

学位論文の審査結果の要旨

本学位論文では、リチウムイオン二次電池 (LIB) の正極や固体電解質に用いられる結晶粒子をフラックス法により育成し、そのLIB特性を丁寧に評価している。さらに、フラックス法を展開した結晶層作製技術であるフラックスコーティング法により、正極活物質結晶粒子を集電体表面に直接形成することにも取り組んでいる。

第1章では、LIBの原理・構造・性能などの背景を示し、高性能化に向けた課題をまとめ、目的を明確にした。フラックス法やそれを展開したフラックスコーティング法の原理や結晶育成方法も説明した。

第2章では、正極活物質用 LiCoO_2 結晶を NaCl フラックスから育成し、そのLIB特性を評価した。出力性能を向上するために、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な結晶面の発達した高品質な小型 LiCoO_2 結晶の育成を目指した。結晶育成条件を最適化することで、比較的等方的に成長した六角樽型 LiCoO_2 結晶が得られた。この結晶の場合、リチウムイオンの挿入・脱離に優れた結晶面が大きく発達した。得られた結晶を用いてコイン型LIBを作製し、その充放電特性を評価したところ、理論可逆容量に等しい特性を発現することがわかった。さらに、高速で充放電 (10C) したところ、フラックス育成結晶を用いた場合は容量保持率が94%となり、市販の LiCoO_2 粉末 (82%) よりも高い出力性能を示すことを明らかにした。

第3章では、 LiCl-KCl フラックスから正極活物質用の $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶を育成し、そのLIB特性を調べた。サイクル性能を改善するために、特定面 [$\{111\}$ 面] で囲まれた $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 結晶 ($0 < x < 0.33$) の育成を目指したところ、上述のフラックスから大きな $\{111\}$ 面と小さな $\{100\}$ 面に囲まれた切頂点八面体の目的結晶を得た。育成温度 900°C の場合、生成した結晶相は $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ であり、結晶の平均サイズは $1.1\mu\text{m}$ であった。この結晶の初期充電容量とクーロン効率はいずれも 103mAh/g および 99% であった。また、50サイクル後の容量維持率は 90% であり、高いサイクル性能を発現することを確認した。

第4章では、固体電解質用 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶粒子の LiOH フラックス育成をまとめた。特に、単分散性の高品質な結晶粒子の育成を目指した。溶質濃度 $5\text{mol}\%$ 、保持温度 500°C の育成条件にて、平均サイズ $59\mu\text{m}$ の自形の発達した高品質な $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶粒子を育成できた。

第5章では、フラックスコーティング法による LiCoO_2 結晶層の直接形成

とそのLIB特性評価についてまとめた。集電体表面から 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正極層を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 で結晶層を作製した場合、板状の LiCoO_2 結晶が集電体表面で直立し、集電体と良好な界面をもつ LiCoO_2 結晶層となることがわかった。フラックスコーティング後にアニーリングすることで、板状結晶が厚くなる様子が見られた。断面TEM観察から、個々の LiCoO_2 が単結晶であり、結晶層/集電体界面に不純物相が存在しないことを確認した。この結晶層に添加剤を加えることなくコイン型LIBの正極に用いて充放電特性を評価したところ、 0.1C における初期充電容量およびクーロン効率はいずれも 142mAh/g と 92% という LiCoO_2 の理論可逆容量を達成し、添加剤フリーを実現できる可能性を見出した。

第6章では、得られた結果を総括し、成果の工学的応用も言及した。

以上の研究成果は、フラックス法およびフラックスコーティング法により、次世代を担う全固体型LIB用の活物質結晶粒子や結晶層、さらには固体電解質結晶粒子を作製・応用するためのきわめて貴重な学術的・基礎的情報を与え、材料工学の分野に大きく貢献している。本論文は、博士(工学)の学位論文として十分な価値をもつと認める。

公表主要論文名

- 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" *Crystal Growth & Design*, Vol.14, No.4, pp.1882-1887 (2014).
- Yusuke Mizuno, 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*, Vol.16, No.6, pp.1157-11162 (2014).
- 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" *Crystal Growth & Design*, Vol.13, No.2, pp.479-484 (2013).
- 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" *Crystal Growth & Design*, Vol.10, No.10, pp.4471-4475 (2010).