

博士論文の内容の要旨

Abstract of Doctoral Dissertation

氏名 Full Name	獅野 和幸
学位名 Name of Degree	博士 Doctor of (工学/ENGINEERING)
学位授与年月日 Date of The Degree Conferral	2023年 3月 20日/March 20th
論文題目 Dissertation Title	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

(博士論文の内容の要旨 Abstract of Doctoral Dissertation)

高機能デバイスに含まれる金属酸化物層の開発は、性能向上や機能改善のために急務となっている。金属酸化物層の形成方法は、気相プロセスが一般的である。気相プロセスは、製膜速度や設置スペースなどが課題になっている。課題解決の一例として、塗布型液相プロセスが提案されている。塗布型液相プロセスは製膜速度も速く、省スペースな生産ラインを構成できる。しかしながら、塗布型液相プロセスは、溶媒に添加可能な金属酸化物が限定的であり、高純度で高密度な金属酸化物層の形成が課題になっている。本研究ではこうした製造状況に鑑み、高機能デバイスにおける金属酸化物層を塗布型液相プロセスに置換えるために、いくつか異なるアプローチで金属酸化物層の高密度化を検証した。

1つ目として、高分子(ポリイミド)基材への ZnO 結晶の直接形成のメカニズム解明に取り組んだ。ZnO 結晶の成長過程を検証すると、まず、Zn(OH)₂が形成され、その後、ZnO 結晶が形成されることがわかった。次に、ポリイミド基材表面に着目した。表面処理を実施すると、ポリイミド表面に微細な凹凸が形成され、この凹凸部分に ZnO 結晶が付着した。また物理的な表面凹凸加工を実施した結果、ZnO 結晶が形成された。化学的および物理的処理問わず、表面凹凸加工で ZnO 結晶層を形成できるとわかった。したがって、この結晶層形成には水酸化物と表面凹凸の2つが重要であるとわかった。

2つ目は、LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂(NCM523)結晶粒子を搭載した高密度電極の作製である。従来電極層の空隙に結晶粒子を詰め、高密度化を図った。この結晶粒子が電極に及ぼす各種影響を検証した。NCM523 結晶粒子と二次粒子の2粒子混合電極では、二次粒子のみの電極密度(2.11 g·cm⁻³)に比べ、3.07 g·cm⁻³まで増大した。電極構造における結晶粒子の効果を理解するために断面測定すると、結晶粒子が二次粒子を粉砕し、より粒子が分散された電極構造になるとわかった。また、電池性能において、50 kNでの10 Cレート放電容量は、NCM523 二次粒子電極では210 mAh·cm⁻³であったが、NCM523 結晶粒子電極では320 mAh·cm⁻³、2粒子混合電極では350 mAh·cm⁻³となった。結晶粒子の添加により、放電容量が体積比で最大170%向上した。さらに、結晶粒子は電池性能を劣化させることなく、NCM523 二次粒子粉砕による分散性向上に重要な役割を担っていることが得られた。

3つ目として、助剤削減の効果を検証した。金属酸化物の結晶粒子を搭載した二粒子混合電極の製造には、さまざまなトレードオフ因子が含まれているため、機械学習を導入した考察を実施した。この手法を用いることで、40回程度の実験回数で目的とする条件を探索できた。助剤削減したNCM523電極は、従来電極と比べて、同等のレート特性および2倍以上の高サイクル特性が得られた。また、バインダー削減によるNCM523分離率が98 wt%と高い結果を示した。結晶粒子添加により助剤を削減した金属酸化物層の高密度化により、デバイス性能以外の機能付与も得られた。

4 つ目では、NCM523 粒子間をつなぐ炭素複合体の形成と 1~3 つ目の研究統合を目的とした。イオン液体由来の炭素複合体で NCM523 粒子を繋ぎ止めて固定化した。また、イオン液体が金属酸化物を溶かす特徴を利用して、バインダーフリー電極製造に必要な水酸化物形成と凹凸形成を兼ねることができた。さらに、結晶材料を用いたことで、高密度電極の製造が可能になった。これら全てのコンセプトを備える電極は、NCM523 二次粒子の従来電極の電池容量と同等性能であった。イオン液体を用いた電極は、従来の代替品となることがわかった。また、400°C 加熱を実施すると、水中で高い分離率を示した。つまりバインダーや有機溶媒を使用せずに合理的と考える電池構造は、デバイス性能と機能性に優れる製造手法であるとわかった。

これらの知見により、塗布型液相プロセスを用い、さまざまな形態の三次元金属酸化物結晶層の形成を提案できた。さらに、金属酸化物の分離機能も付与できた。気相プロセスには無い機能を塗布型液相プロセスでは付与できるため、高機能デバイス作製における気相プロセスの置換が促進されることを期待する。ただし、本研究にも課題は残っている。高機能デバイスの理想的構造に鑑みると、通信電極・配線用途では、細幅、集密性、低抵抗あるいは密着性において、また機能性電極では、厚膜、高充填率、安定性あるいはリサイクル性において、それらの要求を満たす構造には至っていない。しかしながら、本研究で提案する塗布型液相プロセスによる金属酸化物結晶層デザインは、金属酸化物成分の溶液化の状況に応じて、あるいは金属酸化物層の構造に応じて、塗布型液相プロセスを選択でき、理想構造への最適化が可能と考える。本研究が高性能デバイス作製における気相プロセスから塗布型液相プロセスへの置換の一助となることを期待し、結びの言葉とする。