

氏名(本籍・生年月日) 依田稔久(長野県 昭和33年1月3日)
学位の種類 博士(工学)
学位記番号 甲第657号
学位授与の日付 平成28年3月20日
学位授与の要件 信州大学学位規程 第5条第1項該当
学位論文題目 パターンめっき-フラックスコーティング複合
技術に関する研究
論文審査委員 主査 教授 手嶋勝弥 准教授 是津信行
教授 樽田誠一
教授 錦織広昌
教授 高井治(関東学院大学)

論文内容の要旨

本研究では、パターン形成(デザイン化)可能なめっき浴を開発し、デザイン化金属皮膜をめっきプロセスで創成すること、ならびにデザイン化した金属皮膜をフラックス変換することで高品質な結晶層を創成することを目的とした。特に、出口デバイスの一つとしてリチウムイオン二次電池(LIB)を選択した。LIB用正極活物質層の出発原料としてめっき形成した金属皮膜を用い、それらをフラックスプロセスにてLIB用正極活物質結晶層に変換することに傾注し、めっきおよびフラックスプロセスにて金属皮膜や結晶層が成長する様子(成因)を詳細に研究した。

本研究で注目しためっきプロセスは、大面積-工業的に金属皮膜を作製でき、ドライフィルムレジストを活用することで金属皮膜パターンを自由設計できることを特長とする。フラックス法は溶液からの結晶育成の一種であり、高品質な結晶粒子を低環境負荷(低温条件)のもと育成できることを特長とする。

最近では、これを結晶層形成技術に展開したフラックスコーティング法が提案されている。そこで、上述のめっきプロセスで作製した金属皮膜を原料に用いたフラックスコーティング法により、集電体表面や固体電解質表面などにさまざまな正極活物質結晶層を育成できると考えたことに本研究の端を発す。LIB用正極活物質層の場合、集電体(金属箔)や固体電解質層との間に良好な界面を形成しなければならない。例えば、密着性や緻密性に優れた金属皮膜を集電体表面に形成し、それをフラックス変換できれば、集電体にダメージを与えることなく、高品質な正極活物質結晶層を直接作製できる。このようなめっきプロセスとフラックスプロセスのそれぞれの特長を活かし、金属皮膜や結晶層が成長する過程の理解と制御に努め、新たなデザイン化金属皮膜や結晶層を創成するプロセスの構築を目指した。

はじめに、微細パターンを形成するための新規めっき浴を研究した。まず、マ

マンガンのめっき浴の開発に注力し、それらのパターン化皮膜の形成を試みた。具体的には、金属マンガンの源となる水溶性マンガンの塩と電気めっき浴の導電性を増大する導電性塩を含有し、ナトリウムやカリウムイオンを含有せずに、さらにカルボキシル基をもつ有機酸が必要となる。これらを満たす条件として、硫酸マンガンを200 g/Lと硫酸アンモニウムを100 g/Lを基本としたマンガンのめっき浴を用い、最適なpH条件とめっき浴温度をハルセル試験にて求めたところ、pH=2、めっき浴温度30°Cでマンガンのめっき皮膜を作製できることを見出した。さらに、有機酸としてCyDTA 20 g/Lをめっき浴に添加すると、銅めっきした樹脂基板表面にパターン化(20 μmピッチ、膜厚1 μm)したマンガンのめっき皮膜を再現良く形成できた。

つぎに、めっき法で作製したマンガンの皮膜パターンをLiMn₂O₄結晶層にフラックス変換するとともに、その形成モデルを考察した。具体的には、硫酸マンガンを200 g/L、硫酸アンモニウムを100 g/LおよびCyDTA 20 g/Lから成るめっき浴がマンガンの皮膜の微細パターン形成に適した。このマンガンの皮膜パターンをマンガンの源に用い、KClをフラックスとした変換法を活用することで、中空構造のLiMn₂O₄結晶層が得られた。このLiMn₂O₄結晶層のLIB特性をコイン電池で評価したところ、LiMn₂O₄の充放電特性が得られた。

さらに、めっき法で作製したコバルトの皮膜パターンをフラックス法にてLiCoO₂結晶層に変換するとともに、その形成モデルを考察した。具体的には、めっき浴に硫酸コバルトを350 g/L、塩化コバルトを30 g/L、ホウ酸を30 g/Lおよび微量のマロン酸を用いると、コバルトの皮膜の微細パターン形成に適することがわかった。引き続き、このコバルトの皮膜パターンを用い、LiNO₃をフラックスとした変換法でLiCoO₂結晶層を作製できた。めっき皮膜をフラックス変換した場合、リチウム、コバルトおよび酸素の拡散速度の違いにより、中空構造が形成されることがわかった。なお、このLiCoO₂結晶層をLIB正極活物質に用いてコイン電池を作製し、そのLIB特性を評価したところ、典型的なLiCoO₂の充放電特性を示した。2および3サイクル目のクーロン効率は約98%であり、大きな容量損失は見られなかった。

我々が提案するパターンめっき-フラックスコーティング複合技術は、工業的優位性を備えたさまざまな化合物に応用できるデザイン化結晶層作製技術であり、学術的にも新しい知見を含む研究成果である。