

ミスト法によるリチウムイオン電池正極活物質の薄膜化

日大生産工(院) ○陳 昱棟

日大生産工 山根 庸平 山田 康治 中釜 達朗

1. 緒言

半導体薄膜技術の発展に伴い、電子機器の小型化が進んできた。物質の薄膜化により新しい機能とアプリケーションの発現が期待される。現在、薄膜の成膜技術の多くが気相プロセスである物理気相堆積法 (PVD) や化学気相堆積法 (CVD) を用いている。しかし、PVDは高真空で行う必要があり、CVDは原料ガスとして高価な金属錯体が必要とするため、生産性をあげられないという問題がある。そこで、近年では経済性に優れ、非真空プロセスのミスト法による成膜が着目されている。ミスト法とは前駆体原料を含む溶液を超音波で数ミクロンの微細ミストにし、加熱した基板上に流して熱分解すると同時に薄膜として堆積させるプロセスである。微細ミストは、ほぼ気体として扱うことが可能であり、対象物を選ばない液相法と緻密な成膜を可能とする気相法の特長を併せ持った方法といえる。現在、この方法による多様なセラミックスや金属の成膜の研究が進められている。

一方、リチウムイオン電池 (LIB) を薄膜化することで、エネルギー密度および出力密度が高い電池が作れると期待されている。全固体リチウムイオン電池において薄膜化による界面制御はその解決法になりうる。正極と電解質の界面抵抗の低減が重要な課題である。

本研究はミスト法を用いて、現在LIBに用いる正極材料の薄膜化しを目的とした。

2. 実験

本研究は川原村らの研究¹⁾を参考に、ファインチャンネル式ミスト成膜装置を自作した。その装置図をFig. 1に示す。この装置の特長は、成膜部の基板上の流路を狭くすることでミストを基板に押し付ける効果があり、熱対流の影響を最小化し、原料の無駄も抑えられることである。また、狭い流路は熱供給がより安定に提供できるため、均一の薄膜成長に有利になる。

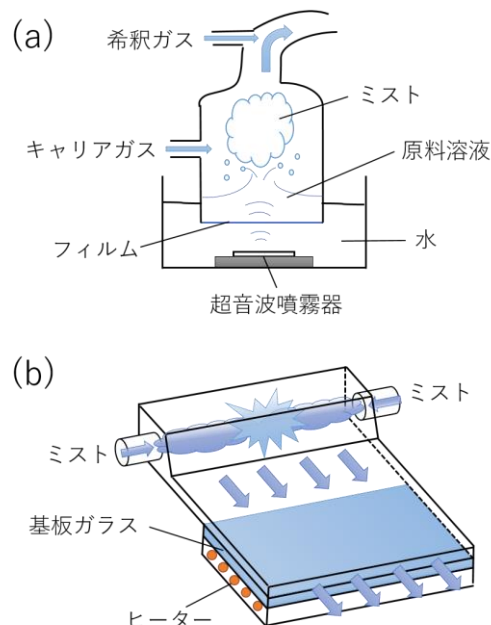


Fig.1 (a)ミスト発生部と
(b)ファインチャンネル式成膜部の構造図

リチウムイオン電池の正極材料の薄膜化は袁らの研究²⁾を参考に、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) の薄膜作成を行った。硝酸リチウム (LiNO_3) と酢酸コバルト四水和物 ($\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を化学量論比2:1で採取し、体積比1:1のメタノールと純水で調製した溶媒を用いて均一に溶解し、 LiNO_3 と $\text{Co}(\text{Ac})_2$ の濃度がそれぞれ 0.4 Mと0.2 Mの前駆体溶液を調製した。調製した溶液をミスト発生装置の超音波噴霧器でミスト化し、基板温度が 300°C になってから成膜を開始した。キャリアガスには窒素を用いてミスト微粒子を基板まで送り、 400°C で30~60分間保持して成膜した。成膜後、作成した薄膜を電気炉にて 550°C で2時間焼成した。成膜後と焼成後の薄膜はそれぞれX線回折測定(XRD)により評価した。実験条件は成膜時間とキャリアガスの流速を変化させ、作成した薄膜を比較した。各実験条件はTable 1 に示す。

Preparation of lithium ion battery positive electrode thin films by mist method

Yudong CHEN, Yohei YAMANE, Koji YAMADA and Tatsuro NAKAGAMA

Table 1 各薄膜の成膜条件

サンプル 番号	時間 (min)	温度 (°C)	流速 (mL/min)
1	20	300~400	2.5
2	30	300~400	2.5
3	30	300~400	1.5
4	60	300~400	1.5

3. 結果及び考察

各条件で作成した薄膜のXRD測定結果をFig.2に示す. サンプル3は膜厚が薄く, XRD測定結果にピークが現れなかったため除外した.

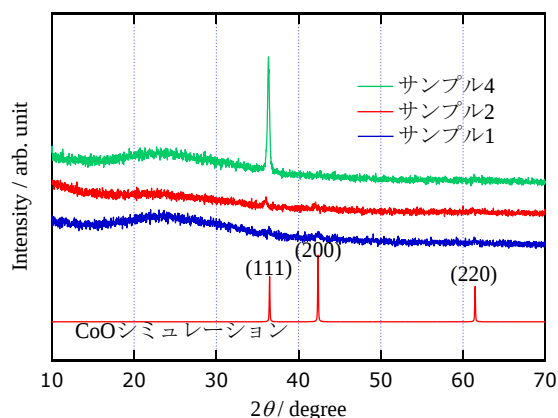


Fig.2 各条件で作成した薄膜のXRD測定結果

合成した試料のピークはCoOのシミュレーションパターンと一致したため, 目的物のLiCoO₂ではなくCoOの薄膜と推定された. これはキャリアガスに窒素を使ったため, Co原料が2価のままCoOを形成したものと考えられる. Li成分は化合物にならずに, 排気ガスに流出したと考えられる.

また, サンプル1, 2の回折ピークが弱く, 結晶性が低いと考えられる. サンプル4のパターンは1, 2と違い, (111)面に鋭いピークが観察された. この結果から, (111)面に揃う強い選択配向を持つ薄膜が作成できたと考えられる. サンプル1, 2がガスの流速が速いため, 基板への堆積が非晶質. 一方, サンプル4は流速が遅いため, 薄膜の堆積速度も遅くなり, 配向性が揃った結晶成長が起こったと考えられる.

サンプル2, 4を大気中において550°Cで2時間焼成後のXRD測定結果をFig.3に示す.

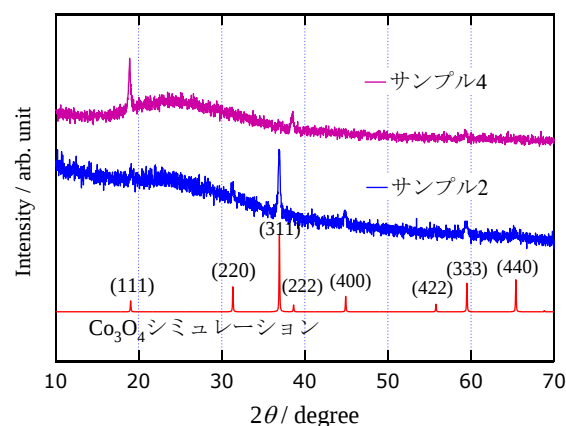


Fig.3 焼成後の薄膜のXRDパターン

焼成後のサンプル2, 4のXRDパターンはCo₃O₄のシミュレーション結果と一致した. これは, 焼成を大気中で行ったため, 元々2価であったCoが酸化されて2価と3価が混合したCo₃O₄になったと説明できる. 焼成前に配向性が見られたサンプル4は焼成後, (111), (222), (333)面方向に強い配向性を持つCo₃O₄のパターンが観測された.

4. 結論

今回の検討では, LiCoO₂の薄膜ではなくCoO薄膜が生成した. これはキャリアガスに窒素を使ったことで, Coが酸化されず2価のままCoOになり, 3価を持つLiCoO₂にならなかったためであると考えられる. 今後はキャリアガスに酸素を導入することで成膜結果を確認する.

また, 成膜するときのキャリアガス流速が薄膜の結晶選択配向に影響することが推察された. この結果は, ガス流速を調整することにより, 薄膜の結晶面の配向性が制御できることを示唆している.

参考文献

- 1) 川原村幸敏, 「ミストCVD法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究」, 京都大学博士論文, p.21-63 (2008)
- 2) YUAN Fu-long, LIANG Fang-jun, Li Li, WANG Yang and ZHU YU-jun, "Preparation of LiCoO₂ thin films by ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 20(4), p. 86-88 (2003).