	1.4	1.3	0.1~20
BET surface area / m ² ·g ⁻¹	2.4	2.3	1.7

Fig.2.21 LiCoO₂ samples used in LIBs for rate property investigations.

2. 4 まとめ

第2章では、NaClフラックス法による正極活物質用 LiCoO_2 結晶の育成およびそのLIB性能評価について述べた。溶質濃度 5 mol%, Li/Coモル比 1.25, 保持温度 900°C , 保持時間 10 h および冷却速度 $200^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の育成条件にて、高品質な LiCoO_2 結晶を育成することに成功した。この結晶は六角樽を基本形とし, $\{001\}$, $\{101\}$, $\{012\}$ および $\{104\}$ 面に囲まれた。結晶の平均サイズは $1.4\ \mu\text{m}$ であり, BET比表面積は $2.4\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であった。

生成物に対する育成条件の影響を調査し, NaClフラックス法における LiCoO_2 結晶の成長メカニズムを考察した。保持温度は生成相に影響し, LiCoO_2 結晶を育成するには 900°C が適していることがわかった。保持温度の増大はLi欠損 Li_xCoO_2 やCo酸化物などの分解相を生成し, 保持温度の低下は未反応 Co_3O_4 を残存させることがわかった。 900°C における LiCoO_2 のNaClフラックスへの溶解度は約 0.01 mol%であった。溶質濃度 1~100 mol%の範囲において, 溶質濃度の増大とともに結晶サイズの増大および不定形粒子の生成がみられた。これは, 溶質濃度の増大とともに未溶解の LiCoO_2 が多くなることに起因すると考えられる。溶解度がきわめて小さいため, 冷却による過飽和を駆動力とした結晶成長はほとんど起こらず, 結晶の形やサイズは冷却速度に依存しなかった。一方, 保持時間の増大とともに結晶の自形が発達していく様子が観察され, LiCoO_2 結晶成長の駆動力は, 保持過程での原子の熱再配列およびの LiCoO_2 固相/液相平衡状態での溶解・析出であると考えられる。出発原料のLi/Coモル比は生成結晶の形やサイズに大きな影響を与えた。Li/Coモル比を増大することで, 大きな板状 LiCoO_2 結晶が生成するようになった。また, 冷却速度を $5^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ と遅くすることで, 結晶はmm級まで成長した。これは, 過剰なLiOHが LiCoO_2 を溶解するフラックスとして作用していることを示している。

育成した LiCoO_2 結晶がLIBs用正極活物質として優れた性能を示すことを確認した。 0.1C における初期充電容量は $138\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であり, これは LiCoO_2 の理論可逆容量($137\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)に相当する。 $3.9\ \text{V}$ 付近に Li_xCoO_2 ($0.5 \leq x \leq 1$)の $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ の酸化・還元起因するプラトーが見られた。 $4.15\ \text{V}$ 付近に $\text{Li}_{0.55}\text{CoO}_2$ における稜面体晶系と単斜晶系の相転移に起因する電位変化が検出された。この結果から, フラックス育成した LiCoO_2 結晶が, その物質本来が示すべき理想的な充放電曲線を描くことを確認できた。 10C における容量保持率は 94%であり, 市販のLIBs用 LiCoO_2 粉末(82%)よりも高いレート性能を示した。フラックス育成した LiCoO_2 結晶が優れたレート性能を示した理由として, ①粒径が比較的小さいため LiCoO_2 内の Li^+ が迅速に電解液との界面まで移動できる, ②比表面積が比較的大きいため電解液界面での Li^+ パスが有利である, ③ $\{104\}$ 面および $\{102\}$ 面などの Li^+ の挿入・脱離が可能な結晶面が大きく発達しているため電解液界面での Li^+ パスが有利である, ④単結晶材料であるため Li^+ のバルク内拡散がスムーズである, などが考えられる。

参考文献

- 1) 京極一樹, “電池が一番わかる”, 技術評論社, (2010), pp.112-121.
- 2) 辰巳国昭, “自動車用大容量二次電池の開発”, 佐藤 登, 境 哲男 監修, シーエムシー出版 (2003), pp.74-75.
- 3) J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **414**, 359-367 (2001).
- 4) ICDD PDF 75-0532
- 5) 上田篤司, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会 編, オーム社 (2010), pp.428-430.
- 6) 内本喜晴, “リチウム二次電池”, 小久見善八 監著, オーム社 (2008), pp.77-80.
- 7) 小久見善八, “リチウム二次電池”, 小久見善八 監著, オーム社 (2008), pp.48-49.
- 8) M. Okubo, E. Hosono, T. Kudo, H. S. Zhou, I. Honma, *Solid State Ionics*, **180(6-8)**, 612-615 (2009).
- 9) Yongseon Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4(5)**, 2329-2333 (2012).
- 10) 中井 泉, “粉末 X 線解析の実際 第2版”, 中井 泉, 泉 富士夫 編著, 朝倉書店 (2009), pp.7-9.
- 11) 堀内繁雄, 幾原雄一, 北條喜一, “透過型電子顕微鏡”, 表面技術協会 編, 丸善 (1991), pp.122-127.
- 12) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭 編, “化学大辞典” (1989), p.1173.
- 13) 管野了次, “最新二次電池材料の技術”, 小久見善八 監修, シーエムシー出版 (2009), p.19.
- 14) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭 編, “化学大辞典” (1989), p.871.
- 15) Y. Ikeda, J. Sugiyama, H. Nozaki, H. Itahara, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, G. D. Morris, D. Andreica, A. Amato, *Phys. Rev. B*, **75**, 054424 (2007).
- 16) ICDD PDF 42-1467
- 17) 平塚秀和, 坂本隆宏, 有元真司, 古田裕昭, 山本典博, *Matsushita Technical Journal*, **52(4)**, 36-40 (2006).
- 18) R. Wartena, A. E. Curtright, C. B. Arnold, A. Piqué, K. E. Swider-Lyons, *J. Power Sources*, **126**, 193-202 (2004).
- 19) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭 編, “化学大辞典” (1989), pp.320-321.

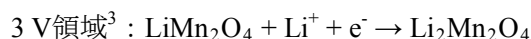
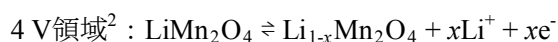
第 3 章

LiCl-KClフラックス法による $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶の育成と そのLIB性能評価

第3章 LiCl-KClフラックス法による $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 結晶の育成とそのLIB性能評価

3. 1 まえがき

LiMn_2O_4 は、LIBsの正極活物質に使用されるリチウムイオン伝導体である。¹⁻⁴ LiMn_2O_4 の結晶構造をFig.3.1に示す。立方晶系($Fd\bar{3}m$)に属し、その格子定数は $a = 8.248 \text{ \AA}$ である。¹⁻⁵スピネル型構造をもち、Li、MnおよびOは、それぞれ $8a$ 、 $16d$ および $32e$ サイトを占有し、 $16c$ サイトが空孔となる。このような結晶構造に起因し、 LiMn_2O_4 は、 $8a$ - $16c$ で連結された三次元的な Li^+ 拡散経路をもつ。 LiMn_2O_4 の充放電では、4 V領域と3 V領域にプラトー電位をもち、各領域での反応を以下に示す。



4 V領域では LiMn_2O_4 の結晶構造を保持したまま Li^+ が挿入・脱離されるため、繰り返し充放電することが可能である。一方、3 V領域まで放電すると、 Mn^{3+} の増大によるJahn-Teller歪みにより正方晶に相転移するため、良好なサイクル特性が得られなくなる。そのため、 LiMn_2O_4 は、4 V領域でのみ充放電される。このときの理論容量は $148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ となる。 LiMn_2O_4 の長所として、既存の LiCoO_2 に比べてきわめて安価であることが挙げられる。⁷LIBsは、これまでの電子機器用の比較的小型な蓄電池から、電気自動車や定置電源用などの大型な蓄電池への展開が期待されており、コスト削減もまた性能向上同様に非常に重要な課題となっている。⁶ LiMn_2O_4 の課題としては、サイクル容量劣化が大きいことが挙げられる。この原因としては、充放電時に LiMn_2O_4 の Mn^{3+} が電解液に溶出する、⁷ Mn-O の共有結合が弱く Li^+ 脱離時の構造が不安定である、³ MnO_6 八面体がJahn-Teller効果により歪みやすい、^{1,8}などが挙げられる。この対策として、 Mn^{3+} が溶出しにくい $\{111\}$ 結晶面で囲まれた LiMn_2O_4 を合成する、⁹ LiMn_2O_4 のMnの一部を他の金属元素で置換する、¹⁰⁻¹²などの試みがなされている。

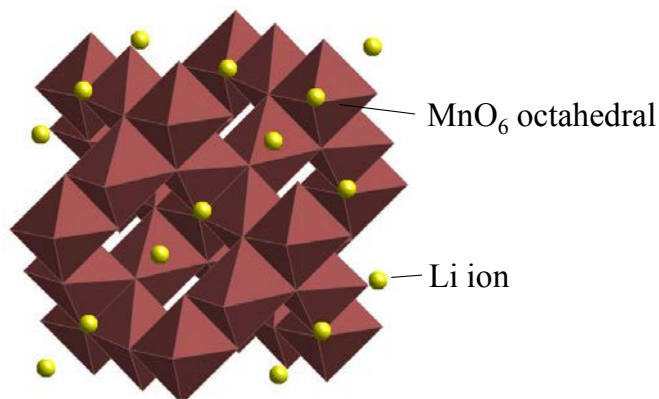


Fig. 3.1 Crystal structure of LiMn_2O_4 .

LiMn_2O_4 では、固相法、液相法および気相法問わず、多種多様な合成方法が報告されている。¹³⁻²²フラックス法による結晶育成の報告も存在する。¹⁸⁻²²いずれもリチウム塩をフラックスとして用いており、 LiCl 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 を単体あるいは混合して使用している。これらの報告は結晶を作ることを目的としており、LIBs活物質用としての性能評価に関する報告は見当たらない。

本章では、 LiCl-KCl フラックス冷却法により $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶 ($0 < x < 0.33$) を育成し、そのLIBs性能を評価した。特に、スピネル型構造の自形をもつ $\{111\}$ 面で囲まれたLiリッチな $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶を育成することで、高いサイクル特性を得ることを目指した。また、結晶サイズを小さくすることで、出力性能の向上を図った。本研究で使用する LiCl-KCl フラックス(共晶点：355°C, 59.5 : 40.5 mol)は、これまで報告されているフラックスに比較べ、比較的低温で溶融する、環境および人体への毒性がきわめて小さい、資源的に豊富かつ安価である、などの特長をもつ。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 LiCl-KClフラックス法による $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶の育成

出発原料に、炭酸マンガン(MnCO_3 , 特級, 和光純薬工業), 炭酸リチウム(Li_2CO_3 , 特級, 和光純薬工業), 塩化リチウム(LiCl , 特級, 和光純薬工業)および塩化カリウム(KCl , 特級, 和光純薬工業)の市販試薬を使用した。 MnCO_3 および Li_2CO_3 を溶質とし, モル比 4:1 の化学量論組成で使用した。 LiCl および KCl をフラックスとし, モル比 59.5 : 40.5 の共晶組成で使用した。結晶育成条件をTable3.1 にまとめる。溶質およびフラックスを所定の割合で約 15 min乾式混合して白金るつぼ(容積 30 cc)に充填し, 電気炉に設置した。 $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の速度で $500\sim 900^\circ\text{C}$ まで加熱して 5 h保持したのち, $50^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で 500°C まで冷却した。以降電気炉内で室温付近まで自然冷却した後, 電気炉からるつぼを取り出した。るつぼを温水に浸けてフラックスを溶解除去した。その後, 結晶を回収して 100°C の恒温槽で乾燥した。

Table3.1 Growth conditions for $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ crystals by a LiCl-KCl flux method.

run	solute		flux		solute concentration (mol%)	holding temperature / $^\circ\text{C}$
	Li_2CO_3 / g	MnCO_3 / g	LiCl / g	KCl / g		
3-1	0.544	3.383	3.999	6.785	10	900
3-2	1.191	7.413	1.898	2.272	30	900
3-3	1.564	9.732	1.068	1.278	50	900
3-4	1.806	11.238	0.528	0.632	70	900
3-5	1.564	9.732	-	-	(100)	900
3-6	1.564	9.732	1.068	1.278	50	1100
3-7	1.564	9.732	1.068	1.278	50	600
3-8	1.564	9.732	1.068	1.278	50	500

育成した結晶を粉末X線回折(XRD, Mini Flex II, リガク)法により同定した。X線源には $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54518 \text{ \AA}$) を用いた。結晶相データベースには, International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File (ICDD PDF) を使用した。得られた回折パターンは $400_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ の回折線における回折角度 ($2\theta = 43.8^\circ$ 付近) とブラッグの式を用いて格子間隔を算出したのち, 立方晶系の計算式を用いて生成結晶の格子定数を算出した。²³誘導結合プラズマ(ICP-OES, SPS5510, エスアイアイ・ナノテクノロジー)分析により構成元素比を測定した。生成結晶を電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM, JSM-7000F, 日本電子)にて観察した。SEM像からランダムに選んだ結晶 100 個のサイズを計測し, 結晶の平均サイズを算出した。さらに, 高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM, EM-002B, トプコン)にて観察した。電子銃の加速電圧を 200 kV とした。制限視野回折(SAED)像のスポット間距離とカメラ定数から格子間隔を算出し, 回折スポットおよび観察方位を指数付けした。²⁴

3. 2. 2 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶のLIB性能評価

育成した $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶を正極活物質に使用し、コイン型(R2032)LIBsを作製した。 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶(正極活物質)、アセチレンブラック(導電助材)およびポリフッ化ビニリデン(結着剤)を80:10:10の重量比で混合した。その後、N-メチル-2-ピロリドン(分散媒)を加え、正極合剤ペーストを作製した。この正極合剤ペーストをアルミ箔(集電体)に塗布し、 120°C で12 h真空乾燥して正極を作製した。金属リチウム(純度99.9%以上、本城金属)を負極に使用した。濃度1 Mのヘキサフルオロリン酸リチウムを含むエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(1 M LiPF_6 in 7EC/3DMC, キンダ化学)を電解液として使用した。 O_2 濃度および H_2O 濃度を1 ppm以下に制御したAr雰囲気グローブボックス内でLIBsを作製した。このコイン型LIBを、充放電装置(HJ1001SD8, 北斗電工)を用いて充放電した。充放電モードを定電流(constant current, cc)、電圧を3.0~4.5 Vおよび測定温度を 25°C とした。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 LiCl-KClフラックス法による $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶の育成

LiCl-KClフラックス法による $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶の育成に成功した。保持温度 900°C および溶質濃度 10~100 mol% (run3-1~5) で育成した結晶のXRDパターンをFig.3.2 に示す。すべての溶質濃度において、得られたXRDパターンが LiMn_2O_4 のICDDパターン (PDF 35-0782) と一致し、生成物が LiMn_2O_4 単一相であると同定した。溶質濃度 50 mol% で育成した結晶のXRDパターンから算出した格子定数は $a = 8.244 \text{ \AA}$ であり、文献値($a = 8.247 \text{ \AA}$)⁵とよく一致した。この結晶をICP分析したところ、生成結晶に含まれるLi/Mn比は 0.610 となり、Liリッチな $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ が生成したことがわかった。溶質は LiMn_2O_4 の化学量論組成で用いたため、過剰なLiはLiClから供給されていると考えられる。また、フラックス成分であるKおよびClは検出されず、高純度な $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ 結晶を育成することができた。

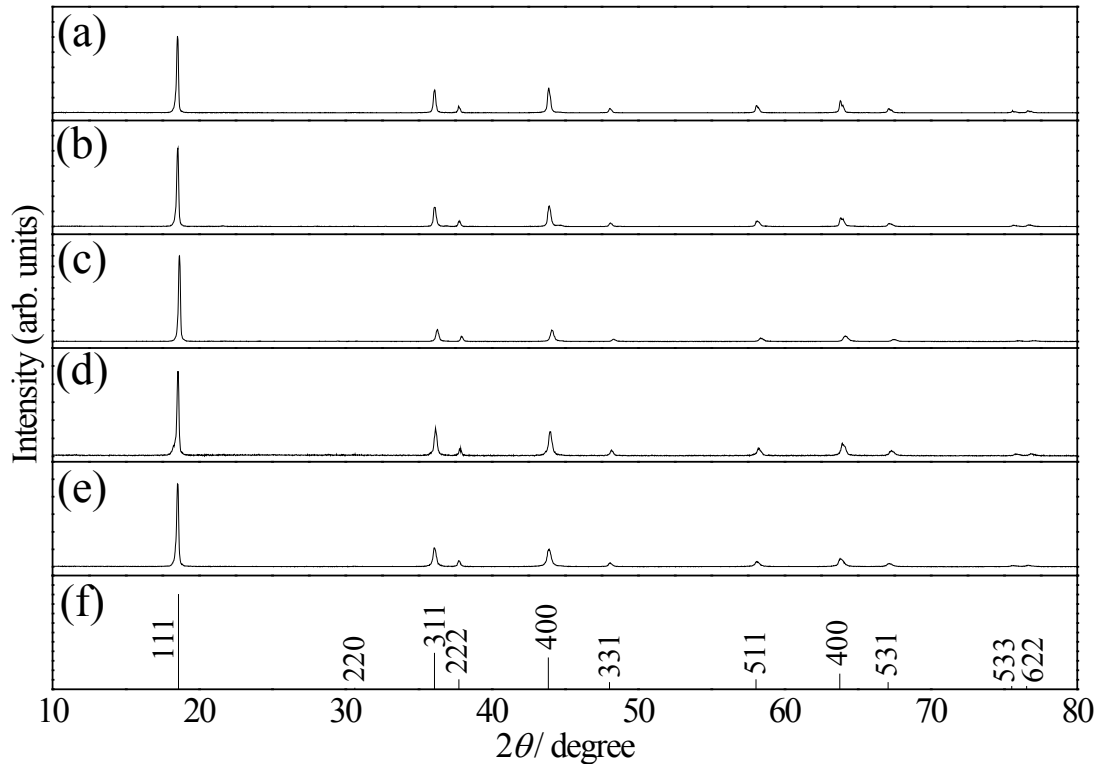


Fig.3.2 XRD profiles of pulverized crystallites grown at solute concentrations of (a) 10 mol% (run3-1), (b) 30 mol% (run3-2), (c) 50 mol% (run3-3), (d) 70 mol% (run3-4), (e) 100 mol% (flux-free condition, run3-5), and ICDD data of (f) LiMn_2O_4 (PDF 35-0782).

各溶質濃度で育成した $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶のSEM像をFig.3.3に示す。溶質濃度 50 mol%で育成したとき、八面体を基本形状とする結晶が生成した (Fig.3.3(c,d))。結晶サイズは $0.6\sim 1.8\ \mu\text{m}$ であり、平均サイズは $1.1\ \mu\text{m}$ であった。溶質濃度を 10 および 30 mol%に減少したとき、生成結晶は大きな八面体結晶と微細な不定形粒子が混在した。八面体結晶の平均サイズは、それぞれ 5.6 および $5.1\ \mu\text{m}$ であった。溶質濃度 50 mol%育成時に比べて結晶の形およびサイズがドラスティックに変化した原因として、フラックス蒸発率の違いが挙げられる。溶質濃度 10, 30 および 50 mol%にて育成したときのフラックス蒸発率はそれぞれ 33, 31 および 7%であり、10 および 30 mol%育成時はフラックスの蒸発率が高いことがわかった。そのため、本実験系では、溶質濃度が低いとき、 900°C 保持中でのフラックス蒸発による比較的緩やかな過飽和の変化が結晶成長の駆動力となり、溶液内に結晶がある程度晶出すると考えられる。その後の冷却プロセスによる比較的早い過飽和の変化により、すでに晶出した結晶を核とした成長および新たな核形成が同時に進行し、粗大な結晶と微細な粒子が共生したと考えられる。ちなみに、溶質濃度 50 mol%において、保持温度を 1100°C まで増大してフラックスを 62%蒸発させたところ (run3-6), 平均サイズ $8.2\ \mu\text{m}$ の八面体状結晶と微細な不定形粒子の $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ が生成した (Fig.3.4)。これらの結果から、フラックス蒸発が生成結晶の形やサイズに影響を与えると結論付けた。溶質濃度 70 mol%にて育成した結晶は、平均サイズ $1.7\ \mu\text{m}$ の八面体結晶と粗大な不定形粒子が混在した。これは、溶質濃度の増大により溶質がフラックスに十分に溶解できなかったためと考えられる。すなわち、フラックスに溶解した溶質は核形成および結晶成長のプロセスを経て自形の発達した結晶となり、溶解できない分の溶質は固相反応により粗大な多結晶体となったと説明できる。さらに、溶質濃度を 100 mol%まで増大して合成したとき、粗大な不定形粒子のみが生成した。溶質濃度 70 mol%にて育成した結晶が、50 mol%にて育成した八面体結晶と 100 mol%にて合成した不定形粒子の混合物のように観察されることから、先述の生成メカニズムが妥当だと考えられる。以上の結果から、LIBs用 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶の育成には、小型で自形の発達した結晶が得られる溶質濃度 50 mol%が適していると判断した。

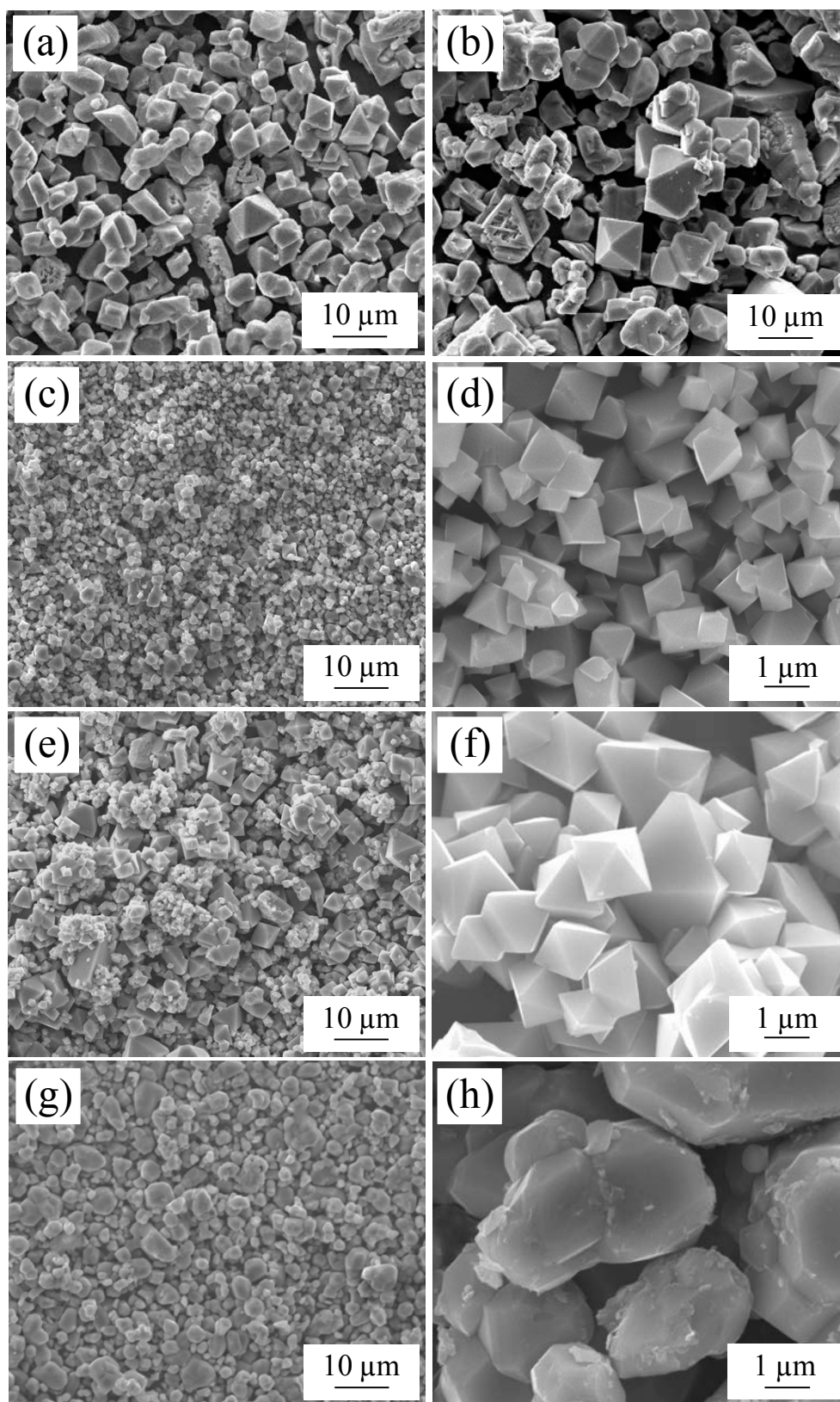


Fig.3.3 SEM images of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ crystals grown at solute concentrations of (a) 10 mol% (run3-1), (b) 30 mol% (run3-2), (c,d) 50 mol% (run3-3), (e,f) 70 mol% (run3-4), and (g,h) 100 mol% (flux-free condition, run3-5).

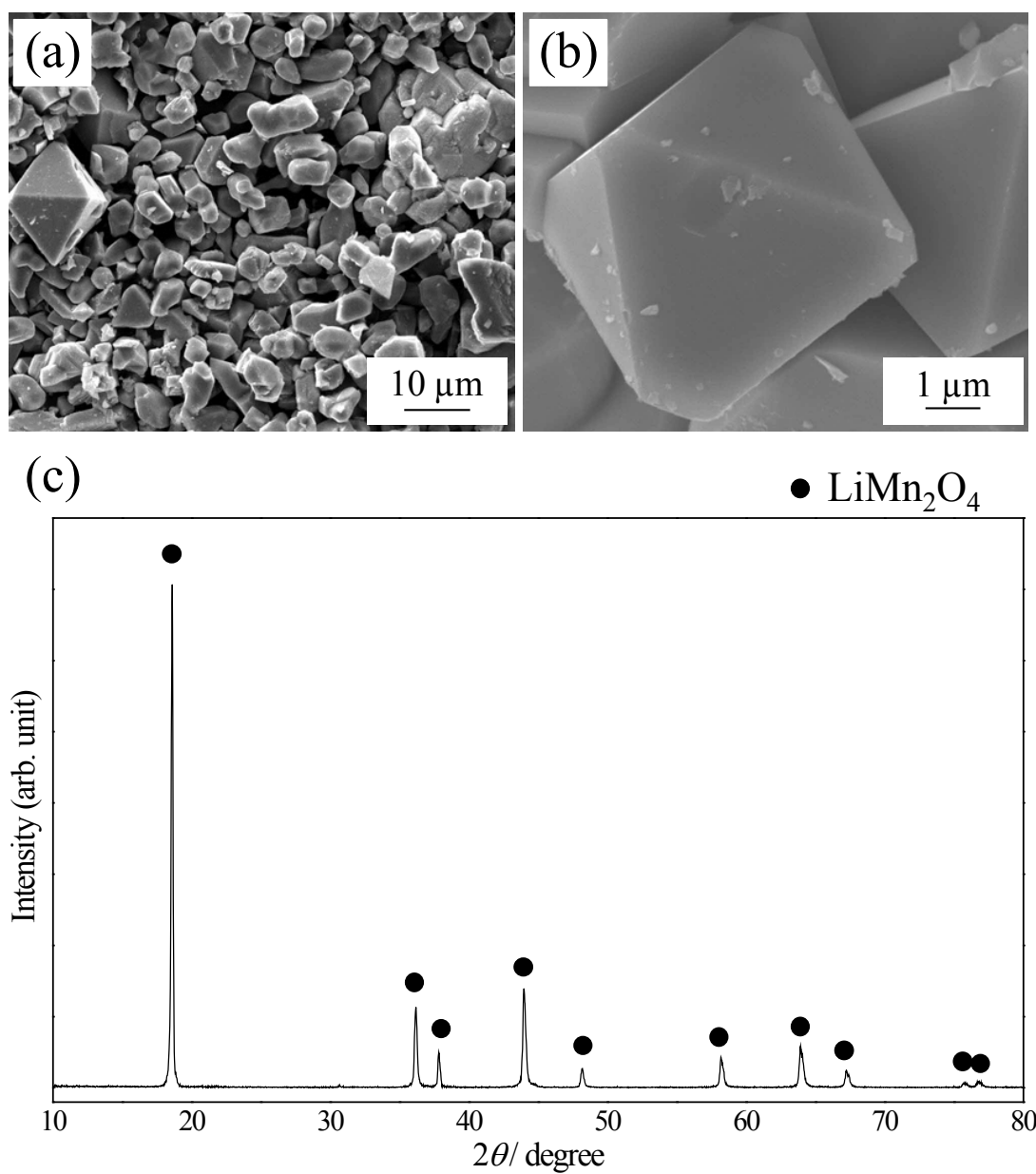


Fig.3.4 (a) Low- and (b) high-magnification SEM images, and (c) XRD profile of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ crystals grown at a flux evaporation rate of 66% (run3-6).

次に、溶質濃度 50 mol%において、保持温度を 600°C (run3-7) および 500°C (run3-8) として結晶育成を試みた。各保持温度で育成した結晶のXRDパターンをFig.3.5 に示す。保持温度 600°C にて育成した結晶のXRDパターンは、 LiMn_2O_4 のICDDデータと一致した。ICP分析では、結晶に含まれるLi/Mn比は 0.567 となり、 $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ が生成したことがわかった。一方、保持温度 500°C にて育成したとき、 LiMn_2O_4 およびわずかな Mn_2O_3 (ICDD PDF 41-1442) が生成した。各温度で得られた結晶のSEM像をFig.3.6 に示す。保持温度 600°Cにて育成したとき、平均サイズ 0.2 μm の八面体状結晶が生成した。900°Cにて育成した結晶より小さく、これは保持温度の低下により溶解度が減少したためと考えられる。保持温度 500°Cで得られた生成物は、微細な不定形粒子であった。

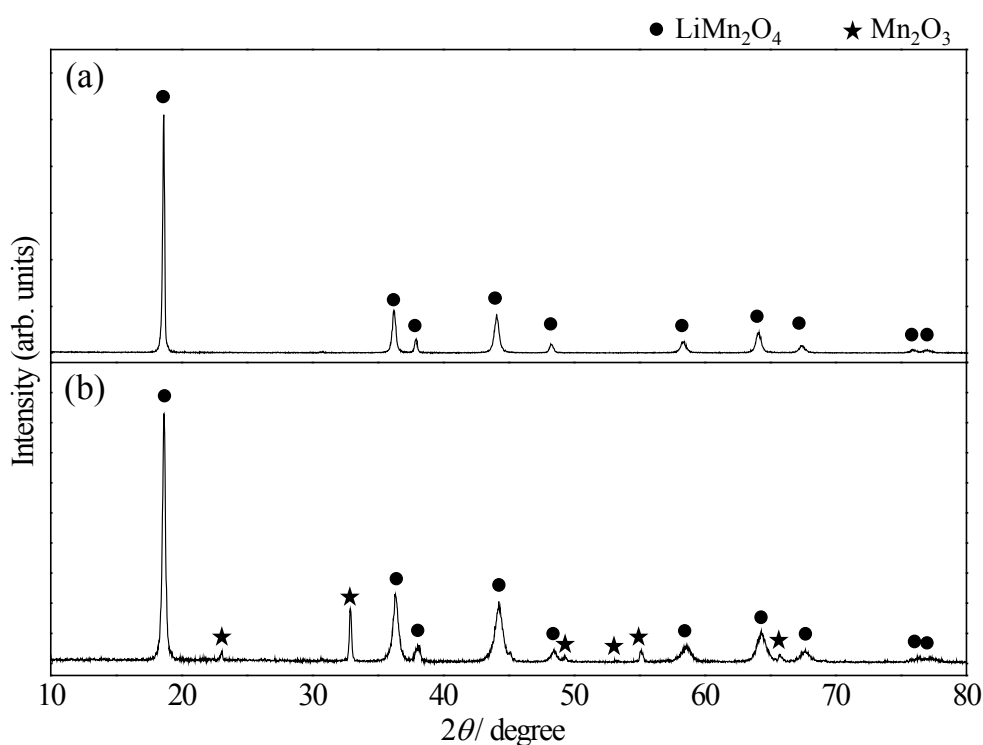


Fig.3.5 XRD profiles of pulverized crystallites grown at holding temperatures of (a) 600°C (run3-7) and (b) 500°C (run3-8).

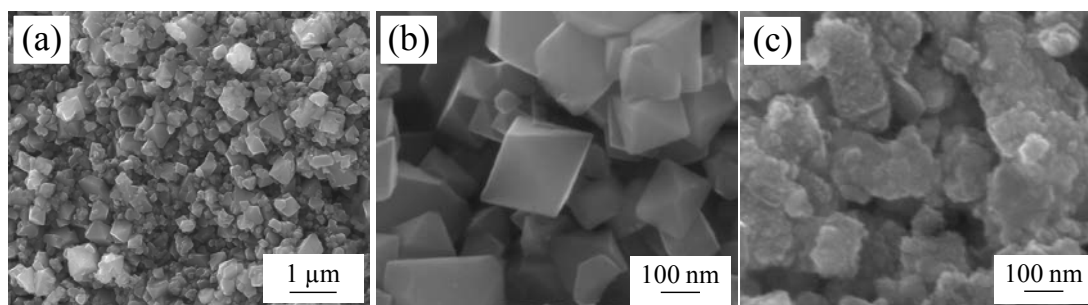


Fig.3.6 SEM images of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ crystals grown at holding temperatures of (a,b) 600°C (run3-7) and (c) 500°C (run3-8).

保持温度 900°Cで育成した $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ 結晶 (run3-3) および保持温度 600°Cで育成した $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ 結晶 (run3-7) のTEM像をFig.3.7に示す。いずれの結晶においても、ファセット、規則的な原子配列およびシャープなSAEDパターンが得られ、単結晶であると判断した。また、明視野像ではSEM像では確認できなかった結晶面が見られ、個々の結晶が切頂八面体であることがわかった。結晶の面角測定から、三角形の支配的な面が $\{111\}$ 面であり、小さな切頂面が $\{100\}$ であることがわかった (Fig.3.8)。

以上の結果から、溶質濃度 50 mol%，保持温度 900 °Cおよび 600 °Cの育成条件にて、小型で高品質な $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶を育成できたと結論付けた。

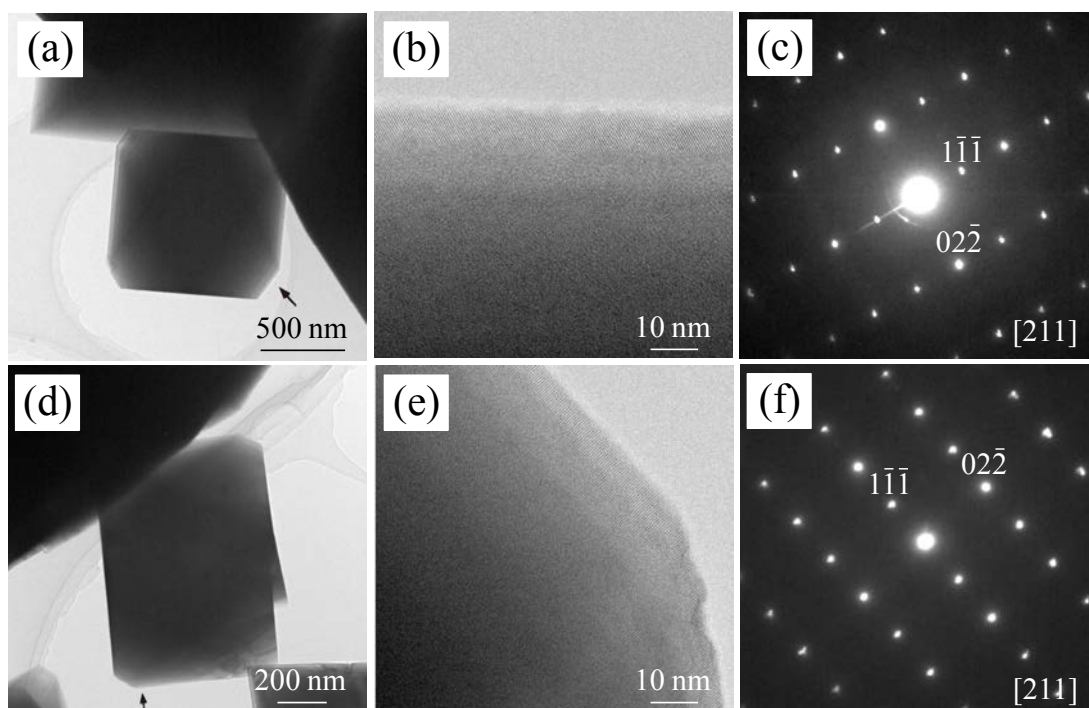


Fig.3.7 (a) Bright-field TEM image, (b) SAED patterns, and (c) lattice image of a $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ crystal (run3-3). (d) Bright-field TEM image, (e) SAED patterns, and (f) lattice image of a $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ crystal (run3-7).

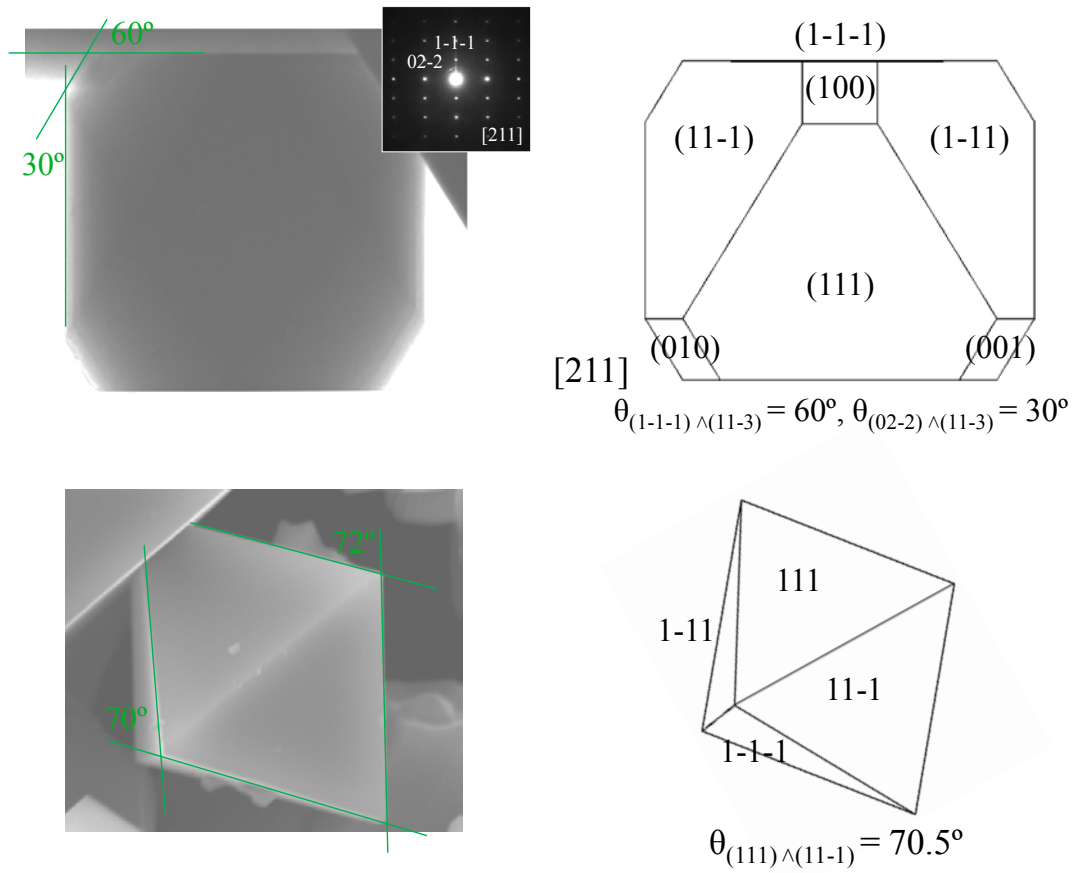


Fig.3.8 Crystal shapes of typical flux-grown $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ crystals.

3. 3. 2 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶のLIB性能評価

保持温度900°Cで育成した $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ 結晶 (run3-3) および保持温度600°Cで育成した $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ 結晶 (run3-7) を用いて作製したコイン型LIBsの、0.33Cレートにおける初期充放電曲線をFig.3.9(a)に示す。いずれの結晶においても、3.8-4.1Vの範囲でプラトーがみられた。各結晶の初期充電容量は103および97 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、クーロン効率は99および97%であった。これらの値は、報告されている $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶の容量とほぼ同程度である。^{11,12}各結晶を用いたLIBsの0.33Cレート放電でのサイクル容量保持率をFig.3.9(b)に示す。 $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ 結晶および $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ 結晶の50サイクル後の容量保持率はそれぞれ90および88%であり、いずれも高いサイクル性能を示した。この原因として、以下の2点が考えられる。まず、Liリッチな $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 相となることで、Mnの平均価数が増大したためと考えられる。 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ および $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ におけるMnの平均価数は、それぞれ+3.5、+3.785および+3.545となる。 LiMn_2O_4 系材料では Mn^{+3} による MnO_6 八面体のJahn-Teller歪みがサイクル性能劣化の一因とされている。¹⁰⁻¹² Mn の平均価数が多い $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ではJahn-Teller効果が減少し、充放電(すなわち $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中での $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{+4}$ の酸化・還元)における体積変化が小さくなるために高いサイクル性能が得られたと考えられる。また、今回育成した結晶は{111}面および{100}面に囲まれており、この晶癖がサイクル特性に優位に働いたと考えられる。 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ では、充放電時に構造中の Mn^{3+} が電解液に溶出することが知られている。{111}面および{100}面は、{110}面や{211}面などの結晶面に比べて安定性が高く、 Mn^{3+} の溶出による結晶構造変化が小さいため、高いサイクル特性を示したと考えられる。⁹各結晶を用いたLIBsのレート放電容量保持率をFig.3.9(c)に示す。各結晶の1Cでの容量保持率はそれぞれ88%および93%、5Cでは69%および80%、10Cでは50%および65%であった。 $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ 結晶に比べて $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ 結晶が高いレート性能を示しており、これは $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ 結晶が $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ 結晶に比べて小型であることに起因すると考えられる。

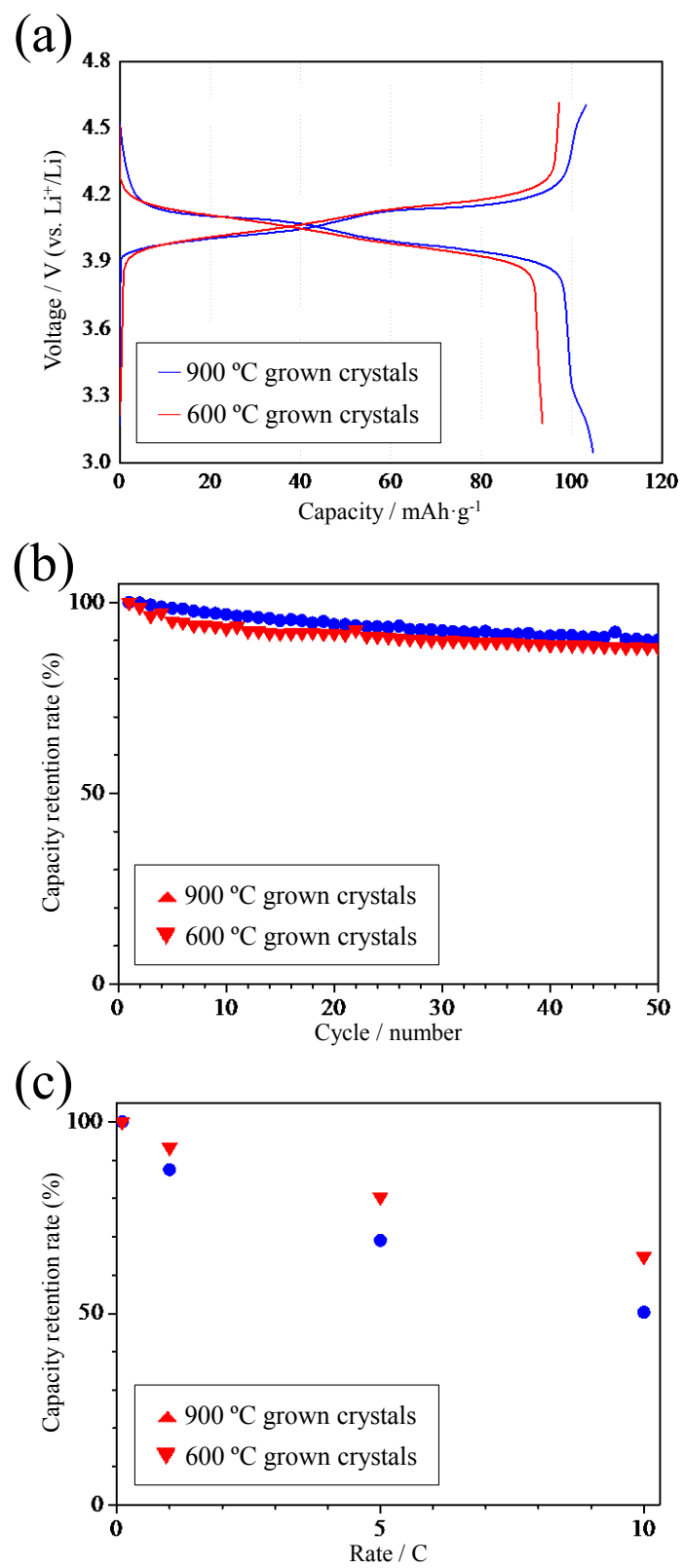


Fig.3.9 (a) Voltage-capacity profiles at 0.1C rate and first cycles, (b) cycle properties, and (c) rate properties of LIBs using $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ crystals (run3-3) and $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ crystals (run3-7).

3. 4 まとめ

第3章では、LiCl-KClフラックス法による $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶の育成およびそのLIB性能評価について述べた。 $\{111\}$ 面および $\{100\}$ 面に囲まれる切頂点八面体の $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶育成に成功した。保持温度 900°Cおよび溶質濃度 50 mol%にて育成した結晶の生成相は $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ であり、結晶平均サイズは1.1 μm であった。溶質濃度を10 および 30 mol%に減少したとき、5 μm 程度の比較的大きな八面体結晶が多く混在した。このとき、フラックスの蒸発率が約 30%程度と高く、蒸発による駆動力と冷却による駆動力が混在したためと考察した。一方、溶質濃度を 70 mol%では平均サイズ 1.7 μm の八面体結晶と粗大な不定形粒子が混在し、フラックスなしの溶質濃度 100 mol%では不定形粒子のみが生成した。70 mol%育成では、未溶解の溶質が高温溶液中に残存し、固相反応とフラックス結晶成長が混在したと考察した。溶質濃度 50 mol%において保持温度を 600°Cまで減少したとき、 $\{111\}$ 面および $\{100\}$ 面に囲まれた切頂点八面体の $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ 結晶が生成した。900°C育成した $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ 結晶に比べ、平均サイズが0.2 μm に減少し、 x 値が0.09に減少した。平均サイズが減少した理由として、保持温度の低下により溶解度が減少し、結晶核が多く生成した可能性が考えられる。また、 x 値の減少は、保持温度の低下によりLiClが乖離しにくくなったためと考えられる。

これらの結晶が正極活物質として優れたサイクル性能を示すことを確認した。0.33Cで測定した $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ 結晶および $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ 結晶の初期充電容量は103 および 97 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、クーロン効率は99 および 97%であった。50 サイクル後の容量維持率はそれぞれ90 および 88%であり、高いサイクル性能を示すことを確認した。これは、Liリッチな $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 相が得られたことおよび結晶が $\{111\}$ 面および $\{100\}$ 面に囲まれたことに起因すると考えられる。さらに、レート性能を評価した。1Cレートでの容量保持率はそれぞれ88% および 93%であり、10Cレートでの容量保持率はそれぞれ50%および66%であった。保持温度を600°Cにて育成した $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ 結晶が比較的高いレート性能を示し、これは結晶サイズの減少に起因すると考えられる。

参考文献

- 1) 井手本 康, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会 編, オーム社 (2010), pp.458-471.
- 2) 熊谷直昭, “自動車用大容量二次電池の開発”, 佐藤 登, 境 哲男 監修, シーエムシー出版 (2003), pp.87-88.
- 3) 脇原將孝, “最新二次電池材料の技術”, 小久見善八 監修, シーエムシー出版 (2009), pp.31-34.
- 4) 江崎正悟, 西島主明, 八尾 健, 日比野光宏, シャープ技報, **102**, 8-11 (2011).
- 5) ICDD PDF 35-0782.
- 6) 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013 (Battery RM2013), (2013 年 8 月).
- 7) 熊谷直昭, “自動車用大容量二次電池の開発”, 佐藤 登, 境 哲男 監修, シーエムシー出版 (2003), pp.88-94.
- 8) 脇原將孝, “最新二次電池材料の技術”, 小久見善八 監修, シーエムシー出版 (2009), pp.37-39.
- 9) M. Hirayama, H. Ido, K. S. Kim, W. Cho, K. Tamura, J. Mizuki, R. Kanno, *J. Am. Chem. Soc.*, **132(43)**, 15268-15276 (2010).
- 10) S. Hirose, T. Koderu, T. Ogihara, *J. Alloy. Compd.*, **506(2)**, 883-887 (2010).
- 11) T. Takada, H. Hayakawa, H. Enoki, E. Akiba, H. Slegel, I. Davidson, J. Murray, *J. Power Sources*, **81-82**, 505-509 (1999).
- 12) Y. Shin, A. Manthiram, *Chem. Mater.*, **15(15)**, 2954-2961 (2003).
- 13) C. Wan, Y. Nuli, J. Zhuang, Z. Jiang, *Mater. Lett.*, **56(3)**, 357-363 (2002).
- 14) Y. K. Sun, I. H. Oh, K. Y. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4839-4846 (1997).
- 15) D. K. Kim, P. Muralidharan, H. W. Lee, R. Ruffo, Y. Yang, C. K. Chan, H. Peng, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nano Lett.*, **8(11)**, 3948-3952 (2008).
- 16) J. Xie, T. Tanaka, N. Imanishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **180**, 576-581 (2008).
- 17) I. Yamada, T. Abe, Y. Iriyama, Z. Ogumi, *Electrochem. Commun.*, **5(6)**, 502-505 (2003).
- 18) X. Yang, W. Tang, H. Kanoh, K. Ooi, *J. Mater. Chem.*, **9(10)**, 2683-2690 (1999).
- 19) X. Yang, H. Kanoh, W. Tang, Z. Liu, K. Ooi, *Chem. Lett.*, **10**, 1192-1193 (2000).
- 20) W. Tang, X. Yang, H. Kanoh, K. Ooi, *Chem. Lett.*, **6**, 524-525 (2001).
- 21) M. Helan, L. J. Berchmans, A. Z. Hussain, *Ionics*, **16(3)**, 227-231 (2010).
- 22) M. Helan, L. J. Berchmans, T. P. Jose, A. Visuvasam, S. Angappan, *Mater. Chem. Phys.*, **124(1)**, 439-442 (2010).
- 23) 中井 泉, “粉末 X 線解析の実際 第2版”, 中井 泉, 泉 富士夫 編著, 朝倉書店 (2009), pp.7-9.

- 24) 堀内繁雄, 幾原雄一, 北條喜一, “透過型電子顯微鏡”, 表面技術協会 編, 丸善 (1991), pp.122-127.

第 4 章

LiOHフラックス法による $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶の育成

第4章 LiOHフラックス法による $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶の育成

4. 1 まえがき

$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ は、LIBsの固体電解質材料として期待されているリチウムイオン伝導体である。¹⁻³ $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ の結晶構造をFig.4.1に示す。立方晶系($Ia\bar{3}$)に属し、その格子定数は $a = 1.282 \text{ nm}$ である。⁴一般式 $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ で表記されるガーネット型構造をもつA, B, Cはそれぞれ8配位サイト, 6配位サイト(八面体), 4配位(八面体)位置を占有し、 BO_6 八面体と CO_4 四面体は三次元的に広がっている。^{1,5,6} $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ は、Li含有ガーネットとみなされ、LaはAサイト、NbはBサイト、LiはCサイトおよびBサイト以外の歪んだ6配位サイトを占有する。このような結晶構造から、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ はCサイトと歪んだ6配位サイトを連結した三次元的な Li^+ 拡散経路を形成する。そのイオン伝導度は室温で $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 程度である。^{1,2}

$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ は、固相反応法^{2,6,7}およびゾルーゲル法⁸による合成が報告されており、多結晶 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 粒子が得られている。これまでに、自形の発達した高品質な $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶の育成に関する論文報告は見当たらない。そこで、本研究では、LiOHフラックス法により自形の発達した高品質な $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶を育成することを目的とした。LiOHの融点は 471°C ⁹であり、さまざまなフラックスの中でも比較的低い融点をもつことを特長とする。

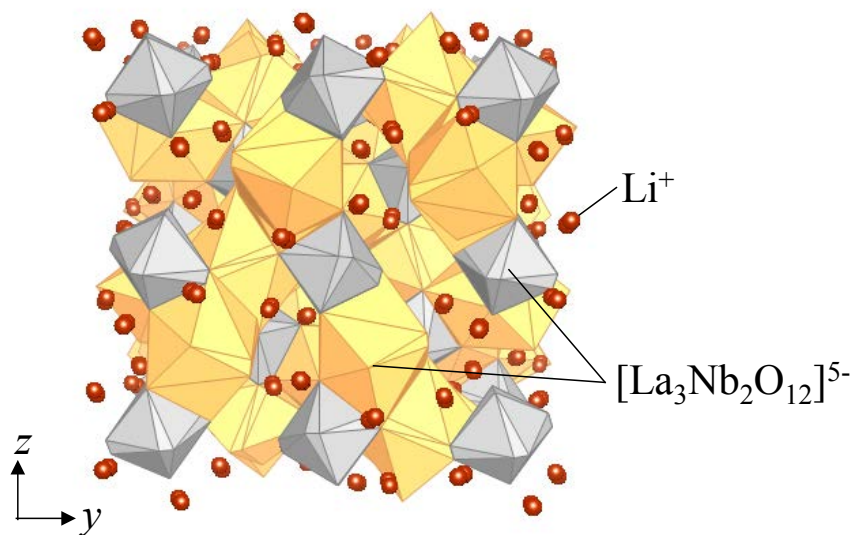


Fig.4.1 Crystal structure of $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$.

4. 2 実験方法

出発原料に、酸化ランタン (La_2O_3 , 特級, 和光純薬工業), 水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 特級, 和光純薬工業) および酸化ニオブ (Nb_2O_5 , 特級, 和光純薬工業) の市販試薬を使用した。結晶育成条件をTable4.1 にまとめる。 La_2O_3 , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ および Nb_2O_5 を溶質とし, $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ の化学量論組成で使用した。さらに, LiOH を化学量論組成から過剰に加えて自己フラックスとした。溶質およびフラックスを所定の割合で約 15 min 乾式混合してアルミナるつぼ (容積 30 cc, 純度 99.9%) に充填し, 電気炉に設置した。500°C・h⁻¹ の速度で所定の温度まで加熱して 10 h 保持したのち, 200°C・h⁻¹ の速度で 300°C まで冷却した。以降電気炉内で室温付近まで自然冷却した後, 電気炉からるつぼを取り出した。るつぼを温水に浸けてフラックスを溶解除去した。その後, 結晶を回収して 100°C の恒温槽で乾燥した。

Table4.1 Growth conditions of $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ crystals by a LiOH flux method.

run	solute			flux		holding temperature / °C
	$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ / g	La_2O_3 / g	Nb_2O_5 / g	$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ / g	solute concentration (mol%)	
4-1	1.209	3.005	1.634	4.902	5	500
4-2	0.421	0.981	0.533	8.336	1	500
4-3	1.738	4.049	2.202	4.902	10	500
4-4	2.104	4.902	2.666	1.683	20	500
4-5	1.209	3.005	1.634	4.902	5	900
4-6	1.209	3.005	1.634	4.902	5	400

育成した結晶を粉末 X 線回折 (XRD, Mini Flex II, リガク) 法により同定した。X 線源には $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54518 \text{ \AA}$) を用いた。結晶相データベースには, International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File (ICDD PDF) を使用した。生成結晶を電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, JCM-5700, 日本電子) にて観察した。さらに, 高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM, EM-002B, トプコン) にて観察した。TEM 電子銃の加速電圧を 200 kV とした。生成結晶の粒度分布をナノ粒子径分布測定装置 (SALD-7100, シマヅ) にて測定した。

4. 3 結果と考察

保持温度 500°Cおよび溶質濃度 5 mol%(run4-1)に育成条件において、高品質な $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶の育成に成功した。 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶のSEM像をFig.4.2に示す。約 60 μm の多面体結晶が生成しており、きれいなファセットが観察された。結晶の面角を測定したところ、結晶が $\{211\}$ および $\{110\}$ 面に囲まれていることがわかった。

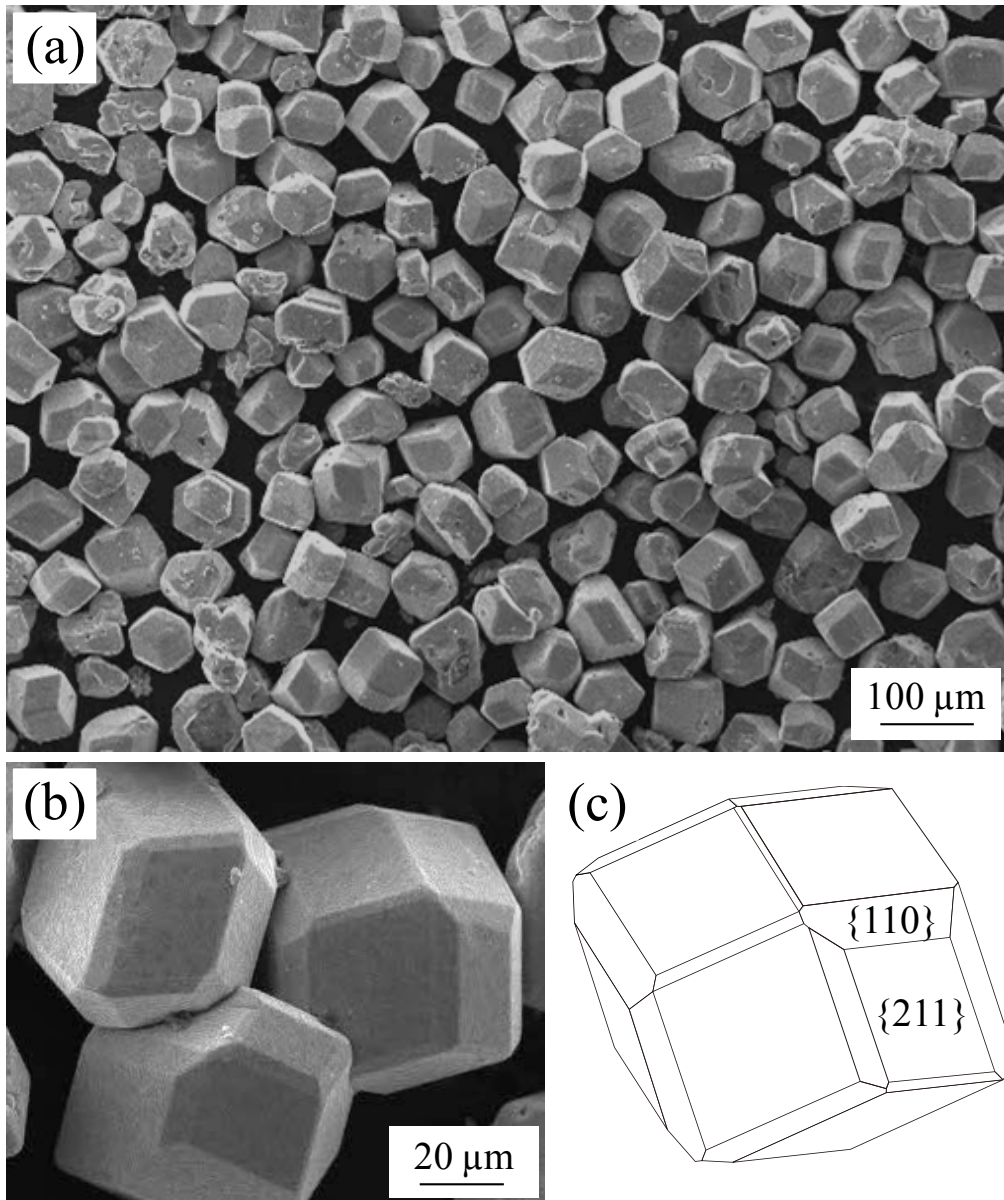


Fig.4.2 (a) Low- and (b) high-magnification SEM images of $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ crystals grown at a holding temperature of 500°C and a solute concentration of 5 mol% (run4-1). (c) Schematic drawing of a $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ crystal surrounded by $\{211\}$ and $\{110\}$ faces.

育成した結晶の粒度分布をFig.4.3 に示す。測定した結晶の 95%が 47～71 μm の範囲に収まり, その平均サイズは 59.2 μm であった。SEM観察の結果と同様, サイズが均質な $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶が生成したことがわかった。生成結晶のXRDパターンをFig.4.4 に示す。得られたXRDパターンが $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ のICDDデータ (PDF 75-0532) と一致し, 生成物が $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 単一相であることを確認した。XRDパターンから算出した格子定数は $a = 1.281 \text{ nm}$ であり, 文献値($a = 1.282 \text{ nm}$)とよく一致した。⁴

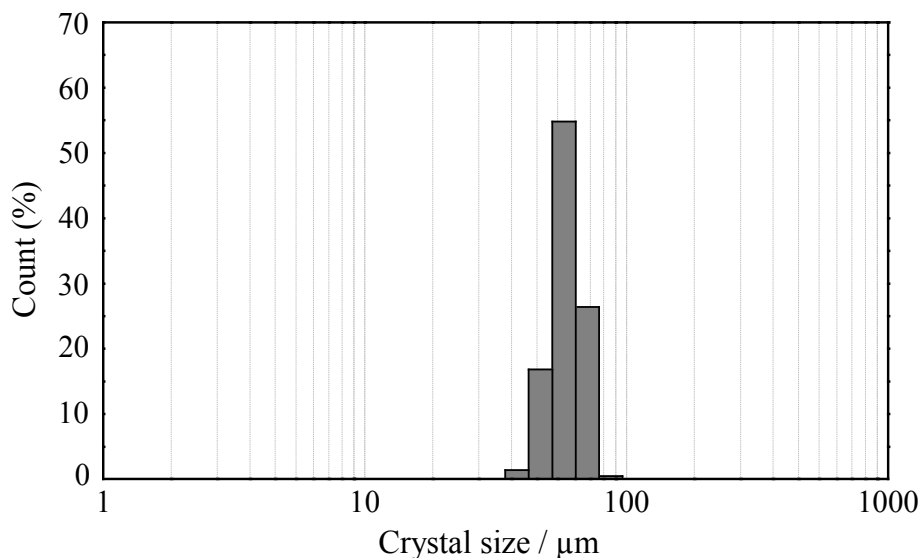


Fig.4.3 Particle size distribution for $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ crystals grown at a holding temperature of 500°C and a solute concentration of 5 mol% (run4-1) measured using a laser diffraction method.

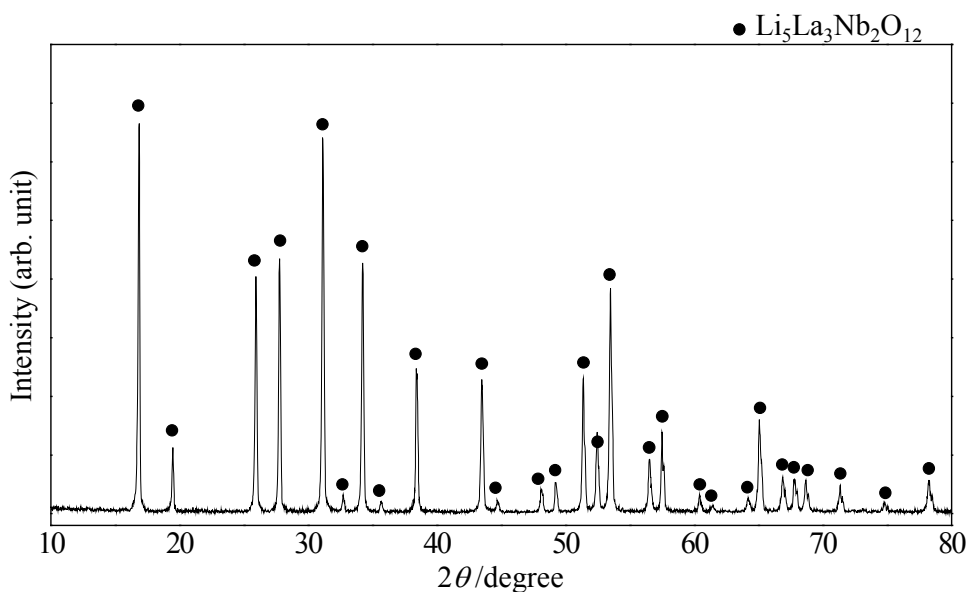


Fig.4.4 XRD profile of pulverized crystallites grown at a holding temperature of 500°C and a solute concentration of 5 mol% (run4-1).

$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶のTEM像をFig.4.5 に示す。[113]および[012]方位から得たSAEDパターンでは、シャープな回折スポットが規則正しく配列しており、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ が単結晶であると判断できる。[113]方位から得たSAEDパターンから計測した格子間隔 d_{220} および d_{211} はそれぞれ 0.455 および 0.525 nmであり、これは $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ の格子間隔の理論値($d_{220} = 0.455$ および $d_{211} = 0.525$ nm)とよく一致する。格子像からもきれいな原子配列が観察され、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ が単結晶であることがわかる。以上の結果から、LiOHフラックス法により、高品質な $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶を育成することに成功したと結論づけた。

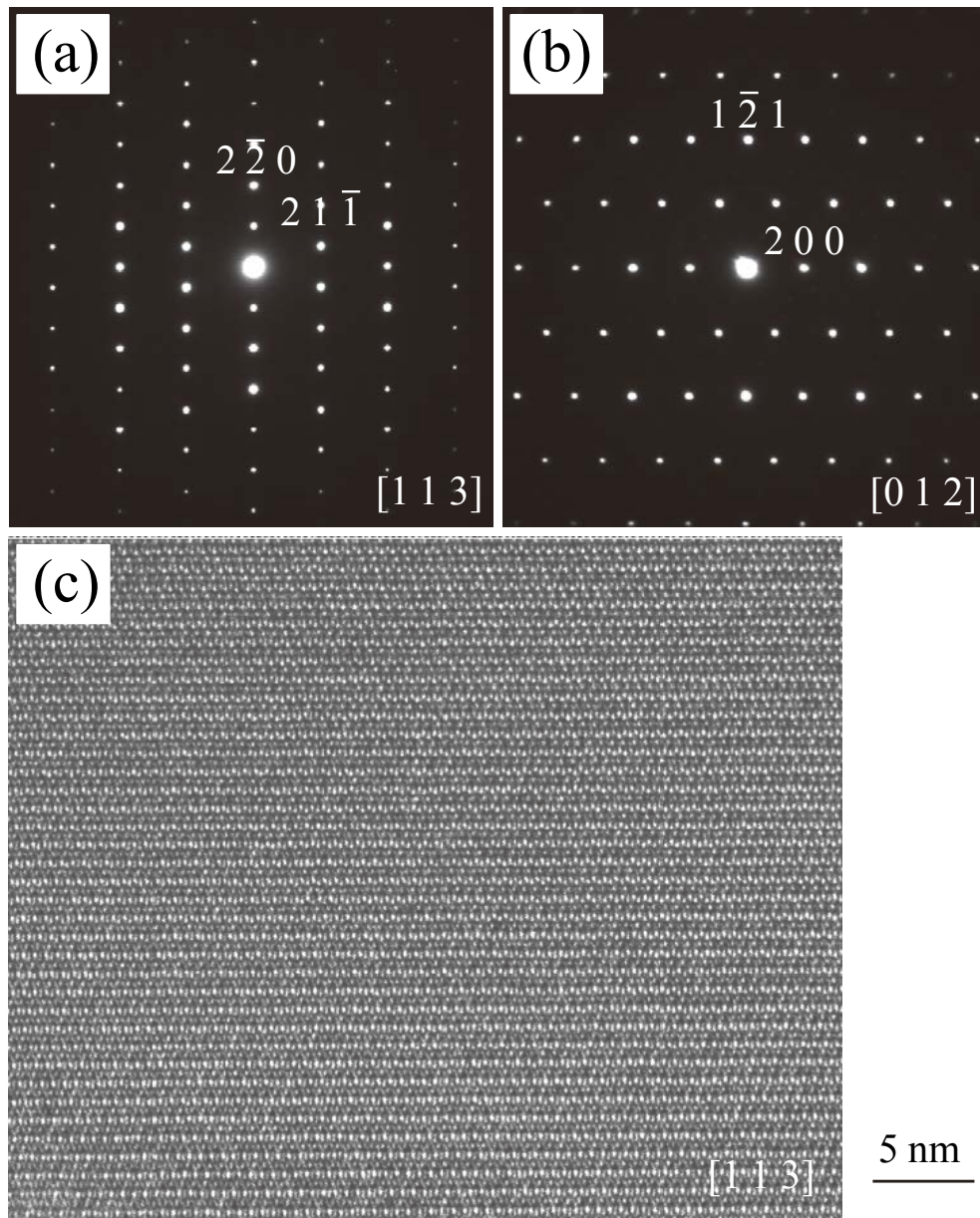


Fig.4.5 (a,b) TEM SAED patterns and (c) lattice image of a $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ crystal grown at a holding temperature of 500°C and a solute concentration of 5 mol% (run4-1).

生成結晶への溶質濃度の影響を調査した。保持温度 500°Cにおいて、溶質濃度を 1 (run4-2), 10 (run4-3) および 20 mol% (run4-4) とした。各溶質濃度で育成した結晶のXRDパターンを Fig.4.6 に示す。溶質濃度 1 および 10 mol%にて育成したとき、XRDパターンは $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ のICDDデータ (PDF 45-0109) と一致しており、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ が単一相で生成したことがわかった。一方、溶質濃度を 20 mol%まで増大させたとき、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ とわずかな $\text{La}(\text{OH})_3$ (ICDD PDF 36-1481) が生成した。 La_2O_3 は塩基性酸化物であり、 H_2O と反応して $\text{La}(\text{OH})_3$ となる。そのため、未反応のまま残存した La_2O_3 が温水中でのフラックス溶解除去工程で LiOH_3 に変化したと考えられる。各溶質濃度で得られた結晶のSEM像をFig.4.7 に示す。溶質濃度 1 mol%で育成したとき、結晶面の発達した多面体結晶が生成した。結晶サイズは約 30 μm であり、5 mol%で育成した結晶に比べて小さくなった。溶質濃度 10 mol%にて育成したとき、約 50 μm の多面体結晶が生成したが、自形の発達は5 mol%で育成した結晶に比べて乏しくなった。これらの挙動は、フラックス法による結晶育成理論から説明できる。溶質濃度が 5 mol%のとき、溶質は完全にフラックス中に溶解しており、冷却による過飽和を駆動力として結晶が育成される。溶質濃度を 1 mol%に減少すると、過飽和レベルが低下するため結晶成長が小さくなり、比較的小型かつ自形の発達した結晶が生成する。溶質濃度を 10 mol%に増大したとき、溶質がフラックスに完全に溶解することができず、未溶解の溶質成分が高温保持中での固液反応により $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体に変化する。その後の冷却プロセスで、この多結晶体を核として結晶が成長するため、自形発達の乏しい結晶

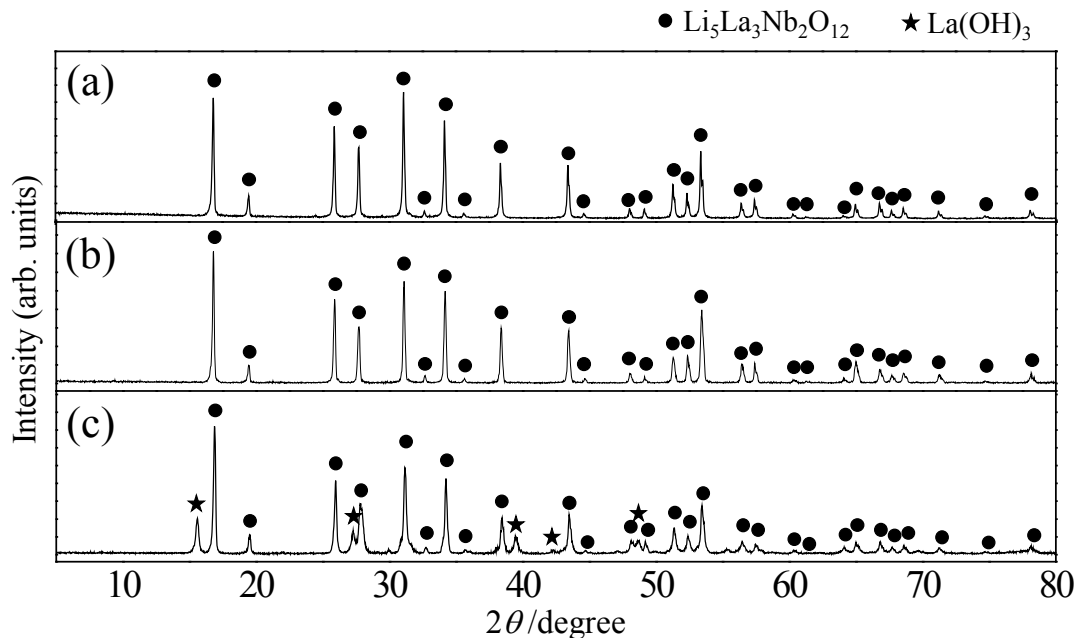


Fig.4.6 XRD profiles of pulverized crystallites grown at solute concentrations of (a) 1 mol% (run4-2), (b) 10 mol% (run4-3), and (d) 20 mol% (run4-4).

が生成したと考えられる。今回の結果から、500°Cにおける LiOHに対する $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ の溶解度は5~10 mol%の間であると予想される。一方、溶質濃度 20 mol%では粗大な不定形粒子および微細な粒子が生成した。多くの溶質がフラックスに溶解できず、固液反応にて生成した $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体および未反応 La_2O_3 の加水分解により生じた $\text{La}(\text{OH})_3$ 粒子と考えられる。

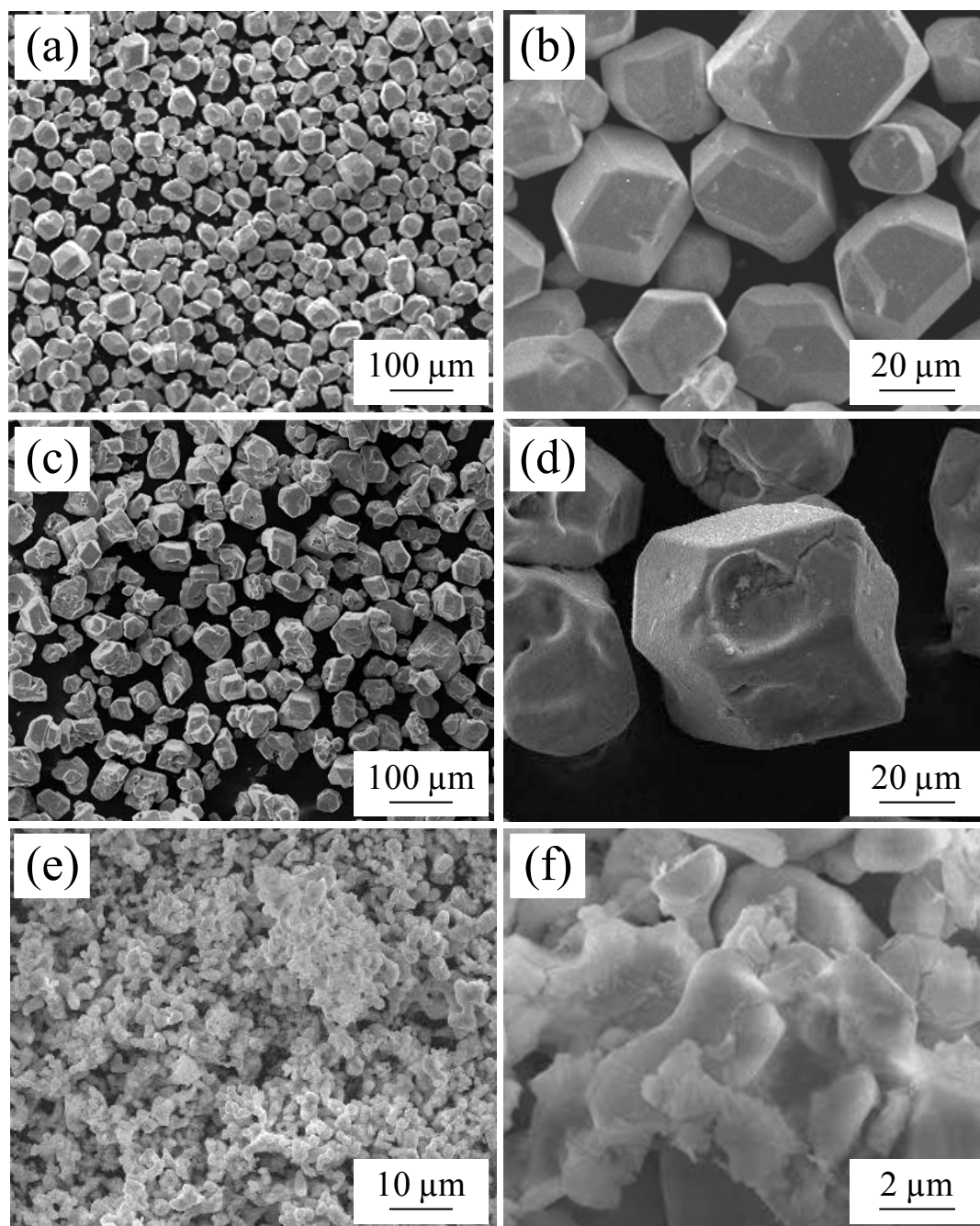


Fig.4.7 SEM images of $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ crystals grown at solute concentrations of (a, b) 1 mol% (run4-2), (c, d) 10 mol% (run4-3), and (e, f) 20 mol% (run4-4).

次に、生成結晶への保持温度の影響を調査した。質濃度 5 mol%において、保持温度を 900°C (run4-5) および 400°C (run4-6) とした。各保持温度で育成した結晶のXRDパターンを Fig.4.8 に示す。保持温度 900°C にて育成したとき、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ が単一相で生成した。一方、保持温度 400°C にて育成したとき、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, LiNbO_3 (ICDD PDF 74-2237), Nb_2O_5 (ICDD PDF 76-0977) および $\text{La}(\text{OH})_3$ が生成した。各温度で得られた結晶のSEM像を Fig.4.9 に示す。保持温度 900°C にて育成したとき、穴の空いた 60 μm 程度の結晶が生成した。この理由として、フラックス蒸発の影響が可能性の一つとして考えられる。500°C および 900°C で育成したときのフラックス蒸発率はそれぞれ 0.9 wt% および 31.2 wt% であった。フラックスが 31.2 wt% 蒸発したとき、系内の溶質濃度は 7.1 mol% まで増大する。そのため、溶液中に $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ が固相として残存している可能性がある。 Li -rich ガーネットは、高温域で分解することが知られており、そのため穴が開いた結晶核が溶液中に生成する。その後の 200°C $\cdot\text{h}^{-1}$ という速い冷却プロセスにおいて、核の形状を引きずりながら結晶が成長し、穴のあいた $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶が生成したと考察される。一方、保持温度 400°C にて育成したとき、微細な粒子の凝集体が生成した。この温度は LiOH フラックスの融点 (471°C)⁹ よりも低いため、生成物は固相反応により生成しており、自形が発達しなかったと考えられる。

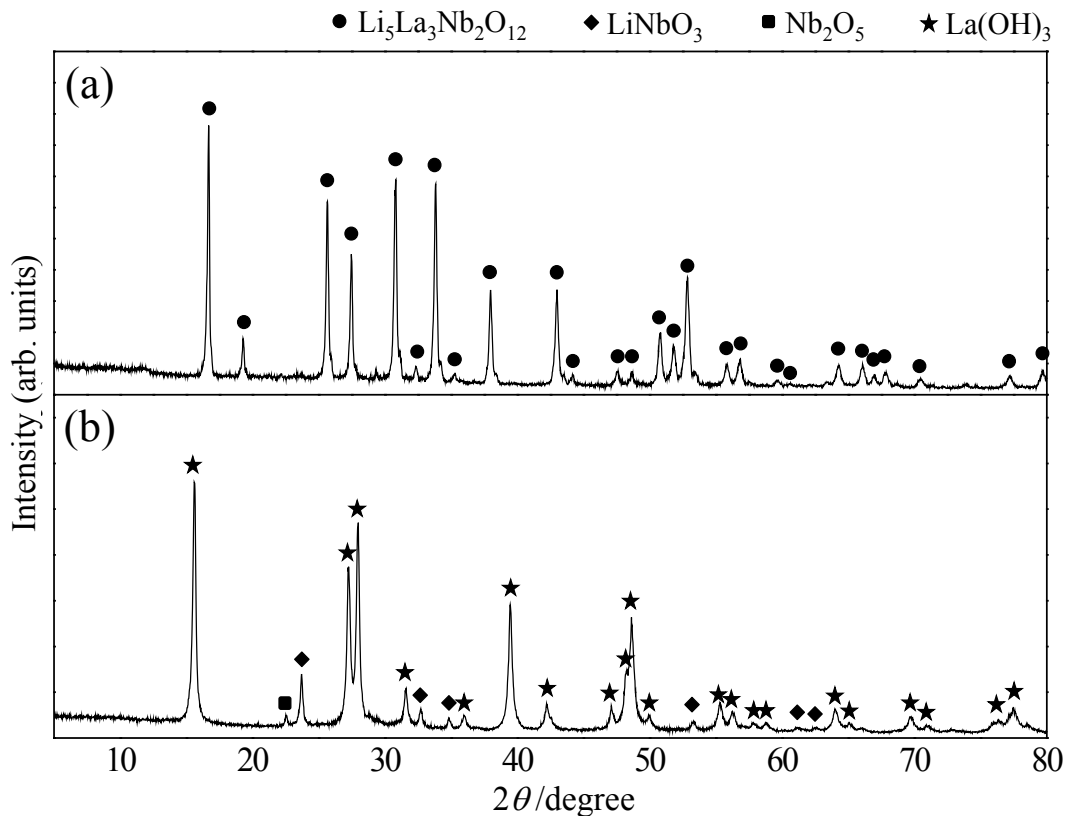


Fig.4.8 XRD profiles of pulverized crystallites grown at holding temperatures of (a) 900°C (run4-5) and (b) 400°C (run4-6).

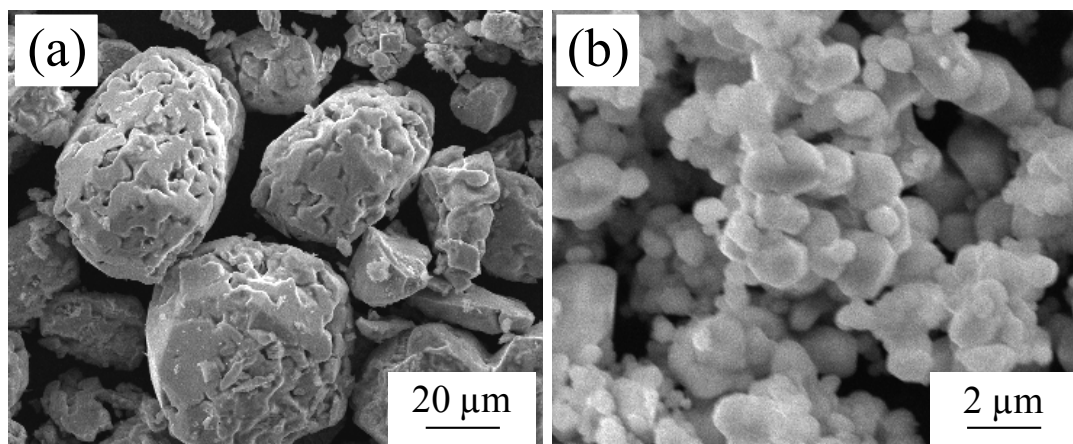


Fig.4.9 SEM images of $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ crystals grown at holding temperatures of (a) 900°C (run4-5) and (b) 400°C (run4-6).

4. 4 まとめ

第4章では、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶のLiOHフラックス育成について述べた。溶質濃度 5 mol% および保持温度 500°Cの育成条件にて、 $\{211\}$ および $\{110\}$ 面に囲まれた $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶を育成することに成功した。結晶の平均サイズは 59 μm であった。XRD分析から、生成相が $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 単一相であることを確認した。その格子定数は $a = 1.281 \text{ nm}$ であり、文献値($a = 1.282 \text{ nm}$)とよく一致した。TEM観察から、育成した $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ が単結晶であることを確認した。結晶の形状は溶質濃度に大きく影響した。溶質濃度を 1 mol%に低下したとき、約 30 μm の多面体状の $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶が生成した。溶質濃度 10 mol%に増大したとき、約 60 μm の自形発達の乏しい $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶が生成した。さらに溶質濃度を 20 mol%まで増大させると、自形のない $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶のほか、 LiNbO_3 および LaOH_3 が共生した。これらの結果から、溶質濃度 5 mol%以下のときには、溶液からの結晶成長プロセスにより $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶が生成し、10 mol%以上では未溶解の溶質が存在し固相反応とフラックス成長が混合したと考えられる。保持温度も結晶形状および生成相に大きな影響を与えた。保持温度 900°Cのとき、無数の穴のをもつ $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶が単一相で生成した。これは、高温加熱による $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ の熱分解により生じると考察した。一方、フラックス融点温度以下である保持温度 400°Cでは、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ のほか、 LiNbO_3 、 Nb_2O_5 および LaOH_3 が生成することがわかった。

参考文献

- 1) 稲熊宜之, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会 編, オーム社 (2010), pp.562-563.
- 2) V. Thangadurai, W. Weppne, *J. Solid State Chem.*, **179(4)**, 974-984 (2006).
- 3) B. Koch, M. Vogel, *Solid State Nucl. Magn. Res.*, **34(1-2)**, 37- 43 (2008).
- 4) ICDD PDF 45-0109.
- 5) E. J. Cussen, *J. Mater. Chem.*, **20(25)**, 5167–5173 (2010).
- 6) V. Thangadurai, S. Adams, W. Weppner, *Chem. Mater.*, **16(16)**, 2998-3006 (2004).
- 7) S. Narayanan, V. Thangadurai, *J. Power Sources*, **196(19)**, 8085-8090 (2011).
- 8) H. Peng, Q. Wu, L. Xiao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **66(1)**, 175-179 (2013).
- 9) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭 編, “化学大辞典” (1989), p.1173.

第 5 章

フラックスコーティング法による LiCoO_2 結晶層の形成と そのLIB性能評価

第5章 フラックスコーティング法による LiCoO_2 結晶層の形成とそのLIB性能評価

5. 1 はじめに

第1章に記載したように、電池性能を向上させるためには電極構造がきわめて重要であり、さまざまな電極構造が研究されている。¹⁻⁷エネルギー密度の向上には、電極あたりの活物質密度の増大が有効である。通常のLIB正極には、正極活物質の他に導電助材や結着剤が使用されている。⁸しかし、正極合剤のなかでエネルギー貯蔵に寄与するのは活物質のみであるため、エネルギー密度を向上するには活物質密度を増大させなければならない。一方、出力密度を向上するためには、 Li^+ および e^- がスムーズに移動できる電極構造が望まれる。通常は、導電助材添加量を増大する、活物質を小型化する、活物質層の多孔度を大きくするなどにより出力密度を増大させる。⁹⁻¹¹しかし、助材添加量や多孔度の増大は活物質密度の減少と同義であり、いずれもエネルギー密度を減少させてしまう。この二律背反の解へのアプローチの一つとして、添加剤フリー電極の作製が期待されている。⁵⁻⁷これは、集電体表面に活物質層を直接形成(製膜)するため、バインダーなしで活物質層と集電体が接合されている。また、活物質層を膜にするあるいは活物質粒子界面を接合することで、活物質層内の電子伝達経路を活物質自身で形成する導電助材フリー電極となる。このような活物質層を形成するためには、言うまでもなく、各界面を良好に構築しながら活物質層を形成する技術が必要となる。

本研究では、フラックスコーティング法により、 LiCoO_2 活物質結晶を基材表面に直接形成することをめざした。フラックスコーティング法では、基板表面を核形成サイトとして結晶が成長させるため、緻密に接合された活物質結晶層/基材界面を実現できると期待した。¹²また、 LiCoO_2 は、電気伝導率が $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程度と高いため、正極層内の電子伝導経路は結晶層のみで確保できると期待した。第2章では、 NaCl フラックス育成した LiCoO_2 結晶が優れたLIBs出力性能を示すことを報告した。しかし、この育成条件は 900°C での加熱を必要とし、基材と原料が反応する可能性が高い。また、導電助材なしで高い出力密度を実現するには、さらに小型な LiCoO_2 結晶を育成できることが望ましい。そこで、本研究では、 LiNO_3 - LiOH 混合フラックスに着目した。このフラックスは比較的低温で溶融(共晶点: 186°C , $60.1 : 39.1 \text{ mol}$) ¹³するため、低温での結晶育成が期待できる。

本章では、 LiNO_3 - LiOH 混合フラックスを用いたフラックスコーティング法による LiCoO_2 結晶層の形成およびそのLIB性能を記載する。はじめに、 LiNO_3 - LiOH 混合フラックス法による LiCoO_2 結晶粒子の育成条件を検討し、そのLIB性能を評価した。つづいて、 LiCoO_2 結晶粒子の育成条件をもとにして、フラックスコーティング法にてPt基板表面に LiCoO_2 結晶層を直接形成した。この結晶層/基材を助剤フリー正極として使用し、LIB性能を評価した。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 LiNO₃-LiOHフラックス法によるLiCoO₂結晶の育成

出発原料に、Co(NO₃)₂・6H₂O(純度 98%, 和光純薬工業), LiNO₃(特級, 和光純薬工業)およびLiOH・H₂O(特級, 和光純薬工業)の市販試薬を用いた。Co(NO₃)₂・6H₂OをLiCoO₂結晶のCo原料として 2.496 g使用した。Li源およびフラックス(自己フラックス)として, LiNO₃およびLiOH・H₂Oを 6.828 gおよび 2.676 g使用した。この混合物では, 系内のCo濃度が 5 mol%となり, LiNO₃とLiOHが共晶組成(LiNO₃ : LiOH = 60.4 : 39.6 mol)となる。この混合試薬をアルミナるつぼ(容積 30 cc, 純度 99.9%)に充填し, 電気炉に設置した。15°C・min⁻¹の速度で 200~500°Cまで加熱して 3 h保持した後, 200°C・h⁻¹の速度で 100°Cまで冷却した。以後室温付近まで冷却した後, 炉内から取り出したるつぼを温水に浸けてフラックスを溶解除去した。結晶を回収して 100°Cの恒温槽で乾燥した。

育成した結晶を粉末X線回折(XRD, Mini Flex II, リガク)法により同定した。X線源にはCuK α (λ = 1.54518 Å)を用いた。結晶相データベースには, International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File (ICDD PDF)を使用した。得られた回折パターンのおよび 003_{LiCoO₂}および 104_{LiCoO₂}の回折線における回折角度(2θ = 18.9°付近および 2θ = 45.2°付近)とブラッグの式を用いて格子間隔を算出したのち, 六方晶系の計算式を用いて生成結晶の格子定数を算出した。¹⁴誘導結合プラズマ(ICP-OES, SPS5510, エスアイアイ・ナノテクノロジー)分析により構成元素比を測定した。生成結晶を電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM, JSM-7600F, 日本電子)にて観察した。SEM像からランダムに選んだ結晶 200 個の直径と厚さを計測し, 結晶の平均サイズを算出した。高分解能透過型電子顕微鏡(TEM, EM-002B, トプコン)を用いて生成結晶を観察した。制限視野回折(SAED)像のスポット間距離とカメラ定数から格子間隔を算出し, 回折スポットおよび観察方位を指数付けした。¹⁵

5. 2. 2 LiNO₃-LiOHフラックス育成したLiCoO₂結晶粒子のLIB性能評価

育成したLiCoO₂結晶を正極活物質に使用し, コイン型(R2032)LIBsを作製した。LiCoO₂結晶, アセチレンブラック(導電助材)およびポリフッ化ビニリデン(結着剤)を 80:15:5 wt%の割合で混合した。その後, N-メチル-2-ピロリドン(分散媒)を加え, 正極合剤ペーストを作製した。この正極合剤ペーストをアルミ箔(集電体)に塗布し, 120°Cで 24 h真空乾燥した。乾燥後の電極を正極として使用した。金属リチウム(純度 99.9%以上, 本城金属)を負極に使用した。濃度 1 Mのヘキサフルオロリン酸リチウムを含むエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/エチルメチルカーボネート(1 M LiPF₆ in EC/DMC/EMC, キンダ化学)を電解液として使用した。O₂濃度およびH₂O濃度を 1 ppm以下に制御したAr雰囲気グローブボックス内でLIBsを作製した。このコイン型LIBを, 充放電装置(HJ1001SD8, 北斗電工)を用いて充放電した。充放電モードを定電流(ccモード), 電圧を 2.5~4.2 Vおよび測定温度を 25°Cとした。

5. 2. 3 フラックスコーティング法によるLiCoO₂結晶層の形成

結晶層を形成する基材にPt基板(φ14×t0.1 mm)を使用した。アルミナるつぼ(容積 30 cc, 純度 99.9%)の壁面に、カプトンテープを用いてPt基板を固定した。LiCoO₂結晶が形成される面積が約 10×10 mmとなるようにして固定した。このPt基板を固定したるつぼに結晶粒子合成で用いた混合試薬を充填し、保持温度 500°Cの条件でLiCoO₂結晶層を形成した。温水中でフラックスを溶解除去したのち、結晶層を形成した基板を回収した。この基板を再び温水中に漬けて 15 min超音波洗浄し、基板に固定されていない(堆積しただけの)結晶を除去した。その後、回収した基板をアニーリング処理した。基板を電気炉に設置し、700°C・h⁻¹の速度で 700°Cまで加熱し、その温度で 1 h保持した。

育成した結晶をXRD法により同定した。X線源にはCuKα($\lambda = 1.54518 \text{ \AA}$)を用いた。結晶相データベースには, ICDD PDFを使用した。得られた回折パターン¹⁴の 003_{LiCoO₂}および 104_{LiCoO₂}の回折線における回折角度($2\theta = 18.9^\circ$ 付近および $2\theta = 45.2^\circ$ 付近)とブラッグの式を用いて格子間隔を算出したのち、六方晶系の計算式を用いて生成結晶の格子定数を算出した。¹⁴生成結晶をFE-SEMおよびTEMにて観察した。SEM像からランダムに選んだ結晶 200 個の直径と厚さを計測し、結晶の平均サイズを算出した。制限視野回折(SAED)像のスポット間距離とカメラ定数から格子間隔を算出し、回折スポットおよび観察方位を指数付けした。¹⁵

5. 2. 4 フラックスコーティング形成したLiCoO₂結晶層のLIB性能評価

作製したLiCoO₂結晶層/Pt基板を 120°Cで 24 h真空乾燥したのち、添加剤フリー正極として使用した。負極に金属リチウムを、電解液に 1 M LiPF₆ in EC/DMC/EMCを使用した。O₂濃度およびH₂O濃度を 1 ppm以下に制御したAr雰囲気グローブボックス内でLIBsを作製した。このコイン型LIBを、充放電装置(HJ1001SD8, 北斗電工)を用いて充放電した。充放電モードをccモード、電圧を 2.5~4.2 Vおよび測定温度を 25°Cとした。サイクリックボルタンメトリー(CV)および電気化学インピーダンス分光分析(EIS)には、ポテンショガルバナスタット(VSP-300, バイオロジック)を使用した。CV評価を、電圧を 3.0~4.2 V、走査電位を 0.1~2 mV・s⁻¹および測定温度を 25°Cとして実施した。EIS評価を、周波数域を 10⁶~10⁻³ Hz、変調電圧を 10 mVおよび測定温度を 25°Cとして実施した。

5. 3 結果と考察

5. 3. 1 LiNO₃-LiOHフラックス法によるLiCoO₂結晶の育成

保持温度 500°Cにおいて、板状LiCoO₂ナノ結晶を育成することに成功した。育成した結晶のSEM像をFig.5.1 に示す。生成結晶は六角板を基本形状とした。結晶の平均サイズは、直径 160 nmおよび厚さ 50 nmであった。育成した結晶のXRDパターンをFig.5.2 に示す。得られたXRDパターンは、LiCoO₂のICDDパターン(PDF 75-0532)と一致し、生成物がLiCoO₂単一相であることを確認した。しかし、XRDパターンから算出した格子定数は $a = 2.784 \text{ \AA}$ および $c = 14.248 \text{ \AA}$ であり、文献値($a = 2.816 \text{ \AA}$ および $c = 14.052 \text{ \AA}$)¹⁶から乖離した。 a 軸方位に 0.032 \AA 短くおよび c 軸方位に 0.196 \AA 長くなり、層間距離が小さくなっていることがわかる。これは、Li⁺とCo³⁺が $3a$ および $3b$ サイトに完全に分かれた層状岩塩型構造ではなく、Li⁺とCo³⁺が $3a$ および $3b$ サイトに混在した岩塩型構造^{17,18}が共生した可能性を示唆している。ICP分析から、生成結晶に含まれるLiとCoの元素比が 1.00 であることを確認した。きわめて高純度なLiCoO₂が得られたことから、格子定数の変化はLi⁺欠損ではなくカチオンミキシングに起因すると考えられる。この岩塩型構造型LiCoO₂では、クーロン効率およびサイクル効率が小さいことが報告されており、¹⁹後述するLIB性能評価の結果とも一致する。育成したLiCoO₂結晶のTEM像をFig.5.3 に示す。明視野像から、結晶のファセットが観察された。SAEDパターンは、シャープな回折スポットが規則正しく配列しており、LiCoO₂が単結晶であることがわかった。格子像からもきれいな原子配列が観察され、観察したひとつのLiCoO₂が稜面体晶系に属する単結晶であることを確認した。以上の結果から、LiNO₃-LiOHフラックス法により、500°Cという比較的低い温度でLiCoO₂結晶を育成することに成功したと結論づけた。

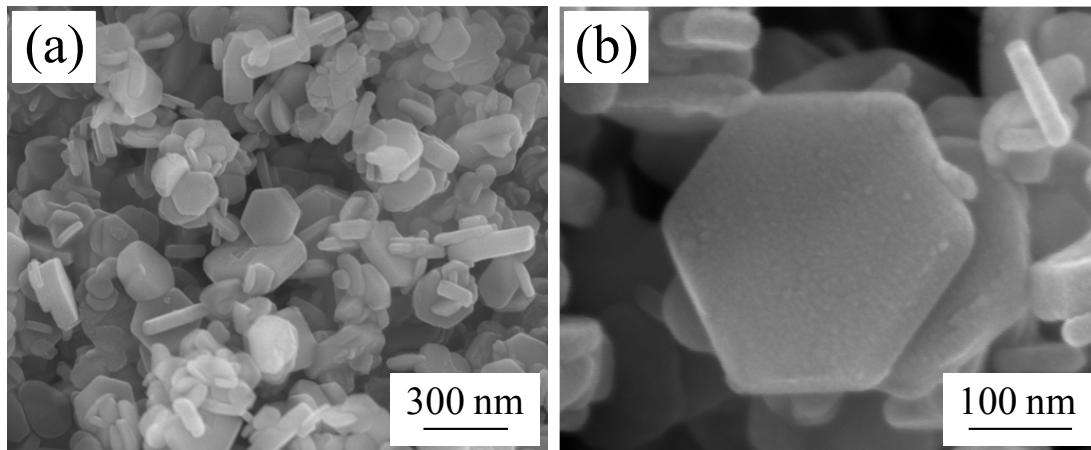


Fig.5.1 (a) Low- and (b) high-magnification SEM images of LiCoO₂ crystals grown at a holding temperature of 500°C.

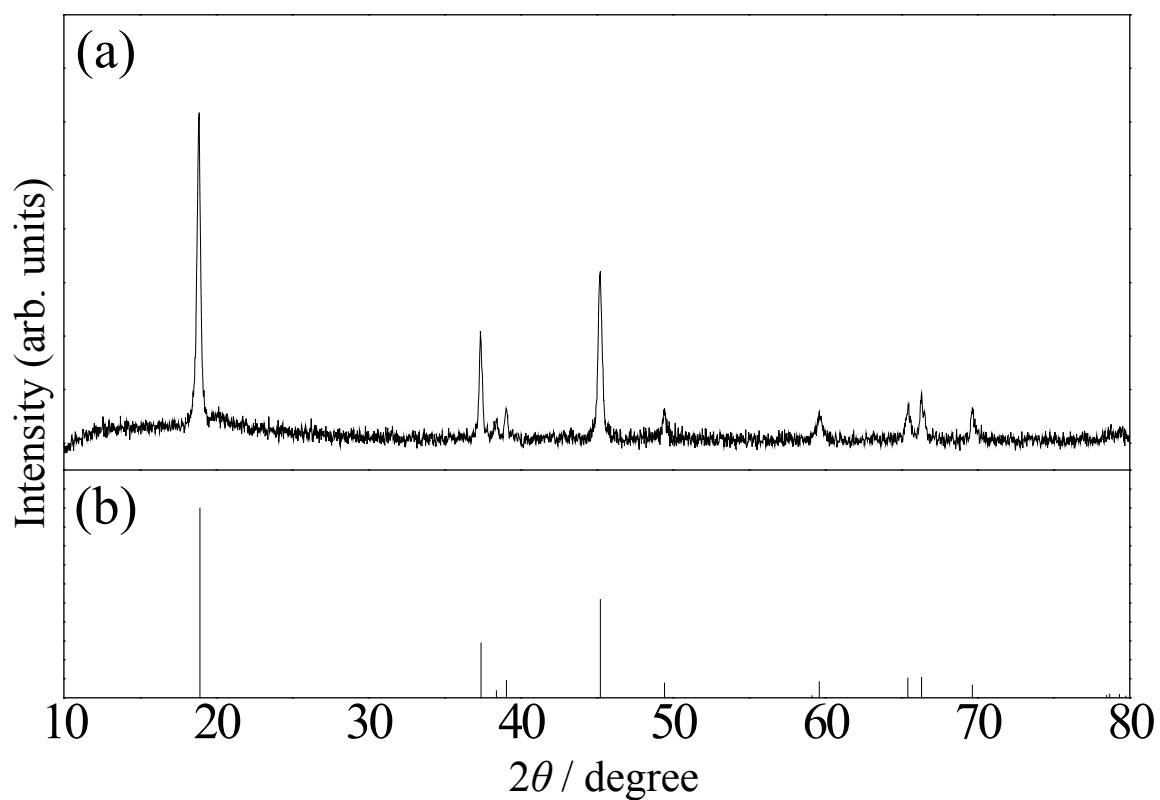


Fig.5.2 XRD profiles of (a) pulverized crystallites grown at a holding temperature of 500°C and (b) ICDD data of LiCoO₂ (PDF 75-0532).

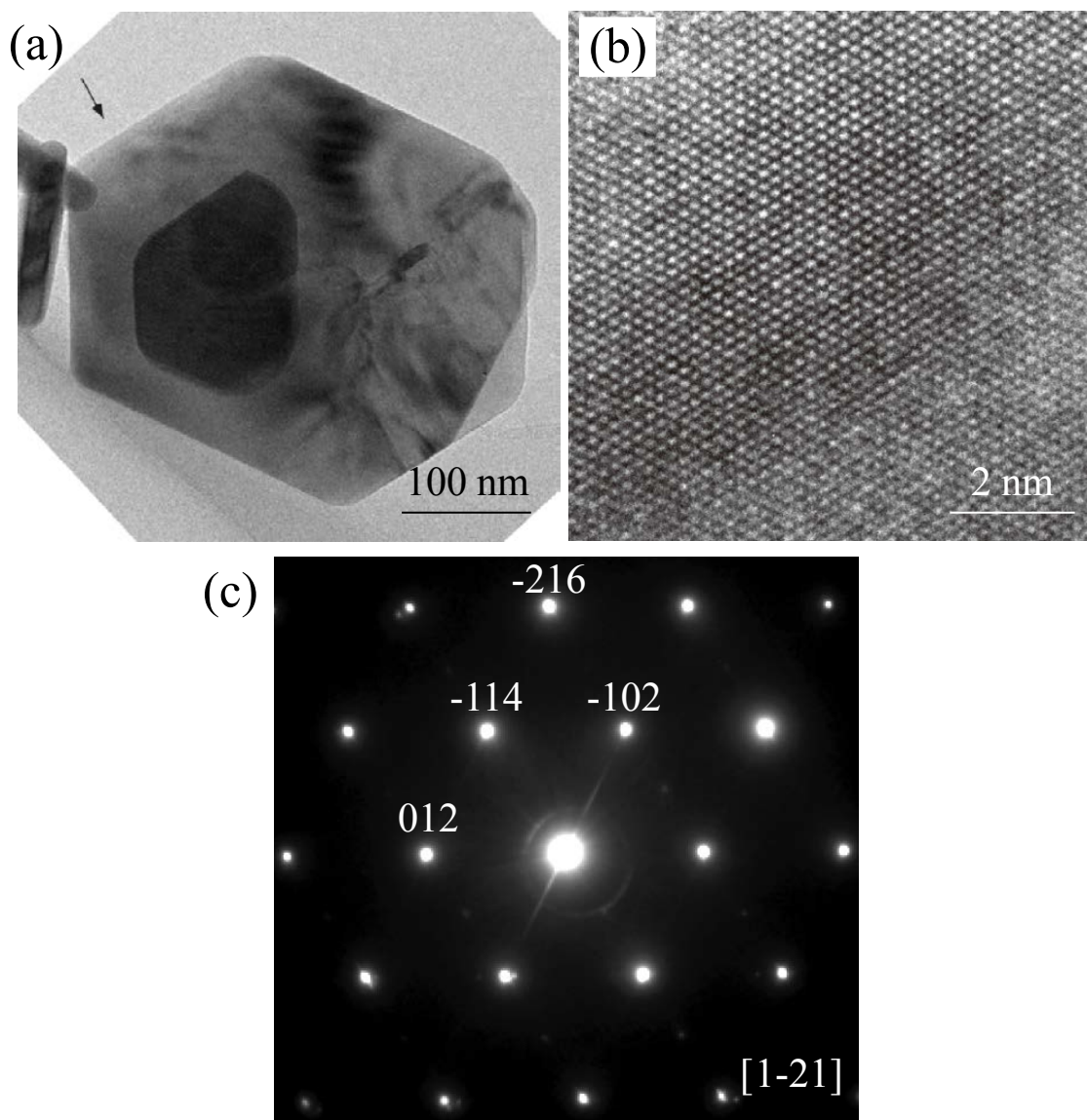


Fig.5.3 (a) Bright-field TEM micrograph, (b), lattice image, and (c) SAED pattern taken from a single LiCoO₂ crystal.

次に、保持温度 300°Cおよび 200°Cとして結晶を育成した。各保持温度で育成した結晶のXRDパターンをFig.5.4 に示す。保持温度 300°Cのとき、 LiCoO_2 が単一相で得られた。一方、保持温度 200°Cで得られた生成物は Co_3O_4 が主相であった。この温度では LiCoO_2 は安定相として存在できず、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解により Co_3O_4 が生成したと考えられる。各保持温度で育成した結晶のSEM像をFig.5.5 に示す。保持温度 300°Cのとき、板を基本形とする結晶が観察されたが、500°C育成時に比べて自形の発達が乏しかった。保持温度 200°Cのとき微細な球状粒子が生成しており、結晶は観察されなかった。

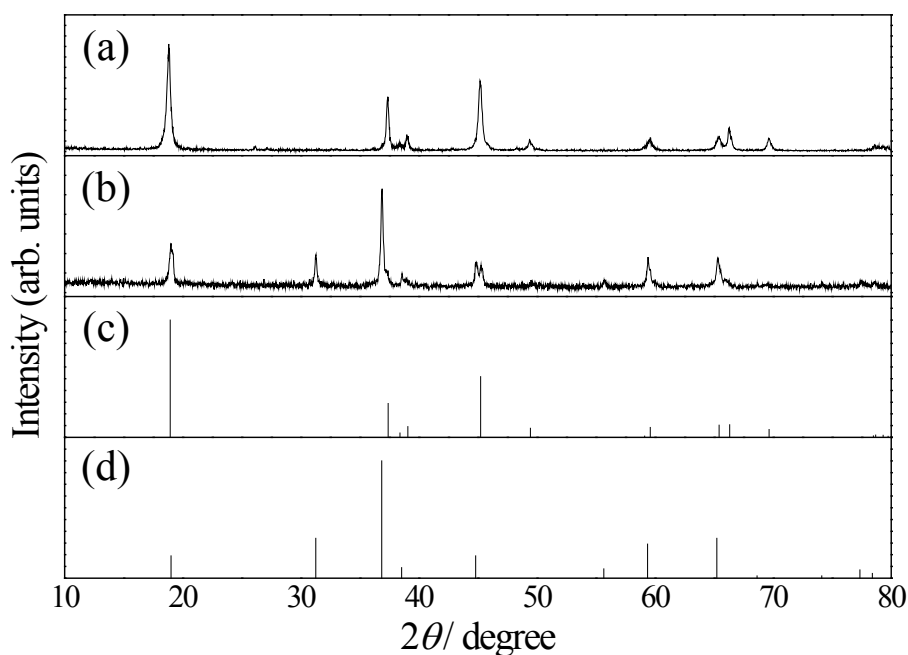


Fig.5.4 XRD profiles of pulverized crystallites grown at holding temperatures of (a) 300°C and (b) 200°C. ICDD data of (c) LiCoO_2 (PDF 75-0532), and (d) CoO (PDF 09-0402).

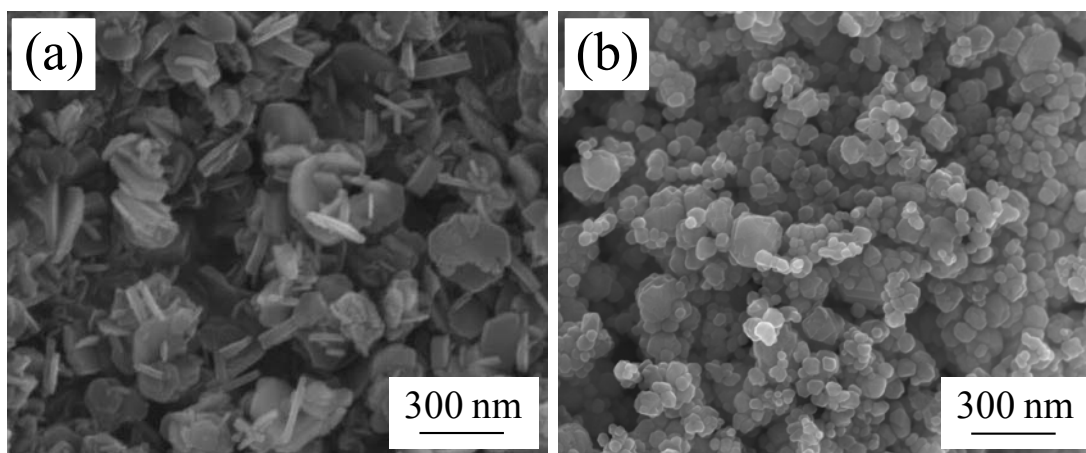


Fig.5.5 SEM images of (a) LiCoO_2 crystals grown at 300°C and (b) Co_3O_4 powders obtained at 200°C.

5. 3. 2 LiNO₃-LiOHフラックス育成したLiCoO₂結晶粒子のLIB性能評価

保持温度 500°Cで育成したLiCoO₂結晶を正極活物質に用いて作製したコイン型電池の、0.1Cにおける充放電曲線をFig.5.6に示す。育成したLiCoO₂結晶の1サイクル目の充電容量は143 mAh·g⁻¹であり、クーロン効率は78%であった。2サイクル目および3サイクル目の充電容量はそれぞれ130および123 mAh·g⁻¹であり、クーロン効率はそれぞれ92%および93%であった。NaClフラックス育成したLiCoO₂結晶に比べ、初期クーロン効率が小さいことおよびサイクル容量損失が大きいことがわかる。これは、岩塩型構造のLiCoO₂結晶が混在していることを示唆している。¹⁷⁻¹⁹この構造では、Li⁺とCoO⁻から成る層状構造がきちんと形成されていないため、充電で脱離したLi⁺がその後の放電でLi_xCoO₂ホストに戻らないことが知られている。岩塩型構造(立法晶系)から層状構造(稜面体晶系)に相転移させるには、700°Cから900°Cまでの高温で熱処理すればよい。²⁰粒子の熱処理では凝集体生成が懸念されるためにLIB材料に用いる場合には好ましくないが、結晶層であれば結晶が基板表面にすでに固定されるため問題にならないと考えられる。以上の結果から、この結晶条件をフラックスコーティング形成に転用することが可能であると判断した。

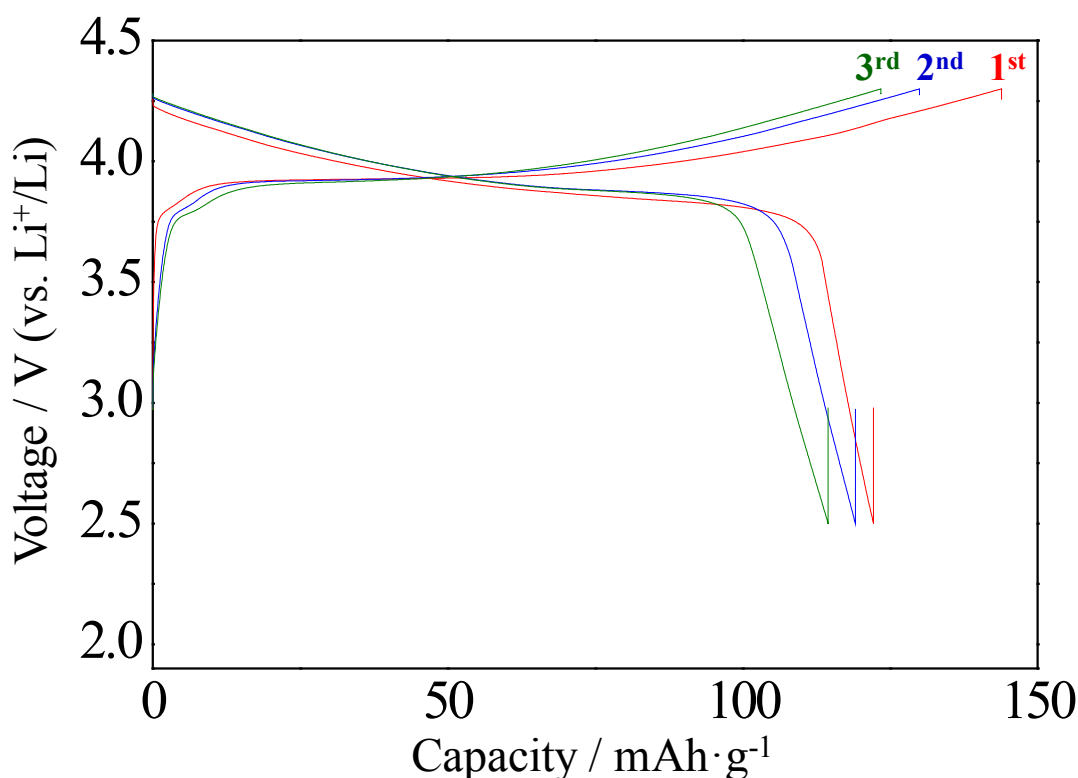


Fig.5.6 Voltage-capacity profile of a LIB using flux grown LiCoO₂ crystals measured at 0.1C.

5. 3. 3 フラックスコーティング法による LiCoO_2 結晶層の形成

LiNO_3 - LiOH フラックスを用いたフラックスコーティング法により、 LiCoO_2 結晶層をPt基板上に直接形成した。未処理のPt基板および LiCoO_2 結晶層形成後の基板の光学写真をFig.5.7に示す。結晶層を形成した部分が黒色に変化した様子がわかる。Fig.5.7(b)の基板淵の結晶層が形成されていない部分は、カプトンテープにて固定した部分である。この結晶層は非常に強固に製膜されており、溶解除去中の超音波洗浄やスコッチテープを用いた引っ張り試験では剥離しなかった。アニーリング処理前後の結晶層の表面SEM像をFig.5.8に示す。いずれにおいても、板状結晶からなる結晶層が形成された様子を観察した。個々の結晶板は基板から立つように成長しており、板側面が上を向いていた。アニーリング処理前では、結晶の平均サイズは直径 430 nm および幅 10 nm であり、アスペクト比は 43 であった。一方、アニーリング処理後では、結晶の平均サイズは直径 370 nm および幅 60 nm であり、アスペクト比は 6 であった。アニーリング処理後の結晶面はきわめてフラットであった。このアニーリング処理により、 LiCoO_2 結晶粒子間での焼結および原子の再配列による粒成長が進行したと考えられる。

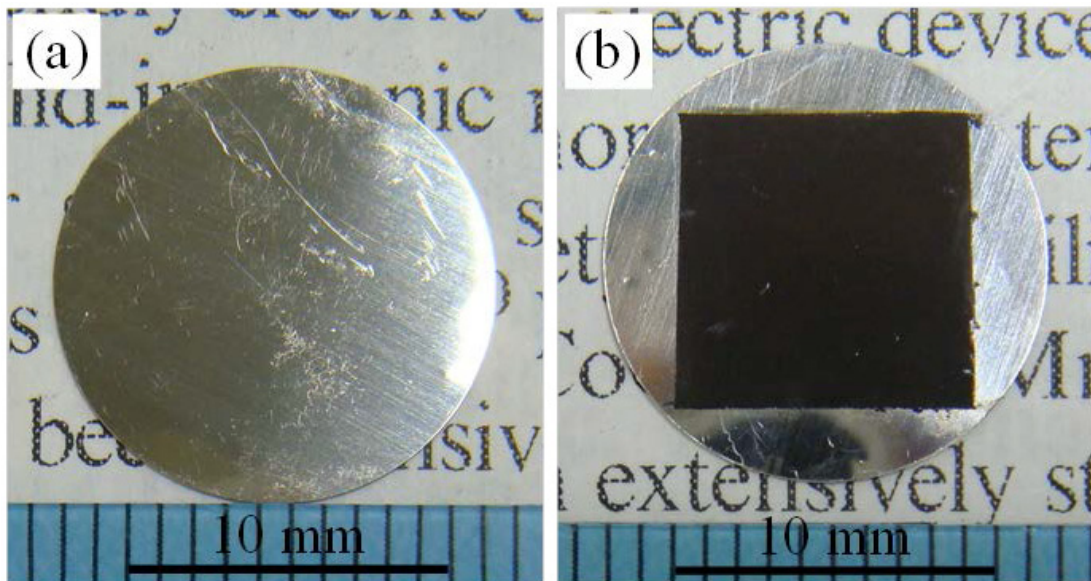


Fig.5.7 Digital photographs of the (a) as purchased Pt substrate and (b) after the growth of the LiCoO_2 crystal layer by flux coating.

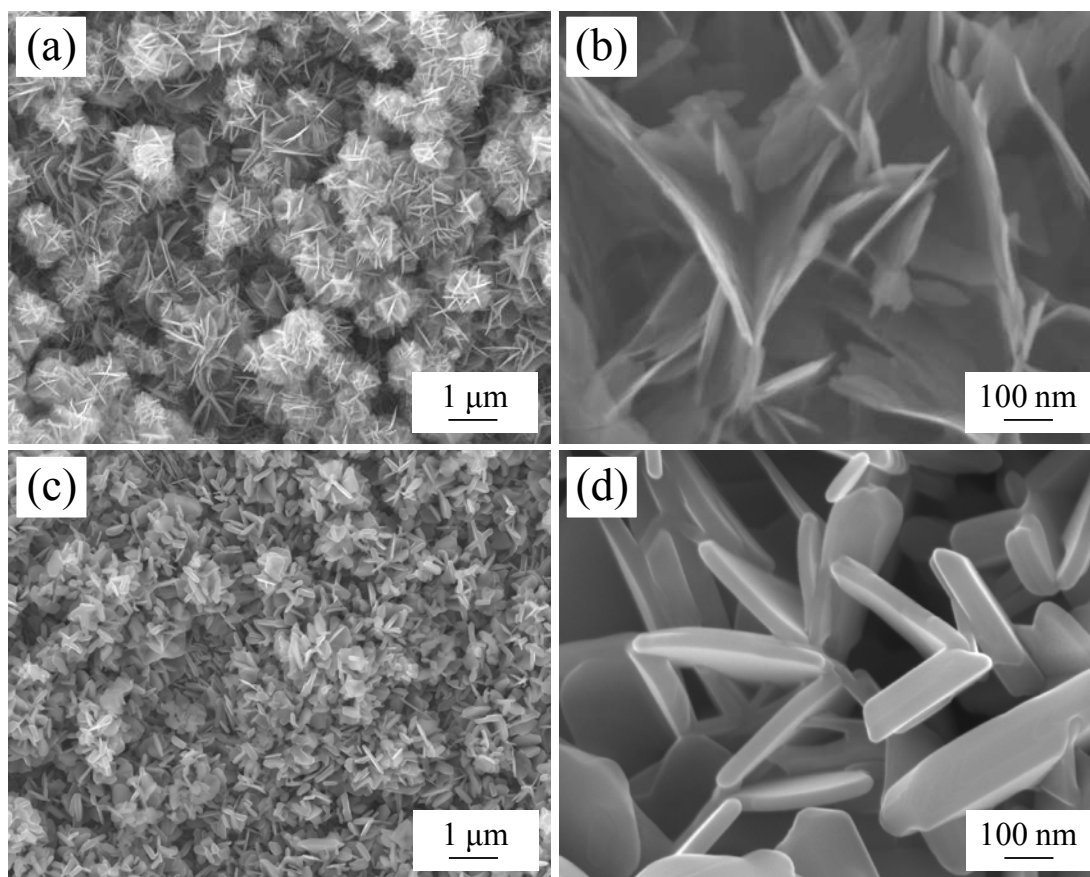


Fig.5.8 Surface SEM images of LiCoO₂ crystal layers grown on the Pt substrates with difference magnifications (a, b) as grown and (c,d) after annealing at 700°C.

アニーリング処理前後のLiCoO₂結晶層/Pt基板のXRDパターンをFig.5.9 に示す。いずれにおいても、得られたXRDパターンは、LiCoO₂ (ICDD PDF 75-0532) およびPt (ICDD PDF 04-0802) の回折パターンと一致し、生成結晶がLiCoO₂単一相であることを確認した。また、ICDDの回折線に比べ、 003_{LiCoO_2} 、 104_{LiCoO_2} および 101_{LiCoO_2} のピーク強度比が大きいことがわかる。これは、LiCoO₂結晶の{001}、{104}および{101}面が他の結晶面に比べて大きく発達していることを示している。アニーリング処理前ではLiCoO₂回折線の半値幅(HMFW)が大きく、これは個々の結晶粒子の厚さが約 10 nmときわめて薄いことに起因すると考えられる。このパターンから算出した格子定数は $a = 2.812 \text{ \AA}$ および $c = 14.011 \text{ \AA}$ となるが、HMFWがきわめて大きいため信憑性は低いと考えている。一方、アニーリング処理後のXRDパターンでは、LiCoO₂に起因する回折線のHMFWが非常に小さくなった。XRDパターンにおけるHMFWの減少は結晶子サイズの増大および熱ひずみの減少を示しており、アニーリング処理により個々のLiCoO₂結晶の粒成長および原子再配列によるひずみの緩和が生じたと考えられる。その格子定数は $a = 2.793 \text{ \AA}$ および $c = 14.041 \text{ \AA}$ であり、層状構造型LiCoO₂の文献

値($a = 2.816 \text{ \AA}$ および $c = 14.052 \text{ \AA}$)¹⁶とよく一致した。これらの結果から、フラックス法とアニーリング処理の二段階プロセスにより、層状構造をもつ高品質な LiCoO_2 結晶層を形成することができたと結論付けた。

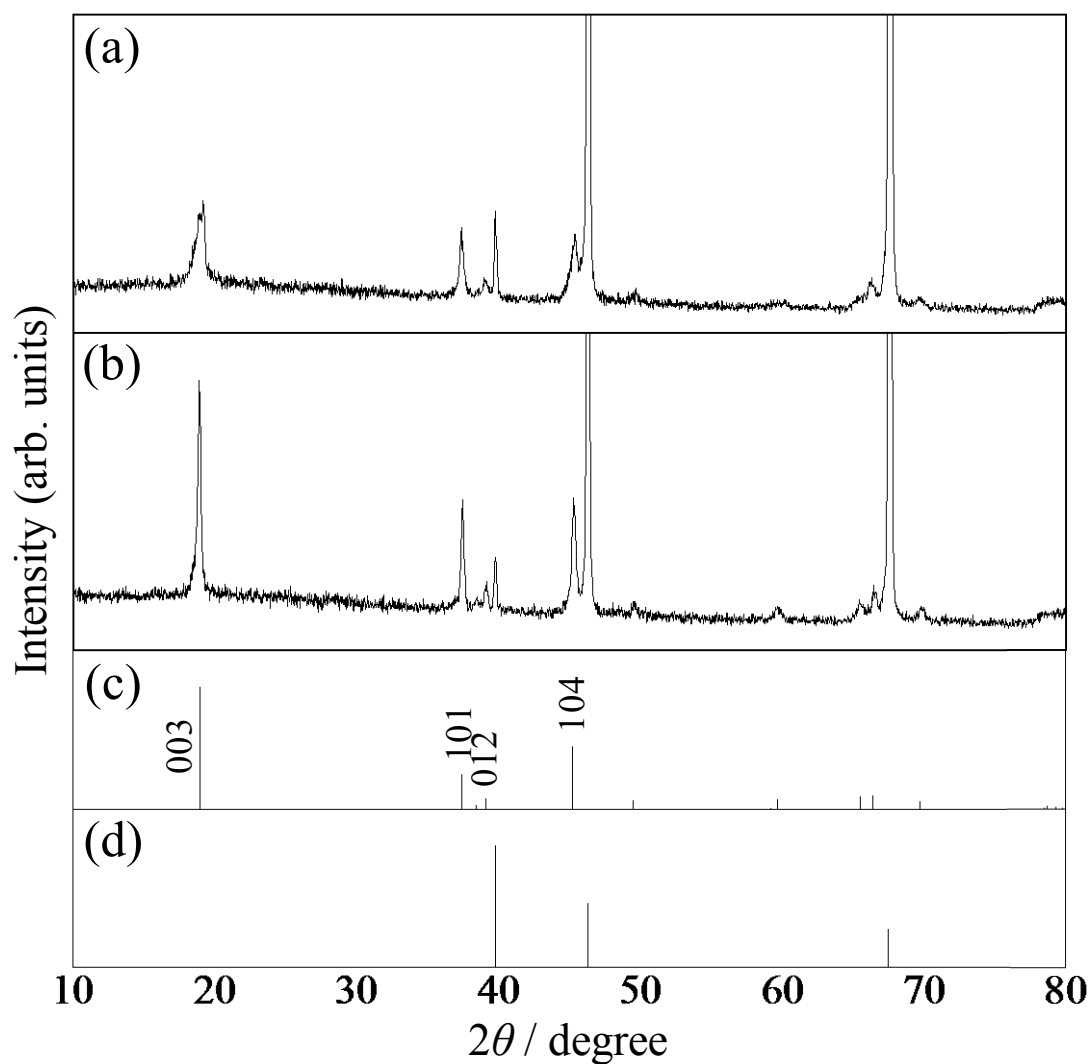


Fig.5.9 XRD profiles of LiCoO_2 crystal layers grown on the Pt substrates (a) as grown and (b) after annealed at 700°C. ICDD data of (c) LiCoO_2 (PDF 75-0532) and (d) Pt (PDF 04-0802).

この LiNO_3 - LiOH を用いたフラックスコーティング法における結晶層形成においては、保持温度が 500°C であることがきわめて重要となる。保持温度を 600°C および 400°C として作製した LiCoO_2 結晶層/Pt基板のXRDパターンをFig.5.10 に示す。保持温度を 600°C に増大したとき、 Li_2PtO_3 が副産物として生成し、フラックスと基板が反応することを示している。そのため、本系では 600°C 以上の温度では LiCoO_2 結晶層を単一相で形成することはできず、作製プロセスはフラックス法を利用した結晶層形成とその後のアニーリング処理の二段階が必要となる。一方、保持温度を 400°C に減少した場合、 Co_3O_4 が副生成物としてわずかに生成してしまうことがわかった。

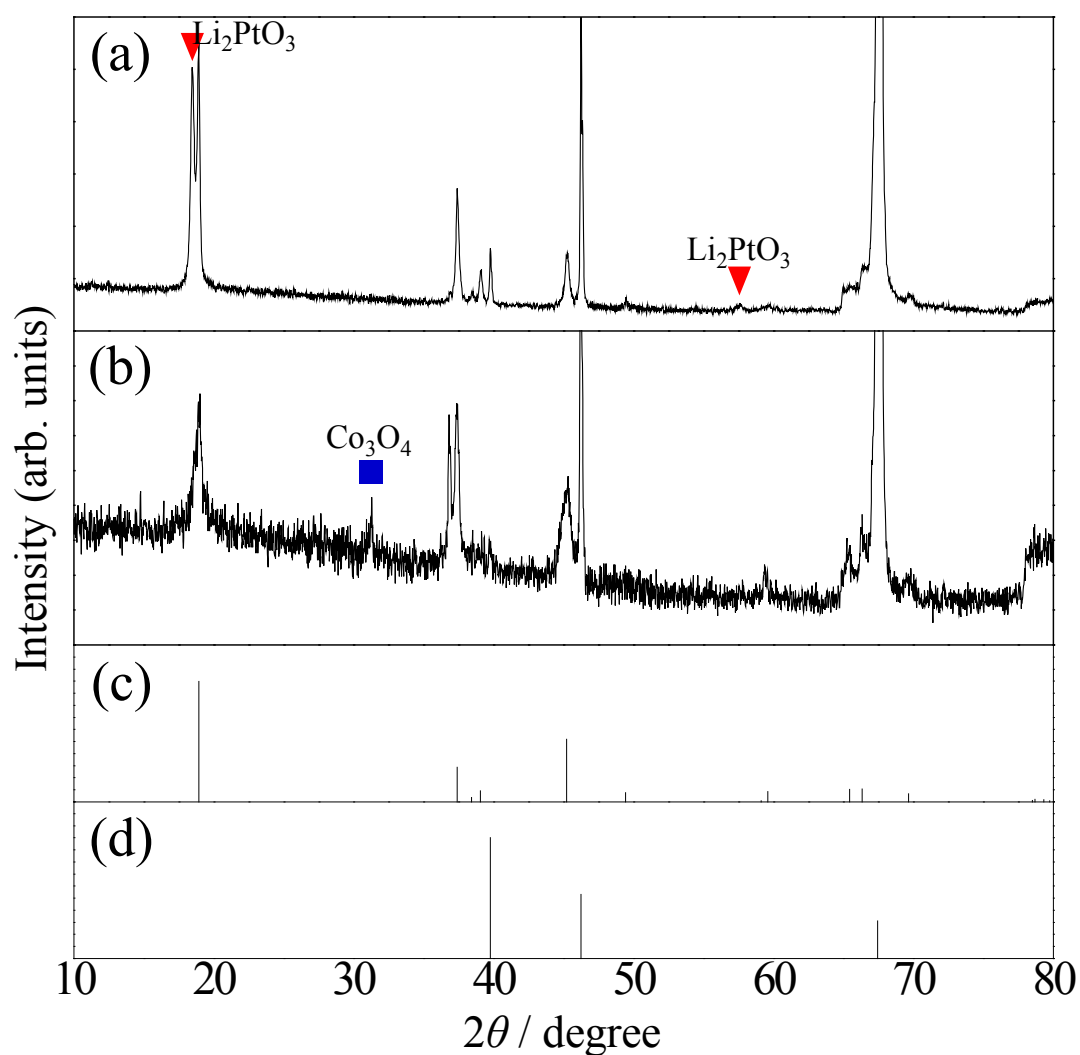


Fig. 5.10 XRD profiles of LiCoO_2 layers grown on Pt substrates by the flux coating at (a) 600°C and (b) 400°C . ICDD data of (c) LiCoO_2 (PDF 75-0532) and (d) Pt (PDF 04-0802).

アニーリング処理後の LiCoO_2 結晶層/Pt基板の断面TEM像をFig. 5.11 に示す。明視野像から、板状結晶が基板表面から立つように成長した様子が観察された。また、基板最表面には、緻密な結晶からなる層が形成されていた。これは、**evolution-selective growth**初期過程で発生するランダム配向した結晶核であると考えられる(成長様式の詳細は後述する)。個々の結晶には明確なファセットが観察され、きれいな自形をもつことがわかる。結晶の板側面は、板表面に対して異なる面角をもつ 2 種類の面が観察された。XRD分析の結果と併せて考察すると、板表面が $\{001\}$ 面であり、側面が $\{101\}$ および $\{104\}$ 面であることが推測される。また、 $\{001\}$ 、 $\{101\}$ 、 $\{012\}$ および $\{104\}$ 面で囲まれた LiCoO_2 の結晶形は、TEMやSEMで観察された LiCoO_2 結晶の形とよく一致する。個々の結晶から、シャープな回折スポットが規則正しく配列したSAEDパターンが得られた。これは LiCoO_2 が単結晶であることを示している。結晶/基板の界面は、ボイド形成なくきわめてスムーズに接合されている様子が観察された。また、Pt基板の最表面には非常に緻密な結晶子の集合層が観察され、これが結晶層形成初期に生じるのランダム配向結晶核と考えられる。

これらの結果を踏まえ、 LiCoO_2 結晶層の形成メカニズムを考察した。形成モデルをFig.5.12 に示す。500°Cでの加熱により、出発試薬が溶解して高温溶液になる(a)。その後の冷却による過飽和を駆動力として核形成および結晶成長が進行する。まず、基板表面を核形成サイトとして結晶核が発生する(不均一核形成, (b))。Ptと LiCoO_2 では、いずれの格子間隔においてもミスフィットが大きいため、Pt基板表面はランダム配向した結晶核で覆われる。その後、過飽和が続く間は結晶成長が進行する。このとき、結晶成長の原料は液相から基板表面の方向に供給されるため、結晶は基板表面から上方向に選択的に成長する(c-d)。また、 LiCoO_2 の結晶構造では格子定数 a が格子定数 c に比べてきわめて小さく、 a 軸方位の引力が強いことがわかる。¹⁶ちなみに、 a 軸方位では Co-O のイオン結合性と共有結合性が混在し(Paulingのイオン性程度で約 51%)、 c 軸方位は CoO_6 と Li^+ のイオン性結合が支配的である。²¹そのため、 a 軸方位への原料供給が速度的に優位となり、結晶は a 軸方位に成長する(すなわち、 c 面が大きく発達する)と考えられる。その後のアニーリング処理では、近接する結晶どうしでの粒成長が生じる。表面エネルギーの大きな面を安定化させるため、表面積の小さい板側面を大きくするように原子の再配列が起こり、結晶のアスペクト比が減少する(e)。

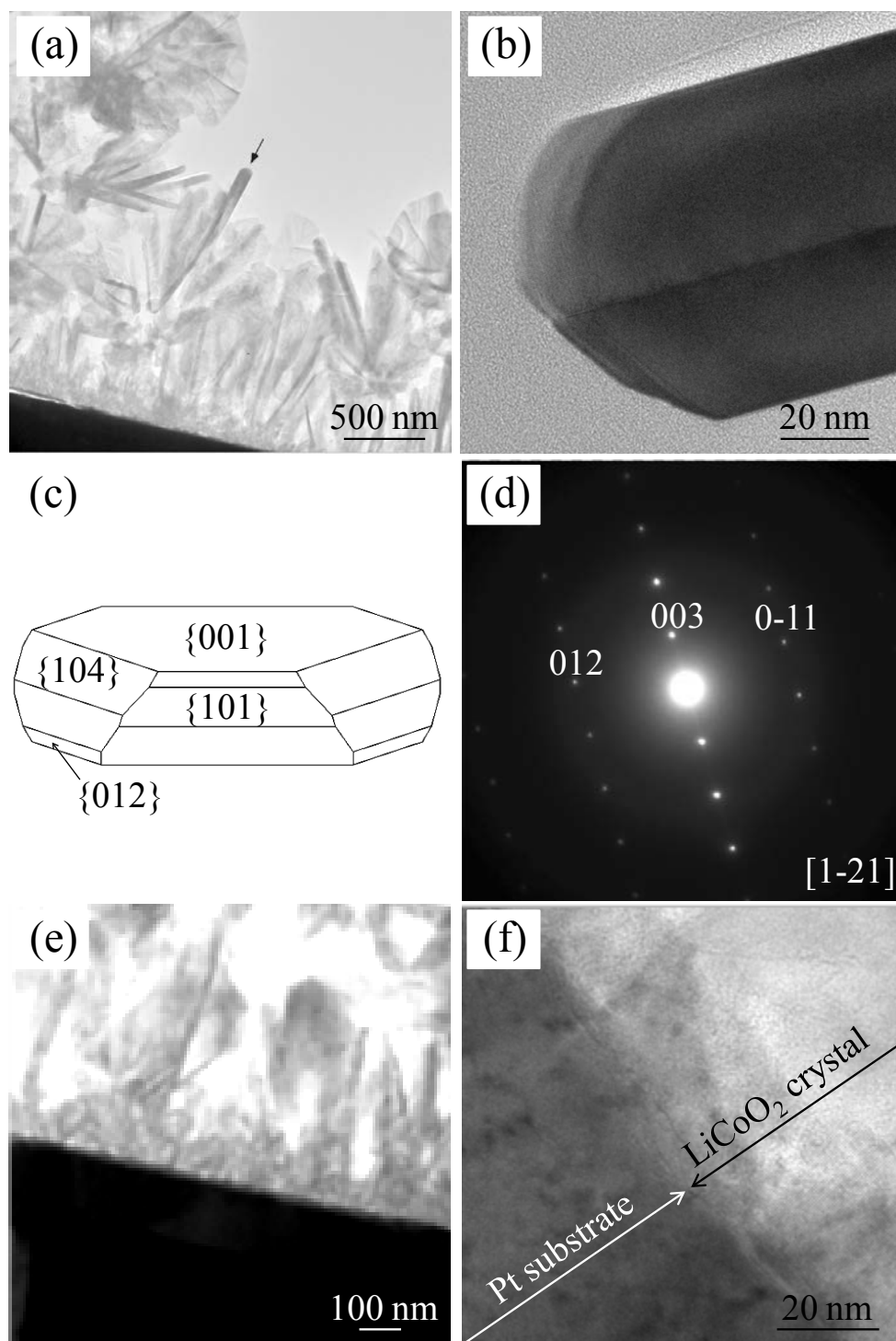


Fig.5.11 (a) Cross-sectional bright-field TEM micrograph of annealed LiCoO_2 crystal layer, (b) bright-field TEM micrograph of single LiCoO_2 crystal in (a) highlighted with the arrow, (c) schematic illustration of a LiCoO_2 crystal surrounded by $\{001\}$, $\{101\}$, $\{012\}$, and $\{104\}$ faces, (d) SAED pattern of the single LiCoO_2 crystal in (b), and (e, f) high-magnification bright-field TEM micrograph of the interface between a LiCoO_2 crystal layer and the Pt substrate.

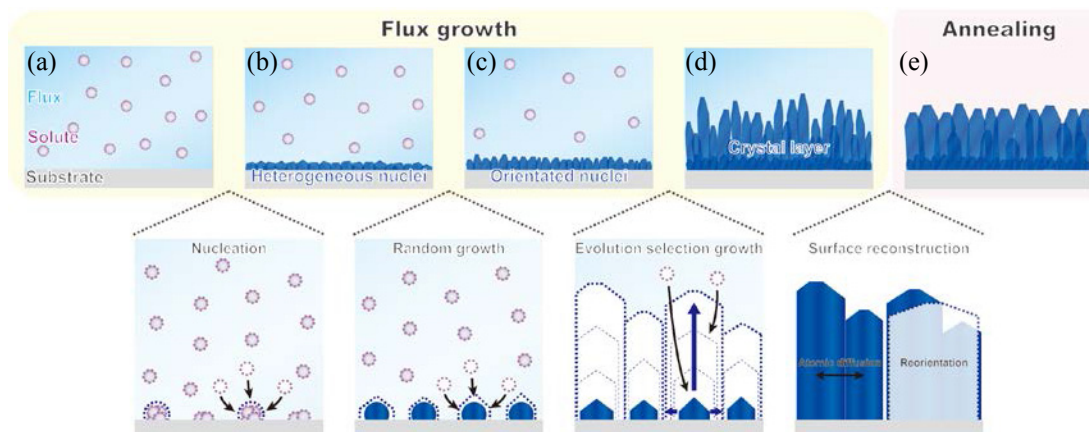


Fig.5.12 Schematic illustrations of growth mechanism of hexagonal-plate shaped LiCoO_2 single crystal from the substrate.

5. 3. 4 フラックスコーティング形成したLiCoO₂結晶層のLIB性能評価

アニーリング前後のLiCoO₂結晶層／Pt基板を正極に用いて作製したコイン型LIBsの充放電曲線をFig.5.13 に示す。アニーリング前のLiCoO₂結晶層の1 サイクル目の充電容量は 128 mAh·g⁻¹であり、クーロン効率は 73 %であった。2 サイクル目および3 サイクル目の充電容量はそれぞれ 104 および 100 mAh·g⁻¹であり、クーロン効率はともに 88%であった。LiCoO₂結晶粒子を用いた時と同様、クーロン効率が小さいおよびサイクル容量劣化が大きい傾向が見られ、岩塩型構造のLiCoO₂が共生したと考えられる。さらに、3.9 Vのプラトー(層状構造を保ちながら進行するトポタクティック反応)および 4.15 Vの電位変化(稜面体晶系と単斜晶系の相転移)が十分に見られなくなったことから、ホストとなる層状構造が十分に形成されていないことが示唆される。アニーリング後のLiCoO₂結晶層では、1 サイクル目の充電容量は 142 mAh·g⁻¹であり、クーロン効率は 92%であった。また、2 サイクル目および3 サイクル目の容量はそれぞれ 138 mAh·g⁻¹および 136 mAh·g⁻¹であり、クーロン効率はいずれも 96%であった。アニーリング処理後の結晶層では、充放電容量、クーロン効率およびサイクル保持率が改善された。また、3.9 V付近にLi_xCoO₂ (0.5≤x≤1)のCo³⁺/Co⁴⁺の酸化・還元起因するプラトーおよび4.15 V付近にLi_{0.55}CoO₂における稜面体晶系と単斜晶系の相転移に起因する電位変化が見られ、LiCoO₂結晶層が理想的な充放電曲線を描くことを確認した。これは、アニーリング処理による原子再配列によりLiCoO₂が規則正しい層状構造に再構成されたためと考えられ、XRD分析およびTEM観察の結果とも一致する。これらの結果から、フラックスコーティング形成とアニーリング処理の二段階プロセスで作製したLiCoO₂結晶層が、添加剤フリーでもLiCoO₂本来の性能を引き出せる電極となることがわかった。

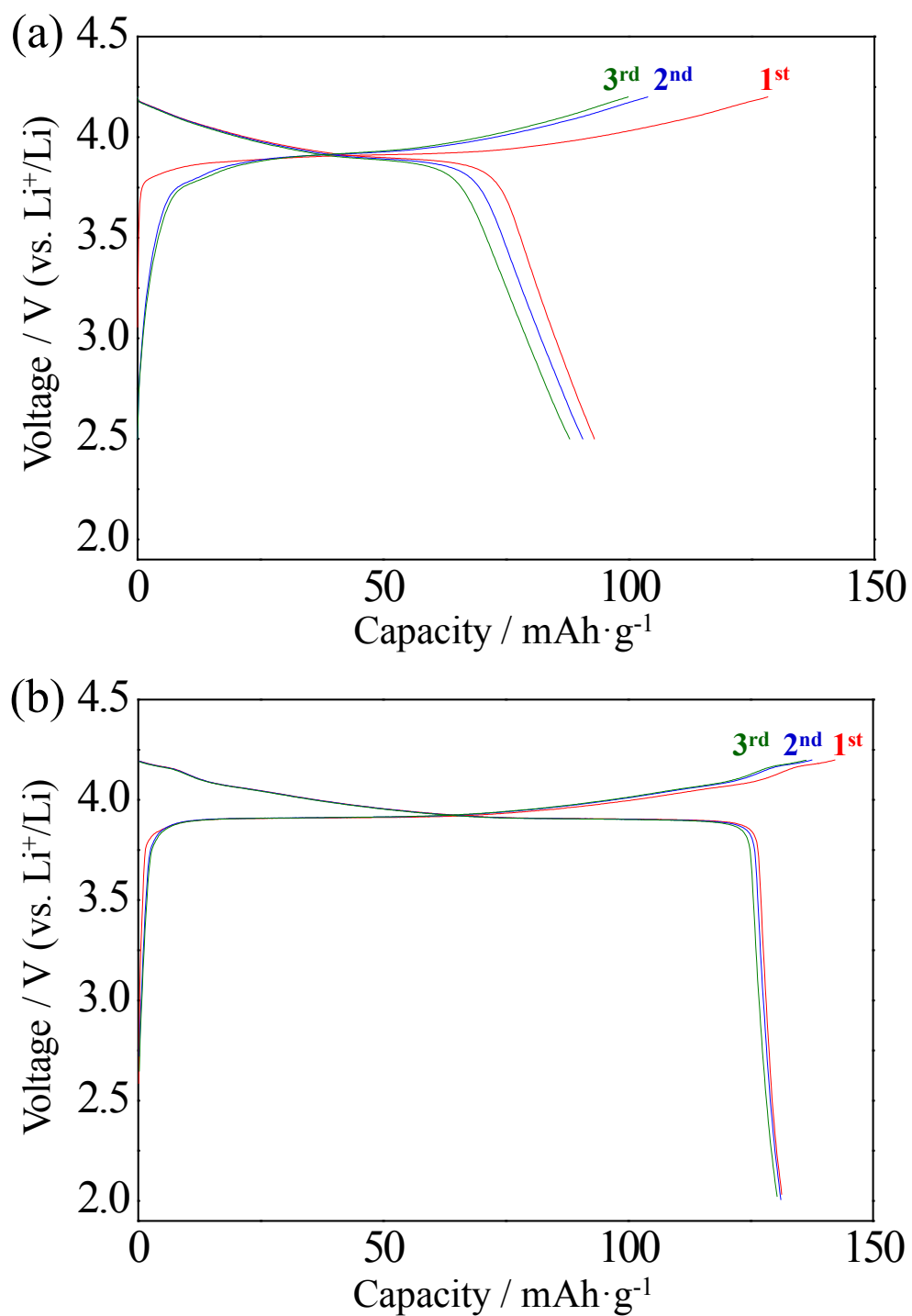


Fig.5.13 Voltage-capacity profiles of LIBs using LiCoO_2 crystal layers grown on the Pt substrates (a) as grown and (b) after annealed at 700°C.

アニーリング後の LiCoO_2 結晶層/Pt基板を正極に用いたコイン型LIBのCV曲線をFig.5.14に示す。3.9~4.0 Vおよび 3.8~3.9 Vにそれぞれ酸化還元ピークが観察された。これは、 Li_xCoO_2 ($0.5 \leq x \leq 1$)の充放電反応における $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ の酸化還元に起因する。²²⁻²⁴各走査電位における酸化還元時の波形は対照的であり、可逆的に酸化・還元されていることを示している。以上の結果から、フラックスコーティング形成した LiCoO_2 結晶層が、 LiCoO_2 本来の良好な電気化学反応を示していると判断した。

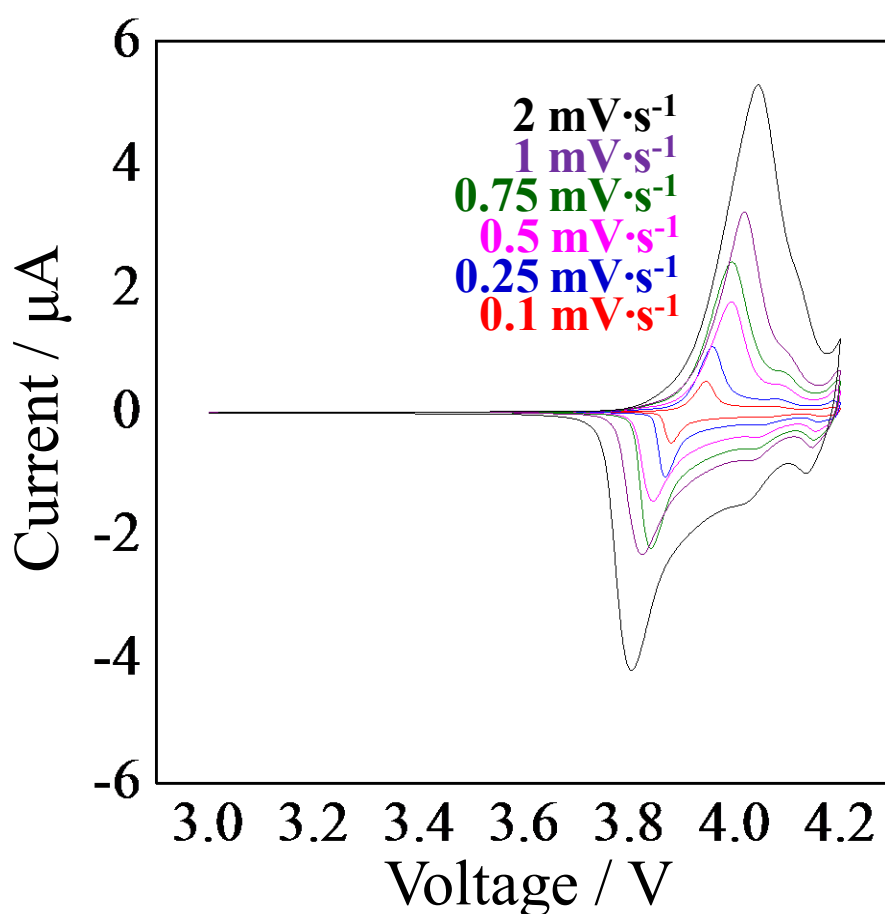


Fig.5.14 CV profiles of a LIB using a LiCoO_2 crystal layer grown on a Pt substrate after annealing at 700 °C.

このLIBをEIS測定して得たナイキストプロットをFig.5.15(a-c)に示す。LIB電圧 3.0～3.8 Vのときには一つの円弧が、3.9～4.2 Vのときには二つの円弧が観測された。3.8 V以下は Co^{3+} から Co^{4+} への酸化反応前の状態であり、 LiCoO_2 内に Li^+ が密に詰まった状態である。この状態では、電解液との Li^+ のやり取りが生じないため、ナイキストプロットには LiCoO_2 内のバルク拡散成分のみが一つの円弧として検出されたと考えられる。一方、3.9 V以上では LiCoO_2 から Li^+ ある程度脱離した状態であり、二つの円弧は電極／電解液界面成分および結晶内のバルク成分に相当すると考えられる。^{25,26}各電位における界面抵抗およびバルク抵抗をFig.5.15(d)にまとめる。界面抵抗 R_{surface} およびバルク抵抗 R_{bulk} はそれぞれ約 16～20 Ω および20～50 Ω 程度となり、正極として十分に使用できる値と考えられる。

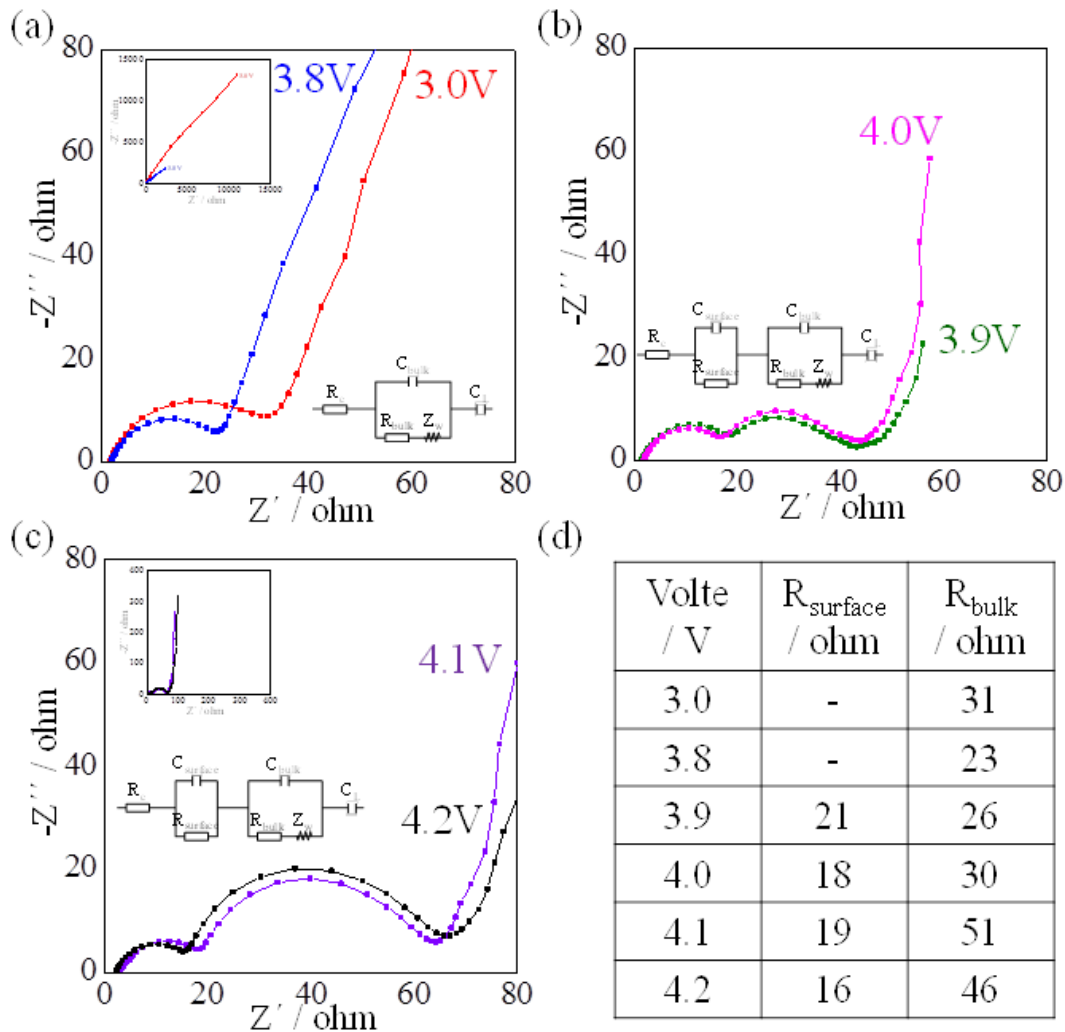


Fig. 5.15 (a-c) Nyquist profiles of a LIB using a LiCoO_2 crystal layer grown on a Pt substrate after annealing at 700°C, measured at each LIB voltages. (d) Table on resistors obtained from the Nyquist profiles.

最後に、アニーリング後の LiCoO_2 結晶層/Pt基板を正極に用いて作製したコイン型LIBを1Cレートで500サイクル充放電した。その充放電曲線とサイクル容量プロットをFig.5.16に示す。1サイクル目の充電容量および放電容量はそれぞれ $143 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ および $115 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、そのクーロン効率は約 80%であった。クーロン効率が低い原因として、 LiCoO_2 の体積膨張による結晶層からの剥離の可能性が考えられる。 LiCoO_2 が $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ まで変化したとき(4.2 Vまで充電したとき)、約 7%の体積膨張が生じることが知られている。²⁷1Cレートという比較的速い充電により、結晶層を構成する結晶粒子の体積が急激に変化し、一部の LiCoO_2 結晶が剥離した可能性が考えられる。2サイクル目および3サイクル目のクーロン効率はそれぞれ 93%および 97%であり、それ以降は 99%となった。500サイクルの間、充放電曲線は約 3.9Vのプラトーをもつ LiCoO_2 本来の充放電曲線を描き続けた。また、10, 100, 300, 500 サイクル目の充電容量はそれぞれ 114, 101, 89 および $76 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、1サイクル目の充電容量に対する保持率はそれぞれ 97, 88, 77 および 66%となった。1サイクル毎の放電容量維持率は約 99.5%であった。この結果から、フラックスコーティング形成した LiCoO_2 結晶層が添加剤フリー正極として優れたLIB性能を示すと結論付ける。この良好なLIB性能は、個々の LiCoO_2 が小型で高品質な結晶であり、また集電体との界面がきわめて良好に接合されたことに起因すると考えられる。

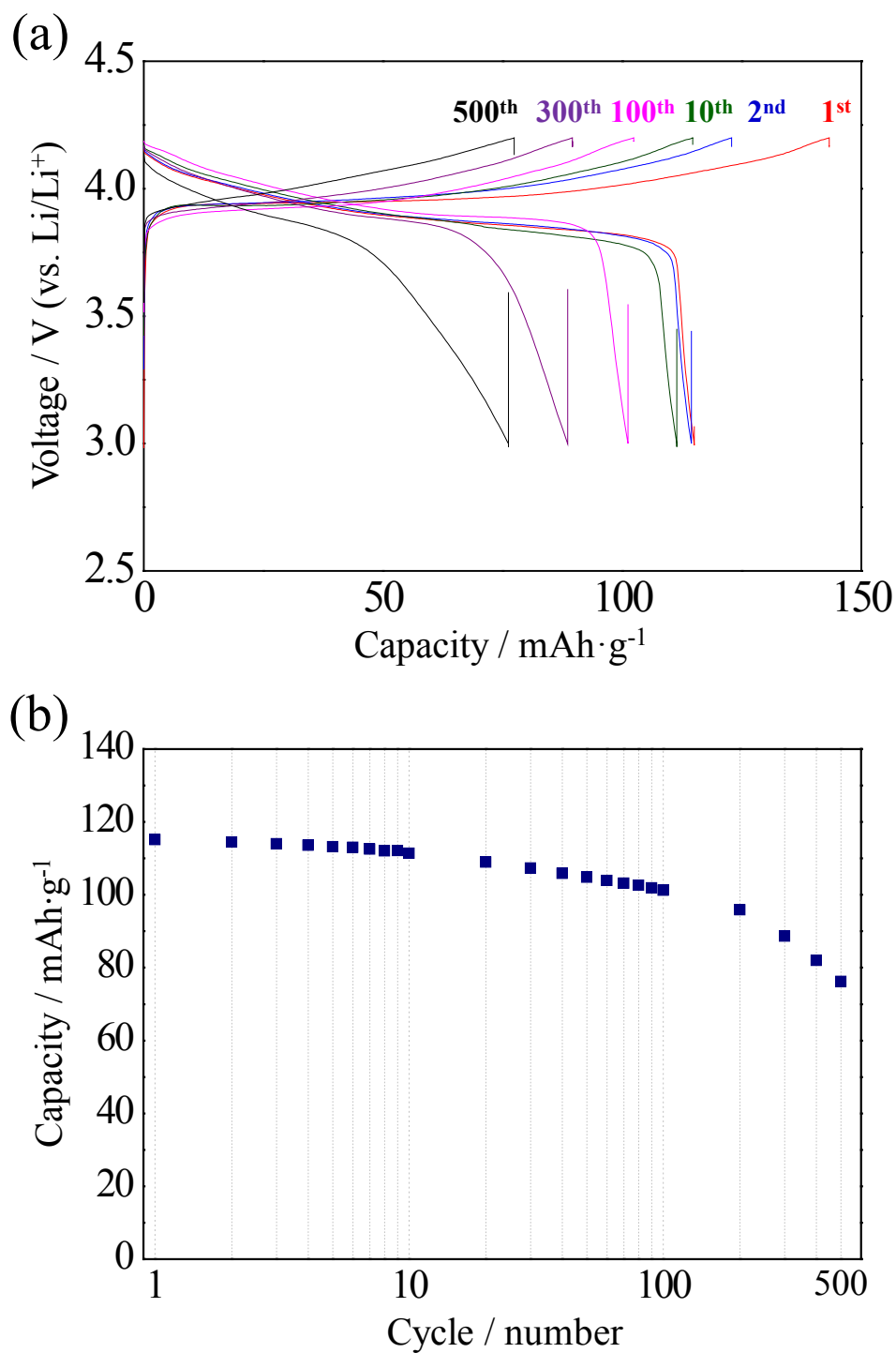


Fig.5.16 (a) Voltage-capacity profiles and (b) cyclecapability during 500 cycles of annealed LiCoO₂ crystal layer measured at 1C.

5. 4 まとめ

第5章では、フラックスコーティング法による LiCoO_2 結晶層形成およびそのLIB性能評価について述べた。はじめに、 LiNO_3 - LiOH フラックスから LiCoO_2 結晶粒子を育成した。 500°C という比較的低い温度で、六角板の自形をもつ LiCoO_2 結晶が得られた。結晶の平均サイズは直径 160 nm および厚さ 50 nm であり、 NaCl フラックス育成した結晶よりも小型化することができた。XRD分析およびICP分析から、生成相がLiとCoのモル比が1の LiCoO_2 単一相であることがわかった。しかし、XRDパターンから算出した格子定数は $a = 2.784 \text{ \AA}$ および $c = 14.248 \text{ \AA}$ であり、文献値($a = 2.816 \text{ \AA}$ および $c = 14.052 \text{ \AA}$)から乖離した。これは、 Li^+ と Co^{3+} が $3a$ および $3b$ サイトに混在した岩塩型構造が共生したためと考えられる。この LiCoO_2 結晶を正極活物質に用いてLIBを作製して充放電したところ、初期クーロン効率が78%と小さいおよびサイクル毎の容量損失が約10%と大きいことがわかり、岩塩構造型 LiCoO_2 の混在を示唆している。

つづいて、 LiNO_3 - LiOH フラックスコーティング法によりPt基板表面に LiCoO_2 結晶層を直接形成したのち、 700°C でアニーリングして添加剤フリー正極を作製した。アニーリングは、フラックスコーティング後の LiCoO_2 結晶層内に混在する岩塩型構造(擬立法晶系)を層状構造(稜面体晶系)に相転移させるために実施した。結果、板状 LiCoO_2 結晶が基板表面から立つように成長し、基板と良好な接合界面をもつ LiCoO_2 結晶層を形成することに成功した。個々の板状結晶の平均サイズは直径 360 nm および幅 60 nm であった。アニーリング後の結晶層のXRDパターンでは、 LiCoO_2 に起因する回折線のHMF W が小さくなった。これは、 LiCoO_2 の結晶子サイズの増大および熱ひずみの減少を示しており、高温熱処理により粒成長および原子の再配列したことを示している。その格子定数は $a = 2.793 \text{ \AA}$ および $c = 14.041 \text{ \AA}$ であり、層状構造型 LiCoO_2 の文献値とよく一致した。この結果から、フラックスコーティング法とアニーリング処理の二段階プロセスにより、層状構造をもつ高品質な LiCoO_2 結晶層を形成することができたと結論付けた。断面TEM観察から、個々の LiCoO_2 が単結晶であることおよび結晶層/基板界面での不純物相生成がないことを確認した。XRD分析およびTEM観察から、個々の結晶は、六角板面が $\{001\}$ 面、板側面が $\{101\}$ 面、 $\{104\}$ 面および $\{012\}$ 面で構成されることがわかった。これまで得られた結果から、フラックスコーティング法による LiCoO_2 結晶層の形成メカニズムを考察した。はじめに原料が溶解し、基板表面での不均一核形成によりランダム配向した結晶核が無数に形成され、基板表面との緻密な界面層を形成する。その後、液相から基板表面に原料が供給され続けるため、結晶は基板上方向に向かって成長する。このとき、 LiCoO_2 の結晶構造の観点から a 軸方位への成長が優位であることがわかるため、 $\{101\}$ 、 $\{104\}$ および $\{012\}$ などの a 面が上を向き、 $\{001\}$ の c 面が大きく発達した結晶からなる層が形成され则认为られる。

この結晶層が添加剤フリーLIB正極として優れた性能を示すことを確認した。0.1Cにおける初期充電容量およびクーロン効率は $142 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ および92%であり、 LiCoO_2 の理論可逆容量に相当した。CV曲線では、3.9V付近に $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ の酸化還元起因するピークが見られた。

この結晶層を用いたLIBの界面抵抗 R_{surface} およびバルク抵抗 R_{bulk} はそれぞれ約 16~20 Ω および 20~50 Ω 程度であり，添加剤フリーでも正極として十分に使用できる値を示した。電極の 1Cでの初期充電容量は 115 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であり，100 および 500 サイクルでの容量維持率は 88 および 66%となった。1 サイクル毎の放電容量維持率は約 99.5%であり，長サイクルを安定して使用できることがわかった。これらの良好なLIB性能は，個々の LiCoO_2 が小型で高品質な結晶であり，集電体との界面がきわめて良好に接合されたことに起因すると考えられる。

参考文献

- 1) Y. S. Hu, X. Liu, J. O. Müller, R. Schlögl, J. Maier, D. S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48(1)**, 210-214 (2009).
- 2) Y. G. Guo, Y. S. Hu, W. Sigle, J. Maier, *Adv. Mater.*, **19(16)**, 2087-2091 (2007).
- 3) P. H.L. Notten, F. Roozeboom, R. A.H. Niessen, L. Baggetto, *Adv. Mater.*, **19(24)**, 4564-4567 (2007).
- 4) J. Proell, R. Kohler, A. Mangang, S. Ulrich, C. Ziebert, W. Pfleging, *J. Laser MacroNanoengineering*, **7(1)**, 97-104 (2012).
- 5) C. Ban, Z. Wu, D. T. Gillaspie, L. Chen, Y. Yan, J. L. Blackburn, A. C. Dillon, *Adv. Mater.*, **22(20)**, E145-E149 (2010).
- 6) G. H. Waller, S. Y. Lai, B. H. Rainwater, M. Liu, *J. Power Sources*, **251**, 411-416 (2014).
- 7) S. H. Kang, D. P. Abraham, *J. Power Sources*, **174(2)**, 1229-1233 (2007).
- 8) 金村聖志, “電気化学”, 化学同人 (2011), p.93.
- 9) 横山豊和, 井上義之, 粉碎, **55**, 38-47 (2012).
- 10) 外輪千明, “革新型蓄電池のすべて”, 小久見善八, 西尾晃治 監著, オーム社 (2011), pp.183-185.
- 11) 仁科 辰夫, FB テクニカルニュース, **64**, 3-18 (2008).
- 12) 大石修治, 宍戸統悦, 手嶋勝弥, “フラックス結晶成長のはなし”, 日刊工業新聞社, (2010), pp.111-127.
- 13) J. Sangster, A. D. Pelton, “Phase Diagram vol III” , THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY INC., p.74, Fig.7047 (1989).
- 14) 中井 泉, “粉末 X 線解析の実際 第2版”, 中井 泉, 泉 富士夫 編著, 朝倉書店 (2009), pp.7-9.
- 15) 堀内繁雄, 幾原雄一, 北條喜一, “透過型電子顕微鏡”, 表面技術協会 編, 丸善 (1991), pp.122-127.
- 16) ICDD PDF 75-0532
- 17) 管野了次, “最新二次電池材料の技術”, 小久見善八 監修, シーエムシー出版 (2009), p.20.
- 18) Y. S. Horn, S. A. Hackney, A. J. Kahaian, M. M. Thackerayw, *J. Solid State Chem.*, **168(1)**, 60-68 (2002).
- 19) S.G. Kang, S.Y. Kang, K.S. Ryu, S.H. Chang, *Solid State Ionics*, **120(1-4)**, 155-161 (1999).
- 20) 管野了次, “最新二次電池材料の技術”, 小久見善八 監修, シーエムシー出版 (2009), p.19.
- 21) 内本喜晴, “リチウム二次電池”, 小久見善八 監著, オーム社 (2008), pp.64-67.
- 22) 小久見善八, “リチウム二次電池”, 小久見善八 監著, オーム社 (2008), pp.48-49.
- 23) Y. Gu, D. Chen, X. Jiao, *J. Phys. Chem. B*, **109(38)**, 17901-17906 (2005).

- 24) S. Waki, K. Dokko, T. Itoh, M. Nishizawa, T. Abe, I. Uchida, *J. Solid State Electrochem.*, **4(4)**, 205-209 (2000).
- 25) J. Zhao, L. Wang, X. He, C. Wan, C. Jiang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **5(4)**, 478-488 (2010).
- 26) 右京良雄, “リチウムイオン電池の電気化学測定の基礎と測定・解析事例”, 情報機構 (2014), pp.24-27.
- 27) 上田篤司, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会 編, オーム社 (2010), pp.429-430.

第 6 章

結論

第6章 結論

本研究では、フラックス結晶育成を活用して高品質な結晶性 LIBs 材料を作製し、優れた LIB 性能を発現することを示した。以下に各章の概要をまとめ、本論文の結論とする。

第1章では、リチウムイオン二次電池の原理・構造・性能および高性能化に向けた課題をまとめた。フラックス法による結晶育成の原理を説明し、それを発展させたフラックスコーティング法およびガラスフラックス法について説明した。最後に、本研究の目的を明記し、各章の概要をまとめた。

第2章では、NaClフラックス法による正極活物質用LiCoO₂結晶の育成およびそのLIB性能評価について述べた。溶質濃度 5 mol%, Li/Co比 1.25, 保持温度 900°C, 保持時間 10 hおよび冷却速度 200°C・h⁻¹の育成条件にて、高品質なLiCoO₂結晶を育成することに成功した。この結晶は六角樽を基本形状とし、{001}, {101}, {012}および{104}面に囲まれた。結晶の平均サイズは 1.4 μmであり、BET比表面積は 2.4 m²・g⁻¹であった。また、生成物に対する育成条件の影響を調査し、NaClフラックス法におけるLiCoO₂結晶の成長メカニズムを考察した。保持温度は生成相に影響し、LiCoO₂結晶を育成するには 900 °Cが適していることがわかった。保持温度の増大はLi欠損Li_xCoO₂やCo酸化物などの分解相を生成し、保持温度の低下は未反応Co₃O₄を残存させることがわかった。900°CにおけるLiCoO₂のNaClフラックスへの溶解度は約 0.01 mol%であった。溶質濃度 1~100 mol%の範囲において、溶質濃度の増大とともに結晶サイズが増大するおよび不定形結晶が増量した。これは、溶質濃度の増大とともに未溶解のLiCoO₂が多くなることに起因すると考えられる。溶解度がきわめて小さいため、過飽和による結晶成長の駆動力はきわめて小さく、結晶の形やサイズは冷却速度にほとんど依存しない。一方、保持時間の増大とともに結晶の自形が発達していく様子が観察され、LiCoO₂結晶成長の駆動力は、保持過程での原子の熱再配列およびのLiCoO₂固相／液相平衡状態でのわずかな溶解・晶出であると考えられる。育成したLiCoO₂結晶がLIBs用正極活物質として優れた性能を示すことを確認した。0.1Cにおける初期充電容量は 138 mAh・g⁻¹であり、これはLiCoO₂の理論可逆容量(137 mAh・g⁻¹)に相当する。3.9 V付近にLi_xCoO₂ (0.5≤x≤1)のCo³⁺/Co⁴⁺の酸化・還元起因するプラトーが見られた。4.15 V付近にLi_{0.55}CoO₂における稜面体晶系と単斜晶系の相転移に起因する電位変化が検出された。この結果から、フラックス育成したLiCoO₂結晶が、その物質本来が示すべき理想的な充放電曲線を描くことを確認した。10Cにおける容量保持率は 94%であり、市販のLIBs用LiCoO₂粉末(82%)よりも高いレート性能を示した。

第3章では、LiCl-KClフラックス法によるLi_{1-x}Mn_{2-x}O₄結晶 (0 ≤ x ≤ 0.33)の育成およびそのLIB性能評価について述べた。{111}面および{100}面に囲まれる切頂点八面体のLi_{1-x}Mn_{2-x}O₄結晶育成に成功した。保持温度 900°Cおよび溶質濃度 50 mol%にて育成した結晶の生成相はLi_{1.14}Mn_{1.86}O₄であり、結晶平均サイズは 1.1 μmであった。溶質濃度を 10 および

30 mol%に減少したとき、5 μm 程度の八面体状 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶が多く混在した。このとき、フラックスの蒸発率が約 30%程度と高く、蒸発による駆動力と冷却による駆動力が混在したためと考察した。一方、溶質濃度を 70 mol%では平均サイズ 1.7 μm の八面体状結晶と粗大な不定形粒子が混在し、フラックスなしの溶質濃度 100 mol%では不定形粒子のみが生成した。70 mol%育成では、未溶解の溶質が高温溶液中に残存し、固相反応とフラックス結晶成長が混在したと考察した。溶質濃度 50 mol%において保持温度を 600°Cまで減少したとき、{111}面および{100}面に囲まれた切頂点八面体の $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ 結晶が生成した。900°C育成した $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ 結晶に比べ、平均サイズが 0.2 μm に減少し、 x 値が 0.09 に減少した。これらの結晶が正極活物質として優れたサイクル性能を示すことを確認した。0.33Cで測定した $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ 結晶および $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ 結晶の初期充電容量は 103 および 97 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、クーロン効率は 99 および 97%であった。50 サイクル後の容量維持率はそれぞれ 90 および 88%であり、高いサイクル性能を示すことを確認した。さらに、レート性能を評価した。1C レートでの容量保持率はそれぞれ 88%および 93%であり、10C レートでの容量保持率はそれぞれ 50%および 66%であった。保持温度を 600°Cにて育成した $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ 結晶が比較的高いレート性能を示し、これは結晶サイズの減少に起因すると考えられる。

第 4 章では、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶のLiOHフラックス育成について述べた。溶質濃度 5 mol% および保持温度 500°Cの育成条件にて、{211}および{110}面に囲まれた $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶を育成することに成功した。結晶の平均サイズは 59 μm であった。XRD分析から、生成相が $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 単一相であることを確認した。その格子定数は $a = 1.281 \text{ nm}$ であり、文献値($a = 1.282 \text{ nm}$)とよく一致した。TEM観察から、育成した $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ が単結晶であることを確認した。溶質濃度は結晶の形状に大きく影響した。溶質濃度を 1 mol%に低下したとき、約 30 μm の多面体状の $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶が生成した。溶質濃度 10 mol%のとき、約 60 μm の自形発達のない $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶が生成した。溶質濃度を 20 mol%まで増大させると、自形の内 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶のほか、 LiNbO_3 および LaOH_3 が共生した。これらの結果から、溶質濃度 5 mol%以下のときには、溶液からの結晶成長プロセスにより $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶が生成し、10 mol%以上では未溶解の $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶が存在し固相反応とフラックス育成が混合したと考えられる。保持温度も結晶形状および生成相に大きく影響した。保持温度 900°Cのとき、無数の穴のをもつ $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶が単一相で生成した。これは、高温加熱による $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ の熱分解により生じると考察した。一方、フラックス融点温度以下である保持温度 400°Cでは、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ のほか、 LiNbO_3 、 Nb_2O_5 および LaOH_3 が生成することがわかった。

第 5 章では、フラックスコーティング法による LiCoO_2 結晶層形成およびそのLIB性能評価について述べた。はじめに、 LiNO_3 -LiOHフラックスから LiCoO_2 結晶粒子を育成した。500°Cという比較的低い温度で、六角板の自形をもつ LiCoO_2 結晶が得られた。結晶の平均サイズは直径 160 nmおよび厚さ 50 nmであり、NaClフラックス育成した結晶よりも小型化することができた。XRD分析およびICP分析から、生成相がLi:Coのモル比が 1 の LiCoO_2 単一相で

あることがわかった。しかし、XRDパターンから算出した格子定数は $a = 2.784 \text{ \AA}$ および $c = 14.248 \text{ \AA}$ であり、文献値($a = 2.816 \text{ \AA}$ および $c = 14.052 \text{ \AA}$)から乖離した。これは、 Li^+ と Co^{3+} が $3a$ および $3b$ サイトに混在した岩塩型構造が共生したためと考えられる。この LiCoO_2 結晶を正極活物質に用いてLIBを作製して充放電したところ、初期クーロン効率が78%と小さいおよびサイクル毎の容量損失が約10%と大きいことがわかり、岩塩構造の共生を示唆している。つづいて、 LiNO_3 - LiOH フラックスコーティング法によりPt基板表面に LiCoO_2 結晶層を直接形成したのち、 700°C でアニーリングして添加剤フリー正極とした。アニーリングは、フラックスコーティング後の LiCoO_2 結晶層内に混在する岩塩型構造(擬立法晶系)を層状構造(稜面体晶系)に相転移させるために実施した。結果、板状 LiCoO_2 結晶が基板表面から立つように成長し、基板と良好な接合界面をもつ LiCoO_2 結晶層を形成することに成功した。個々の板状結晶の平均サイズは直径360 nmおよび幅60 nmであった。アニーリング後の結晶層のXRDパターンでは、 LiCoO_2 に起因する回折線の半値幅が小さくなった。これは、 LiCoO_2 の結晶子サイズの増大および熱ひずみの減少を示しており、高温熱処理により粒成長および原子の再配列したことを示している。その格子定数は $a = 2.793 \text{ \AA}$ および $c = 14.041 \text{ \AA}$ であり、 LiCoO_2 の文献値とよく一致した。断面TEM観察から、個々の LiCoO_2 が単結晶であることおよび結晶層/基板界面での不純物相生成がないことを確認した。この結晶層が添加剤フリーLIB正極として優れた性能を示すことを確認した。0.1Cにおける初期充電容量およびクーロン効率は $142 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ および92%であり、 LiCoO_2 の理論可逆容量に相当した。CV曲線では、3.9V付近に $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ の酸化還元に起因するピークが見られた。この結晶層を用いたLIBの界面抵抗 R_{surface} およびバルク抵抗 R_{bulk} はそれぞれ約16~20 Ω および20~50 Ω 程度であり、添加剤フリーでも正極として十分に使用できる値を示した。電極の1Cでの初期充電容量は $115 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、100 および 500 サイクルでの容量維持率は88 および 66%となった。1 サイクル毎の放電容量維持率は約99.5%であり、長サイクルを安定して使用できることがわかった。これらの良好なLIB性能は、個々の LiCoO_2 が小型で高品質な結晶であり、また集電体との界面がきわめて良好に接合されたことに起因すると考えられる。

第6章では、本研究で得られた成果を要約し、結びとした。

研究業績一覧

学位論文のテーマに関係する審査付発表論文

- 1) Katsuya Teshima, SunHyung Lee, Yusuke Mizuno, Hikaru Inagaki, Masato Hozumi, Keiichi Kohama, Kunio Yubuta, Toetsu Shishido, Shuji Oishi: Environmentally Friendly Growth of Well-Developed LiCoO_2 Crystals for Lithium-Ion Rechargeable Batteries Using a NaCl Flux; *Cryst. Growth Des.*, 10(10), 4471-4475 (2010).
- 2) Yusuke Mizuno, Hajime Wagata, Hitoshi Onodera, Kunio Yubuta, Toetsu Shishido, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Environmentally Friendly Flux Growth of High-Quality, Idiomorphic $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ Crystals; *Cryst. Growth Des.*, 13(2), 479-484 (2013).
- 3) Mizuno Yusuke, Nobuyuki Zettsu, Hikaru Inagaki, Shigeki Komine, Kenichiro Kami, Kunio Yubuta, Hajime Wagata, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Low-temperature growth of spinel-type $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ crystals using a LiCl–KCl flux and their performance as a positive active material in lithium-ion rechargeable batteries; *CrystEngComm*, 16(6), 1157-1162 (2014).
- 4) Ko Yusuke Mizuno, Nobuyuki Zettsu, Kunio Yubuta, Takuya Sakaguchi, Toshiya Saito, Hajime Wagata, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Fabrication of LiCoO_2 Crystal Layers Using a Flux Method and Their Application for Additive-Free Lithium-Ion Rechargeable Battery Cathodes; *Cryst. Growth Des.*, 14(4), 1882-1887 (2014).

学位論文のテーマに直接関係しない審査付発表論文

- 1) SunHyung Lee, Katsuya Teshima, Yusuke Mizuno, Kunio Yubuta, Toetsu Shishido, Morinobu Endo, Shuji Oishi: Growth of well-developed sodium tantalate crystals from a sodium chloride flux; *CrystEngComm*, 12(10), 2871-2877 (2010).
- 2) 水野祐介, 我田 元, 小野寺仁志, 単 躍進, 大石修治, 手嶋勝弥: LiClフラックス冷却法による $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 結晶の育成; *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, 19, 299-303 (2012).
- 3) Yusuke Mizuno, Hajime Wagata, Kunio Yubuta, Nobuyuki Zettsu, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Flux growth of $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ crystals and subsequent nitridation to form SrTaO_2N crystals; *CrystEngComm*, 15(40), 8133-8138 (2013).
- 4) Hajime Wagata, Maki Fujisawa, Yusuke Mizuno, Nobuyuki Zettsu, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Fabrication of Combined One-Dimensional and Three-Dimensional Structure of Potassium Tungstate Crystal Layers by Spray Deposition with Polystyrene Colloidal Templates; *Cryst. Growth Des.*, 13(8), 3294-3298 (2013).
- 5) 水野祐介, 是津信行, 小島大輝, 我田 元, 手嶋勝弥, 大石修治: 二段階溶液プロセスを用いた $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ ウィスカーの作製; *J. Flux Growth*, 8(1), 8-11 (2013).
- 6) Nobuyuki Zettsu, Yusuke Mizuno, Hiroki Kojima, Kunio Yubuta, Takuya Sakaguchi, Toshiya Saito, Hajime Wagata, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Direct Fabrication of Densely Packed

Idiomorphic $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Crystal Layers on Substrates by Using a LiCl-NaCl Mixed Flux and Their Additive-Free Electrode Characteristics; *Cryst. Growth Des.*, 14(11), 5634-5639 (2014).

審査なし発表論文

- 1) 手嶋勝弥, 水野祐介, 我田 元, 大石修治: 高品質な結晶粒子や結晶層を用いたリチウムイオン二次電池高性能化への可能性; *Material Stage*, 13(1), 1-7 (2013).
- 2) 手嶋勝弥, 是津信行, 水野祐介, 我田 元, 大石修治: 高出力・高エネルギー密度リチウムイオン二次電池を実現する高品質結晶材料の創成; 化学装置, 56(3), 54-57 (2013).
- 3) 手嶋勝弥, 水野祐介, 我田 元, 是津信行, 大石修治: 自然に学ぶ結晶育成技術“フラックス法”を活用した機能性結晶層デザイン; セラミックス, 49(5), 1-4 (2014).

受賞

- 1) 第 18 回学術奨励講演賞, 表面技術協会第 125 回講演大会, 2012 年 3 月 13 日
- 2) 2nd Poster Award, E-MRS Spring Meeting 2012, 2012 年 5 月 16 日.
- 3) Outstanding Presentation Award, ISETS'13, 2013 年 12 月 14 日.
- 4) 若手奨励賞, 日本材料科学会平成 26 年度学術講演大会, 2014 年 6 月 6 日.
- 5) Certificate of Award for Encouragement of Research in IUMRS-ICA 2014 Symposium D-3, IUMRS-ICA 2014, 2014 年 8 月 28 日.

学会発表

- 1) 水野祐介, 手嶋勝弥, 鈴木孝臣, 大石修治: NaCl フラックス冷却法による NaTaO_3 結晶の育成; 第 23 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 1C07(p.45), 2007 年 08 月 30 日.
- 2) 水野祐介, 手嶋勝弥, 鈴木孝臣, 大石修治: NaCl フラックスによる ZnO 結晶の育成; 日本セラミックス協会第 20 回秋季シンポジウム, 1PJ01(p.216), 2007 年 09 月 12 日.
- 3) 水野祐介, 手嶋勝弥, 湯蓋邦夫, 鈴木孝臣, 宍戸統悦, 大石修治: 光触媒 NaTaO_3 結晶の環境調和型育成; 第 37 回結晶成長国内会議, 06PS03(p.86), 2007 年 11 月 06 日.
- 4) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 水野祐介, 鈴木孝臣, 大石修治: 二段階プロセスによる超はっ水表面の作製—フラックス育成した光触媒単結晶の応用—; 第 21 回『ナノテク部会』研究会, 講演番号なし(P.86), 2007 年 11 月 18 日.
- 5) Sayaka Suzuki, Katsuya Teshima, Yusuke Mizuno, Kunio Yubuta, Takaomi Suzuki, Toetsu Shishido, Shuji Oishi: Fabrication of Ultrahydrophobic/Ultrahydrophilic Micropatterns Utilizing Photocatalytic Crystal Layer: The 18th Symposium of The Materials Research Society of Japan, J-P18-B(p.237), 2007 年 12 月 09 日.
- 6) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 水野祐介, 鈴木孝臣, 大石修治: フラックス育成した光触媒タンタル酸塩結晶による表面改質; 第 2 回日本フラックス成長研究発表会, 1P06(p.128), 2007

年 12 月 14 日.

- 7) 水野祐介, 手嶋勝弥, 湯蓋邦夫, 鈴木孝臣, 宍戸統悦, 大石修治: NaClフラックス法による光触媒 $\text{NaTaO}_3\text{:La}$ 結晶の育成; 第2回日本フラックス成長研究発表会, 1P08(p.130), 2007 年 12 月 14 日.
- 8) 水野祐介, 手嶋勝弥, 湯蓋邦夫, 鈴木孝臣, 宍戸統悦, 大石修治: NaClフラックス育成した $\text{NaTaO}_3\text{:La}$ 結晶の光触媒特性へのLa添加量の影響; 日本セラミックス協会 2008 年年会, 2J05(p.140), 2008 年 3 月 21 日.
- 9) Katsuya Teshima, Yusuke Mizuno, Yuki Niina, Serika Murakoshi, Takaomi Suzuki, Shuji Oishi: Environmentally Friendly Growth of Photocatalytic Multiple Oxide Crystals from Alkali and Alkaline Earth Halide Fluxes; 2nd International Congress on Ceramics (2nd ICC), 5-P-24 (p.83), 2008 年 7 月 2 日.
- 10) 水野祐介, 手嶋勝弥, 鈴木孝臣, 大石修治: フラックス冷却法によるタンタル酸ストロンチウム結晶の育成; 第 24 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 1B-16(p.44), 2008 年 7 月 24 日.
- 11) 水野祐介, 手嶋勝弥, 李先炯, 鈴木孝臣, 大石修治: KCl-LiClフラックス冷却法による LiTaO_3 結晶の育成; 第 3 回日本フラックス成長研究発表会, 1P14(p.119), 2008 年 12 月 19 日.
- 12) 太田琢磨, 手嶋勝弥, 李先炯, 水野祐介, 鈴木孝臣, 湯蓋邦夫, 宍戸統悦, 陶山博司, 横石章司, 大石修治: NaClフラックス冷却法による LiCoO_2 結晶の育成; 日本セラミックス協会 2009 年年会, 2H30(p.126), 2009 年 3 月 17 日.
- 13) 水野祐介, 手嶋勝弥, 李先炯, 大石修治: LiCoO_2 単結晶のNaClフラックス育成および電池特性評価; 第 1 回ものづくりをつなぐ会, O-07, PB-02(p.9), 2009 年 6 月 13 日.
- 14) 田中翔平, 水野祐介, 手嶋勝弥, 李先炯, 大石修治: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 結晶の塩化物フラックス育成; 第 25 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 1A14(p.14), 2009 年 7 月 30 日.
- 15) 水野祐介, 手嶋勝弥, 李先炯, 陶山博司, 穂積正人, 湯蓋邦夫, 宍戸統悦, 横石章司, 大石修治: リチウムイオン伝導性をもつ酸化物結晶の塩化物フラックス育成; 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム, 1PK11(p.271), 2009 年 9 月 16 日.
- 16) 水野祐介, 手嶋勝弥, 李先炯, 陶山博司, 穂積正人, 湯蓋邦夫, 宍戸統悦, 横石章司, 大石修治: 二次電池用酸化物単結晶の環境調和型フラックス育成; 第 39 回結晶成長国内会議, 13aB05(p.100), 2009 年 11 月 13 日.
- 17) 水野祐介, 手嶋勝弥, 李先炯, 穂積正人, 横石章司, 大石修治: Li化合物系混合フラックスからの LiCoO_2 ナノ結晶の低温育成; 第 4 回日本フラックス成長研究発表会, 1YO04(p.83), 2009 年 12 月 12 日.
- 18) 水野祐介, 手嶋勝弥, 李先炯, 穂積正人, 横石章司, 大石修治: フラックスコーティング法によるSUS基板表面への LiCoO_2 ナノ結晶層の直接形成; 日本セラミックス協会

2010 年年会, 1F31(p.47), 2010 年 3 月 22 日.

- 19) 水野祐介, 稲垣 光, 手嶋勝弥, 湯蓋邦夫, 坂口琢哉, 小浜恵一, 宍戸統悦, 大石修治: 全結晶型LIB用LiCoO₂ナノ結晶層の低温フラックス形成; 第 6 回日本フラックス成長研究発表会, 1O01(p.73), 2011 年 12 月 9 日.
- 20) Hiroki Kojima, Katsuya Teshima, Yusuke Mizuno, Shuji Oishi: Fabrication of Li_{1+x}Ti_{2-x}O₄ Crystal Layers for All-Crystal-State Lithium Ion Rechargeable Batteries via Novel Flux Coating Method; International Symposium on EcoTopia Science '11 (ISETS'11), 10P05-19(7240)(p.285), 2011 年 12 月 10 日.
- 21) Hitoshi Onodera, Katsuya Teshima, Yusuke Mizuno, Shuji Oishi: Nature-Mimetic Flux Growth of Idiomorphic Li₅La₃Nb₂O₁₂ Crystals for Solid Electrolyte of All-Crystal-State Lithium Ion Rechargeable Batteries; International Symposium on EcoTopia Science '11 (ISETS'11), 10P05-20(7242)(p.286), 2011 年 12 月 10 日.
- 22) Katsuya Teshima, Hikaru Inagaki, Yusuke Mizuno, Takuya Sakaguchi, Keiichi Kohama, Takahiro Ishizaki, Shuji Oishi: Environmentally Friendly Flux Growth of High-Quality Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ Crystals for All-Crystal-State Lithium Ion Rechargeable Batteries; International Symposium on EcoTopia Science '11 (ISETS'11), 10P05-21(7237)(p.287), 2011 年 12 月 10 日.
- 23) Katsuya Teshima, Hikaru Inagaki, Yusuke Mizuno, Takuya Sakaguchi, Keiichi Kohama, Takahiro Ishizaki, Shuji Oishi: Novel Flux Coating Fabrication of Cathode/Solid Electrolyte Crystal Layers for All-Crystal-State Lithium Ion Rechargeable Batteries; International Symposium on EcoTopia Science '11 (ISETS'11), 10P05-22(7238)(p.288), 2011 年 12 月 10 日.
- 24) Takahiro Ishizaki, Yusuke Mizuno, Hikaru Inagaki, Shuji Oishi, Keiichi Kohama, Katsuya Teshima: Interface Analysis of Lithium-Ion Rechargeable Batteries Materials; International Symposium on EcoTopia Science '11 (ISETS'11), 10P05-25(7261)(P.291), 2011 年 12 月 10 日.
- 25) Yusuke Mizuno, Katsuya Teshima, Hikaru Inagaki, Takuya Sakaguchi, Keiichi Kohama, Takahiro Ishizaki, Shuji Oishi: Novel Flux Coating Method of High-Quality LiCoO₂ Crystal Layers for Lithium Ion Rechargeable Batteries; International Symposium on EcoTopia Science '11 (ISETS'11), 10P05-26(7231)(P.292), 2011 年 12 月 10 日.
- 26) Yusuke Mizuno, Satoshi Endo, Katsuya Teshima, Shuji Oishi: Environmentally Friendly Flux Growth of Well-Developed Li₇La₃Zr₂O₁₂ Crystals for Solid Electrolyte of All-Crystal-State Lithium Ion Rechargeable Batteries; International Symposium on EcoTopia Science '11 (ISETS'11), 10P05-27(7232)(P.293), 2011 年 12 月 10 日.
- 27) Yusuke Mizuno, Katsuya Teshima, Hikaru Inagaki, Shuji Oishi: Flux growth and electrochemical properties of idiomorphic Li₄Ti₅O₁₂ crystals; International Symposium on EcoTopia Science '11 (ISETS'11), 10P05-28(7233)(P.294), 2011 年 12 月 10 日.
- 28) Yusuke Mizuno, Katsuya Teshima, Hikaru Inagaki, Hiroki Kojima, Shuji Oishi: Flux coating fabrication of high-quality lithium ion conductive oxide crystal layers for lithium ion

- rechargeable batteries; Twelfth International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-12), P-2-19(p.P-2-19), 2012 年 1 月 26 日.
- 29) 水野祐介, 手嶋勝弥, 穂積正人, 坂口琢哉, 小浜恵一, 大石修治: 全結晶型リチウムイオン二次電池用LiCoO₂結晶層のフラックスコーティング形成; 表面技術協会第125回講演大会, P-10(p.13), 2012 年 3 月 13 日.
- 30) 水野祐介, 手嶋勝弥, 穂積正人, 坂口琢哉, 小浜恵一, 大石修治: 集電体用金属表面へのLiCoO₂結晶層の低温フラックスコーティング形成; 日本セラミックス協会 2012 年年会, 3D27(p.298), 2012 年 3 月 21 日.
- 31) Yusuke Mizuno, Katsuya Teshima, Hikaru Inagaki, Satoshi Endo, Hitoshi Onodera, Hiroki Kojima, Kunio Yubuta, Toetsu Shishido, Shuji Oishi: Flux Growth of Lithium Ion Conductive Oxide Crystals for All-Crystal-State Lithium Ion Rechargeable Batteries; European Material Research Society Spring Meeting 2012 (E-MRS 2012), 5 36(P.C-7), 2012 年 5 月 14 日.
- 32) Yusuke Mizuno, Katsuya Teshima, Kunio Yubuta, Takahiro Ishizaki, Toetsu Shishido, Shuji Oishi: Novel Flux Coating Fabrication of High-Quality LiCoO₂ Crystal Layers for Lithium Ion Rechargeable Batteries; European Material Research Society Spring Meeting 2012 (E-MRS 2012), 12 34(P.C-17), 2012 年 5 月 16 日.
- 33) Takahiro Ishizaki, Yusuke Mizuno, Hikaru Inagaki, Shuji Oishi, Keiichi Kohama, Katsuya Teshima: Investigation into interface states of lithium-ion secondary battery materials; European Material Research Society Spring Meeting 2012 (E-MRS 2012), 12 35(P.C-17), 2012 年 5 月 16 日.
- 34) 水野祐介, 我田 元, 大石修治, 手嶋勝弥: フラックスコーティング法によるAl集電体上へのLiCoO₂結晶層の直接形成; 第 4 回ものづくりをつなぐ会, 1O-14, PA-06(p.16), 2012 年 5 月 26 日.
- 35) 小島大輝, 我田 元, 水野祐介, 手嶋勝弥, 大石修治: スピネル型チタン酸リチウム結晶のNH₃アシストフラックス育成; 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 1Q04(p.15), 2012 年 9 月 19 日.
- 36) 小野寺仁志, 我田 元, 水野祐介, 手嶋勝弥, 大石修治: NASICON型固体電解質Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃結晶のフラックス育成; 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 1Q06(p.15), 2012 年 9 月 19 日.
- 37) 水野祐介, 我田 元, 坂口琢哉, 小浜恵一, 斎藤俊哉, 大石修治, 手嶋勝弥: LiCoO₂結晶層形成におけるLiNO₃フラックス処理温度と保持時間の影響; 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 1Q07(p.15), 2012 年 9 月 19 日.
- 38) Yusuke Mizuno, Hajime Wagata, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Bottom-up Growth of Highly Crystalline, Well-aligned LiCoO₂ Nanoplates on an Al Substrate by Flux Coating Method; The 22th Symposium of The Materials Research Society of Japan, B-03-G(p.38), 2012 年 9 月 24 日.

- 39) Hajime Wagata, Yusuke Mizuno, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Fabrication of Oxide Crystals and Crystal Layers for All-Crystal-State Lithium-Ion Rechargeable Batteries via Novel Flux Concept; The 22th Symposium of The Materials Research Society of Japan, B-13-G(p.43), 2012 年 9 月 25 日.
- 40) Keita Sakurai, Hajime Wagata, Hikaru Inagaki, Yusuke Mizuno, Kunio Yubuta, Toetsu Shishido, Katsuya Teshima, Shuji Oishi: Flux growth of superlong, LiCoO_2 whiskers; The 22th Symposium of The Materials Research Society of Japan, B-P17-M(p.58), 2012 年 9 月 25 日.
- 41) Hitoshi Onodera, Hajime Wagata, Yusuke Mizuno, Kunio Yubuta, Toetsu Shishido, Katsuya Teshima, Shuji Oishi: Influence of flux growth conditions on morphology of garnet-type solid electrolyte crystals; The 22th Symposium of The Materials Research Society of Japan, B-P18-M(p.59), 2012 年 9 月 25 日.
- 42) Hiroki Kojima, Hajime Wagata, Yusuke Mizuno, Katsuya Teshima, Shuji Oishi: Effect of flux-growth temperature on morphology of individual crystals forming $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ layers; The 22th Symposium of The Materials Research Society of Japan, B-P19-M(p.59), 2012 年 9 月 25 日.
- 43) Shota Nozaki, Hajime Wagata, Yusuke Mizuno, Katsuya Teshima, Shuji Oishi: Direct fabrication of LiCoO_2 crystal layers on metal substrate using hydroxide fluxes; The 22th Symposium of The Materials Research Society of Japan, B-P20-B(p.60), 2012 年 9 月 25 日.
- 44) Hikaru Inagaki, Hajime Wagata, Yusuke Mizuno, Kunio Yubuta, Yuki Tachibana, Sigeaki Komine, Kenichiro Kami, Toetsu Shishido, Katsuya Teshima, Shuji Oishi: Fabrication of spinel-type Li-Ni-Mn-O system crystal layers by a flux coating method; The 22th Symposium of The Materials Research Society of Japan, B-P23-M(p.61), 2012 年 9 月 25 日.
- 45) Hiroki Kojima, Katsuya Teshima, Yusuke Mizuno, Shuji Oishi: Flux Coating Fabrication of Spinel-Type Lithium Titanate Crystal Layers on Current Collector for Lithium Ion Rechargeable Batteries; International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICA 2012), D-10-P25-006(PDF D-10-P25-006), 2012 年 9 月 25 日.
- 46) Hikaru Inagaki, Katsuya Teshima, Yusuke Mizuno, Takuya Sakaguchi, Keiichi Kohama, Shuji Oishi: Novel Flux Coating Fabrication of $\text{LiMnO}_2/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Multilayer for All-Crystal-State Lithium Ion Rechargeable Batteries; International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICA 2012), D-10-P25-012(PDF D-10-P25-012), 2012 年 9 月 25 日.
- 47) Yusuke Mizuno, Katsuya Teshima, Shuji Oishi: Direct Fabrication of LiCoO_2 Crystal Layers onto Current Collectors as a Cathode of All-Crystal-State Lithium Ion Batteries by Flux Coating Method; International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICA 2012), D-10-P25-025(PDF D-10-P25-025), 2012 年 9

月 25 日.

- 48) Shota Nozaki, Yusuke Mizuno, Takuya Sakaguchi, Keiichi Kohama, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Flux Coating Fabrication of Highly Crystalline LiCoO_2 Layers on Surface-Treated Aluminum Substrates; International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICA 2012), D-10-P25-029(PDF D-10-P25-029), 2012 年 9 月 25 日.
- 49) 水野祐介, 我田 元, 坂口琢哉, 小浜恵一, 斎藤俊哉, 大石修治, 手嶋勝弥: Al基板表面への LiCoO_2 結晶層形成におけるフラックス処理条件検討と界面構造評価; 表面技術協会第 126 回講演大会, 27D-04(pp.172-173), 2012 年 9 月 27 日.
- 50) 野崎翔太, 我田 元, 水野祐介, 坂口琢哉, 小浜恵一, 斎藤俊哉, 手嶋勝弥, 大石修治: KOH-LiOHフラックスコーティング法によるAl基板表面への LiCoO_2 結晶層の作製; 表面技術協会第 126 回講演大会, 27D-05(p.174-175), 2012 年 9 月 27 日.
- 51) 稲垣 光, 我田 元, 水野祐介, 橘 勇樹, 小峰重樹, 加美謙一郎, 手嶋勝弥, 大石修治: リチウムイオン二次電池用Li-Ni-Mn-O系結晶層のフラックスコーティング作製; 表面技術協会第 126 回講演大会, 27D-11(p.177-178), 2012 年 9 月 27 日.
- 52) Hiroki Kojima, Katsuya Teshima, Hajime Wagata, Yusuke Mizuno, Shuji Oishi: Fabrication of $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ Electrode for All-Solid-State Lithium-Ion Rechargeable Batteries Using a Novel Flux Coating Method; Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2012 (PRiME2012), 793(PDF-793), 2012 年 10 月 8 日.
- 53) Hitoshi Onodera, Katsuya Teshima, Hajime Wagata, Yusuke Mizuno, Kunio Yubuta, Toetsu Shishido, Shuji Oishi: Flux Growth of Idiomorphic Garnet-Type Solid Electrolyte Crystals for All-Solid-State Lithium-Ion Rechargeable Batteries Crystals for All-Crystal-State Lithium Ion Rechargeable Batteries; Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2012 (PRiME2012), 1198(PDF-1198), 2012 年 10 月 8 日.
- 54) Yusuke Mizuno, Hajime Wagata, Takahiro Ishizaki, Takuya Sakaguchi, Keiichi Kohama, Kunio Yubuta, Toetsu Shishido, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Flux Growth of High-Quality LiCoO_2 Crystals for All-Crystal-State Lithium-Ion Rechargeable Batteries; Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2012 (PRiME2012), 837(PDF-837), 2012 年 10 月 9 日.
- 55) 水野祐介, 我田 元, 野崎翔太, 大石修治, 手嶋勝弥: LiNO_3 -LiOH混合フラックス法による六角板状 LiCoO_2 結晶の低温育成; 第 42 回結晶成長国内会議, 09pA06(p.11), 2012 年 11 月 9 日.
- 56) 水野祐介, 我田 元, 大石修治, 手嶋勝弥: ホウケイ酸リチウムガラスフラックスを用いた LiCoO_2 結晶の育成; 第 7 回日本フラックス成長研究発表会, 1002(p.69), 2012 年 12 月 8 日.
- 57) Katsuya Teshima, Hajime Wagata, Yusuke Mizuno, Shuji Oishi: Facile Fabrication of Electrode

- and Electrolyte Nanomaterials for Lithium-Ion Rechargeable Batteries by Plasma-Assisted Flux Method; 5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2013), P4101C(p.284) , 2013 年 2 月 1 日.
- 58) 稲垣 光, 我田 元, 水野祐介, 小峰重樹, 加美健一郎, 手嶋勝弥, 大石修治: フラックスコーティング形成したLi-Ni-Mn-O系単結晶層の電気化学特性評価; 表面技術協会第127回講演大会, P-06(pp.11-12), 2013 年 3 月 18 日.
- 59) 水野祐介, 我田 元, 湯蓋邦夫, 大石修治, 手嶋勝弥: ホウケイ酸リチウムフラックス法によるLiCoO₂結晶/電解質ガラス複合体の作製とその界面評価; 表面技術協会第127回講演大会, 18D-09(pp.208-209), 2013 年 3 月 18 日.
- 60) Yusuke Mizuno, Hajime Wagata, Kunio Yubuta, Toetsu Shishido, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Flux Growth of Sr₂Ta₂O₇ Crystals and Post Nitridation for SrTaO₂N Crystals; European Material Research Society Spring Meeting 2013 (E-MRS 2013), 7 16(P.T-6), 2013 年 5 月 28 日.
- 61) Katsuya Teshima, Hajime Wagata, Yusuke Mizuno, Kunio Yubuta, Toetsu Shishido, Kazunari Domen, Shuji Oishi: Two-Step Fabrication of Visible-Light Responsive LaTiO₂N Crystals Using Flux-Grown La₂Ti₂O₇ Crystals as a Precursor; European Material Research Society Spring Meeting 2013 (E-MRS 2013), 7 17(P.T-6), 2013 年 5 月 28 日.
- 62) Yusuke Mizuno, Hajime Wagata, Kunio Yubuta, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Fabrication of Active Material Crystals and Solid-Electrolyte Glass Composites with Well-Connected Interfaces by a Novel Glass Flux Method; 6th Lithium Battery Discussion Electrode Materials (6th LiBD), P002 (P002), 2013 年 6 月 17 日.
- 63) Shigeki Komine, Yusuke Mizuno, Takahiro Ishizaki, Hajime Wagata, Nobuyuki Zettsu, Kenichiro Kami, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Flux Coating Fabrication and Electrochemical Properties of Single Crystal Electrodes; 6th Lithium Battery Discussion Electrode Materials (6th LiBD), P008 (P008), 2013 年 6 月 17 日.
- 64) Nobuyuki Zettsu, Yusuke Mizuno, Hajime Wagata, Hikaru Inagaki, Shigeki Komine, Kenichiro Kami, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: LiCl-KCl Flux Growth of Lithium-Rich Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ Single Crystal and Their Electrochemical Characterization for LIBs; 6th Lithium Battery Discussion Electrode Materials (6th LiBD), P115 (P115), 2013 年 6 月 18 日.
- 65) 水野祐介, 我田 元, 是津信行, 大石修治, 手嶋勝弥: フラックス結晶育成を利用したLiCoO₂結晶/Li-B-Si-Oガラス複合体の作製; 第5回ものづくりをつなぐ会, PA-07(p.18), 2013 年 6 月 23 日.
- 66) 水野祐介, 是津信行, 坂口琢哉, 齋藤俊哉, 我田 元, 大石修治, 手嶋勝弥: 単結晶LiCoO₂ナノプレートアレイのフラックス形成とリチウムイオン二次電池性能評価; 日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム, 1PQ09(PDF 1PQ09) , 2013 年 9 月 4 日.
- 67) 小島大輝, 是津信行, 水野祐介, 坂口琢哉, 齋藤俊哉, 我田 元, 手嶋勝弥, 大石修治:

- リチウムイオン二次電池用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 結晶層のフラックスコーティング形成; 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 1PQ10(PDF 1PQ10), 2013 年 9 月 4 日.
- 68) 藤原俊平, 是津信行, 水野祐介, 清水 航, 杉本 渉, 我田 元, 手嶋勝弥, 大石修治: リチウムイオン伝導性固体電解質表面への $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 結晶層の Li_3BO_3 フラックス形成; 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 1PQ11(PDF 1PQ11), 2013 年 9 月 4 日.
- 69) 半田展之, 是津信行, 水野祐介, 我田 元, 手嶋勝弥, 大石修治: 塩化物フラックスからの LiFePO_4 結晶の育成; 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 1PQ12(PDF 1PQ12), 2013 年 9 月 4 日.
- 70) 山本悠子, 是津信行, 水野祐介, 西川 慶, 我田 元, 手嶋勝弥, 大石修治: 一次元 LiCoO_2 結晶の塩化物フラックス育成および電気化学測定; 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 1PQ12(PDF 1PQ12), 2013 年 9 月 4 日.
- 71) 喜田 聡, 是津信行, 水野祐介, 小峰重樹, 加美謙一郎, 我田 元, 手嶋勝弥, 大石修治: フラックスコーティング法による $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶層の作製; 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 1PQ14(PDF 1PQ14), 2013 年 9 月 4 日.
- 72) 野崎翔太, 是津信行, 水野祐介, 坂口琢哉, 齋藤俊哉, 我田 元, 手嶋勝弥, 大石修治: K_2CO_3 - Li_2CO_3 フラックスコーティング法による $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ セラミックス表面への LiCoO_2 結晶層の作製; 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 1PQ15(PDF 1PQ15), 2013 年 9 月 4 日.
- 73) 小島大輝, 是津信行, 水野祐介, 坂口琢哉, 齋藤俊哉, 我田 元, 手嶋勝弥, 大石修治: Li_4SiO_4 - Li_3BO_3 フラックス法による $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 結晶の育成; 第 37 回結晶成長討論会, 1P13(p.2), 2013 年 9 月 25 日.
- 74) 小野寺仁志, 是津信行, 水野祐介, 湯蓋邦夫, 我田 元, 手嶋勝弥, 大石修治: ガーネット型 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 結晶の Li_4SiO_4 - Li_3BO_3 フラックス育成; 第 37 回結晶成長討論会, 1P15(p.2), 2013 年 9 月 25 日.
- 75) 野崎翔太, 是津信行, 水野祐介, 坂口琢哉, 齋藤俊哉, 我田 元, 手嶋勝弥, 大石修治: 蒸発を駆動力としたフラックスコーティング法による $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ セラミックス表面への LiCoO_2 結晶層の作製; 第 37 回結晶成長討論会, 1P16(p.2), 2013 年 9 月 25 日.
- 76) 水野祐介, 是津信行, 湯蓋邦夫, 坂口琢哉, 齋藤俊哉, 我田 元, 大石修治, 手嶋勝弥: フラックス法による LiCoO_2 結晶層の形成とリチウムイオン二次電池用添加剤フリー電極への応用; 第 37 回結晶成長討論会, 1P17(p.2), 2013 年 9 月 25 日.
- 77) 半田展之, 是津信行, 水野祐介, 我田 元, 手嶋勝弥, 大石修治: NaCl - KCl フラックスコーティング法による LiFePO_4 結晶層の作製; 第 37 回結晶成長討論会, 1P18(p.3), 2013 年 9 月 25 日.
- 78) 山本悠子, 是津信行, 水野祐介, 西川 慶, 我田 元, 手嶋勝弥, 大石修治: NaCl フラックス法による LiCoO_2 ワイヤーの育成および単粒子電気化学計測; 第 37 回結晶成長討論会, 1P20(p.3), 2013 年 9 月 25 日.

- 79) 藤原俊平, 是津信行, 水野祐介, 清水航, 杉本 渉, 我田 元, 手嶋勝弥, 大石修治: Li_3BO_3 フラックスコーティング法を用いたLi置換NASICON型固体電解質/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 結晶層界面接合; 第 37 回結晶成長討論会, 1P21(p.3), 2013 年 9 月 25 日.
- 80) 小野寺仁志, 是津信行, 水野祐介, 湯蓋邦夫, 我田 元, 手嶋勝弥, 大石修治: LiOH フラックスコーティング法によるガーネット型固体電解質結晶層の直接形成; 第 43 回結晶成長国内会議, 06pB04(p.28), 2013 年 11 月 6 日.
- 81) 水野祐介, 是津信行, 坂口琢哉, 齋藤俊哉, 我田 元, 大石修治, 手嶋勝弥: フラックスコーティング法による LiCoO_2 結晶層/ Li-B-O ガラス層接合界面の一括形成; 第 43 回結晶成長国内会議, 06pB05(p.29), 2013 年 11 月 6 日.
- 82) 宮下悠哉, 是津信行, 水野祐介, 我田 元, 手嶋勝弥, 大石修治: LiCl-KCl フラックスコーティング法による白金箔表面への $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 結晶層の低温作製; 平成 25 年度 4 大学連携若手研究者育成研究会, 10-2(p.10-2), 2013 年 11 月 10 日.
- 83) 山本悠子, 是津信行, 水野祐介, 西川慶, 我田 元, 手嶋勝弥, 大石修治: NaCl フラックス法による LiCoO_2 ワイヤーの育成および単粒子電気化学計測; 平成 25 年度 4 大学連携若手研究者育成研究会, 11-2(p.11-2), 2013 年 11 月 11 日.
- 84) 水野祐介, 是津信行, 我田 元, 大石修治, 手嶋勝弥: フラックス法によるLIB用 LiCoO_2 結晶電極の作製; 平成 25 年度 4 大学連携若手研究者育成研究会, 11-12(p.11-12), 2013 年 11 月 11 日.
- 85) Yusuke Mizuno, Nobuyuki Zettsu, Kunio Yubuta, Takuya Sakaguchi, Toshiya Saito, Hajime Wagata, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Direct Fabrication of LiCoO_2 Crystal Arrays onto a Pt substrate using a $\text{LiNO}_3\text{-LiOH}$ Flux and Their Lithium-Ion Rechargeable Battery Properties as an Additive-Free Electrode; The 1st International Conference on Surface Engineering (ICSE 2013), PIH-60(p.562), 2013 年 11 月 20 日.
- 86) Toshihisa Yoda, Nobuyuki Zettsu, Yusuke Mizuno, Hajime Wagata, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: A New Fabrication Route to Hierarchically-ordered LiCoO_2 Crystal Arrays by Flux Conversion; The 1st International Conference on Surface Engineering (ICSE 2013), PIH-65(p.567), 2013 年 11 月 20 日.
- 87) 水野祐介, 是津信行, 坂口琢哉, 齋藤俊哉, 我田 元, 大石修治, 手嶋勝弥: リチウムイオン二次電池用 LiCoO_2 結晶層の Li_3BO_3 フラックスコーティング形成; 第 8 回日本フラックス成長研究発表会, 1P01(p.98), 2013 年 12 月 06 日.
- 88) Yusuke Mizuno, Nobuyuki Zettsu, Takuya Sakaguchi, Toshiya Saito, Hajime Wagata, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Flux Fabrication of Highly Crystalline LiCoO_2 Nanoplate Layer and Its Li-Ion Rechargeable Battery Characteristics; International Symposium on EcoTopia Science '13 (ISETS'13), P-7-9(1111)(P.39), 2013 年 12 月 14 日.
- 89) 水野祐介, 是津信行, 依田稔久, 我田 元, 大石修治, 手嶋勝弥: Co金属層から高配向性 LiCoO_2 結晶層へのフラックスコンバージョン; 表面技術協会第 129 回講演大会,

- 13D-09(pp.205-206), 2014 年 3 月 13 日.
- 90) 是津信行, 我田 元, 宮下悠哉, 水野祐介, 湯蓋邦夫, 大石修治, 手嶋勝弥: フラックスコーティング法による $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 結晶層の配向制御形成; 日本セラミックス協会 2014 年年会, 3I10(p.37), 2014 年 3 月 19 日.
- 91) Katsuya Teshima, Nobuyuki Zettsu, Yusuke Mizuno, Kunio Yubuta, Takuya Sakaguchi, Toshiya Saito, Hajime Wagata, Shuji Oishi: Direct Formation of Electrode Active Materials/Li-Ion Conductive Glass Hetero-Junction for All-Solid-State Lithium Ion Rechargeable Batteries: A New Route to One-Step Growth of Li-B-O Glass Coated Single Crystals for Electrode Active Materials; 2014 Material Research Society Spring Meeting (MRS 2014), N8.59(p.205), 2014 年 4 月 24 日.
- 92) Yusuke Mizuno, Nobuyuki Zettsu, Takuya Sakaguchi, Toshiya Saito, Hajime Wagata, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: A New Preparation Route utilized Flux Growth to Smart Interface for All-Solid-State Lithium Ion Rechargeable Batteries; 2014 Material Research Society Spring Meeting (MRS 2014), N8.89(p.206), 2014 年 4 月 24 日.
- 93) Yusuke Mizuno, Nobuyuki Zettsu, Takuya Sakaguchi, Toshiya Saito, Hajime Wagata, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Direct Fabrication of LiCoO_2 Crystal Layers onto Stainless Steel Substrates by Flux Coating; European Material Research Society Spring Meeting 2014 (E-MRS 2014), WP.9 18(p.W-8), 2014 年 5 月 29 日.
- 94) 水野祐介, 是津信行, 我田 元, 大石修治, 手嶋勝弥: 101 配向した板状 LiCoO_2 結晶層のフラックスコーティング形成とそのLIB正極性能評価; 日本材料科学会平成 26 年度学術講演大会, 48P(pp.96-97), 2014 年 6 月 6 日.
- 95) Yusuke Mizuno, Nobuyuki Zettsu, Takuya Sakaguchi, Toshiya Saito, Hajime Wagata, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Concurrent Formation of LiCoO_2 Crystal / Li-B-O Glass Composite Layer onto a Pt Substrate by Glass-Flux-Coating; 6th Forum on New Materials (CIMTEC 2014), FC-1:L12(online), 2014 年 6 月 17 日.
- 96) Nobuyuki Zettsu, Yusuke Mizuno, Hajime Wagata, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Flux Coating of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Crystal Layer and Their Electrochemical Characteristics for Lithium-Ion Rechargeable Batteries; International Union of Materials Research Societies - The 15th IUMRS International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), A11-P28-007(P.68), 2014 年 8 月 28 日.
- 97) Yusuke Mizuno, Nobuyuki Zettsu, Hajime Wagata, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Electrochemical Characteristics of Flux Grown LiCoO_2 Crystal Layer as a Lithium-Ion Rechargeable Battery Cathode; International Union of Materials Research Societies - The 15th IUMRS International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), D3-P28-048(P.192), 2014 年 8 月 28 日.
- 98) Toshihisa Yoda, Nobuyuki Zettsu, Yusuke Mizuno, Hitoshi Onodera, Hajime Wagata, Shuji Oishi, Katsuya Teshima: Flux-Conversion of Two-Dimensionally Patterned LiCoO_2 Crystal

Layers and Their Li-ion Rechargeable Battery Characteristics; International Union of Materials Research Societies - The 15th IUMRS International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), D3-P28-088(P.195), 2014 年 8 月 28 日.

- 99) 水野祐介, 是津信行, 坂口琢哉, 齋藤俊哉, 我田 元, 大石修治, 手嶋勝弥: Li_3BO_3 系結晶化ガラス電解質をフラックスとした LiCoO_2 結晶の育成と界面形成; 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 1PB08(pp.18), 2014 年 9 月 9 日.
- 100) 水野祐介, 是津信行, 我田 元, 大石修治, 手嶋勝弥: フラックス形成 LiCoO_2 結晶層を構成する板状結晶の晶癖制御とその電気化学特性評価; 第 9 回日本フラックス成長研究発表会, 2O08(p.73), 2014 年 12 月 6 日.

謝辞

本研究を遂行するにあたり，その機会と多大なるご指導を賜りました，指導教員である信州大学環境・エネルギー材料科学研究所 手嶋勝弥 教授(研究所長，学長補佐)に深く感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，多大なるご指導を賜りました，信州大学工学部 大石修治 教授(副学長，工学部長)，信州大学環境・エネルギー材料科学研究所 是津信行 准教授，信州大学工学部環境機能工学科 我田元 助教に深く感謝申し上げます。

本論文の作成に当たり，信州大学環境・エネルギー材料科学研究所 手嶋勝弥 教授(研究所長，学長補佐)に審査委員長を，信州大学工学部 大石修治 教授(副学長，工学部長)，信州大学工学部物質機能工学科 樽田誠一 教授，信州大学環境・エネルギー材料科学研究所 是津信行 准教授に学内審査委員を，首都大学東京 金村聖志 教授に学外審査委員をご担当いただきました。厚くお礼申し上げます。

育成結晶のTEM観察では，東北大学金属材料研究所 湯蓋邦夫 准教授にご協力とご指導をいただきました。 LiCoO_2 結晶および結晶層に関する研究では，トヨタ自動車株式会社電池研究部 射場英紀 部長，齋藤俊哉 様，小浜恵一 様，坂口琢哉 様，陶山博司 様，穂積正人 様にご協力とご助言をいただきました。 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶に関する研究では，株式会社デンソー 加美謙一郎 様，小峰重樹 様，信州大学大学院 工学系研究科 環境機能工学専攻 稲垣 光 様(現トヨタ自動車株式会社)にご協力とご助言をいただきました。 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶に関する研究では，信州大学工学部 小野寺仁志 研究員にご協力とご助言をいただきました。深く感謝申し上げます。

最後に，信州大学での研究生生活を送るにあたり，大石・手嶋・是津研究室の皆様には多岐にわたり支え続けて頂きました。此处に記して，感謝の意とさせていただきます。

2015 年 3 月
水野 祐介