

信州大学審査学位論文

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

Study on Creation of Three-Dimensionally Structured Metal Oxide Crystal

Layers by Coating Liquid-Phase Process

信州大学大学院 総合医理工学研究科 総合理工学専攻
令和 5 年 3 月修了

20HS303A

獅野 和幸

Shishino Kazuyuki

目次

1 章 序論

1-1: 高機能デバイスにおける金属酸化物層の役割.....	1
1-2: デバイスにおける金属酸化物層の製造方法とその課題.....	3
1-3: 塗布型液相プロセスによる課題解決と高密度金属酸化物結晶層の狙い.....	4
1-3-1: 塗布型液相プロセスの手法と濡れの科学.....	6
1-3-2: 結晶育成の手法紹介.....	9
1-3-2-1: 結晶の科学.....	11
1-3-2-2: 金属酸化物系結晶の特徴.....	12
1-3-3: 塗布型液相プロセスによる金属酸化物結晶層の提案.....	12
1-3-3-1: 溶解液を用いた結晶層の基材ダイレクト形成.....	16
1-3-3-2: 小型結晶粒子を用いた金属酸化物層の形成.....	17
1-3-3-3: 助剤削減による高密度膜の形成.....	18
1-3-3-4: 部分溶解液によるバインダーフリー電極の形成.....	19
1-4: 本研究の目的.....	19
1-5: 本研究の概要.....	20
参考文献.....	22

2 章 樹脂基材への ZnO ダイレクト結晶成長の提案

2-1: 緒言.....	24
2-2: 実験方法.....	26
2-2-1: 表面処理および表面加工の実施内容.....	26
2-2-2: ZnO 結晶の生成方法.....	27
2-2-3: 物性の測定方法.....	28

2-3 : 結果と考察.....	30
2-3-1 : ZnO 結晶とポリイミドフィルム界面の様子と組成.....	30
2-3-2 : ポリイミドフィルム上の ZnO 核生成タイミングとその成長.....	36
2-3-3 : 表面処理による物理的・化学的効果の確認.....	38
2-3-4 : 3 ステップ表面処理と ZnO 結晶の密着性.....	45
2-3-5 : ポリイミドフィルムへの ZnO 結晶層の形成メカニズム.....	45
2-3-6 : 固液界面の釣合い式を応用した表面加工と結晶育成.....	47
2-4 : 第 2 章まとめ.....	52
参考文献.....	53
3 章 結晶材料活用による LIB 電極の高密度化	
3-1 : 緒言.....	57
3-2 : 実験方法.....	58
3-2-1 : NCM523 結晶育成.....	58
3-2-2 : 物性の測定方法.....	59
3-2-3 : LIB 電池の作製と特性評価.....	59
3-3 : 結果と考察.....	61
3-3-1 : 金属酸化物層密度の向上を意図した NCM523 結晶育成.....	61
3-3-2 : 結晶粒子および 2 粒子混合の手法を用いた NCM523 電極製造...65	
3-3-3 : NCM523 結晶の電極出力/エネルギー密度への影響.....72	
3-3-3-1 : グラムあたりの放電容量.....72	
3-3-3-2 : 体積あたりの放電容量.....73	
3-3-3-3 : 10C, 100 サイクルの放電容量.....74	
3-3-4 : 電極構造によるインピーダンスの影響.....74	

3-3-5: 各 NCM 電極のイオン拡散係数.....	76
3-3-6: 電極における NCM523 粒子の配置と導電経路.....	79
3-3-6-1: NCM523 二次粒子からなる単粒子電極.....	79
3-3-6-2: NCM523-970 からなる単粒子電極.....	80
3-3-6-3: 2 粒子混合電極.....	80
3-3-7: 二粒子混合電極における結晶性粒子の役割.....	81
3-4: 3 章まとめ.....	82
参考文献.....	83
4 章 結晶粒子活用による助剤削減電極	
4-1: 緒言.....	86
4-2: 実験方法.....	87
4-2-1: NCM523 結晶育成.....	87
4-2-2: 物性の測定方法.....	88
4-2-3: 電極作製と評価.....	88
4-2-4: 電極分離.....	90
4-2-5: 機械学習解析.....	90
4-3: 結果と考察.....	92
4-3-1: フラックス育成した NCM523 結晶の結晶学的特性.....	92
4-3-2: 回帰モデルの作成と寄与因子特定.....	94
4-3-3: 適用的実験計画による分離率の効果検証.....	97
4-3-4: 高分離率を示す電極の電池評価.....	100
4-4: 4 章まとめ.....	102
参考文献.....	103

第5章	イオン液体による結晶搭載型 NCM523 電極形成と分離回収	
5-1:	緒言.....	105
5-2:	実験方法.....	106
5-2-1:	NCM523 の調整.....	106
5-2-2:	イオン液体を用いたバインダーフリーNCM523 電極作製.....	106
5-2-3:	物性の測定方法.....	107
5-2-4:	LIB 電池の作製と特性評価.....	107
5-2-5:	電極分離.....	108
5-3:	結果と考察.....	109
5-3-1:	バインダーフリー電極構造と電池特性.....	109
5-3-2:	NCM523-IL の分離特性.....	114
5-3-3:	NCM523-IL の形成メカニズム.....	118
5-4:	5章まとめ.....	124
	参考文献.....	124
第6章	総括.....	127
	謝辞.....	132

第1章 序論

1-1 : 高機能デバイスにおける金属酸化物層の役割

近年、パソコンをはじめとする各種の電子機器が開発され、さらに携帯電話などに代表されるパーソナル機器が発展し、電池材料では高容量化している。また半導体部材では微細、周密化による通信処理の高速化、さらにはパワー半導体デバイスの高性能化は、交通機関の高度化をもたらす。これらのように、人々の生活をより便利で、快適な社会活動に欠かせない高機能デバイスが次々に商品開発され、市場に出回っている。

これら高機能デバイスには、レアメタルを含む金属酸化物層が形成されている。例えば、Fig. 1-1-1 に示す DRAM (Dynamic Random Access Memory) が挙げられる¹⁾。この部材は、コンピュータなどに使用される半導体メモリの RAM の 1 種で、チップ中に形成された小さなキャパシタに電荷の蓄積が可能で、情報を保持する記憶素子である。この記録素子の容量向上に、高誘電率の Ta₂O₅, BST (Ba, Sr, Ti の酸化物), PZT (Pb, Zr, Ti の酸化物) が導入されている。これらは DRAM の中において、ナノオーダーの金属酸化物層が形成されている。

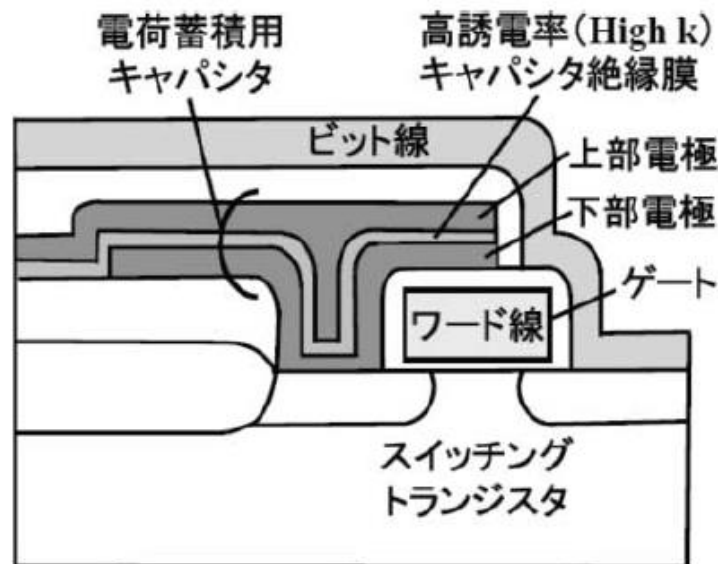


Fig. 1-1-1 Schematic diagram of DRAM internal structure. ¹⁾

また液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイなどでは、IGZO(インジウム、ガリウム、亜鉛の酸化物)から構成される TFT(薄膜トランジスタ)が使われている²⁾。IGZO は、従来の TFT よりも低リーク電流が特長であるため、ディスプレイ表示画面の輝度低下や消費電力削減の目的で導入されている。Fig. 1-1-2 は液晶ディスプレイのパネル部分の詳細構造と、アレイ基板における TFT の構造を記載した画像である。さらに Fig. 1-1-3 には IGZO を用いた TFT の模式画像を添付する³⁾。ディスプレイの内部には、金属酸化物層が形成されている。

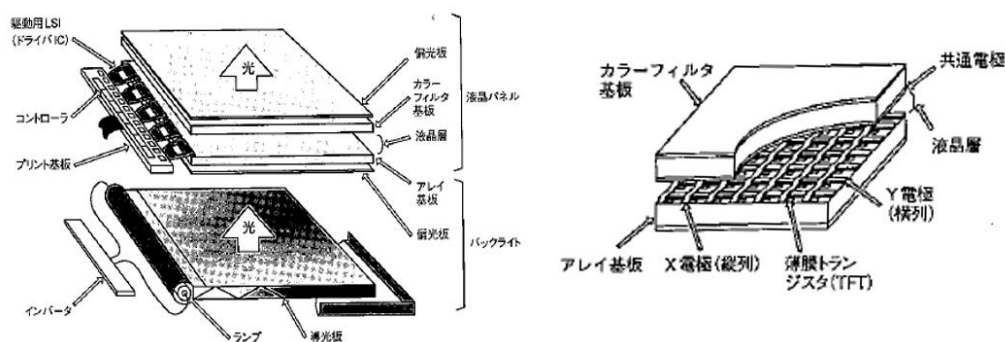


Fig. 1-1-2 LCD panel structure and thin-film transistor structure. ²⁾

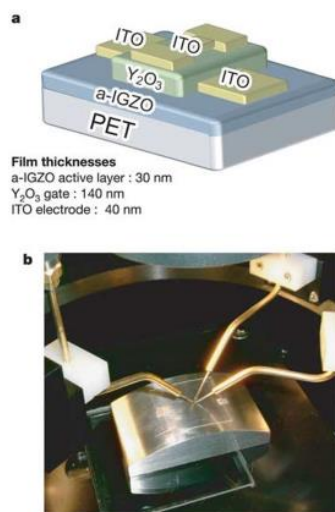


Fig. 1-1-3 Structure of TTFT fabricated on a plastic sheet. ³⁾

こうした生活に欠かせない身の回りの高機能デバイスは、金属酸化物層がデバイス性能を左右する重要な役割を有しており、今後も多様な金属酸化物層の活用が予測される。

1-2 : デバイスにおける金属酸化物層の製造方法とその課題

身の回りに溢れる高機能デバイスにおける金属酸化物層の製造方法は、真空環境下の気相プロセスが一般的である。気相プロセスには、PVD (物理的気相成長: Physical Vapor Deposition) と CVD (化学的気相成長: Chemical Vapor Deposition) の大きく2つに分けられる。PVD は、目的とする金属酸化物の構成原子を含む固体のターゲットを物理的な作用 (蒸発・昇華, スパッタリング) により原子・分子などを基材表面に輸送し、製膜を形成する方法である。一方 CVD は、目的とする金属酸化物の構成原子を含む原料ガスを基材の置かれた空間に供給し、原料ガス分子の励起・分解を通して、気相および基材表面での化学反応で金属酸化物層を形成する方法である。PVD, CVD の種類を詳しくみると、Fig. 1-2-1 のように手法が数多く提案されている⁴⁾。

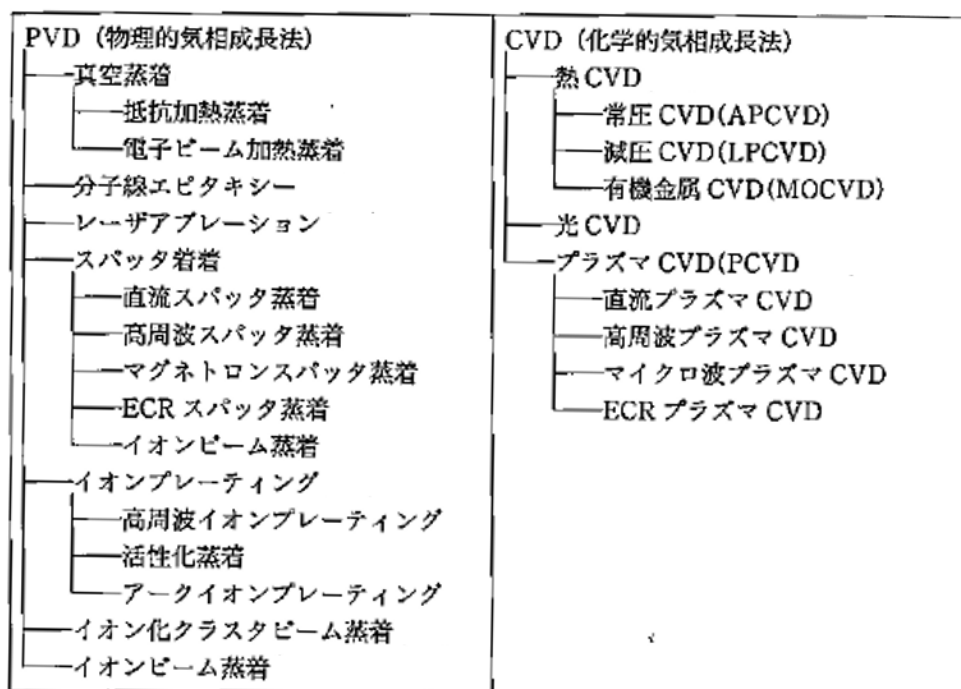


Fig. 1-2-1 Vapor Deposition process methods and their classification. ⁴⁾

これら PVD や CVD の金属酸化物層の形成は薄膜にも関わらず、製膜速度が 0.2~10 nm/sec 以下であり、製造タクトが長いという課題がある^{5), 6)}。また、気相プロセスは、基材搬送から各プロセス終了まで、真空度を維持する必要がある。生産ライン全てを真空対応できない場合、気相プロセスを実施する直前の工程に、バッファラインへ基材を投入し、バッファラインの真空度が到達した後に、気相プロセスラインへ基材を搬送する工程が必要になる。さらにディスプレイなどに用いられるマザーガラスは、生産効率、材料効率の観点から大型化が進

んでおり、近年では G10 サイズ (3050 mm × 2850 mm) が用いられおり、気相プロセスの製造設備も大型化が進んでいるのが現状である。Fig. 1-2-2 に G7 サイズ (2200 mm × 1870 mm) の気相プロセスのデバイス製造ラインの一部である基板回転機構を示す⁷⁾。基板サイズが 10 年ほど前の G7 のサイズとはいえ、人との対比から分かるように、これらが気相プロセスラインの内部に設置されているため、非常に大掛かりなシステムとなり、設置スペース、ランニングコストの課題が常在している。また真空度を形成・維持するため、製造ラインから排気を実施される。その排気ガスは不純物を含み、また排気駆動機器の電力も環境負荷の要因になっている。

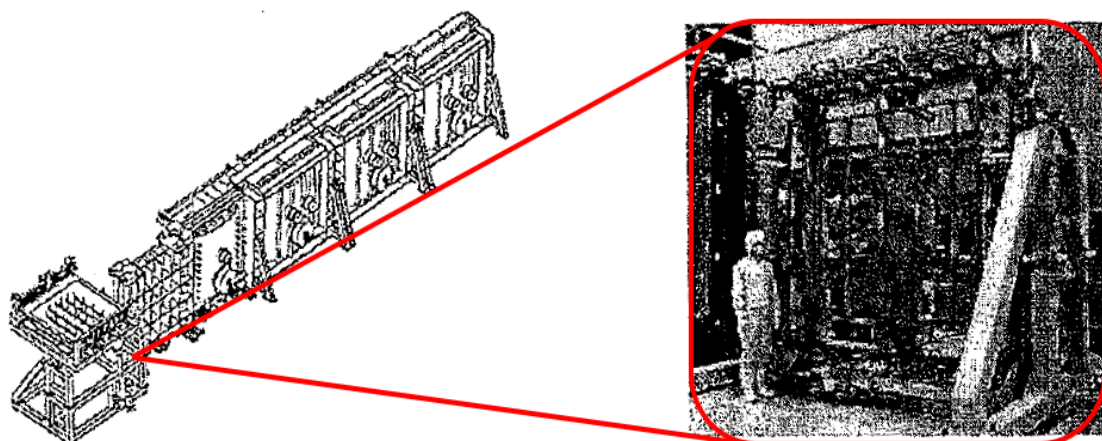


Fig. 1-2-2 G7 size substrate rotation mechanism. ⁷⁾

1-3 : 塗布型液相プロセスによる課題解決と高密度金属酸化物結晶層の狙い

こうした気相プロセスの課題を解決するために、塗布型液相プロセスが提案されている。液相プロセスは塗布、メッキに大別されるが、メッキは大型化が困難であり、本研究では塗布型を採用している。この塗布型液相プロセスは金属酸化物と接着剤などの助剤と溶媒を混ぜたスラリーをコーティングする方法の総称である。これらの塗布型液相プロセスは大気環境下でも対応可能なプロセスであり、大型生産ラインで比べると、高生産量、省スペース、低ランニングコストのメリットが挙げられる。また製膜速度が秒単位で完了し、厚膜製造においても、薄膜と同じように、1度のプロセス処理で対応できる。例えば、液晶ディスプレイで例を Fig. 1-3-1 に示す。液晶層の共通電極は酸化銀を含んだ銀ペーストが、フレキシブルプリント基板の配線パターンは銅ペーストが、液相プロセスで形成している²⁾。とりわけ、1~100 μ m 程度の膜厚が求められる箇所や複雑なパターン形成が必要な金属酸化物層では液相プロセスへの活用が進んでいる。

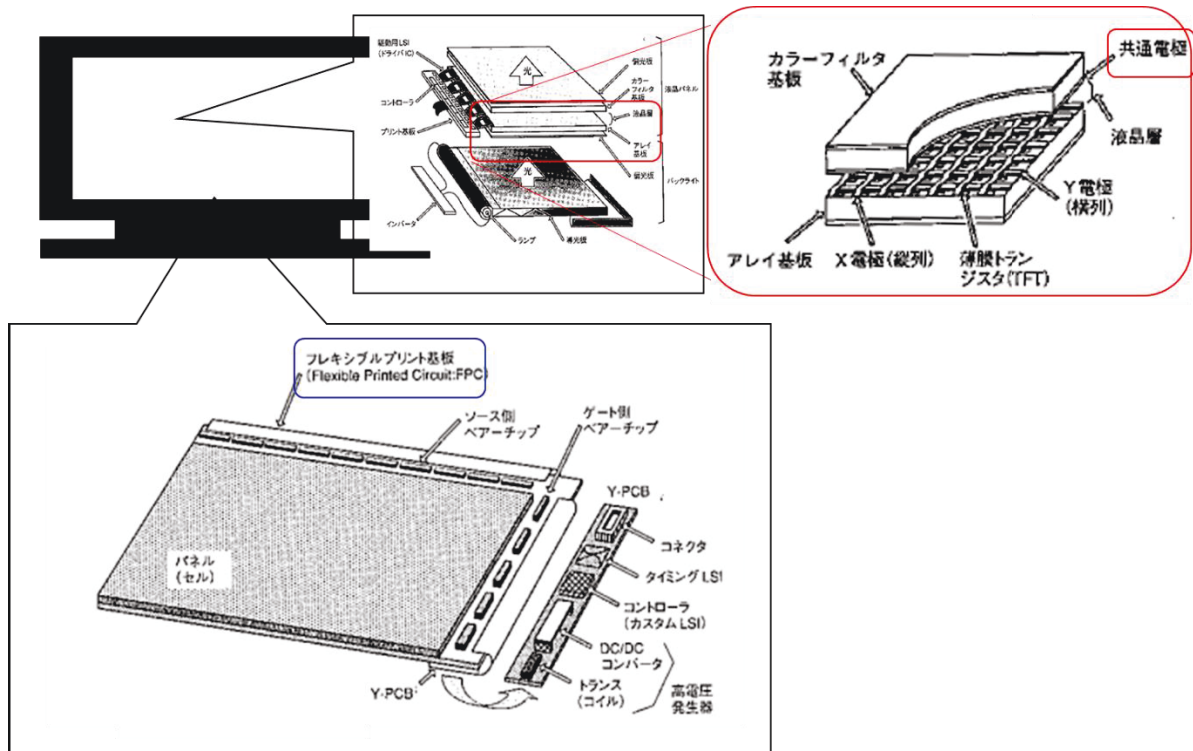


Fig. 1-3-1 Liquid crystal panel structure and common electrode, flexible printed circuit board. ²⁾

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、また、助剤や溶媒が金属酸化物層に不純物として残り、デバイス性能の欠陥発生がデメリットに挙げられる。そこで、不純物や不要物を限りなく減らした金属酸化物層の形成は、デバイス性能発揮に必須であり、特に材料としての純度が高く、かつ性能が高い結晶材料の活用はデバイス性能の発揮に有利と考えた。この金属酸化物系結晶層を塗布型液相プロセスによる形成手法が明確になれば、気相プロセスでの製造方式からの置換が進み、様々なメリットを有する製造の構築に貢献できると考えられる。

1-3-1：塗布型液相プロセスの手法と濡れの科学

塗布型液相プロセスの代表的なコーティングは、今現在でも発展を続けており、様々な溶液状態に対して、様々な手法が提案されている。そのため、本論文では、著者が実際にコーティングの経験がある手法を例に挙げる。

ディップコーティング：

ディップコーティングは塗液を直接、基材に浸漬接触させ、その後、基材を引き上げることにより、基材表面に塗布膜を形成させる手法である⁷⁾。比較的簡単な構成であるにも関わらず、均一なコーティングが可能のため、広く利用されている。膜厚は塗液の粘度、表面張力、基材の運搬速度、基材表面処理などで、調整されている。

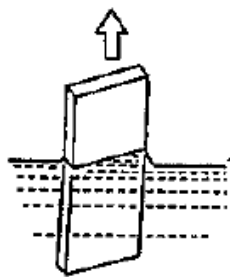


Fig. 1-3-2 Dip Coating Method. ⁷⁾

グラビアコーティング：

グラビアコーティングはグラビアロール表面に多数の凹部を設け、ロールの一部を塗液に浸漬した後、ドクターブレードでロール表面の塗液を掻き落とししながら、凹部の中に残った塗液を基材に転写させるコーティング手法である⁷⁾。凹部の容積、形状、数量、ロール回転数、基材搬送速度などで、膜厚を制御することができる。

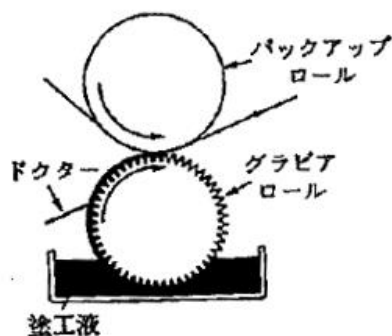


Fig. 1-3-3 Rotogravure Coating Method. ⁷⁾

スリットコーティング：

スリットコーティングは、スリット状の穴が形成されている口金から、塗液を基材に転写する手法である⁷⁾。口金と基材には、クリアランスと呼ばれる隙間を設け、クリアランスにビードと呼ばれる液溜りを形成する。口金または基材が移動することでビードが引きずられ、基材に塗液が転写される。なお、ビードは無くならないように、転写量と塗液供給量を同じ量に制御することで、均一な塗布膜が形成することができる。

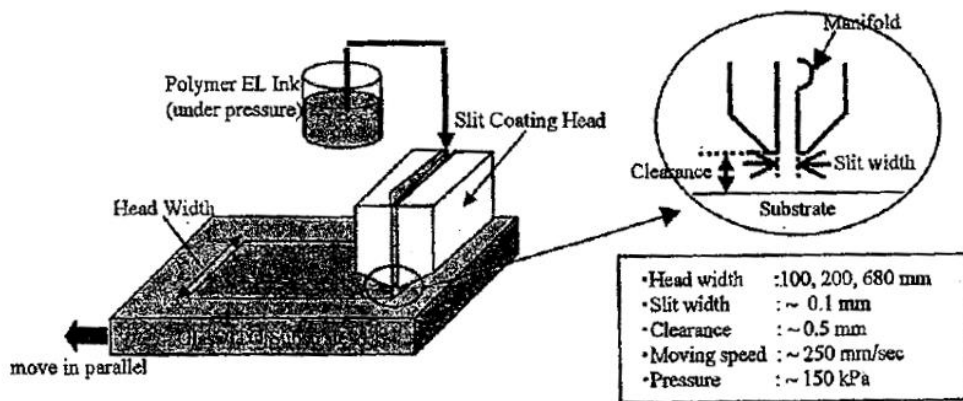


Fig. 1-3-4 Slit Coating Method. ⁷⁾

インクジェットコーティング：

インクジェットコーティングは、基材に対して、無数の微小な塗布液滴（1～100pL）を噴射するコーティング手法である⁸⁾。塗液で充填された圧力室の容積を圧電素子で変化させることで、塗液に振動流を発生させ、ノズルと呼ばれる微小な穴から液滴を噴射させる。圧電素子への指令により、液滴を射出するため、ノズル個々での吐出制御が可能になり、様々なパターン形状のコーティングが可能になる。

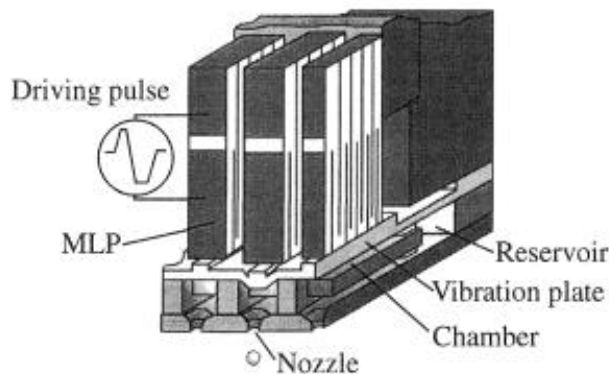


Fig. 3 Structure of the MLP type MACH.

Fig. 1-3-5 Inkjet Coating Method. ⁸⁾

様々なコーティング手法が提案されているものの、スラリー溶液が基材にコーティングできないという問題が生じた際は、手法を問わず、以下のヤングの式に従って、溶液または基材へのアプローチを実施する。塗布型液相プロセスにおける製造を考える際に重要な法則である。Fig. 1-3-6 に界面の模式図を示す⁹⁾。

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_L \cos \theta \quad (\text{式 1-3-1})$$

ここで、接触角： θ ， γ_L :液体の表面張力， γ_{sv} :固体-飽和水蒸気の張力， γ_{sl} :固液界面の張力を示す。

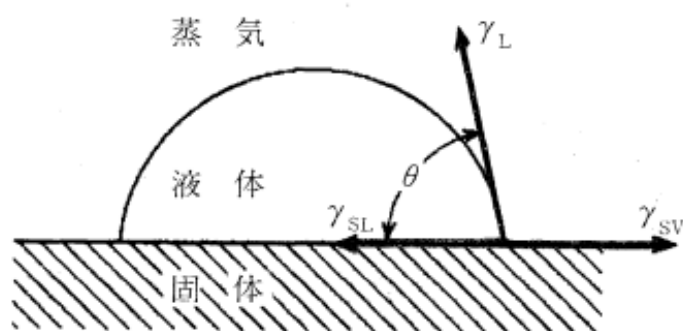


Fig. 1-3-6 Wettability of substrate surface. ⁹⁾

液体が固体に対して、濡れやすい場合、液体との接触角 θ が小さくなる。液体の表面張力 γ_L と固体-飽和水蒸気の張力 γ_{sv} は固定値のため、固体界面の張力 γ_{sl} が大きくなり、液体が固体表面に濡れ広がって、塗膜が形成される。この原理を応用すると、例えば、固体表面材質の変更または改質や、液体の表面張力を低下させるため、何かしらの添加剤を投与すると、固体への濡れ広がりが良くなる。さらに、基材表面を加工しても濡れ性は変化する。1936年、Wenzel は固液界面に微細な凹凸構造がある場合、以下の関係式が成り立つことを報告している^{10), 11)}。

$$\cos \theta_{rough} = r \cos \theta_{smooth} \quad (\text{式 1-3-2})$$

固体表面に凹凸加工した場合もヤングの式同様、接触角： θ ， γ_L :液体の表面張力， γ_{sv} :固体-飽和水蒸気の張力， γ_{sl} :固液界面の張力の釣合い式が成り立つ (Fig. 1-3-7)。ここで、表面凹凸がない場合の接触 θ_{smooth} に対して、表面凹凸がある場合の接触角 θ_{rough} は固体表面に凹凸面と平滑面との面積の比 r ($r > 1$)と相関していることを報告している^{10), 11)}。この式 1-3-2 から、濡れは \cos 関数の特長から以下の傾向が得られる。

- $\theta_{smooth} < 90^\circ$ のとき, $\theta_{rough} < \theta_{smooth}$ になり, より濡れやすい。
- $\theta_{smooth} > 90^\circ$ のとき, $\theta_{rough} > \theta_{smooth}$ になり, より濡れにくい。

ここで液体を弾かない固体 ($\theta < 90^\circ$) は, 表面凹凸の影響で, さらに液体が濡れ広がる。

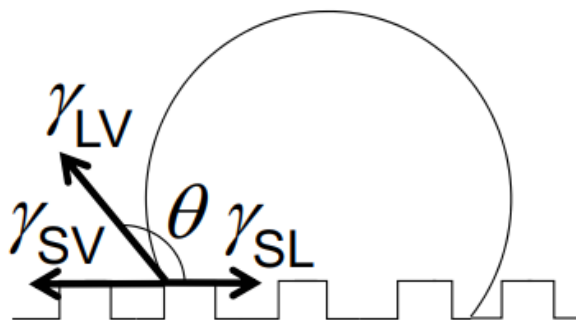


Fig. 1-3-7 Wettability of solid-liquid uneven surfaces. ¹¹⁾

塗布型液相プロセスでは, 液体と固体, それらが接している界面状態が重要である。コーティング手法に問わず, この界面における濡れの原理の積極活用こそが, コーティングによる金属酸化層の形成に重要で, 目的に応じて使い分ける必要があると考えられる。さらに結晶材料の活用は金属酸化層自体の純度を上げるため, 金属酸化層の高密度化に無くてはならない要素である。

1-3-2 : 結晶育成の手法紹介

高機能デバイスに有利と考えている結晶材料は, 原理的に固相法, 液相法, 気相法が考えられるが, ミクロンサイズの結晶を育成するという目的では, 液相法が一般的に有利とされている。さらに液相法には, 融液法と溶液法が提案されている。結晶とまったく同じの化学組成の液相から, 結晶育成する手法を融液法という。融液法では, 必ず融点以上まで加熱する必要があり, 冷却過程で結晶化するため, 冷却方法を工夫する必要がある。一方, 溶媒を用いる溶液法には, 水溶液法, 水熱法およびフラックス(融剤)法がある。それら結晶育成は Table 2 に示すように, 様々な手法が提案されている¹²⁾。

Table 2 Crystal growth method in liquid phase. ^{1 2)}

融液法	単純固化法
	ブリッジマン法
	チョクラルスキー法
	ベルヌーイ法
	フローティングゾーン法
溶液法	水溶液法
	水熱法
	フラックス法

様々な溶媒が活用できる溶液法は、溶媒の徐冷や溶媒の蒸発による過飽和で結晶を育成させる。本論文では水溶液法とフラックス法を用いて、結晶粒子を作製する。融液法は結晶成分を溶かす必要があり、環境温度の高温化が避けられない。高機能デバイスへの置換を鑑みると、より低温で結晶粒子を作製する手法は適応範囲が広いと考えられる。水溶液法では液相と固相のみで説明されるが、フラックス法では固相が結晶とフラックスの2つ存在している。結晶育成の考え方は同じであるが、Fig. 1-3-8にフラックス法の結晶育成の考え方を説明する。

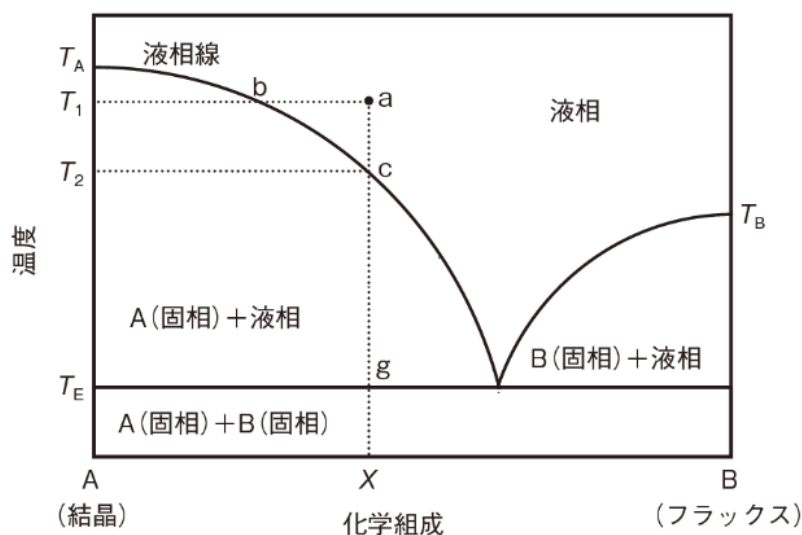


Fig. 1-3-8 Saturation concentration of crystal and flux versus temperature. ^{1 2)}

結晶 A とフラックス B の混合物を T_1 まで加熱した状態を点 a とする。その溶液からフラックスを蒸発させ、溶質が徐々に濃縮して点 b に達すると、結晶 A が成長しはじめる。または、点 a で示される液相をゆっくり冷却し、温度 T_2 (点 c) にまで達すると、結晶が成長しはじめ、その成長は共晶温度 T_E (点 g) まで続

く。これら溶媒蒸発と冷却を組合せ、結晶を作製する。水溶液法は上記のフラックス B の要因が無いだけで、結晶育成にはフラックス法同様に溶媒蒸発と冷却の組合せが重要になる。

1-3-2-1 : 結晶の科学

一般的に結晶は液相中における溶液と結晶の自由エネルギーから、結晶の形成過程が説明される。つまり溶液内の温度、圧力などが変化し、結晶よりも溶液の自由エネルギーが低くなった時、溶液から結晶が形成される。液体と接する固体表面で生じる不均質核形成は、結晶の自由エネルギーと固体と液体自由エネルギーの釣り合い式(式 1-3-3)から説明される。固体界面の不均質核形成の様子を Fig. 1-3-9 に示す。ここでは Liquid が液体、Solid が結晶、Contact が接触面である¹³⁾。

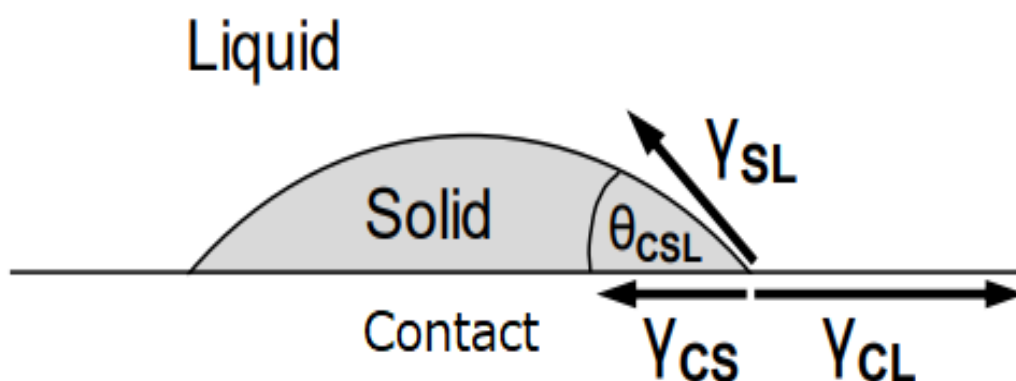


Fig. 1-3-9 heterogeneous nucleation. ¹³⁾

$$\gamma_{CL} = \gamma_{CS} + \gamma_{SL} \cos \theta_{CSL} \quad (\text{式 1-3-3})$$

γ_{CL} : 核と液相間の界面エネルギー, γ_{CS} : 核と固相間の界面エネルギー,
 γ_{SL} : 固相と液相間の界面エネルギー, θ_{CSL} : 核の接触角である。

この式において、結晶と固体の接触角である θ が小さい時、右辺の値が小さくなり、左辺の不均質核形成の自由エネルギーが大きくなり、結晶が形成しやすくなる。あるいは液体の表面表力を下げても、結晶が形成されやすくなる。

1-3-2-2 : 金属酸化物系結晶の特徴

こうした結晶育成の手法を活用し、製造される金属酸化物系の結晶は、金属の種類とその価数によっても、性能が大きく異なる特長がある。結晶材料は原子、分子、またはイオンが規則正しく配列している個体であり、金属酸化物にもこうした結晶が形成される。金属酸化物系の結晶材料を基材に形成する際、その結晶層を3次的に制御できれば、新しい性能が付与される可能性があり、デバイスの性能向上が期待される。例えば、同じ粒径と成長方位を持つ金属酸化物の結晶粒子であっても、露出結晶面が変わると、表面形状や表面の原子配列が変化する。Fig. 1-3-10 に示すように、 $\langle 100 \rangle$ 成長方位をもつ立方晶（酸化銅）を製膜した場合、露出結晶面が $\{100\}$ の時の表面形状は平面型に、 $\{111\}$ の時はピラミッド型になり、これに伴って、表面積や光透過性が変化する¹⁴⁾。したがって、同じ金属酸化物層であっても、高機能デバイスに求められる用途に応じた最適な形態を有する結晶材料の活用は、気相プロセスよりもデバイス性能を向上する要因があり、不純物や不要物が少ない高密度な金属酸化物層の形成が重要と言える。

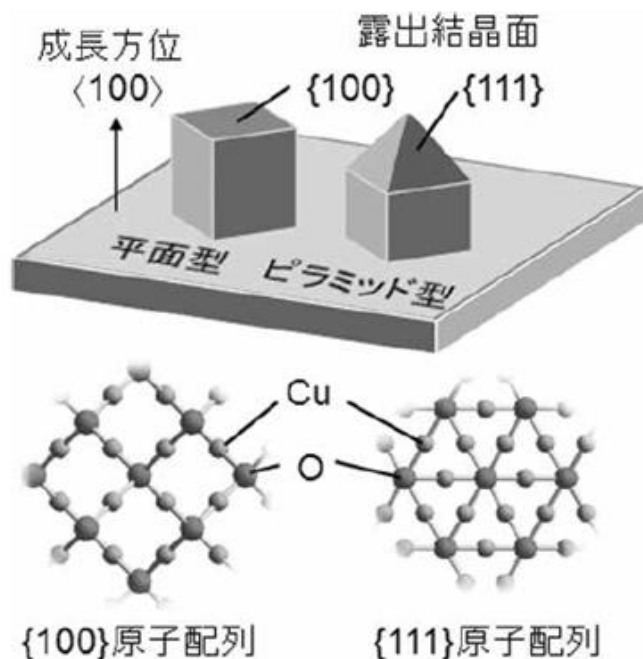


Fig. 1-3-10 Schematic of crystal particle model and atomic arrangement of cubic Cu_2O .¹⁴⁾

1-3-3 : 塗布型液相プロセスによる金属酸化物結晶層の提案

ここまで、金属酸化物系結晶を用いた液相プロセスによる電極が形成できれば、高機能デバイス適応が促進され、その製造方式を気相プロセスから液相プロセスへの置換が可能になると述べた。しかしながら、金属酸化物系結晶を用いた

液相プロセスは提案されていないのが現状である。一般的に液相プロセスで活用される溶液の状態は、Fig. 1-3-11 に示すように、1：溶液に対して、金属酸化物結晶の成分が全溶解している場合、2：一部が溶解している場合、3：全く溶解していない場合が挙げられる。それら溶液による金属酸化物の結晶層がどのような三次元構造になるか、あるいは結晶層の形成過程が明確になっていない。

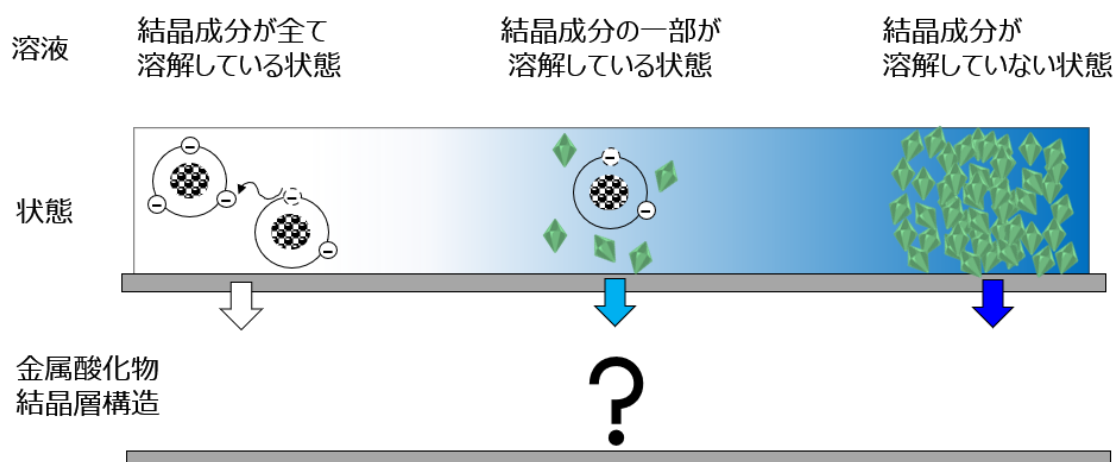


Fig. 1-3-11 Solution state and metal oxide crystal structure.

そこで、本研究では塗布型液相プロセスによる金属酸化物結晶層の形成に関する現象を研究することで、そのメカニズムを明確にし、高機能デバイスの理想的な三次元構造を提案する。一般的な液相プロセスによる金属酸化物を用いている高機能デバイスは、1-3 章冒頭で記載した通り、具体的な例が多数提案されている。その他にも例えば、ネズミの脳の信号をセンシングするデバイスが、Mingyu Ryu らの研究で報告されている¹⁵⁾。Fig. 1-3-12 にデバイス構造を示す。

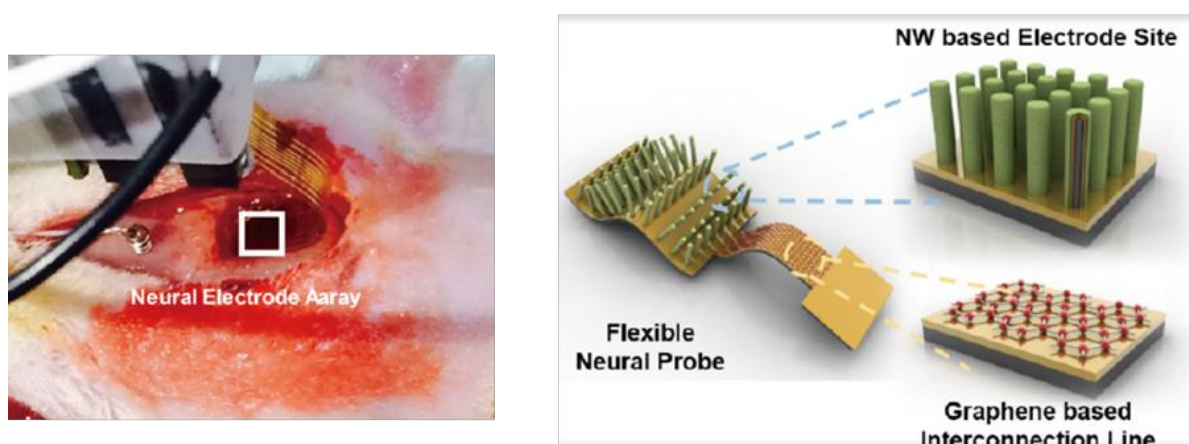


Fig. 1-3-12 Biosensor appearance and structure. ¹⁵⁾

ポリイミドフィルムに金薄膜を蒸着させ、酸化亜鉛を形成し、酸化亜鉛に金と PEDOT を被覆する構造になっている。ここでは金薄膜が中間層になって酸化亜鉛を形成されており、周波数が高い領域ではノイズが入りやすい結果となっている。そのため、よりセンシティブな測定を可能にするために、中間層を無くすことが求められると推測される。また商品管理やクレジットカードなど IC チップを用いた通信デバイスの一つに Ultra High Frequency (UHF) タグが挙げられる。このデバイス構造を Fig. 1-3-13 に示す¹⁶⁾。この UHF タグの研究報告では銀とアルミニウムの酸化物を混合し、パターンニング塗布されている。この研究では電気抵抗を下げるため、加熱プレスを用いて、高密度な金属酸化物層を形成している。

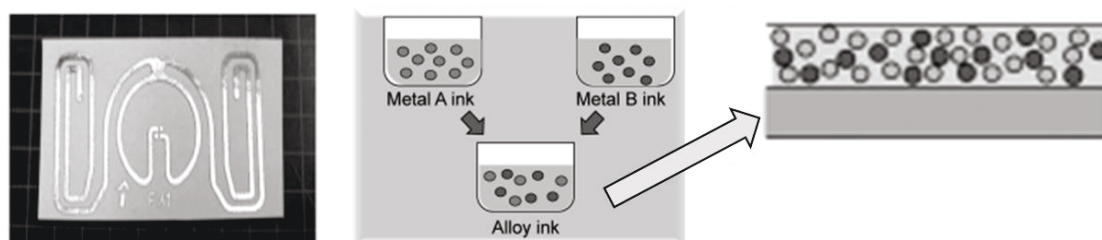


Fig. 1-3-13 UHF appearance and wiring pattern. ¹⁶⁾

また、リチウムイオンバッテリー (LIB) の構造は Fig. 1-3-14 に示すように、アルミ箔に金属酸化物粒子と導電性炭素と接着剤から金属酸化物層が形成されている¹⁷⁾。バッテリーの特性上、絶縁性の材料は本来排除したい材料であるが、リチウムイオンを放出する金属酸化物は導電性がないため、炭素を被覆させるために接着剤が用いられている。

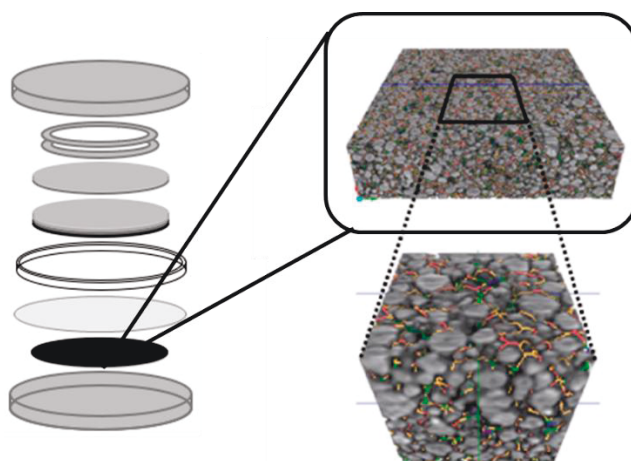


Fig. 1-3-14 Three-dimensional structure of LIB cathode. ¹⁷⁾

これらは液相プロセスを用いた金属酸化物を用いた高機能デバイスの例であるが、高機能デバイス構造要求としては、中間層が無い構造、助剤の低減あるいは削除、金属酸化物の性能向上や形状制御、層の高密度化や厚膜/薄膜化、層の導電性向上など、高機能デバイス毎に理想的な構造は考えられる。そこで、本研究では、4つのアプローチで金属酸化物系結晶層の電極デザインを提案する。具体的なコンセプトを Fig. 1-3-15 に示し、Fig. 1-3-16 に、本研究が目指す塗布技術と結晶工学を融合による金属酸化物結晶層の構造と検証すべき内容を示す。

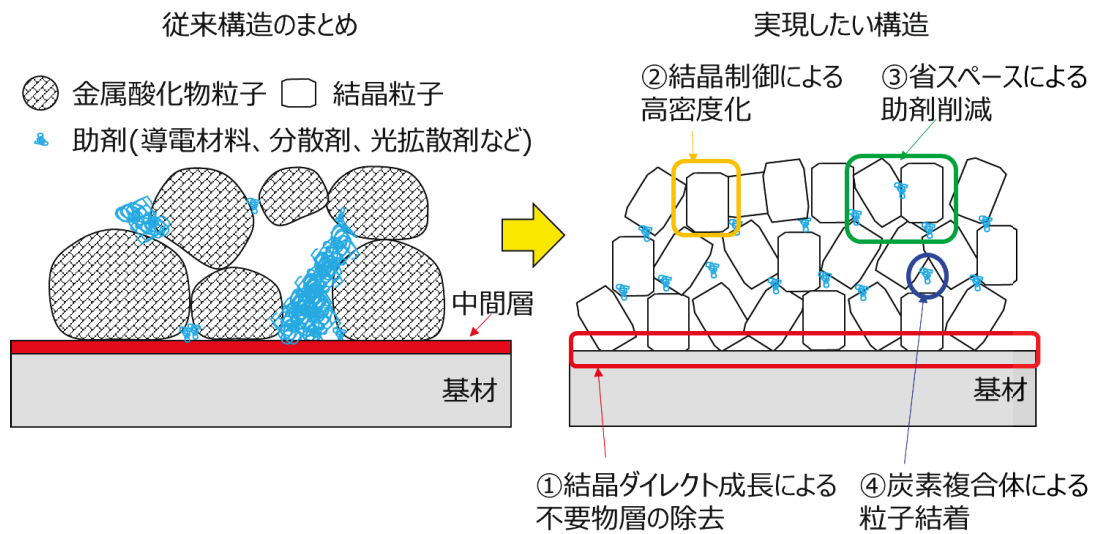


Fig. 1-3-15 Electrode Structure Concept.

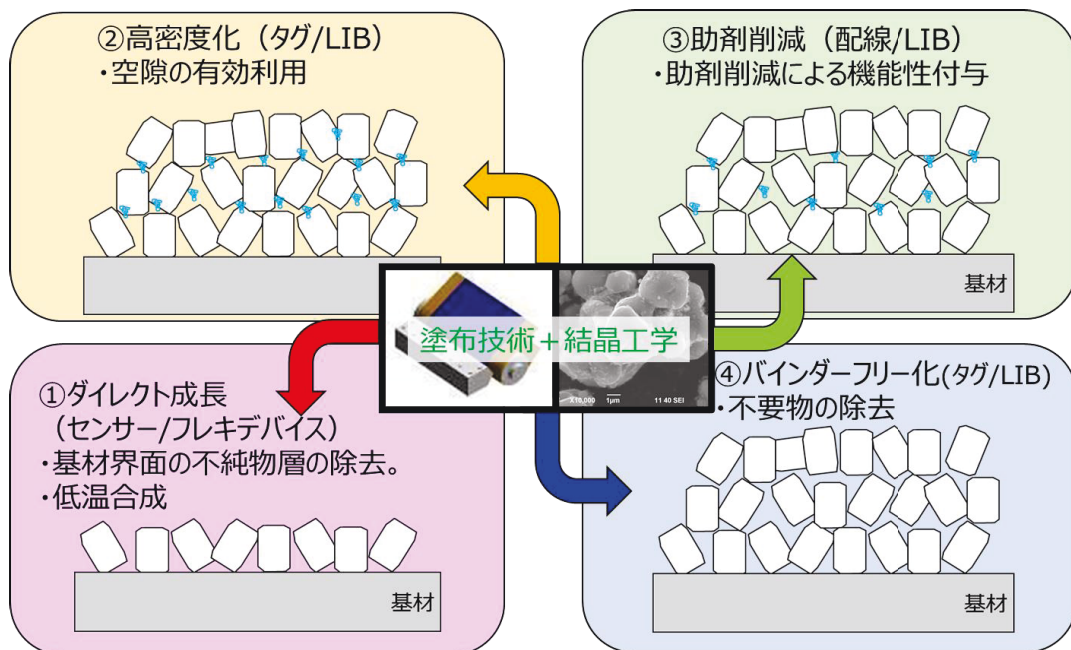


Fig. 1-3-16 Ideal structure and research details of each device.

最初はバイオセンサーやフレキシブルデバイスを対象とした。具体的には基材界面におけるバインダーや中間層などの不要物を必要としない金属酸化物系結晶層の形成を検証した。結晶成分が全てスラリーに溶解している場合は不純物が無い金属酸化物の結晶層が形成可能と考えた。具体的には、濡れと結晶科学の観点に共通して、接触角 θ を下げると共に良い作用が得られる。コーティングにおいては液体との接触が良くなり、結晶においては界面での不均質核形成が促進される。従って、基材と結晶の界面を工夫すると、バインダーや中間層などを必要としない金属酸化物の結晶層が形成されると考えた。

次にタグや LIB のような高機能デバイスを対象とした。金属酸化物の結晶サイズ制御による高密度化を図る。結晶成分が全てスラリーに溶解していない場合、濡れの科学を応用した手法よりも、結晶育成による小型粒子を用いて、金属酸化物系の結晶層内の不要な空隙に多数の結晶を充填する手法が、高密度化にも有利であると考えた。

続いて、配線や LIB などを対象とした。高密度な金属酸化物系結晶層を形成する内容は同じであるが、粒子が密集しているが故に、接着剤やフィラーなどの助剤が削減可能と考えられる。そのため、助剤を削減し、金属酸化物の割合を増やすことでも、高密度化が可能と考えられる。また、助剤を削減することで、従来には無かった機能性の付与を試みた。

最後に、タグや LIB を対象に、不要物の除去を検証する。スラリーに用いる溶媒の溶解度が低い場合、結晶成分の一部が溶解した状態も考えられる。このような溶液は上記3つの検証を融合することが可能である。つまり溶媒に溶解した結晶成分は濡れと結晶科学の応用と、不溶の結晶粒子による高密度化、助剤削減による高密度化との融合が可能と考えられる。また、結晶粒子との結着をデバイスに不要な組成を用いらずに、必要な組成だけの金属酸化物結晶層の形成を検証した。

これら4つの研究内容は、様々な高機能デバイスの金属酸化物層への展開が可能になる。デバイスにより取舍選択はあると考えられるが、基礎となるプロセスになると考えている。次節にそれら詳細を記述していく。

1-3-3-1：溶解液を用いた結晶層の基材ダイレクト形成

この検証では、ディップコーティングにおいて、ZnO 結晶がポリイミドフィルム上に、ダイレクトに成長する現象を取り上げる。具体的には、硝酸亜鉛六水和物とヘキサメチレンテトラミン(HMT)の水溶液に、表面処理を実施したポリイミドフィルムを浸漬させると、ZnO 結晶がダイレクト形成されている現象を確認した。ZnO は金属酸化物の結晶であり、また、透明電極やセンサーなど、電気信号を通信する部材にも活用される。さらに Zn-Fe 化合物は、亜鉛イ

オン電池になることが報告されている¹⁸⁾。これらの特長から、バインダーや中間層が排除できれば、デバイス小型化、通信ノイズ抑制が可能になると考えられる。また、この現象で用いた溶液は結晶成分が全て溶解されており、先に記述した通り濡れと結晶の観点から分析し、メカニズム解明に取り組む。

1-3-3-2 : 小型結晶粒子を用いた金属酸化物層の形成

この検証では、LIBの結晶粒子が溶けていないスラリーを用いて、高密度結晶層の形成を実施した。一般的なLIBは、空隙率が40%前後と報告されている¹⁷⁾。LIB電極では、金属酸化物粒子と導電性の炭素とバインダーが含まれているものの、Fig. 1-3-17(a)に示す最密充填した状態では26%程度に算出され、空隙率増加による密度低下を招いている。この空隙率増加の原因は考察されていないが、粒径に要因があると推測される。一般的なLIB粒子は一次粒子が凝集体した二次粒子であり、粒径が大きい。粒子は必ず一定範囲の粒径分布があり、大粒径ほど、その分布の絶対値が大きくなるのは明確である。大粒径であるがため、最密充填を阻害しているため、検証では従来よりも小型の金属酸化物結晶の生成に取り組んだ。粒径分布の小さい粒子を用いれば、Fig. 1-3-17(a)に近づくと考えた。また、最密充填モデルには粒子間に隙間が見られる。ここで、立方体中央の白丸部分と黄色部分は一般的な二次粒子、それ以外を何も無い部分が空隙になる。模式図ではあるが、空隙が散在していることが分かる。この空隙を埋めることも有効と考えた。結晶粒子は機械的、熱的、化学的に安定しており、一般的に硬く、粒子は凝集せず、1つ1つが独立している¹⁹⁾。この結晶粒子の特長を活かせば、弱いプレス圧でも二次粒子の空隙に、結晶粒子が入り込み、高密度な電極の作製が可能と考えた。具体的には、結晶粒子と二次粒子の2粒子混合物を検証した。Fig. 1-3-17(b)では、結晶粒子を小粒径と見立てた2粒子混合物の場合、二次粒子の空隙を埋めることが可能と分かる。結晶粒子問わず、粒子はある範囲の粒度分布を持つが、ここでは平均粒径の違いで、粒子の大小を定義する。Fig. 1-3-17(a)単粒子の場合は、粒子径に関係なく、空隙率は26%が下限になる。それが、Fig. 1-3-17(b)2粒子混合物ならば、26%の何割かの密度を確実に向上できる。そこで、立方体充填モデルから小粒径を、以下の計算式から算出し、結晶育成時の粒子サイズの目安とした。

$$D_{small} = 2\sqrt{2}a - 2a = 2(\sqrt{2} - 1)a \quad (\text{式 1-3-5})$$

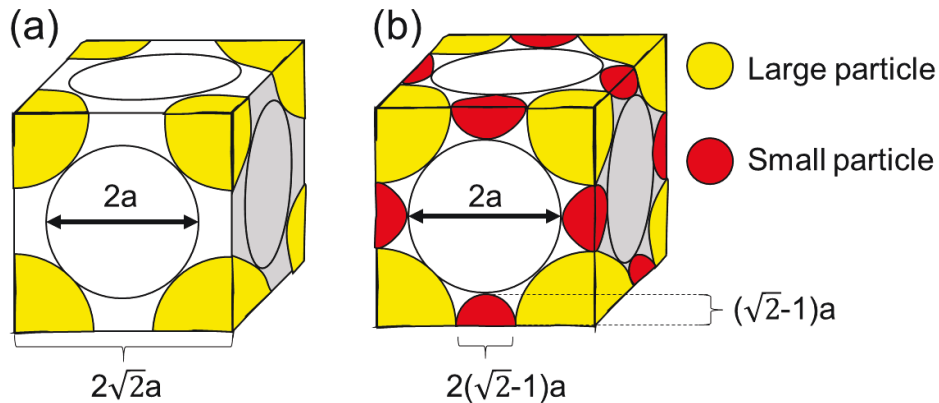


Fig. 1-3-17 Cube Filling Model (a) Single particle, (b) 2 particle mixture.

ここでは、粒径の大きい二次粒子と、単粒子で分散している粒径の小さい結晶粒子を用いて、立方体充填モデルの観点から、電極密度向上を検証する。

1-3-3-3 : 助剤削減による高密度膜の形成

この検証では、高密度な結晶層における空隙を抑制すれば、接着剤などの助剤削減が可能になり、さらなる高密度化が可能になると考えた。Fig. 1-3-17(a)と(b)、比較すると分かるように、粒子以外の白い空間は、2粒子混合物の方が少ない。つまり助剤が入り込む空隙を減らすことが出来るため、低密度な助剤の削減を通して、更なる高密度化が図れると考えた。しかし助剤削減は、デメリットも考えられる。例えば接着剤を削減した場合、基材との密着力が低下すると考えられる。そのためデバイス性能を維持できる範囲で制御すれば、従来よりも密着力が低い機能の付与が可能であり、リサイクルに必要なレアメタルを含む金属酸化物の回収が可能になると考えた。従来の金属酸化物層を形成する手法に比べ、2粒子混合型は製造時の因子が増え、さらにトレードオフ因子が存在する。例えば、助剤添加量はスラリー粘度やスラリー内の粒子分散性に、結晶粒子径は空隙充填性にそれぞれ関与する。これらは粒子間の密着面積と関わるため、デバイス性能と助剤削減の両立する条件は、実験検証数が膨大になると推測される。デメリットはあるものの、それだけ従来とは異なる機能面の発現が期待できると言える。これらデメリットに対し、本研究では機械学習を用いた。機械学習とは、実験データやシミュレーション結果などの入力情報から、事象を分析する方法の1つである²⁰⁾。入力情報を元に、PCが統計学習し、入力情報の背景にある法則や傾向を発見する方法であり、統計学習に基づいて事象の予測も可能になる。トレードオフ因子がある複雑な事象の分析に対し、人では対処しきれない統

計学習を PC が実施し、助剤削減による 2 粒子混合型高密度電極の最適なデザインと機能性を検証する。

1-3-3-4 : 部分溶解液によるバインダーフリー電極の形成

この検証では、結晶成分が溶媒に一部溶解した溶液を想定する。この溶液を用いれば、1-3-3-1 で挙げたダイレクト結晶成長と 1-3-3-2 で挙げた結晶粒子活用、1-3-3-3 の助剤削減による高密度構造の融合が可能とも考えられる。ただし、バインダーフリー技術は基材界面の現象であるため、結晶粒子同士の結着はバインダーではない材料、具体的には炭素複合体の活用を考えた。これは LIB 電極を想定した場合、絶縁性のバインダーは電気を流しにくくするため、本質的には不適材料である。しかしながら、導電材料である炭素を LIB 粒子と結着させるために、用いられている。そこで炭素複合体による代用を研究テーマに挙げた。それらを検証するために、金属酸化物を溶解する塩化コリン系のイオン液体を用いた²¹⁾。この材料選定には 2 点の推測がある。1 つはダイレクト結晶成長では結晶成分を溶媒に溶解しているため、他の金属酸化物系結晶も溶媒に溶かす必要があると考えた。ダイレクト結晶成長の現象が分からない状況では、ZnO 結晶のダイレクト成長を同じように展開することが有効と考えた。2 つめはイオン液体が有機物であること。有機物は加熱すると炭素を形成するため、高性能デバイスに必要な電気信号の通信に有効な導電性の炭素複合体が形成されると考えた。これらの研究着想がアイデアに留めず、検証と課題の抽出を実施する。

1-4 : 本研究の目的

ここまで、高機能デバイスにおける金属酸化物層の役割とその製造である気相プロセスの課題を述べてきた。その課題である低生産性、高スペース率に対して、液相プロセスが解決できることを記載した。特に濡れと結晶の科学を応用した取り組みによる金属酸化物結晶層の形成が有効と考え、博士課程の研究テーマに挙げた。そこで適用する液相プロセスによる金属酸化物の結晶層形成手法を示し、そのコンセプトと具体的なアプローチを述べた。①全溶解液による金属酸化物結晶層のダイレクト形成、②立方体最密充填の考え方を活かした不溶液による高密度な金属酸化物結晶層の形成、③高密度な金属酸化物結晶層の形成に伴う助剤削減と機能付与、④一部溶解した溶液に活用し、①②③の特徴を統合した炭素複合体による金属酸化物結晶の三次元構造体の創成を研究する。本研究では 4 つのアプローチを示しているが、これらを挙げたコンセプトは全ての高機能デバイスに活用できるとは考えていない。デバイス用途に応じて、あるいはスラリーや助剤の状態に応じて、金属酸化物系結晶の高密度層も形成手法を選択する必要がある。従って、本研究では塗布型液相プロセスにおける個々の金

属酸化物系結晶層の高密度化手法を検証し、その知見を構築する。金属酸化物層の高密度化は不純物や不要スペースなどに起因する通信ノイズや電気抵抗が低減すると考えられ、高機能デバイスの機能向上につながると考えられる。そして最終的には高機能デバイスの気相プロセスによる製造方法から塗布型液相プロセスへの置換に基礎となれば幸いである。

1-5 : 本研究の概要

1章では、高機能デバイスにおける金属酸化物層の役割とその製造方法に触れた。一般的に、気相プロセスが主要な製造方法であり、生産性、高スペース率が課題になっている。一方、塗布型液相プロセスでは生産性が高く、省スペースが可能な製造方法ではあり、上記の課題は解決できる。しかしながら、塗布型液相プロセスにも別の課題が残っている。この課題にはスラリーに起因する内容で、不純物や不要物の形成、用いる金属酸化物が限定されることが挙げられる。これら課題に対して、本研究では金属酸化物系結晶を用いた高密度膜の形成方法を4つ提案した。それぞれのコンセプトは2~5章で個別に検証し、高機能デバイス製造方法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を目指す。

2章では、金属酸化物結晶層の基材ダイレクト形成のメカニズム解明を実施した。ZnO結晶の基材ダイレクト成長のメカニズムを、濡れと結晶科学の観点で分析した。具体的には、ZnO結晶の形成過程を検証した。硝酸亜鉛六水和物とヘキサメチレンテトラミンの水溶液から出発し、水溶液が50℃に加熱されると、Zn(OH)₂が形成され、その後90℃に到達すると、脱水反応が終え、ZnO結晶を形成することが分かった。さらに温度のかけ方として、所定の温度のみではなく、一度50℃でZn(OH)₂を形成し、その後90℃に温度を上げる2段階のステップを踏むことで、ポリイミドフィルム表面にZnO結晶が覆うことができると分かった。次に、ポリイミドフィルムの表面処理に着目した。アルカリ処理、プラズマ処理、加熱処理の順番で表面処理すると、ポリイミド表面に微細な凹凸が形成された。また表面の化学変化を検証すると、アルカリ処理、プラズマ処理の工程で、基材表面のポリイミドが開裂し、アミド化しているものの、加熱処理により再度イミド化に、初期状態に戻ることが明らかになった。また、1章で述べた濡れと結晶科学を応用し、基材の物理的な表面加工によるZnO結晶の基材ダイレクト育成の手法も検証した。

3章では、リチウムイオンバッテリー(LIB)に用いられる金属酸化物の1つであるNCM523の結晶粒子を用いた高密度薄膜の形成を目指した。LIBにおけるNCM523粒子は溶媒に不溶であるため、立方体充填モデルを元に、NCM523結晶粒子を作製し、スラリーへの適応を考えた。従来のNCM523二次粒子の粒径

が 12.5 μm であったために、目指すべき結晶粒子径は 5.18 μm 以下と算出。NCM523 結晶は Li_3BO_3 を活用したフラックス法で育成した。4.7 μm 程度の結晶粒子と二次粒子の組合せによる電極構造の違いが及ぼす作用を検証するため、従来粒子のみ、結晶粒子のみ、2 粒子混合の電極を用いて、電池容量やサイクル特性、電極表面と断面の構造、抵抗やイオン拡散係数、助剤の削減など多岐に渡る検証を実施し、高密度電極の利点を探索した。高密度電極では、体積エネルギー密度が 170% 向上し、密度向上とそれに伴う低抵抗、イオン拡散係数の改善を記載した。

4 章では、液相プロセスで形成される高密度な金属酸化物系結晶層において、低密度な助剤削減による結晶層の高密度化を検証した。しかし、結晶層の製造因子はトレードオフの関係が見られること、因子自体の数が多いため、機械学習を用いて、電極の最適化を図った。40 回ほどの試験回数から最適な金属酸化物結晶層の製造条件を導き出し、かつリサイクルに有効な分離・回収性を向上させた。

5 章では、2 章で確立した金属酸化物結晶の基材ダイレクト成長と 3 章 4 章で確立した結晶粒子を用いた手法を組み合わせ、さらにイオン液体由来の炭素複合体を盛り込んで、金属酸化物結晶層の形成メカニズムの検証に取り組んだ。2 章で確立したダイレクト形成のメカニズムを参考に、塩化コリン系のイオン液体に NCM523 粒子の一部を溶かし、水酸化物系の NCM を生成。その後、加熱により NCM523 結晶を形成した。また 3 章と 4 章で確立した結晶粒子を用いた電極デザインを考え、結晶粒子による高密度電極による電池容量の向上を図った。またイオン液体は有機物であるため、加熱すると炭化する。この性質を活用し、炭素複合体を形成させた。この複合体を含めた NCM523 電極は従来方式で作製した NCM523 電極と同等性能を示し、さらに炭素複合体は加熱により、その密度が下がる。この状態の金属酸化物結晶層になれば、水を用いた超音波振動で、100% 近くの NCM523 結晶がアルミ箔から分離・回収が可能になった。

6 章では、本研究の総括として、成果のまとめと今後の展望について、述べた。成果のまとめとして、塗布型液相プロセスによる金属酸化物系結晶の高密度構造を、①溶解液を用いた基材ダイレクト結晶成長、②不溶液を用いた高密度薄膜結晶層の形成、③助剤削減による高密度化と分離回収性、④炭素複合体を用いた①②③の融合、と分離回収性について述べた。今後の展望として、現状の 4 つ研究内容に対して、それぞれ課題を挙げ、本研究内容を核に将来、最適な高性能デバイス製造方法へ適応に期待を述べ、本論文の結びとする。

参考文献

1. 小柳光正, “DRAM 用スタックドキャパシタ・メモリセルの発明と実用化経緯”, 半導体シニア協会, ニューズレターNo.59, pp.13-17, **2008**.
2. 鈴木八十二, 古立学, 小林盛隆, 筒井長徳, 新居崎信也, 水野谷清, “よくわかる液晶ディスプレイのできるまで”, 日刊工業新聞社, pp.14-17, **2005**.
3. Kenji, N., Hiromichi, O., Akihiro, T., Toshio, K., Masahiro, H., Hideo, H., “Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors”, *NATURE*, Vol.432, 25, pp.488-492, **2004**.
4. 平尾孝, 吉田哲久, 早川茂, “薄膜技術の新潮流”, 工業調査会, pp.65-114, **1997**.
5. 矢野哲夫, 大家利彦, 米田理史, 勝村宗英, “イオンビーム併用エキシマレーザ PVD 法によるモリブデン膜の形成”, 日本金属学会誌, 第 58 巻, 第 12 号, pp.1429-1435, **1994**.
6. 西田哲, 牟田浩司, 栗林志頭眞, “高速噴流を利用したプラズマ CVD の新規高速製膜手法”, 日本流体力学会, ながれ 34, pp.15-20, **2015**.
7. 木山元, “FPD を支える薄膜技術”, 東レリサーチセンター, pp.79-82, **2007**.
8. 酒井真理, “ピエゾ方式インクジェットヘッドのインク滴微小化技術”, 日本画像学会誌, 第 40 巻, 第 1 号, pp.48-55, **2001**.
9. 石黒宗秀, Luuk, K., K., “土のコロイド現象の基礎と応用(その 16)”, 農業土木学会誌, 第 68 巻, 第 1 号, pp.75-83, **2000**.
10. Robert, N., W., “RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER”, *INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY*, Vol.28, No.8, pp.988-994, **1936**.
11. 石崎貴裕, 高井治, “ガラスへのはっ水処理”, 表面処理学会誌, 第 64 巻, 第 8 号, pp.425-83, **2013**.
12. 大石修治, 宍戸統悦, 手嶋勝弥, “フラックス結晶成長のはなし”, 日刊工業新聞社, pp.1-5, **2010**.
13. 諸星隆, “異質核形成による鋼の凝固組織制御”, 金沢大学, pp.1-92, **2019**.
14. 品川勉, “酸化物めっきの結晶形態制御”, 表面技術協会, Vol.67, No.4, pp.35-39, **2016**.
15. Mingyu, R., Jae, H. Y., Yumiy, A., Minkyung, S., Kyung, H. L., Kyungsoo, K., Taeju, L., Seung, J. Y., So, Y. K., Cheil, M., Minkyu, J., Ji, W. C., Youngu, L., Jae, E. J., “Enhancement of Interface Characteristics of Neural Probe Based on Graphene, ZnO Nanowires, and Conducting Polymer PEDOT”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, pp.10577-10586, **2017**.
16. 鎌田俊英, “印刷フレキシブルデバイス”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 14, No.6, pp.466-470, **2011**.

17. 福満仁志, 寺田健二, 末広省吾, 滝克彦, 千容星, “三次元空隙ネットワーク解析によるリチウムイオン電池電極の評価法の開発”, *Electrochemistry*, Vol.83, No.1, pp.2–6, **2015**.
18. Leyuan, Z., Liang, C., Xufeng, Z., Zhaoping, L., “Morphology-Dependent Electrochemical Performance of Zinc Hexacyanoferrate Cathode for Zinc-Ion Battery”, *NATURE, Scientific Reports*, pp.1–11, **2015**.
19. 諏訪恭一, “決定版 宝石”, 世界文化社, pp.82, **2013**.
20. 山中拓己, 高岸洋一, 山上達也, “人工ニューラルネットワークを用いたリチウムイオン電池電極の最適メソスケール構造探索”, 神戸製鋼, Vol.71, No.1, pp.41-47, **2021**.
21. Dong, J., Y., Hsu, Y., J., Wong, D., S., H., Lu, S., Y., “Growth of ZnO Nanostructures with Controllable Morphology Using a Facile Green Antisolvent Method”, *J. Phys. Chem. C*, 114, 8867–8872, **2010**.

第2章 樹脂基材への ZnO ダイレクト結晶成長の提案

2-1 : 緒言

この章では、基材界面にバインダーやシード層などを必要としない金属酸化物系結晶層の形成を目指した。それを実現するために、結晶成分が溶解した塗布型液相プロセスが有効と考えた。この着想はフラックスコーティングのように、結晶がダイレクトに基材から形成する現象に着目した¹⁾。従来 ZnO 結晶を成長させるためには、中間酸化物 (ZnO, Al₂O₃ など) や金属 (Au, Cr など) 層を結晶の種として、あるいはバインダーを用いて接着されている^{2) ~5)}。これらの手法は不要な層を形成する必要があり、製造工程の増加及び金属酸化物層の純度低下の影響が懸念される。この現象に対して、濡れと結晶の科学の観点から、表面処理により、物理的、化学的に基材と密着した結晶層を形成し、不要な中間層を無くすことができると考えた。さらに ZnO は、Fig. 2-1-1 に示すようにウルツ鉱型の異方性酸化物材料で、低温 (100 °C 以下) かつ低コストで作製できる^{6) ~8)}。

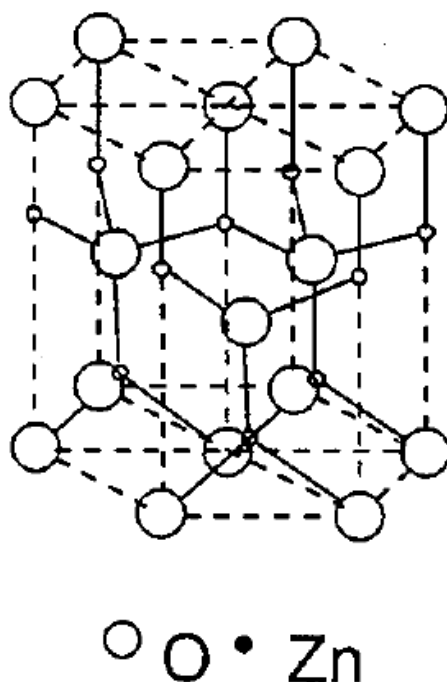


Fig. 2-1-1 Crystal structure of ZnO. ¹⁾

また、ZnO は透明性、半導体特性を有している⁵⁾。これらの特長から、バイオセンサー、透明電極、振動センサー、白色発光ダイオードなどのデバイスに応用されている^{9) ~13)}。さらに Zn と Fe の化合物は亜鉛イオン電池になると、研究報告されている¹⁴⁾。これらの特長から ZnO は高機能デバイスに必要な信号通信や

電流電源などに活用されるため、ZnO 結晶層の基材ダイレクト形成は要望が高いと考えた。また、ディップコーティングの塗布方式は、同じ液相プロセスであるスリットコーティングやバーコーティングにも応用可能であり、大規模製造工程への展開も可能である。そのため、ZnO 結晶におけるメカニズム解明は、気相プロセスへの製造プロセス置換を見据えた知見が得られると考えた。ZnO 結晶を基材にダイレクト形成する研究は、Fig. 2-1-2 に示すように、エアロゾルを用いた研究でも実現されている。この手法は 400~500 °C でシリコン基板上に棒状 ZnO 結晶が、直接形成させる手法である^{15)~16)}。しかし、この方法は、対象とする基材が限定されるため、樹脂素材の基材でも、ZnO 結晶層が形成可能な製造プロセスが重要になる。

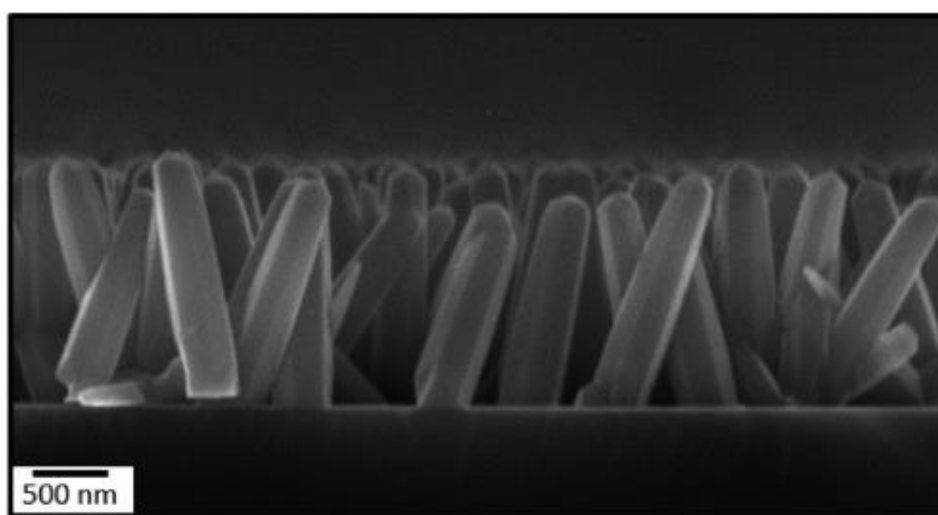


Fig. 2-1-2 Binder-free phenomenon of ZnO crystals in Ref. 15.

そこでポリイミドフィルムに ZnO 結晶がダイレクトに形成する現象に着目した。研究を実施する過程で、100 °C 以下の低温で、硝酸亜鉛六水和物とヘキサメチレンテトラミン(HMT)の水溶液に、3 ステップの表面処理を実施したポリイミドフィルムをディップコーティングさせると、ZnO 結晶層ダイレクト形成が実現できた。この現象に対して、ZnO 結晶とポリイミドフィルム界面で生じる現象を濡れと結晶科学の観点から分析した。

この章では ZnO 結晶層のダイレクト形成現象を理解することを目的とした。取り組みとして、界面で生じる現象を、基材と結晶に分け、それぞれどのような変化が生じるか観察し、サンプル作製したポリイミドフィルムの表面および断面特性、化学組成、元素、形状を分析した。それらの結果から、ポリイミドフィルム表面特性および ZnO 結晶の形成・成長様式に関して考察し、ZnO 結晶

とポリイミドフィルム界面に生じる現象のメカニズムを議論する。さらに、得られたメカニズムを元に、濡れと結晶科学の観点から、ポリイミドフィルム表面を加工し、別手法による ZnO 結晶層のダイレクト形成の可否を検証した。

2-2：実験方法

試薬は全て無精製で使用した。基板にはポリイミドフィルム (Kapton® Type V Film, DUPONT-TORAY CO., LTD.) を使用した。2-2-1 で記載する表面処理の工程後、ポリイミドフィルムを純水で洗浄し、水を吹き飛ばし、60°C のオーブンで 15 分間乾燥させるという工程を経た。このポリイミドフィルムに表面処理を施した後、ZnO 結晶層を成長させた。

2-2-1：表面処理および表面加工の実施内容

各所定の表面処理の詳細は以下に示す。なお、3ステップ表面処理の工程は Fig. 2-2-1 に示す。



◆ 設定条件

過マンガン酸カリウム	アルゴン置換後	400°C×3hr
水溶液:80°C×5min	到達真空度: 10Pa	

Fig. 2-2-1 Three-step surface treatment.

1：アルカリ処理

ポリイミドフィルムを、12 g / KMnO_4 (99 %，関東化学(株)製)と 4 g / L NaOH (95 %，関東化学(株)製)の混合水溶液に、80 °C で5分間浸漬させた。中和は、浸漬したフィルムを 7 g/L 塩酸ヒドロキシルアミン(96 %，関東化学株式会社)水溶液に 40 °C で1分間、次に H_2SO_4 (98 %，MC FERTICOM 株式会社)溶液に 40 °C で2分間投入した。

2：プラズマ処理

プラズマ処理(株式会社サムコ製，PC-1000)は、チャンバー内の空気を排気し、Ar ガスを置換する動作を3回繰り返した後、25 °C 付近で 10 Pa の減圧環境の下、500 W，300 秒の条件で実施した。

3：加熱処理

加熱処理は、400 °C で加熱・保持工程を含め合計3時間実施した。加熱処理後、室温まで自然冷却した。

4：研磨処理

研磨には、# 400，# 2000，# 20000(トラスコ中山(株)製)の3グレードのサンドペーパーを用いた。ポリイミドフィルムを純水でわずかに濡らした後、ヤスリの縦方向，平行方向，時計回り，反時計回りにそれぞれ2分間ずつ削った。その後，純水，エタノールの順に液体を染み込ませたペーパータオルでポリイミドフィルムを拭き取り，研磨粉を除去した。

2-2-2：ZnO 結晶の生成方法

本研究では水溶液法を用いて，ポリイミドフィルム上に直接 ZnO 結晶を成長させた。まず，44.57 g (30 mM) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99 %，Alfa Aesar.com)を 50 °C の 5 L 水中に加え，5分間攪拌した。次に，21.13 g (30 mM)ヘキサメチレンテトラミン(HMT) (99 %，富士フィルム和光純薬株式会社)を加え，さらに5分間攪拌した。この時点では，明らかな変化は見られなかった。この溶液に表面処理したポリイミドフィルムを1時間浸漬した後，反応物を 50~90 °C の任意の温度まで加熱した。冷却後，フィルムを取り出し，温水(70 °C)で1分間洗浄した。次に，水を吹き飛ばし，フィルムを 60 °C のオーブンで15分間乾燥させた。

Table 2-1 に，ポリイミド上に ZnO 結晶を作製するために用いた実験条件をまとめた。「表面処理」の欄の数字は処理の順番を示す。また[研磨]欄の数字は，サンドペーパーのグレードを示す。加熱は2段階で実施し，[ZnO の作製]欄では

[1 段階目][2 段階目]と表記している。加熱温度は[Temp./°C], 加熱時間は[Time/h]と表記している。

Table 2-1 Experimental conditions used for the deposition of ZnO crystal layers on the polyimide film.

Process no.	ポリイミドフィルムの表面処理				ZnO の作製			
	アルカリ	プラズマ	加熱	研磨処理	1 st step		2 nd step	
					温度 /°C	時間/h	温度 /°C	時間/h
1	-	-	-	-	50	2	-	-
2	-	-	-	-	50	1	90	1
3	-	-	-	-	90	2	-	-
4	-	-	-	-	50	1	90	2
5	1	-	-	-	50	1	90	2
6	-	1	-	-	50	1	90	2
7	-	-	1	-	50	1	90	2
8	1	2	3	-	50	1	90	2
9	1	3	2	-	50	1	90	2
10	-	-	-	#400	50	1	90	2
11	-	-	-	#2000	50	1	90	2
12	-	-	-	#20000	50	1	90	2

2-2-3 : 物性の測定方法

サンプルの構造は、X 線回折(XRD ; 株式会社リガク, Miniflex600)で測定した。測定は Cu K α 線($\lambda=0.154$ nm)を用い、 $10^\circ \sim 80^\circ$ の 2θ 領域で、スキャンスピード 10°min^{-1} , 分解能 0.02° で実施した。化学結合状態はフーリエ変換赤外吸収(FT-IR ; 日本分光株式会社 : FT / IR6100)分光法で調べた。測定には減衰全反射法を用いた。 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ の波長範囲において、 4 cm^{-1} 間隔、100回の積算で測定した。次に、表面粗さは三次元白色光干渉顕微鏡(ブルカー・ジャパン株式会社製 : Contour GT-K0)を用いて測定した。五十倍レンズを用い、測定対象面から垂直方向に $\pm 10 \mu\text{m}$ 範囲で測定した。ポリイミドフィルムに対する ZnO 結晶層の被覆率を、画像処理ソフト(東レエンジニアリング株式会社 : InkJetObserveStd)を用いて解析した。SEM 測定で得られた画像データを用いて、ZnO(画像の白い部分)とポリイミドフィルム(画像の黒い部分)の閾値を 100 とし、白い画素面積と黒い画素面積の比を算出した。結晶学的特性は透過型電子顕微鏡(TEM, JEM-2100F(日本電子), CESCOR, CETCOR(CEOS)搭載)により、加速電圧 80 kV で評価した。ポリイミド基板上に成長した棒状 ZnO 結晶を転写す

るために、まず基板表面にヘラで傷をつけ、次に ZnO / ポリイミドの傷の上に Cu 製の TEM グリッドを置いた。TEM グリッド / ZnO / ポリイミド上にエタノールを滴下して剥離した ZnO を転写し、その後自然乾燥させた。ZnO 結晶層とポリイミドフィルムの密着性は、剥離試験により評価した。ZnO 結晶層 / ポリイミドフィルムを剥離機(ミネベアミツミ株式会社製, LTS-500N)に固定し、ZnO 結晶層の表面に幅と長さが 20mm のテープ(ニチバン株式会社製: NW25)を貼り付け、ZnO 結晶層 / ポリイミドフィルムを剥離した。テープを試料から 90° の角度で 20 mm / min で引っ張りながら、ロードセルを用いて、テープが試料から剥がれるまでの荷重を測定した。薄膜の表面形状は、電界放出型走査電子顕微鏡 (FESEM, 日本電子株式会社, JSM-7600F) を用いて観察した。電子スパッタリングで Pt を蒸着し、加速電圧 15kV で測定した。エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS, Thermo Fisher Scientific Inc. Ultra Dray) を用いて、加速電圧 15 kV, エネルギー範囲 0~20 keV で元素組成を分析した。断面形状および元素組成のマッピングは、株式会社東レリサーチセンターで検討した。断面分析用のスライス試料は、集束イオンビーム (FIB, 粗切り出し: セイコーインスツル(株) SMI3200SE, 切り出し: (株) 日立製作所 FB2000A, 仕上げ: FEI 社 Strata400S) により作製した。このポリイミドフィルムをエポキシ系樹脂で覆い、観察した。断面形状は走査型透過電子顕微鏡 (STEM, 日本電子, JEM-ARM200F) を用い、加速電圧 200 kV で観察した。断面組成は、STEM に付属する EDS (日本電子, Centurio) を用いて分析した。

2-3 : 結果と考察

我々は研究課程で得られた ZnO 結晶のダイレクト形成サンプルについて、手順を追って、詳しく観察及び分析を実施した。ポリイミドフィルム上での ZnO 結晶の直接成長を理解するために、ポリイミドフィルム上での Zn 種の核生成タイミング、および化学的・物理的表面処理がフィルム特性に及ぼす影響について調査した。

2-3-1 : ZnO 結晶とポリイミドフィルム界面の様子と組成

ポリイミドフィルムと ZnO の強固な界面結合を構築するためには、ポリイミドフィルム上での反応物の核形成が重要である。そこで、溶液中での ZnO の生成過程を調査した。表面処理したポリイミドフィルムを $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ と HMT の溶液に浸漬した。この時は、フィルム外観に変化はなかった。50°C あたりから溶液が白濁し始めたものの、フィルムの外観に変化はなかった。その後、温度が上昇するに連れ、徐々に白色の生成物がフィルム上に形成され、90°C まで加熱すると、白色の生成物がポリイミドフィルムを完全に覆った。このディップコーティングされたサンプルの表面モルフォロジーを調査した。Fig. 2-3-1-1 (a) はこのサンプルの写真画像であり、茶色と白の外観を示す [図中、それぞれ (I) と (II)]。茶色のものは、生のポリイミドフィルムのところにあるはずである。この領域は、ディッピング工程中、テープでマスキングされた部分であり、水溶液との接触が阻害されている。茶色の画分の SEM 画像では、Fig. 2-3-1-1 (b) に示すように、ポリイミドフィルム上に、目視確認可能な生成物は見られなかった。白色の固形物は、ポリイミドフィルムの外側を除く全面に付着している。Fig. 2-3-1-1 (c) は、白色固体の SEM 画像で、棒状の結晶がフィルムに均一かつ高密度に付着していた。Fig. 2-3-1-1 (d) は、Fig. 2-3-1-1 (c) の高倍率画像である。棒状結晶は短辺が 1 μm 以下、長辺が 3 μm 前後の尖った形をしており、ランダムに配向している。Fig. 2-3-1-1 (e) は、Fig. 2-3-1-1 (a) の (I) と (II) の境界で見られる棒状結晶の根元部分である。両者の間には、シード層やバインダー層などの中間層が見られず、直接的に結合していることがわかった。

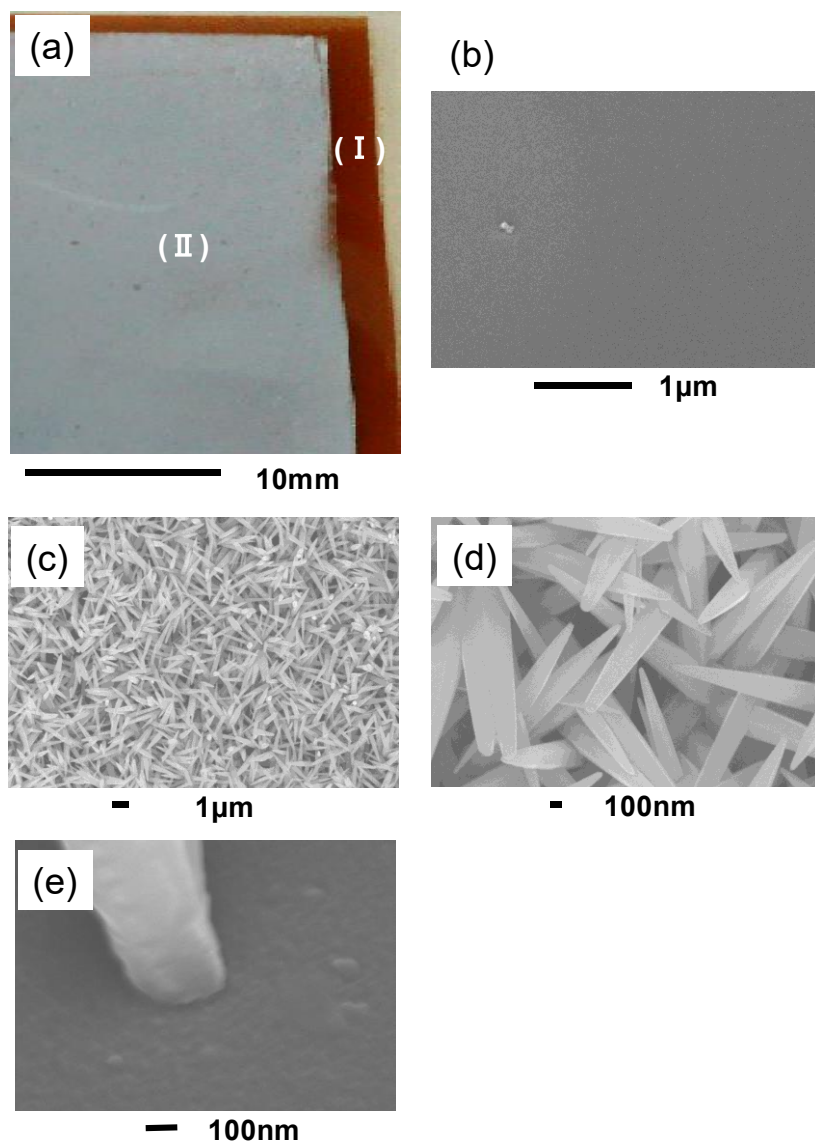


Fig. 2-3-1-1 (a) Photographic image of the fabricated product. (b) SEM images of the brown part at (I) in (a), and (c) the white part at (II) in (a). (d) high-magnification image of the white part at (II) in (a). (e) Interface between ZnO crystal root and polyimide layer.

次に、ZnO とポリイミドの界面結合を理解するために、結晶層の断面状態を調べた。Fig. 2-3-1-2(a) (b)は ZnO 結晶層の断面高角度環状暗視野 (HAADF) STEM 像を示す。明るいコントラストを持つ六角形の棒状結晶が、画像上部にランダムに配向している。HAADF-STEM 像のコントラストが原子番号に依存することを考慮すると、この結晶は ZnO に、ダークベースはポリイミドに帰属することができる。Fig. 2-3-1-2(c)は、Fig. 2-3-1-2(b)のイメージの EDS 元素マッピングを示す。各画像は、炭素(赤)、窒素(緑)、酸素(黄)、亜鉛(ピンク)の順でマッピングに対応している。棒状結晶は酸素と亜鉛の元素で構成され、底面には炭素、窒素、酸素の元素が検出されました。これらの結果は、それぞれ ZnO とポリイミドの存在を示唆するものでもあり、我々の同定を裏付けるものである。また、ZnO 結晶の周囲に窒素元素が検出されたが、これはエポキシ系樹脂とその硬化剤に由来すると思われる。HAADF-STEM 像と元素マッピングのコントラストは、ZnO とポリイミドフィルムの界面で劇的に変化した。界面を詳細に把握するために、Fig. 2-3-1-2(d)に示すような線状元素分析を実施した。元素の走査方向は Fig. 2-3-1-2(b)のように ZnO の棒状結晶からポリイミドフィルムまでであった。亜鉛の原子割合は棒状結晶の領域でほぼ一定であり、Fig. 2-3-1-2(d)のように結晶とポリイミドフィルムの界面で亜鉛が急激に減少していることがわかった。Zn と O の原子%は ZnO の化学量論的な値から乖離している。EDX 分析の性質上、軽元素(O)の特性 X 線が重元素(Zn)に吸収され、検出量が減少している。そのため、(O)の定量値が過小評価される。XRD では ZnO とポリイミドの組成以外の成分は確認できなかったことを考えると、界面に中間層やバインダーがなく、ZnO の結晶が直接ポリイミドフィルムに付着していることが示唆される結果となった。

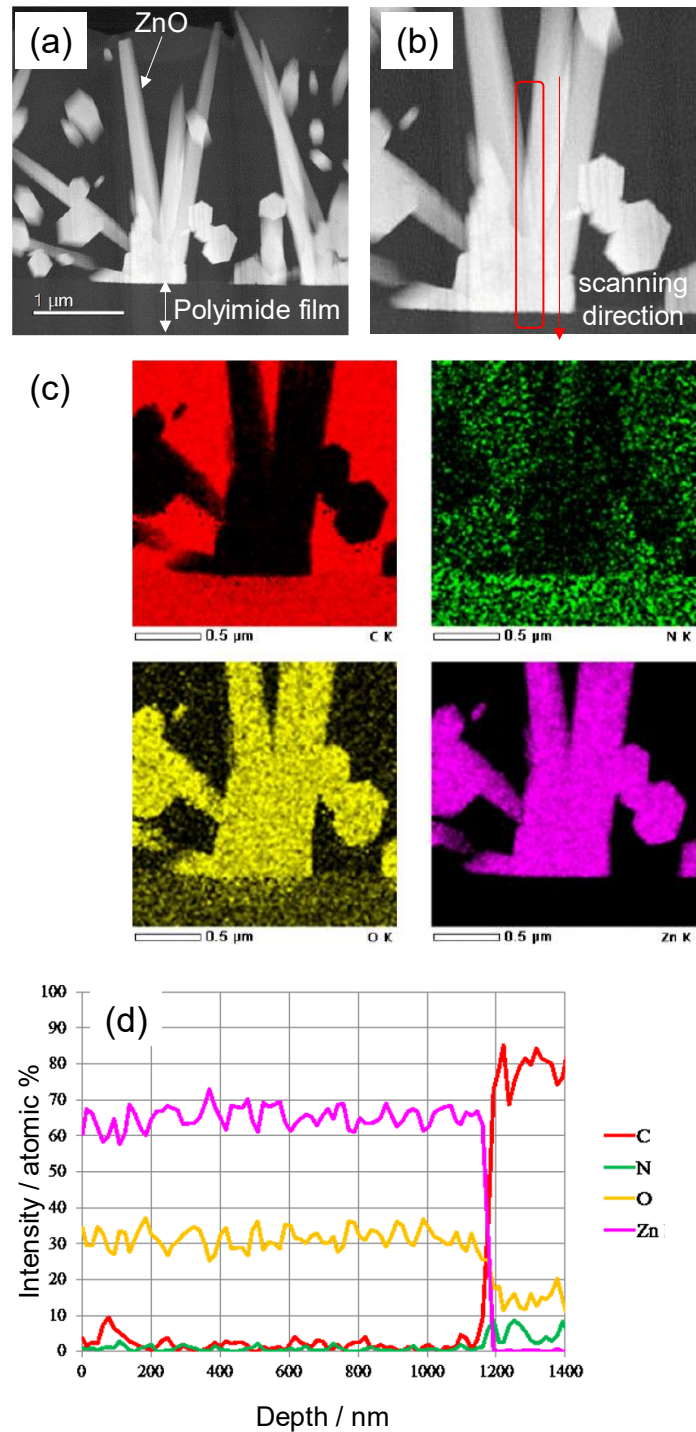


Fig. 2-3-1-2 (a) Low-magnification and (b) high-magnification HAADF-STEM images, and (c) elemental mapping images of the ZnO crystal layer. Each image corresponds to carbon (red), nitrogen (green), oxygen (yellow), and zinc (pink), in this order. (d) Line elemental mapping of carbon (c), nitrogen (N), oxygen (O), and zinc (Zn) in the line direction indicated in the HAADF-STEM image of (b).

さらに、ポリイミドフィルムからの ZnO 結晶のランダム配向と直接成長について、その起源を解明するために調査した。Fig. 2-3-1-3 は、ZnO(黒色部分)とポリイミド(白色ベース)の界面の明視野走査透過電子顕微鏡(BF-STEM)像である。Fig. 2-3-1-3(a)に示した高倍率画像では、ZnO の結晶があるポリイミドフィルムの表面に 100 nm 以下の周期的な凹凸が見られる。さらに、ZnO 結晶には破線で示したような粒界が確認された。これは、個々の ZnO 結晶が次々と積み重なっていることを意味する。Fig. 2-3-1-3(b)は、ポリイミドフィルム上の ZnO 結晶のエッジに着目したものである。ZnO 結晶の端にポリイミドフィルムの凹んだ部分が現れています。この形態的特徴は、ZnO 結晶がアンカー効果によってポリイミドフィルム上に直接固定されていることを示唆している。

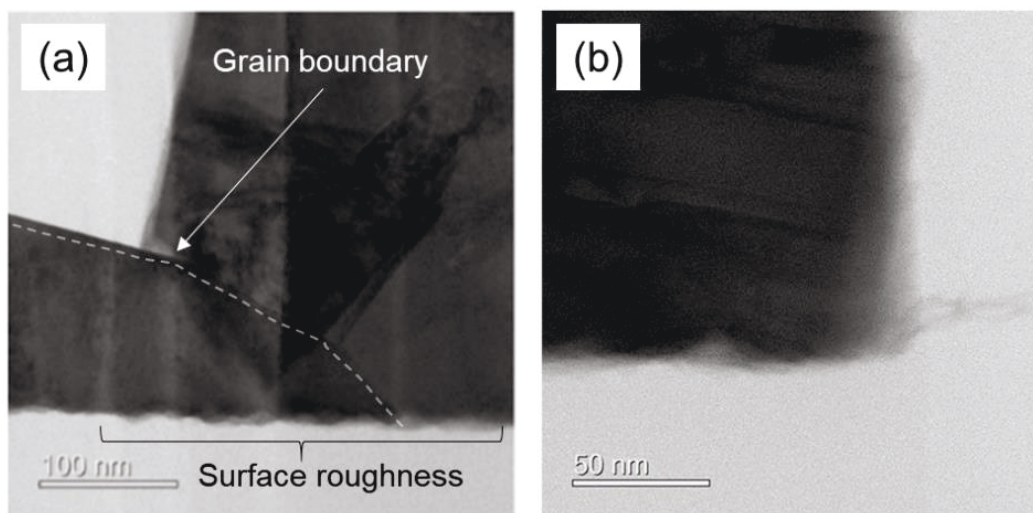


Fig. 2-3-1-3 BF-STEM image of the interface between ZnO and Ppolyimide at (a) the grain boundary and (b) the edge of ZnO crystals. Dashed line in (a) indicates the grain boundary of the crystals.

以上の観察結果に基づき、バインダーフリーZnO 結晶層の作製方法について考察する。Fig. 2-3-1-4 に示すように、ZnO の形成と結晶成長には、以下のようなステップで進んでいると想定される。

ステップ1：ポリイミドフィルム表面の凹凸の形成

ポリイミドフィルムの表面処理により、数十ナノメートルの凹凸が形成される。アルカリ処理、プラズマ処理、熱処理により、油脂や有機物などの不純物が除去されることが確認された。また、表面処理によってポリイミドの形態が変化するが、これは親水化、脱水などの化学的効果によるものであると思われる。これらのプロセスは、ポリイミドフィルムの表面活性化を伴うはずである。

ステップ 2 : ポリイミドフィルム上での酸化亜鉛の核生成

50℃ から 90℃ への加熱初期に、ポリイミドフィルム表面に ZnO またはその誘導体の核形成が不均一に起こるはずである。溶液中の ZnO またはその誘導体がポリイミド上に輸送され衝突すると、ポリイミドフィルム表面の微細な凹凸に付着することが期待される。ポリイミドの微細凹凸で、核形成が促進されると考えられる。また、ポリイミドの活性化された表面が ZnO との化学結合を促進することが予想されるため、化学的吸着が関与している可能性も考えられる。

ステップ 3 : ポリイミドフィルム上への ZnO 結晶の成長

90℃ に加熱した後期に、溶液から原料を供給して ZnO 核を成長させ、尖った六角形の結晶棒を形成する。ZnO は六方晶系のウルツ鉱型結晶構造を持っており、この異方性構造に由来して、ZnO は様々なアスペクト比を持つ板状の結晶形状を示すことが知られている¹⁷⁾。棒状結晶は、[0001]結晶面において他の面よりも大きな表面エネルギーを持つため、六方晶系において成長方向 (0001) が容易になることが既に報告されている¹⁸⁾。ZnO 結晶が固定されているポリイミドの部分に凹んだ領域が見られた。これは、圧縮応力による ZnO の核生成とその後の結晶成長により、ポリイミド上に、このような形態が誘導されたものと推察される。圧縮応力とポリイミド膜の周期的な凹凸の組合せが、アンカー効果の主要因と思われる。または、ポリイミド表面の官能基が ZnO と相互作用し、界面結合を強固にする化学的相互作用が働いた可能性もある。

ステップ 4 : ZnO の核生成と結晶成長の繰り返し

90℃ 温度保持により、ZnO の生成と結晶化が促進される。この状態では、溶液中で ZnO の臨界核生成が均一に起こり、ZnO 結晶層とポリイミドフィルムに順次落下していく可能性がある。原料溶液から反応物を供給することで、ZnO の核生成とその後の結晶化がポリイミドと ZnO の上で繰り返し起こる。その結果、ポリイミドフィルム上に緻密な棒状の ZnO 結晶群が形成される。各 ZnO 結晶はランダムに配向していた。これは、ポリイミドが化学的・物理的な観点から成長方向の制御に影響を与えないため、ZnO の核がランダムな方向に成長したものと考えられる。

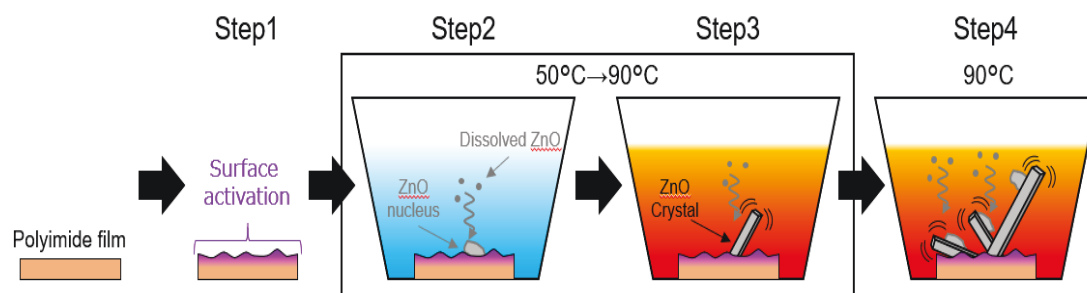


Fig. 2-3-1-4 Schematic views of the fabrication manner of the ZnO crystal layer on the polyimide film.

2-3-2 : ポリイミドフィルム上の ZnO 核生成タイミングとその成長

2-3-1 の検証から、ZnO 結晶の基材ダイレクト形成の現象をある程度の想定ができた。ここでは結晶に起因する現象を調査する。ZnO 結晶は、50 °C 以上で何らかの化学反応が生じた。そこで、反応溶液を 50, 70, 90 °C の各温度に設定した後、溶液中に生成した固体含有物を分析した。Fig. 2-3-2-1 に固体含有物の XRD パターンを示す。パターンは Crystallography Open Database (COD) の参照データと比較し、組成を同定した。50 °C では、主相は Zn(OH)₂ であり、ZnO が副相として存在する。70 °C 以上では ZnO に対応するピークのみが観測され、70 °C 以上で Zn(OH)₂ が脱水して ZnO になることがわかった。

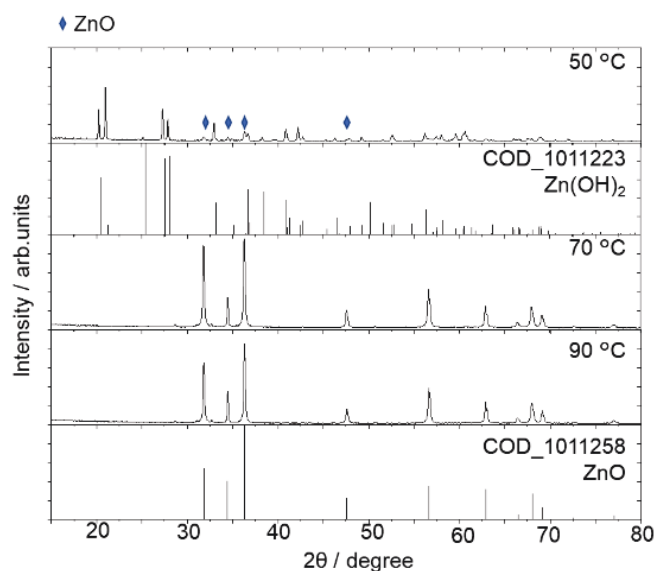


Fig. 2-3-2-1 XRD patterns of the solid contents formed from the mixed solution of Zn (NO₃)₂ and HMT after heating at 50, 70, and 90 °C. The XRD patterns of standard Zn (OH)₂ (COD_1011223) and ZnO (COD_1011258) are also shown for reference.

次に、各温度で得られた固形分の SEM 画像を Fig. 2-3-2-2 に示す。50 °C で得られた生成物は、Fig. 2-3-2-2 (a) に示すように、サイズが 10 μm 以下の非晶質の二次粒子から構成されている。挿入図に示すように、一次粒子は約 0.1 μm の大きさの不規則な形状である。70 °C で得られた生成物は、Fig. 2-3-2-2 (b) に示すように、凝集体からなり、一次粒子は長さ 1 μm 以下の棒状の結晶である。90 °C では、Fig. 2-3-2-2 (c) に示すように、凝集は見られず、長さが約 5 μm の棒状結晶が形成される。XRD の結果と比較すると、溶液中の Zn 種は、低温では $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の非晶質二次粒子に相当し、加熱後に ZnO の棒状結晶に変化すると推察される。溶液中のポリイミドフィルムに対して、 ZnO 種の最初の接着を確認するために、接着に及ぼす加熱/保持温度の影響を調べた。未処理のポリイミドフィルムを $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ と HMT の混合溶液に浸漬し、3 種類の条件で加熱した (Fig. 2-3-2-3 (a) 参照)。Fig. 2-3-2-3 (b) は、50 °C で 2 時間浸漬したポリイミドフィルムの SEM 写真である (Process no.1)。大きさ 1 μm 以下の微細な結晶がポリイミドフィルム全体を覆っている。画像解析から、被覆率は約 87 % と推定された。ポリイミドフィルムを 50 °C で 1 時間浸漬した後、90 °C で 1 時間保持した場合 (Process no.2)、付着した粒子が大きくなり、均一性の低い 76 % まで被覆率が悪化した (Fig. 2-3-2-3 (c))。また、加熱工程を 90 °C、2 時間と大幅に変更した場合 (Process no.3)、被覆率はさらに 47% まで低下した (Fig. 2-3-2-3 (d))。これらの結果は、ポリイミド膜上での $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の核生成は、 ZnO とポリイミドの界面結合が関係していることを示唆している。

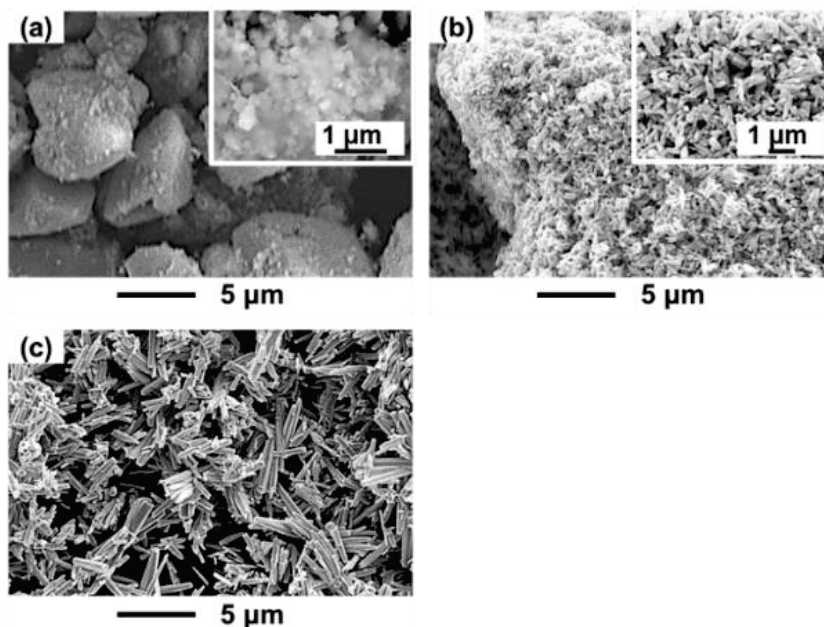


Fig. 2-3-2-2 SEM images of the solid contents formed from the mixed solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and HMT after heating at (a) 50 °C, (b) 70 °C, and (c) 90 °C.

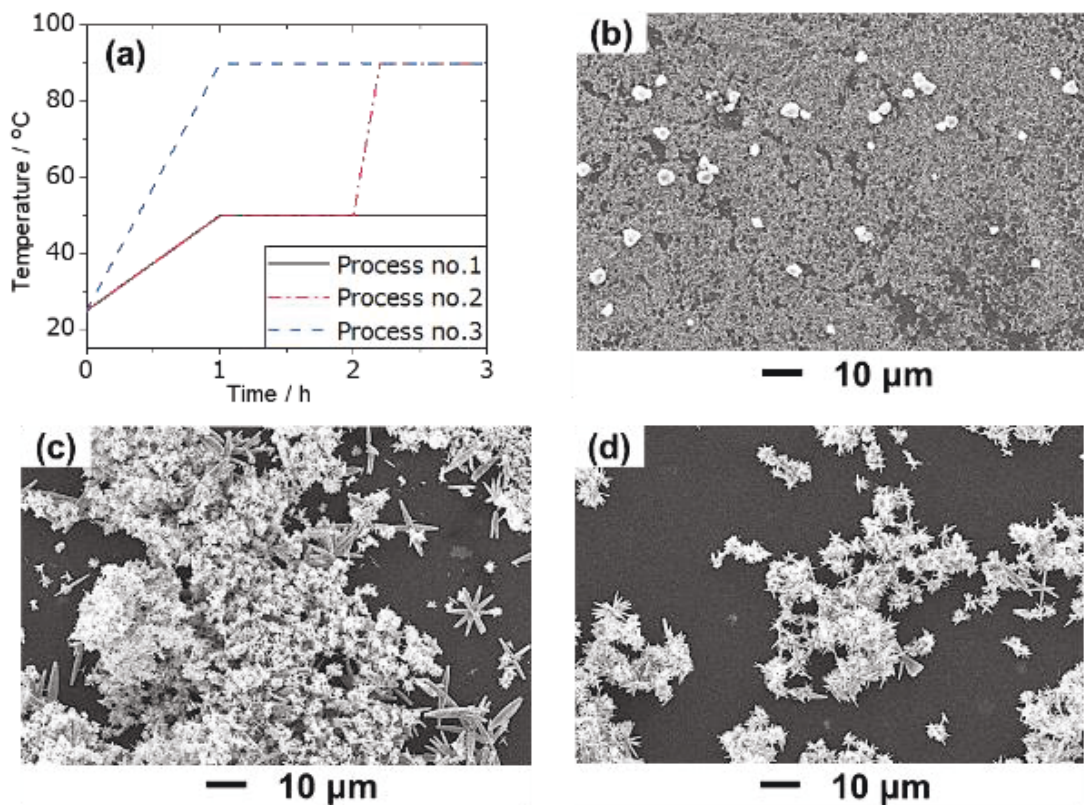


Fig. 2-3-2-3 (a) Temperature profiles of process nos. 1-3. SEM images of the reactants on the non-treated polyimide film after immersing in the mixed solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and HMT at (b) 50 °C for 2 h (process no. 1), (c) 50 °C for 1 h, then 90 °C for 1 h (process no. 2), and (d) 90 °C for 2 h (process no. 3).

2-3-3 : 表面処理による物理的・化学的効果の確認

次に、一連の表面処理で生じるポリイミドフィルムに生じる表面変化を調査した。各表面処理のポリイミドフィルムへの影響を三次元白色光干渉顕微鏡および分光分析により解析し、 ZnO とポリイミドフィルムの界面結合を検討した。Fig. 2-3-3-1 (a)は、未処理ポリイミドフィルム表面の約 $48 \mu\text{m} \times 36 \mu\text{m}$ の範囲における顕微鏡像である。表面粗さは、凸部が最も大きい位置とそのスカート的位置とその周囲との差の10点平均値である $R_z\text{JIS}$ で評価した。未処理ポリイミドフィルムの表面粗さは $0.01 \mu\text{m}$ と推定され、表面の凹凸の間隔は $5 \mu\text{m}$ 以上であった。また、アルカリ処理 (Fig. 2-3-3-1 (b)), プラズマ処理 (Fig. 2-3-3-1 (c)), 加熱処理 (Fig. 2-3-3-1 (d)) 後のポリイミドフィルム表面の顕微鏡写真も示す。アルカリ処理したポリイミドフィルムは約 $0.18 \mu\text{m}$ と高い表面粗さを示し、プラズマ処理と熱処理したポリイミドフィルムの表面粗さは非処理のポリイミドフィルムと同程度であることが分かる。Fig. 2-3-3-1 (e)は、3ステップ(アルカリ、プラ

ズマ、加熱)表面処理したポリイミドフィルムの顕微鏡写真である。表面粗さは $0.09\ \mu\text{m}$ 、凹凸の間隔は $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、アルカリ処理したフィルムよりも小さい。表面粗さの値 (RzJIS) を Table 2-2 にまとめた。また、Fig. 2-3-3-2 には、各表面処理フィルムのラインスキャン測定結果を示す。

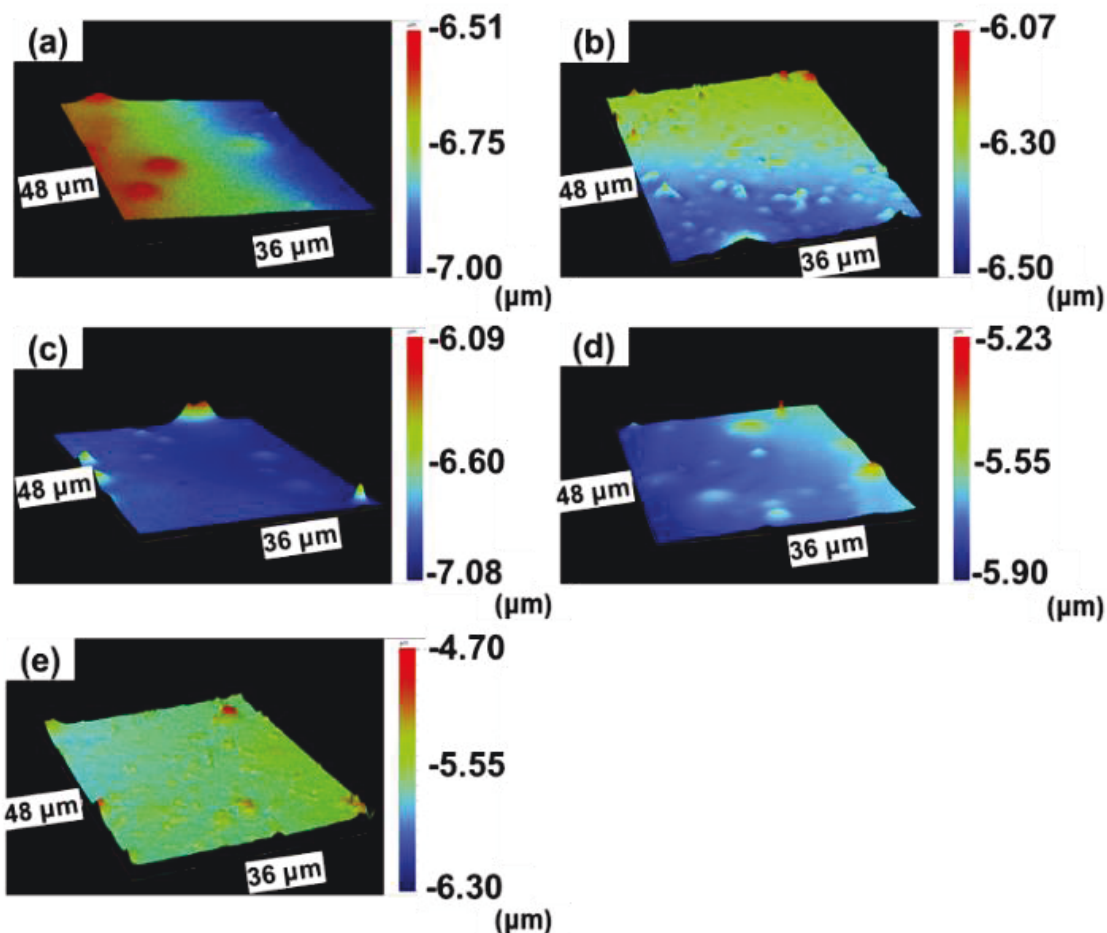


Fig. 2-3-3-1 (a) White light interference microscope images of (a) non-treated polyimide film and polyimide film subjected to (b) alkali, (c) plasma, (d) heating, and (e) 3-step process treatments.

Table 2-2 Surface roughness of the polyimide film in the non-treated state and after each surface treatment.

単位: μm	未処理	アルカリ	プラズマ	加熱処理	3ステップ 処理
表面粗さ	0.01	0.18	0.03	0.02	0.09

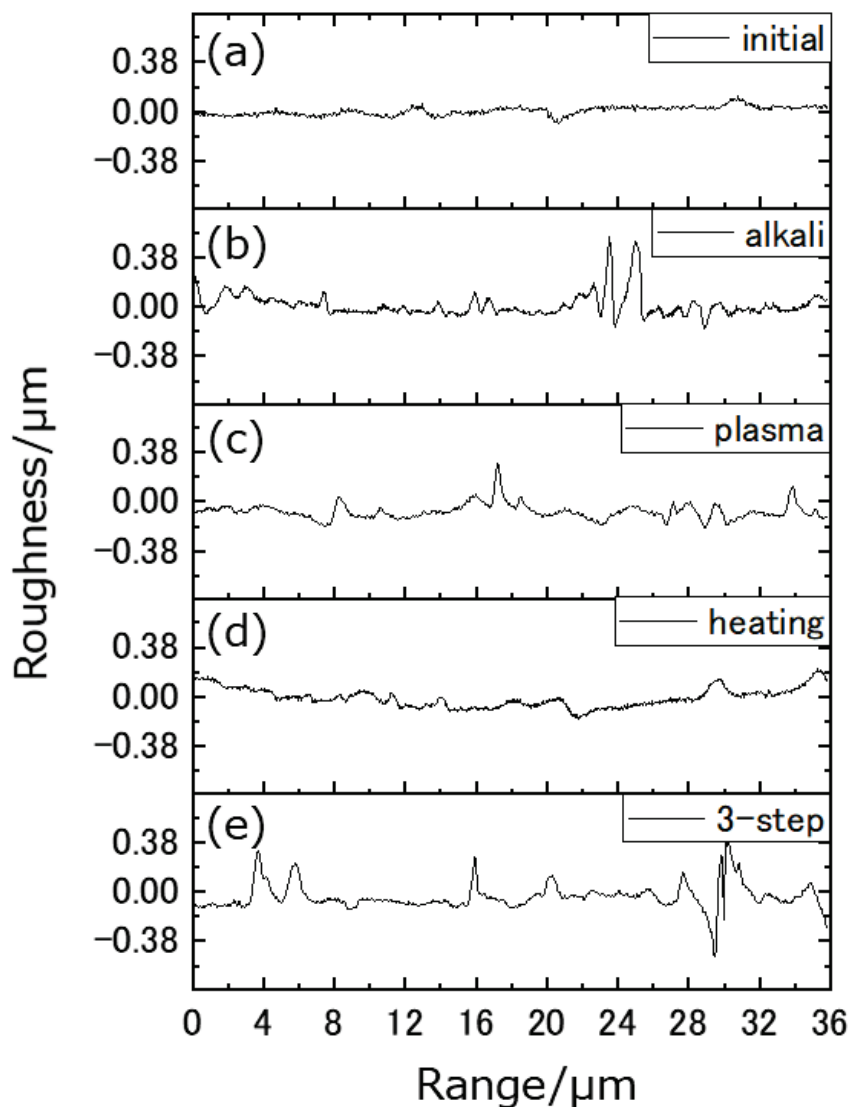


Fig. 2-3-3-2 Line-scan surface roughness of the polyimide film of (a) initial state and (b) alkaline, (c) plasma, (d) heat, and (e) 3-step process treatments.

次に、各ポリイミドフィルムの局所化学状態をFT-IRで測定し、その結果をFig. 2-3-3-3に示す。黒色の曲線は未処理ポリイミドフィルム、赤色の曲線は各表面処理後のポリイミドフィルムのスペクトルをそれぞれ示す。ポリイミドは3つの固有ピークを示すことが報告されている。イミドに由来するC=O伸縮振動(1720 cm^{-1})、芳香環に由来するC-N伸縮振動(1370 cm^{-1})、C=C伸縮振動(1500 cm^{-1})である¹⁾⁹⁾。C=C伸縮振動(int A)は、化学状態によってほとんど変化しないため、Table 2-3に示すようにC=O伸縮振動(int B/int A)とC-N伸縮

振動 (int C / int A) の強度比を評価した。アルカリ処理後の int B / int A および int C / int A はそれぞれ 0.79 および 1.22 であり、未処理のポリイミドフィルム (int B / int A = 0.81 および int C / int A = 1.20) に近い値であった。また、水滴の接触角の目視観察により、アルカリ処理したポリイミドフィルムが非処理ポリイミドフィルムに比べて親水化されていることが報告されている²⁰⁾。これらの結果から、FT-IR では変化が確認できなかったが、アルカリ処理によりポリイミドフィルム表面にカルボキシル基が生成したと考えている。プラズマ処理では、int B / int A が 0.73、int C / int A が 1.27 となった。透過率から強度比を算出することを考慮すると、この結果は C = O ストレッチの増加と CN ストレッチの減少を示唆している。ポリイミドのイミド基はプラズマ処理によって容易に切断され、カルボキシル基とアミダート基を生成する²¹⁾。同様の変化がポリイミドフィルム表面やバルク内部で起こっている可能性がある。プラズマ処理とは対照的に、熱処理後の int B / int A は 0.89、int C / int A は 1.10 となった。これは、文献 22 に寄れば、ポリイミド中のカルボキシル基とアミド基の脱水縮合により、イミド基が増加したことに起因する²²⁾。3 段階処理の場合、int B / int A および int C / int A はそれぞれ 0.81 および 1.20 であり、非処理のポリイミドと同様の値であった。この結果は、イミド基が開裂し、再構成されたと考えられる。

Table 2-3 Spectral information obtained from the FT-IR measurements of polyimide film after the chemical surface treatments.

Surface treatment	Peak intensity at each specific vibration mode			Peak intensity ratio of C = O and C = C <i>Int B / Int A</i>	Peak intensity ratio of C - N and C = C <i>Int C / Int A</i>
	<i>Int A</i>	<i>Int B</i>	<i>Int C</i>		
	C = C stretch at 1500 cm ⁻¹	C = O stretch at 1720 cm ⁻¹	C - N stretch at 1370 cm ⁻¹		
Non-treated	66.9	54.33	80.31	0.81	1.20
Alkali	63.94	50.40	77.71	0.79	1.22
Plasma	59.96	43.80	76.01	0.73	1.27
Heat	75.79	67.52	83.21	0.89	1.10
3-step	67.99	57.25	80.74	0.81	1.20

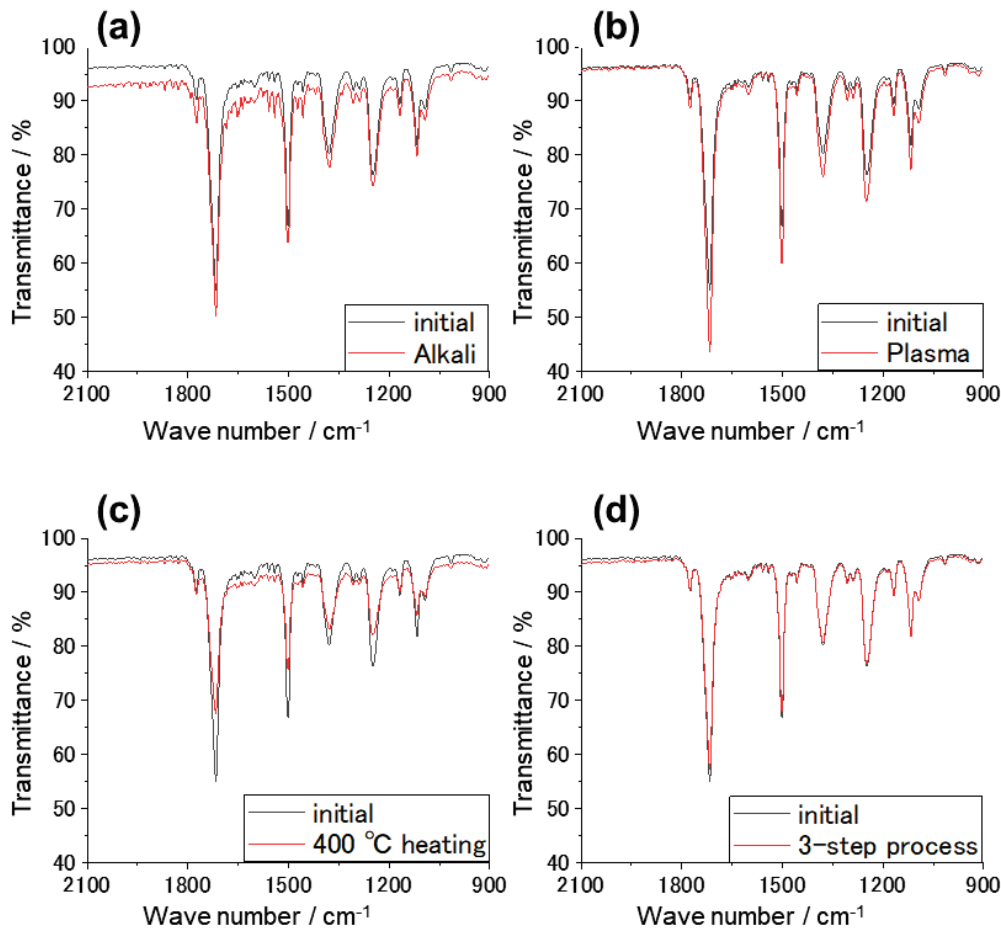


Fig. 2-3-3-3 FT-IR spectra of the polyimide film after treatment (red color) with (a) alkali, (b) plasma, (c) heat, and (d) 3-step process. The FT-IR spectrum of the non-treated polyimide film is shown in black color in each figure.

表面処理したポリイミドフィルムについて、さらに溶液中で加熱した後、ZnO 結晶層の密着性を試験した。Fig. 2-3-3-4 に、試験後の SEM 画像を示す。未処理ポリイミドフィルムを用いた場合 (Process no.4), Fig. 2-3-3-4 (a) に示すように、ある程度の ZnO が付着していることが確認された。SEM 像の 2 値化の画像処理により、ポリイミドフィルム上の ZnO 結晶の被覆率は約 52% と推定された。アルカリ処理 (Process no.5) およびプラズマ処理 (Process no.6) したポリイミドフィルムの場合、結晶の付着は見られなかった [Fig. 2-3-3-4 (b), (c)]。熱処理 (Process no.7) フィルムを用いた場合は、結晶の付着が、ほとんど観察されなかった (Fig. 2-3-3-4 (d))。また、被覆率は 21% と推定され、未処理のポリイミドフィルムを用いた場合の半分以下であった。3 ステップによる表面処理 (Process no.8) では、Fig. 2-3-3-4 (e) に明らかなように、ポリイミドフィルムが ZnO 結晶で完全に覆われ、これはすべてのプロセス条件の中で最も良好であった。また、表面処理が

ZnO 結晶の付着具合に影響を与えることも注目される (Fig. 2-3-3-4 (a), (e) 参照)。3 ステップ処理において、プラズマと加熱の順番を変えた試験 (Fig. 2-3-3-4 (f), Process no.9) では、被覆率が約 45% に低下した。この場合、密着率が低下していることから、密着性向上にはプラズマ処理が不可避であり、工程におけるその順序も重要であることが示唆された。とりわけ、ポリイミドフィルム表面がアミド化している場合、水酸基と静電反発を生じ、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の付着を阻害していると考えられる。また、Fig. 2-3-3-4 (e) の棒状 ZnO 結晶の TEM 観察も実施した。Fig. 2-3-3-4 (g) の高分解能 TEM (HR-TEM) 像では、明確な粒界を持たないシングルドメインの ZnO が観察されました。さらに高倍率の HR-TEM 像 (挿入図) では、結晶全体に均一な格子縞が見られ、原子欠陥がないことから、成長した ZnO の結晶性が高いことが分かる。Fig. 2-3-3-4 (g) の円形領域から得られた選択領域電子回折 (SAED) パターンでは、Fig. 2-3-3-4 (h) に示すように、周期的に配列した回折スポットが確認された。このパターンから、長軸の成長方向は $\langle 001 \rangle$ に一致することがわかった。ZnO の結晶は $\langle 001 \rangle$ 方向に成長しやすいことが既に知られている²³⁾。従って、ポリイミドフィルム表面には ZnO 結晶の成長方向を決定するような明らかな影響は存在しないと判断される。このことから、ZnO-ポリイミド間の接触は、化学的効果よりも、物理的効果としてのアンカー効果に支配されていると考えられる。

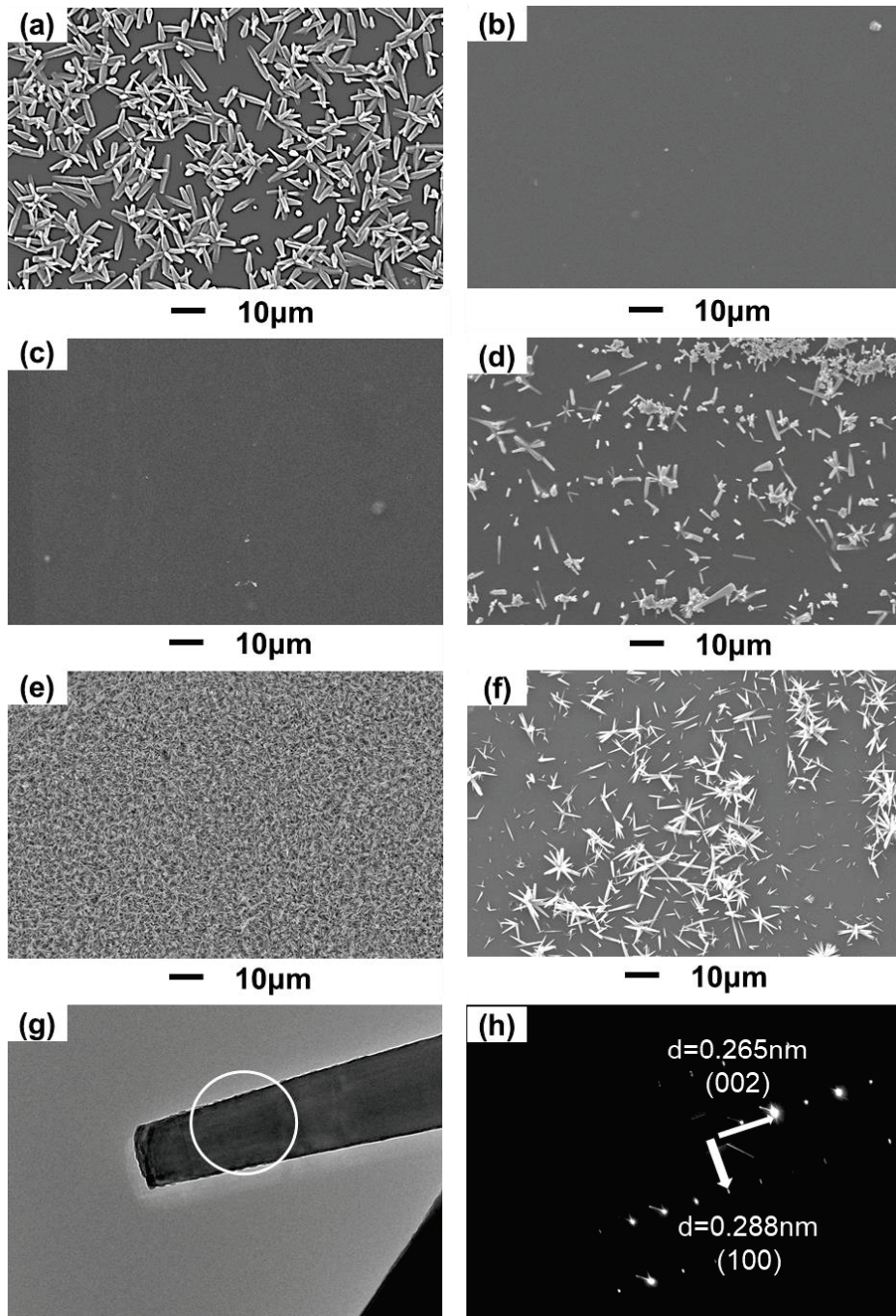


Fig. 2-3-3-4 SEM images of the reactants after formation of ZnO in the solution while using (a) non-treated polyimide film (process no. 4); and polyimide films chemically treated by (b) alkali (process no. 5), (c) plasma (process no. 6), (d) heat (process no. 7), (e) 3-step process (alkali, plasma, then heat; process no. 8), and (f) alternate 3-step process (alkali, heat, then plasma; process no. 9). (g) HR-TEM images of the rod-like ZnO crystal in Fig. 6(e). (h) SAED pattern obtained from the circular area in (g).

2-3-4 : 3 ステップ表面処理と ZnO 結晶の密着性

ZnO 結晶と 3 ステップ表面処理したポリイミドフィルムの界面接着強度をピール試験により検証した。Fig. 2-3-4-1 (a) に、剥離強度と剥離距離の関係を示す。引張距離を長くすると、剥離強度は最大まで増加し、その後、わずかな振動を伴いながら減少した。剥離距離が 20 mm に達した時点で試験を終了した。このサンプルは、 $5 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ の最大引張強度を示し、20 mm で $3 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ の引張強度を示した。Fig. 2-3-4-1 (b) に剥離試験後のサンプルの写真と SEM 画像を示す。剥離後の付着結晶には明らかな変化が見られない (Fig. 2-3-3-4 (e) と比較)。この結果は、ZnO とポリイミドフィルムの界面結合が強固であることを示している。

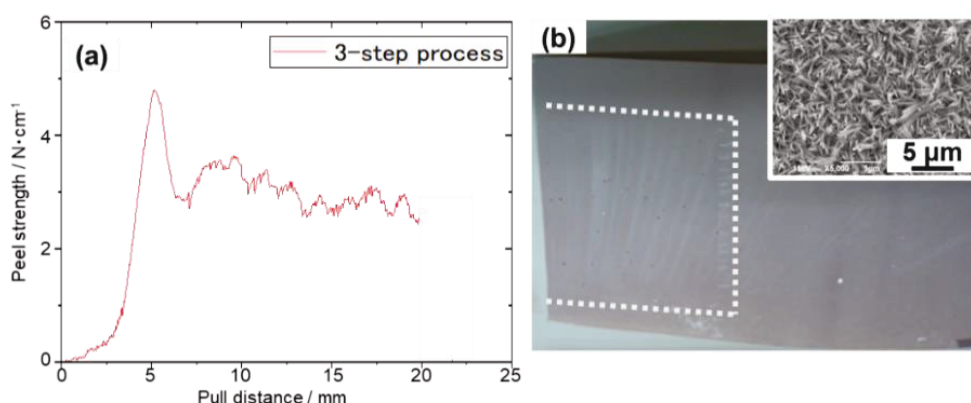


Fig. 2-3-4-1 (a) Peel-test results for ZnO layer deposited on the polyimide film treated by the 3-step process (process no. 8). (b) Photograph and SEM image (inset) of the ZnO layer after the peel test. The dashed lines in white indicate the peel testing area.

2-3-5 : ポリイミドフィルムへの ZnO 結晶層の形成メカニズム

ポリイミドフィルム上での Zn 種の核生成の観察および表面処理の効果から、ポリイミドフィルム上に ZnO 結晶層が直接成長する機構を以下のように提案する。模式図は Fig. 2-3-5-1 に示す。

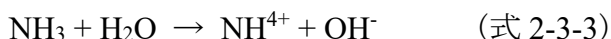
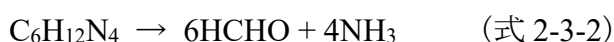
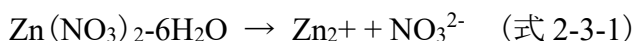
ステップ 1 : 表面処理

最初のステップでは、アルカリ処理によりポリイミドフィルムの表面にまばらな凹凸が形成された。また、アルカリ処理により、イミド開裂によるカルボキシル基が形成された。次に、アルカリ処理によって形成された表面の凹凸を、その後のプラズマ処理によって平坦化・緻密化した。プラズマ処理により、ポリイミドフィルムの表面に約 10 nm の微細な凹凸が形成されることが報告されている²¹⁾。同時に、プラズマ処理によりフィルムバルクのイミド基がカルボキシル

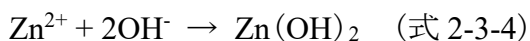
基に切断される。最後に、加熱処理により、ポリイミドフィルム表面と内部がイミド基へと再生される。その結果、ポリイミドフィルムの表面は高さ 0.09 μm の微細な凹凸を呈し、凹凸の間隔は 1 μm 以下となり、ポリイミドフィルム表面には豊富なイミド基(カルボキシル基は少ない)が存在することが確認された。

ステップ 2 : $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の核生成

50 $^{\circ}\text{C}$ の水溶液に $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ と HMT を添加すると、以下の反応(式 2-3-1 ~ 式 2-3-3)に従って、直ちにイオン化した²⁴⁾。



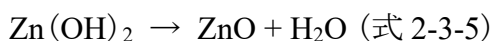
ポリイミドフィルム表面付近に運ばれた Zn^{2+} イオンと OH^- イオンは、反応中にイミド基と相互作用して不溶性の $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (式 2-3-4) を生成する可能性がある。



$\text{Zn}(\text{OH})_2$ の核は、ポリイミドフィルムの微細な表面のイミド基と相互作用していることがわかった。表面の粗さの程度は、Zn 種の吸着効率に影響すると考えられる。これは、1 章で述べたように、Zn 種のポリイミドフィルム表面への接触面積が、その粗さに起因する濡れ性に依存するためである。この場合、適当な凹凸がある表面では Zn 種の吸着効率が上がり、ポリイミド表面全体に不均質な核形成が起こる。また、カルボキシル基が豊富なポリイミドフィルム表面には ZnO 結晶がほとんど付着していないこともわかった。これは、OH イオンが豊富な今回の溶液では、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ に変化し、カルボキシル基が COO^- として存在し、両者の間に電気的反発が生じた可能性が考えられる²⁵⁾。

ステップ 3 : ZnO 核の形成

溶液温度を上げると、ポリイミドフィルム表面の $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 核が脱水反応を起こし、ポリイミドフィルムと接触したまま ZnO 核(式 2-3-5)が形成されました。



ステップ 4 : ZnO 結晶成長

溶液から Zn を供給し続けると、ZnO の核がポリイミドフィルム表面の凹部で成長し、アンカー効果が促進された。Fig. 2-3-5-1 が示すように、結晶成長方向はポリイミドフィルム表面の凹部によって制限され、棒状の結晶形状がポリイミドフィルム表面に対してほぼ垂直に形成されている。3 ステップ処理したポリイミドフィルム表面で得られた ZnO 結晶は、非処理表面で得られた ZnO 結晶とサイズおよび成長方向が異なっていた。我々は、表面粗さが $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の核生成頻度に影響を与え、それが結晶成長方向と成長速度に影響を与えたと推測している。

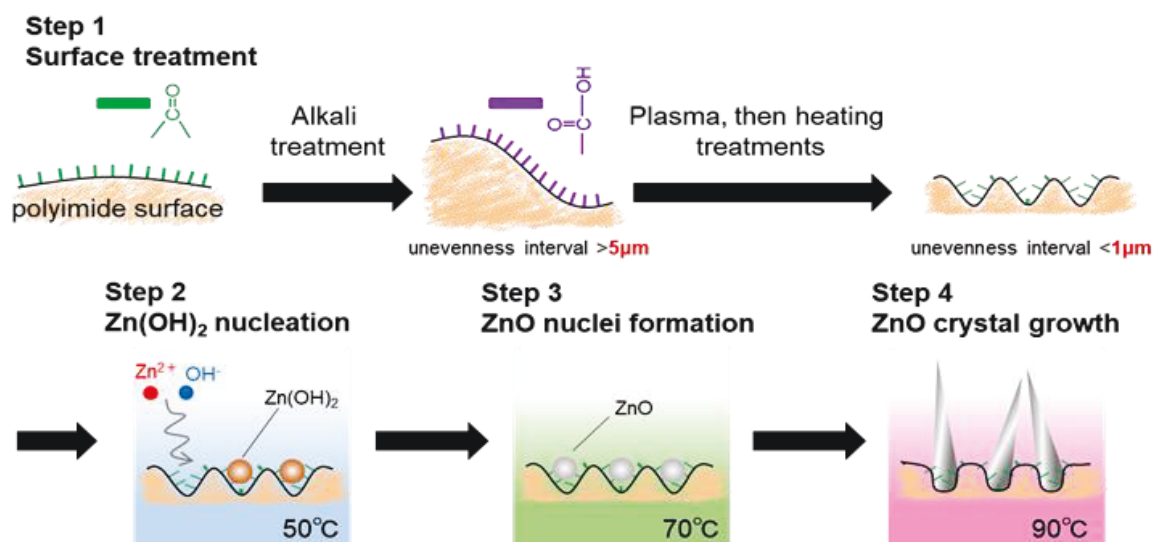


Fig. 2-3-5-1 Schematic representation of the effect of surface treatments of the polyimide film and subsequent formation of ZnO crystal layers directly on the film in solution.

2-3-6 : 固液界面の釣合い式を応用した表面加工と結晶育成

1 章で記載した基材濡れと結晶科学の観点から、表面加工による濡れ性向上は、結晶育成に有効と述べた。また、本章の 3 ステップ表面処理では、化学的な変化は初期のポリイミド状態に再生しつつ、微細な凹凸が残ることを示した。

そこで、基材ダイレクト形成のメカニズムを活かしつつ、基材濡れ性と結晶育成の科学を検証する。この検証では 3 段階の表面処理の代わりに、サンドペーパーによる研磨により、未処理ポリイミドフィルム表面に物理的な凹凸を作り出した。この方法でポリイミドフィルム上における、ZnO 結晶層の形成可否を検証した。物理的な表面加工後、溶液に浸漬することで ZnO 結晶層を成長させた。Fig. 2-3-6-1 (a) に #400 サンドペーパー研磨したポリイミドフィルムの三次元白色光干渉顕微鏡画像を示す。表面粗さは約 1.48 μm であり、化学処理で得られ

た粗さよりも大きい。サンドペーパーグレードが上がるにつれて表面粗さは小さくなり、#2000で $0.11\ \mu\text{m}$ (Fig. 2-3-6-1 (b)), #20000で $0.01\ \mu\text{m}$ (Fig. 2-3-6-1 (c))であった。各表面処理膜のラインスキャン値を Fig. 2-3-6-2 にまとめた。また、FT-IR スペクトルを測定したが、いずれの場合も未処理ポリイミドフィルムとサンドペーパー後のポリイミドフィルムとの間に有意な変化は認められなかった (Fig. 2-3-6-3)。したがって、ポリイミドフィルムに化学的変化は生じていないと結論づけることができる。

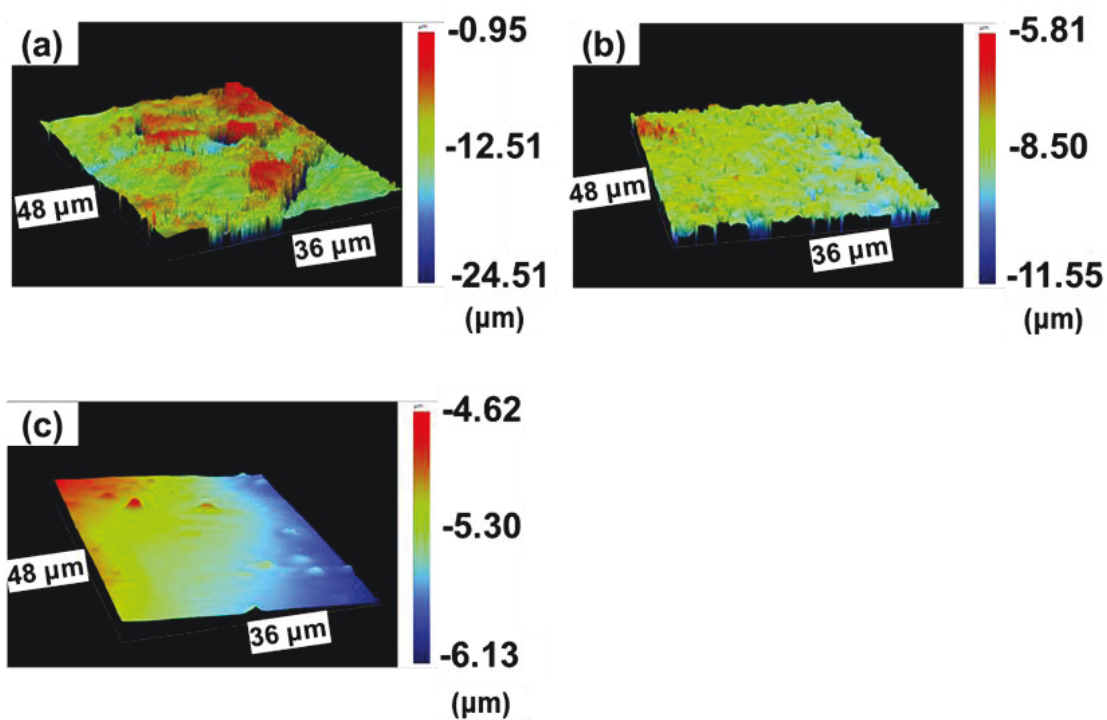


Fig. 2-3-6-1 White light interference microscope images of the polyimide film polished using sandpaper of grades (a) # 400, (b) # 2000, and (c) # 20000.

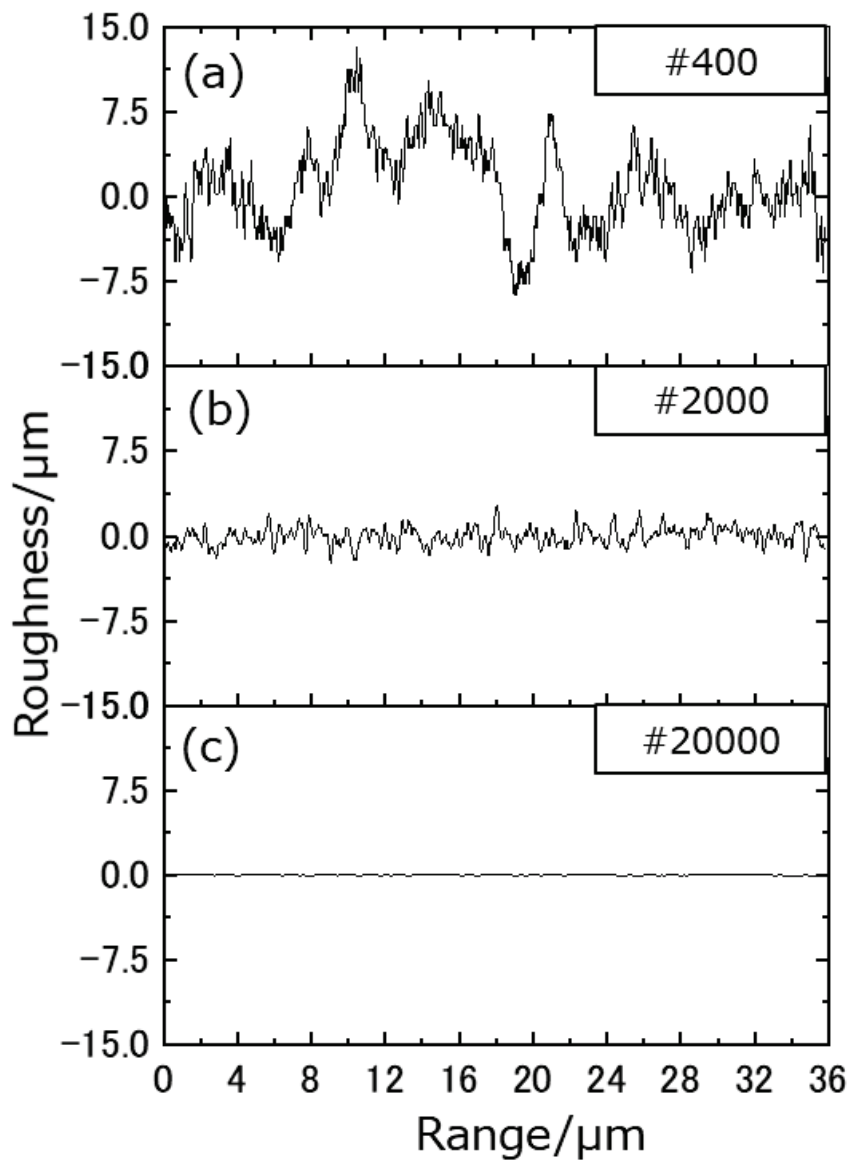


Fig. 2-3-6-2 Line-scan surface roughness of the polyimide film polished by sandpapers of grade (a) # 400, (b) # 2000, and (c) # 20000.

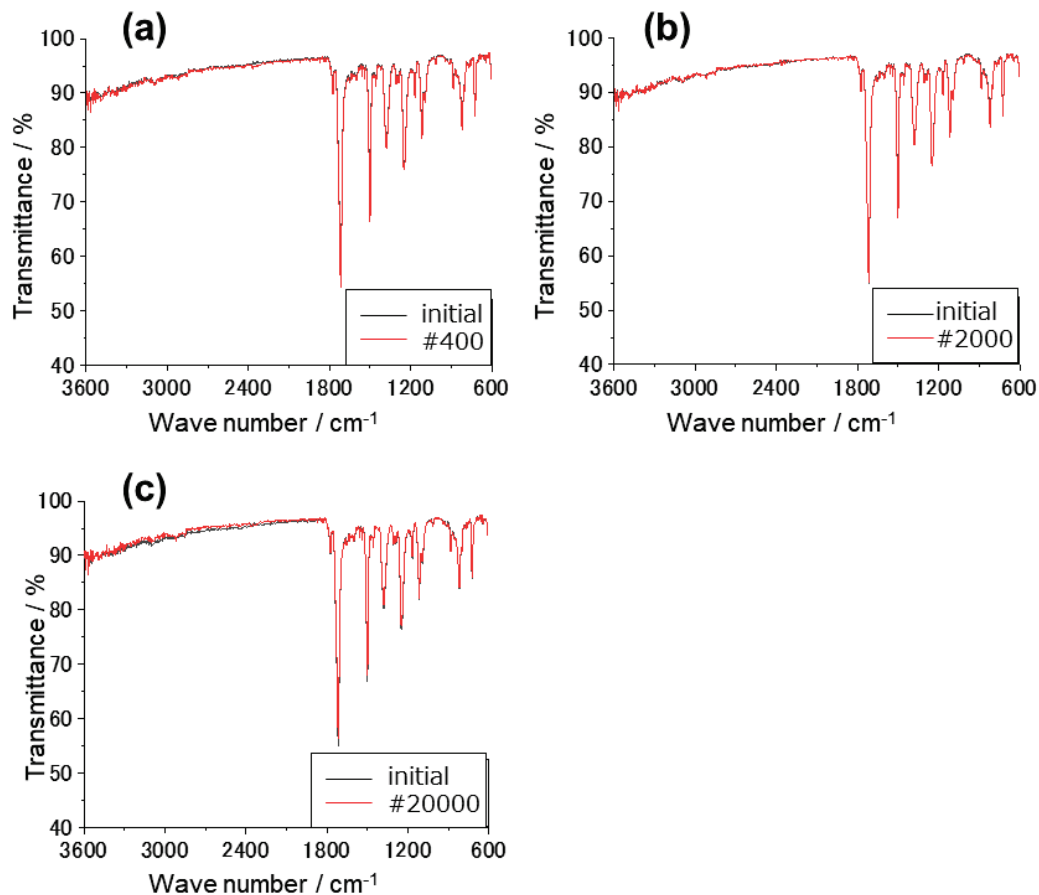


Fig. 2-3-6-3 FT-IR spectra of the polyimide film after polishing (red color) using sandpaper of grade (a) # 400, (b) # 2000, and (c) # 20000. The black curves represent the FT-IR spectra of the non-treated film.

Fig. 2-3-6-4 は、溶液中での ZnO 生成反応後のポリイミドフィルム表面の SEM 画像である。# 400 のサンドペーパーを用いた場合、Fig. 2-3-6-4(a)に示すように、結晶がフィルム全面を覆っている（被覆率：約 100%）。図中の挿入図は拡大図であり、3 段階の表面処理(Process no.8)で得られたものと同様に、長さ約 3 μm の棒状結晶の一次粒子を示している。他のサンドペーパーで研磨したフィルムにも棒状結晶は形成されたが、その被覆率は# 2000 で 42 % (Fig. 2-3-6-4(b)), #20000 で 52 % (Fig. 2-3-6-4(c))と減少している。Fig. 2-3-6-4(a)の未処理ポリイミドフィルムの ZnO 成長量と比較して、同等の結果が得られた。しかし、サンドペーパーのグレードが上がるにつれて、結晶の大きさは減少している。同時に、研磨仕様が ZnO 結晶の付着率に影響を与えるが、これは表面凹凸の深さの程度と間隔に起因する表面の濡れ性と考えられる。

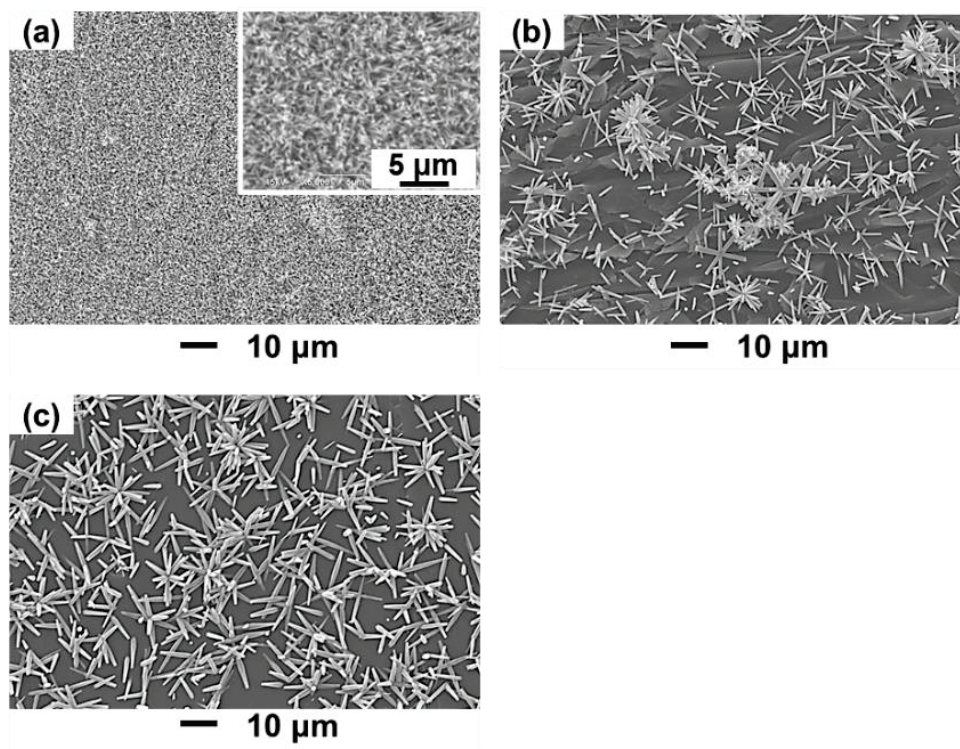


Fig. 2-3-6-4 SEM images of the crystal reactants on the polyimide film polished by sandpapers of grade (a) # 400 (Process no.10), (b) # 2000 (Process no.11), (c) # 20000 (Process no.12).

ここで、1-3-1 で記載した Wenzel の式と参考図を改めて示す。

$$\cos\theta_{rough} = r \cos\theta_{smooth} \quad (\text{式 1-3-2})$$

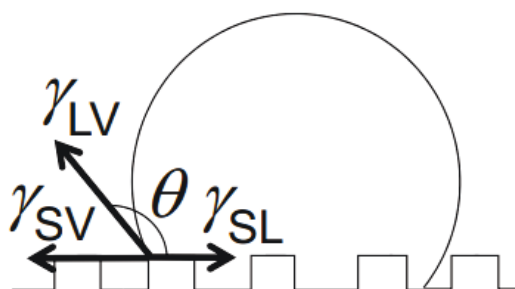


Fig. 2-3-6-5 Wettability of solid-liquid uneven surfaces. ²⁶⁾

この式において、固体表面に凹凸面と平滑面との面積の比 $r (r > 1)$ とし、 \cos 関数の特徴から、 $\theta_{smooth} < 90^\circ$ のとき、 $\theta_{rough} < \theta_{smooth}$ になり、より濡れやすくなることが報告されている²⁶⁾。一般的にポリイミドフィルムと純水の接触角は $30 \sim 60^\circ$ と報告されている^{27), 28)}。これらのことか

ら、表面凹凸が形成されているほど、接触角が下がり、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の不均質核形成が促進されたと推測される。また、加熱された溶液とポリイミドフィルム界面において、熱対流するZn源自体の濡れ性向上に伴い、粗いポリイミドフィルム表面に効果的な吸着が生じるはずである。このような効果により、複雑な化学的処理を必要とせず、物理的処理のみで実現できた。

さらに本研究で解明したメカニズムの応用として、シクロオレフィンフィルムに対して、インプリントを用いて、表面凹凸を規則正しく形成した。凹凸を規則正しく形成することで、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の核形成も規則正しくなり、 ZnO 結晶の配向性も制御できることが分かった。Fig. 2-3-6-6(a)に ZnO 結晶層の様子を示す。Fig. 2-3-6-6(b)の拡大画像を見ると、小さい ZnO 結晶が基材の凹み部分から垂直方向へ延びている。これは凹部壁面が結晶成長する方向を阻害しているために、配向性が得られたと考えられる。さらに大きく成長している ZnO 結晶を見ると、白い筋が垂直方向に形成されているため、複数の ZnO 結晶が合わさり、粒界が生じている。従って、初期の結晶成長する方向を基材側で制御できれば、結晶の配向性が発現すると言える。

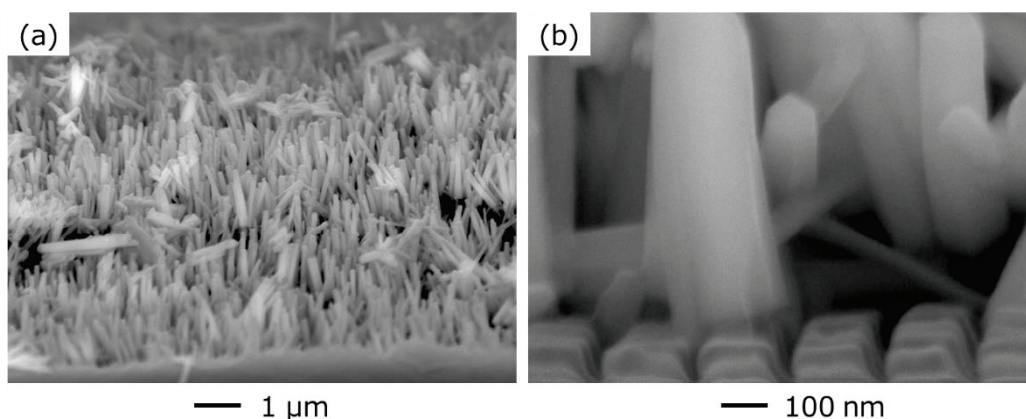


Fig. 2-3-6-6 SEM image of oriented ZnO crystal layer.

2-4 : 第 2 章まとめ

この章では、 ZnO 結晶ダイレクト形成のメカニズムを理解するために、濡れと結晶科学の観点に基づき、ポリイミド表面と ZnO 結晶の界面を詳しく観察した。3ステップで表面処理したポリイミドフィルムを $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ とHMTの溶液にディップコーティングを実施。溶液温度が $50\text{ }^\circ\text{C}$ から $90\text{ }^\circ\text{C}$ に到達すると、 ZnO 結晶がポリイミドフィルムを完全に覆うように形成された。 ZnO 結晶は、短辺 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、長辺約 $3\text{ }\mu\text{m}$ の棒状であり、ポリイミドフィルム上にランダムな配向で均一に積層していることが確認された。また、断面元素分析および組成

分析では、ZnO とポリイミドフィルムの界面に中間層やバインダーは見られず、ZnO 結晶はポリイミドフィルム上に直接形成されていた。

次に、溶液反応における Zn 系の結晶核のポリイミドフィルムに付着するタイミングを探るため、溶液中の化学反応とポリイミドフィルムの浸漬の観点から検証した。溶液中での加熱により、ポリイミドフィルム表面を完全に覆う Zn(OH)₂ 核が生成し、その後、フィルムへの付着を維持したまま、ZnO 結晶が形成されることがわかった。これは、Zn(OH)₂ の核形成が良好な密着性に寄与していることを示している。次に、ポリイミドフィルムの現象を調べるために、顕微鏡観察および局所構造解析し、アルカリ処理、プラズマ処理、加熱処理の物理的・化学的効果を明らかにした。上記の工程を適切な順番の組み合わせにより、ポリイミドフィルム表面のイミド基が優勢になり、均質で微細な凹凸が形成されることがわかった。これらの結果から、ZnO 結晶の形成は、ポリイミドフィルムに形成された均質で微細な凹凸の中で、Zn(OH)₂ が徐々に核成長することによって由来するアンカー効果によるものと推察された。また、基材の濡れ性と結晶育成の科学を検証するために、サンドペーパーを用いた表面加工を実施し、物理的に処理された粗いポリイミドフィルム表面において、3 ステップ処理同様に、ZnO 結晶層の形成が確認できた。これらの結果は、ZnO 結晶のダイレクト形成は、ポリイミドフィルムの表面粗さを微調整することで、形成可能であると分かった。さらに表面凹凸を制御したシクロオレフィンフィルムでは、ZnO 結晶の配向性も整えることが分かった。これら ZnO 結晶の基材ダイレクト形成のメカニズムによって、基材に金属酸化物結晶との間の不純物が無くなり、高純度な結晶層が作製可能になった。

参考文献

1. 大石修治, 宍戸統悦, 手嶋勝弥, “フラックス結晶成長のはなし”, 日刊工業新聞社, pp.111-127, **2010**.
2. D., Lee, K., Yong, “Superstrate CuInS₂ Photovoltaics with Enhanced Performance Using a CdS/ZnO Nanorod Array”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, pp.6758–6765, **2012**.
3. Y., Z., Gu, H., L., Lu, Y., Zhang, P., F., Wang, S., J., Ding, D., W., Zhang, “Effects of ZnO Seed Layer Annealing Temperature on the Properties of n-ZnO NWs/Al₂O₃/p-Si Heterojunction”, *Opt. Express*, 23, pp.24457-24463, **2015**.
4. B., Weintraub, Y., Deng, Z., L., Wang, “Position-Controlled Seedless Growth of ZnO Nanorod Arrays on a Polymer Substrate via Wet Chemical Synthesis”, *J. Phys. Chem. C*, 111, pp.10162-10165, **2007**.

5. T., Yasui, T., Yanagida, S., Ito, Y., Konakade, D., Takeshita, T., Naganawa, K., Nagashima, T., Shimada, N., Kaji, Y., Nakamura, I., A., Todorus, Y., He, S., Rahong, M., Kanai, H., Yukawa, T., Ochiya, T., Kawai, Y., Baba, “Unveiling massive numbers of cancer-related urinary-microRNA candidates via nanowires”, *Sci. Adv.* 3, e1701133, **2017**.
6. R., Tanaka, H., Ishii, N., Ichiba, T., Maemoto, S., Sasa, M., Inoue, “Enhanced of PL intensity of ZnO films by KCl treatment and its application to FET fabrication”, *memoirs of the osaka institute of technology series A*, Vol.50, No.2, pp.57~65, **2005**
7. X., Wu, L., Zheng, D., Wu, “Fabrication of Superhydrophobic Surfaces from Microstructured ZnO-Based Surfaces via a Wet-Chemical Route”, *Langmuir*, 21, pp.2665-2667, **2005**.
8. D., Pradhan, K., T., Leung, “Vertical Growth of Two-Dimensional Zinc Oxide Nanostructures on ITO-Coated Glass: Effects of Deposition Temperature and Deposition Time”, *J. Phys. Chem. C*, 112, pp.1357-1364, **2008**.
9. S., Kumar, H., J., Lee, T., H., Yoon, C., N., Murthy, J., S., Lee, “Morphological Control over ZnO Nanostructures from Self-Emulsion Polymerization”, *Cryst. Growth Des.*, 16, pp.3905–3911, **2016**.
10. D., S., Bhachu, G., Sankar, I., P., Parkin, “Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition of Transparent Conductive Zinc Oxide Films”, *Chem. Mater.*, 24, pp.4704-4710, **2012**.
11. S., Joshi, M., M., Nayak, K., Rajanna, “Evaluation of Transverse Piezoelectric Coefficient of ZnO Thin Films Deposited on Different Flexible Substrates: A Comparative Study on the Vibration Sensing Performance”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, pp.7108–7116, **2014**.
12. M., Ryu, J., H., Yang, Y., Ahn, M., Sim, K., H., Lee, K., Kim, T., Lee, S., J., Yoo, S., Y., Kim, C., Moon, M., Je, J., W., Choi, Y., Lee, J., E., Jang, “Enhancement of Interface Characteristics of Neural Probe Based on Graphene, ZnO Nanowires, and Conducting Polymer PEDOT”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, pp.10577–10586, **2017**.
13. O., H., Kwon, J., W., Jang, S., J., Park, J., S., Kim, S., J., Hong, Y., S., Jung, H., Yang, Y., J., Kim, Y., S., Cho, “Plasmonic-Enhanced Luminescence Characteristics of Microscale Phosphor Layers on a ZnO Nanorod-Arrayed Glass Substrate”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, pp.1004–1012, **2019**.

14. Z., Leyuan, C., Liang, Z., Xufeng, L., Zhaoping, “Morphology-Dependent Electrochemical Performance of Zinc Hexacyanoferrate Cathode for Zinc-Ion Battery”, *Sci. Rep.* 5, pp.18263-18273, **2015**.
15. S., Vallejos, N., Pizurova, I., Gracia, C., S., Vazquez, J., Cechal, C., Blackman, I., Parkin, C., Cane, “ZnO Rods with Exposed {100} Facets Grown via a Self-Catalyzed Vapor–Solid Mechanism and Their Photocatalytic and Gas Sensing Properties”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, pp.33335–33342, **2016**.
16. A., Jiamprasertboon, S., C., Dixon, S., Sathasivam, M., J., Powell, Y., Lu, T., Siritanon, C., J., Carmalt, “Low-Cost One-Step Fabrication of Highly Conductive ZnO:Cl Transparent Thin Films with Tunable Photocatalytic Properties via Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition”, *ACS Appl. Electron. Mater.* 1, pp.1408–1417, **2019**.
17. S., Kumar, H., J., Lee, T., H., Yoon, C., N., Murthy, J., S., Lee, “Morphological Control over ZnO Nanostructures from Self-Emulsion Polymerization”, *Cryst. Growth Des.* 16, pp.3905–3911, **2016**.
18. Z., L., Wang. “Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications”, *J. Phys.: Condens. Matter.* 16, pp.829–858, **2004**.
19. M., Garg, J., K., Quamara, “FTIR Analysis of High Energy Heavy Ion Irradiated Kapton-H Polyimide”, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 45, pp.563-568, **2007**.
20. L., E., Stephans, A., Myles, R., R., Thomas, “Kinetics of Alkaline Hydrolysis of a Polyimide Surface”, *Langmuir*, 16, pp.4706-4710, **2000**.
21. N., Inagaki, S., Tasaka, K., Hibi, “Improved Adhesion between Plasma-Treated Polyimide Film and Evaporated Copper”, *J. Adhesion Sci. Technol.* 8, pp.395-410, **1994**.
22. K., Akamatsu, S., Ikeda, H., Nawafune, “Site-Selective Direct Silver Metallization on Surface-Modified Polyimide Layers”, *Langmuir*, 19, pp.10366-10371, **2003**.
23. E.,M., Bachari, G., Baud, S., B., Amor, M., Jacquet, “Structural and optical properties of sputtered ZnO films”, *Thin Solid Films*, 348, pp.165-172, **1999**.
24. C., Pholnak, C., Sirisathitkul, S., Suwanboon, D., J., Harding, “Effects of Precursor Concentration and Reaction Time on Sonochemically Synthesized ZnO Nanoparticles”, *Mate. Res.* 17, pp.405-411, **2014**.
25. N., Uekawa, R., Yamashita, Y., J., Wu, K., Kakegawa, “Effect of alkali metal hydroxide on formation processes of zinc oxide crystallites from aqueous solutions containing $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ions”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, pp.442-446, **2004**.

26. 石崎貴裕, 高井治, “ガラスへのはっ水処理”, 表面処理学会誌, 第 64 卷, 第 8 号, pp.425-83, **2013**.
27. 谷川聡, 中前勝彦, 松本恒隆, “ポリイミドフィルム表面の高周波プラズマ処理と蒸着金属薄膜との接着性”, 高分子論文集, Vol.47, No.1, pp.41-48, **1990**.
28. 鬼頭諒, 竹元一成, “ポリイミドのプラズマ処理速度に与える温度の影響”, 真空学会, 第 38 卷, 第 1 号, pp.22-25, **1995**.

第3章 結晶材料活用による LIB 電極の高密度化

3-1 : 緒言

3章では結晶成分が溶媒に不溶なスラリーを用いて、高密度な金属氧化物結晶層の形成を検証した。構造体デザインの観点から立方体充填モデルを用いた結晶層の高密度膜形成を目的とする。対象とする高機能デバイスはリチウムイオンバッテリー(LIB)とした。LIBは携帯電話、ノートパソコン、自動車、IoT用通信機器、災害用ロボットなど、携帯機器や無線機器の分野では、特に高機能化が要望されるデバイスである。LIB材料には、多数の金属氧化物系結晶が提案されているが、本論文ではNCMあるいは三元系と呼ばれる $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ を採用する^{1)~3)}。NCMは x, y, z の比率で重視すべき性能に最適化できるが、対象とするNCM結晶をNCM523とする。NCM523はNi含有量が比較的多いため、電池容量が高く、化学的に安定しているため、研究対象とした。一般的なNCM523は二次粒子であり、形成される金属氧化物層には二次粒子間の空隙が散在している^{4)~7)}。福溝らの研究では、この空隙は38%程度と報告されている。⁸⁾ Fig. 3-1-1(a)に示すように、幾何学的な体積充填モデルを考えると、理論上、空隙率は26%である。つまり、約12%が不要な空間のために、金属氧化物層の密度が下がり、また電池容量低下や導電経路の縮小が懸念される。そこで、粒子サイズの小さい結晶粒子を用いることで、金属氧化物層の密度が向上できると考えた。さらに Fig. 3-1-1(b)に示すように、この不要な空隙を埋める手法を用いた金属氧化物層の高密度化が有効と考えた。

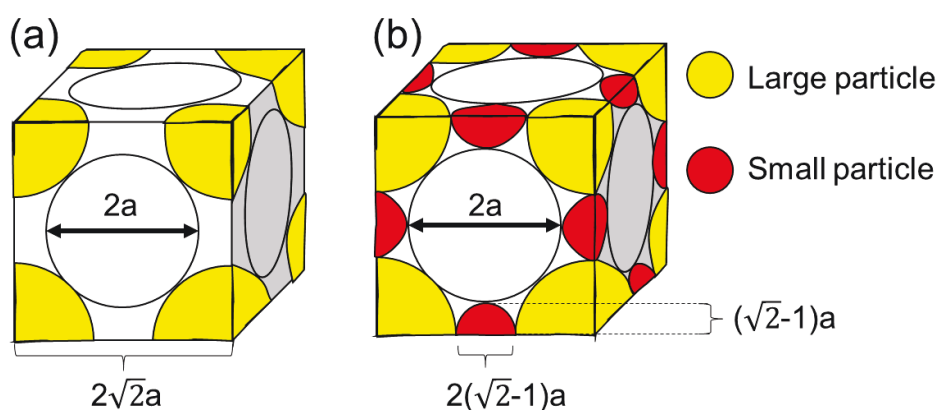


Fig. 3-1-1 Cube Filling Model (a) Single particle, (b) 2 particle mixture.

一般に二次粒子のNCMは、機械的歪みに弱く、容易にクラックが入り、導電経路を損傷する^{9)~10)}。また、電池性能が良好なNCM523の粒子径は、一般に $10\mu\text{m}$ 程度である¹¹⁾。そのため、NCM523二次粒子を充填した層は大きな空隙

が発生する。この不要な空隙は、比較的粒子サイズが大きい NCM523 粒子で埋められないため、助剤で埋められるが、NCM 層の密度や助剤の分散性が低下する。つまり、空隙による密度の低下と、空隙部分に助剤が偏る現象が生じる。したがって、NCM523 二次粒子のみの構造デザインでは、エネルギー密度や出力密度の向上のために最適ではない。そこで結晶粒子は、二次粒子で形成された金属酸化物層の構造デザインで生じる問題の解決策になると考えた。結晶粒子の主な特徴は、高耐圧性、高分散性、制御可能なサイズ、および角張った形態特性である。これらの結晶粒子の性質により、高い電気化学的負荷の下で、二次粒子と比較して優れた電池性能が得られる^{1 2) ~ 1 3)}。また、結晶粒子は、高いプレス圧力下でも割れが少なく、二次粒子間の空隙充填による NCM 結晶層の高密度向上および助剤分散性向上など、独自構造のデザインも期待される。

この章ではスラリーに不溶な液相プロセスを用いて、高密度 NCM 結晶層を有する LIB 電極の創成を目的とし、構造デザインに関連する内容を検証する。結晶粒子の活用により、従来とは異なる NCM 結晶層の構造が可能となった。その効果を検証するため、NCM 結晶層の密度、均一性、電池レート性能、電気抵抗を調べ、それら結果から、NCM 層の構造に対する結晶粒子の寄与を議論する。

3-2 : 実験方法

3-2-1 : NCM523 結晶育成

NCM523 の結晶成長は、フラックス法を用いた。原料およびフラックスには、NiO (99 %, 富士フイルム和光純薬), Co₃O₄ (66-74 %, 富士フイルム和光純薬), MnO₂ (99.5 %, 富士フイルム和光純薬), Li₂CO₃ (99 %, 富士フイルム和光純薬), および Li₃BO₃ (99 %, 富士フイルム和光純薬 99 %) を使用した。試薬はすべて、精製せずに使用した。各試薬の重量およびモル量を Table 3-1 に示す。

Table 3-1 Weight and molar amount of each reagent.

	Raw materials				Flux
	NiO	Co ₃ O ₄	MnO ₂	Li ₂ CO ₃	Li ₃ BO ₃
Weight / g	1.334	0.573	0.931	1.451	0.711
Molar amount / mmol	17.9	2.38	10.7	19.6	8.93

各試薬について、モル比を 5 : 1 とした (例 : NCM523 : Li₃BO₃)。上記成分を乳鉢で 15 分間乾式混合し、マグネシアるつぼに入れた管状炉 (光洋サーモシステム株式会社製, KTF045N1) に設置した。0.5 L·min⁻¹ の酸素雰囲気下、600 °C·h⁻¹ の速度で、920 ~ 1000 °C の温度で、保持時間 3 時間で加熱し、その後、室温まで自然冷却を実施した。さらに、60 °C の温水で洗浄し、残留フラックスを除去し、

目的物を単離した。各結晶粒子はアニール処理した。元素分析結果に基づいて、Li : (Ni+Co+Mn) = 1.05 : 1.0 の mol 比になるように Li₂CO₃ を添加後、マグネシアるつぼに入れてチューブ炉で酸素ガスを 0.5 L·min⁻¹ 供給しながら、850 °C で 5 時間加熱した。加熱後のサンプルはアルゴン雰囲気下でアルミパウチして保管した。

3-2-2 : 物性の測定方法

サンプル形態は、走査型電子顕微鏡 (SEM) (日本電子, JCM-5700) を用いて加速電圧 15 kV で観察した。化学相は、X 線回折 (XRD) (リガク, SmartLab) を通して調べた。屈折計は、Cu K α 線 ($\lambda = 0.154$ nm) を用い、45 kV, 200 mA で作動させた。測定は 10–80 ° の 2 θ 領域で、スキャンスピード 10 °·min⁻¹, 分解能 0.02 ° で実施した。試料の粒度分布は、レーザー回折式粒度分布計 (島津製作所, SALD-7100nano) を用いて測定した。試料は純水中に循環させながら、32kHz, 40W の超音波を印加して測定した。Li, Ni, Mn, Co の元素組成は、高周波誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析 (日立ハイテクサイエンス, SPS5510) により評価した。NCM523 結晶 10 mg に 3 mL の塩酸 (35 %-37 %, 富士フイルム和光純薬) を加え、180 °C のホットプレート上で加熱して試料を溶解させた。純水で希釈した後、プラズマを照射し、0.75 L·min⁻¹ の Ar ガスフロー下で溶液の組成を評価した。画像処理ソフト (東レエンジニアリング株式会社, InkJetObserveStd) を用いて、金属酸化物層の表面粒子 / 空孔比を解析した。表面の SEM 画像中の白い部分を NCM523 の粒子、黒い部分を空孔とした。粒子と空孔のコントラストが明瞭になるような閾値を設定した後、白画素比率を算出した。解析領域範囲は、文字表記を除いた。さらに、金属酸化物層の断面画像を取得した。金属酸化物層の試料を熱硬化性エポキシ樹脂 (ガタン社製, G-2 エポキシ) に埋め込み、130 °C のホットプレート上で硬化させた。透過型電子顕微鏡 (TEM, JEM-2100F (日本電子), CESCOR および CETCOR (CEOS) 搭載) を用い、加速電圧 80 kV で結晶性を評価した。NCM523 二次粒子および NCM523-970 をエタノールに超音波分散させ、Cu 製 TEM グリッド上にドロップキャストした。

3-2-3 : LIB 電池の作製と特性評価

各 NCM523 の電池特性は、R2032 コイン型電池を用いて調べた。金属酸化物層は、Fig. 3-2-1 に示す製造プロセスで作製した。

ステップ(1) : スラリー製造

NCM523, アセチレンブラック, ポリフッ化ビニリデン (PVDF) の混合物に NMP を添加してスラリー化した。NCM523 は, 二次粒子 NCM523 と各温度の結晶粒子を 95 : 5 wt% または 80 : 20 wt% の割合で混合した。

ステップ(2) : 塗布

バーコーター(三井電気精機株式会社 : TC-3) を使い, 所定の塗布高さに設定して, 9 mm/sec の速度で約 50 μm 膜厚になるように, スラリーをアルミ箔上に塗布した。

ステップ(3) : 加熱

スラリー塗布した金属酸化物層を所定温度で加熱し, スラリー溶媒を蒸発させた。この後, 所定温度で約 10 時間真空乾燥した。

ステップ(4) : プレス

アルミ箔-構成物間や構成物内の接合面積を増やすため, 所定の圧力で金属酸化物層を加圧処理した。

Fig. 3-2-1 に作製した金属酸化物層を示す。一連の製造プロセスが終了した状態である。この金属酸化物層を ϕ 14 mm に打ち抜いてコインセル用の電極に用いた。コインセルは Ar を充填したグローブボックス中で組立てた。対極およびセパレータとして, それぞれ金属 Li 箔およびポリプロピレンフィルム(旭化成株式会社 : セルガード# 2400) を使用した。電解液は, エチレンカーボネート (30 vol%) とジメチルカーボネート (70 vol%) の混合溶液を含む 1 モル濃度 LiPF₆ (LGB-00018 : キシダ化学株式会社) である。電圧範囲を 2.8~4.3 V に設定して, ガルバナスタット/ポテンショスタット (HJ1005SD8 : 北斗電工株式会社) を用いて, 室温にて constant current (CC) モードで充放電試験を実施した。NCM の 1 C レートの電池容量は Xiaobo らの研究を参考に 190 mAh / g として, 各 C レート電流を算出した。1 C の計算式を以下に示す⁷⁾。

$$C = E_w \times S_c \times 190 \quad (\text{式 3-2-1})$$

ここで, E_w は電極重量 (g), S_c は固形分(活物質)濃度 (wt%) である。

電気化学インピーダンス分光法 (EIS) は, 電気化学ワークステーション (Bio-Logic Sciences Instruments 社製, VSP-300) を用いて実施した。EIS の測定は, 200

kHz¹ の周波数範囲で実施した。電気化学測定はすべて 25 °C の恒温槽 (Espec Corp., SU-221) で実施した。

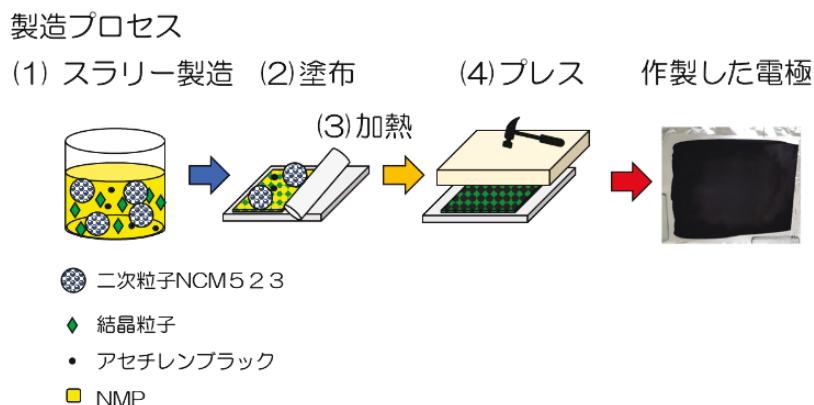


Fig. 3-2-1 Schematic electrode-fabrication process through (1) preparation of slurry, (2) coating the slurry on Al foil as a current collector, (3) heating, (4) pressing the electrode, and the resultant electrode.

3-3 : 結果と考察

3-3-1 : 金属酸化物層密度の向上を意図した NCM523 結晶育成

Li₃BO₃ フラックスを用いて NCM523 多面体結晶の育成を実施した。Li₃BO₃ は Li イオンを含む既知のガラス材料であり、融点が 840 °C と、やや低いことが特徴である。このような Li₃BO₃ の特徴から、高い粘性を持つ液相反応場が得られ、フラックスとして過剰な Li イオン雰囲気を得られる。その結果、Li₃BO₃ をフラックスとして用いると、NCM 粒子を保護膜として覆い、NCM523 粒子間の過剰な接触による粒成長が抑制される。また、Li₃BO₃ からの Li 供給により、NCM523 の Li 欠損の発生を抑制し、Ni とのカチオンミキシングを防止することができる考えた。このような考えから製造した各粒子径と分布を調べた。Fig. 3-3-1 (a)-(c) はそれぞれ 920 °C, 970 °C, 1000 °C における NCM523 結晶の SEM 画像である。これら粒子は多面体結晶であり、Fig. 3-3-1 (d) に示す二次粒子 NCM523 とは粒子の凝集具合が異なっていた。成長した多面体結晶は、アスペクト比がほぼ 1 であり、角張った特徴を持つ。これらの結晶形状は、KCl フラックスを用いて成長させた結晶と類似している¹⁴⁾。同様の結晶粒子は、他の NCM でも得られている。例えば、Qian らは NCM622 の多面体結晶を成長させ、高い電気化学的負荷の下で電池性能を向上させている¹⁵⁾。Ceder らは、製造環境の熱エネルギーと結晶の表面エネルギーが結晶面の成長に強く影響し、これらの要因を調整することで結晶形状を調整できると報告した¹⁶⁾。Fig. 3-3-1 (e) は各サンプルの粒度分布である。NCM 結晶の平均粒径はそれぞれ 1.9 μm (920 °C), 4.7 μm (970 °C),

7.4 μm (1000 $^{\circ}\text{C}$)であった。二次粒子 NCM523 の平均粒径は 12.5 μm であり、結晶粒子は二次粒子の半分以下のサイズであった。

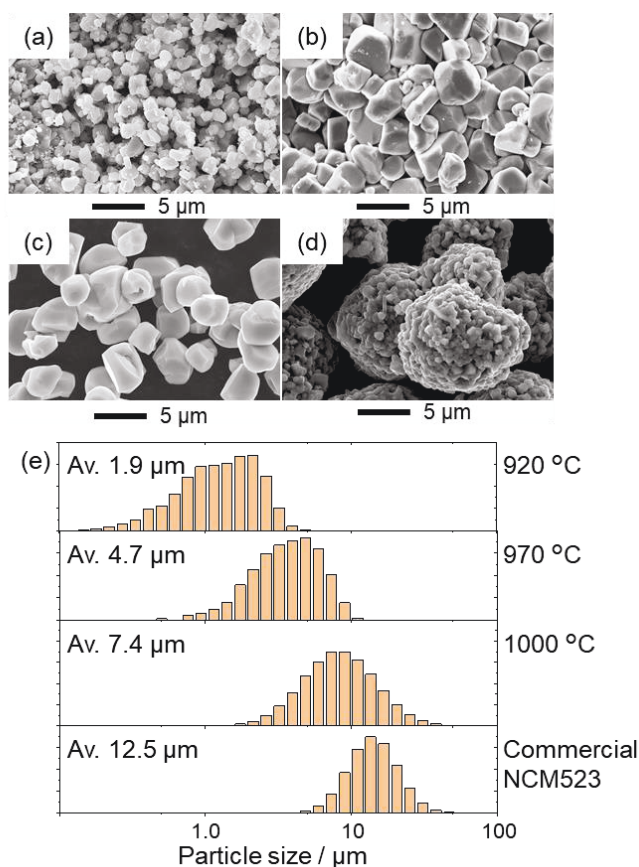


Fig. 3-3-1 : SEM images of flux-grown NCM523 crystals at (a) 920 $^{\circ}\text{C}$, (b) 970 $^{\circ}\text{C}$, and (c) 1000 $^{\circ}\text{C}$, and that of (d) commercial NCM523. (e) Particle size distribution of each NCM523 sample.

次に、立方体充填モデルの概念から、NCM523 結晶の目標粒子径を決定した。2 粒子混合電極とは、粒子特性(平均粒子径、粒度分布、凝集の仕方)が異なる 2 種類の活物質からなる均質な混合物であると定義した。粒子の大きさが単一である場合、Fig. 3-1-1 (a)に示したように、大きい粒子径は $2a$ 、セルの長さは $2\sqrt{2}a$ とした場合、大きな粒子が詰めた残りの空間を小さな粒子が埋めるため、小さな粒子の最大直径 D_{small} は次のように計算される。

$$D_{\text{small}} = 2\sqrt{2}a - 2a = 2(\sqrt{2}-1)a \quad (\text{式 3-2-5})$$

二次粒子 NCM523 を大粒子、NCM52 結晶粒子を小粒子と見なす。二次粒子 NCM523 の粒子径は 12.5 μm であるため、式 3-2-5 を用いて、 D_{small} は 5.18 μm

と算出される。そこで、金属酸化物層デザインの観点から、970 °C で成長させた NCM523 の結晶サイズは 5.18 μm に近く、これは大粒子のサイズが 12.5 μm であるときの密着セル内の小粒子の最大サイズである。この結晶粒子を NCM523-970 と呼ぶ。次に製造した NCM523 結晶の結晶学的特性について検討した。育成した結晶を XRD 測定した結果を Fig. 3-3-2 に示す。(a) ~ (c) 各結晶粒子、(d) 二次粒子 NCM523 である。比較のため、(e) $\text{Li}(\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333})\text{O}_2$ (NCM111) の基準 XRD プロファイル (International Centre for Diffraction Data: ICDD 01-07-8071) を示す。(a) ~ (d) いずれのサンプルも基準ピークパターンと類似しており、NCM 系の化学構造を持つと同定できた。

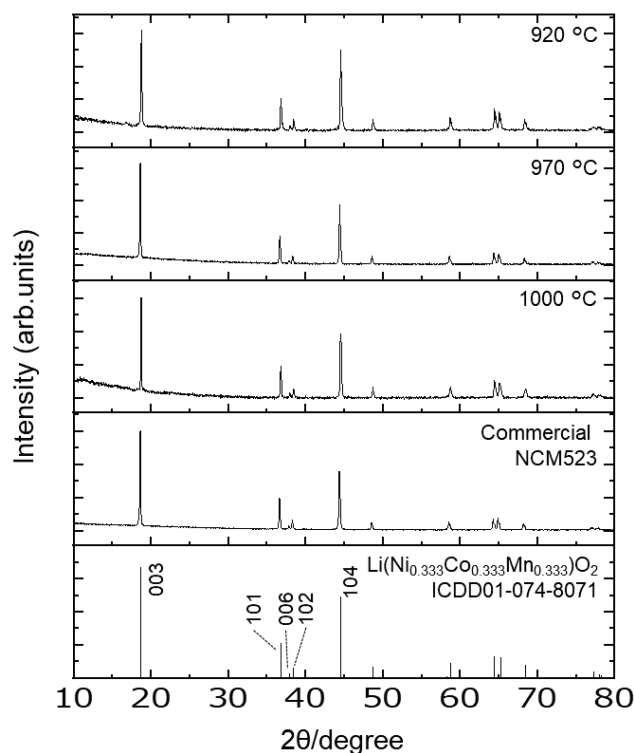


Fig. 3-3-2 XRD profiles of flux-grown NCM523 crystals in a temperature range of 920–1000 °C and that of commercial NCM523. The ICDD data (01-07-8071) of NCM111 is also shown.

作製した結晶粒子が及ぼす効果を調べる上で、立方体充填モデルに近い結晶粒子である NCM523-970 を用いて、電池特性を検証する。最初に TEM 観察比較を実施した。二次粒子 NCM523 の走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 像では、Fig. 3-3-3 (a) に示すように、二次粒子であるため、明確な粒界が観察された。一方、立方体充填モデルに近い NCM523-970 の STEM 像では、Fig. 3-3-3 (b) に示すように、

界面のみミクロンオーダーの粒界が認められ、二次粒子 NCM523 とは異なる結晶子サイズの粒子であることが示された。二次粒子 NCM523 と NCM523-970 の高分解能 TEM (HR-TEM) 像度を、それぞれ Fig. 3-3-3 (c) および Fig. 3-3-3 (d) に示す。両サンプルとも、結晶全体に均一な格子縞が見られ、原子状欠陥がないことから、高い結晶性を有していることがわかった。さらに、NCM523-970 の選択領域電子回折 (SAED) パターンを Fig. 3-3-3 (e) に示す。このパターンでは、周期的に並んだ回折スポットが確認でき、高い結晶性が確認された。TEM 観察から、両サンプルは高結晶性であるが、結晶子サイズと凝集の性質が異なることが結論付けられる。

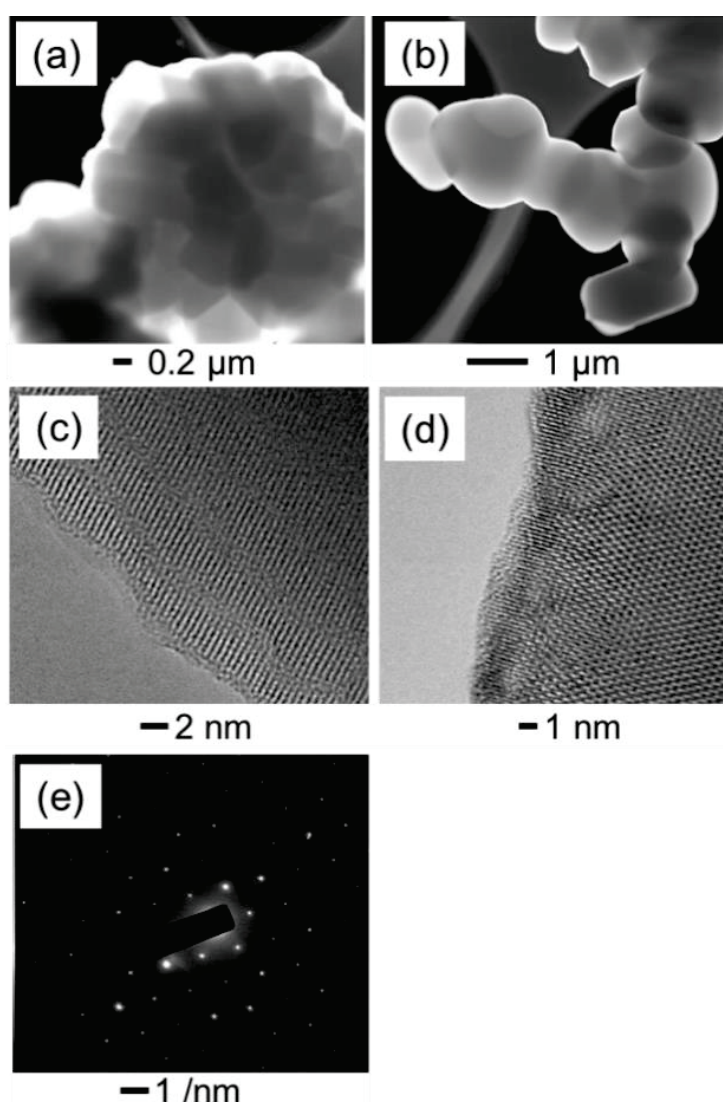


Fig. 3-3-3 STEM image of (a) commercial NCM523 and (b) NCM523-970, and HR-TEM image of (c) commercial NCM523 and (d) NCM523-970, (e) SAED pattern of NCM523-970.

Fig. 3-3-4 (a)に NCM523-970 と二次粒子 NCM523 の電池特性を示す。NCM523-970 の放電容量は約 $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、二次粒子 NCM523 と明らかな差はない。Fig. 3-3-4 (b)は 0.05 C-10 Cにおける放電容量の C レート依存性を示したものである。0.05 C では両者とも同程度の容量を示すが、C レートの上昇に伴い、放電容量は徐々に低下し、NCM523-970 では、 $101 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ に、二次粒子 NCM523 では $97 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ に達しています。10 C レートでの放電容量の差はわずか 4 % である。10 C から 0.05 C に戻した後の放電容量は $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上まで回復しており、この値は初期値に近いため、C レート負荷試験で、NCM523 と電解液の不都合な反応などによる電池セルの状態は劣化していないと考えられる。これらの結果から、NCM523-970 と二次粒子 NCM523 との間に電池特性に大きな差はないことがわかった。製造した NCM523 の結晶は、KCl を含む他のフラックスから成長した結晶とは異なり、良好な電池特性を示した^{1 3)}。Li₃BO₃ フラックスの使用によりカチオンミキシングが抑制される要因は、NCM523 製造中に Li⁺ 反応場が豊富に得られるためと推測される。

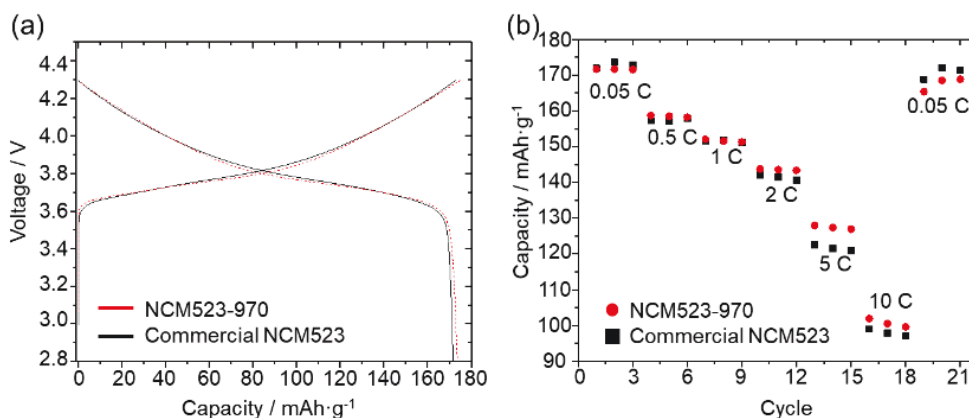


Fig. 3-3-4 (a) Charge-discharge curve at the 0.05 C rate and (b) C-rate dependencies of the discharge capacity of NCM523-970 and commercial NCM523.

3-3-2 : 結晶粒子および 2 粒子混合の手法を用いた NCM523 電極製造

結晶粒子単独および 2 粒子混合の手法を用いて、高出力・高エネルギー LIB デバイスにおける NCM523-970 の効果を調べた。Table 3-2 に作製条件を示す。結晶粒子単独の電極には、プレス圧力 50 kN と 100 kN で作製した (Table 3-2 Process 1-4)。2 粒子混合の電極には、NCM523 比率を 90 wt% (0.45 g) に固定し、NCM523-970 の比率を変化させた。2 粒子混合電極における NCM523-970 の比率は、以下のように決定した。

$$\frac{V_{small}}{V} = \frac{\frac{4\pi}{3} \times (2(\sqrt{2}-1)a)^3 \times (\frac{1}{4} \times 12)}{(2\sqrt{2}a)^3}, \quad (\text{式 3-3-1})$$

ここで、 V_{small} は立方体充填モデルの小粒子の体積、 V は立方体充填モデルの体積である。2 a = 12.5 を代入すると、 V_{small} / V は約 0.04 と算出された。この計算をもとに、2 粒子混合の金属酸化物層には、NCM523-970 を 5 wt% (0.0225 g) の割合まで添加した (Table 3-2 process 5)。また、過剰添加の場合として、NCM523-970 を 20 wt% (0.09 g) 添加した電極を作製した (Table 3-2 process 6)。

Table 3-2 Electrode fabrication conditions, resultant electrode density, and surface particle ratio.

Process No.	NCM523 / wt%		Press pressure / kN	Electrode density / g·cm ⁻³	Surface vacancy ratio
	NCM523-970	Commercial NCM523			
1	100	0	50	2.68	0.20
2	0	100	50	2.11	0.41
3	100	0	100	3.16	0.14
4	0	100	100	2.56	0.29
5	5	95	50	2.46	0.31
6	20	80	50	3.07	0.29

単粒子電極 (工程 1~4) の電極密度は、加圧力の増加とともに増加する。NCM523-970 単粒子電極の 50 kN での電極密度 (NCM523-970@ 50kN) は 2.68 g·cm⁻³ で、NCM523 二次粒子 (NCM523 二次粒子@50 kN, 2.11 g·cm⁻³) より高い値となっている。さらに、NCM523-970 を 100 kN で加圧した場合 (NCM523-970@100 kN)、電極密度は 3.16g·cm⁻³ となり、今回作製した電極の中で最大であった。2 粒子混合電極では、活物質に 5 wt% の NCM523-970 を添加した場合 (NCM523-970@5 wt%)、電極密度が 2.46 g·cm⁻³ とわずかに増加する。一方、NCM523-970 を 20 wt% 添加した場合 (NCM523-970@20 wt%) には、3.07 g·cm⁻³ の電極密度が得られ、NCM523-970@100kN と同程度である。さらにこの値は、NCM523 二次粒子のみの 3 粒子混合電極の密度 (2.66 g·cm⁻³) よりも大きい¹⁷⁾。NCM523-970 の最適添加量が理論値からずれるのは、助剤の存在により NCM523 粒子のない空間が理論値より多くできているためと考えられる。

次に、電極内の粒子配置を調べた。Fig. 3-3-5 に電極の表面 SEM 画像を、Fig. 3-3-6 に二値化画像を示す。二値化画像のコントラストから、表面空孔率として数値を推定したところ、表 3 に示すようになった。表面空孔率は、表面の凹凸や粒子の配列の均一性に関係すると考えられるため、注目した。NCM523-970@50 kN では、Fig. 3-3-5 (a) に描かれているように、結晶粒子が比較的均一に分布しているが、NCM523 二次粒子@50 kN では、Fig. 3-3-5 (b) の矢印で示すように、非

晶質部分(おそらく助剤)が広い領域に均一に分布していることが分かる。また、表面空孔率はそれぞれ 0.2, 0.41 であり、表面の平坦性が反映されている。プレス圧力 100 kN では、両者とも表面の平坦化が確認された (Fig. 3-3-5 (c), (d))。この平坦化は、表面空孔率が NCM523-970@100 kN で 0.14, NCM523 二次粒子 @100 kN で 0.29 と、50 kN のプレス圧力で調製したものよりも低いことから確認できる。Fig. 3-3-5 (d)に描かれているように、助剤やクラックは NCM523 二次粒子でのみ観察され、2 種類の NCM523 で耐圧が異なることがわかる。2 粒子混合電極では、Fig. 3-3-5 (e,f)に示すように、大小の粒子がいずれも均一に分布していることがわかる。各粒子は補助剤と思われる非晶質成分で囲まれている。表面空孔率は NCM523-970@5 wt% で 0.31, NCM523-970@20 wt% で 0.29 である。2 粒子混合電極は 50 kN で作製されているが、いずれも NCM523 二次粒子@50 kN の表面空孔率より低く、NCM523@100 kN と同等であり、単粒子電極と比較して粒子配列に大きな違いがあることが示唆された。

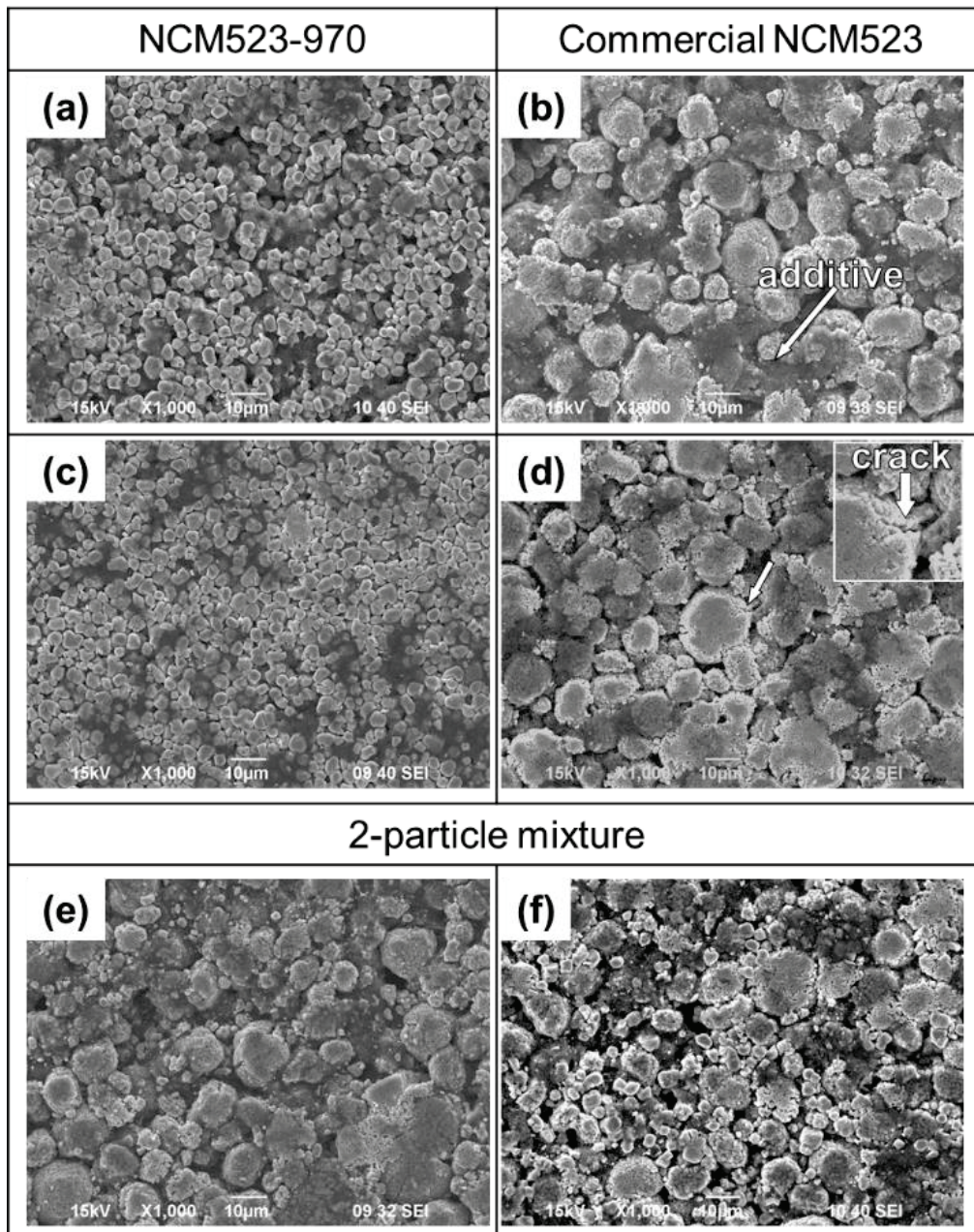


Fig. 3-3-5 Surface SEM images of the electrodes: (a) NCM523-970@50 kN (Table 3-2 process 1), (b) commercial NCM523@50 kN (process 2), (c) NCM523-970@100 kN (process 3), (d) commercial NCM523@100 kN (process 4), (e) two-particle mixture@5 wt% (process 5), and (f) two-particle mixture@20 wt% (process 6).

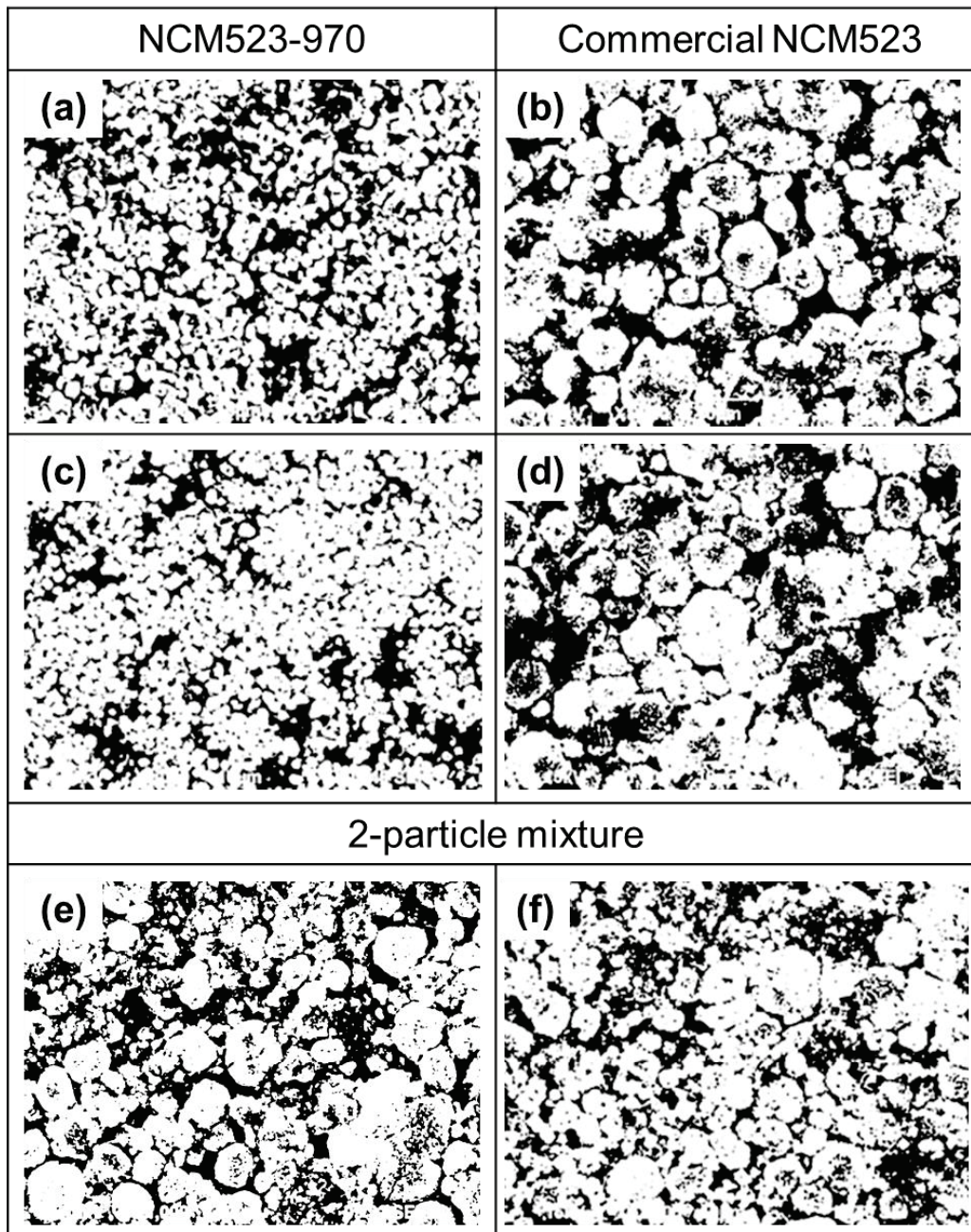


Fig. 3-3-6 Binary images of the electrodes fabricated using (a) NCM523-970@50 kN (Table 3-2 process 1), (b) commercial NCM523@50 kN (process 2), (c) NCM523-970@100 kN (process 3), (d) commercial NCM523@100 kN (process 4), (e) two-particle mixture@5 wt% (process 5), and (f) two-particle mixture@20 wt% (process 6).

また、電極内の粒子配置を断面画像で評価した。NCM523-970@50 kN は、Fig. 3-3-7(a)に示すように、単粒子電極では Al 箔上に数層にわたって結晶粒子が均一に充填されている。一方、NCM523 二次粒子@50 kN では、Fig. 3-3-7 (b)に示すように、二次粒子が数層に渡って横並びに配置されており、下層が小粒子、上層が大粒子で構成されている。このような配列は、電極作製時の塗布工程において、粒径に依存した集積速度が発生するためと考えられる。NCM523 二次粒子の平均粒径は 12.5 μm で、電極の厚さは 20 μm 以下であるため、NCM523 二次粒子@50 kN では二次粒子の積層は数個しか存在しない。いずれの場合も、電極内に NCM523 のパーティクルは確認されなかった。単粒子電極の場合、100 kN まで加圧すると、NCM523 粒子のない空間が減少し、電極の充填率が改善される。50 kN でプレスしたものと比較すると、NCM523-970@100 kN (Fig. 3-3-7(c))では、各粒子ともほとんど変化がないが、NCM523 二次粒子@100 kN (Fig. 3-3-7(d))では、二次粒子の平坦化、割れ、破砕が観察された。各 NCM523 粒子の粒径や凝集度などの固有特性により、耐圧が異なることが想定される。2 粒子混合電極の粒子配列は、1 粒子のものと大きく異なる。NCM523 二次粒子は Fig. 3-3-7 (b)の NCM523 二次粒子@50 kN と同様に配列されているが、Fig. 3-3-7(e, f)に示すように、結晶粒子 (NCM523-970) に囲まれ、NCM523 のない空間には解砕した二次粒子が充満している。NCM523@20 wt%は NCM523@5 wt%より多量の解砕粒子を示し、結晶粒子とともに NCM523 二次粒子を均一に取り囲んでいる。Fig. 3-3-7(b)に示すように、NCM523 二次粒子では 50 kN の加圧では粒子の破砕と分散のみが起こらないことから、結晶粒子が二次粒子の破砕と分散を引き起こしていると推定される。このような形態変化は、NCM523 二次粒子に対し、硬くて小さい NCM523-970 粒子が界面の局所圧力を高めたと推測されるため、混合やコーティングを含む電極作製工程で粉砕が発生する可能性がある。さらに、この変化により助剤の均質性が高まると考えられる。このような一次粒子の物理的効果により、結晶粒子を含む電極の密度は、二次粒子のみからなる電極 ($2.66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) に比べ向上する ($3.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Table 3-2 process 6) ¹⁷⁾。

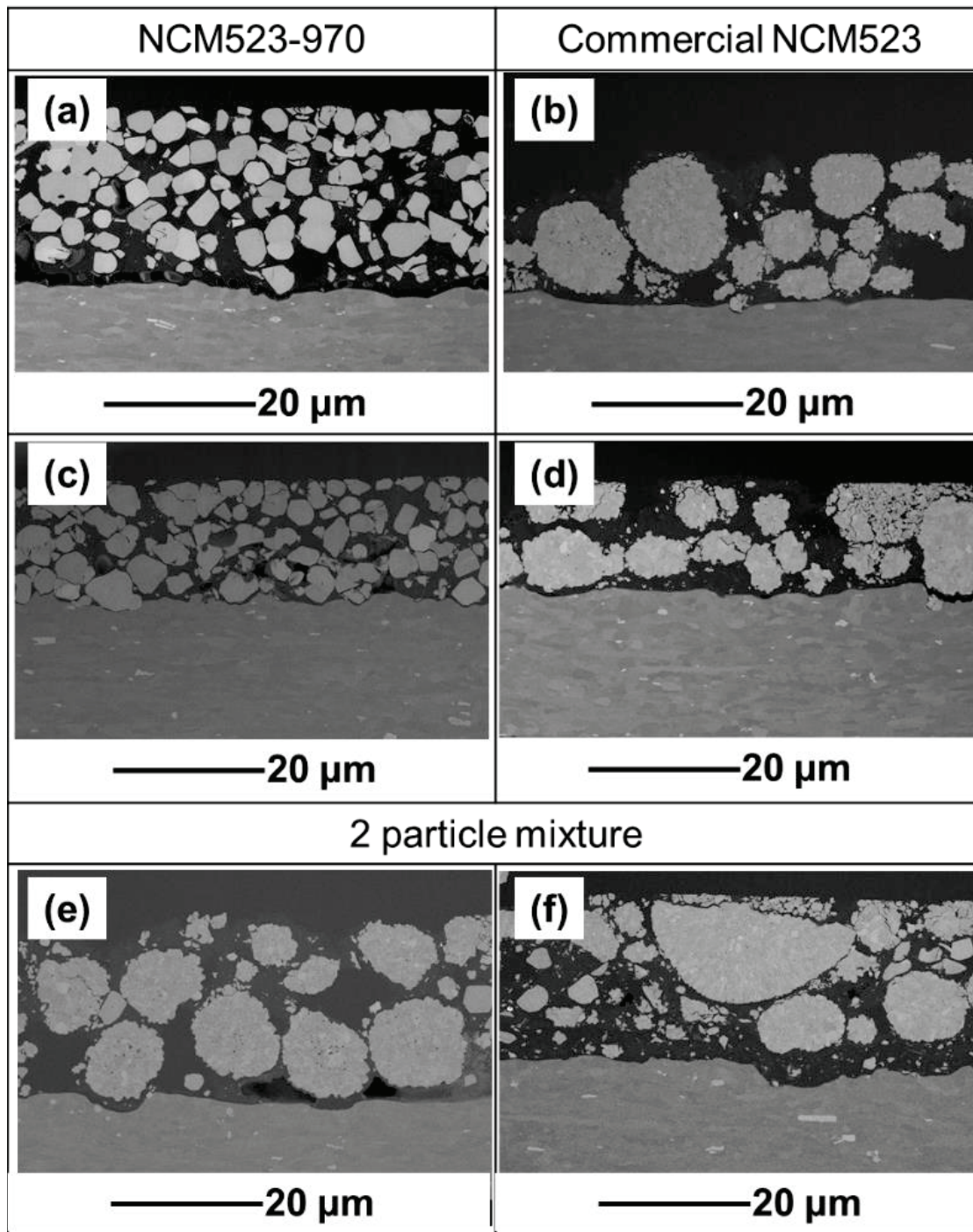


Fig. 3-3-7 Cross-sectional SEM images of the electrodes: (a) NCM523-970@50 kN (Table 3-2 process 1), (b) commercial NCM523@50 kN (process 2), (c) NCM523-970 @100 kN (process 3), (d) commercial NCM523@100 kN (process 4), (e) two-particle mixture@5 wt% (process 5), and (f) two-particle mixture@20 wt% (process 6).

3-3-3 : NCM523 結晶の電極出力/エネルギー密度への影響

作製した電極の電池特性について、コイン型電池を用いて検討した。ここでは、0.05 C-10 C の様々な C レートで電池容量を測定した。

3-3-3-1 : グラムあたりの放電容量

作製した電極の 0.05 C での充放電曲線は、Fig. 3-3-8 に示すように、ほぼ同じである。したがって、両者の電気化学反応に差はないと考えている。Fig. 3-3-9(a) は、放電容量の C-レート依存性を示している。0.05 C では、各電極の電池容量は 171-178 mAh·g⁻¹ の範囲にあり、偏差は 2%以内である。C-rate を上げると、容量の差は大きくなる。NCM523 二次粒子@50 kN と NCM523-970 @50 kN の容量は 10 C でともに約 100 mAh·g⁻¹ であるが、NCM523 二次粒子@100 kN と NCM523-970 @100 kN の容量はそれぞれ 87 mAh·g⁻¹ および 105 mAh·g⁻¹ となる。また、NCM523-970 @5 wt% や NCM523-970 @20 wt% などの 2 粒子混合電極の 10 C における容量はそれぞれ 98 mAh·g⁻¹、115 mAh·g⁻¹ となり、特に NCM523-970 @20 wt% は NCM523@50 kN の容量に対して 116% であることがわかる。いずれの場合も、C レートが 10 C から 0.05 C に戻ると電池容量は初期状態の 95% 以上に回復する。したがって、高レートでの容量差は、両者の電極構造の違いに起因すると思われる。Fig. 3-3-9(b) は、各レートにおける NCM523 二次粒子@50 kN に対する電極の放電容量の比をプロットしたもので、高レートでは、NCM523 二次粒子@100 kN の容量比が最も小さくなっている。これは、NCM523 の二次粒子の扁平化やクラックにより、導通効率が低下したと考えられる。一方、NCM523-970 @100 kN と NCM523-970 @20 wt% の容量比は C レートの上昇に伴い徐々に増加し、より良い伝導効率が得られることが示唆された。

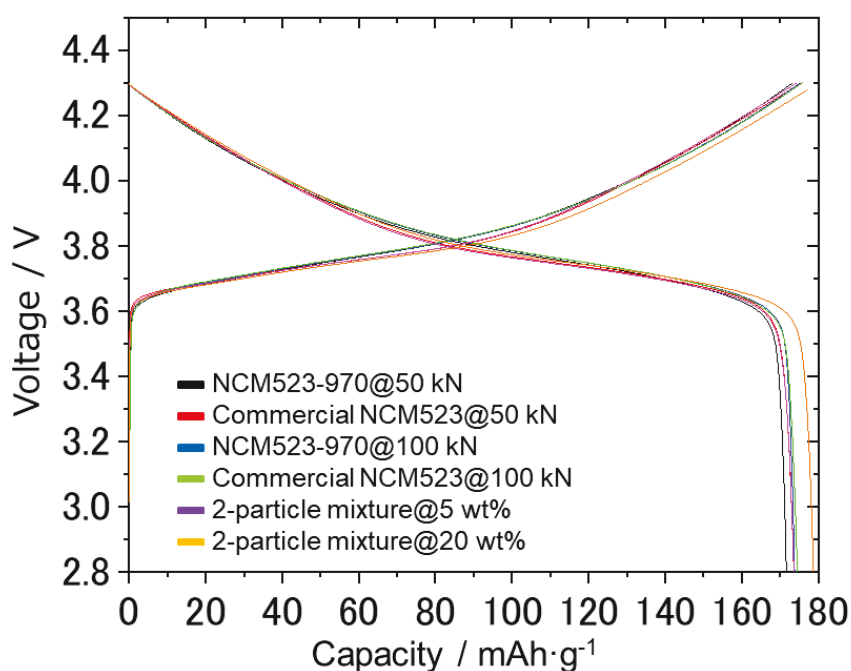


Fig. 3-3-8 Charge / discharge curves at each 0.05 C rate: NCM523-970 @ 50 kN (Table 3-2 process 1), commercial NCM523 @ 50 kN (process 2), NCM523-970 @ 100 kN (process 3), commercial NCM523 @ 100 kN (process 4), 2-Particle Mixture @ 5 wt% (process 5), 2-Particle Mixture @ 20 wt% (process 6).

3-3-3-2 : 体積あたりの放電容量

Fig. 3-3-9 (c)は単位体積あたりの放電容量を表示したものです。0.05 C では、NCM523 二次粒子@50 kN で $360 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ の容量である。NCM523-970@100 kN と NCM523-970@20 wt% では、電極密度が NCM523@50 kN より高いので、容量はそれぞれ 530 と $550 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ に増加する。C-rateが増加すると、容量が減少する。2粒子混合電極の場合、10 Cでの最大容量は NCM523-970@100 kN で $320 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、NCM523-970@20 wt%で $350 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ となり、NCM523 二次粒子@50 kN(約 $200 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$)の容量の約 150%および約 170%であった。高い電極密度と容量低下抑制が相乗的に NCM523-970@20 wt%の 10 C レートでの高容量に寄与している。結晶性 NCM523 の単粒子電極と 2粒子混合電極の得られた容量は、3粒子混合 NCM523 電極(1 C で $395 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$, $2.66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 電極密度)¹⁷⁾ や Cr ドープ NCM523 電極(0.5 C で $495 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$, 上限 4.5 V, $3.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 電極密度)より優れている¹⁸⁾。

3-3-3-3 : 10C, 100 サイクルの放電容量

Fig. 3-3-9(d)は、10 C, 100 サイクルでの放電容量を表示したものである。初期放電容量は、それぞれ NCM523 二次粒子@50 kN で約 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, NCM523-970 @100 kN で $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, NCM523-970 @20 wt% で $115 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ となっている。サイクル数が増加するにつれて、すべての電極で容量が徐々に劣化し、最終的に同じ順番で電極の容量保持率が 38%, 60%, 80% に到達した。この結果からも、電極の耐久性において NCM523 結晶が有利であることがわかる。

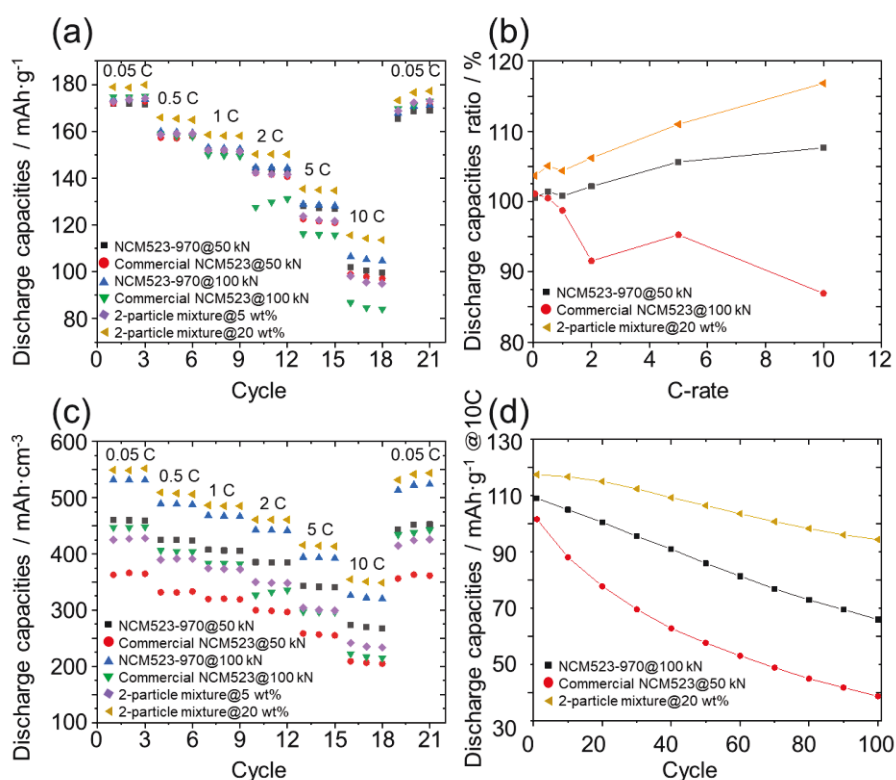


Fig. 3-3-9 C-rate dependencies of the discharge capacities per (a) gram and (c) volume for the electrodes fabricated using Table 3-2 processes 1–6. (b) Discharge capacity ratio divided by the discharge capacity of commercial NCM523@50 kN at each C-rate. (d) Cycle performance for charge/discharge battery test at 10 C, 100 cycle using NCM523-970 @100 kN, two-particle mixture@20 wt% electrode.

3-3-4 : 電極構造によるインピーダンスの影響

各 NCM 電池セルの初期状態でのインピーダンスを測定した。Fig. 3-3-10(a) ~ (c)は、それぞれ NCM523 二次粒子, NCM523-970, 2 粒子混合物を用いた電極のナイキストプロットである。Z'と Z''はそれぞれインピーダンスの実部と虚部

を示し、プロットには以下の 3 つの因子に割り当てられた楕円の半円と傾斜した線が含まれている。

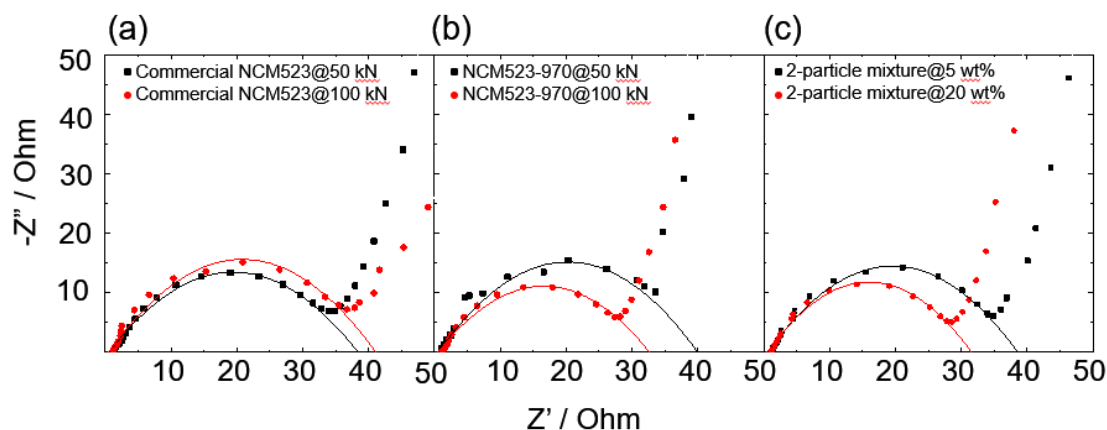


Fig. 3-3-10 EIS spectra of electrode made by (a) commercial NCM523, (b) NCM523-970, (c) 2-particle mixture. Solid lines indicate fitting results of semicircles using formula (4).

半円と Z' 軸の交点は 2 点である。低抵抗側の絶対値が電解質由来の抵抗値 R_{sol} に相当する。半円の直径は、正極と電解質間の電荷移動抵抗 R_{ct} と膜抵抗 R_f の和 R に相当する。勾配線はリチウムの拡散を表すワールブルグインピーダンスに対応する。式 3-2-6 を用いてプロットをフィッティングすることで、Table 3-3 に示すように R_{sol} と R が推定される。

$$\left(Z' - \frac{R}{2} - R_{sol}\right)^2 + (Z''')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2. \quad (\text{式 3-2-6})$$

Table 3-3 Estimated R_{sol} and R .

Electrodes	R_{sol} / Ω	R / Ω
Commercial NCM523@50 kN	0.5	37.9
NCM-970@50 kN	0.5	39.5
Commercial NCM523@100 kN	0.5	40.6
NCM-970@100 kN	0.5	32.2
NCM523-970@5 wt%	0.5	38.1
NCM523-970@20 wt%	0.5	31.1

R_{sol} については、すべての電極で明らかな差は見られなかったが、 R の値には差があった。Fig. 3-3-11 は、 R を膜厚の関数として表したものである。ほぼ全ての

電極で、膜厚が厚くなると R 値が直線的に増加する傾向にある。しかし、NCM523-970 @100 kN と NCM523-970 @20 wt%だけはこの直線関係に従わず、低い抵抗値を示している。抵抗値は膜厚と比抵抗の積に比例するため、この結果は電極構造の違いによるものである。

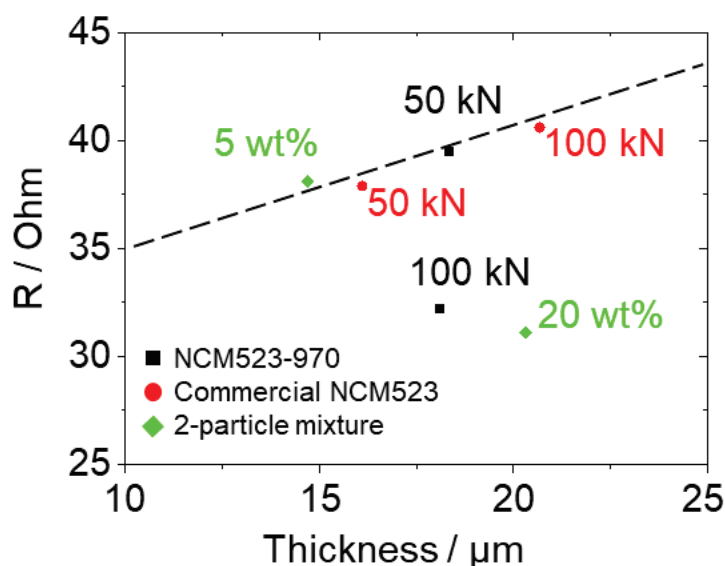


Fig. 3-3-11 Film thickness dependence of R for each electrode based on the EIS results (the dashed line is the approximate line for commercial NCM523@50 kN, 100 kN, NCM523-970 @50 kN, and NCM523-970 @5 wt%).

3-3-5 : 各 NCM 電極のイオン拡散係数

各 NCM 電極をさらに評価するために、Li イオン拡散係数を調べた。Fig. 3-3-12 (a)-(f)は、 $0.2\text{-}2.0\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ の掃引速度での電極のサイクリックボルタモグラム (CV) を示している。Fig. 3-3-12(a)に示すように、CV プロットの上部/下部領域は、充電/放電のプロセスを表している。ピーク電流の電圧は、すべてのケースで掃引速度に依存する。走査速度が速いほど、放電過程でのピークが低電圧領域にシフトしていることがわかる。

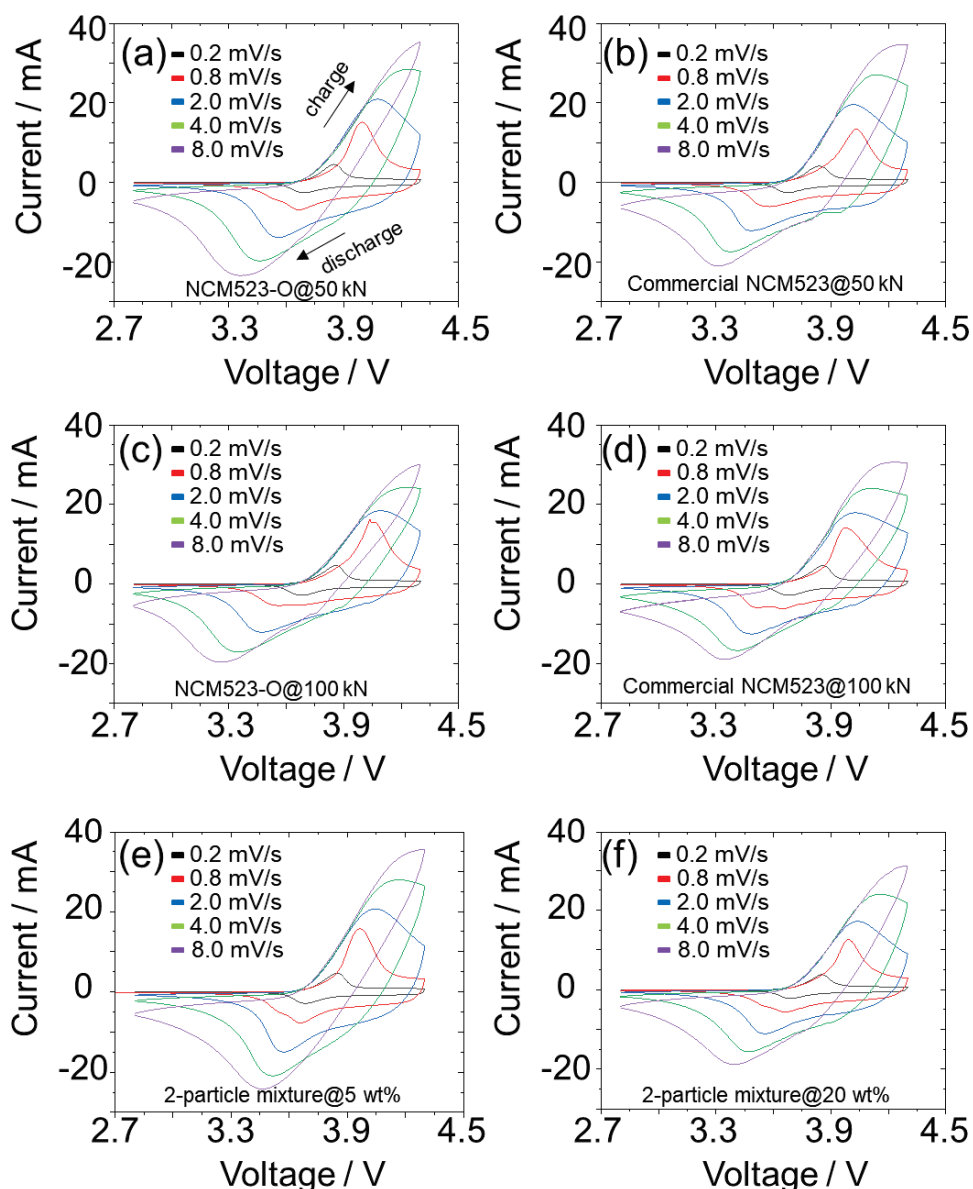


Fig. 3-3-12 Cyclic Voltammogram of the electrodes fabricated using (a) NCM523-970@50 kN (Table 3-2 process 1), (b) commercial NCM523@50 kN (process 2), (c) NCM523-970 @100 kN (process 3), (d) commercial NCM523@100 kN (process 4), (e) two-particle mixture@5 wt% (process 5), (f) two-particle mixture@20 wt% (process 6).

これらの傾向は、電池反応の遅れを示している。ピーク電流 I_p^c は次式で与えられる。

$$I_p^c = 0.4463n^{3/2} \text{ FAC}^* \times (\text{FVD}/RT)^{1/2} \quad (\text{式 3-2-7})^{19)}$$

ここで、 n は反応電子数、 F はファラデー定数 ($C \cdot \text{mol}^{-1}$)、 A は電極面積 (cm^2)、 D はイオン拡散係数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)、 R はガス定数 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、 T は絶対温度 (K)、 C^* はバルク濃度 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)、 V は掃引速度 ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$) である。この式を用いて、各電池セルにおける放電過程でのピーク電流をスキャン速度の平方根 ($V^{1/2}$) の関数としてプロットすると、Fig. 3-3-13 のようになった。

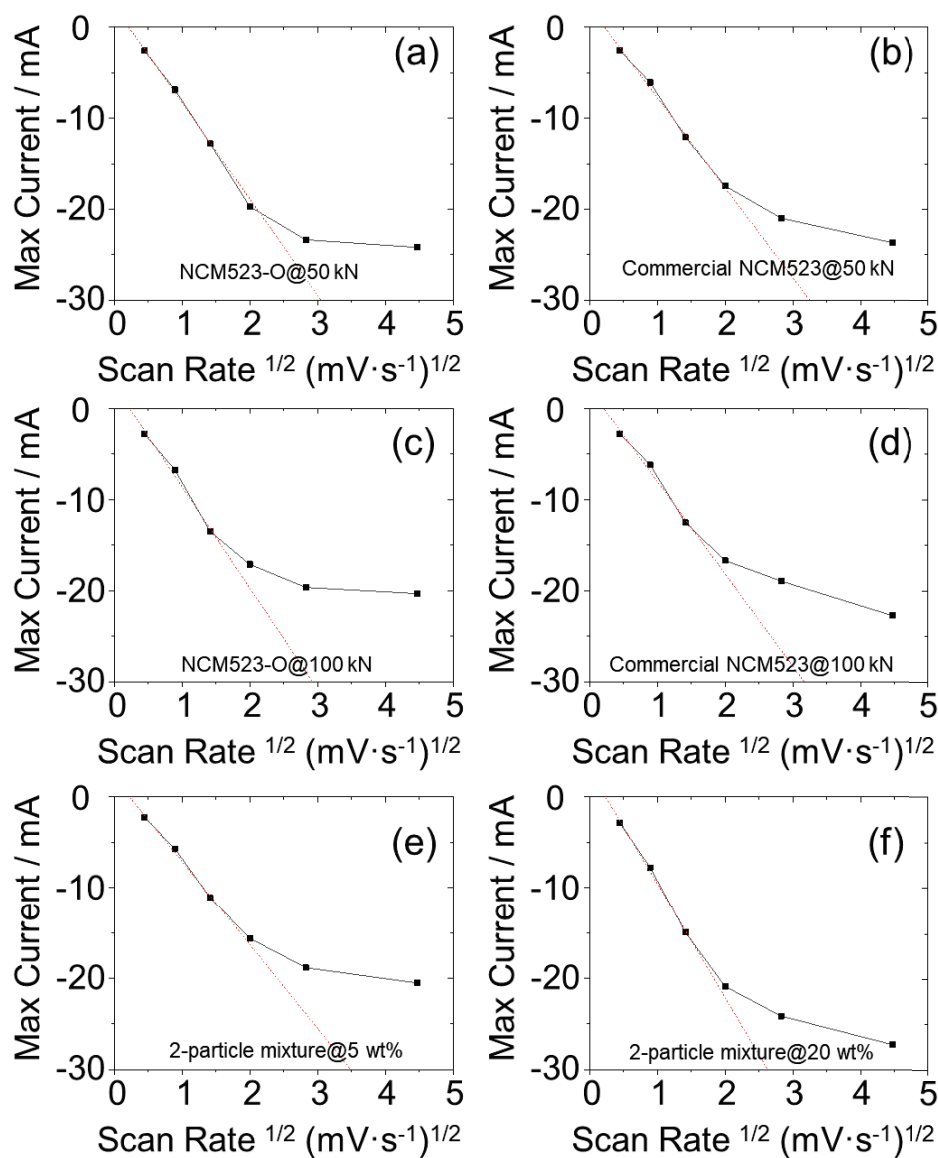


Fig. 3-3-13 Comparison of maximum current and square root of scan rate (a) NCM523-970 @50 kN (Table 3-2 process 1), (b) commercial NCM523@50 kN (process 2), (c) NCM523-970 @100 kN (process 3), (d) commercial NCM523@100 kN (process 4), (e) two-particle mixture@5 wt% (process 5), and (f) two-particle mixture@20 wt% (process 6).

$V^{1/2} > 2$ の場合、全てのサンプルで傾きが緩やかになっている。グラフの傾きが緩やかになり、直線関係から外れている。これは、掃引比が大きくなると拡散速度ではなく、NCM523 への Li 挿入に準じた反応速度が支配的になることを示している²⁰⁾。 $V^{1/2} < 1.5$ 以下の領域では、プロットを式 3-2-5 で線形フィットし、イオン拡散係数を見積もった。ここでは、測定値を $I_p^C, n=1$ (リチウムの原子価), $A=1.539(\text{cm}^2)$, $C^*=0.0491$ (NCM523), 各 C レートでの設定値を V とした。放電過程でのイオン拡散係数の推定値を Table 3-4 に示す。ここで、イオン拡散係数には、電池電極のレート能力に寄与する NCM523 の界面およびバルクでの Li イオンの拡散が含まれている。その結果、電池セルのイオン拡散係数は、加圧力の増加とともに改善される傾向にあることがわかった。また、NCM523-970 のイオン拡散係数はより高い値を示している。さらに、混合比を調整した 2 粒子混合電極 (NCM523@20 wt%) は、他の電極よりも高いイオン拡散係数を示すことがわかった。プレスや混合により粒子を緻密化すると、NCM523-970 粒子間のギャップが減少し、粒子界面の接触面積が増加するはずである。この効果は、粒子界面およびバルクでの Li イオンの拡散経路を増加させ、電池性能の向上に寄与する。

Table 3-4 Estimated ion diffusion coefficients in the discharge process.

Electrodes	Ion diffusion coefficient / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Commercial NCM523@50 kN	2.38×10^{-7}
NCM523-970 @50 kN	2.71×10^{-7}
Commercial NCM523@100 kN	2.49×10^{-7}
NCM523-970 @100 kN	2.99×10^{-7}
NCM523-970 @5 wt%	2.04×10^{-7}
NCM523-970 @20 wt%	3.81×10^{-7}

3-3-6 : 電極における NCM523 粒子の配置と導電経路

ここまでの結果を元に、Fig. 3-3-14 は、NCM523 二次粒子、NCM523-970 からなる単粒子電極と、2 粒子混合電極の粒子配置と導電路の様子を示した図である。それぞれ電極デザインで異なった特徴があり、個別に考察を記述する。

3-3-6-1 : NCM523 二次粒子からなる単粒子電極

NCM523 二次粒子は 50 kN の圧力で初期形態を維持しているが (Fig. 3-3-14 (a)), 100 kN の圧力では二次粒子の割れ、平坦化、破砕が発生する (Fig. 3-3-14 (b))。電極密度が高くなり、二次粒子の粒界と粒子間の両方で新たな空孔が発生する。ただし、この空孔には NCM 粒子や導電助剤が存在しないことが推測され

る。これらの相反する要因により、100 kN の圧力下でも電子伝導経路が改善されないと推定される。

3-3-6-2 : NCM523-970 からなる単粒子電極

NCM523-970 は、50kN の圧力で NCM523 二次粒子よりも高い充填率で充填することができる (Fig. 3-3-14 (c))。この電極粒子配置は、結晶形態が等方的であるために得られたものである。加圧圧力 100kN では、NCM 粒子のない空間が減少し、より密な粒子配置が形成された (Fig. 3-3-14 (d))。その結果、NCM523-970 と分散された導電助剤との間に有効な導電経路が形成された。

3-3-6-3 : 2 粒子混合電極

2 粒子混合電極では、結晶粒子が 2 次粒子の解砕を促進し、電極内の粒子分散性を向上させる。その結果、NCM523-970 では、二次粒子から解離した粒子が NCM523 二次粒子を共通に取り囲み、3 粒子混合電極よりも優れた電極密度を実現することができた¹⁷⁾。2 粒子による高密度充填モデルの理論量である 5 wt% NCM523-970 を添加すると、実際の電極では空孔充填と NCM 粒子分散が不十分となる。NCM523-970 を 20 wt% 添加すると、NCM523 の分散性が向上し、電極密度が増加する (Fig. 3-3-14 (e), (f))。この分散性と NCM523-970 の等方的な形状特性の相乗効果により、二粒子混合電極は高い充填効率と低い電極抵抗を示すようになった。特に、NCM523-970@20 wt% の 2 粒子混合電極は、少量の結晶性 NCM523 粒子を含むにもかかわらず、単粒子 NCM523-970 電極と同等の導電率を示した。

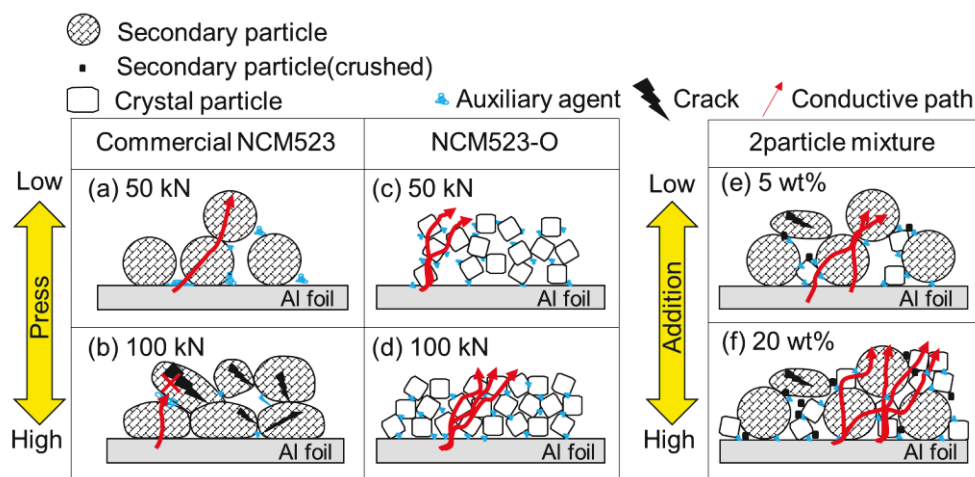


Fig. 3-3-14 Illustration of the NCM523 particle alignments in the electrodes fabricated using (a) Commercial NCM523@50 kN, (b) Commercial NCM523@100 kN, (c) NCM523-970@50 kN, (d) NCM523-970@100 kN, (e) two-particle mixture@5 wt%, (f) two-particle mixture@20 wt%.

3-3-7：二粒子混合電極における結晶性粒子の役割

2 粒子混合物からなる電極の構造に及ぼす結晶性粒子の影響を検討した。NCM523 二次粒子をメノウ乳鉢で 15 分間手動粉砕し、工程 1 と同様に 50 kN の圧力下で単粒子電極の作製に使用した。得られた電極の電極密度は $2.69 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であり、NCM523@50 kN の電極密度 ($2.11 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) よりも高い値を示している。Fig. 3-3-15 (a) の断面 SEM 像に示すように、2 粒子混合電極と同様に、NCM523 の 2 次粒子を囲むように粉砕微粒子が電極内に分散しており、電極密度が向上していることが分かる。Fig. 3-3-15 (b, c) は、それぞれ電極の EIS スペクトルと電池の C レート依存性を示す。EIS の結果から、NCM523 を手動で粉砕して作製した電極の抵抗値は、NCM523 二次粒子の約 3 倍であることがわかる。電池性能の結果では、高 C レートで放電容量が最悪となった。したがって、NCM523 の二次粒子を手動で粉砕すると、粒子間の接触界面が失われ、さらに表面の規則的な原子配列が悪化する。これらの好ましくない要因は、電池性能を悪化させる。

本章では、電池性能を低下させることなく、結晶性粒子が NCM523 の二次粒子の粉砕に寄与していることを確認した。電極作製時に結晶性粒子を混合すれば、温和な条件下で二次粒子の粉砕が可能である。スラリー製造時には、添加剤が 50 kN での二次粒子の破砕を防ぐ局所圧力低減の役割を果たし、硬くて小さく角張った結晶性粒子は粉砕するための適度な応力集中を引き起こす。粉砕された NCM523 粒子の電極密度は、2 粒子混合物@20 wt% の電極密度より低くなっています。結晶性 NCM523 粒子が電極の空隙を埋め、粉砕した NCM523 とは異なる充填様相を形成しているものと思われる。

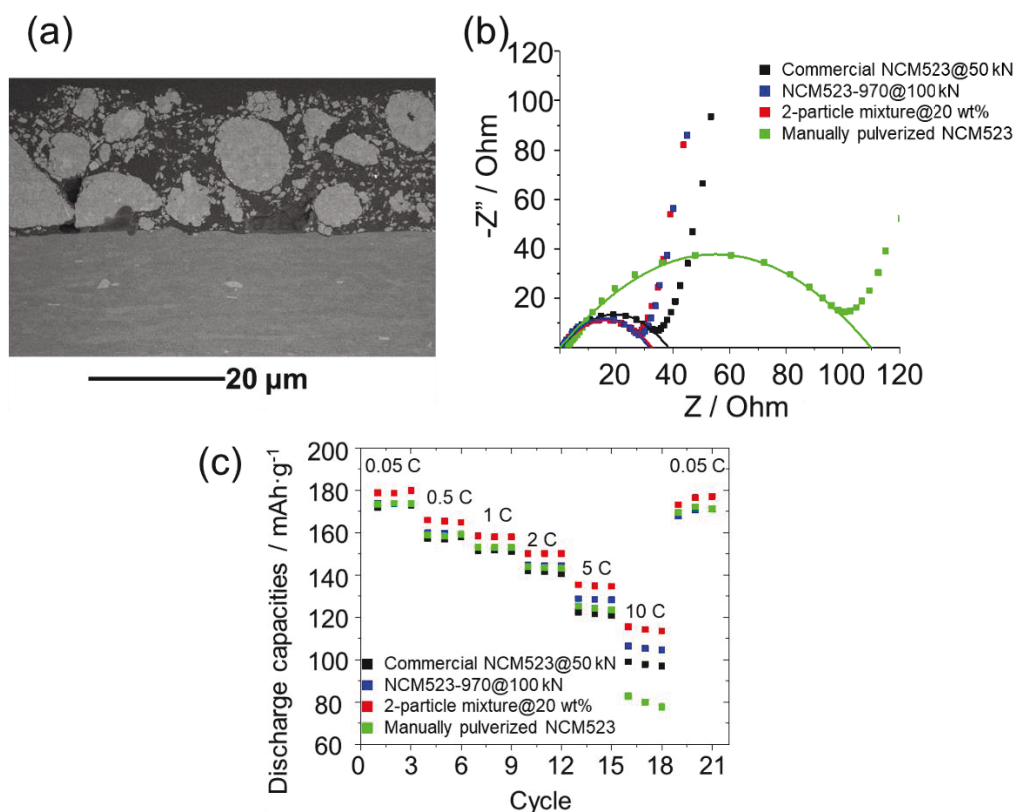


Fig. 3-3-15 (a) Cross-sectional SEM image of the crushed commercial NCM523, (b) comparison of EIS spectra and (c) C-rate dependences of discharge capacities per gram of the crushed commercial NCM523 with those of other electrodes.

3-4 : 3 章まとめ

この章ではスラリーに不溶性金属酸化物系の結晶粒子を用いた液相プロセスによる、高密度の電極作製を検証した。またデザインの異なる電極を作製し、結晶粒子による高密度化や機能を分析した。また、高密度電極を作製するために、一般的な二次粒子の空隙を埋めることも検証した。そこで、立方体充填モデルを参考に、フラックス法で最適サイズの結晶粒子を創成した。この結晶粒子は金属酸化物膜内空隙の充填効果が確認され、高密度電極に有効だと分かった。結晶粒子が高密度電極に有利な点は 3 つの要因が挙げられる。1 つ目は結晶粒子が 100kN のプレス圧をかけても、クラック等の劣化が生じないこと。2 つ目は結晶粒子自身が分散し、金属酸化物層の空隙を埋めること。3 つ目は二次粒子を粉砕して、金属酸化物層への分散を容易にすること。これら 3 つの要因より、電極密度の向上と活物質の分散性に寄与したと考えている。こうした効果が得られた高密度電極は抵抗値低下、イオン拡散係数の増加など、電極性能を向上させる因子を改善させた。50 kN での 10 C レート放電容量は NCM523 二次粒子電極で 100

mAh · g⁻¹ (210 mAh · cm⁻³)であったが、NCM523 結晶で 105 mAh · g⁻¹ (320 mAh · cm⁻³), 二粒子混合電極で 115 mAh · g⁻¹ (約 350 mAh · cm⁻³)であった。結晶粒子の添加により、NCM523 二次粒子と比較して、放電容量が重量比で最大 115 %, 体積比で最大 170 %向上していることがわかった。また、二次粒子を物理的に粉碎した電極では、電極密度が 2.69 g · cm⁻³ まで向上したものの、電池容量は 10 C において、80 mAh · g⁻¹ まで低下し、結晶粒子が高密度かつ高エネルギー密度に必要と分かった。以上により、NCM523 結晶は、電極密度の向上と活物質の分散性に寄与していると判断した。

本研究では、結晶粒子の金属酸化物層への活用により、高密度な電極の製造プロセスを提案できた。今回検証した金属酸化物系結晶層の構造とそれを導くプロセス最適化方法は、他の NCM, LiCoO₂, LiFePO₄ など、あらゆる LIB 材料に適用可能であり、また他のデバイスであっても、スラリーに不溶な金属酸化物系結晶を用いている液相プロセスにも有効である。故に、今後ますます求められる高機能な LIB や高性能デバイスの開発に役立つ知見となると期待できる。

参考文献

1. Zhang, M., Bian, Y., Xu, S., Fan, E., Xue, Q., Guan, Y., Wu, F., Li, L., Chen, R., “Innovative Application of Acid Leaching to Regenerate Li (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}) O₂ Cathodes from Spent Lithium-Ion Batteries”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 6, pp.5959–5968, **2018**.
2. Becker, D., Börner, M., Nölle, R., Diehl, M., Klein, S., Rodehorst, U., Schmuch, R., Winter, M., Placke, T., “Surface Modification of Ni-Rich LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Cathode Material by Tungsten Oxide Coating for Improved Electrochemical Performance in Lithium-Ion Batteries”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, pp.18404–18414, **2019**.
3. Qian, R., Liu, Y., Cheng, T., Li, P., Chen, R., Lyu, Y., Guo, B., “Enhanced Surface Chemical and Structural Stability of Ni-Rich Cathode Materials by Synchronous Lithium-Ion Conductor Coating for Lithium-Ion Batteries”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, pp.13813–13823, **2020**.
4. Jiang, M., Zhang, Q., Wu, X., Chen, Z., Danilov, D. L., Eichel, R. A., Notten, P. H. L., “Synthesis of Ni-Rich Layered-Oxide Nanomaterials with Enhanced Li-Ion Diffusion Pathways as High-Rate Cathodes for Li-Ion Batteries”, *ACS Appl. Energy Mater.*, 3, pp.6583–6590, **2020**.

5. Zheng, Y., Xu, N., Chen, S., Liao, Y., Zhong, G., Zhang, Z., Yang, Y., “Construction of a Stable $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) Cathode Interface by a Multifunctional Organosilicon Electrolyte Additive”, *ACS Appl. Energy Mater.*, 3, pp.2837–2845, **2020**.
6. Hu, G., Zhang, M., Wu, L., Peng, Z., Du, K., Cao, Y., “High-Conductive AZO Nanoparticles Decorated Ni-Rich Cathode Material with Enhanced Electrochemical Performance”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, pp.33546–33552, **2016**.
7. Jiaa, X., Yana, M., Zhoua, Z., Chena, X., Yaoa, C., Li, D., Chena, D., Chen, Y., “Nd-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ as a cathode material for better rate capability in high voltage cycling of Li-ion batteries”, *Electrochimica Acta.*, 254, pp.50–58, **2017**.
8. 福満仁志, 寺田健二, 末広省吾, 滝克彦, 千容星, “三次元空隙ネットワーク解析によるリチウムイオン電池電極の評価法の開発”, *Electrochemistry*, Vol.83, No.1, pp.2–6, **2015**.
9. Pham, H. Q., Tran, Y. H. T., Han, J., Song, S. W., “Roles of Nonflammable Organic Liquid Electrolyte in Stabilizing the Interface of the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode at 4.5 V and Improving the Battery Performance”, *J. Phys. Chem. C*, 124, pp.175–185, **2020**.
10. Sun, H. H., Manthiram, A., “Impact of Microcrack Generation and Surface Degradation on a Nickel-Rich Layered $\text{Li}[\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}]\text{O}_2$ Cathode for Lithium-Ion Batteries”, *Chem. Mater.*, 29, pp.8486–8493, **2017**.
11. Binder, J. O., Culver, S. P., Pinedo, R., Weber, D. A., Friedrich, M. S., Gries, K. I., Volz, K., Zeier, W. G., Janek, J., “Investigation of Fluorine and Nitrogen as Anionic Dopants in Nickel-Rich Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, pp.44452–44462, **2018**.
12. Teshima, K., Lee, S. H., Mizuno, Y., Inagaki, H., Hozumi, M., Kohama, K., Yubuta, k., Shishido, T., Oishi, S., “Environmentally Friendly Growth of Well-Developed LiCoO_2 Crystals for Lithium-Ion Rechargeable Batteries Using a NaCl Flux”, *Cryst. Growth Des.*, 10, 10, pp.4471–4475, **2010**.
13. Kimijima, T., Zettsu, N., Teshima, K., “Growth Manner of Octahedral-Shaped $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ Single Crystals in Molten Na_2SO_4 ”, *Cryst. Growth Des.*, 16, pp.2618–2623, **2016**.

14. Kim, Y., “Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide Synthesized Using Alkali Chloride Flux: Morphology and Performance As a Cathode Material for Lithium Ion Batteries”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, pp.2329–2333. **2012**.
15. Qian, G., Zhang, Y., Li, L., Zhang, R., Xu, J., Cheng, Z., Xie, S., Wang, H., Rao, Q., He, Y., Shen, Y., Chen, L., Tang, M., Ma, Z. F., “Single-crystal nickel-rich layered-oxide battery cathode materials: synthesis, electrochemistry, and intra-granular fracture”, *Energy Storage Mater.*, 27, pp.140–149, **2020**.
16. Kramer, D., Ceder, G., “Tailoring the Morphology of LiCoO₂: A First Principles Study”, *Chem. Mater.*, 21, pp.3799–3809, **2009**.
17. Zhang, Y., Wang, Z. B., Nie, M., Yu, F. D., Xia, Y. F., Liu, B. S., Xue, Y., Zheng, L. L., Wu, J., “A simple method for industrialization to enhance the tap density of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode material for high-specific volumetric energy lithium-ion batteries”, *RSC Adv.*, 6, pp.65941–65949, **2016**.
18. Zhu, J., Chen, G., “Single-crystal based studies for correlating the properties and high-voltage performance of Li [Ni_xMn_yCo_{1-x-y}] O₂ cathodes”, *J. Mater. Chem. A*, 7, pp.5463–5474, **2019**.
19. Barman, K., Edwards, M. A., Hickey, D. P., Sandford, C., Qiu, Y., Gao, R., Minter, S. D., White, H., “Electrochemical Reduction of [Ni (Mebpy)₃]²⁺. Elucidation of the Redox Mechanism by Cyclic Voltammetry and Steady-State Voltammetry in Low Ionic Strength Solutions”, *ChemRxiv.*, 11782266. R1. doi.org10.26434, **2020**.
20. Nicholson, R. S., Shain, I., “Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems”, *Anal. Chem.*, 36, pp.706-723, **1964**.

第4章 結晶粒子活用による助剤削減電極

4-1: 緒言

4章では、金属酸化物の結晶活用による不要助剤の削減を検証した。3章において検証したリチウムイオンバッテリー (LIB) 用の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523) 結晶を金属酸化物層の高密度化を実現した。しかしながら、高密度に伴い不要な助剤を削減できれば、例えば、接着剤であるバインダーは絶縁物であり、その削減はデバイス性能向上に有利と考えた^{1) ~ 4)}。また、シートヒータなどの加熱デバイスでは、金属酸化物ペーストに炭素繊維が助剤として活用されている。本来であれば金属酸化物がデバイス性能の要因になり、性能の低い炭素繊維は削除したいはずである。しかし、炭素繊維が形成するネットワークは金属酸化物粒子間を導電経路の維持、あるいは亀裂を抑制する効果があり、添加量の削減が難しいのが現状である^{5)・6)}。そこで本章では金属酸化物系結晶を用いた二粒子混合型構造デザインによる助剤削減を目指す。

高機能デバイスの利用が進む現代において、リサイクルも課題の一つに挙げられる。とりわけ LIB 材料にはリチウム、ニッケルやコバルトなど、レアメタルあるいは産出国が限定される材料が含まれている。供給リスク回避のため、これらの素材を有効に循環する方法が熱望されている。LIB リサイクルの研究は、多様な方法が提案されている^{7) ~ 10)}。例えば、粉碎焼却法や機械式粉碎方法によるリサイクルが挙げられる。これらは真空加熱炉または不活性ガス環境下で、LIB の粉碎や分級(磁気分離含む)などを組み合わせ、電極由来の材料と筐体由来の材料に分け、活物質を微粒化できる^{11)・12)}。ただし、現在の工程では多く時間とコストが掛かるため、LIB 材料のリサイクル普及が遅れている原因となっている。そこで本章で目指している LIB における助剤削減は、リサイクルに必要な金属酸化物層の分離に有利と考えた。現状では、NCM523 電極内の助剤比率が 10 wt% と多いため、リサイクルには不向きであるが、電極構造の改良により、助剤比率を下げ、高出力・リサイクルを両立できると考えた。

一方で、二粒子混合型電極の改良の指針として、助剤比率の低減が必須と考えられるが、低助剤条件下で、高度に助剤が分散された、あるいは空隙を充填した二粒子混合型電極を作ることは容易ではない。これは、電極構成や製造プロセス内にさまざまなトレードオフ因子が存在することと関連する。例えば、助剤量はスラリー粘度やスラリー内の NCM523 粒子の分散性に、結晶粒子径は空隙充填性にそれぞれ関わる。電極における NCM523 粒子の分離性は、粒子間の密着面積と関連すると想定できるため、いずれも正の分離率寄与が考えられる。さらに、スラリー乾燥速度は電極均一性に関与するため、相関がより複雑となる。このた

め、単純に助剤添加量を減らすだけでは、必ずしも分離率向上に繋がらない。後述のように、今回想定する因子数は、活物質材料・助剤添加量・プロセス工程など 11 種類に及ぶ。仮に各因子を 2 水準ずつ考慮するだけでも、2048 通りの実験条件の組み合わせとなる。このなかから最適値を見つけることは容易ではなく、実験数削減に有効と知られる実験計画法を用いても、その効果は限定的と考える¹³⁾。そのため、機械学習を用いた。機械学習は、多次元問題を数理統計的に解くことができ、未来予測が可能なため、広い実験空間の中から適切な条件を短時間で探索できる。機械学習を用いれば、多次元にわたる電極製造パラメータを駆使し、分離率に優れる電極構造を効率的に見いだすことができると考えた。

この章では、二粒子混合型電極において、低助剤比率・微結晶添加条件下で高い分離率を示す電極構造を発見すること、ならびにその電池性能を理解することを目的とした。具体的には、3 章に引き続き、NCM523 を対象とする金属酸化物に定めて、フラックス法により多様な結晶粒子を育成するとともに、製造プロセス内因子を変えて様座な電極を作製した。その金属酸化物の分離率をもとに機械学習の一手法である多変量解析のモデルを作り、製造プロセス内因子を寄与可視化するとともに、適用の実験計画法を導入することで高分離率・高出力電極具現化の可能性を探った。これらの結果をまとめて、二粒子混合型電極の電極構造に及ぼす結晶粒子の寄与を議論する。

4-2 : 実験方法

4-2-1 : NCM523 結晶育成

NCM523 結晶の育成は過去文献を参考にして、フラックス法を用いた¹⁴⁾。溶質には NiO (1.33 g : 純度 99 %以上), Co₃O₄ (0.57 g : 純度 66~74 %以上), MnO₂ (0.93 g : 純度 90 %以上) および Li₂CO₃ (1.45 g : 純度 99 %以上) を、フラックスには Li₃BO₃ (0.71 g : 純度 99 %以上) を用いた。原料粉末はいずれも富士フイルム和光純薬(株)製であり、精製せずに使用した。また、市販の正極活物質には、宝泉(株)製の二次粒子型 NCM523 (NCM523-ME5E12D) を活用した。

上述の出発原料を乳鉢で 15 分間乾式混合した後、マグネシア坩堝に入れて、チューブ炉 [KTF045N1, 光洋サーモシステム(株)] に設置した。0.5 L · min⁻¹ の酸素雰囲気下で、昇温速度 600 °C · h⁻¹ で 1000 °C まで加熱し、その温度で 3 h 保持した後、室温まで徐冷した。生成物を温水 (60 °C) 洗浄することで、残存するフラックスを溶解除去し、目的結晶を単離した (NCM523-O と呼ぶ)。その後、NCM523-O をエタノール 10~20 mL と共にボールミル [Premium line P-7, フリッチュ・ジャパン(株)] に投入し、回転数 400 rpm で 4 h 粉砕した (NCM523-B と呼ぶ)。このほか、硫酸塩を出発原料にして NCM523 結晶を育成した。君島らの論文を参考に、Ni, Co, Mn の硫酸塩を出発原料とし、NCM523 の前駆体 [NCM(OH)]

を作製した¹⁵⁾。得られた前駆体 : 3.36 g と Li_2CO_3 : 1.49 g および Li_3BO_3 : 0.15 g を混合し、NCM523-O と同様の加熱条件で NCM523 結晶を育成した (NCM523-H と呼ぶ)。

引き続き、得られた各結晶粒子をアニール処理した。元素分析結果に基づいて、 $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) = 1.05 : 1.0$ のモル比になるように Li_2CO_3 を添加した後、マグネシア坩堝に入れて、チューブ炉で酸素ガスを $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 供給しながら、 850°C の温度で 5h 加熱した。なお、加熱後のサンプルをアルゴン雰囲気下でアルミパウチして保管した。

4-2-2 : 物性の測定方法

NCM523 の結晶形状観察には走査型電子顕微鏡 [SEM, JCM-5700, 日本電子(株)] を用い、加速電圧 15 kV で観察した。結晶相の同定には X 線回折 [XRD, SmartLab, (株)リガク] を用いた。CuK α 線 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) を使用し、45 kV, 200 mA で分析した。なお、 2θ 範囲 $10 \sim 80^\circ$ 、スキャン速度 10°min^{-1} 、分解能 0.02° である。粒度分布測定には、レーザー回折式粒度分布計 [SALD-7100 nano, (株)島津製作所] を用いた。純水中で超音波 (32 kHz, 40 W) を試料に照射して分散させて測定した。Li, Ni, Mn, Co の元素組成は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP, SPS5510, 日立ハイテクサイエンス) により評価した。各 NCM523 結晶 10 mg に 3 mL の塩酸 (35~37%, 富士フイルム和光純薬) を加え、 180°C のホットプレート上で加熱して試料を溶解させた。引き続き、純水 97 mL を添加し、希釈した後、プラズマ照射し、 $0.75 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ の Ar ガスフロー下で溶液の組成を評価した。

4-2-3 : 電極作製と評価

各 NCM523 の電池特性は、R2032 コイン型電池を用いて調べた。電極は、Fig. 4-2-1 に示す製造プロセスで作製した。

ステップ(1) : スラリー製造

NCM523, アセチレンブラック, ポリフッ化ビニリデン (PVDF) の混合物に NMP を添加してスラリー化した。NCM523 は、結晶粒子 (NCM523-O, B, H) と二次粒子 NCM523 を 8 : 2 wt% の割合で混合した。

ステップ(2) : 塗布

バーコーター (三井電気精機株式会社 : TC-3) を使い、所定の塗布高さに設定して、 $9 \text{ mm} / \text{sec}$ の速度でスラリーをアルミ箔上に塗布した。

ステップ(3)：加熱

スラリー塗布した電極を所定温度で加熱し、スラリー溶媒を蒸発させた。その後、所定温度で約 10 時間真空乾燥した。

ステップ(4)：プレス

アルミ箔－構成物間や構成物内の接合面積を増やすため、所定の圧力で電極を加圧処理した。

製造プロセス

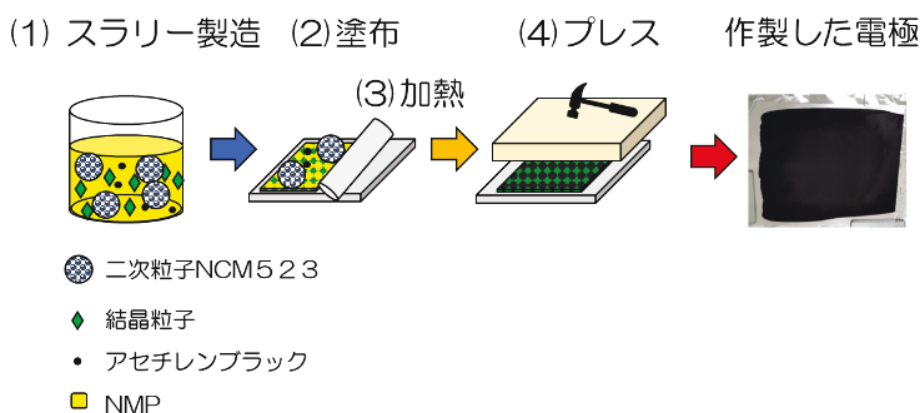


Fig. 4-2-1 Schematic electrode-fabrication process through (1) preparation of slurry, (2) coating the slurry on Al foil as a current collector, (3) heating, (4) pressing the electrode, and the resultant electrode.

Fig. 4-2-1 に作製した電極を ϕ 14 mm に打ち抜いてコインセルに用いた。コインセルは Ar を充填したグローブボックス中で組立てた。対極およびセパレータとして、それぞれ金属 Li 箔およびポリプロピレンフィルム（旭化成株式会社：セルガード# 2400）を使用した。電解液は、エチレンカーボネート（30 vol%）とジメチルカーボネート（70 vol%）の混合溶液を含む 1 モル濃度 LiPF_6 （LGB-00018：キシダ化学株式会社）である。電圧範囲を 2.8～4.3 V に設定して、ガルバナスタット/ポテンショスタット（HJ1005SD8：北斗電工株式会社）を用いて、室温にて constant current (CC) モードで充放電試験を実施した。NCM の 1 C レートの電池容量は Xiaobo らの研究を参考に 190 mAh / g として、各 C レート電流を算出した。1 C の計算式を以下に示す¹⁶⁾。

$$C = E_w \times S_c \times 190 \quad (\text{式 4-2-1})$$

ここで、 E_w は電極重量 (g)， S_c は固形分(活物質)濃度 (wt%) である。

4-2-4：電極分離

作製したコインセルを分解し、電極を取り出した。超音波を使い、取り出した電極中の構成物とアルミ箔との分離試験を実施した。電極は 10 mL NMP に浸漬し、37 kHz, 40 W で 3 分超音波処理した。その後、電極を取出し、60 °C の恒温槽で 1 日乾燥させた。超音波試験を実施する前後の重量変化比を分離率と定義して、以下の計算式で算出した。なお、ここでの重量はアルミ箔を除いた分を指す。

$$\text{分離率} = (\text{初期重量} - \text{試験後重量}) / \text{初期重量} \times 100 \quad (\text{式 4-2-2})$$

4-2-5：機械学習解析

本研究では、製造プロセス内因子(スラリー製造・塗布・加熱・プレス工程で実施する 11 条件)を説明変数、分離率を目的変数にした回帰モデルに基づいて、広い実験空間の中から分離率の優れた実験条件を提案・実験する適応的実験計画を実施した。解析には Addinsoft 社の XLSTAT を用いた。Fig. 4-2-2 に機械学習解析のフローチャートを示すとともに、各工程を以下説明する。

分離実験：

4-2-4 で示した手順で電極分離を実施した。

データ入力：

分離結果をもとに説明変数・目的変数からなる学習用データセットを作成した。なお、初期学習データ数は 40 であった。

データクレンジング：

説明変数に対して相関分析を実施し、相関係数が 0.95 以上となる因子の組のうち、1 つを残した。これは説明変数同士の相関が高い場合に、説明変数間に生じる多重共線性に基づく、機械学習モデルの予測精度低下を避けるためである。

モデリング：

慣例に従って、データセットを 3 : 1 の割合で訓練データとテストデータにランダム分割した。訓練データを標準化したのち、式 3 に示す重回帰モデル $F(X)$ を使って多変量回帰分析を実施した^{17) ~ 19)}。

$$F(X) = \sum_{i=1}^n a_i X_i + a_0 \quad (\text{式 4-2-3})$$

ここで、 X は説明変数の全要素 (x_1, x_2, \dots, x_N)、 a_0 は切片、 a_i は回帰係数、 x_i は i 番目の説明変数に対応する。回帰モデルに対するテストデータの予測 - 実測プロットから決定係数 R^2 を以下の式 4-2-4 から求めた。

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{式 4-2-4})$$

ここで、 y_i は実験値、 \hat{y}_i は予測値、 \bar{y} は平均値である。次に、作成した回帰モデル(式 4-2-4)から分離率に対する製造プロセス内因子の寄与度を可視化した。まず、各説明変数の平均値 $X[\bar{x}_i (i=1,2,3,\dots,N)]$ を求めた。次に、任意の i (i' とする) を 1 つ選び、 x_i' は最大・最小の範囲を、残りの x_i は平均値 \bar{x}_i を式 4-2-3 に代入することで、説明変数 i' に対する分離率予測値を求めた。 i' を変更することで、各説明変数に対する分離率予測値を全て求めた。

仮想実験提案：

製造プロセス内因子を使い、結晶粒子を含めた既存条件の範囲内で仮想実験条件を 100 通りランダム作成した。なお、助剤(アセチレンブラック・PVDF)が導電性付与・活物質固定に必須と考えて、下限値を 1 wt% に設定した(通常は 5 wt%)。作成した仮想実験条件を回帰モデルに代入することで、分離率予測結果を出力した。この中で最も高い分離率を示す仮想実験条件を選抜した。なお、提案された実験条件のうち結晶粒子径といった離散値を持つ因子に関しては、条件に近いサンプルを用意することで実験可能にした。

提案条件実施：

選抜条件をもとに電極作製・分離実験をして、分離率を求めた。分離率が最高値を更新しない場合は、実験結果を新たな学習データとみなし、データ入力から解析をやり直した。結晶粒子を含む条件で最高値を更新した時点で実験終了とした。最後に、最高値を更新した電極の充放電試験を実施した。

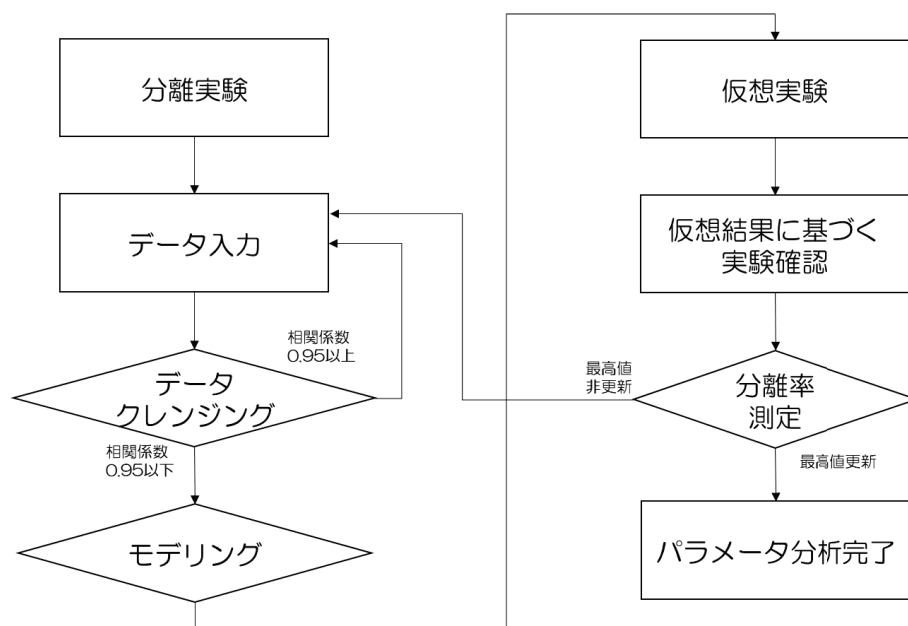


Fig. 4-2-2 Flowchart of the adaptive design of experiments for electrode fabrication & separation in this study.

4-3 : 結果と考察

4-3-1 : フラックス育成した NCM523 結晶の結晶学的特性

今回想定する電極構造は、NCM523 の市販粒子(二次粒子型)と結晶粒子を構成因子とするため、結晶粒子の粒径が分離率や電池性能に相関する可能性を秘める。そこで、粒径の異なる3種類の結晶粒子(NCM523-O, B, H)を準備した。育成した結晶のXRDパターンをFig. 4-3-1に示す。(a)~(c)は各結晶粒子、(d)は市販二次粒子型 NCM523 に対応する。比較のため、(e)に $\text{Li}(\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333})\text{O}_2$ (NCM111) の基準 XRD プロファイル (International Centre for Diffraction Data: ICDD 01-07-8071) を示す。(a)~(d)いずれのサンプルも基準回折線パターンと類似し、NCM系の結晶構造をもつと同定した。

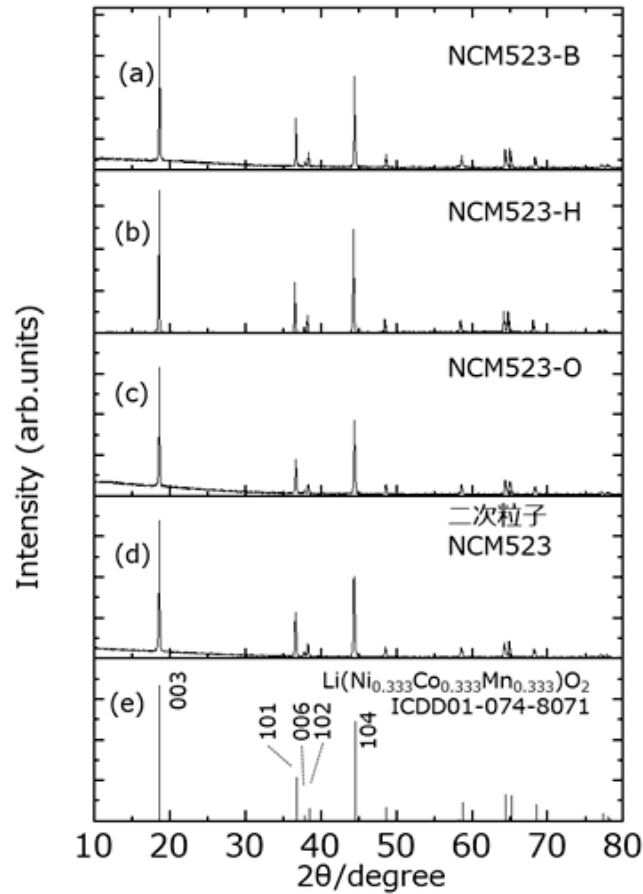


Fig. 4-3-1 XRD patterns of (a) NCM523-B, (b) NCM523-H, (c) NCM523-O, (d) NCM523 secondary particle, and (e) reference data of NCM111 (ICDD 01-07-8071).

次に、各粒子径を調べた。Fig. 4-3-2 (a)～(c)に、それぞれ NCM523-B, NCM523-H および NCM523-O の SEM 画像を示す。これら粒子は多面体の一次粒子結晶であり、Fig. 4-3-2 (d)に示す二次粒子型 NCM523 と異なり、凝集が比較的少なかった。Fig. 4-3-2 (e)に示す体積基準粒度分布からは、NCM 結晶の平均粒径がそれぞれ $0.98 \mu\text{m}$ (NCM523-B), $2.8 \mu\text{m}$ (NCM523-H), $4.3 \mu\text{m}$ (NCM523-O) となり、有意な差が見られた。なお、二次粒子型 NCM523 の平均粒径は $12.5 \mu\text{m}$ であり、結晶粒子は二次粒子の半分以下のサイズであった。二粒子混合型電極では、粒径比率が約 0.4 倍以下の時に、効果的に空間充填できることが試算されており^{1,2)}、今回作製した結晶粒子がその条件を概ね満たすことを確認した。そのため、結晶粒子径と分離率の相関解析に利用可能な粒子を準備できた。

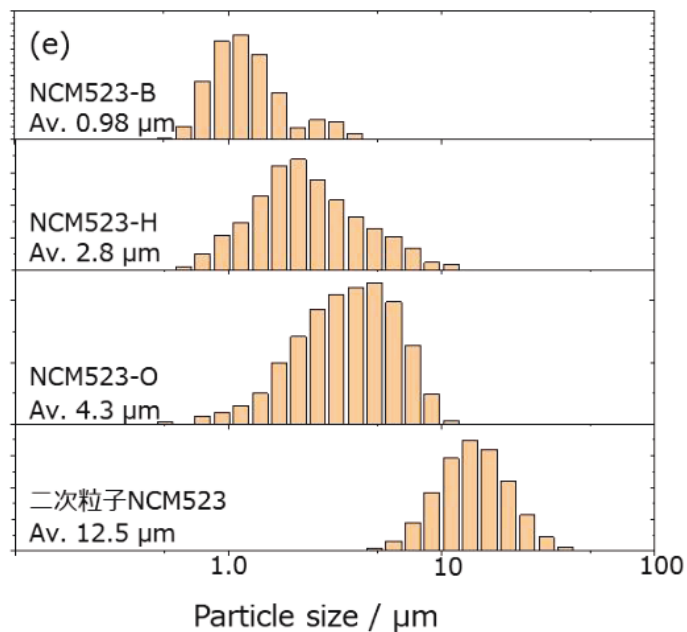
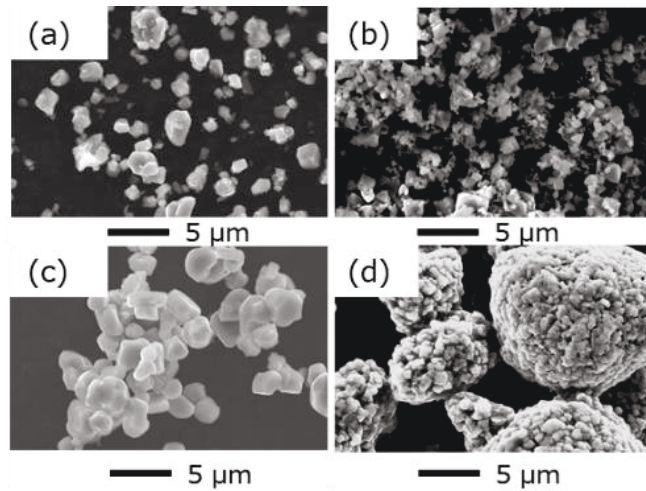


Fig. 4-3-2 SEM image of (a) NCM523-B, (b) NCM523-H, (c) NCM523-O, (d) NCM523 secondary particle. (e) particle size distributions of them.

4-3-2 : 回帰モデルの作成と寄与因子特定

初めに、分離率と製造プロセス内因子の相関を調べた。得られた全因子の最大・最小・平均・分散を Table 4-1 に示す。製造プロセス内因子である説明変数は、最大/最小の範囲を広げた。また、目的変数である分離率は、分散値の高い結果が得られ、汎用性の高い回帰モデルに必要なデータが取得できた。

Table 4-1 Summary of factors of electrode-fabrication process as explanatory variables and electrode-separation rate as an objective variable. Their descriptive statistics are also shown.

変数	工程	項目	単位	最大	最小	平均	不偏分散
説明変数	(1) スラリー製造	二次粒子 NCM523	g	0.48	0	0.28	0.05
		二次粒子径	μm	12.5	0	6.25	40.06
		結晶粒子	g	0.45	0	0.24	0.04
		結晶粒子径	μm	4.7	0	1.37	2.03
		アセチレンブラック	g	0.025	0	0.02	0.00
		PVDF	g	0.25	0.05	0.17	0.01
		NMP	g	150	50	115.00	923.08
	(2) 塗布	塗布高さ	mil	5	2	3.60	2.09
	(3) 加熱	NMP 蒸発	°C	150	100	107.03	246.85
		PVDF 焼結	°C	150	100	123.00	226.67
	(4) プレス	プレス圧	kN	100	50	75.00	641.03
目的変数		分離率	wt%	99	0	59.85	1513.77

Fig. 4-3-3 は、製造プロセス内因子の相関マップである。赤・青のコントラストが強いほど、正・負の相関が高いことを示している。相関係数絶対値が 0.95 以上となる変数は、二次粒子 NCM523、二次粒子粒径、結晶粒子の組合せであった。多重共線性回避のため、このうちの 2 変数(二次粒子径、結晶粒子)を説明変数から除いて解析を進めることにした。相関分析の結果、残った 9 因子の説明変数(二次粒子 NCM523、結晶粒子径、アセチレンブラック、PVDF、NMP、塗布高さ、NMP 蒸発、PVDF 焼結、プレス圧)を用いて、分離率を説明する回帰モデルを作成した。訓練/テストデータに対する予測/実測プロットを Fig. 4-3-4 に示す。R² が 0.65 を超えたため、分離率に対し、一定の説明力のある回帰モデルが作成できた。

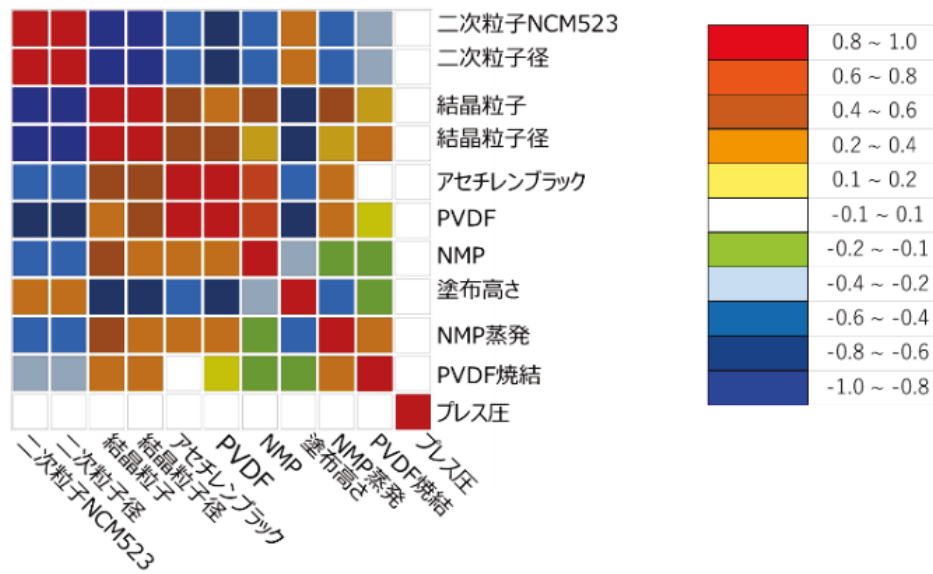


Fig. 4-3-3 Correlation map of electrode-fabrication process as explanatory variables.

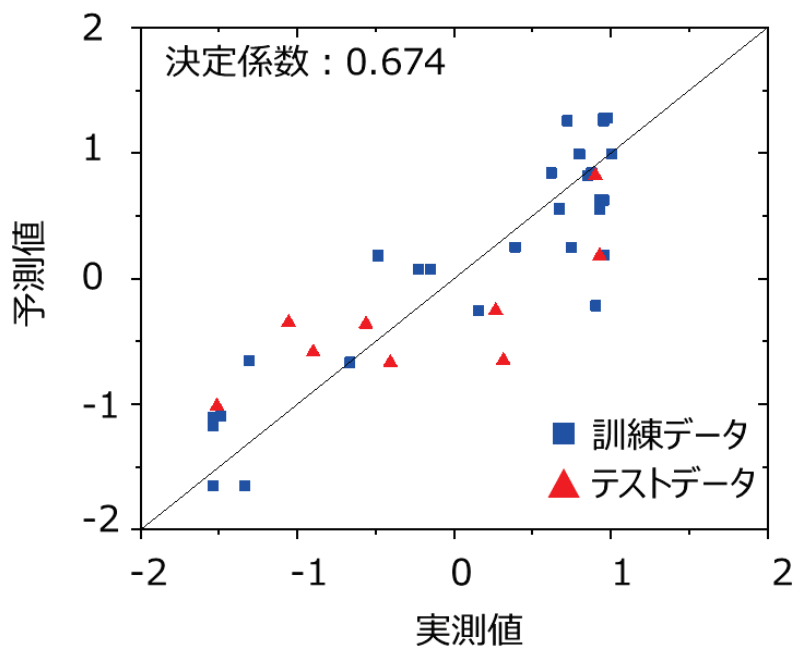


Fig. 4-3-4 Predicted-actual plot for multiple regression analysis between electrode-separation rate and the electrode-fabrication process. Blue squares and red triangles indicate the value for training and test data, respectively.

Fig. 4-3-5 に、分離率の製造プロセス内因子に対する依存性を散布図で示した。いずれの変数も分離率に相関するが、その寄与度には相違があった。寄与が大きいものには、結晶粒子径・PVDF・焼結温度が挙げられ、これら因子が小さいほど分離率が向上する傾向がわかった。結晶粒子径は電極内空隙・粒界接触(接着)面積に寄与する。また、PVDF はアルミ箔や NCM523 粒子との接着効果、焼結温度は助剤密着と関わるため、分離率にこれら因子が寄与することは理にかなっている。

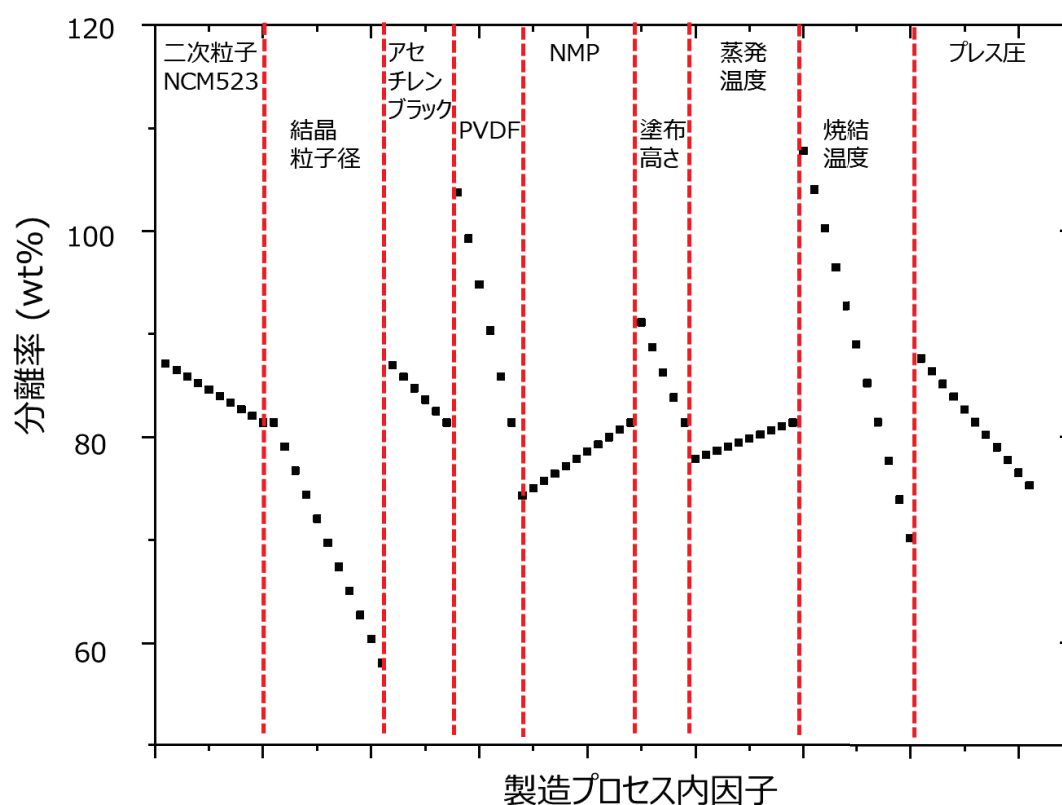


Fig. 4-3-5 Dependence of separation rate on each factor in the electrode-fabrication process.

4-3-3 : 適用的実験計画による分離率の効果検証

作成した回帰モデルから、仮想実験を実施した。Fig. 4-3-6 はその結果であり、縦軸に分離率、横軸に仮想実験番号を示した。ランダム作成された実験条件を反映して、様々な予測結果が得られた。このうち、図中の赤丸 No.21 条件が最高の分離率を予測したため、この提案条件を含む、以下の 4 種類の電極を検討した。

- ・電極 A : NCM523 は二次粒子のみを使用する。他の製造プロセス内因子は一般的な条件であり、これを基準条件と定義する。

- ・電極 B : 二次粒子 NCM523 と NCM523-B が 8:2 wt% の割合で粒子混合。この他の製造プロセス内因子は電極 A と同じとする。これを比較実験 1 と定義する。
- ・電極 C : NCM523 は電極 A と同様に二次粒子のみとし, その他の製造プロセス因子を仮想実験条件 No.21 と同様にする。これを比較実験 2 と定義する。
- ・電極 D : 仮想実験条件 No.21 で作製する。

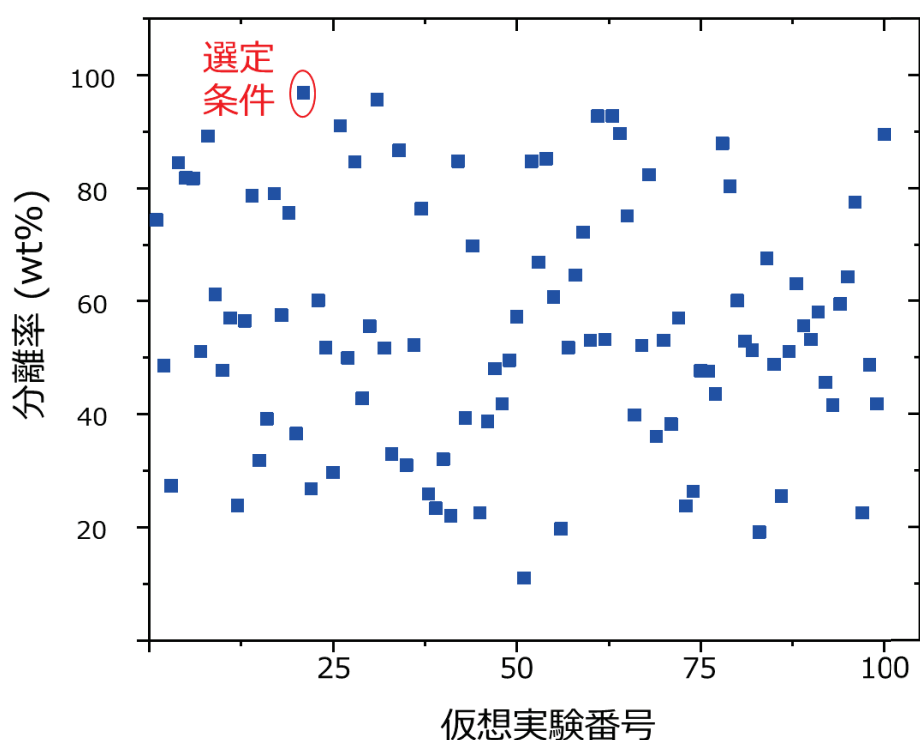


Fig. 4-3-6 Predicted separation rates for 100-kinds of virtual experimental conditions estimated from multiple regression model.

Table 4-2 に電極作製条件を示した。ここでは基準となる電極 A に加えて, 結晶粒子径の効果を検証するために電極 B, C を作製した。提案された電極 D は, アセチレンブラックと PVDF がそれぞれ 2 wt% であり, 従来の 5 wt% と比べて相当低く, 結晶粒子搭載と助剤低減の両立が可能な電極構造であった。

Table 4-2 Electrode-fabrication conditions & electrode-separation rates for electrodes A, B, C, and D.

変数	工程	項目	単位	電極 A	電極 B	電極 C	電極 D
				基準条件	比較実験 1	比較実験 2	No.21
説明変数	(1) スラリー製造	二次粒子 NCM523	g	0.45	0.36	0.48	0.384
		二次粒子径	μm	12.5	12.5	12.5	12.5
		結晶粒子	g	0	0.09	0	0.096
		結晶粒子径	μm	0	0.98	0	0.98
		アセチレンブラック	g	0.025	0.025	0.01	0.01
		PVDF	g	0.025	0.025	0.01	0.01
		NMP	g	375	375	190	190
	(2) 塗布	塗布高さ	mil	5	5	5	5
	(3) 加熱	NMP 蒸発	°C	100	100	100	100
		PVDF 焼結	°C	120	120	100	100
(4) プレス	プレス圧	kN	50	50	50	50	
目的変数		分離率 (予測値)	wt%	62.42	53.6	101.27	93.13
		分離率 (実測値)	wt%	70.96	54.43	94.33	98.27

Fig. 4-3-7 に分離実験後の電極外観を示す。分離率は、電極 D (分離率 98 %) > 電極 C (分離率 94 %) > 電極 A (分離率 71 %) > 電極 B (分離率 54 %) の順であった。電極 B の分離率は電極 A よりも低く、結晶粒子径の負の相関を反映していた。一方で、電極 D では最大の分離率を示した。この電極は、類似条件で結晶粒子を除いた電極 C と比べても分離率が高く、結晶粒子径が有限であっても分離率が向上した。多次元的に製造内因子を最適化したことで、結晶粒子径の寄与よりも他因子の複合的寄与が上回ったと考えられる。なお、電極 A-D の作製条件を回帰モデルに代入することで得られる予測値は、実測値との誤差が 10 % 以下であり、モデルが高精度であることもわかった。

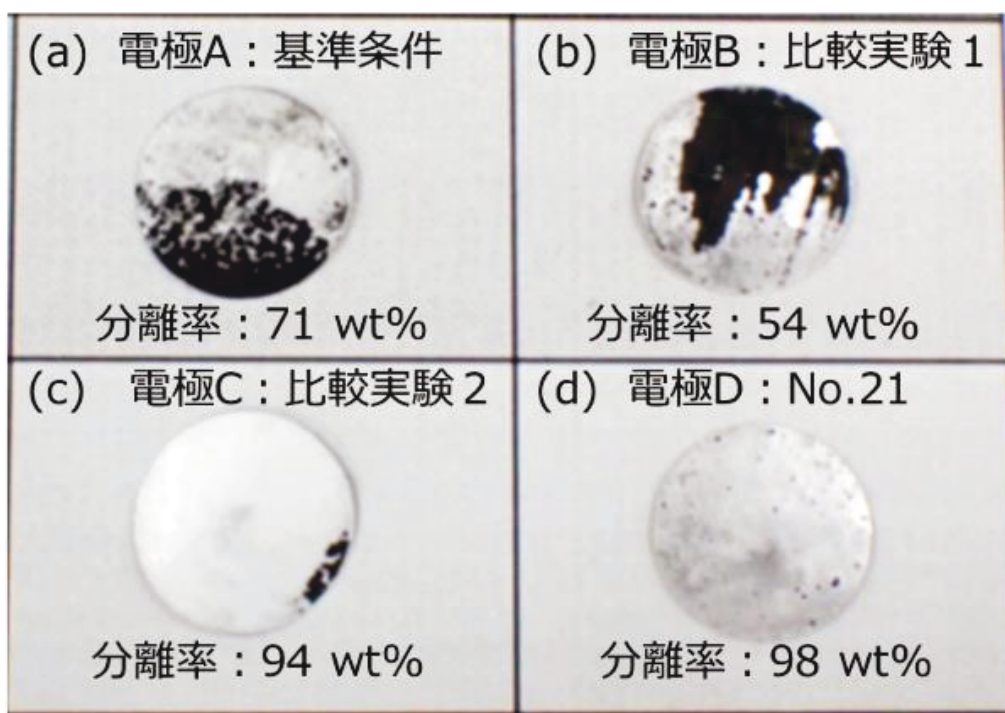


Fig. 4-3-7 Appearance of electrodes after separation tests for (a) electrode A (Reference), (b) electrode B (Comparative sample 1), (c) electrode C (Comparative sample 2), (d) electrode D (No. 21 sample).

4-3-4 : 高分離率を示す電極の電池評価

得られた電極の電極構造と電池性能を調べた。SEM を用いて各電極を表面観察した。電極 A からは、10 μm 程度の円形粒子の隙間に空隙が生じ、不定形固形物が偏在する様子が見られた (Fig. 4-3-8 (a))。これらはそれぞれ二次粒子 NCM523 と助剤と考えられる。電極 B では、二次粒子の隙間に結晶粒子が入り込み、空隙が充填される様子が見られたものの、依然不定形固形物の偏在が見られた (Fig. 4-3-8 (b))。電極 C では電極 A に比べて粒子間の空隙が減少した (Fig. 4-3-8 (c))。電極 D は電極 C と類似していたが、粒子間の空隙が更に減少した (Fig. 4-3-8 (d))。電極 C, D での空隙改善は、電極内の助剤比率減少と結晶粒子の効果的充填のためとみられる。

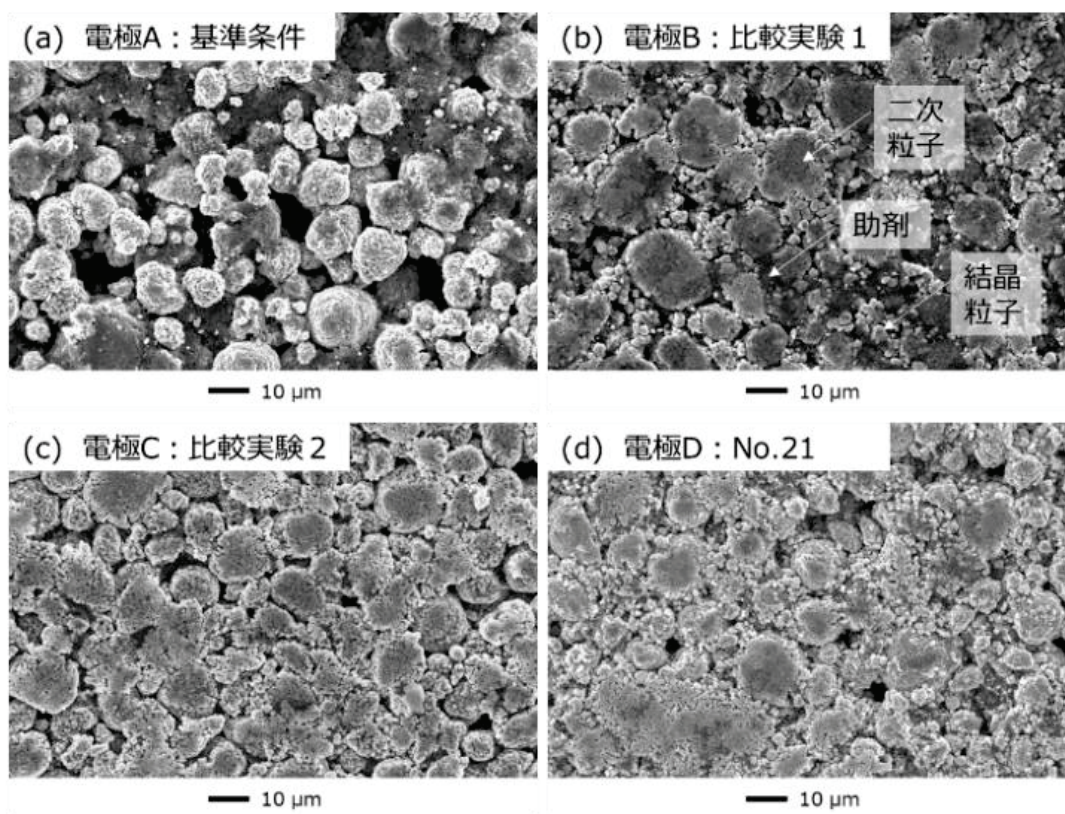


Fig. 4-3-8 Surface SEM images of (a) electrode A, (b) electrode B, (c) electrode C, and (d) electrode D.

次に分離率が A と比べて向上した電極 C, D について高出力電池性能を評価した。Fig. 4-3-9 (a)は 0.05 C - 5 C の範囲の放電レート特性を示す。0.05 C ではないずれも $165 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上の容量が見られた。C レートが増加するにしたがって一様に容量が低下したものの、その低下率に有意な差は見られなかった。Fig. 4-3-9 (b)は 1 C での放電サイクル特性である。電極 A では初期容量が $153 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、これが $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (閾値容量) を下回るまで 44 サイクルを要した。他の 2 つの電極では、初期容量は同等であったが、閾値容量を下回るまでのサイクル数は、電極 C が約 1.8 倍、電極 D が約 2.2 倍へと向上した。これらの結果は、低い助剤比率においても製造プロセス内因子の多次元最適化と結晶粒子搭載が高出力特性の向上に寄与することを示している。つまり、結晶粒子による電極高密度化と助剤の分散性向上によると考えられ、電池特性における粒子混合の優位性を表している。

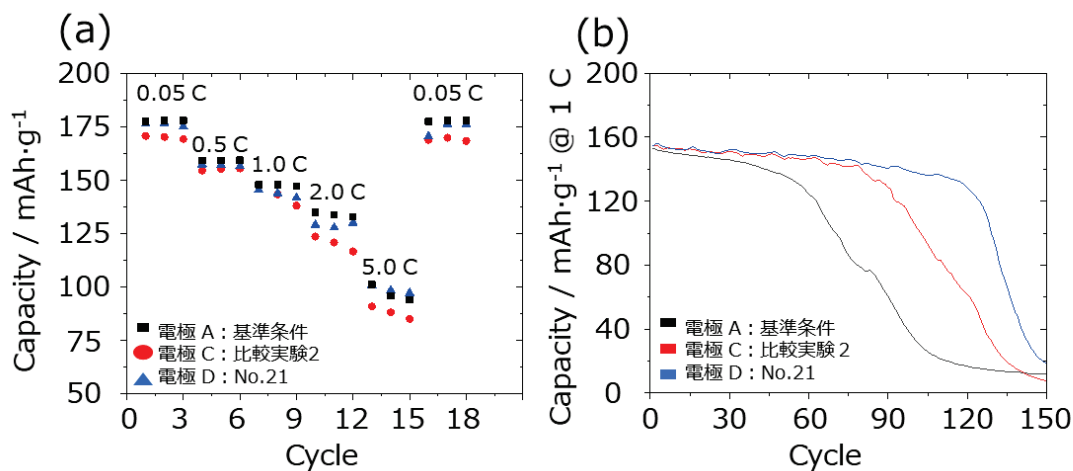


Fig. 4-3-9 Battery characteristics of electrodes A, C, and D. (a) Rate performances, (b) cycle performances @ 1 C.

4-4 : 4 章まとめ

この章では二粒子混合型電極製造プロセスの NCM523 電極構造，電池性能および分離性への影響を機械学習により調査した。その結果，結晶粒子径や PVDF 量が分離率に負の相関をもつ支配的寄与因子であることを明らかにした。次に，適用的実験計画法を用い，助剤低減かつ結晶粒子搭載条件下で，高い分離率を示す電極構造を予測・提案できた。この提案に基づき作製した電極は，分離率 98 wt%で，従来電極(>165 mAh·g⁻¹@0.05 C, >140 mAh·g⁻¹@44 サイクル@1 C)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を示した。作製した電極は，導電助剤・結着剤が 2 wt%であり，助剤量が従来品(それぞれ 5 wt%)よりも少ないにもかかわらず，優れた電池特性を発現した。つまり，結晶粒子添加の効果は電極内における NCM523 粒子の接触表面積増加を意味しており，二次粒子と結晶粒子を介した新たな伝導経路が構築でき，二次粒子単独の電極デザインと比べ，少ない助剤でも電池特性が維持できると分かった。

さらに電極内の助剤比率と伝導効率トレードオフの関係があることは明らかであり，分離率や出力特性の高度な両立は難しい。実際，結晶粒子といった単一変数を考慮するだけでは，分離率や電極特性の同時改善ができなかった。今回，機械学習で電極をデザインすることで，わずか 40 回ほどの実験で，この課題を解決できた。

本章では，結晶粒子の電極活用により，助剤低減が可能な電極製造プロセスを提案できた。高出力でリサイクル可能な電池開発の端緒を拓いたと考える。今回提案した電極構造とそれを導くプロセス最適化方法論は，他の NCM, LiCoO₂,

LiFePO₄ など、あらゆる活物質に適用できる。今後ますます求められる循環可能な高性能電池の開発に役立つ知見となると期待する。

参考文献

1. Zhang, M.; Bian, Y.; Xu, S.; Fan, E.; Xue, Q.; Guan, Y.; Wu, F.; Li, L.; Chen, R., “Innovative Application of Acid Leaching to Regenerate Li (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}) O₂ Cathodes from Spent Lithium-Ion Batteries”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 6, pp.5959–5968, **2018**.
2. Yang, J.; Xia, Y., “Suppressing the Phase Transition of the Layered Ni-Rich Oxide Cathode during High-Voltage Cycling by Introducing Low-Content Li₂MnO₃”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, pp.1297–1308, **2016**.
3. Holtstiege, F.; Koc, T.; Hundehage, T.; Siozios, V.; Winter, M.; Placke, T., “Toward High Power Batteries: Pre-lithiated Carbon Nanospheres as High Rate Anode Material for Lithium Ion Batteries”, *ACS Appl. Energy Mater.*, 1, pp.4321–4331, **2018**.
4. Li, J.; Zhuang, N.; Xie, J.; Zhu, Y.; Lai, H.; Qin, W.; Javed, M. S.; Xie, W.; Mai, W., “Carboxymethyl Cellulose Binder Greatly Stabilizes Porous Hollow Carbon Submicrospheres in Capacitive K-Ion Storage”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, pp.15581–15590, **2019**.
5. 八名拓実, 高野慶, 橋本剛, “単層 CNT を用いた新規導電ペーストの開発”, 日本画像学会誌, 第 50 卷, 第 4 号, pp.301-307, **2011**.
6. 太田雄喜, 一色鉄也, 富田正憲, 柳沢隆, 金田一男, 高橋秀剛, 塚田高行, 沖野不二雄, “カーボンナノ材料をフィラーとするゴムコンポジット面状発熱体の電気抵抗特性”, 炭素学会誌, No. 238, pp.87-91, **2009**.
7. Sloop, S. E.; Crandon, L.; Allen, M.; Lerner, M. M.; Zhang, H.; Sirisaksoontorn, W.; Gaines, L.; Kim, J.; Lee, M., “Cathode healing methods for recycling of lithium-ion batteries”, *Sustainable Materials and Technologies*, 22, pp.1-8, **2019**.
8. Refly, S.; Floweri, O.; Mayangsari, T. R.; Sumboja, A.; Santosa, S. P.; Ogi, T.; Iskandar, F., “Regeneration of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode Active Materials from End-of-Life Lithium-Ion Batteries through Ascorbic Acid Leaching and Oxalic Acid Coprecipitation Processes”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 8, pp.16104–16114, **2020**.
9. Lin, J.; Li, L.; Fan, E.; Liu, C.; Zhang, X.; Cao, H Sun, Z.; Chen, R., “Conversion Mechanisms of Selective Extraction of Lithium from Spent Lithium-Ion Batteries by Sulfation Roasting”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, pp.18482–18489, **2020**.

10. Li, S.; Tian, H.; Su, Z., “Pretreatment by Ultrasonic-Assisted Solvent Dissolution and Electrochemical Performance of Recycled $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Electrode Waste Material”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 15, pp.5089–5101, **2020**.
11. Joseph, J., R.; Saptak, R.; Vida, K.; Kenny, W., Z.; Yang, D., C.; Xian, Y. T.; Michael, C.; Daniel, M.; Qingyu, Y.; Madhavi, S., “Green Recycling Methods to Treat Lithium-Ion Batteries E-Waste: A Circular Approach to Sustainability”, *Adv. Mater.*, 34, pp.2103346-2103374, **2022**.
12. Shigeeki, K.; Kenichi, H.; Hidemasa, K.; Syogo, K.; Junji, S.; Norihiro, M.; Tatsuya, O.; Yasuji, M. "A Study on Selective Crushing and Physical Separation of Roasted Spent Lithium Ion Batteries”, *Journal of MMIJ*, Vol.128, No.6, pp.232 – 240, **2012**.
13. 柏村孝義, 白鳥正樹, 于強, 国府田勲, “実験計画法, 数理計画法を用いた構造最適化”, 日本機械学会論文集, A 編 62 卷, 601 号, pp.218-223, **1996**.
14. Kazuyuki, S., Tetsuya, Y.; Kazunori, F.; Masashi, M.; Tatsuo, H.; Katsuya, T., “Growth of Polyhedral $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Crystals in a Molten Li_3BO_3 Flux and Their Role in Electrode Density and Dispersion Design”, *ACS Appl. Energy Mater.*, 5, pp.2747 – 2757, **2022**.
15. Takeshi, K.; Nobuyuki, Z.; Katsuya, T.; “Growth Manner of Octahedral-Shaped $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ Single Crystals in Molten Na_2SO_4 ”, *Cryst. Growth Des.*, 16, pp.2618 – 2623, **2016**.
16. Xiaobo, J.; Mo, Y.; Ziyou, Z.; Xianglei, C.; Chao, Y.; De, L.; Daming, C.; Yong, C., “Nd-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ as a cathode material for better rate capability in high voltage cycling of Li-ion batteries”, *Electrochimica Acta.*, 254, pp.50 – 58, **2017**.
17. 山谷祐基, 小林伸行, 木村篤史, 谷宏, “合成開口レーダを利用した高精度な作付作物分類のための機械学習アルゴリズムと衛星データの選定”, 農業農村工学会文集, No. 312, pp.I_209-I_224, **2021**.
18. Abeer, A. A.; Mohammed, Z.; Prashant, K. S.; Aseel, A.; Wesam, A. H.; Hussam, T.; R., Sureshbabu; Rajnish, R., “Human-Computer Interaction for Recognizing Speech Emotions Using Multilayer Perceptron Classifier”, *Journal of Healthcare Engineering*, pp.1-12, **2022**.
19. Haoyan, H.; Christopher, J. B.; Tanjin, H.; Amalie, T.; Alexander, D.; Bin, O.; Anubhav, J.; Gerbrand, C., “Machine-Learning Rationalization and Prediction of Solid-State Synthesis Conditions”, *Chem. Mater.*, 34, pp.7323 – 7336, **2022**.

第5章 イオン液体による結晶搭載型 NCM523 電極形成と分離回収

5-1 : 緒言

5章では、金属酸化物系の結晶成分が一部溶解したスラリーを用いた液相プロセスを検証した。また、塩化コリンと尿素からなるイオン液体に着目し、イオン液体由来の炭素複合体の利用を考えた。塩化コリン系のイオン液体は酸化物を溶解し、さらに有機物であるため、加熱により、炭化物に変化する可能性がある¹⁾。例えば、塩化コリン系のイオン液体は、それぞれ 358.15 K (85 °C) と 510.15 K (237 °C) で分解する²⁾。このイオン液体は有機物であるため、熱分解の過程で炭化物が形成されるはずである。炭化物は一般的に導電性を有するため、電極作製に適した溶媒であると考えた。さらに、金属酸化物を溶解する性質は2章で検証したバインダーフリー技術と共通する現象であり、金属酸化物の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523) への応用に適していると考えた。また3章で検証したように、結晶材料の活用が金属酸化物層の高密度形成に有効である。これら技術の融合により、①バインダーフリーで、②高密度の電極構造であり、③炭素複合体の形成による粒子密着が可能になると考えた。

一方、リチウムイオンバッテリー (LIB) 材料には、希少金属が含まれており、とりわけ NCM はリチウム、ニッケル、コバルトの酸化物である。LIB のリサイクルは、持続可能な高機能デバイスの供給に重要である。リサイクルには使用済みの電極から金属酸化物を回収し、再生されている。その再生方法には、直接再生と分解再生の2つがある。カソードヒーリングは直接再生法であり、分解再生は金属酸化物を酸溶解して、再生プロセスを実施する^{3) ~ 5)}。金属酸化物を電極から分離する方法として、溶媒浸漬法がある⁶⁾。この方法は、バインダーを溶解した後、金属酸化物を分離している。一般的に、LIB 正極には水に不溶性の有機物、負極には水に可溶性のバインダーが用いられている。そのため、溶媒浸漬には複雑な工程とインフラが必要である。また、正極バインダーを溶解するためには、N-メチルピロリドン (NMP) などの有害な溶剤が必要である^{7) ~ 10)}。有機溶媒を用いない分離方法として、電極の破碎や加熱が挙げられるが、これらの方法では活物質とバインダーの分離が困難である。活物質のみを回収するためには熱処理が必要となり、クラックやアンチサイトが発生し、過去の電池負荷による Li の損失が生じる。さらに、バインダーの熱分解による腐食性ガス (HF など) が発生するため、好ましくない¹¹⁾。そのため、従来のバインダーを含む金属酸化物層の電極構造では、環境負荷やリサイクルコストに大きな課題が残されている。

LIB を低コストでクリーンなリサイクルを実現するためには、バインダーフリー金属酸化物結晶層の創成が有効な手段になるはずである。2 章で挙げたように、溶媒中で水酸化物の前駆体を核生成できれば、バインダーフリー金属酸化物系結晶層が製造可能になる。従来とは異なる LIB 金属酸化物電極の作製手法により、リサイクル性の高い電極構造を提案する。また、イオン液体由来の炭素複合体は、加熱により分解する性質があり、これを利用して、結晶粒子を覆っている炭素複合体の密度を調整できれば、金属酸化物系結晶層が容易に分離できると考えられる。

金属酸化物の成分が一部溶解した液相プロセスによるバインダーフリー結晶層の創成におけるイオン液体の役割を理解し、電極構造の観点から、電池性能とリサイクル性を検証する。具体的には、溶媒コーティングによるバインダーフリー NCM523 結晶層の創成メカニズムと、結晶粒子を用いた高密度電極による電池特性への影響と、イオン液体由来の炭素複合体の分離効果を検証した。それら結果をまとめ、電池性能とリサイクル性を両立する高機能デバイスの製造方法を議論する。

5-2 : 実験方法

5-2-1 : NCM523 の調整

本章では 2 種類の NCM523 を用いた。1 つはフラックス法で形成した結晶粒子であり、2 つめは二次粒子である。これらは、3 章で用いた NCM523-970 と NCM523 二次粒子 (Hosen Corp. NCM523-ME5E12D) と同一組成である。

5-2-2 : イオン液体を用いたバインダーフリー NCM523 電極作製

NCM523-970 とイオン液体を反応させることで、バインダーフリーの NCM523 電極 (NCM523-IL) を作製することができる。Fig. 5-2-1 に、NCM523-IL の作製手順の概略を示す。NCM523-970 (475 mg), アセチレンブラック (25 mg), およびイオン液体 (400 mg) を 25 °C で 2 分以上混合してスラリーを調製する (Fig. 5-2-1 (a))。イオン液体は尿素 (99.0 %, 富士フイルム和光純薬, 大阪) 17.25 g と塩化コリン (95.0 %, 富士フイルム和光純薬) 20.25 g をホットプレート上で 120 °C, 1 時間混合して調製する¹⁾。このスラリーを 25 °C で Al 箔上に $9 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ の速度で、設定厚み約 $50.8 \mu\text{m}$ で塗布した。このスラリーを塗布した箔を -90 kPa の減圧下で 150 °C, 12 時間加熱する (Fig. 5-2-1 (b))。この電極を $\phi 14 \text{ mm}$ で打ち抜き、50 kN でプレスした後、350 °C で 30 分間加熱する (Fig. 5-2-1 (c))。最後に、電極を純水に浸漬して残留するイオン液体を除去し (Fig. 5-2-1 (d)), 60 °C で乾燥させる (Fig. 5-2-1 (e))。NCM523-IL の作製温度は、NCM523 の分解温度 (約 400 °C) をもとに決定した^{1 2)}。

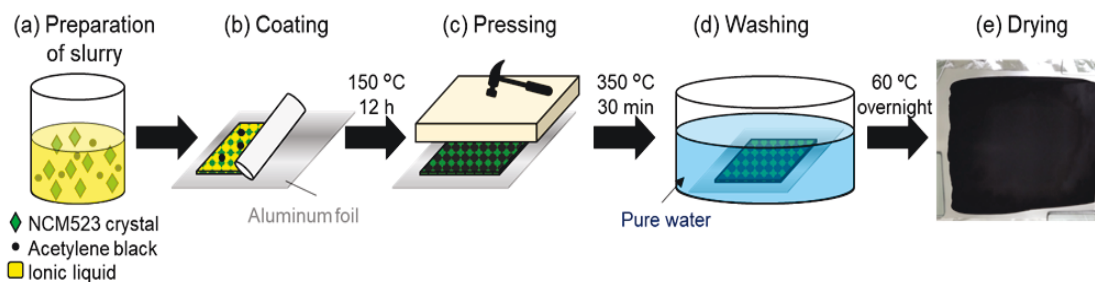


Fig. 5-2-1 Fabrication of the binder-free NCM523 electrode (NCM523-IL). The indicated processes correspond to (a) Preparation of slurry, (b) coating, (c) pressing, (d) washing, and (e) drying.

5-2-3 : 物性の測定方法

粒子と電極の形態は、走査型電子顕微鏡 (SEM, JCM-5700 and JSM-7600F, JEOL, Tokyo, Japan) を用いて、15 kV の加速電圧で観察された。また、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による組成分析およびマッピングも、加速電圧 15kV で実施した。また、SEM を用いて電極の断面像も観察した。電極試料を熱硬化性エポキシ樹脂 (G2 エポキシ, Gatan, Pleasanton, CA, USA) に埋め込み、130 °C のホットプレート上で硬化させた後、ダイヤモンドシート (粒径: 6 μm) で手研磨した。その後、Ar イオンビームを用い、加速電圧 6 kV で 3 時間イオンミリング (IM4000, Hitachi, Tokyo, Japan) を実施し、断面を形成した後、加速電圧 2 kV で SEM (SU8000, Hitachi) を実施した。化学相は、X 線回折 (XRD, SmartLab, Rigaku, Tokyo, Japan) を用い、CuK α 線 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) を用いて屈折計を 45 kV, 200 mA で作動させて調べた。測定は 2θ の範囲 $10^\circ - 80^\circ$, スキャンスピード $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 分解能 0.02° で実施した。Li, Ni, Co, Mn の元素組成は、高周波誘導結合プラズマ発光分光法 (SPS5510, 日立製作所) を用いて評価した。試料 10 mg に HCl (35~37 %, 3 mL, 富士フイルム和光純薬) を加え、ホットプレート上で 180 °C に加熱して溶解させた。純水で希釈した後、プラズマ照射し、Ar ガス流量 $0.75 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 下で組成を評価した。表面粗さは、3 次元白色光干渉顕微鏡 (Contour GT-K0, Bruker, Billerica, MA, USA) を用いて測定した。50 \times レンズを用い、試料表面から垂直方向に $\pm 10 \mu\text{m}$ 以内で測定した。

5-2-4 : LIB 電池の作製と特性評価

コイン型電池 CR2032 を用いて、電極の電気化学的特性を評価した。2 種類の電極を作製した。NCM523-IL とリファレンス用共通電極 (NCM523-Ref) の 2 種類の電極を作製した。NCM523-Ref は以下のように作製した。NMP (325 mg) と市販の NCM523 (450 mg), アセチレンブラック (25 mg), ポリフッ化ビニリデン (PVDF,

25 mg) を混合し、スラリーを調製した。このスラリーを Al 箔上に $9 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ で、設定厚み約 $50.8 \mu\text{m}$ になるように塗布した。この電極を真空下 120°C で 10 時間乾燥させた後、 50 kN でプレスした。両電極を用いて、Ar を充填したグローブボックス内でコインセル型電池を作製した。対極には金属 Li 箔を、セパレータにはポリプロピレンフィルム (セルガード #2400, 旭化成, 東京, 日本) をそれぞれ使用した。電解液には、エチレンカーボネート (30 vol%) とジメチルカーボネート (70 vol%) の混合液に LiPF_6 (1 M, 岸田化学) を入れたものを使用した。電池試験は、ガルバノ・ポテンシオスタット (HJ1005SD8, 北斗電工) を用いて、電位範囲 $2.8 - 4.3 \text{ V}$ で、一定電流で充電と放電を繰り返す定電流充放電モードで室温にて実施した。NCM523-IL の放電容量は、NCM523 : 83 wt% と炭素系助剤 : 17 wt% の比率に基づいて算出した。この質量比の根拠は以下の通りである。純粋なイオン液体は、 350°C で加熱すると分解生成物として 17.5 wt% に減少する。NCM523-IL の作製には、NCM523-970 を 475 mg, アセチレンブラックを 25 mg, イオン液体を 400 mg 用いた。イオン液体の加熱による質量変化を考慮すると、最終製品である NCM523-IL にはイオン液体の関連生成物が 70 mg 含まれる。また、0.05 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 5 C での C レート依存性を調べた。NCM523 の 1 C レートを $190 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ とした^{1,3)}。この容量から各 C レート電流を算出し、1 C の場合の計算を式 1 に示す。

$$C = E_w \times S_c \times 190 \quad (\text{式 1})$$

ここで、 E_w は電極の質量 ($\text{unit} \cdot \text{g}^{-1}$), S_c は固形分 (活物質) 濃度 (wt%) である。

5-2-5 : 電極分離

作製した電極 NCM523-IL と NCM523-Ref. を溶媒浸漬し、複数の電極を 1 C で 1000 サイクル電気化学的に負荷した後、分離試験を実施⁶⁾。コインセルから電極を取り出した後、その内容物を分離した。分離の際、37 kHz, 40 W で 2 分間の超音波処理と、 400°C , 1 時間の空気中での事前に加熱した、または加熱しない工程を実施した。超音波処理時の溶媒は、水または NMP を用いた。電極内容物の質量は、各工程における NCM523-IL または NCM523-Ref の質量から Al 箔の質量を差し引くことにより算出した。なお、比較のために、電気化学的に負荷されていない電極も調べた。

5-3 : 結果と考察

5-3-1 : バインダーレス電極構造と電池特性

まず、フラックス法で成長させた NCM523 の結晶 (NCM523-970) を用いてバインダーフリー電極 (NCM523-IL) を作製し、その構造を検証した。NCM523-970 は約 $5\mu\text{m}$ の多面体結晶粒子であり、既報の通りフラックス法で成長させた¹⁴⁾。NCM523-IL を観察したところ、Al 箔上に黒い固形物の析出が確認できた。この電極は、バインダーなしでも、溶媒浸漬や外部衝撃による分離が少なく、基板との密着性が良好であることがわかる。NCM523-IL の膜厚および密度はそれぞれ $22.67\mu\text{m}$ および $2.54\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であり、NCM523 の二次粒子からなる共通電極 (NCM523-Ref) は、それぞれ $18.36\mu\text{m}$ および $2.11\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であった。また、膜厚は NCM523-IL の方が約 20%大きく、両電極でスラリーの条件が異なっていることが示唆された。Fig. 5-3-1 に NCM523-IL の XRD パターンを示す。ピークパターンは参考データ [International Centre for Diffraction Data 01-074-8071] の $\text{Li}(\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333})\text{O}_2$ と一致し、電極内に NCM 種が生成していることを示しています。イオン液体は金属酸化物を溶解することが知られている¹⁾。NCM523-IL の作製初期には、イオン液体中で NCM523-970 が反応することが考えられるが、イオン液体を加熱すると、NCM が再生されることが確認された。

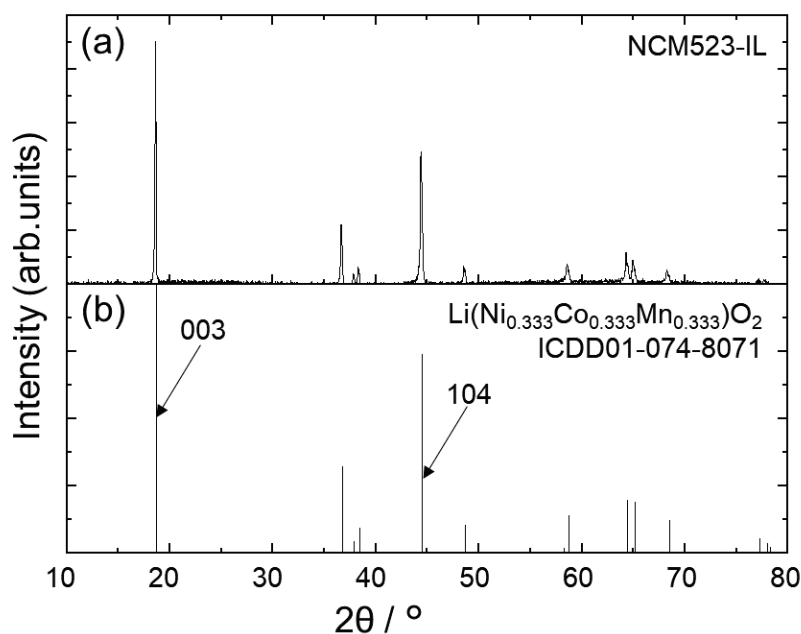


Fig. 5-3-1 X-ray diffraction patterns of (a) NCM523-IL and (b) reference data of $\text{LiNi}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ (International Centre for Diffraction Data (ICDD) 01-074-8071).

NCM523-IL に含まれる NCM の結晶特性を調べた。SEM 像から、Fig. 5-3-2(a) に示すように、約 $0.5\sim 3.0\ \mu\text{m}$ のサイズを持つ多面体一次粒子が確認された。この NCM 結晶粒子は、Fig. 5-3-2(b) に示すように、 $1.0\sim 5.0\ \mu\text{m}$ のサイズを有する多面体結晶を示す NCM523-970 内の結晶よりわずかに小さい。Fig. 5-3-2(c, d) はそれらの XRD パターンを示し、Table 5-1 に示すように、ピーク強度は同等である。NCM のカチオンミキシングとヘキサゴンオーダーは、 I_{003} / I_{104} および $(I_{006} + I_{102}) / I_{101}$ の XRD ピーク比に関連している¹⁵⁾。したがって、この結果は、両者の結晶学的性質の類似性を示している。Fig. 5-3-3 に NCM523-IL の SEM 像を示す。NCM523-IL の上面図では、凹凸複合体が均一に分布していることがわかる (Fig. 5-3-3 (a))。

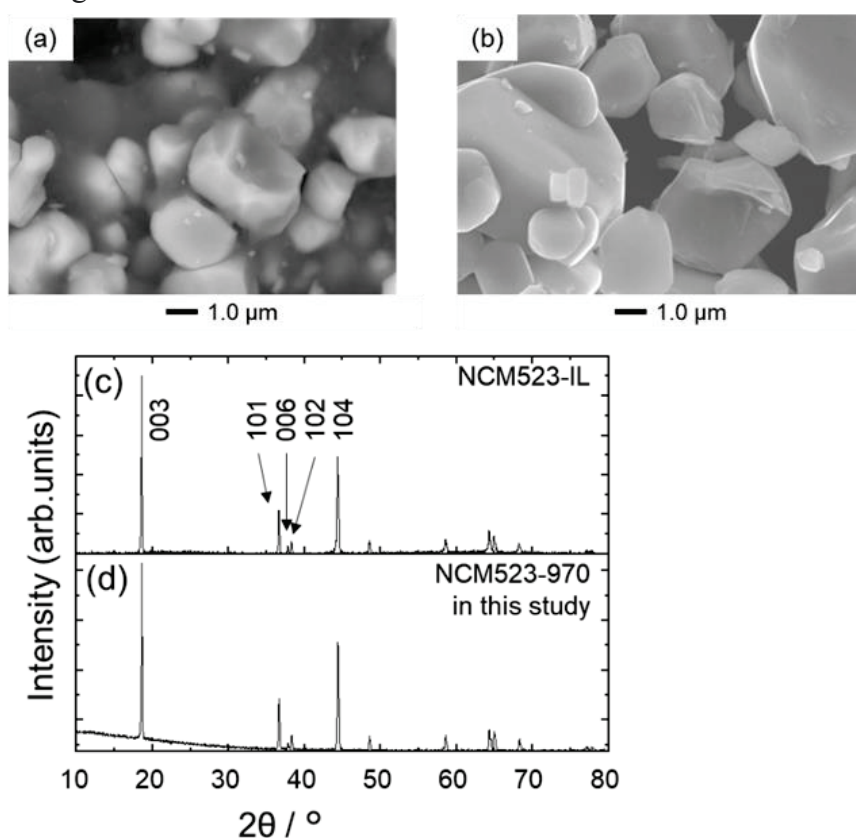


Fig. 5-3-2 SEM images of (a) NCM523-IL and (b) NCM523-970 and XRD patterns of (c) NCM523-IL and (d) NCM523-970.

Table 5-1 Comparison of XRD peaks of the crystal faces of NCM523.

	I_{003}	I_{104}	I_{006}	I_{102}	I_{101}
NCM523-IL	1	0.67	0.10	0.04	0.34
NCM523-970	1	0.63	0.08	0.03	0.29

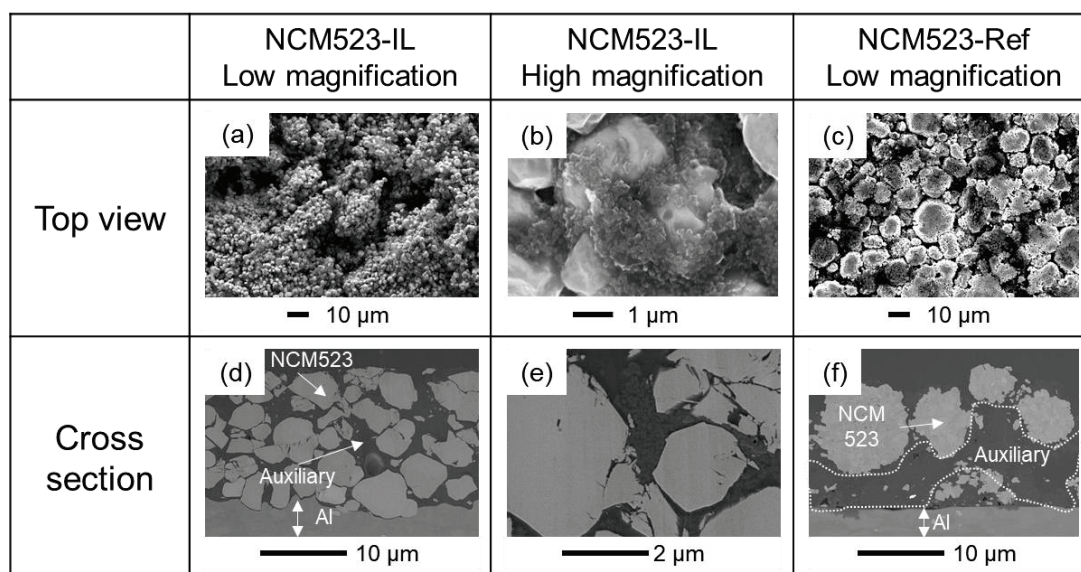


Fig. 5-3-3 Top-view scanning electron microscopy (SEM) images of NCM523-IL at a (a) low or (b) high magnification and (c) NCM523-Ref at a low magnification. Cross-sectional SEM images of NCM523-IL at a (d) low or (e) high magnification and (f) NCM523-Ref at a low magnification.

高倍率画像では、数ミクロン程度の面状発達した一次粒子を不定形粒子が均一に覆っている (Fig. 5-3-3 (b), Fig. 5-3-4 (a))。EDS により、不定形粒子の領域で C, N, Cl が検出された (Fig. 5-3-4 (b-d))。イオン液体は塩化コリンと尿素からなるため、不定形粒子はイオン液体とアセチレンブラック、その関連生成物からなる炭素助剤であることが推測される。反射電子 (COMPO) 像では、結晶性粒子の領域で高いコントラストを示し (Fig. 5-3-5 (a))、EDS マッピングでは、この結晶性粒子内に Ni, Co, Mn, O が存在する (Fig. 5-3-5 (b)~(e))。結晶粒子での EDS 点分析により、Table 5-2 に示すように、それらの原子濃度比が検出された。Ni: Co: Mn の比率は 4.27: 1.66: 2.65 であり、イオン液体由来以外の成分比で換算すると、それぞれ 4.83: 1.88: 3 であるため、この結晶粒子は NCM523 と同定される。このように、NCM523-IL は、NCM523 結晶粒子と炭素系添加物からなる複合電極である。Fig. 5-3-3 (c) は、NCM523-Ref のトップビュー SEM 写真である。これまでの研究から、二次粒子は NCM523 であり、不定形粒子は助剤である¹⁴⁾。助剤は NCM523-Ref 中のアセチレンブラックおよび PVDF と一致する。画像から、NCM523 の扁平化、クラック、助剤の偏析、表面の大きな凹凸が確認された。NCM523-IL の断面写真を Fig. 5-3-3 (d), (e) に示す。分散した NCM523 の結晶は、炭素系助剤で均一に覆われていることがわかる。注目すべきは、Al 箔の表面にミクロンサイズの凹凸が観察され、その凹部に NCM523 結晶が固定されている点である。これは活物質-Al 箔界面でのアンカー効果の可能性を示唆し

ている。逆に、NCM523-Ref では、Fig. 5-3-3 (f)に示すように、助剤と大きな二次粒子 NCM523 の不均一な分布が見られ、Al 箔表面も平坦である。このように、NCM523-IL の外観は、NCM523 粒子、助剤との混合体、Al 箔との界面接触において NCM523-Ref と大きく異なっていることが分かる。

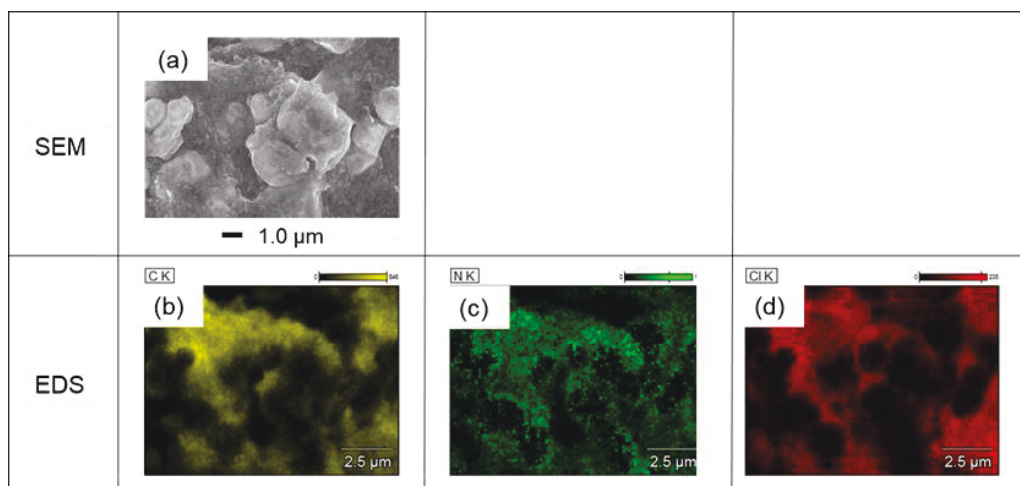


Fig. 5-3-4 (a) SEM image and EDS elemental maps of (b) C, (c) N, and (d) Cl in the undefined particles in NCM523-IL.

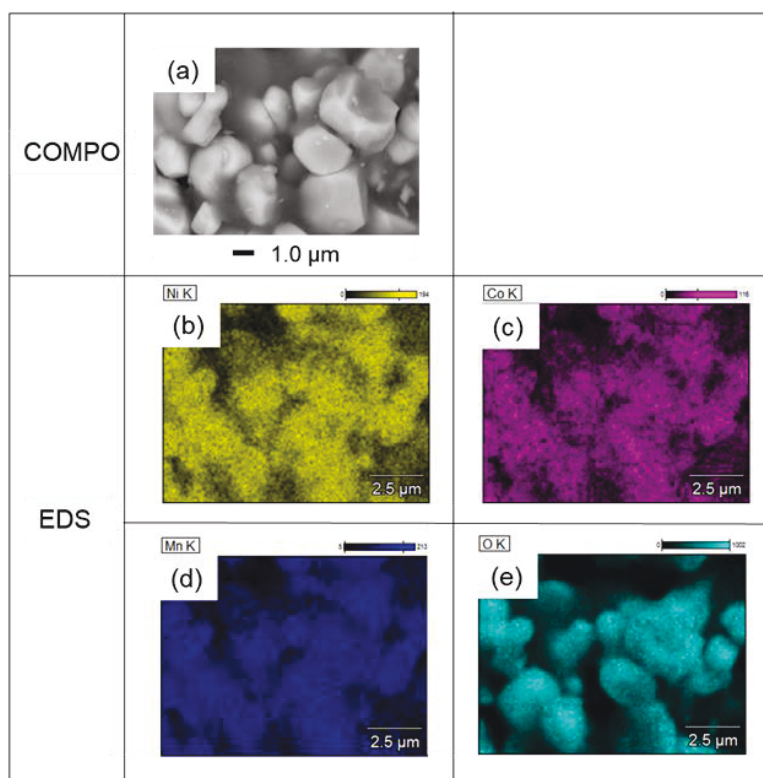


Fig. 5-3-5 (a) COMPO image and EDS elemental maps of (b) Ni, (c) Co, (d) Mn, and (e) O in the primary particle region in NCM523-IL.

Table 5-2 Atomic concentrations of NCM523-IL, as detected using energy-dispersive X-ray spectroscopy point analysis.

Element	Atomic concentration / mol.%
C	46.17
N	7.91
Cl	0.87
Ni	4.27
Co	1.66
Mn	2.65
O	36.48

Fig. 5-3-6 に、作製した電極の電池特性を示す。0.05 C における NCM523-IL と NCM523-Ref の充放電曲線は重なり、放電容量は NCM523-IL で $173 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、NCM523-Ref で $177 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ と同等である (Fig. 5-3-6 (a))。NCM523-IL のレート性能およびサイクル性能は NCM523-Ref と同等かそれ以上である。NCM523-IL は 5 C のレートで $>90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ の放電容量を示し、NCM523-Ref のそれとの差は $\leq 9\%$ である (Fig. 5-3-6 (b))。Fig. 5-3-6 (b) の 16-18 サイクルにおいて、0.05 C での電池容量のわずかな増加が観察された。これは、高速リチウム化・脱リチウム化による分極の解消に起因すると考えられる。

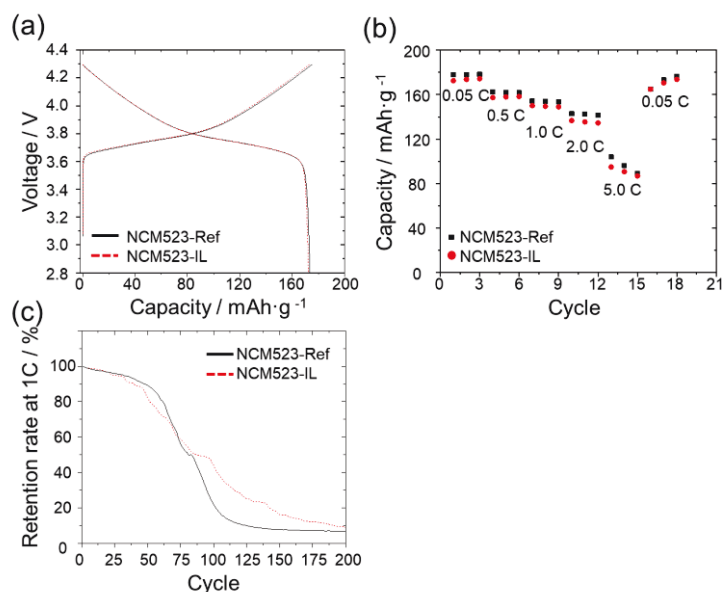


Fig. 5-3-6 (a) Charge–discharge curves at a rate of 0.05 C, (b) C-rate dependences of the discharge capacities, and (c) retention rates of the discharge capacities of NCM523-IL and NCM523-Ref at 1 C.

NCM523-IL のサイクル保持率は 1 C の場合、Fig. 5-3-6 (c) に示すように約 75 サイクルで 50% 未満、約 200 サイクルで 10% 未満まで低下している。電極の構成要素は異なるが、両電極とも同様の電池劣化挙動を示した。本研究では、ハーフセルコイン電池を用いたため、電解液の量が電池反応に重要である。高レート of 充放電により電解液の分解が進むと、コイン電池内の電解液が消費され、電極成分によらず容量が大幅に低下する。この挙動は、約 125 サイクルでサイクル維持率が 10% 未満に低下する NCM523-Ref より若干優れている。NCM523-Ref と比較して全てのレートにおいて容量が低下しているのは、炭素系助剤の質量比が不正確であることや助剤中の好ましくない不純物が原因であると考えられる。NCM523-IL の優れたサイクル性能は、NCM523 粒子のクラックの抑制によるものと考えられる。NCM523-IL 中の NCM523 は分散した結晶性のため、助剤と均一に分布し、導回路の劣化に対して耐久性があると考えられる¹⁴⁾。

5-3-2 : NCM523-IL の分離特性

NCM523-IL 電極の分離特性を検証した。Fig. 5-3-7 に各処理後の電極表面の画像を、Table 5-3 に詳細条件と分離結果を示す。NCM523-IL の密着特性を調べた。製造直後の電極を水または NMP に浸漬した後、水中でピンセットを用いて電極を振り、Al 箔と電極部材が強く接触している。その結果、Fig. 5-3-7 a-1, b-1, c-1 に示すように、NCM523-IL および NCM523-Ref では分離が発生しない。これ

は、バインダーがないにもかかわらず、NCM523-IL の電極密着性が NCM523-Ref と同様であることを示している。次に、電池試験後に、超音波処理により電極から NCM523 とアルミ箔の分離を実施し、その分離性を調べた。溶媒に水を用いた場合、NCM523-IL, NCM523-Ref の剥離率は、それぞれ 26 wt% (Fig. 4-3-7 a-2), 16 wt% (Fig. 5-3-7 b-2) と共通して不十分な結果となった。

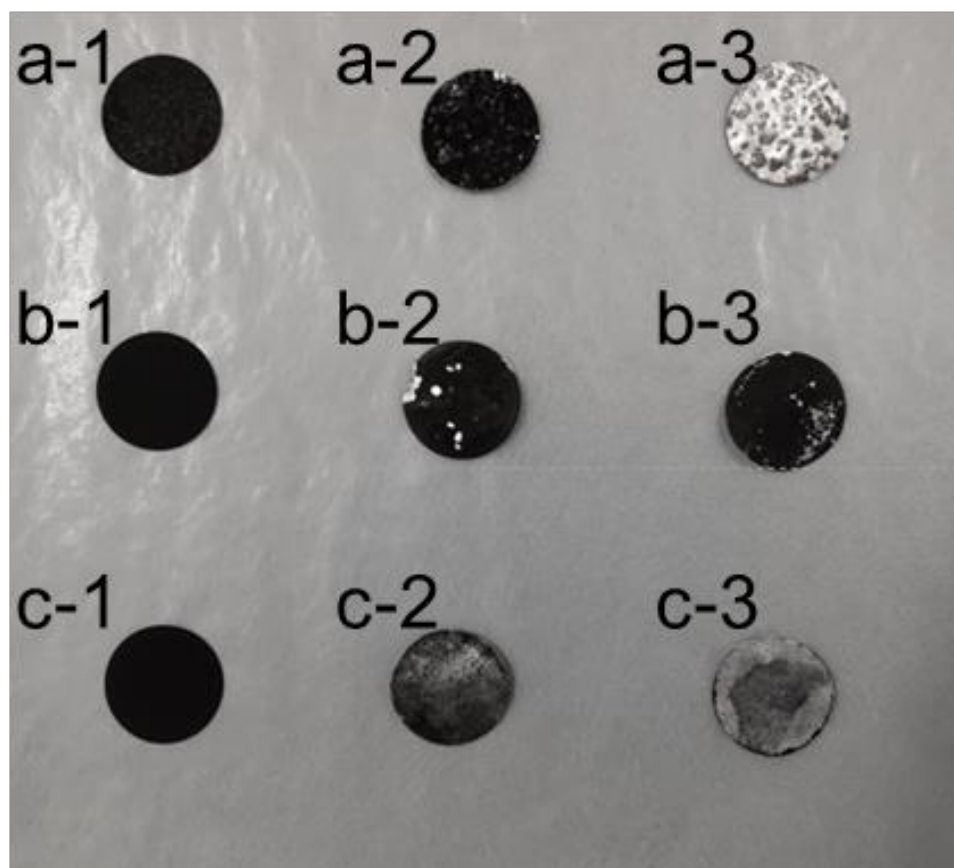


Fig. 5-3-7 Exfoliation results of (a) NCM523-IL in water, (b) NCM523-Ref in water, and (c) NCM523-Ref in N-methylpyrrolidone. The labels 1–3 shown in the figure are similar to that shown in Table 2; (1): before battery test, (2): battery test and ultrasonication, (3): battery test, heating at 400 °C, and ultrasonication.

Table 5-3 Exfoliation conditions and results for NCM523-IL and NCM523-Ref.

	Exfoliation rate / wt%		
	Before battery test	Battery test, ultrasonication	Battery test, heating at 400 °C, ultrasonication
NCM523-IL (Solvent: water)	a-1: 0	a-2: 26	a-3: 97
NCM523-Ref (Solvent: water)	b-1: 0	b-2: 16	b-3: 48
NCM523-Ref (Solvent:NMP)	c-1: 0	c-2: 73	c-3: 99

溶媒に NMP を用いた場合、NCM523-Ref の効率は 73 wt% となり (Fig. 5-3-7 c-2)、電極の剥離に水を用いるデメリットは明らかである。また、超音波処理の前に 400 °C 加熱を検証したところ、水中でも NCM523-IL の剥離率は 97 wt% と飛躍的に向上した (Fig. 5-3-7 a-3)。この剥離効率は、NMP 中の NCM523-Ref (99 wt%, Fig. 5-3-7 c-3) と同等であり、水中の NCM523-Ref ではこの向上は見られない (48 wt%, Fig. 5-3-7 b-3)。NCM523-IL を 200 °C で加熱した後、超音波処理を実施すると、分離効率は 37 wt% にまで低下する (Fig. 5-3-8)。NCM523-Ref はバインダーとして水に不溶な耐熱性 PVDF を含む。

PVDF の分解温度は約 440 °C であるため¹⁶⁾、400 °C の加熱ではほとんどの PVDF が分解せず、Al 箔との密着性の悪化はほとんど見られませんでした。NCM523-IL においても、低い加熱温度で分離効率が低下することから、NCM523-IL の電極構造を変化させるためには、ある閾値温度が必要であることがわかる。Fig. 5-3-9 に NCM523-IL の断面 SEM 像を示す。a-1 は Fig. 5-3-9 (a) (c) に示すように、炭素系添加物と NCM523 結晶が密集した電極構造を示すが、a-3 は Fig. 5-3-9 (b) (d) に示すように、まばらな構造を示している。このように、高い分離効率は、NCM523-IL 中の炭素系助剤のさらなる炭化に由来する疎なネットワークの形成によるものと考えられる。

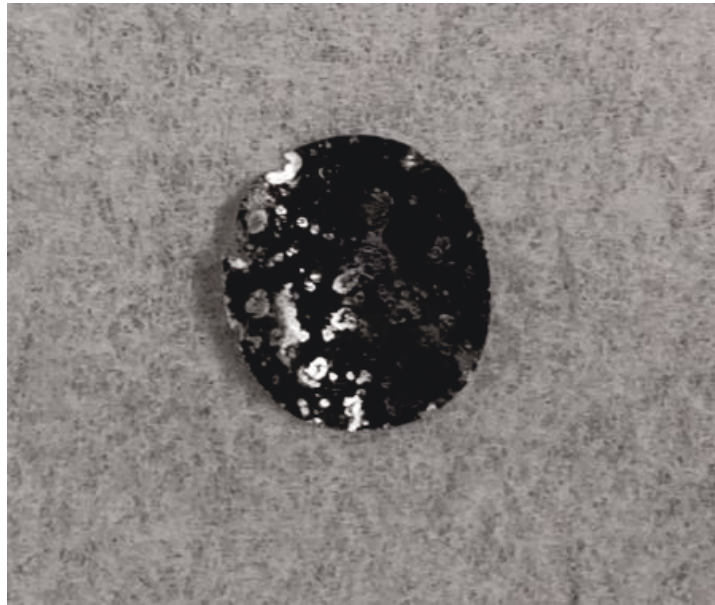


Fig. 5-3-8 Exfoliation results of NCM523-IL in water. Except for the heating temperature, the exfoliation process is identical to that used for a-3 in Table 3 (a-3: 400 °C, this time: 200 °C).

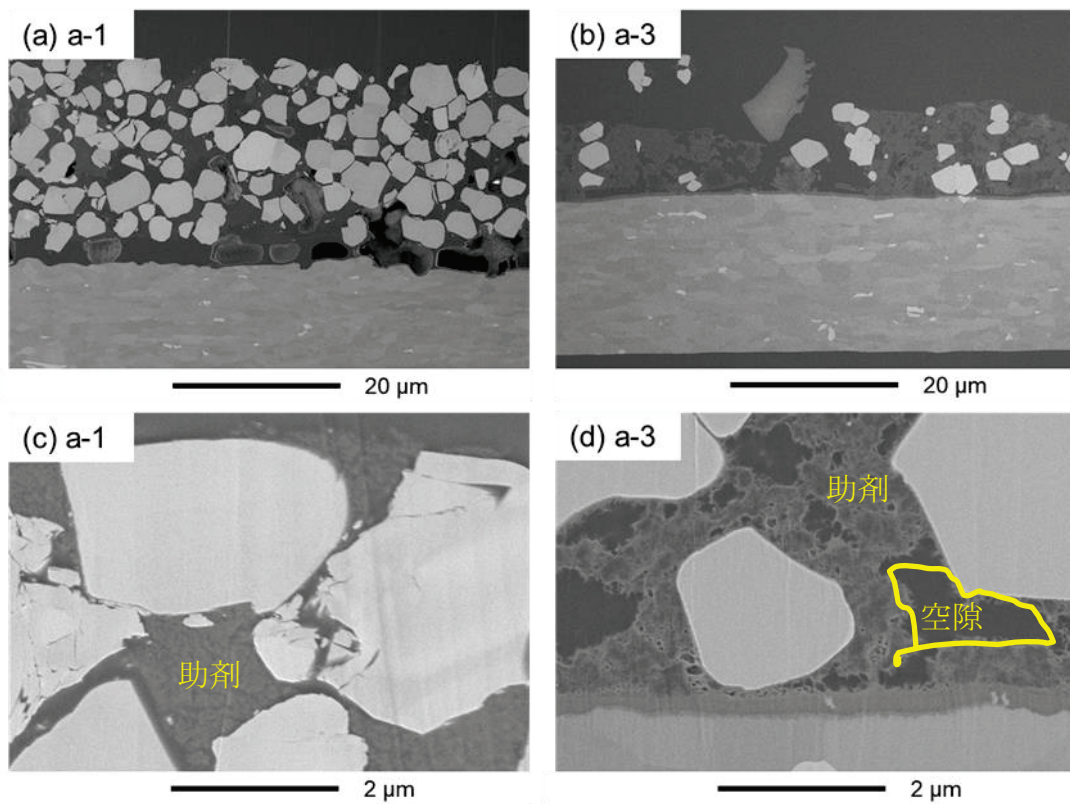


Fig. 5-3-9 Low, and high-magnification cross-sectional SEM image of (a) (c) a-1, (b) (d) a-3.

5-3-3 : NCM523-IL の形成メカニズム

NCM523-IL の強い接着性と良好な分離性の起源を、その形成メカニズムから検証した。電極構造に対するイオン液体の影響に着目した。Fig. 4-2-1 に示す工程 II でイオン液体を塗布した後の Al 箔の表面状態を調べた。室温で NCM523-O とアセチレンブラックをイオン液体に投入すると、比較的高い粘度のスラリーが得られた。このスラリーを Al 箔に 1 時間塗布した後、150 °C で乾燥させた。純水を用いてイオン液体を除去した。Fig. 5-3-10 に Al 箔の白色光干渉画像を示す。Fig. 5-3-10(a) に示すように、未処理の Al 箔の表面には、5~10 μm の一定間隔で凹凸が見られる。一方、スラリー除去後の Al 箔には、Fig. 5-3-10 (b) に示すように不規則な間隔の凹凸が観察される。Fig. 5-3-10(c) は、その A-A' 方向の粗さの線分析結果である。未処理箔では粗さの変化が $\pm 0.5 \mu\text{m}$ 程度と穏やかであるのに対し、スラリー除去した Al 箔では A-A' 面において、粗さは $\pm 1.0 \mu\text{m}$ 以上、ピッチは数ミクロン程度の不規則な変化が生じていた。

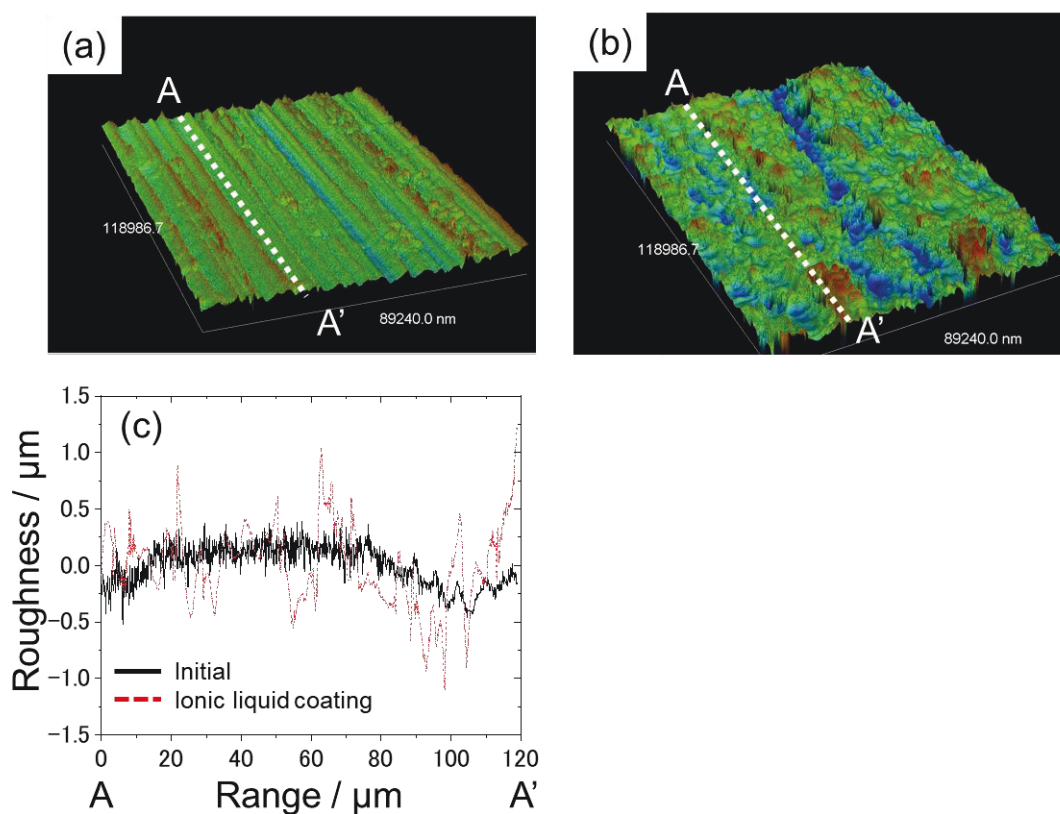


Fig. 5-3-10 White light interference surface images of (a) Al and (b) reactant foils. (c) Their line analyses of roughness along the A-A' direction.

Fig. 5-3-11 は、スラリーを除去した Al 箔表面の SEM-EDS 結果である。SEM 像では、Fig. 5-3-11 (a)に示すように、3.0 ~ 5.0 μm サイズの不定形粒子が確認された。また、EDS 点分析により、Fig. 5-3-11 (b)のように球状粒子から Al と O が検出されており、スラリーが Al 箔を溶出して不規則な凹凸を生じさせていることが示唆されます。アルカリ性溶液は Al を腐食し、Al(OH)₃ を生成する^{17), 18)}。イオン液体は中性 (pH = 7-8)であったが、スラリーはアルカリ性 (pH = 8-9)に変化した。イオン液体は NCM523 を分解して水酸化物を生成し、pH 変化を引き起こしたと考えられる。また、スラリーのアルカリ化により、スラリーを除去した Al 箔表面に、不規則な凹凸が形成されたと、考えられる。

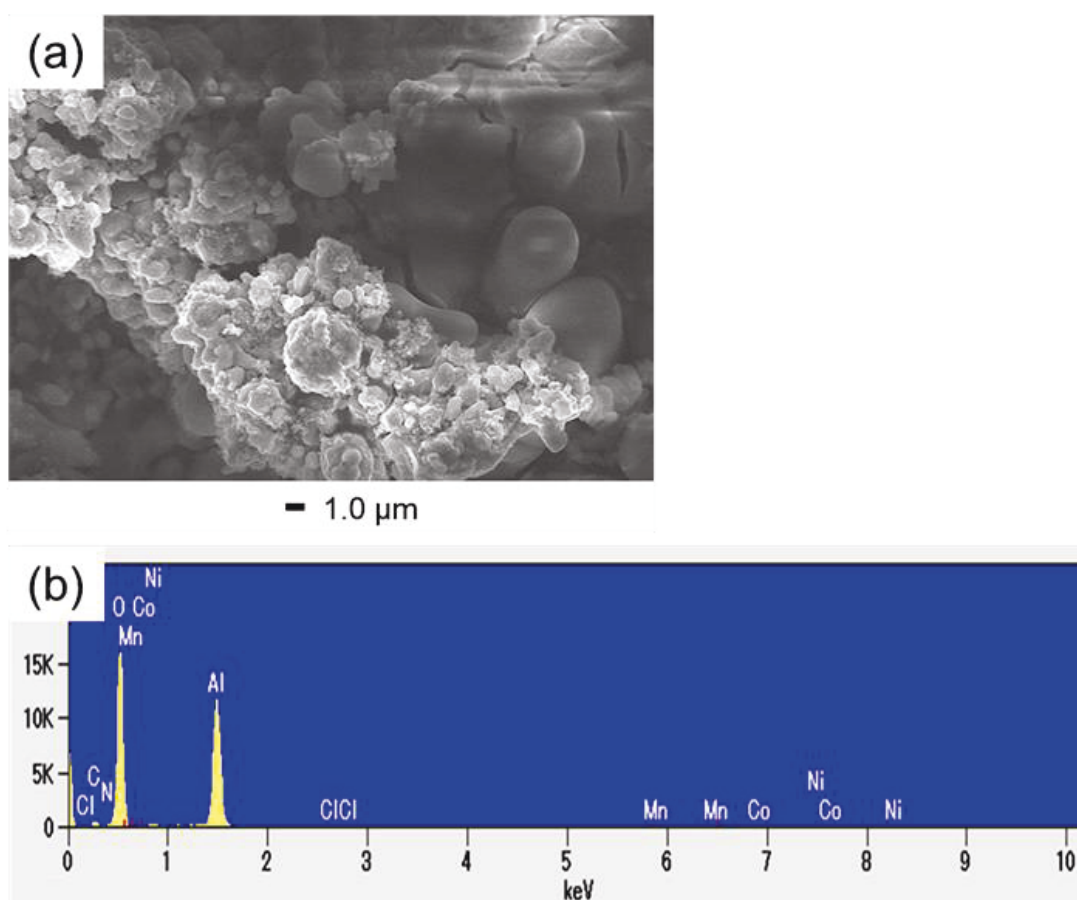


Fig. 5-3-11 (a) Top-view SEM image of particles other than NCM crystals and (b) ED spectrum.

次に、Fig. 5-2-1 に示す加熱プロセス II 中の変化を把握するために、NCM523 に対するイオン液体の影響を調べた。スラリーを塗布した Al 箔を 150 $^{\circ}\text{C}$ で 12 時間加熱した後、室温で水洗した。得られた箔の表面には、残留する固形分が確認された。Fig. 5-3-13 に、得られた箔の分析結果を示す。Fig. 5-3-13(a), (b)に

示すように、表面 SEM 像では、NCM523-O の 10 % 以下の大きさの二次粒子および一次粒子が分布していることが確認された。XRD パターンは、Fig. 5-3-13(c)に示すように、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ と Ni, Co, Mn 水酸化物の混合物に割り当てられる同一のパターンを示し、NCM を表すピークはない¹⁹⁾。これは、Fig. 5-2-1 のプロセス II により、イオン液体中で NCM523-O が分解され、その後、Al 箔上に Li, Ni, Co, Mn の水酸化物が析出したと考えられる。

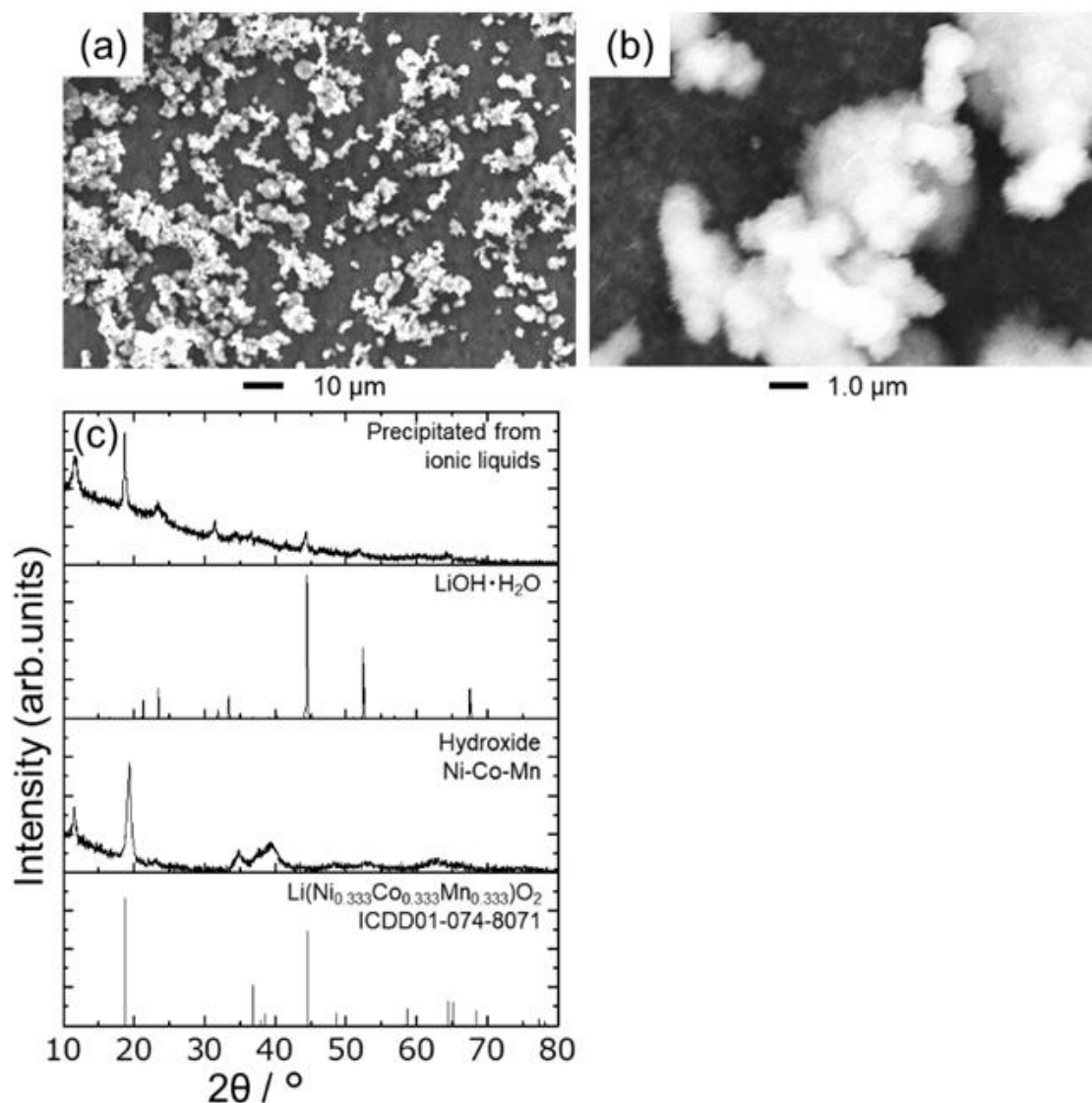


Fig. 5-3-12 (a) Low- and (b) high-magnification scanning electron microscopy images and the (c) X-ray diffraction (XRD) patterns of the electrodes after process II shown in Fig. 1, followed by washing with water. The experimental XRD patterns of $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and Ni–Co–Mn hydroxides and the reference pattern of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333})\text{O}_2$ are also shown.

次に、高温下でのイオン液体の組成変化を調べた。純イオン液体を Al 箔の上で 350 °C で加熱すると、黒い固体が析出した。SEM 像では、Fig. 5-3-13 (a), (b) に示すように、箔上に均一に分布したネットワークを形成する不定形粒子を確認することができた。比較のため、アセチレンブラックの SEM も観察したが、Fig. 5-3-13 (c) に示すように、約 1 μm の大きさの一次粒子があり、粒界が明瞭であることが確認できた。加熱イオン液体の XRD パターンも同様であるが、Fig. 5-3-13 (d) に示すように、アセチレンブラックと比較して、線幅が若干広がっていることがわかる。したがって、イオン液体由来の炭化物は、アセチレンブラックと比べて、結晶性が低いものの、炭素がネットワーク構造を形成している。

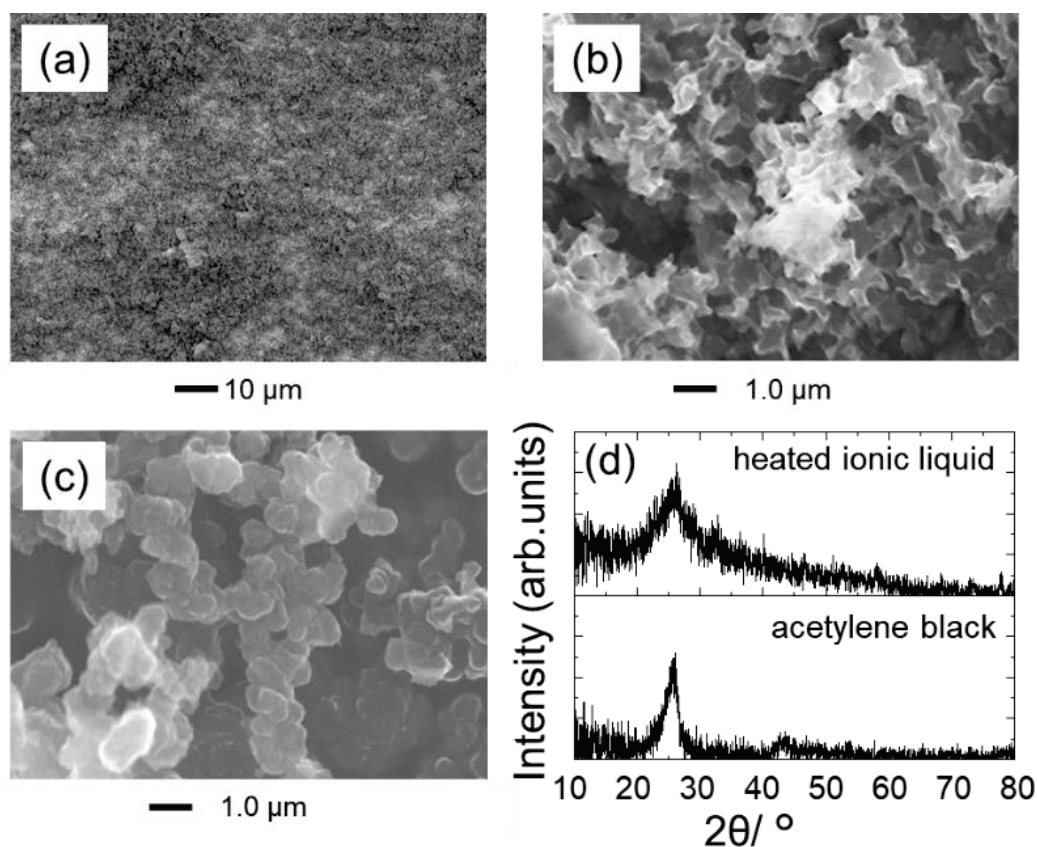


Fig. 5-3-13 (a) Low- and (b) high-magnification scanning electron microscopy (SEM) images of the ionic liquid heated at 350 °C and the (c) SEM image of acetylene black. (d) X-ray diffraction patterns of acetylene black and the heated ionic liquid.

最後に、分離後の電極構造を検証した。分離効率と加熱の相関を明らかにする必要がある。Fig. 4-3-14 に、NCM523-IL (Fig. 5-3-7 a-3) と NCM523-Ref (Fig. 5-3-7 c-3) の 400 °C での加熱と分離後の電極表面の白色光干渉画像を示す。Fig. 5-3-14

(a), (b)に示すように、両サンプルとも電極表面に明らかな変化を示している。Fig. 5-3-14 (c)は A-A'方向に沿った表面粗さである。NCM523-Refの場合、表面の粗さが進行し、10~20 μm のピッチを示す (Fig. 5-3-14 (c) X 軸方向)。NCM523-IL では、凹凸のピッチが 1 μm よりも細かくなっている。このように、Al 箔の表面粗さは、加熱によって影響を受ける。Al の線膨張係数は室温でも十分大きい ($>2 \times 10^{-5}$)²⁰⁾、表面形状の変化に対する耐久性はほとんどない。両電極の加熱効果の違いは、PVDF バインダーに起因するものと考えられる。

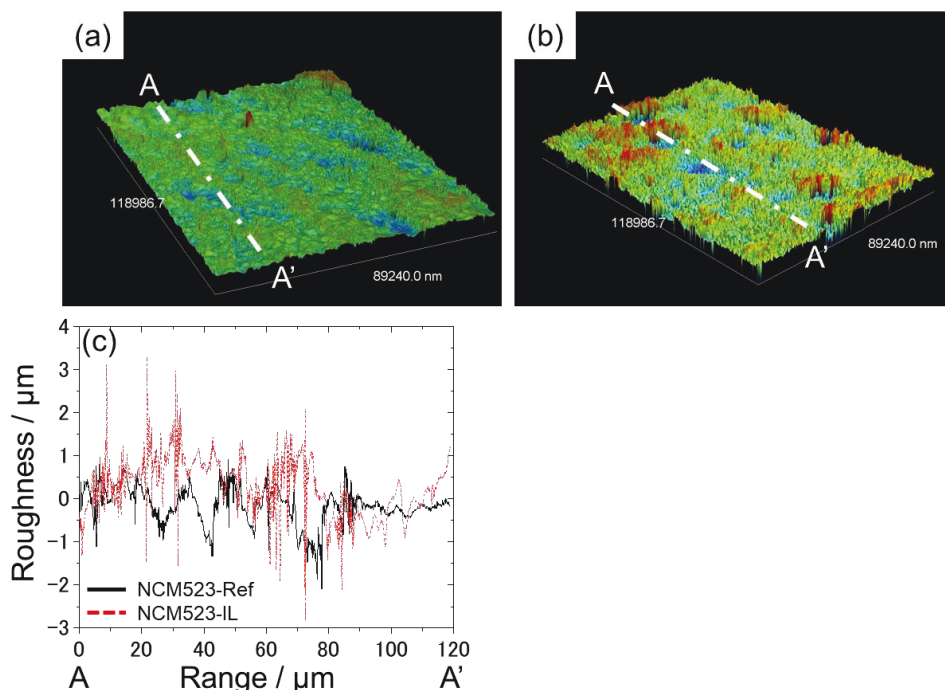


Fig. 5-3-14 White light interference surface images of the exfoliated (a) NCM523-Ref (c-3 in Fig. 5) and (b) NCM523-IL (a-3 in Fig. 5). (c) Their line analyses of the roughness along the A-A' direction.

これらの実験結果を以下にまとめる。

- (I) NCM523-970 をイオン液体に溶解し、金属水酸化物を析出させる。
- (II) NCM523-970 とイオン液体からなるスラリーが Al 箔を溶出し、最大粗さが約 2 μm の凹凸面を形成する。
- (III) イオン液体を 350 $^{\circ}\text{C}$ で加熱すると、溶媒は炭化し、結晶性が低いものの、ネットワーク構造が形成されている。
- (IV) NCM523-IL の Al 表面の凹凸のピッチは、400 $^{\circ}\text{C}$ の加熱で 5 μm から < 1 μm に微細化する。

これらの知見に基づき、電極構造とその分離効率の起源を模式的に示したのが Fig. 5-3-15 である。はじめに、電極構造を解析する。NCM523-Ref は、二次粒子、

PVDF, アセチレンブラックの非均質分散混合物からなる。この場合, Al 箔の表面は非常に平坦であり, PVDF は混合物と Al 箔の間に強い接着力を発生させるはずである [Fig. 5-3-15 (a)]. 一方, NCM523-IL は, 均質に分散したハイブリッド化された NCM523 結晶と炭素系助剤から構成されている。Al 箔の表面には良好な凹凸があり, ピッチが小さいため, NCM523 結晶粒子にアンカー効果が生じると思われる。そのため, バインダーを用いない場合でも, ハイブリッドと Al 箔の間に強固な接着が確認された [Fig. 5-3-15 (b)]. この現象は 2 章で記載した通り, 凹凸表面で水酸化物の核が溶媒中で酸化される過程で, アンカー効果が発現したことと強く関連している。NCM523-IL 作製も同様のメカニズムが生じたと考えられる。原料である NCM523 結晶がよく分散していることで水酸化物が生成するはずなので, この作製においても原料である NCM523 結晶が重要である可能性がある。この示唆は, NCM523 の二次粒子を用いたバインダーレス電極の作製では, NCM523 の分布や電池性能が良好に得られないことから裏付けられる。続いて, 水中で高い分離効率が得られる 400 °C での加熱後の電極構造を述べる。NCM523-Ref では, 加熱により Al 表面の凹凸が変化するが, PVDF バインダーの化学的安定性により, モルフォロジーや密着性はほとんど変化しない [Fig. 5-3-15 (c)]. したがって, 電極構成部材と Al 箔との密着強度はほとんど変化しない。逆に NCM523-IL では, Al 箔の粗さの微細化により NCM523 の結晶とのピッチの不一致が生じ, アンカー効果が弱くなる。また, 加熱によりイオン液体誘導体がさらに炭化・結晶化することも要因の一つとして考えられる。この変化により, 炭素系助剤と NCM523 結晶の間に疎なネットワークが形成されると考えられる [Fig. 5-3-15 (d)].

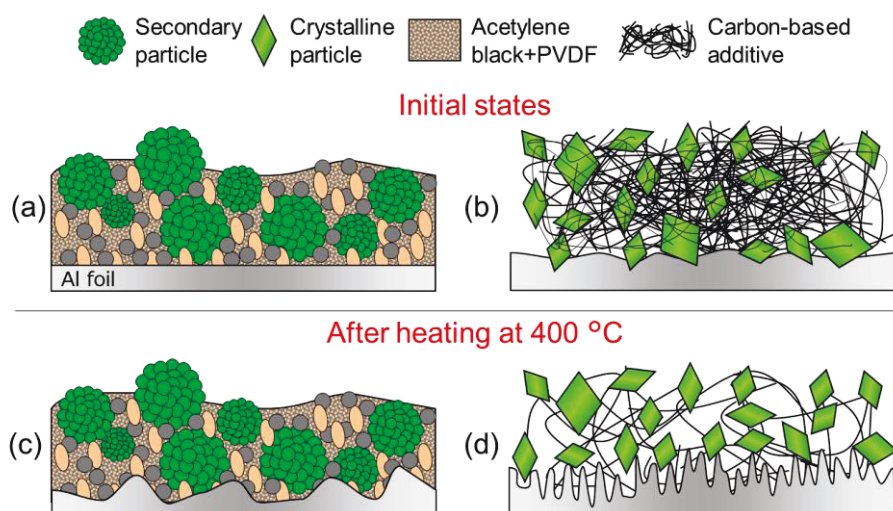


Fig. 5-3-15 Schematic cross-sectional images of the initial states of (a) NCM523-Ref and (b) NCM523-IL and those after heating of (c) NCM523-Ref and (d) NCM523-IL at 400 °C.

5-4 : 5 章まとめ

本章では、イオン液体が NCM523 の電極構造、電池性能、分離特性に及ぼす影響を検証した。NCM523 結晶粒子とイオン液体の混合物を処理することにより、バインダーフリー電極(NCM523-IL)を得た。この電極は規則正しく分布した NCM523 結晶と炭素系添加物からなり、良好なネットワーク構造を有していた。NCM523-IL はバインダーフリーであるにもかかわらず、電極構成要素と Al 箔との間に強い接着性を示した。NCM523-IL を用いた電池試験の結果、NCM523 二次粒子からなる共通電極(NCM523-Ref, $177 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.05 C) と同等の性能($173 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.05 C), NCM523-Ref と比較して高出力性能の向上が確認されました。したがって、NCM523-IL は、PVDF バインダーを含む従来の電極の代替品となり得る。また、電極分離特性を検証した。NCM523-IL は、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ での加熱と超音波処理の組み合わせにより、水中でほぼ完全な分離を示したが、従来の電極は有機溶媒中でのみ 100 % の分離を示した。NCM523-IL の高い分離効率は、温度によって NCM523 結晶粒子と Al 箔の間のアンカー効果が制御可能であることに関連している。このように、NCM523-IL は、PVDF や有機溶媒を使用せずに、合理的な電池性能の観点から、リサイクル性に優れた電池電極であると言える。

これらの結果から、社会的課題である LIB 電池のリサイクルを、簡便かつ低環境負荷・高回収率で作製するための電極作製プロセスが提案できた。このプロセスは材料に制約されないため、他の NCM 種、 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ など、あらゆる活物質に、応用できる。本研究の手法は、活物質の持続的なリサイクルを正常化するための電極構造設計に新たな知見をもたらすと期待される。

参考文献

1. Dong, J. Y.; Hsu, Y. J.; Wong, D. S. H.; Lu, S. Y., “Growth of ZnO Nanostructures with Controllable Morphology Using a Facile Green Antisolvent Method”, *J. Phys. Chem., C*, 114, pp.8867–8872, **2010**.
2. Gilmore, M.; Kwasny, M. S.; Holbrey, J. D., “Thermal Properties of Choline Chloride/Urea System Studied under Moisture-Free Atmosphere”, *J. Chem. Eng. Data.*, 64, pp.5248–5255, **2019**.
3. Sloop, S. E.; Crandon, L.; Allen, M.; Lerner, M. M.; Zhang, H.; Sirisaksoontorn, W.; Gaines, L.; Kim, J.; Lee, M., “Cathode healing methods for recycling of lithium-ion batteries”, *Sustainable Materials and Technologies*, 22, pp.1-8, **2019**.

4. Refly, S.; Floweri, O.; Mayangsari, T. R.; Sumboja, A.; Santosa, S. P.; Ogi, T.; Iskandar, F., “Regeneration of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Active Materials from End-of-Life Lithium-Ion Batteries through Ascorbic Acid Leaching and Oxalic Acid Coprecipitation Processes”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 8, pp.16104–16114, **2020**.
5. Lin, J.; Li, L.; Fan, E.; Liu, C.; Zhang, X.; Cao, H Sun, Z.; Chen, R., “Conversion Mechanisms of Selective Extraction of Lithium from Spent Lithium-Ion Batteries by Sulfation Roasting”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, pp.18482–18489, **2020**.
6. Li, S.; Tian, H.; Su, Z. “Pretreatment by Ultrasonic-Assisted Solvent Dissolution and Electrochemical Performance of Recycled $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Electrode Waste Material”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 15, pp.5089–5101, **2020**.
7. Zhang, M.; Bian, Y.; Xu, S.; Fan, E.; Xue, Q.; Guan, Y.; Wu, F.; Li, L.; Chen, R., “Innovative Application of Acid Leaching to Regenerate Li ($\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$) O_2 Cathodes from Spent Lithium-Ion Batteries”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 6, pp.5959–5968, **2018**.
8. Yang, J.; Xia, Y., “Suppressing the Phase Transition of the Layered Ni-Rich Oxide Cathode during High-Voltage Cycling by Introducing Low-Content Li_2MnO_3 ”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 8, pp.1297–1308, **2016**.
9. Holtstiege, F.; Koc, T.; Hundehage, T.; Siozios, V.; Winter, M.; Placke, T., “Toward High Power Batteries: Pre-lithiated Carbon Nanospheres as High Rate Anode Material for Lithium Ion Batteries”, *ACS Appl. Energy Mater.*, 1, pp.4321–4331, **2018**.
10. Li, J.; Zhuang, N.; Xie, J.; Zhu, Y.; Lai, H.; Qin, W.; Javed, M. S.; Xie, W.; Mai, W., “Carboxymethyl Cellulose Binder Greatly Stabilizes Porous Hollow Carbon Submicrospheres in Capacitive K-Ion Storage”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, pp.15581–15590, **2019**.
11. Miles, C. R.; Yujie, W.; Feiyu, X.; Pankaj, G.; Michael, R. Z., “High-Temperature Interactions of Metal Oxides and a PVDF Binder”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14, pp.8938–8946, **2022**.
12. Jung, S. K.; Kim, H.; Song, S. H.; Lee, S.; Kim, J.; Kang, K., “Unveiling the Role of Transition-Metal Ion in the Thermal Degradation of Layered Ni–Co–Mn

- Cathodes for Lithium Rechargeable Batteries”, *Adv. Funct. Mater.*, pp.2108790-2108802, **2021**.
13. Jia, X.; Yan, M.; Zhou, Z.; Chen, X.; Yao, C.; Li, D.; Chena, D.; Chen, Y., “Nd-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ as a Cathode Material for Better Rate Capability in High Voltage Cycling of Li-Ion Batteries”, *Electrochimica Acta.*, 254, pp.50–58, **2017**.
 14. Shishino, K.; Yamada, T.; Fujisawa, Motoi, M.; Hatakeyama, T.; Teshima, K., “Growth of Polyhedral $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Crystals in Molten Li_3BO_3 Flux and their Role in Electrode Density and Dispersion Design”, *ACS Appl. Energy Mater.*, 5, pp.2747-2757, **2022**.
 15. Kong, J. Z.; Zhai, H. F.; Ren, C.; Gao, M. Y.; Zhang, X.; Li, H.; Li, J. X.; Tang, Z.; Zhou, F., “Synthesis and electrochemical performance of macroporous $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ by a modified sol–gel method”, *J. Alloys Compd.*, 577, pp.507–510, **2013**.
 16. Li, H.; Kim, H., “Thermal Degradation and Kinetic Analysis of PVDF/Modified MMT Nanocomposite Membranes”, *Desalination*, 234, pp.9–15, **2008**.
 17. Soler, L.; Macanas, J.; Munoz, M.; Casado, J., “Aluminum and Aluminum Alloys as Sources of Hydrogen for Fuel Cell Applications”, *Journal of Power Sources*, 169, pp.144–149, **2007**.
 18. Wang, C. C.; Chou, Y. C.; Yen, C. Y., “Hydrogen Generation from Aluminum and Aluminum Alloys Powder”, *Procedia Engineering*, 36, pp.105–113, **2012**.
 19. Kimijima, T.; Zettsu, N.; Teshima, K., “Growth Manner of Octahedral-Shaped Li ($\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$) O_2 Single Crystals in Molten Na_2SO_4 ”, *Cryst. Growth Des.*, 16, pp.2618–2623, **2016**.
 20. Alexander, C. H., “Chapter 21 - Temperature Measurement”, *Instrumentation Reference Book (Fourth Edition)*, pp.269-326, **2010**.

第6章 総括

携帯電話、パソコン、自動車に代表される高機能デバイスの開発は特に、高体積エネルギー密度と高出力密度を両立した金属酸化物系の電極が必須であり、また、将来に活用が進むと期待される IOT では製品管理情報の電極回路、ロボットでは動力駆動をサポートする電極などに必須アイテムとなる。高機能デバイスには必ずと言っていいほど、金属酸化物層が形成されており、実に様々な機能を有している。こうした金属酸化物層の形成方法は真空環境下での気相プロセスが一般的であるが、気相プロセスは製膜速度が遅く、生産タクトが長く、デバイス製造ラインを真空環境下にする必要があるため、設置スペースやランニングコストが課題になっている。特に厚膜構造やパターンニング配線などでは、上記の課題に対して、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大気下での対応が可能であり、製膜速度も速く、省スペースな生産ラインが構成できる。しかしながら、塗布型液相プロセスに対して、溶媒に添加可能な金属酸化物が限定的であり、また助剤等の不純物や不要な空隙は高機能デバイスの性能を落とす作用があり、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、こうした製造状況を鑑み、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可能とするべく、Fig. 6-1 に示すように4つのアプローチで金属酸化物層の高密度化を検証した。具体的には、①基材への結晶層ダイレクト形成、②結晶育成による金属酸化物の制御と高密度化、③高密度構造による助剤削減、④炭素複合体による粒子結着の検証を実施した。

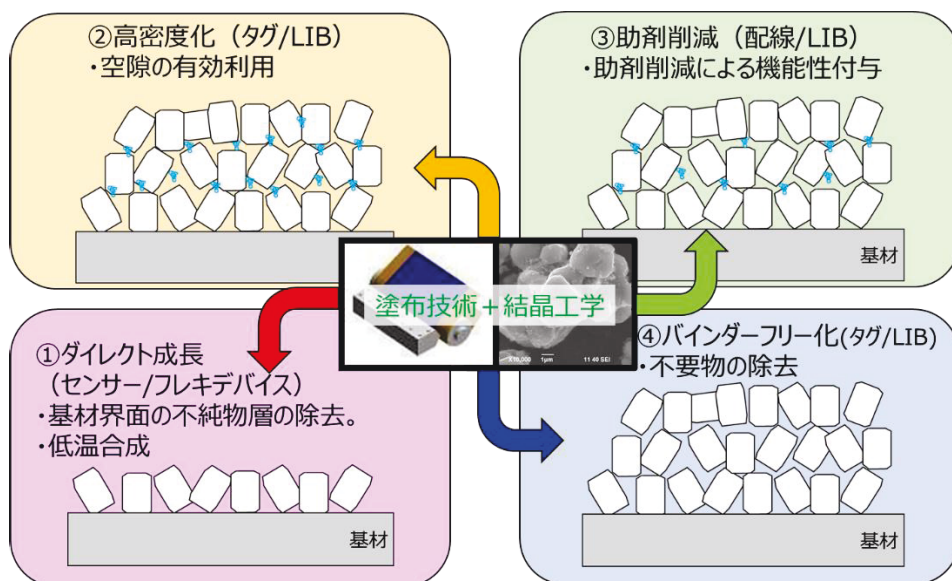


Fig. 6-1 Ideal structure and research details of each device.

2章では①の検証として、ZnO結晶の基材ダイレクト成長のメカニズム確立とその応用に取り組んだ。メカニズム確立のため、ZnO結晶の育成過程を理解する必要があった。この検証では硝酸亜鉛六水和物とヘキサメチレンテトラミンの水溶液から出発し、水溶液が50℃に加熱されると、Zn(OH)₂が形成され、その後90℃に到達すると、ZnO結晶が形成されることが分かった。つまり基材に金属酸化物結晶層をダイレクトに形成する現象は、水酸化物とその脱水反応の過程が必要と分かった。次にポリイミドフィルム表面に着目した。アルカリ処理、プラズマ処理、加熱処理の順番で表面処理すると、ポリイミド表面に微細な凹凸が形成され、この凹凸部分に水酸化物が付着することが分かった。さらに塗布コーティングにおける液体の濡れ性向上は、表面凹凸が有効であり、また結晶育成の不均質核形成を促すためにも、凹凸が有効である。そこで物理的な表面凹凸加工を検証した。その結果、ZnO結晶は物理的な凹凸加工であっても基材にダイレクト金属酸化物系の結晶層が形成できた。したがって、表面凹凸形成は化学的・物理的問わず、微細な凹凸形成が重要と分かった。さらにFig. 6-2に示すように、表面凹凸を規則正しく制御したシクロオレフィンフィルムではZnO結晶の配向性も得られることが分かった。これらの検証を通してZnO結晶ダイレクト形成のメカニズムが確立した。これまで未知であった100℃以下の低温で生じるZnO結晶ダイレクト形成が、明らかになったことは極めて重要な成果と考えている。

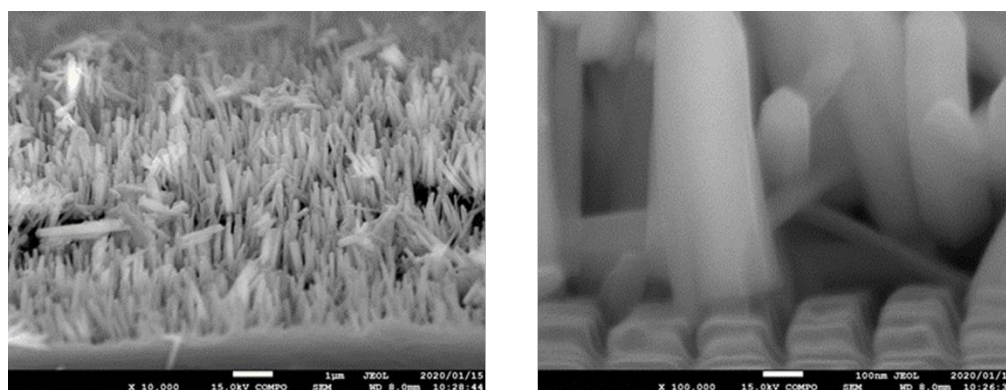


Fig. 6-2 SEM image of oriented ZnO crystal layer.

3章では②の検証として、溶媒に結晶粒子が不溶な塗布型液相プロセスを用いて、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製造に取り組んだ。従来のNCM523二次粒子では電極内に空隙が存在している。そこで空隙に対して、二次粒子よりも小さい結晶粒子を用いて、空隙を埋め、高密度化を図った。結晶粒子サイズを決めるため、Fig. 6-3に示すような立方体充填モデル

を用いて、幾何学的に最適な結晶粒子径を算出し、結晶粒子が及ぼす高密度電極への影響を検証した。

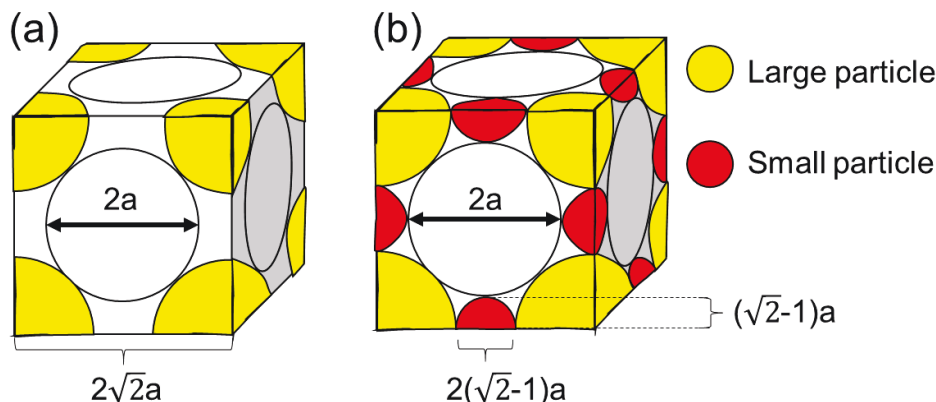


Fig. 6-3 Cube Filling Model (a) Single particle, (b) 2 particle mixture.

具体的には、フラックス法を用いて、NCM523 単分散結晶を作製した。NCM523 結晶粒子と二次粒子の 2 粒子混合電極では、プレス圧力が低いにも関わらず、二次粒子のみの電極密度 ($2.11 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) から、 $3.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ まで向上できた。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デザインの形成が可能と分かった。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 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($210 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$) であったが、NCM523 結晶粒子電極では $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($320 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$)、2 粒子混合電極で $115 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (約 $350 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$) であった。結晶粒子の添加により、NCM523 二次粒子と比較して、放電容量が重量比で最大 105 ~ 115 %、体積比で最大 170 % 向上していることがわかった。さらに、結晶粒子は電池性能を劣化させることなく NCM 523 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。

4 章では③の検証として、高密度化した金属酸化物結晶層の空隙が減らし、助剤削減に取り組んだ。高密度構造の機能付与として、助剤削減による分離性が得られると考えた。しかしながら、金属酸化物系の結晶粒子を搭載した二粒子混合電極の製造は、様々なトレードオフ因子が含まれている。全ての製造プロセスの組合せ実験は膨大な時間がかかるため、この章では機械学習を取り入れた。機械学習は多次元問題を数理統計的に解け、未来予測にも活用できる。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ることが分かった。NCM523 電極における導電材料やバインダーの削減は、従来よりも添加量を 2 wt% ずつ下げても、従来電極 ($>165 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}@0.05 \text{ C}$, $>140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}@44 \text{ サイクル}@1 \text{ C}$) 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に影響

すると分かった。これらは NCM523 結晶粒子による導電助剤との接触面積増加により、電池性能を維持しつつ、バインダー削減による電極分離性が 98 wt% と高い分離性が得られた。これらの知見は、結晶搭載型電極デザインが、電池としての性能と機能としての分離性が発現したことを示しており、塗布型液相プロセスならではの金属酸化物層製造の知見になると考えている。

5 章では④の検証として、NCM523 粒子間をつなぐ炭素複合体の形成と①②③の両立を目的とした。イオン液体は有機物であり、それ由来の炭素複合体が NCM523 粒子を繋ぎ止め、固定化ができると考えた。また、イオン液体は金属酸化物を溶かす特徴から、①基材ダイレクト形成に必要な、水酸化物形成と Al 箔への凹凸形成も兼ねると考えた。さらに②結晶材料を用いたことで、③少ない助剤でも高密度電極の製造が可能と考えた。これら①②③コンセプトにより、イオン液体を用いた電極は、NCM523 二次粒子の従来電極の電池容量 $177 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ と同等性能 ($173 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) が得られた。この結果、イオン液体を用いた電極は、バインダーを含む従来の電極の代替品となり得ることが分かった。また、イオン液体を用いた電極は、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ での加熱工程と超音波処理の組み合わせにより、水中でも高い分離率を示した。この高分離率は、温度によって NCM523 結晶粒子と Al 箔の間のアンカー効果が制御可能であること分かった。このように、バインダーや有機溶媒を使用せずに、合理的な電池性能の観点から、リサイクル性に優れた電極が製造可能となった。

①～④の知見により、塗布型液相プロセスを用いた様々な形態の高密度金属酸化物結晶層の形成が提案できるようになった。さらに金属酸化物のリサイクルに有効な分離の機能も得られた。気相プロセスには無い機能付与を塗布型液相プロセスでは可能になるため、身の回りにある高機能デバイスにおける金属酸化物形成手法への置換が促進されることを期待している。

ただし、本研究の手法は課題が残っている。Fig. 6-4 に、本研究の現状とデバイス例と要求、そしてデバイスの理想構造の例を比較する。高機能デバイスの理想構造は、デバイス用途で多種多様のデザインが考えられるが、本研究の成果はそれらデザインに達していないデバイスも考えられる。例えば、生体機器やアンテナのような通信電極や配線は、本研究成果より細幅かつ、金属酸化物が密集している構造が好ましい。また匂い検知デバイスのような機能性電極は、厚膜で低抵抗なものが理想的である。本研究では溶液状態に適した金属酸化物の結晶層デバイスを提案したが、今後はデバイス機能に沿った最適化が必要と考えられ、①～④の知見を取捨選択あるいは統合や応用展開が実施されると推測される。具体的には上記の通信電極であれば、①②を組合せにより、基材にダイレクト形成しつつ、2 粒子混合による高密度化が可能である。また②③④の組合せでは金属酸化物結晶と導電材料だけの電極デザインが可能になるため、LIB に適してい

る。あるいは②の手法を応用発展させ、3粒子混合など、粒径分布の異なる多数の粒子配合も手法として挙げられる。

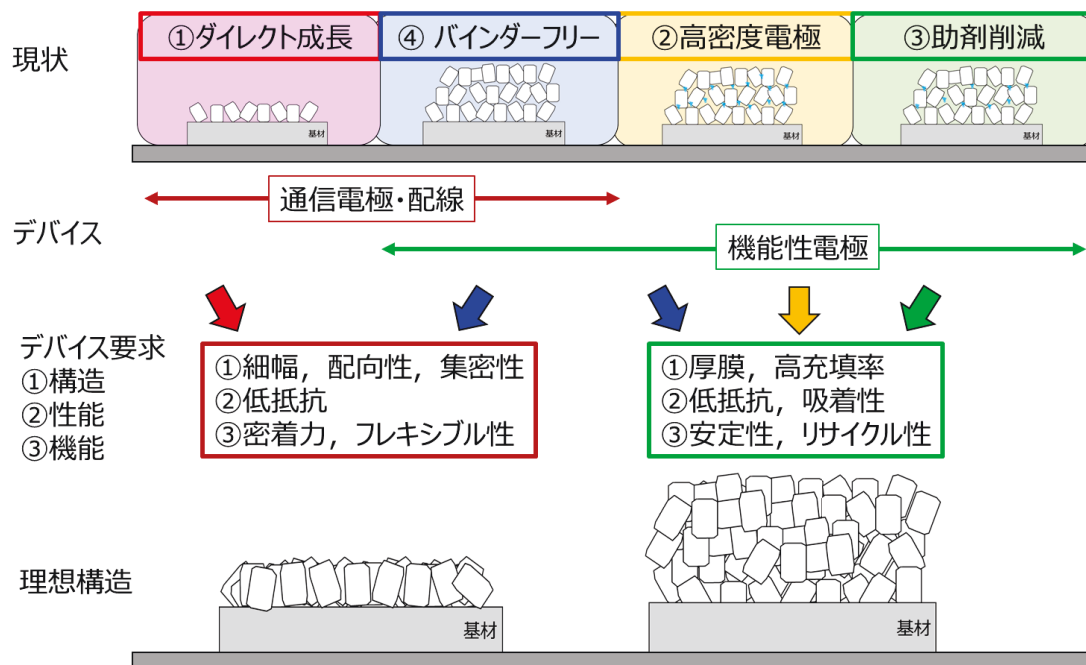


Fig. 6-4 研究成果とデバイス理想構造の比較

本研究で確立した塗布型液相プロセスによる金属酸化物結晶層の形成は今後、高機能デバイスの製造手法を考える上の知見になると考えている。具体的な事例と原理原則を確立したことで、高性能デバイス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礎となることを期待し、結びの言葉とする。

謝辞

本研究の遂行と本論文の執筆にあたり，多大なるご指導とご助言を賜りました信州大学工学部物質化学科の手嶋勝弥教授および山田哲也助教に深く感謝申し上げます。

本論文を審査頂きました，東京理科大学の寺島千晶教授，信州大学工学部物質化学科の樽田誠一教授，錦織広昌教授，林文隆准教授には，ご多忙の中，お時間を割いて頂き，専門的な視点より審査頂き，心より感謝申し上げます。

また，TEM 観察およびその試料作製では，信州大学先鋭材料研究所カーボン科学研究部門の藤澤一範助教に，多大なるご助言とご協力を頂き，厚く御礼申し上げます。

社会人学生として，その機会と環境をお与え頂くと共に，終始ご指導，ご鞭撻を頂いた東レエンジニアリング株式会社の岩出卓社長，林睦専務，平田肇理事，前田耕志理事，稲垣潤理事，畠山辰男部長，新井義之部長，栗秋武史主幹，佐々本裕方主席技師，池田宋和主任技師，元井昌司主任技師に感謝の意を表します。

そして，本研究の実験を共に実施頂きました TRENGF プロダクツ株式会社の新井正雄氏，信州大学手嶋・林・山田研究室の修了生，卒業生ならびに在學生と技術補佐員の皆様に心より感謝申し上げます。

最後に，本研究は家族の理解と協力により，成し遂げることが出来ました。支えてくれた家族に感謝致します。

2023 年 3 月 獅野 和幸