

# 博士論文審査の結果の要旨

氏名	獅野 和幸
学位名	博士（工学）
学位番号	甲 第 808 号
論文題目	三次元構造化金属酸化物結晶層の塗布型液相プロセス創製に関する研究
論文審査委員	主査 手嶋 勝弥 樽田 誠一 錦織 広昌 林 文隆 山田 哲也 寺島 千晶 (東京理科大学)

(博士論文審査の結果の要旨)

本学位論文では、多様なデバイス要求性能を満たす結晶層をデザインすることを目的とし、塗布型液相プロセスを活用し、さまざまな条件で三次元構造化した金属酸化物結晶層を創製した。特に、(1)高分子基板表面での ZnO 結晶の直接成長、(2)リチウムイオン二次電池(LIB)用正極活物質結晶粒子を活用した高密度結晶層形成、(3)接着剤利用による金属酸化物結晶の三次元構造最適化、(4)イオン液体を活用した金属酸化物結晶の三次元構造化を実施し、本博士論文にて丁寧なまとめ、結晶層デザインの体系化を提案した。

第 1 章では、高機能デバイス中の金属酸化物層の役割とその作製方法を説明した。さらに、金属酸化物結晶層の三次元化の 4 つのアプローチ(以下の第 2 から 5 章にて詳述)を提案し、本研究の目的をまとめた。

第 2 章では、金属酸化物 ZnO 結晶の高分子基板表面での直接成長メカニズムの解明に努めた。特に、ZnO 結晶／高分子基板の界面状態について、液体の濡れと結晶科学の観点から詳細に解析した。具体的には、ZnO 結晶の形成プロセスに関し、水溶液中での核発生から結晶成長の制御、ならびに詳細な昇温過程構築による高分子基板被覆状態制御を実現した。加えて、高分子基板表面状態の精密デザインにも努めた。化学的および物理的表面処理アプローチにより、高分子組成や形状を制御でき、結晶原料の含まれた溶液と高分子基板の界面状態を学術的に捉えた。その結果、密着性の高い ZnO 結晶を直接成長できる条件を見いだした。

第 3 章では、LIB 用正極活物質の一種の  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  (NCM523) をターゲット物質に据え、その結晶粒子を活用して高密度結晶層を作製した。具体的には、サイズの異なる 2 種類の結晶粒子を混合することで高密度を実現した。特に、立方体粒子充填モデルを基に、フラックス法で結晶粒子サイズを制御し、市販粒子と混合して電極を作製した。その結果、三次元構造制御した 2 粒子混合電極を提案することで、きわめて高い体積エネルギー密度をもつ結晶層を構築でき、各種デバイス性能の向上を実現した。

第 4 章では、LIB 正極中の金属酸化物結晶の効果を最大限に引き出すための助剤削減を通して、結晶層の高密度化に取り組んだ。特に、最適化に向けた条件因子が多数存在するため、機械学習を導入して電極構造を提案した。通常よりも少ない実験回数で、結晶層の作製条件を導出するとともに、LIB 電極リサイクルに有効な特徴を見いだした。

第 5 章では、第 2 章の成果である金属酸化物結晶の高分子基板直接成長、ならびに第 3 章と第 4 章の結晶粒子活用手法を組み合わせ、さらにイオン液体を用いたフラックスコーティング法による金属酸化物結晶層の形成メカニズム解明に取り組んだ。特に、第 2 章の直接成長モデルを基に、塩化コリン系イオン液体により NCM523 結晶粒子の一部を溶解し、水酸化物系前駆体に変化させた。また、第 3 章と第 4 章の結晶層デザインを基に、イオン液体を炭素化合物に変化させることで、結晶粒子高密度化とデバイス性能向上を提案した。イオン液体中とそれに一部溶解している水酸化物系前駆体を同時加熱することで、高品質な NCM523 結晶粒子を再析出させながら、イオン

液体を炭素化合物に変換でき、高密度かつリサイクル適正を備えた三次元構造化結晶層を構築できた。その結果、従来の NCM523 電極と同等の LIB 性能を発現しつつ、金属集電体からほぼ 100% 分離・回収可能な構造体を提案できた。

第 6 章では、本研究の総括として、研究成果のまとめと今後の展望を述べた。

以上の研究成果により、塗布型液相プロセスを活用し、4 つの異なるアプローチで三次元構造化した金属酸化物結晶層を作製し、その形成メカニズムを詳細に議論することで、そのプロセス体系化の端緒を掴んだ。このように、本博士論文で研究した塗布型液相プロセスによる三次元構造化金属酸化物結晶層の創製技術は、新規デバイス創製において、結晶成長の視点からきわめて貴重な学術的知見を、また、デバイス機能の視点から重要な工学的情報を多数与え、結晶・材料科学分野やデバイス工学分野に大きく貢献すると期待できる。本博士論文は、申請者がすべて筆頭著者である 5 報の審査付発表論文からなる。最終的に、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)

- ① Kazuyuki Shishino, Tetsuya Yamada, Masao Arai, Munekazu Ikeda, Hajime Hirata, Masashi Motoi, Tatsuo Hatakeyama, Katsuya Teshima. A Strongly Adhering ZnO Crystal Layer via a Seed/buffer-Free, Low-Temperature Direct Growth on a Polyimide Film via a Solution Process. *CrystEngComm*, Vol. 22, pp. 5533-538 (2020).
- ② Kazuyuki Shishino, Tetsuya Yamada, Kazunori Fujisawa, Munekazu Ikeda, Hajime Hirata, Masashi Motoi, Tatsuo Hatakeyama, Katsuya Teshima. Growth Manner of Rod-Shaped ZnO Crystals at Low Temperature without any Seed/Buffer Layer on a Polyimide Film. *CrystEngComm*, Vol. 23, pp. 2039-2047 (2021).
- ③ Kazuyuki Shishino, Tetsuya Yamada, Kazunori Fujisawa, Masashi Motoi, Tatsuo Hatakeyama, Katsuya Teshima. Growth of Polyhedral  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  Crystals in Molten  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  Flux and their Role in Electrode Density and Dispersion Design. *ACS Appl. Energy Mater.*, Vol. 5, pp. 2747-2757 (2022).
- ④ Kazuyuki Shishino, Tetsuya Yamada, Yoshiyuki Arai, Katsuya Teshima, Ionic-liquid-based Design of Recyclable NCM523 Electrode with Binder-free, High Crystalline Characteristics. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, Vol. 10, pp. 12721-12729 (2022).
- ⑤ 獅野和幸, 山田哲也, 新井義之, 手嶋勝弥, 適用的実験計画法を利用した結晶搭載型  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  電極における高分離電極構造の探索, *Journal of Flux Growth*, Vol. 16, No. 2, pp. 40-46 (2022).