

氏名	PARVIN, Ruma
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	医工農博甲58第号
学位授与年月日	令和3年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
専攻名	工学専攻 エネルギー物質科学コース
学位論文題目	Growth and Electrochemical Properties of LiCoO ₂ Single Crystals for Application of All Solid State Li-ion Batteries (全固体リチウムイオン電池応用を目指した LiCoO ₂ 単結晶の育成と電気化学的性質)
論文審査委員	主査 教授 田中 功 教授 熊田 伸弘 教授 武井 貴弘 教授 中山 栄浩 教授 柿沼 克良 教授 綿打 敏司

学位論文内容の要旨

近年の環境問題の高まりと小型長寿命電力への急激な需要に伴って、効率的かつ経済的なエネルギーの変換・貯蔵技術に加えて持続可能なエネルギーが重要になっている。リチウムイオン二次電池(LIB)は、低環境負荷で持続可能なエネルギーの需要に重要な役割を果たしている。LiCoO₂は、LIBに使われている代表的な正極材料であるが、多結晶体で使われているために粒界などの欠陥により LIB の充放電容量が理論容量に比べて低くなっている。LiCoO₂ が単結晶であれば粒界がなく異方的イオン伝導性を活用することで優れた LIB 特性が期待できる。

本研究では、傾斜ミラー型集光炉を用いた TSFZ 法により高品質で大径の LiCoO₂ 単結晶を育成して、LiCoO₂ 育成単結晶を用いた LIB セルを作製して電気化学的特性を調べた。

本論文は、7つの章で構成されている。本論文の要約は以下の通りである。

第1章では、研究の背景と本研究の緒言を述べた。LIB 用正極材 LiCoO₂に関する研究の背景および高性能 LIB 開発に向けた高品質大口径単結晶の必要性について概説した。

第2章では、 LiCoO_2 単結晶育成におけるミラー傾斜効果について述べた。結晶育成中における溶融帯の界面形状は育成結晶の品質に大きな影響を与える。傾斜ミラー型集光炉を用いたTSFZ法による LiCoO_2 単結晶育成において溶融帯および固液界面の形状に対するミラー傾斜の効果について調べた。その結果、ミラー傾斜角 $\theta=10^\circ$ において原料側と結晶側の固液界面の凸度 (h/r) が最小であることを明らかにした。また、ミラー傾斜角に対する溶融帯の長さ、原料と育成結晶の間の距離、結晶育成に必要なランプ電力など、溶融帯を特徴づけるいくつかの重要なパラメータについても検討した。これらの結果をもとにしてミラー傾斜角 $\theta=10^\circ$ において LiCoO_2 化学量論組成の原料を用いて TSFZ 法により直径7mm、長さ50mmの大きさで光沢のある LiCoO_2 単結晶を育成することに成功した。

第3章では、 LiCoO_2 単結晶の大口径化について述べた。直径10mm以上の大口径 LiCoO_2 単結晶の育成における主な問題となっている結晶育成中の溶融帯からのLi成分の蒸発および原料棒と育成結晶の接触を解決するために、加熱ランプのフィラメント形状、原料組成および溶媒量が大きく単結晶育成に及ぼす影響を調べた。その結果、円筒型フィラメントの加熱ランプが、平板型フィラメントの加熱ランプに比べて加熱効率が高く、 LiCoO_2 結晶中の気泡や異相の抑制に効果的であることを見出した。直径10mmの LiCoO_2 単結晶の育成条件を最適化した結果、原料組成は LiCoO_2 化学量論組成より2mol%Li過剰な組成、溶媒量は2.5gが最適であることを明らかにした。また、直径13mmの LiCoO_2 単結晶においては、原料組成は3mol%Li過剰な組成、溶媒量は4.9gが最適であることを明らかにした。これらの最適育成条件では、結晶育成に要するランプ電力および溶融帯からのLi蒸発量が最小になることが確認された。また、これらの最適育成条件をもとに LiCoO_2 単結晶の直径に対する溶媒量や原料組成との相関関係を明らかにし、その相関関係はさらに大口径な LiCoO_2 単結晶の育成に展開できると期待される。

第4章では、 LiCoO_2 育成結晶を用いたLIBセルの作製と充放電特性について述べた。 LiCoO_2 育成単結晶を正極、電解質には液体、ゲルおよびイオン伝導性酸化物を用いてLIBセルを作製した。その結果、LIBセルの放電容量は、LIBセルのインピーダンスとその合成プロセスに依存し、さらに、LIBセルのインピーダンスが正極材の厚さに強く依存することを明らかにした。液体電解質を用いたLIBセルの放電容量は、0.01Cの低い放電電流で125mAh/gであった。 LiCoO_2 単結晶の厚さが400 μm では、LIBセルのインピーダンスが高くなるために0.05Cの高い放電電流でもLIBセルとして作動しなかったが、単結晶厚さ200 μm において0.1Cの高い放電電流で140mAh/gの高い放電容量が達成された。また、直径13mmの単結晶においては、0.1Cの高い放電電流で放電容量145mAh/gに達した。一方、ゲル電解質を用いたLIBセルでは、0.1Cの放電電流で放電容量90mAh/gであ

り、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶や $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ 単結晶を固体電解質に用いて全固体 LIB セルを試作したが LIB セルのインピーダンスが高いため作動しないことがわかった。

第 5 章では、傾斜ミラー型集光炉を用いた TSFZ 法による Nb 置換 LiCoO_2 ($\text{LiCo}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$) 単結晶の育成について述べた。Nb 置換による結晶育成中の熔融帯の不安定性や原料への融液の染み込みなどの問題を明らかにした。さらに、Nb 置換 LiCoO_2 単結晶の安定育成のための育成条件の最適化に向けたさらなる実験の必要性についても言及した。

第 6 章では、本研究の社会的重要性とビジネスの実現可能性について述べた。

第 7 章では、本研究を総括して、本研究の効果に関して述べた。

論文審査結果の要旨

本論文は、「Growth and Electrochemical Properties of LiCoO_2 Single Crystals for Application of All Solid State Li-ion Batteries (全固体リチウムイオン電池応用を目指した LiCoO_2 単結晶の育成と電気化学的性質)」と題し、7 章から成っている。

第 1 章では、研究の背景と本研究の緒言を述べている。LIB 用正極材 LiCoO_2 に関する研究の背景および高性能 LIB 開発に向けた高品質大口径単結晶の必要性について概説している。

第 2 章では、 LiCoO_2 単結晶育成におけるミラー傾斜効果について述べている。傾斜ミラー型集光炉を用いた TSFZ 法による LiCoO_2 単結晶育成において熔融帯および固液界面の形状に対するミラー傾斜の効果について調べており、ミラー傾斜角 $\theta=10^\circ$ において原料側と結晶側の固液界面の凸度 (h/r) が最小になることを明らかにしている。ミラー傾斜角 $\theta=10^\circ$ において LiCoO_2 化学量論組成の原料を用いて TSFZ 法により直径 7mm、長さ 50 mm の大きさと光沢のある LiCoO_2 単結晶を育成することに成功している。

第 3 章では、 LiCoO_2 単結晶の大口径化について述べている。円筒型フィラメントの加熱ランプでは、平板型フィラメントの加熱ランプに比べて加熱効率が高く、 LiCoO_2 結晶中の気泡や異相の抑制に効果的であることを見出している。直径 10mm および 13mm の LiCoO_2 単結晶育成に最適な溶媒量や原料組成を決定し、 LiCoO_2 単結晶の直径に対する溶媒量や原料組成との相関関係を明らかにしている。これらの結果をもとに、直径 13mm で光沢のある LiCoO_2 単結晶を育成することに成功している。

第 4 章では、 LiCoO_2 育成結晶を用いた LIB セルの作製と充放電特性について述べている。LIB セルの放電容量は、LIB セルのインピーダンスとその合成プロセスに依存し、さらに、

LIB セルのインピーダンスが正極材の厚さに強く依存することを明らかにした。液体電解質を用いた LIB セルでは、直径 13mm、厚さ 200 μ m の LiCoO₂ 単結晶において放電電流 0.1 C で高い放電容量 145 mAh/g を達成している。一方、ゲル電解質を用いた LIB セルでは 0.1 C の放電電流で放電容量 90 mAh/g であり、Li₇La₃Zr₂O₁₂ 多結晶や Li_xLa_{(1-x)/3}NbO₃ 単結晶を固体電解質に用いて全固体 LIB セルを試作したが LIB セルのインピーダンスが高いため作動しないを明らかにしている。

第 5 章では、傾斜ミラー型集光炉を用いた TSFZ 法による Nb 置換 LiCoO₂ (LiCo_{0.99}Nb_{0.01}O₂) 単結晶の育成について述べている。Nb 置換による結晶育成中の溶融帯の不安定性や原料への融液の染み込みなどの問題を明らかにしている。さらに、Nb 置換 LiCoO₂ 単結晶の安定育成のための育成条件の最適化に向けたさらなる実験の必要性についても言及している。

第 6 章では、本研究の社会的重要性とビジネスの実現可能性について述べている。

第 7 章では、本研究を総括して、本研究の効果についても述べている。

これを要するに、本論文は次世代全固体電池の開発を目指して、正極材 LiCoO₂ の単結晶育成や電気化学的性質を系統的に行っている。LiCoO₂ 単結晶を使った次世代全固体電池の開発の手がかりとなる研究であり、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。

本論文の研究内容は、国際学術誌の *Crystal Growth & Design* に 1 報、*Journal of Flux Growth* に 1 報の計 2 報を発表している。

以上により、博士論文審査委員全員の合意において、本論文は博士(工学)の学位論文として十分に価値があるものと認められる。