

二次電池用セラミックス材料の薄膜・厚膜化技術への AD 法の適用検討

Application of AD method to film fabrication process of functional ceramic materials for rechargeable batteries

稲田 亮史*

Ryoji INADA

豊橋技術科学大学 大学院工学研究科 電気・電子情報工学系

Dept. of Electrical and Electronic Information Engineering, Toyohashi University of Technology

1. 緒言

エアロゾルデポジション (AD) 法は、あらかじめ他の手法で調整された微粒子原料を不活性ガスと混合してエアロゾル化し、基板に高速噴射した際に生じる衝撃固化現象を介して薄膜・厚膜を形成する技術である^[1-5]。基板加熱や後熱処理なしで強固な機能性セラミックス膜が形成でき、原料粒子と基板の組み合わせにもよるが、成膜速度は 1 cm^2 の範囲内に毎分数〜数 $10 \mu\text{m}$ と、スパッタリング法等の薄膜形成法と比較して数 10 倍程度速いことが大きな特徴として挙げられる。一方で、粒子の破碎変形を伴いながら膜形成に至るため、膜内の結晶粒は微細化し歪みが導入されやすい。このため、得られた厚膜の特性は、一般に原料粉末の特性（バルク特性）と比較して低下する傾向があるが、短時間のアニール処理で、ある程度の特性回復が得られる^[1, 2]。

我々のグループでは、リチウムイオン電池をはじめとする二次電池用セラミックス材料（電極活物質、酸化物系固体電解質）の合成ならびに性能向上に向けた研究に取り組んでいるが、主に粉体として合成される各種材料を用いた薄膜・厚膜化に AD 法の適用を試みている。また、安全性・信頼性の観点で全固体電池が近年注目されているが、緻密成形された電極活物質・固体電解質を、副反応を抑えつつ積層・一体化する必要があることを加味すると、AD 法は魅力的なプロセスの一つである。本稿では、AD 法による様々な二次電池用セラミックス材料の薄膜・厚膜形成とその諸特性について、我々のグループでのこれまでの検討例を中心に概説する。

2. 成膜装置

AD 成膜装置の基本的な構成を図 1 に示す。エアロゾル容器内に原料となる粉末試料を入れた後、キャリアガス (He, Ar, N_2 など) を 10 L min^{-1} 程度の流量で容器内に流しながら、容器を振動させてエアロゾルを発生させる。ここで、成膜チャンバーを数 10 Pa 程度まで真空引きしておけば、エアロゾル容器と成膜チャンバー間の差圧を駆動力として、エアロゾルが成膜チャンバー

*〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1, E-mail: inada.ryoji.qr@tut.jp

に向かって搬送される。最終的にノズルを介してエアロゾルが加速され、基板に高速噴射される。基板をステージ上に固定し、エアロゾルを噴射しつつステージを走査させることによって、所定の範囲への成膜が可能となる。

AD法において制御し得るパラメータは、原料粉末の粒子サイズ、ガス種、ガス流量、基板-ノズル間距離、基板移動速度、基板面に対するエアロゾル噴射角度と多岐に渡り、各パラメータの調整によって膜質も影響を受けるが、成膜可否を左右する最も重要な条件は、原料粉末の粒子径である。原料粒子径が大きすぎると、粉末による基板のエッチングが優先的に発生し膜形成に至らない。逆に粒子径が小さすぎると、基板付近の搬送ガス流に沿って原料粉末が流れてしまい、基板上で固化せず圧粉体として堆積する。原料と基板の組合せにも依存するが、一般に、 $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$ 程度の平均粒子径に調整した粉末を用いた際に、基板上での衝撃固化が効率良く発生し高速で膜が形成される^[1-5]。我々が採用している成膜条件を表1にまとめて示す。

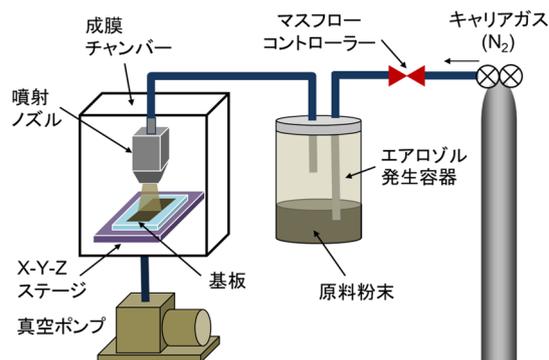


図1 AD成膜装置の基本構成

表1 AD成膜時の主要条件一覧

ステージ移動速度 (X方向およびY方向)	1-10 mm s ⁻¹
ステージ移動範囲 (X方向およびY方向)	50 mm
キャリアガス (N ₂) 流量	5-20 L min ⁻¹
ノズル開口部サイズ	10 mm × 0.5 mm
ノズル-基板間距離	10 mm
ノズル-基板間角度	90° (基板に対し垂直)
成膜時間	10-30 min
成膜チャンバー圧力 (キャリアガス搬送なし)	10-30 Pa
(キャリアガス搬送時)	200-300 Pa

3. 二次電池用材料へのAD法の適用例

3.1. 遷移金属酸化物正極・負極材料への適用例

最初に、高容量酸化物正極材料の一つであるバナジウム酸リチウム LiV_3O_8 (LVO) について、AD法でステンレス基板上に膜化した例を述べる^[6]。成膜に使用した粉末試料と得られた膜の走査電子顕微鏡 (SEM) 像およびX線回折 (XRD) 測定結果を図2に示す。原料には、固相反応法で合成したLVO粉末を、ボールミル処理により1時間程度粉砕し、粒度調整したものを使用している。表1に示すような開口部分が扁平形状のノズルを使用し、窒素 (N₂) をキャリアガス (ガス流量: $10\ \text{L min}^{-1}$) として $10\ \text{mm} \times 50\ \text{mm}$ の範囲に10分間成膜した結果、得られた膜厚は6-7

μm 程度、膜の相対密度は 85%程度であった。SEM 観察像より、成膜時の衝撃で破碎変形した LVO 粒子から膜が構成されていることが確認できる。X 線回折結果より、膜の回折ピークは原料粉末と比較してブロード化していることから、成膜時の衝撃により LVO が微粒化していることが伺える。

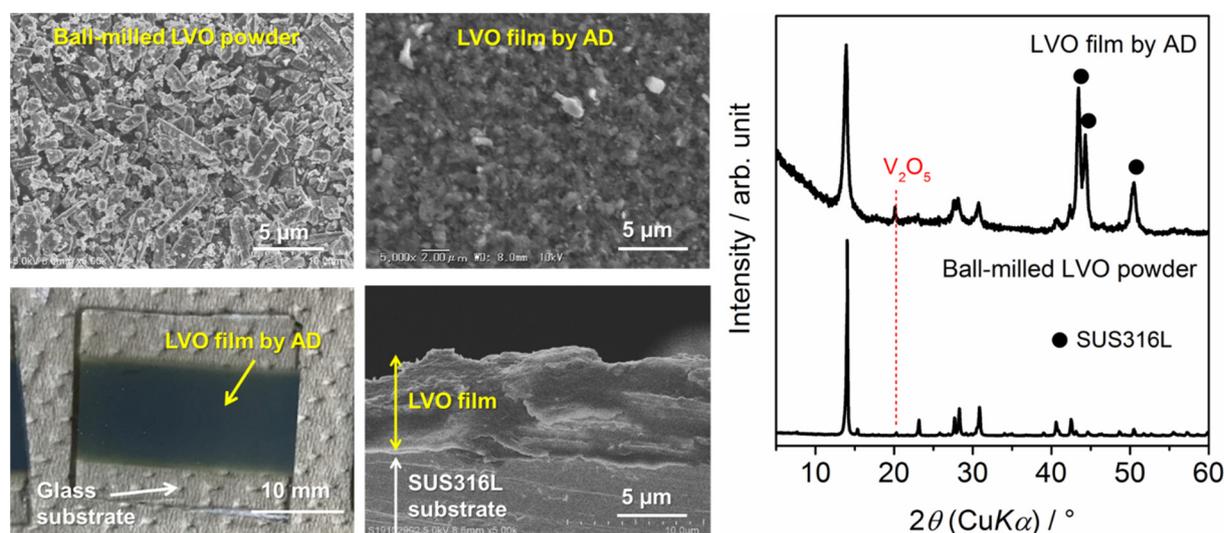


図 2 成膜に用いた LVO 粉末および LVO 膜の SEM 観察結果 (左) と XRD 測定結果 (右)

対極を金属 Li 箔として、有機電解液 (1M LiPF₆ / EC+DMC (1:1 in vol.)) 中で評価した LVO 膜の充放電特性を図 3 に示す。AD 法で作製した LVO 膜は、Li 基準で 2–4 V の電位範囲で、本材料に特有な多段ステップ状の充放電プロファイルと、300 mA h g⁻¹ を超える高い可逆容量を示している。本特性は、炭素系導電助剤・結着材を含む一般的な合剤電極で得られている結果とほぼ同等である^[7]。以上の結果より、原料粉末の基本構造・特性を保持した状態で、LVO 膜が形成されていることが確認できる。

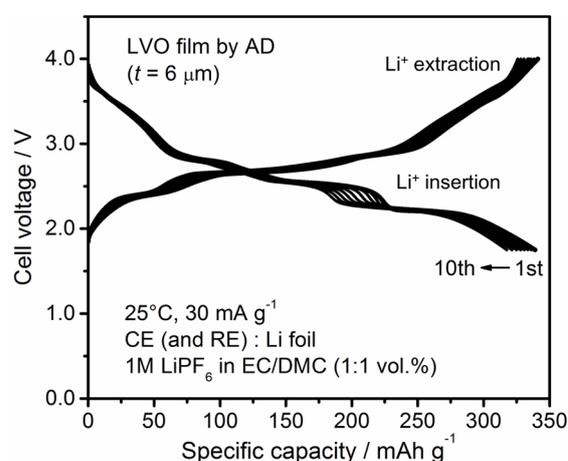


図 3 AD 法で作製した LVO 膜電極の有機電解液中での充放電特性 (対極: 金属 Li)

AD 法は常温成膜技術であるため、使用可能な基板に関しても制約が少なく、金属だけでなくポリマーやガラス、セラミックスも基板として使用可能である。LVO 単体から成る膜電極をリチウムイオン伝導性酸化物固体電解質 (Li₇La₃Zr₂O₁₂, LLZO) 焼結体上に AD 法で直接形成した結果を図 4 に示す。LVO 膜の成膜には、図 2 に示したものと同一の LVO 粉末を原料に用いており、成膜条件も同一である。結果として、5 μm 程度の LVO 膜が LLZO 焼結体上においても高密度に固化している。元素マッピングの結果からも、LVO および LLZO の領域内において、構成元素の V および La が分離検出できている。

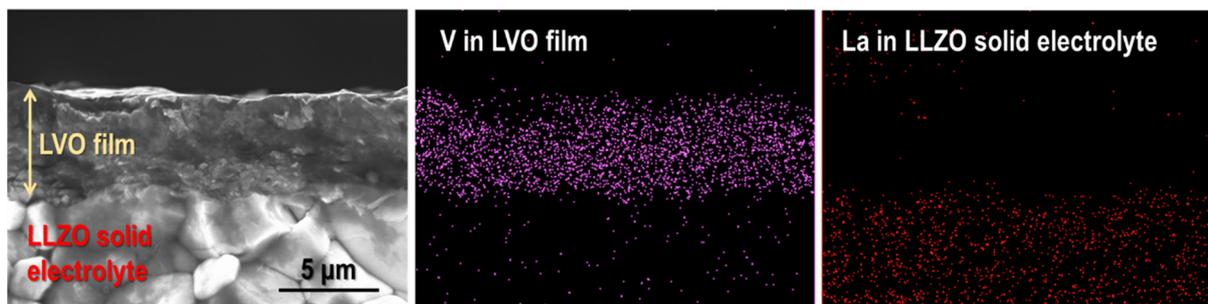


図4 LLZO 固体電解質上に直接形成した LVO 膜の破断面 SEM 像と V, La のマッピング結果

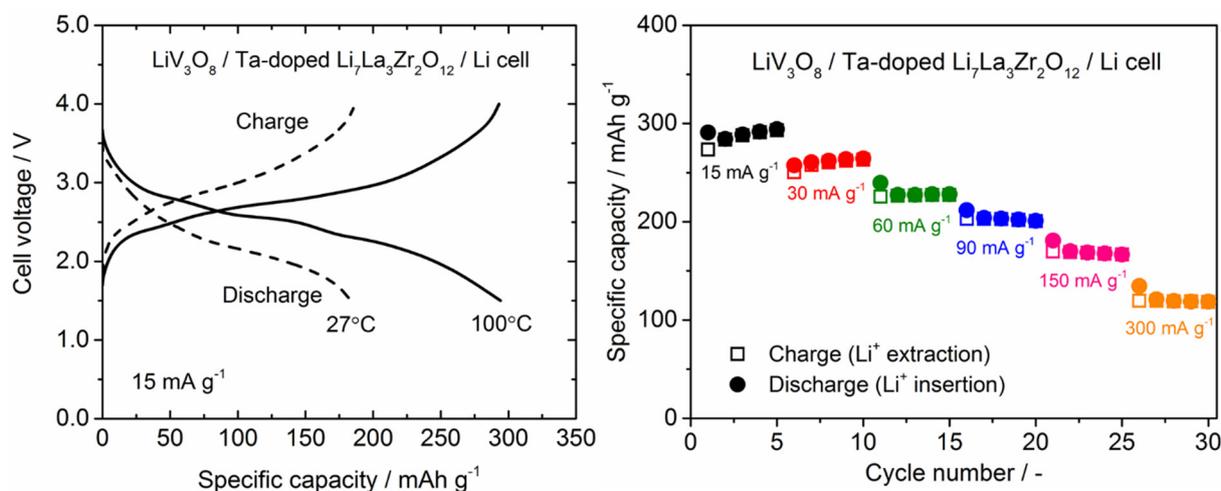


図5 LLZO 固体電解質を介した LVO 膜の充放電特性 (左) およびサイクル特性 (右)

LVO 膜に対向する LLZO 端面に、対極となる Li 箔を圧接して構成した全固体電池の充放電特性を図 5 に示す。LLZO 焼結体上に形成した LVO 膜は、室温で電解液中での特性の 6 割程度に相当する 180 mAhg⁻¹、100°C では 9 割程度に相当する 290 mAhg⁻¹ の可逆容量を示した。また、測定温度を 100°C に固定し、電流レートを変化させながら 5 サイクルずつ充放電サイクルを繰り返した結果、レート増加に伴う容量低下はやや大きいものの良好なサイクル安定性を示した。この結果より、基板である LLZO 固体電解質 (セラミックス) と LVO 膜間の結着性は高いと判断される。今後、室温付近での性能向上や実容量向上に向けた厚膜化へと展開していくにあたっては、充放電時にリチウムイオンの授受反応が生じる電極活物質-固体電解質間の接触界面を増加させることが必須であり、活物質と導電助剤、固体電解質から成る複合粒子を原料として、複合膜電極を形成するための要素技術の検討が重要になると考えられる^[8-11]。

また、原料粒子のサイズや形態を工夫すれば、形成膜の緻密性のある程度調整することも可能である。代表的な高安全リチウムイオン電池用酸化物負極材料であるチタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO, 理論容量 175 mAhg⁻¹) 粉末を、AD 法でステンレス基板上に膜化した結果を図 6 に示す^[12]。原料に用いた LTO 粉末 (石原産業製, LT-106) は、粒径 100–300 nm 程度の一次粒子から成る 5 μm 程度の造粒体 (二次粒子) である。二次粒子径は通常 AD 法での成膜に使用される粒子径よりもかなり大きいですが、結果として一次粒子の形態がある程度維持された状態で、厚さ 3–4

μm 程度のポーラスな LTO 膜が形成されている。前述した中実粒子を原料として作製した LVO 膜の場合とは異なり、膜試料においても鋭い X 線回折ピークが検出されていることから、一次粒子が高い結晶性を保持した状態で膜形成に至っていることが示唆される。得られた LTO 膜の相対密度は 65–70% 程度であった。なお、より大きな二次粒子径 ($10\text{--}20\ \mu\text{m}$) を持つ LTO 粉末を用いた成膜も試みたが、基板のエッチングのみが発生し成膜には至らなかった。このため、二次粒子径の大きさは成膜可否に影響を及ぼすと考えられる。

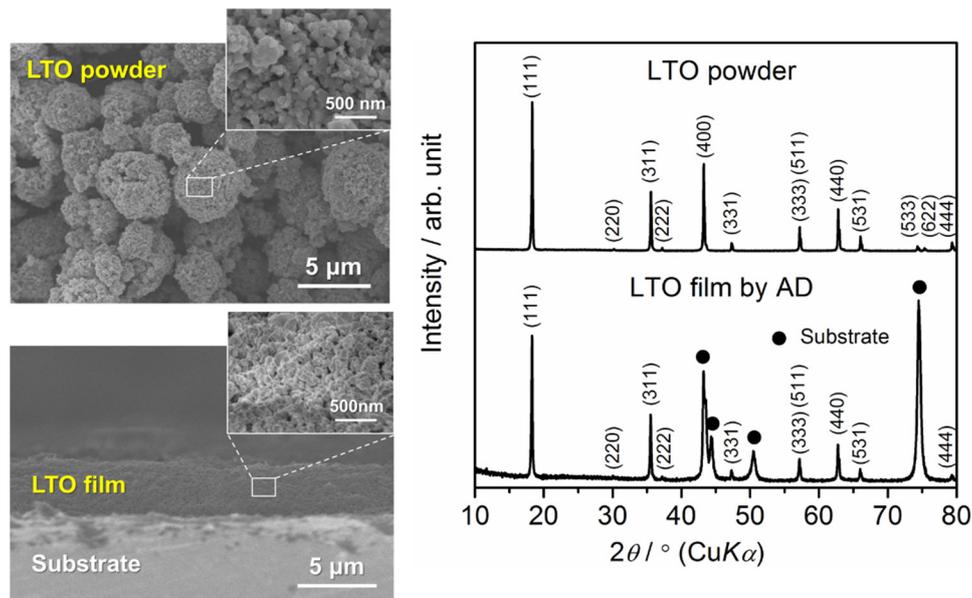


図6 成膜に用いた LTO 粉末および LTO 膜の SEM 観察結果 (左) と XRD 測定結果 (右)

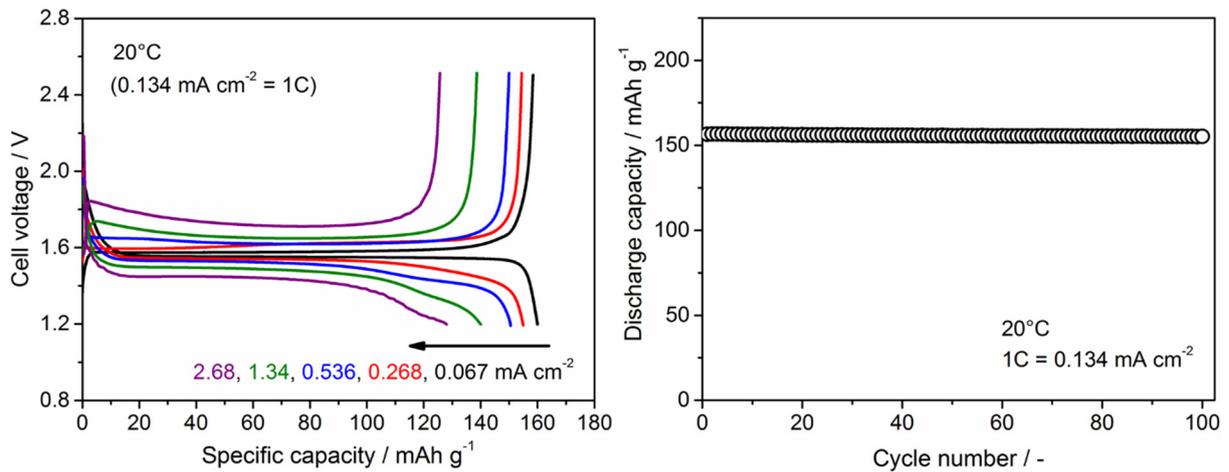


図7 AD 法で作製した LTO 膜電極の有機電解液中での充放電特性 (対極: 金属 Li)

対極を金属 Li 箔として、有機電解液 (1M LiPF₆ / EC+DMC (1:1 in vol.)) 中で評価した LTO 膜の充放電特性を図7に示す。Li 基準で 1.5–1.6 V の電位において、本材料特有の平坦な充放電プロファイルが確認できる。また、LTO 膜内部に電解液が保持できる空隙が導入されているため、導電助剤が含まれていないにも拘らずレート特性も非常に優れている。20C (3分で満充電・放電

が完了する電流値に相当)においても、 130 mAhg^{-1} と低レートでの容量 ($= 160 \text{ mAhg}^{-1} @ 0.5\text{C}$)の8割程度の特徴を保持している。更に、LTOの充放電時の体積変化がほとんどないこと、膜と基板および膜内の粒子間の結着性も高いことを反映して、100サイクル後の容量維持率は96%以上とサイクル安定性にも優れている。

3.2. 大容量合金系負極材料への適用例

シリコン (Si) や錫 (Sn) 等の負極材料は、Li基準で1V以下の低電位で合金化・脱合金化反応を介してリチウムを吸蔵・放出し、現行のリチウムイオン電池負極である黒鉛 (理論容量 372 mAhg^{-1}) よりもはるかに大きな理論容量 (Si: 4200 mAhg^{-1} , Sn: 990 mAhg^{-1}) を持つ。しかしながら、充放電時の体積変化が非常に大きく、集電体基板から剥離しやすいためサイクル安定性に課題がある。AD法で得られる膜が基板と高い結着性を有する点に着目して、合金系負極材料の電極化技術としての適用が検討されている^[13-17]。

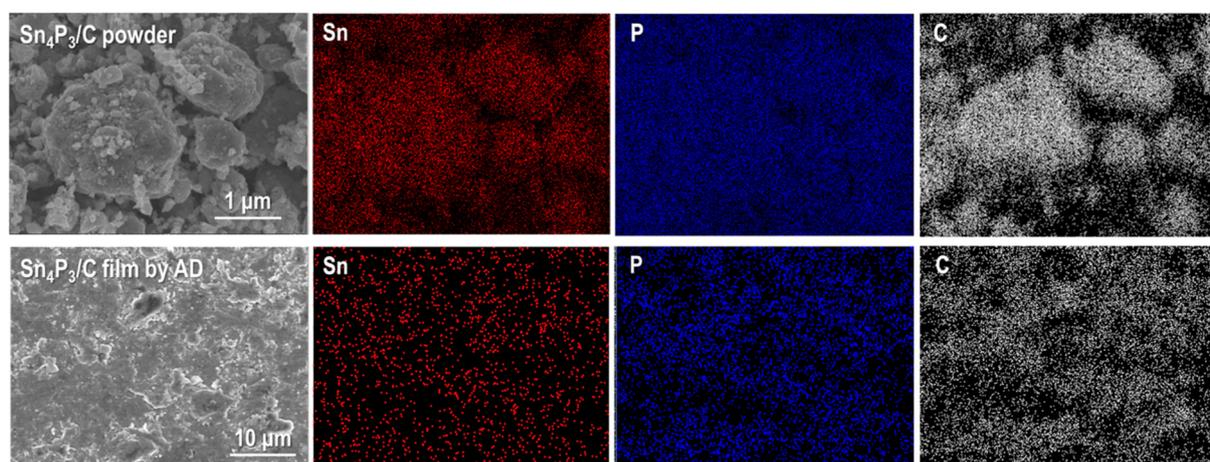


図8 Sn₄P₃-カーボン複合粉末 (上) および Sn₄P₃-カーボン複合膜 (下) のSEM像および元素マッピング結果

我々は合金系負極材料の一つであるリン化錫 (Sn₄P₃, 理論容量 1255 mAhg^{-1}) に着目し、カーボンブラックとSn₄P₃との複合粒子をAD法で膜電極化することを試みている^[17]。まず、SnとPを原料としてメカノケミカル法でSn₄P₃粒子を合成し、ボールミル処理により1 μm以下に微粒化した後、カーボンブラックと質量比8:2で混合し、再度ボールミル処理を施してSn₄P₃-カーボン複合粒子を得た。この複合粒子を原料として、AD法で作製されたSn₄P₃-カーボン複合膜 (基板: ステンレス) のSEM像を図8に示す。元素マッピング結果より、膜内においてカーボンが均質に分散した組織が得られていることが分かる。

対極を金属Li箔として、有機電解液 (1M LiPF₆/EC+DMC (1:1 in vol.)) 中で評価したSn₄P₃-カーボン複合膜の定電流充放電特性を図9に示す。低電位における電解液の分解反応の影響により初回の不可逆容量はやや大きいですが、 1000 mAhg^{-1} を超える大きな初回可逆容量を示し、100サイクル後においても 700 mAhg^{-1} を超える可逆容量を保持する結果が得られている。サイクル試験後に膜の微細組織を観察した結果、膜内粒子の凝集による変形は生じていたが、基板からの膜の剥

離はなかった。別途作製した Sn_4P_3 単体膜よりも優れたサイクル安定性を示していたことから、複合化したカーボンがサイクル安定性の向上に少なからず寄与しているものと推測される。

なお、この Sn_4P_3 -カーボン複合膜において、放電 (Li 脱合金化反応) 電位を Li 基準で 0.75 V 程度に制御した場合には、可逆容量は低下するがサイクル安定性は大きく向上し、400 サイクル後も 400 mAh g^{-1} を超える可逆容量を保持することを確認している^[17]。放電電位制限により、充電 (Li 吸蔵) 時に生成されるリン化リチウム (Li_xP) からの Li 脱離反応が抑制され、これに伴う膜電極の構造変化が低減された効果によるものと考えられる。

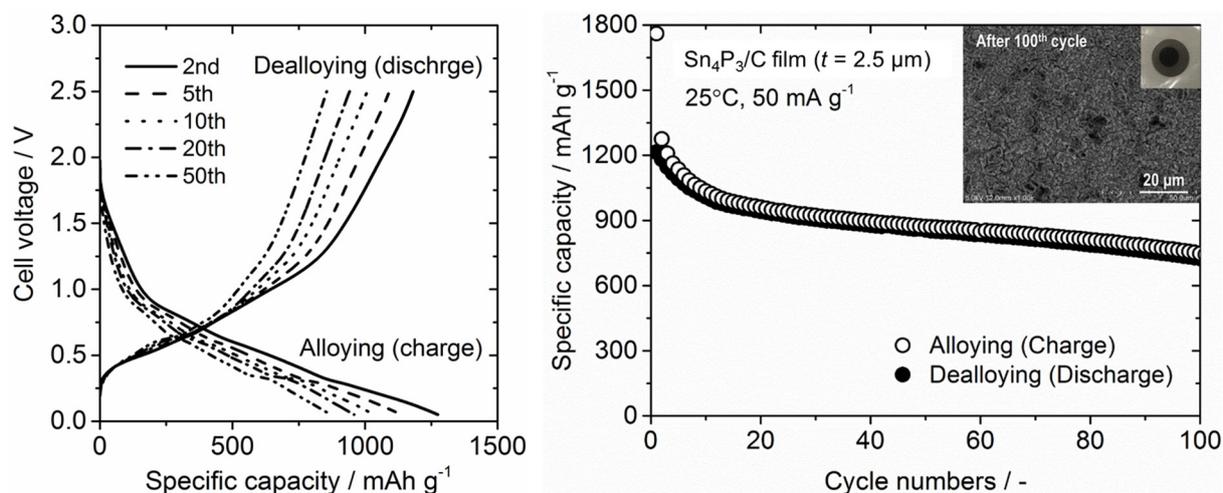


図9 Sn_4P_3 -カーボン複合膜の有機電解液中での充放電特性 (対極: 金属 Li)

3.3. 酸化物系固体電解質材料への適用例

全固体電池内において固体電解質層は電池の内蔵エネルギーには関与しないため、電池全体としてのエネルギー密度向上の観点では、電子伝導に対する絶縁性を維持しつつ極力薄肉化することが望まれる。特に、酸化物系固体電解質は化学的安定性が高く取扱いが容易であるが、難焼結性で高密度成型が難しいといった欠点がある。スパッタリング法やパルスレーザー蒸着法を用いた固体電解質の薄膜化では、成膜時の基板加熱や成膜後の結晶化のためのポストアニール処理が必要であり、電池を構成する電極材料との組み合わせによっては材料間反応の懸念がある。これらの解決に向けて、AD法による酸化物系固体電解質材料の薄膜・厚膜化が試みられている^[18-22]。

一例として、ガーネット型酸化物固体電解質 $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTaO}_{12}$ (Ta-LLZO) に AD 法を適用した例を紹介する^[20]。本材料は、焼結体では室温下で 10^{-4} Scm^{-1} を超える高いリチウムイオン伝導率を示すと共に、広い電位窓を持ち金属リチウムに対しても高い還元耐性を示すため、酸化物系固体電解質の中では非常に有望な材料の一つである。図 10 に、成膜に使用した Ta-LLZO 粉末および得られた Ta-LLZO 膜の XRD 測定結果と SEM 観察結果を示す。固相反応法で合成した Ta-LLZO 粉末をボールミル処理により 1.5 時間程度粉砕し、粒度調整したものを原料として使用している。粒度調整時や成膜時に水分や外気と触れたことにより、AD 法で作製した Ta-LLZO 膜では、粒子の微細化 (X 線回折ピークのブロード化) と併せて、異相 (Li_2CO_3 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) の混入も見られる^[20]。

交流インピーダンス測定および直流分極測定によって、Ta-LLZO 膜の電気伝導特性を評価した結果を図 11 に示す。室温でのイオン伝導率は $2.4 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ であり、焼結体の特性よりも二桁程度低い値であった。成膜時の LLZT 粒子の微細化に伴い粒界抵抗が増加したことや、異相混入が主要因と考えられる。一方、電子伝導率は $1.7 \times 10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$ でイオン伝導率よりも 6 桁程度低く、電解質に要求される電子伝導に対する絶縁性能は良好と言える。その他の材料系では、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Ge}$) への AD 法の適用が試みられているが、As-depo 膜におけるイオン伝導率は室温下で 10^{-6} Scm^{-1} オーダーに留まっている^[18, 19]。

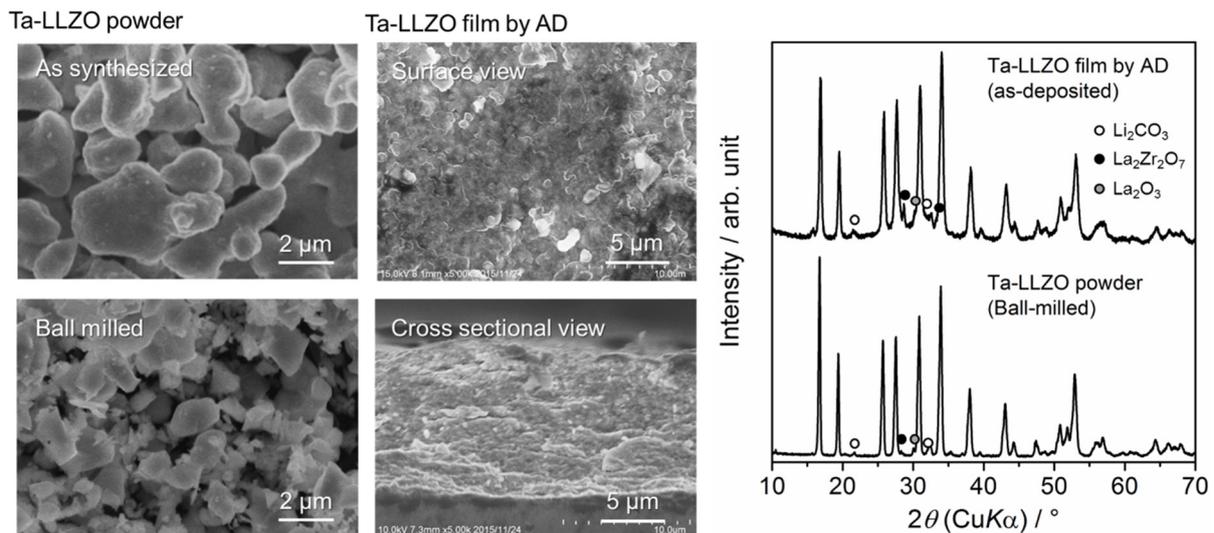


図 10 成膜に用いた Ta-LLZO 粉末および Ta-LLZO 膜の SEM 観察結果と XRD 測定結果

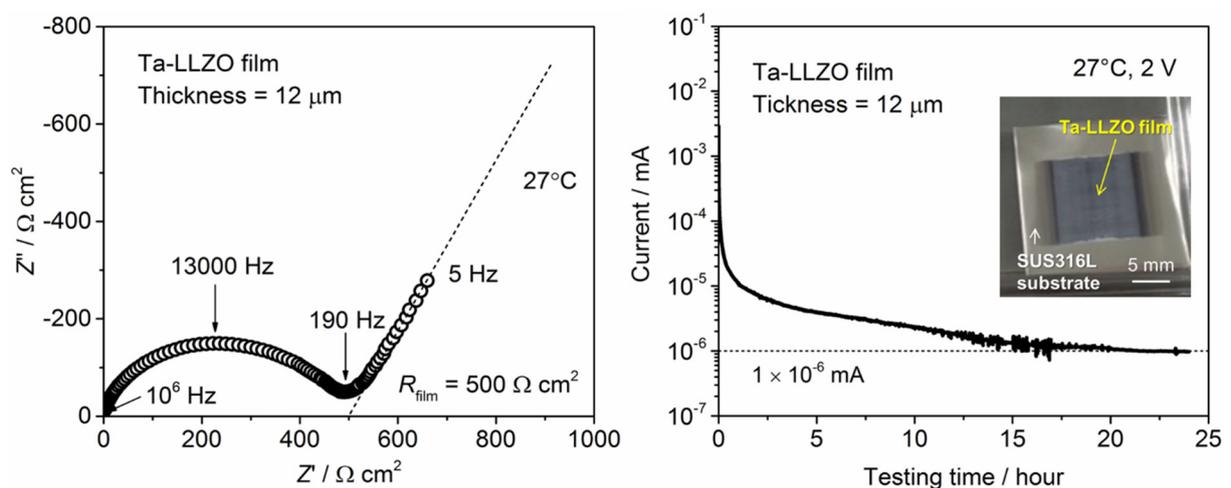


図 11 Ta-LLZO 膜の室温での交流インピーダンス測定結果 (左) と直流分極測定結果 (右)

AD 法で作製された上記の酸化物固体電解質膜のイオン伝導率の向上に向けて、As-depo 膜に後熱処理を施した際の影響が調査されている^[21, 22]。600–700°C で処理した際に、成膜時に微粒化した粒子の再焼結による粒成長や歪みの緩和が生じ、室温でのイオン伝導率は 10^{-5} – 10^{-4} Scm^{-1} 程

度まで向上することが確認されている。イオン伝導特性の改善が得られる後熱処理温度は、全固体電池作製時の電極層との一体化の観点では依然として高いものの、通常の焼結体作製時よりも数 100°C 程度低温での処理により、比較的高いイオン伝導率を示す固体電解質薄膜・厚膜を簡便に作製できるのは興味深い結果である。

4. まとめ・今後の展望

常温成膜技術である AD 法を用いた様々な二次電池用セラミックス材料の薄膜・厚膜形成とその諸特性について、我々のグループでのこれまでの検討例を中心に紹介した。電極活物質への適用例においては、電解液中において導電助剤・結着材を含む通常の合剤電極に近いレベルの特性を示す膜電極（導電助剤・結着材フリー）が得られている。特に、サイクル安定性に関しては、合材電極よりも優れた安定性を示す結果も得られており、本手法の特徴の一つである基板との高い結着性が有効に機能していると考えられる。全固体電池用電極形成技術への AD 法の展開に向けて、原料粉末段階での導電助剤・固体電解質との複合化の検討が今後重要になると考えられる。酸化物系固体電解質においては、As-depo 膜では粒子の微細化に伴う粒界抵抗増加の影響が大きくイオン伝導率は現状 10^{-6} Scm^{-1} オーダーに留まっている。伝導率の向上には後熱処理が必要となるが、通常の焼結体作製時よりも低温・短時間での処理により性能向上が図れる可能性がある。なお、ハンドリングが難しく成膜装置の工夫が別途必要となるが、酸化物系よりも成型性に優れた材料系（硫化物系、ハライド系、錯体水素化物系、等）に適用できれば、熱処理なしでも高いイオン伝導特性を示す固体電解質膜が得られると考えられる。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 (No. 26630111, No. 16K06218, No. 16KK0127)、公益財団法人 中部電気利用基礎研究振興財団研究助成、および公益財団法人 豊秋奨学会研究助成の支援により実施されたものである。また、本研究の実施に際し多大なご協力をいただいた豊橋技術科学大学 大学院工学研究科 電気・電子情報工学系 クリーンエネルギー変換研究室の諸氏に、心より御礼申し上げます。

参考文献

1. 明渡 純, エアロゾルデポジション法の基礎から応用まで, 1-39, シーエムシー出版 (2008)
2. 明渡 純, エアロゾルデポジション法の新展開, 3-46, シーエムシー出版 (2019)
3. J. Akedo, J. Am. Ceram. Soc. 89, 1834-1839 (2006)
4. J. Akedo, J. Thermal Splay Technol. 17, 181-198 (2008)

5. D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, S. Thomas, P. Fuierer, R. Moos, J. Ceram. Sci. Technol. 6, 147–182 (2015).
6. R. Inada, T. Okuno, S. Kito, T. Tojo, Y. Sakurai, Materials 11(9), 1580 (2018)
7. P. S. Kumar, S. Ayyasamy, E. S. Tok, S. Adams, M. V. Reddy, ACS Omega 3, 3036–3044 (2018)
8. S. Iwasaki, T. Hamanaka, T. Yamakawa, W.C. West, K. Yamamoto, M. Motoyama, T. Hirayama, Y. Iriyama, J. Power Sources 272, 1086–1090 (2014)
9. T. Kato, S. Iwasaki, Y. Ishii, M. Motoyama, W.C. West, K. Yamamoto, Y. Iriyama, J. Power Sources 303, 65–72 (2016)
10. Y. Iriyama, M. Wadaguchi, K. Yoshida, Y. Yamamoto, M. Motoyama, T. Yamamoto, J. Power Sources 385, 55–61 (2018)
11. M. Shoji, E.J. Cheng, T. Kimura, K. Kanamura, J. Phys. D: Appl. Phys. 52, 103001 (2019)
12. R. Inada, K. Shibukawa, C. Masada, Y. Nakanishi, Y. Sakurai, J. Power Sources 253, 181–186 (2014)
13. H. Sakaguchi, T. Iida, M. Itoh, N. Shibamura, T. Hirono, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 1, 012030 (2009)
14. H. Usui, Y. Kashiwa, T. Iida, H. Sakaguchi, J. Power Sources 195, 3649–3654 (2010)
15. H. Usui, M. Shibata, K. Nakai, H. Sakaguchi, J. Power Sources 196, 2143–2148 (2011)
16. H. Usui, Y. Yamamoto, K. Yoshiyama, T. Itoh, H. Sakaguchi, J. Power Sources 196, 3911–3915 (2011)
17. T. Moritaka, Y. Yamashita, T. Tojo, R. Inada, Y. Sakurai, Nanomaterials 9(7), 1032 (2019)
18. D. Popovici, H. Nagai, S. Fujishima, J. Akedo, J. Ame. Ceram. Soc. 94, 3857–3860 (2011)
19. R. Inada, K. Ishida, M. Tojo, T. Okada, T. Tojo, Y. Sakurai, Ceram. Internat. 41, 11136–11142 (2015)
20. R. Inada, T. Okada, A. Bando, T. Tojo, Y. Sakurai, Prog. Nat. Sci. Mat. Internat. 27, 350–355 (2017)
21. A. Khan, C-W. Ahn, J. Ryu, W-H. Yoon, B-D. Hahn, J-J. Choi, J-W. Kim, D-S. Park, Met. Mater. Int. 20, 399–404 (2014)
22. D. Hanft, J. Exner, R. Moos, J. Power Sources 361, 61–69 (2017)