

氏名(本籍・生年月日) 水野 祐介(静岡県 昭和60年8月9日)
学位の種類 博士(工学)
学位記番号 甲第637号
学位授与の日付 平成27年3月20日
学位授与の要件 信州大学学位規程 第5条第1項該当
学位論文題目 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
論文審査委員 主査 教授 手嶋勝弥 教授 大石修治
教授 樽田誠一 准教授 是津信行
教授 金村聖志(首都大学東京)

論文内容の要旨

リチウムイオン二次電池(LIBs)は、モバイル機器、飛行機および電気自動車など、幅広い機器に実装されている。安全性、エネルギー密度、出力密度、寿命などの向上が要求されている。LIBsは、電解質を介した正極・負極間でのリチウムイオンの移動により充放電される。そのため、その性能は構成材料や各材料間の接合界面に大きく左右される。本論文では、高品質なリチウムイオン伝導体結晶および良好な接合界面を、フラックス結晶育成技術を用いて実現することを目的とした。

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。フラックス結晶育成の原理を説明し、フラックス法による結晶粒子の育成方法およびフラックスコーティング法による結晶層の形成方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。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LiCoO₂結晶の育成を目指した。特定の育成条件において、六角樽を基本形状とするLiCoO₂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 μm および2.4 m²·g⁻¹であり、市販のLiCoO₂粒子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。育成したLiCoO₂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 mAh·g⁻¹であり、LiCoO₂の理論可逆容量(137 mAh·g⁻¹)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。結果、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 で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。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 μm であった。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、高いサイクル性能を得ることができた。

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 分析および 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に用いて充放電評価した。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がわかった。

第6章では、本研究で得られた成果を要約し、結びとした。