

学位論文の審査結果の要旨

本学位論文では、パターン形成可能なめっき浴を開発し、デザイン化金属皮膜めっきプロセスで創成すること、ならびにデザイン化した金属皮膜をフラックス変換することで高品質な結晶層を作製・評価した。なお、リチウムイオン二次電池(LIB)を出口デバイスに据えた。具体的には、LIB用正極活物質層の出発原料としてパターンめっき形成した金属皮膜を用い、それらをフラックスプロセスにてLIB用正極活物質層に変換することに傾注し、めっきおよびフラックスプロセスにて金属皮膜や結晶層が成長する様子(成因)を丁寧にまとめた。

第1章では、めっきプロセスやフラックスコーティング法の原理を概説した。

第2章では、微細パターンを形成するための新規めっき浴を研究した。まず、マンガンめっき浴の開発に注力し、それらのパターン化皮膜の形成を試みた。金属皮膜の性能には、めっき浴組成が重大な影響を及ぼすため、特にめっき浴組成を最適化した。新たなマンガンめっき浴を開発する場合、金属マンガン皮膜の源となる水溶性マンガン塩と電気めっき浴の導電性を増大する塩を含有し、ナトリウムやカリウムイオンを含有せずにカルボキシル基をもつ有機酸が必要となる。これらを満たす条件として、硫酸マンガンと硫酸アンモニウムを基本としたマンガンめっき浴を用い、最適なpH条件とめっき浴温度をハルセル試験にて見出した。その結果、有機酸としてCyDTAを用いる場合、微細パターン化したマンガンめっき皮膜を再現良く形成できることを明らかにした。

第3章では、第2章の結果を踏まえて微細パターン形成可能なコバルトめっき浴を開発し、それらのパターン化皮膜をフラックス法にて LiCoO_2 結晶層に変換した。さらに、 LiCoO_2 結晶層形成モデルを考察した。カーケンドール効果により、中空構造をもつ LiCoO_2 結晶層が形成されることが特徴である。具体的には、めっき浴に硫酸コバルト、塩化コバルト、ホウ酸および微量のマロン酸を用いることで、金属コバルト皮膜の微細パターン化に適することがわかった。引き続き、このパターン化コバルトめっき皮膜を用い、 LiNO_3 フラックス変換法で LiCoO_2 結晶層を作製できた。成長メカニズムの考察では、めっき皮膜からの変換時のリチウム・

コバルト・酸素の拡散速度の違いにより，中空構造が形成されることがわかった。なお，この LiCoO_2 結晶層をLIB正極に用いたコイン電池の性能を評価したところ，典型的なLIB充放電特性を示した。複数回のサイクル後のクーロン効率 は約98%であり，大きな容量損失も認められず，良好な動作を確認できた。

第4章では，第2章で作製したパターン化マンガンめっき皮膜を用い， LiMn_2O_4 結晶層にフラックス変換するとともに，その形成モデルを考察した。コバルト同様，カーケンドール効果により形成された中空構造をもつ LiMn_2O_4 結晶層を作製できることがわかった。マンガンめっきの場合，フラックスにKClを用いることで目的結晶層に変換できることを見出した。この LiMn_2O_4 結晶層をLIB正極に用いたコイン電池の性能を評価したところ，典型的なLIB充放電特性が得られることを明らかにした。

第5章では，得られた結果を総括し，成果の工学的応用にも触れた。

以上の研究成果は，めっき技術とフラックス結晶育成技術の融合を可能にした。特に，この複合技術を活用することで，さまざまな基板表面に形成したパターン化金属めっき皮膜を新しい化合物結晶層に変換する優れたプロセスを提案できる。このように本博士論文で研究したパターンめっき-フラックスコーティング複合技術は，新規材料形成においてきわめて貴重な学術的・工業的情報を多数与え，材料工学の分野に大きく貢献する。本博士論文は，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

- ・ 依田稔久，近藤人資，是津信行，手嶋勝弥，“微細パターン形成に適する新規マンガンめっき浴の開発”表面技術，第67巻，第4号，ページ未定 (2016). 掲載決定
- ・ Toshihisa Yoda, Nobuyuki Zettsu, Hitoshi Onodera, Yusuke Mizuno, Hitoshi Kondo, Katsuya Teshima, “Flux growth of patterned LiCoO_2 crystal arrays directly on a Pt substrate in molten LiNO_3 ” RSC Advances, Vol.5, pp.96002-96007 (2015).