

Development of Ceramics Than Films Preparation Equipment by Electrostatic Spray Deposition Method and Composition and Morphology Control of Prepared Thin Films

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Otani, Yoshio メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00034806

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



静電噴霧沈着法による組成及び膜構造の 制御された無機薄膜の製造装置開発

(課題番号 11555206)

平成11年度～平成13年度科学研究費補助金
(基盤研究(B)(1)) 研究成果報告書

平成14年3月
研究代表者 大谷 吉生
(金沢大学工学部教授)

金沢大学附属図書館



8011-05249-7

学

静電噴霧沈着法による組成及び膜構造の制
御された無機薄膜の製造装置開発

(課題番号：11555206)

平成 11 年度～平成 13 年度科学研究費補助金
(基盤研究(B)(1)) 研究成果報告書

平成 14 年 3 月
研究代表者 大谷吉生
(金沢大学工学部)

著 者 寄 贈

は し が き

研究組織

研究代表者： 大谷 吉生（金沢大学工学部）
研究分担者： 谷口 泉（東京工業大学大学院理工学研究科）
研究分担者： 鈴木 正昭（東京工業大学大学院理工学研究科）
研究分担者： 奥山 喜久夫（広島大学工学部）
研究分担者： 江見 準（金沢大学工学部）
研究分担者： 浜 逸夫（ライオン株式会社）

交付決定額（配分額）

（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合計
平成 11 年度	3,800	0	3,800
平成 12 年度	7,900	0	7,900
平成 13 年度	1,900	0	1,900
総 計	13,600	0	13,600

研究発表

(1) 西埜太郎、谷口泉、“静電噴霧沈着法による LiCoO₂ 薄膜の合成”、化学工学第 33 回秋季大会講演要旨集 X307 (2000)

目次

第1章 緒論

1.1 薄膜製造法	1
1.2 静電噴霧沈着法による薄膜合成の原理	1
1.3 静電噴霧沈着法に関する既往の研究	3
1.4 本研究の目的	6

第2章 実験装置及び方法

2.1 実験装置	11
2.2 実験方法	15
2.3 薄膜の評価	17
2.4 実験範囲	18

第3章 LiCoO_2 薄膜の合成

3.1 噴霧形態	19
3.2 薄膜の表面形態	23
3.3 原料塩の熱分析	33
3.4 薄膜の結晶性	37
3.5 本章の結論	40

第4章 LiCoO_2 薄膜のリチウム二次電池正極特性

4.1 実験装置及び方法	44
4.2 充放電サイクル特性	49
4.3 本章の結論	53

第5章 ハイドロキシアパタイト薄膜の合成

5.1 実験装置及び方法	54
5.2 実験結果及び考察	55
5.3 本章の結論	63

第6章 総括

Literature Cited	66
------------------	----

第1章 緒論

1.1 薄膜製造法

現代の文明社会を支える種々の電気、電子デバイスには様々な機能を有した無機化合物材料が用いられている。これらは主に薄膜の形態で用いられることが多い。それは材料の節約やデバイスのコンパクト化のためだけでなく、多くの場合薄膜として用いられたときにその機能を最大限に引き出すことが可能となるからである。従って薄膜材料の合成法の開発は技術的に大変重要な意味を持つ。

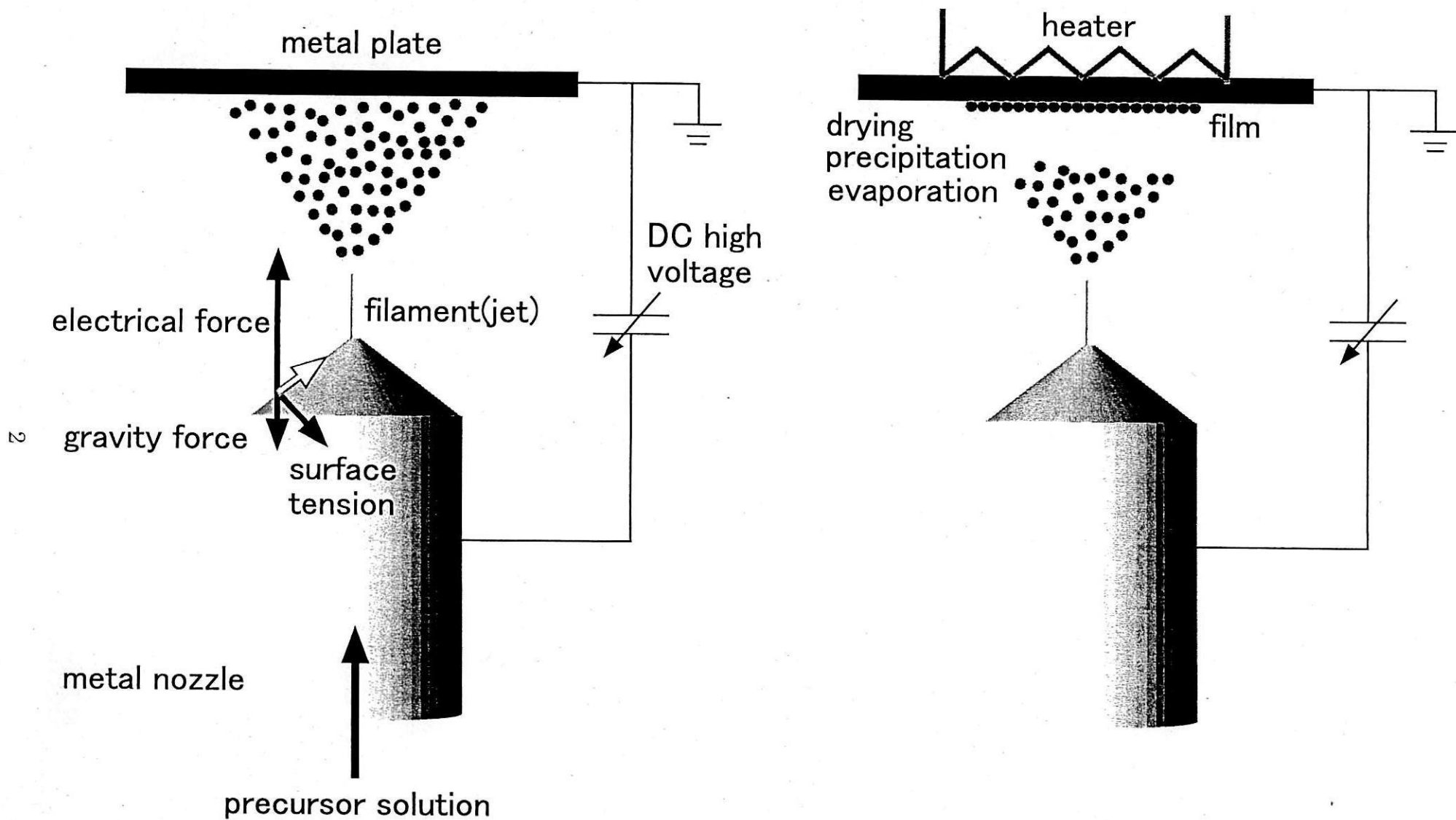
従来、気相法として真空蒸着法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法などの物理蒸着法(Physical Vapor Deposition = PVD)や基板/気相界面化学反応を用いる化学蒸着法(Cheical Vapor Deposition = CVD)などが、また、液相法としてゾル-ゲル法などが主に用いられている。しかし、これらの手法は、気相法に関しては、高温、高真空といった特殊な環境を要求し、必然的に製膜にかかるコストは大きくなる。また、原料物質が爆発性であったり、極めて毒性が強いものが多く、ガスとして廃棄物が副生されたりして、薄膜作製に伴う環境負荷の大きさが重大な欠点である。液相法は複数のプロセスからなる製膜法であり、連続的な合成が困難である。機能性薄膜材料の将来的な需要の増大を考えたとき、コストと環境負荷の低減は材料の高機能化以上に重要な要求となる。

静電噴霧沈着法は、従来の噴霧法では困難とされているサブミクロンサイズの微小液滴を容易に噴霧することができる。また、この微小液滴は帯電しているため原料をアースされた基板に効率よく沈着させることができる薄膜製造法である。

1.2 静電噴霧沈着法による薄膜合成の原理

まず静電噴霧法の原理について説明する。

図 1.1 は、静電噴霧法の原理について示したものである。導電性液体が供給される金属製細管と金属製対向電極の間に電位差を与えると、細管先端の溶液



(a) 静電噴霧法原理図

(b) 静電噴霧沈着法原理図

図1.1 静電噴霧沈着法の原理

には主に表面張力、静電気力、重力が働く。これらの合力が推進力となって、微小液滴が生成する(a)。静電噴霧沈着法による薄膜合成では、静電噴霧法により生成した液滴を高温場に導入する。噴霧液滴は、アースされた基板へ沈着する間に、溶媒が蒸発・乾燥し、基板上で薄膜化する(b)。

静電噴霧沈着法には以下のような特長が挙げられる。

- 液相で充分混合された出発物質を用いるため、組成制御が容易である。
- 噴霧される液滴が単分散であるため、比較的均一な製品が合成できる。
- 噴霧液滴が帯電しているため、静電気力により基板に効率よく沈着する。
- 高真空など大掛かりな装置、メンテナンスが必要なく、装置を簡略化できる。

1.3 静電噴霧沈着法に関する既往の研究

静電噴霧現象は古くから観察されてきた現象である。

Zeleny⁶⁹⁾ は推進力により cone 状に歪められた溶液先端から液滴が発生することを観測し、液体の帯電と表面張力との関係で液滴が発生すると考えた。その後、Taylor^{65) 66)} が導電性の液体メニスカスにおける力のバランスなどの研究を行い、この円錐形メニスカスのことを Taylor-cone と呼ぶようになった。

Smith⁶²⁾ は液体の物性値（導電率、表面張力、粘度）と発生する液滴径の関連性を調べた。この研究を含め、ほとんどの液体において、より小さな液滴を発生させるには液体の導電率を大きくし、噴霧液体の供給流量を低くすることが最も重要であることが、明らかにされた。一例として Chen¹⁷⁾ らは、スクロース溶液の導電率（硝酸で調整）と流量を変化させ、平均液滴径を 40nm~1.8 μ m の間で変化させた。

Hartman ら³⁸⁾ によって、Taylor-cone に作用する力の解析から、cone の形をシミュレーションするモデルも提案されている。表 1.1 に静電噴霧現象に関する既往の研究についてまとめた。

現在、静電噴霧法は静電塗装⁶⁾²⁰⁾⁴⁴⁾⁴⁵⁾⁴⁶⁾ や mass spectrometer のイオン源¹⁾²⁶⁾ などとして利用されているが、近年では静電噴霧法を機能性材料生成に応用する研究が盛んである。

表1.1 静電噴霧現象に関する既往の研究

研究者	年代	概要
L. T. Cherney ¹⁹⁾	1999	円錐形メニスカスからjetへの移行領域に関する研究
R. P. A. Hartman et al. ³⁸⁾	1999	cone-jet噴霧におけるcone、jetのモデリング及び実験との比較
L. de Juan et al. ⁴¹⁾	1997	インパクターにおける帯電の影響
D. R. Chen and D. Y. H. Pui ¹⁸⁾	1997	静電噴霧現象における誘電率の影響
L. de Juan and F. de la Mora ⁴²⁾	1997	噴霧液滴の電荷及び粒径分布
J-P Borra et al. ⁴⁾	1996	静電噴霧法による帯電液滴の電氣的、粒度解析的測定
J. M. Grace and P. F. Dunn ³⁶⁾	1996	静電噴霧液滴の挙動を数値計算
I. G. Harpur et al. ³⁷⁾	1996	シミュレーションによる静電噴霧の粒径予測
A. Barrero et al. ²⁾	1996	Taylor-cone内での流動における液体粘度と導電率についての考察
A. M. Ganan-Calvo and A. Barrero ²⁹⁾	1996	安定したcone-jetにおける液体の噴霧モデル
A. M. Ganan-Calvo et al. ³⁰⁾	1996	流量、電圧によるTaylor-coneの形態変化観察
I. G. Loscertales and J. F. de la Mora ⁴⁹⁾	1995	静電噴霧生成液滴の溶媒蒸発後の残余固体粒子について
Da-Ren Chen et al. ¹⁷⁾	1995	スクロース溶液の流量等を変化させて、液滴径を4nm~1.8 μ mまで変化
J. M. Grace and J. C. M. Marjijnissen ³⁵⁾	1994	静電噴霧微粒化についてのReview
A. M. Ganan-Calvo et al. ³¹⁾	1994	cone-jet modeからの放出液滴の特性をシミュレート
M. Cloupeau ²¹⁾	1994	キャピラリ先端における描写及び液滴の発生における電氣的作用の規格化
V. Shtern and A. Barrero ⁶¹⁾	1994	Taylor-coneにおける液体の流動状態解析
C. Pantano et al. ⁵⁴⁾	1994	Taylor-cone先端部の現象を数値的に解析
A. Gomez and K. Tang ³³⁾	1994	静電噴霧法から放出する液滴の電荷状態とReyleigh-Limitによる分裂について
A. J. Mestel ⁵²⁾	1994	高レイノルズ数範囲におけるTaylor-coneモデル
J. Fernandez de la Mora and I. G. Loscertales ²⁸⁾	1994	Taylor-coneからの電荷の放出についてモデル計算及び実験

(続き)

J. R. Llompart and J. F. de la Mora ⁴⁸⁾	1994	静電噴霧生成液滴について流量などパラメータ変化において主に粒径について考察
A. J. Rulison and R. C. Flagan ⁵⁷⁾	1994	静電噴霧における振る舞いをTaylor-cone, the jet, the charged droplet sprayに分類
M. Cloupeau and B. Prunet-Foch ²⁴⁾	1994	静電噴霧落敵の噴霧形態に関してReview
G. M. H. Meestaers et al. ⁵¹⁾	1992	Taylor-coneからの液滴、微粒子の発生について
J. Fernandez de la Mora ²⁷⁾	1992	流量とTaylor-cone先端角度および帯電液滴の放出現象についての関係
G. M. H. Meestaers et al. ⁵⁰⁾	1991	エアロゾル発生装置としてのTaylor-cone噴霧及びコロナ放電
T. Blades et al. ³⁾	1991	静電噴霧における放出液滴のイオン挙動について
M. Cloupeau and B. P. Foch ²²⁾	1990	液滴および噴霧状態を分類
M. Cloupeau and B. Prunet-Foch ²³⁾	1989	静電噴霧の各噴霧形態に関する考察
I. Hayati et al. ³⁹⁾	1987	電圧、ガス雰囲気などを変化させて荷電液滴に与える影響を検討
D. P. H. Smith ⁶²⁾	1986	各種パラメーター、液物性変化が噴霧に及ぼす影響
S. B. Sample and R. Bollini ⁵⁹⁾	1972	液滴現象中に起こる各種モードに対する電気化学的考察
A. R. Jones and K. C. Thong ⁴⁰⁾	1971	灯油液滴の静電噴霧における滴径について比電荷の影響
G. I. Taylor and A. D. McEWAN ⁶⁶⁾	1965	各種溶液の組み合わせを変化させ、液挙動を観察
G. Taylor ⁶⁵⁾	1964	液体メニスカスにおける力のバランスの解析
J. Zeleny ⁶⁹⁾	1917	液体表面への荷電による崩壊現象

微粒子製造： この方法で生成する微小液滴は帯電しているため、反応炉壁へ沈着する問題や、乾燥により液滴が小さくなると、液滴自身の内部で電荷が反発を起し分裂してしまう (Rayleigh limit) 問題があったが、現在では放射線・ α 線を用いる中和法が確立されている⁴⁷⁾。

これまで、静電噴霧熱分解法により、 ZrO_2 ⁵⁾、 ZnS ⁴⁷⁾、 TiO_2 ⁵⁵⁾、 Y_2O_3 ⁵⁸⁾などの微粒子が合成されてきた。

薄膜合成： 静電噴霧沈着法による薄膜合成では、各種セラミックス薄膜の合成が研究されている。例としては、安定化ジルコニア¹⁶⁾⁴³⁾⁶³⁾⁶⁴⁾や、 TiO_2 ¹⁰⁾、 ZnO, ZrO_2, Al_2O_3 ¹⁵⁾、 $CdSe/ZnSe$ ²⁵⁾、 $SnO_2-Mn_2O_3$ ³⁴⁾、 $BaCeO_3$ ⁴³⁾等の合成が研究されている。

近年、特に盛んに研究されているのはリチウムイオン二次電池の正極活物質となる物質の薄膜である。

リチウムイオン二次電池： リチウムイオン電池は従来と原理を完全に異にする新型電池である。構造としては負極にカーボンあるいはグラファイトを用いて、各種セラミックス正極活物質を組み合わせたものである。これまでの電池と異なり、充放電時に起きる現象はリチウムイオンの挿入脱離であり、正負極ともその構造は変化しないため、格段に長寿命のサイクル特性を有する。

静電噴霧沈着法によるリチウムイオン二次電池の正極活物質に関する研究は現在代表される Co 系⁷⁾⁸⁾¹¹⁾¹²⁾¹⁴⁾⁶⁰⁾、Mn 系¹³⁾⁵³⁾⁶⁰⁾⁷⁰⁾、Ni 系⁶⁸⁾すべての材料で研究例がある。しかし、ほとんどの研究において噴霧の状態が明確ではない。また、操作条件により表面形態が変化することがすでに報告されているが、その変化の原因や、その表面形態が電気化学的性質に与える影響についての研究は、まだ進んでいないのが現状である。静電噴霧法の応用研究の例を表 1.2 にまとめた。

1.4 本研究の目的

本研究では、静電噴霧沈着法による薄膜合成の一例として、 $LiCoO_2$ 薄膜の合成を例に取り、噴霧状態を含む各種操作因子が薄膜形態および薄膜組成に及ぼ

表1.2 静電噴霧の応用に関する既往の研究

研究者	年代	生成物	原料	概要
I. W. Lenggoro et al. ⁴⁷⁾	2000	ZnS微粒子	Zn(NO ₃) ₂ (NH ₂) ₂ SC	溶液濃度など溶液特性による粒径への影響
K. Yamada et al. ⁶⁸⁾	1999	LiNiO ₂ 薄膜 LiM _y Ni _{1-y} O ₂ 薄膜 (M=Co,Al)	LiAc, Ni(Ac) ₂ , Co(NO ₃), Al(NO ₃) ₃	生成薄膜のドーブによる電気化学特性への影響を考察
M. Nishizawa et al. ⁵³⁾	1999	LiMn ₂ O ₄ 薄膜	LiNO ₃ Mn(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	生成薄膜のSEM写真、サイクリックボルタメトリー・充放電による評価
J. P. Borra et al. ⁵⁾	1999	ZrO ₂ 微粒子	Zr(OBu) ₄	2方向より極性の異なる帯電微小液滴同士を噴霧、混合、反応
C. H. Chen et al. ¹⁵⁾	1999	ZnO, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ 薄膜	Zn(Ac) ₂ , Zr(OC ₃ H ₇) ₄ , γ-Al ₂ O ₃	噴霧ノズル形態変化が表面形態、噴霧適正電圧に及ぼす影響
P. S. Patil ⁵⁶⁾	1999	SnO ₂ 他	(C ₄ H ₉) ₃ SnOOCCH ₃ 他	各種噴霧熱分解法および合成される物質に関して紹介 (review)
C. H. Chen et al. ⁹⁾	1999	TiO ₂ 薄膜	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Electrostatic sol-spray deposition (ESSP) により薄膜を合成、分析
A. Gomez et al. ³²⁾	1999	インシュリン微粒子	インシュリン溶液	インシュリン溶液の濃度を变化させて、生成するドーナツ型粒子の変化を観察
H. Kramer ⁴⁵⁾	1998	-	-	静電塗装
H. Gourari et al. ³⁴⁾	1998	SnO ₂ -Mn ₂ O ₃ 薄膜	SnCl ₄ ・5H ₂ O (CH ₃ COO) ₂ Mn・4H ₂ O	生成薄膜の表面形態、ESCAスペクトル、抵抗値測定
N. H. J. Stelzer et al. ⁶³⁾	1997	Tb-YSZ薄膜	Zr(O ₂ C ₅ H ₇) ₄ , Y(O ₂ C ₅ H ₇) ₃ , Tb(CH ₃ COO) ₃ H ₂ O	焼成、基板、沈着温度などの操作因子の影響について考察
J. Schoonman and E. M. Kelder ⁶⁰⁾	1997	LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄ TiS, BPO ₄ 薄膜	各種塩	各種製膜法による電気材料薄膜生成
J. R. Bacon ¹⁾	1997	-	-	mass spectrometryに関するreview、イオン源としての静電噴霧
C. H. Chen et al. ⁸⁾	1997	Li _x CoO ₂ 薄膜	LiAc・2H ₂ O Co(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O Co(Ac) ₂ ・2H ₂ O	表面形態の変化がLiイオンの拡散、サイクリックボルタメトリーに及ぼす影響

(続き)

C. H. Chen et al. ¹⁰⁾	1997	CoO, MnO ₂ 他 各種薄膜	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O他 各種塩	各種酸化物の網目状薄膜構造のSEM写真
C. H. Chen et al. ¹³⁾	1997	Li _{1,2} Mn ₂ O ₄ BPO ₄ :0.035Li ₂ O Li _{1,2} Mn ₂ O ₄ Al	LiAc·2H ₂ O, Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O, H ₃ BO ₃ , P ₂ O ₅	生成薄膜上に固体電解質を噴霧沈着させ、さらに活物質を噴霧し、薄膜電池を合成
N. H. J. Stelzer and J. Schoonman ⁶⁴⁾	1996	Tb-YSZ薄膜	Zr(O ₂ C ₅ H ₇) ₄ , Y(O ₂ C ₅ H ₇) ₃ , Tb(CH ₃ COO) ₃ H ₂ O	沈着時間、沈着温度、溶媒などの操作因子の影響について考察
C. H. Chen et al. ¹⁶⁾	1996	YSZ薄膜	Zr(O ₂ C ₅ H ₇) ₄ , Y(O ₂ C ₅ H ₇) ₃	生成薄膜をSEM、X線回折、EDXで評価
C. H. Chen et al. ¹⁴⁾	1996	LiCoO ₂ 薄膜	LiAc·2H ₂ O, CoAc·4H ₂ O	各種パラメーター変化による表面形態への影響及び沈着モデル
C. H. Chen et al. ¹¹⁾	1996	LiCoO ₂ 薄膜	LiAc·2H ₂ O, Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	生成薄膜をSEM、X線回折、電気化学特性で評価
C. H. Chen et al. ¹²⁾	1996	LiCoO ₂ 薄膜	LiAc·2H ₂ O, Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	各種パラメーター変化が表面形態に及ぼす影響
D. G. Park and J. M. Burlitch ⁵⁵⁾	1996	TiO ₂ 微粒子	Ti(OPr) ⁱ ₃	生成粒子をSEM、TEM、X線回折、EDXで分析
C. H. Chen et al. ⁷⁾	1995	LiCoO ₂ 薄膜	LiAc·2H ₂ O, Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	生成薄膜をSEM、X線回折、電気化学的測定で評価
A. A. Zomeren et al. ⁷⁰⁾	1994	LiMn ₂ O ₄ 薄膜	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O LiCl	生成薄膜をSEM、X線回折で評価
E. M. Kelder et al. ⁴³⁾	1994	YSZ薄膜 BaCeO ₃ 薄膜	YCl ₃ , ZrOCl ₂ BaBr ₂ , CeBr ₃	生成薄膜をX線回折で評価
E. H. Campbell ⁶⁾	1994	-	-	粉体コーティングにおける電圧・距離(抵抗)・電流値
M. Danek et al. ²⁵⁾	1994	CdSe / ZnSe quantum dot composites	CdSe, H ₂ Se (C ₂ H ₅) ₂ Zn	静電噴霧とCVDを組み合わせ て混合物を合成
A. J. Rulison and R. C. Flagan ⁵⁸⁾	1994	Y ₂ O ₃ 微粒子	Y-(NO ₃) ₃ ·nH ₂ O	生成粒子をX線回折、TEM、で 分析、中空および密な粒子

(続き)

H. Kramer ⁴⁶⁾	1993	-	-	静電塗装
P. H. W. Vercoulen et al. ⁶⁷⁾	1992	SnO ₂ 微粒子	Sn(Ac) ₄	噴霧液滴を電氣的に中性化し 微粒子を得る
F. Clancy ²⁰⁾	1990	-	-	静電噴霧による水溶性塗装の 方法と効率化
J. B. Fenn et al. ²⁶⁾	1989	-	-	静電噴霧から発生するイオン を利用し、巨大分子のmass spectrometryを達成
L. B. Kotlyarskii et al. ⁴⁴⁾	1985	-	-	エポキシ樹脂の平面への噴 霧

す影響について検討する。また、合成した薄膜を用いて、リチウム金属を負極とするリチウムイオン二次電池を作製し、定電流法による充放電サイクル試験を行い、薄膜形態とサイクル特性への間の関係について検討する。

さらに、近年、生体硬組織代替材料としての応用が期待されているハイドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) の静電噴霧沈着法による合成についても検討を行う。

これらの検討事項を踏まえることにより、本研究は、組成および膜形態の制御が可能な薄膜合成装置の開発を目指すものである。

第 2 章 実験装置及び方法

2.1 実験装置

図 2.1 は実験装置の概略を示したものである。実験装置は、主に、薄膜の合成を行う真鍮製 Test Section、Test Section 内への空気流通系、原料溶液の供給部および、噴霧形態観察システムからなっている。

空気流通系： 薄膜沈着実験中は Test Section 内の雰囲気を一一定にするために一定量(2l/min)の空気を Test Section 下部より空気ポンベから供給し、同量の空気を上部より真空ポンプ（真空機工社製、DAP-15）で排気している。

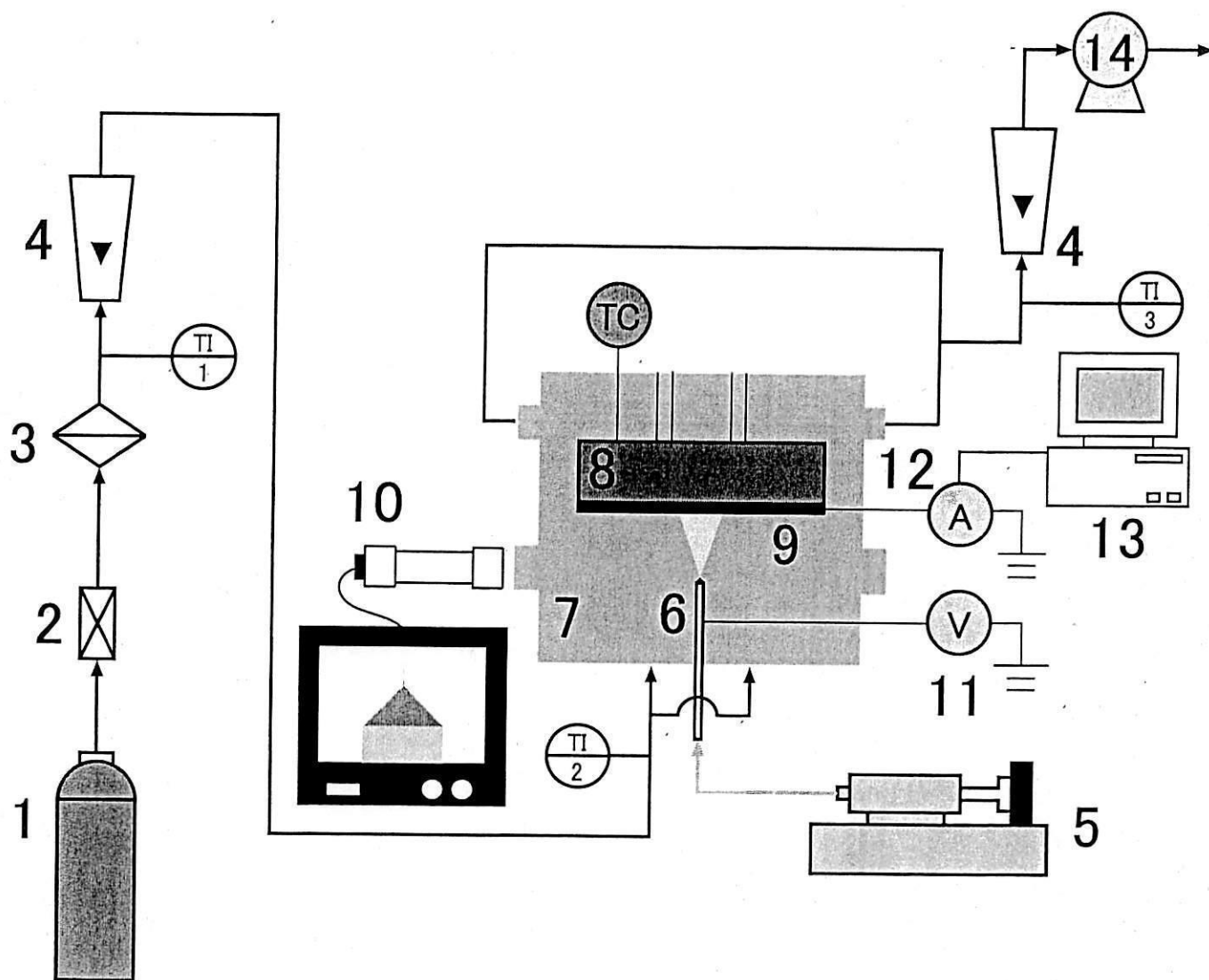
原料溶液供給： プリカーサー溶液はマイクロフィーダー（古江サイエンス社製、JP-V）により定常的にステンレス製ノズルへ供給する。使用したシリンジは内径 15.0mm、容量 10ml で、純エタノール溶液にてその流量を検定した。なお、検定の結果については Appendix に示した。

Test Section： 図 2.2 は Test Section の詳細図を示したものである。ノズルは内径 2mm、外径 3mm のステンレス製チューブの先端を 30° で削り、先端の肉厚を薄くしたものをを用いた。ノズルには直流の高電圧を印加するために直流高電圧電源（松定プレジジョン社製、HER-10R3）が接続されている。

ステンレスノズルはテフロン製チューブフィッティング(BU 型、30-3BU)を用いて、Test Section 底部で固定した。その上方には金属基板及びヒーターが設置されている。

図 2.3 はヒーターの詳細図を示したものである。ヒーター本体は耐火煉瓦を使用した。天板と耐火煉瓦の固定および基板と耐火煉瓦の固定は 4 本のステンレス製ねじ切り棒とナットで図のように行った。これは、ノズルと沈着基板の距離を変化できるように考慮したものである。

沈着基板は耐火煉瓦下部に設置した。ガイドとして、中央に穴（約 15mm×15mm）を開けたランバー板(t=5mm)で沈着基板を支えた。沈着基板真上に、アースに接続された電線を挟み込んだ 2 枚のステンレス板を置き、これら全体をナットで締め、固定した。



- | | |
|----------------|-----------------------------|
| 1 Air cylinder | 10 CCDcamera and Monitor |
| 2 Buffer tank | 11 D.C. high voltage supply |
| 3 Filter | 12 Galvanometer |
| 4 Flow meter | 13 Personal computer |
| 5 Microfeeder | 14 Vacuum pump |
| 6 Nozzle | TI 1-3 Thermocouple |
| 7 Test section | TC Temperature controller |
| 8 Heater | |
| 9 Substrate | |

図2.1 実験装置概略図

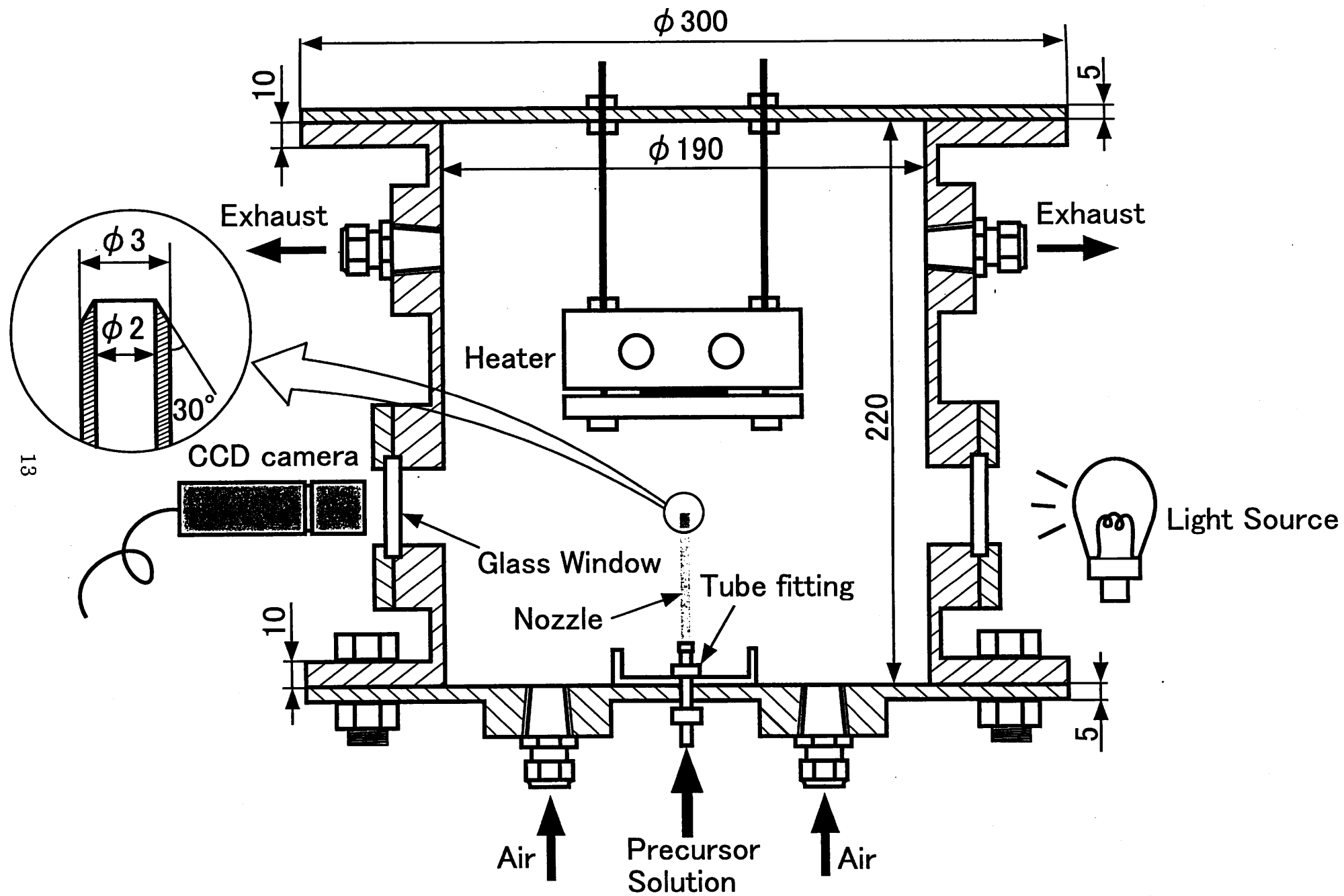


図2.2 Test Section詳細図

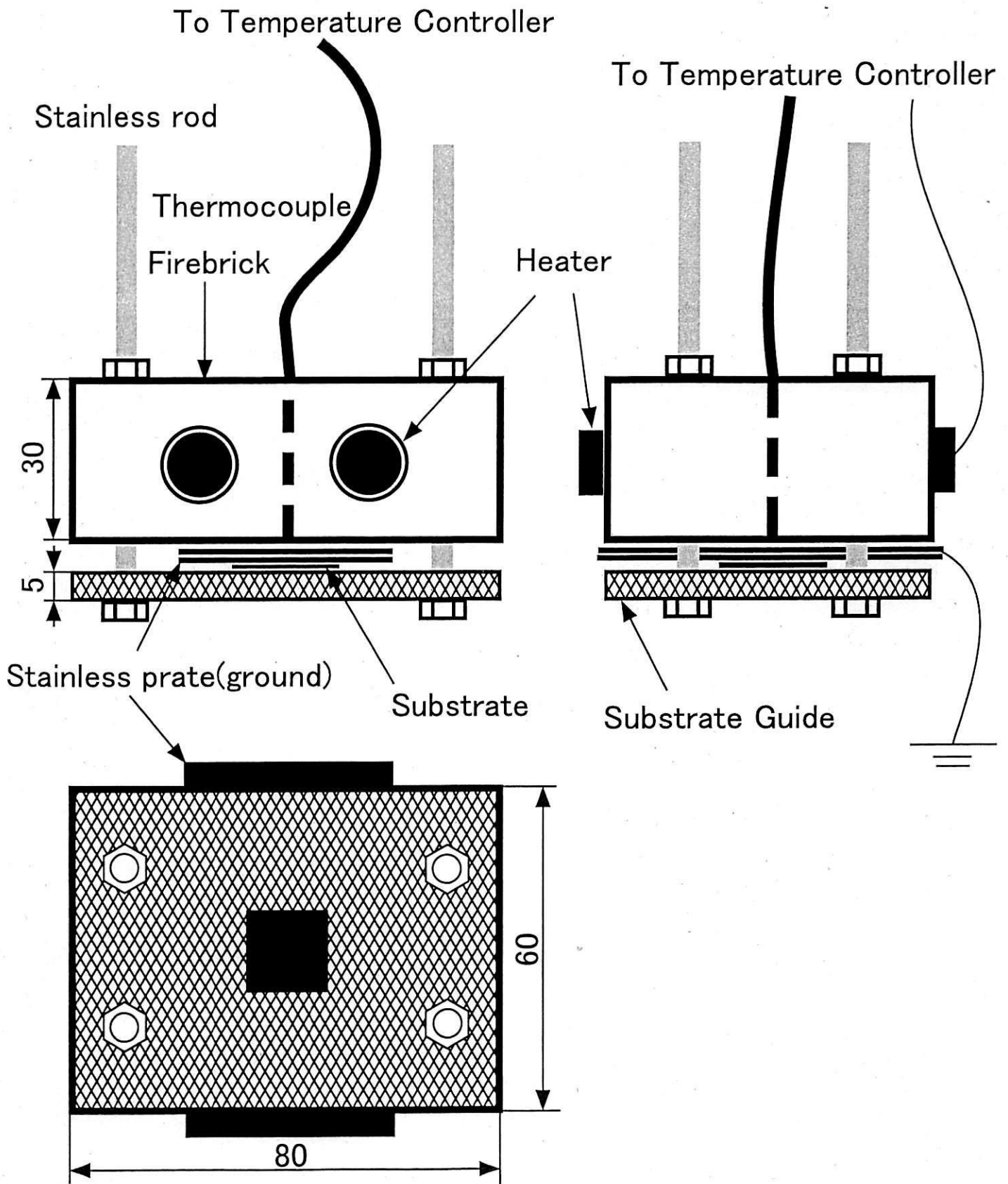


図2.3 ヒーター詳細図

発熱体は 2 本のカートリッジヒーター（八光電器、ウルトラファイブ、SLC1202、200W）を貫通させ、固定した。熱電対は耐火煉瓦中央に上下に貫通する穴を開け、耐火煉瓦下部、沈着基板直近でアルミナセメントにより固定した。

噴霧形態観察： ノズル先端の噴霧形態を観察するために、測定部の側壁にはガラス製ののぞき窓が取り付けられており、一方に光源を、他方に CCD カメラ（本体：OLYMPUS 社製 OH-411、望遠レンズ：KEYENCE 社製、VQ-Z04）を設置した。

2.2 実験方法

原料溶液の調製： 原料塩として、酢酸リチウム二水和物（和光純薬、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、特級）および酢酸コバルト四水和物（和光純薬、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、特級）を用いた。これらを、金属成分モル比 1:1 になるように秤量し、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール（和光純薬、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、特級）とエタノール（和光純薬、特級）のモル比 1:1 混合溶液に溶解させ、プリカーサー溶液を調製した。

噴霧の手順： 基板は予めアセトンで超音波洗浄機（三陽理化学機器製作所、FU シリーズ、FU-10C）により約 5 分間洗浄した。基板をヒーターに取り付け、所定の高さに調節した後、Test Section 内へ設置した。基板温度および原料溶液流量が定常になった後、電圧を印加して溶液を噴霧し、所定の噴霧時間経過後、基板を回収した。

噴霧状態観察： ノズル先端における噴霧状態の確認は CCD カメラによる観察と、アースへ流れ込む電流をデジタルエレクトロメーター（アドバンテスト社製、R8240）で測定することにより行った。電流値の測定により得られたデータは GP-IB 方式によりパーソナルコンピュータに取り込み、フロッピーディスクに保存した。なお、Sampling rate は 0.2~3count/s である。

基板の焼成： 図 2.4 は焼成用電気炉の概略を示したものである。炉心管は内径 60mm の石英ガラス製の管を用いた。上部のアダプター部分には空気の導入・

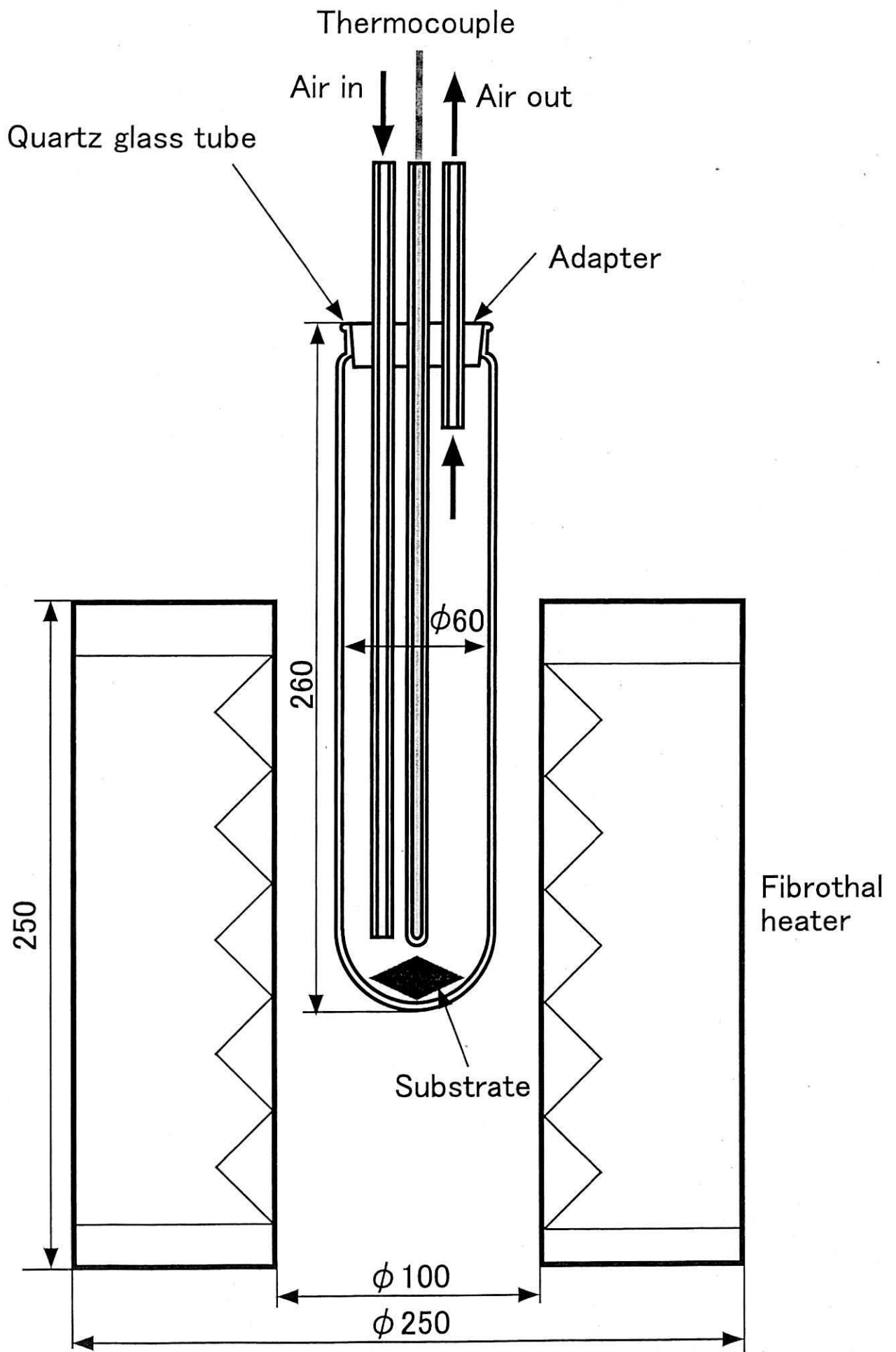


図2.4 焼成用電気炉詳細図

排出管(0.5l/min)および熱電対を差し込む管が接合されている。炉心管とアダプターは擦り合わせで結合した。試料は炉心管の底部へ置き、炉心管下部を炉内へ挿入しクランプで固定した。炉本体はフィブrotalモジュールヒーター（カントル社製、スタンダードハーフシリンダー HAS 100/250G、640W）を2個組み合わせたものを用いた。

2.3 薄膜の評価

薄膜の表面形態： 薄膜の表面形態はFE型走査電子顕微鏡(SEM、日立製作所、S-800)を用いて、1000倍から10000倍で観察した。

結晶相の同定： 薄膜の結晶相の同定はX線回折(Philips社製、PW1700システム)を用いて行った。測定はCuK α 1およびCuK α 2線を用い、以下の条件で行った。

電圧 : 40kV

電流 : 30mA

時定数 : 0.5s

走査速度 : 0.04° /s

測定範囲 : 4° \leq 2 θ \leq 70°

なお、測定したX線回折ピークには試料のピークだけでなく、基板のピークも含まれているため、リファレンスとして薄膜が沈着していない部分についてもX線回折測定を行った。

充放電試験： 生成薄膜の性能評価として充放電サイクル試験を行う。詳細は4章にて述べる。

2.4 実験範囲

実験は原料溶液として、酢酸リチウム二水和物および酢酸コバルト四水和物を金属成分モル比1:1、金属塩合計濃度0.4mol/lになるように2-(2-ブトキシエトキシ)エタノールとエタノールのモル比1:1混合溶液に溶解させたプリカーサー溶液を用い、印加電圧、沈着温度、沈着時間、ノズル-基板間距離、液流量、

焼成温度、焼成時間を変化させて行った。表 2.1 は実験範囲を示したものである。

表 2.1 実験範囲

Solvent	2-(2-Butoxyethoxy)ethanol /ethanol 50:50 (mol%)
Li source	$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Co source	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Concentration	0.04mol/l (Li=0.02mol/l, Co=0.02mol/l)
Nozzle	i.d. 2.0mm o.d. 3.0mm stainless steel
Substrate	Ni (t=0.05mm), Au (t=0.2mm)
Voltage (V)	5.0~8.8kV
Deposition temperature (T_d)	423~673K
Deposition time (t_d)	0.25~1h
Nozzle-Substrate distance (h)	10~20mm
Precursor flow rate (Q)	0.25~1.0ml/h
Annealing temperature (T_a)	873~1173K
Annealing time (t_a)	0.5~4h

第 3 章 LiCoO₂ 薄膜の合成

3.1 噴霧形態

Cloupeau²²⁾²⁴⁾らの研究から、金属ノズルへ与える印加電圧を変化させることにより、一章で述べた Cone-jet モードのほかにも様々な噴霧形態が観察されることが分かっている。図 3.1 はノズル・基板間距離 $h=15\text{mm}$ 、液流量 $Q=0.5\text{ml/h}$ の条件における噴霧形態を CCD カメラで撮影したモニターの写真である。

直流電圧を印加することによって、低電圧側から順に Pulse-jet、Cone-jet、Multi-jet と呼ばれる噴霧形態が観察される。各噴霧形態の特徴は以下の通りである。

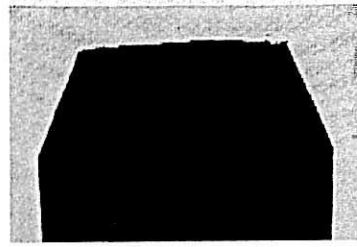
Pulse-jet：噴霧液先端が円錐形と半球形で振動を繰り返しながら液滴を噴霧する。

Cone-jet：噴霧液先端が Taylor-cone と呼ばれる円錐形メニスカス状に安定し、その先端から伸びる液柱(filament)が分裂し、液滴の噴霧となる。

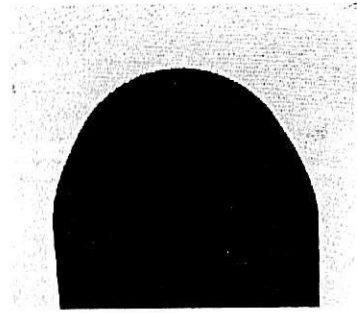
Multi-jet：噴霧先端が複数に分裂し、様々な方向に液柱が伸びて液滴を噴霧する。噴霧の方向は一定ではない。

本研究では噴霧状態の指標として、アースへ流れ込む電流値を測定した。図 3.2 は印加電圧を変化させた時の電流値推移を示している。噴霧のない状態から Pulse-jet への変化時には急激な電流値の増加が見られる。これは帯電している噴霧液滴がアースされた基板に沈着した際、放出した電荷によるものである。また、Pulse-jet から Cone-jet への噴霧状態の変化時にも急激な電流値の変化が見られる。これは噴霧状態が変化し、噴霧液滴の個数密度が増加したことが原因だと考えている。Cone-jet による噴霧では電圧が上昇しても電流値が変動せず、安定した噴霧となっている。

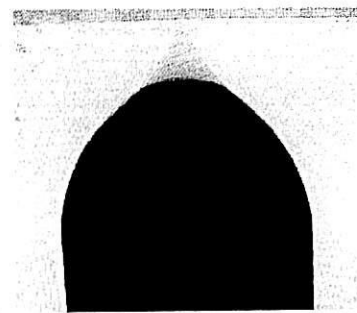
図 3.3 は各噴霧形態での電流値の経時変化を示している。Cone-jet での噴霧は他の噴霧と比べて安定した電流値を示している。このことから、Cone-jet での噴霧が最も安定した連続噴霧であると考えられる。実験中は、この電流値を



(No-flow)

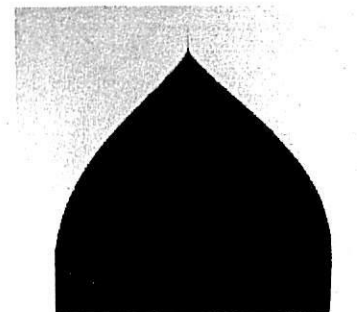


V=0.00kV



Pulse-jet

V=6.00kV



Cone-jet

(Taylor cone)

V=6.40kV



Multi-jet

V=8.00kV

1mm

(h=15mm , Q=0.5ml/h)

図3.1 ノズル先端噴霧形態

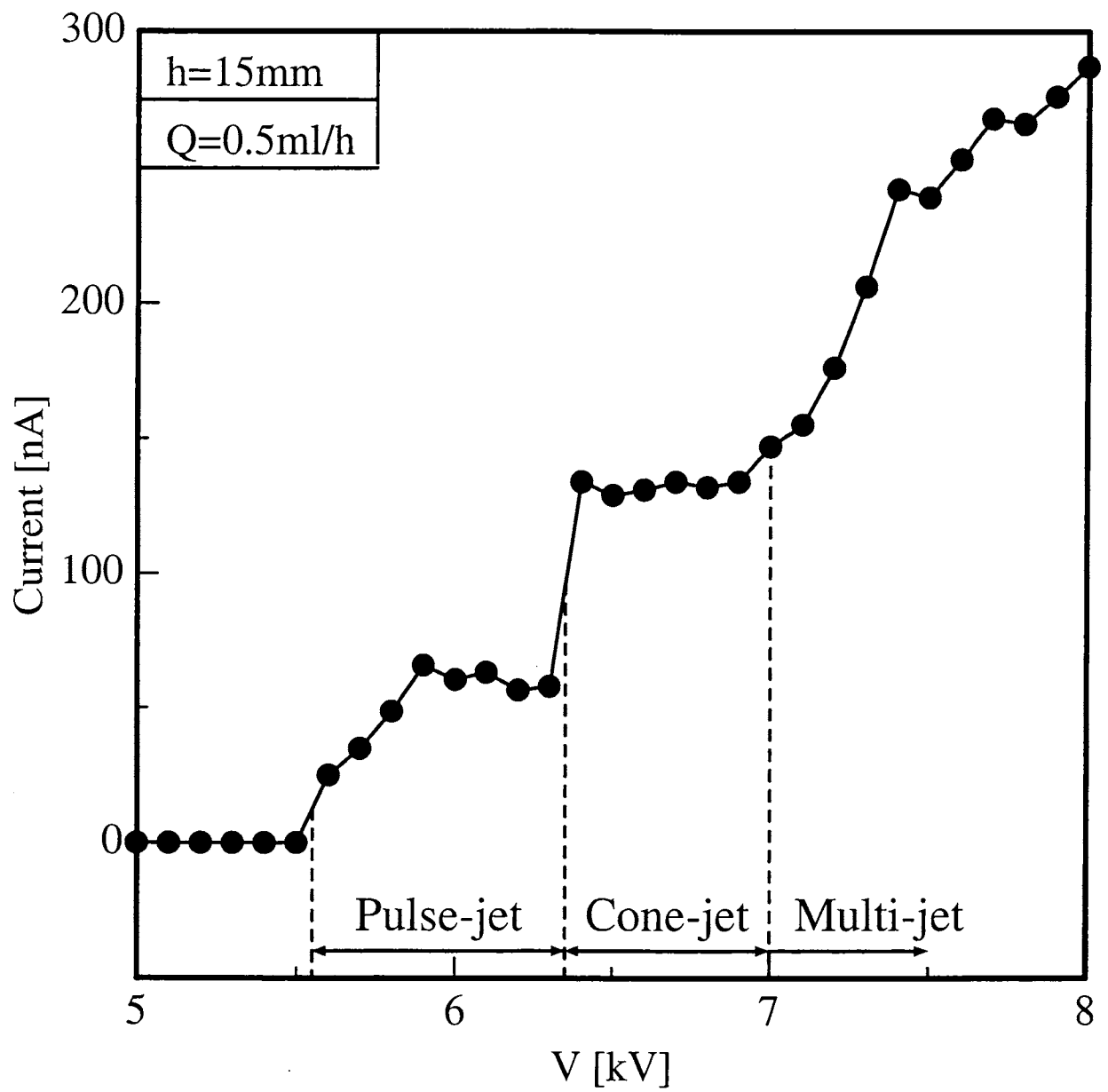


図3.2 電圧変化に対する電流値

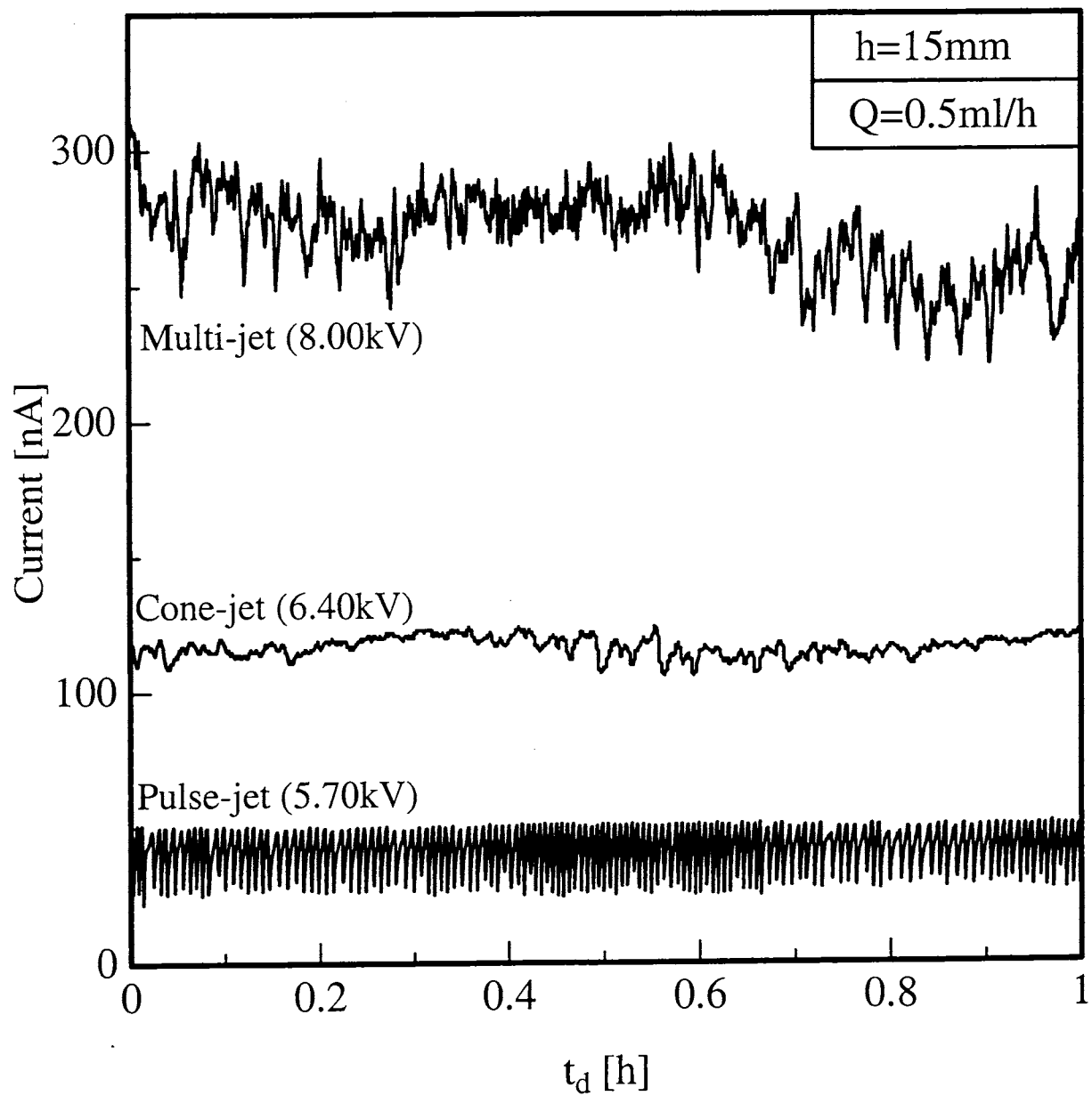


図 3.3 各噴霧形態の電流値経時変化

常時測定し、噴霧状態の確認を行った。

図 3.4 は液流量 Q 、ノズル-基板間距離 h を変化させた時の Pulse-jet および、Cone-jet の生成範囲を示している。図において、Pulse-jet の範囲を円柱で、Cone-jet の範囲を角柱で示した。なお、Pulse-jet の範囲より低い電圧域は噴霧が起こらず、Cone-jet の範囲より高い電圧域では Multi-jet になる。

図から明らかのように、噴霧形態生成範囲に対する液流量 Q の影響はほとんど見られない。しかしながら、ノズル-基板間距離 h が増加するに従い、Pulse-jet の範囲、Cone-jet の範囲共に高電圧側にシフトしている。これは、ノズル-基板間距離 h が増加することにより、同程度の電場を保つために必要な電圧が増加したものだと考えられる。

3.2 薄膜の表面形態

図 3.5 は沈着温度 $T_d=523\text{K}$ 、沈着時間 $t_d=1\text{h}$ 、ノズル-基板間距離 $h=15\text{mm}$ 、液流量 0.5ml/h の条件で、印加電圧 V を変化させ、異なる噴霧形態で生成した沈着薄膜をデジタルカメラで撮影したものである。Pulse-jet、Cone-jet による生成薄膜は中心部に密集して沈着しているが、Multi-jet による薄膜は、噴霧先端が複数に分裂し、安定しないため、沈着範囲が広範囲に分散している。

走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、これらの薄膜のマイクロ構造を観察した。その結果が図 3.6、図 3.7、図 3.8 である。なお、薄膜製造実験は基板温度 T_d を変化させて行った。その他の条件は、沈着時間 $t_d=1\text{h}$ 、ノズル-基板間距離 $h=15\text{mm}$ 、液流量 $Q=0.5\text{ml/h}$ である。

すべての噴霧状態において、 $T_d=473\text{K}$ においては基板上に膜として広がった形態をしており、 $T_d=573\text{K}$ では基板上に固体粒子が積み重なっているような形態となっている。その中間温度では、多孔質状を代表とする、様々な形態を観察できる。

なお、多孔質状になった薄膜に関しては、断面に関しても SEM 写真撮影を行った。その結果を図 3.9 に示す。写真から、膜の厚さは $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度であると観察できる。

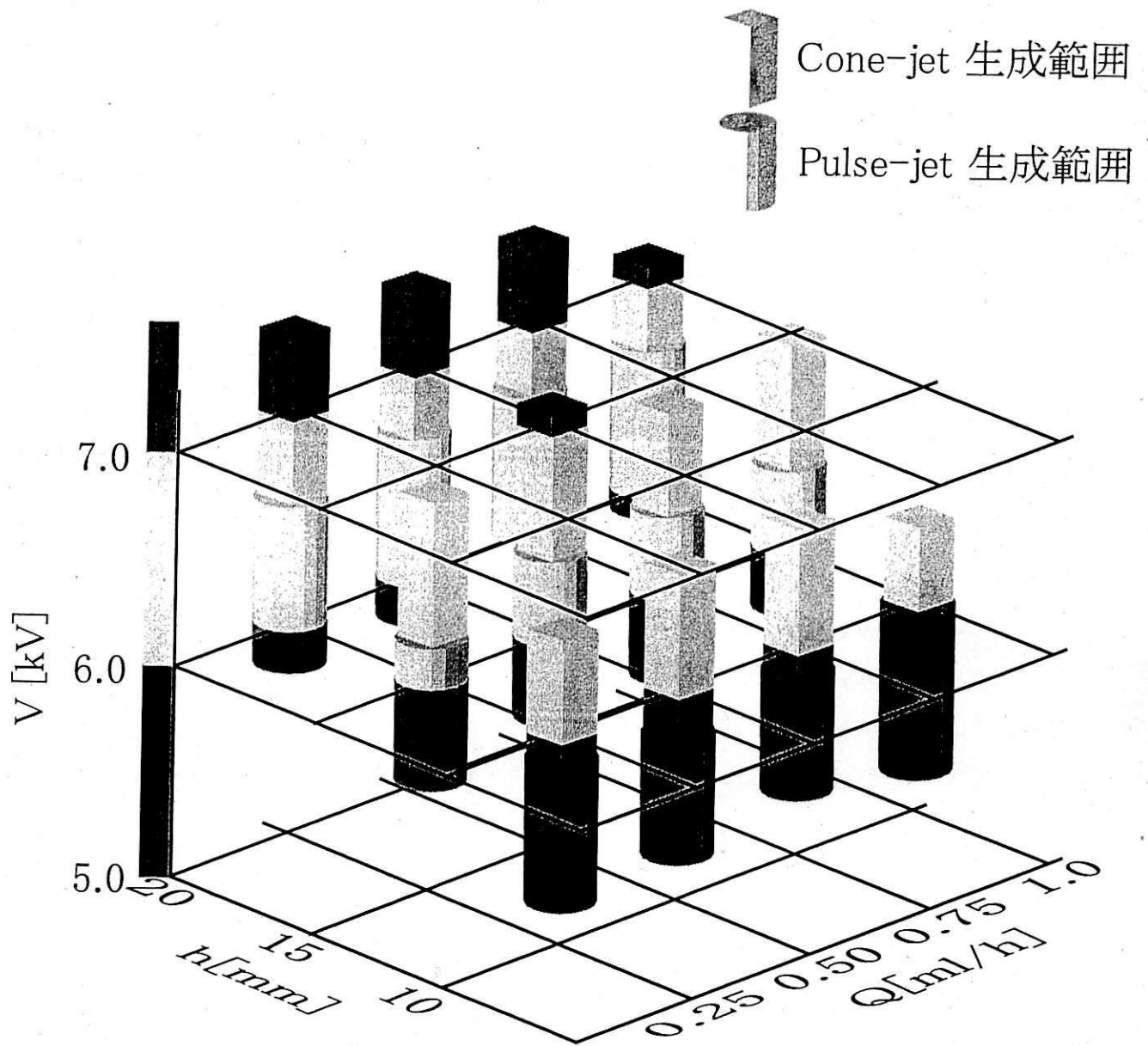
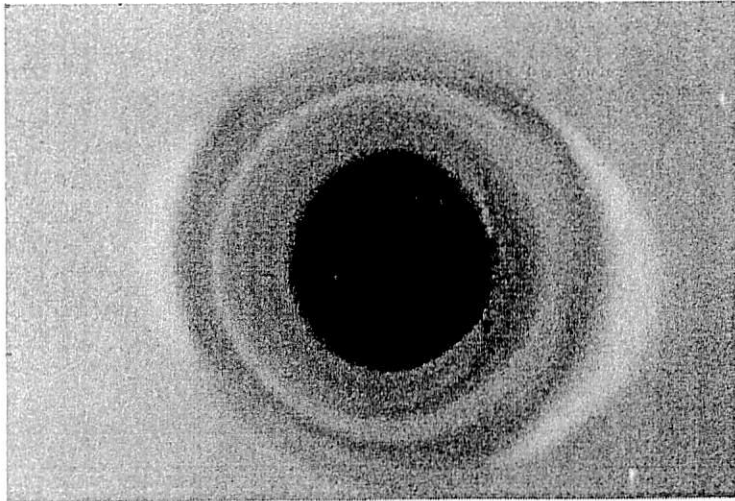
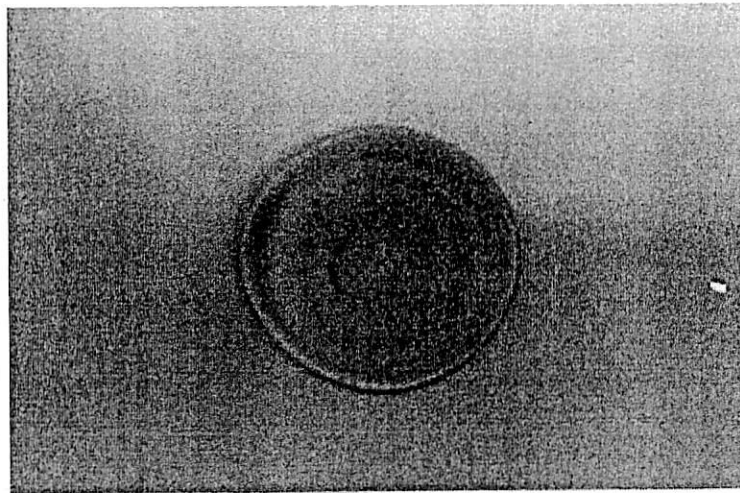


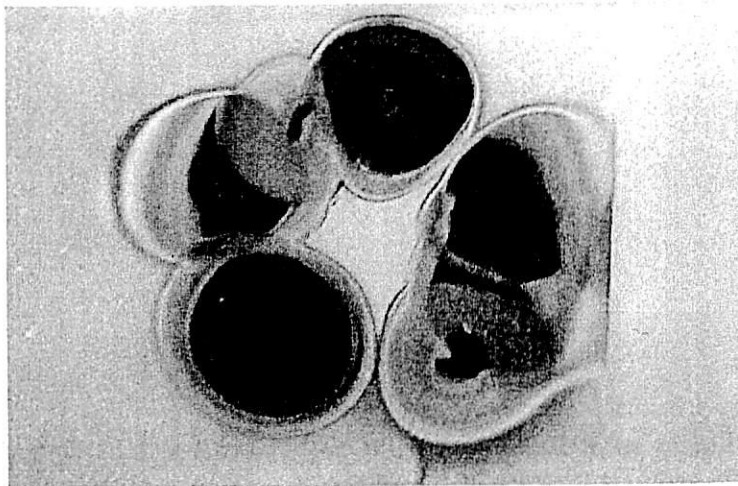
図3.4 噴霧形態生成範囲



Pulse-jet



Cone-jet

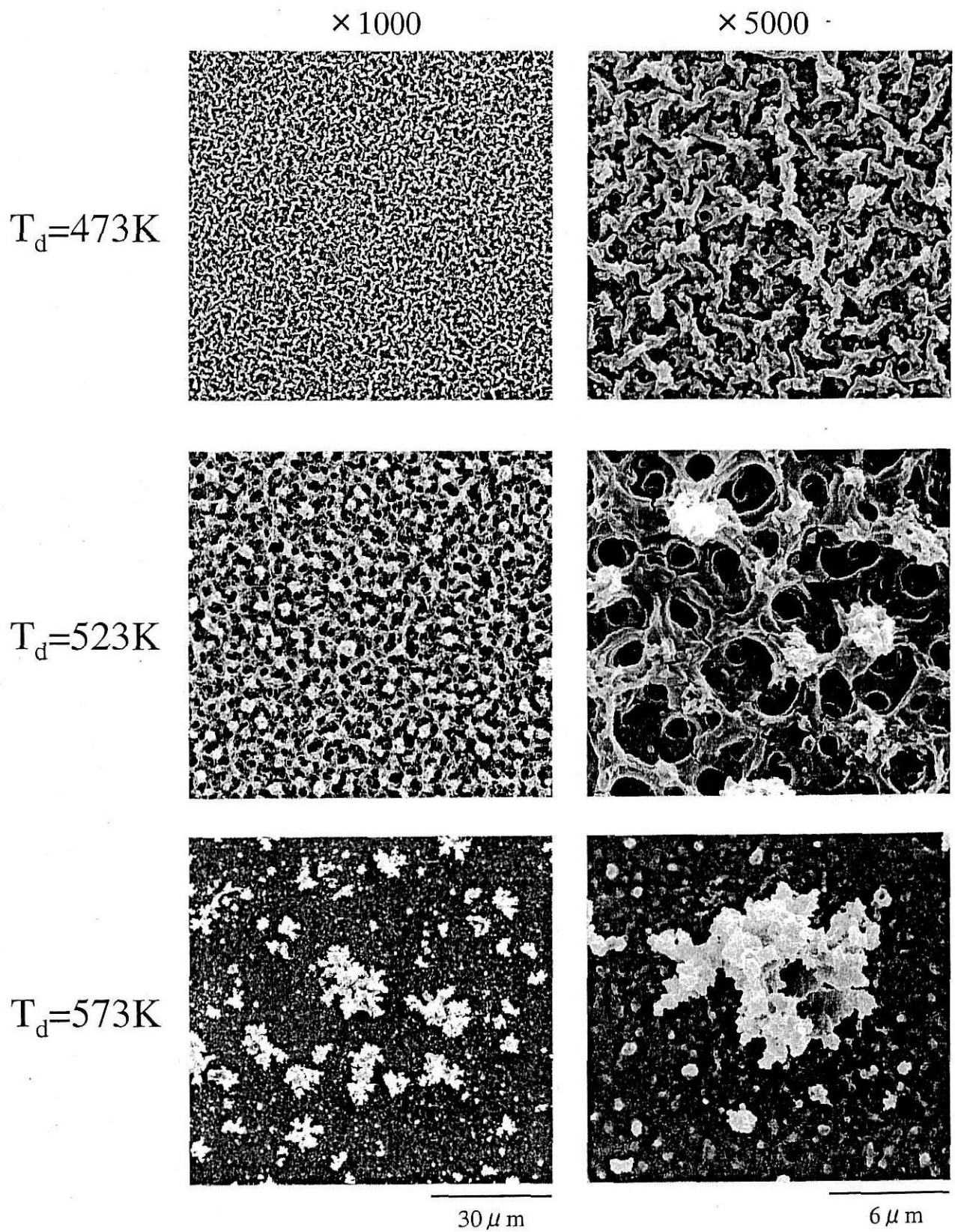


Multi-jet

10mm

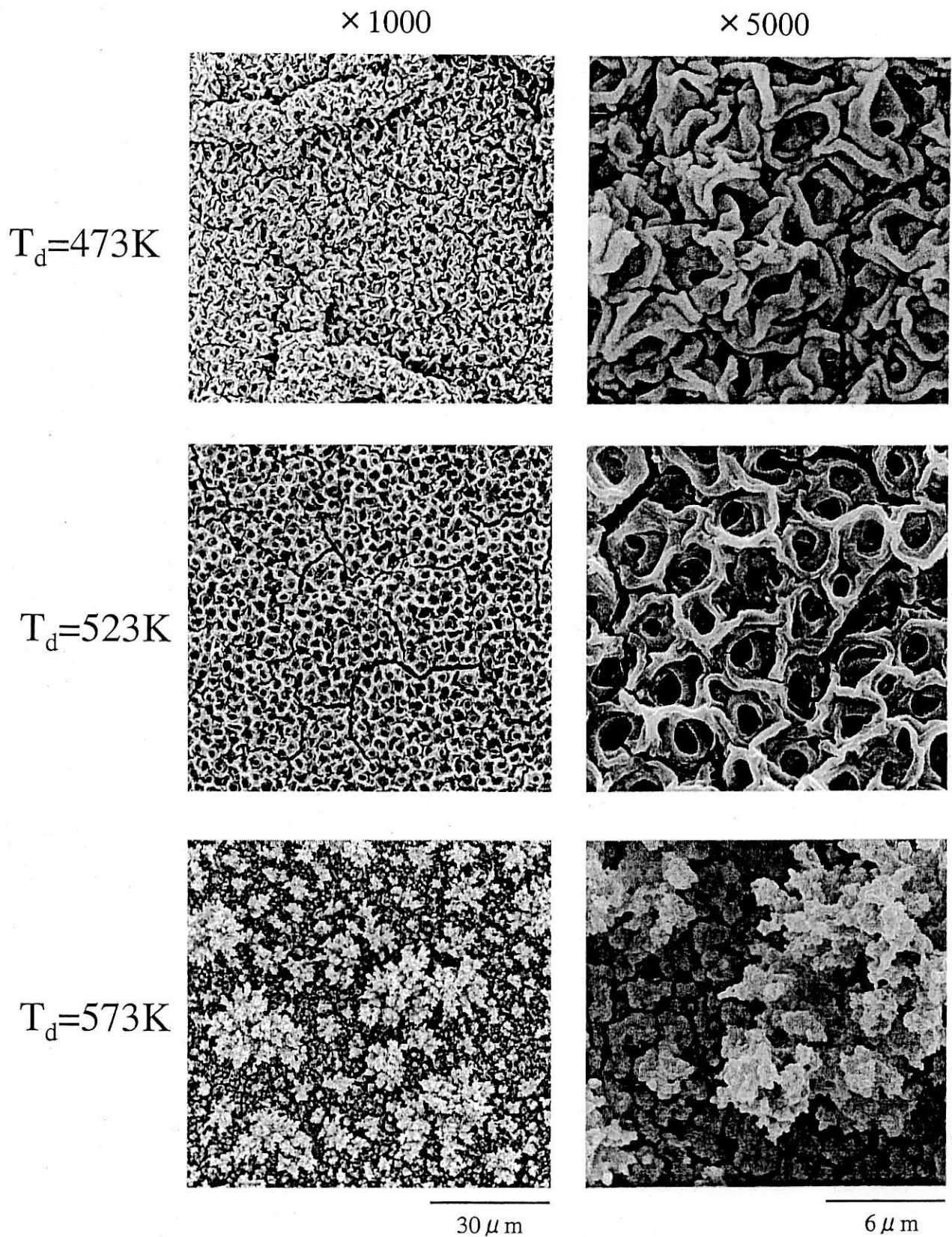
($T_d=523K$, $t_d=1h$, $h=15mm$, $Q=0.5ml/h$)

图3.5 沈着膜写真



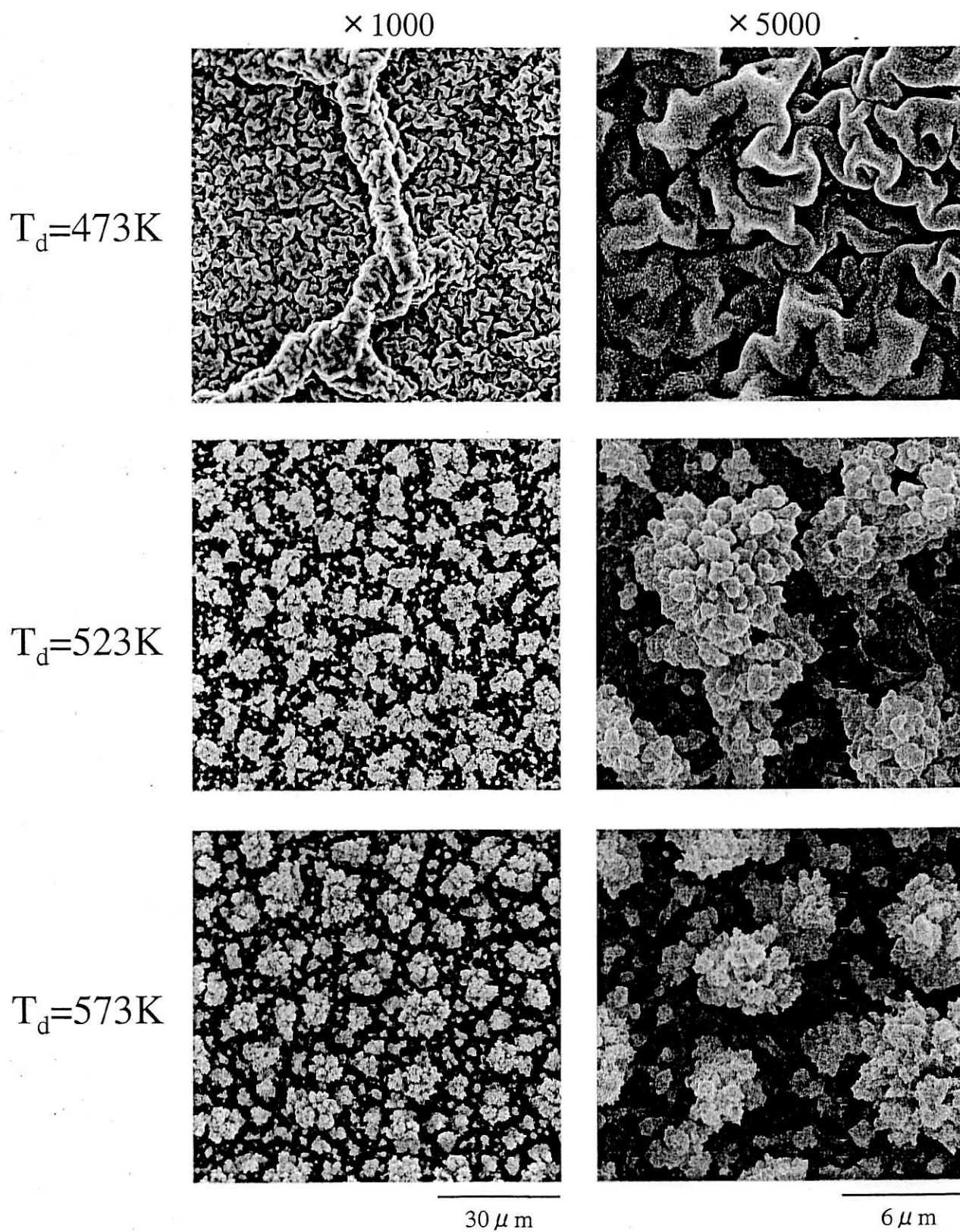
($t_d=1\text{h}$, $h=15\text{mm}$, $Q=0.5\text{ml/h}$)

図3.6 Pulse-jet噴霧による薄膜の表面形態



$(t_d=1\text{h}, h=15\text{mm}, Q=0.5\text{ml/h})$

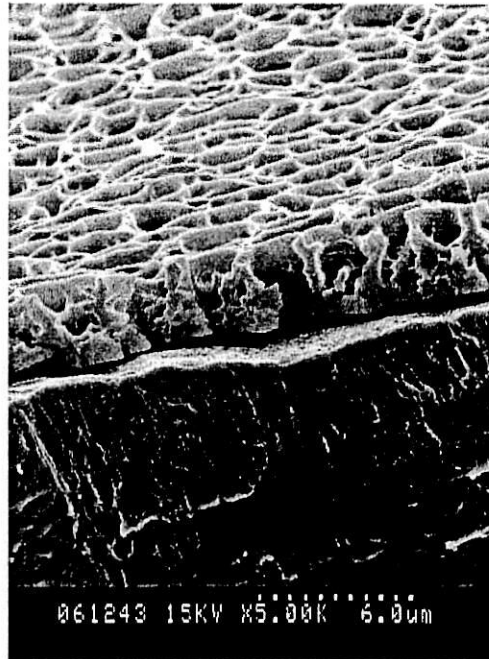
図3.7 Cone-jet噴霧による薄膜の表面形態



($t_d=1h$, $h=15mm$, $Q=0.5ml/h$)

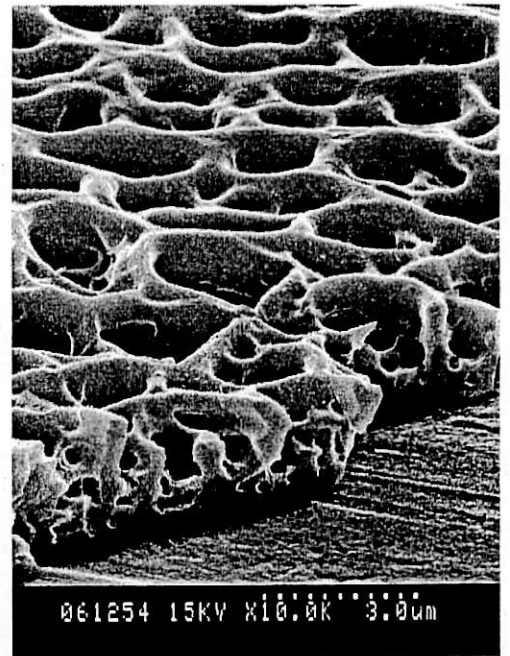
図3.8 Multi-jet噴霧による薄膜の表面形態

× 5000



6 μm

× 10000



3 μm

(Cone-jet, $T_d=523K$, $t_d=1h$, $h=15mm$, $Q=0.5ml/h$)

図3.9 多孔質膜の断面

噴霧形態や基板温度を変化させることにより基板表面形態が変化する原因は、噴霧液滴の乾燥状態の差が一つの要因であると考えられる。

図 3.10 は表面形態変化についてのモデル図である。基板温度が低い場合、噴霧液滴は溶液状で基板に沈着し、基板上で広がりながら乾燥し、その後収縮した薄膜となったと考えられる。一方、基板が高温の場合、噴霧液滴は基板に沈着する前に乾燥して固体粒子となり、この固体粒子が基板に沈着、堆積するため、フラクタル状に成長する。その中間の乾燥状態においては基板に沈着直後、基板上で広がる途中で固体が析出するため、多孔質状の薄膜など、様々な形態が観察される。

このような考え方で各噴霧状態での沈着膜を比較すると、 $T_d=523\text{K}$ の膜における表面形態は、Multi-jet で生成した膜のみ、固体粒子が積み重なった形状となっている。Multi-jet では噴霧先端が複数に分裂し、沈着範囲も広いいため、各々の jet あたりの液量は Cone-jet より少なくなり、噴霧液滴径が小さくなっていることが要因であると考えられる。

Pulse-jet と Cone-jet に関しては各温度における構造には大きな差は見られない。しかし、Pulse-jet で生成した膜の方がやや不均一に見える。これは噴霧状態の不安定性が現れたものだと考えられる。

図 3.11 は Cone-jet での噴霧において、基板温度 T_d とノズル-基板間距離 h をともに変化させた薄膜表面の SEM 写真である。その他の条件は、沈着時間 $t_d=1\text{h}$ 、液流量 $Q=0.5\text{ml/h}$ である。等しい h において、 T_d の変化が表面形態に及ぼす影響の傾向は、先ほどのモデルによる説明と矛盾しない。一方、等しい基板温度 T_d について見てみると、 $T_d=423\text{K}$ 、 573K では h が変化しても、薄膜構造は変化していない。 $T_d=473\text{K}$ のときは、ノズル-基板間距離 $h=10$ 、 15mm での膜形態よりも、 $h=20\text{mm}$ でやや多孔質に近い、すなわち乾燥状態の進んだ構造が観察できる。基板温度 $T_d=523\text{K}$ のとき $h=10$ 、 15mm で多孔質など複雑な形態が観察されているが、 $h=20\text{mm}$ では粒子状沈着のフラクタル構造となっている。この形態変化の要因は、ノズル-基板間距離 h が増加し、噴霧液滴の高温場での滞留時間が増加したためである。この結果は薄膜の表面形態変化の要因が、噴

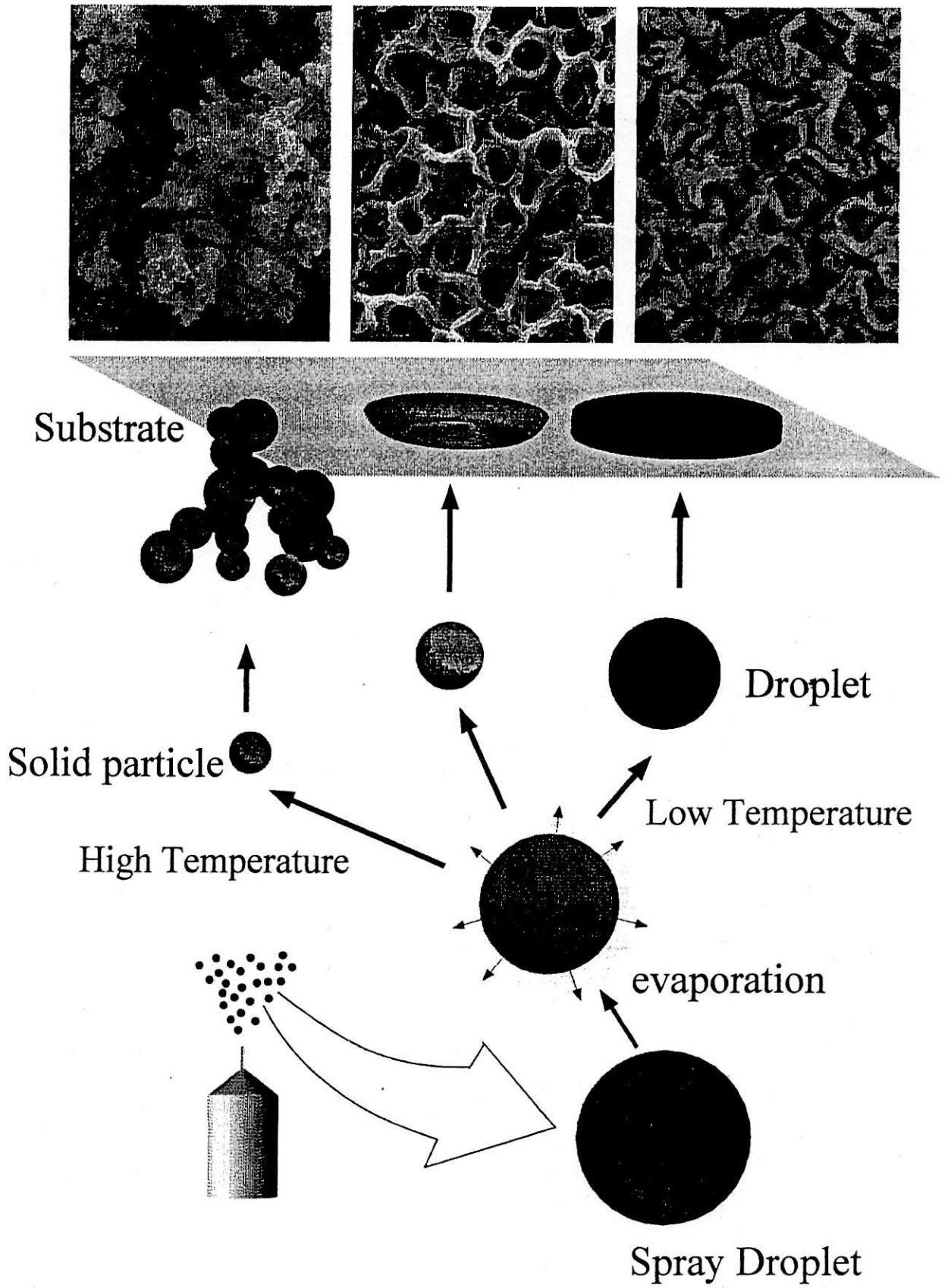


図3.10 表面形態変化モデル図

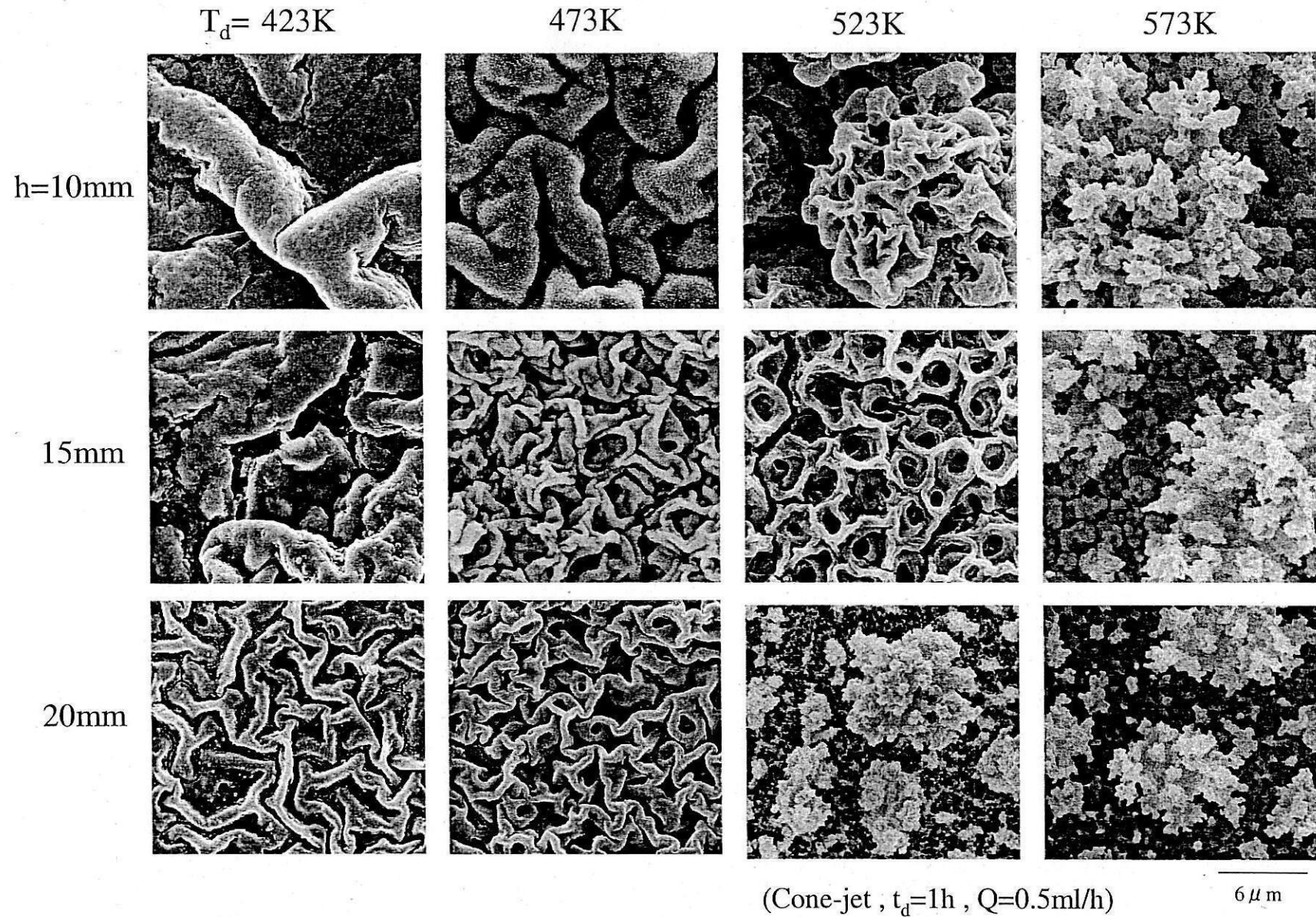


図3.11 沈着温度およびノズル-基板間距離が薄膜表面形態に与える影響

霧液滴の乾燥状態にあることを裏付けるものである。

3.3 原料塩の熱分析

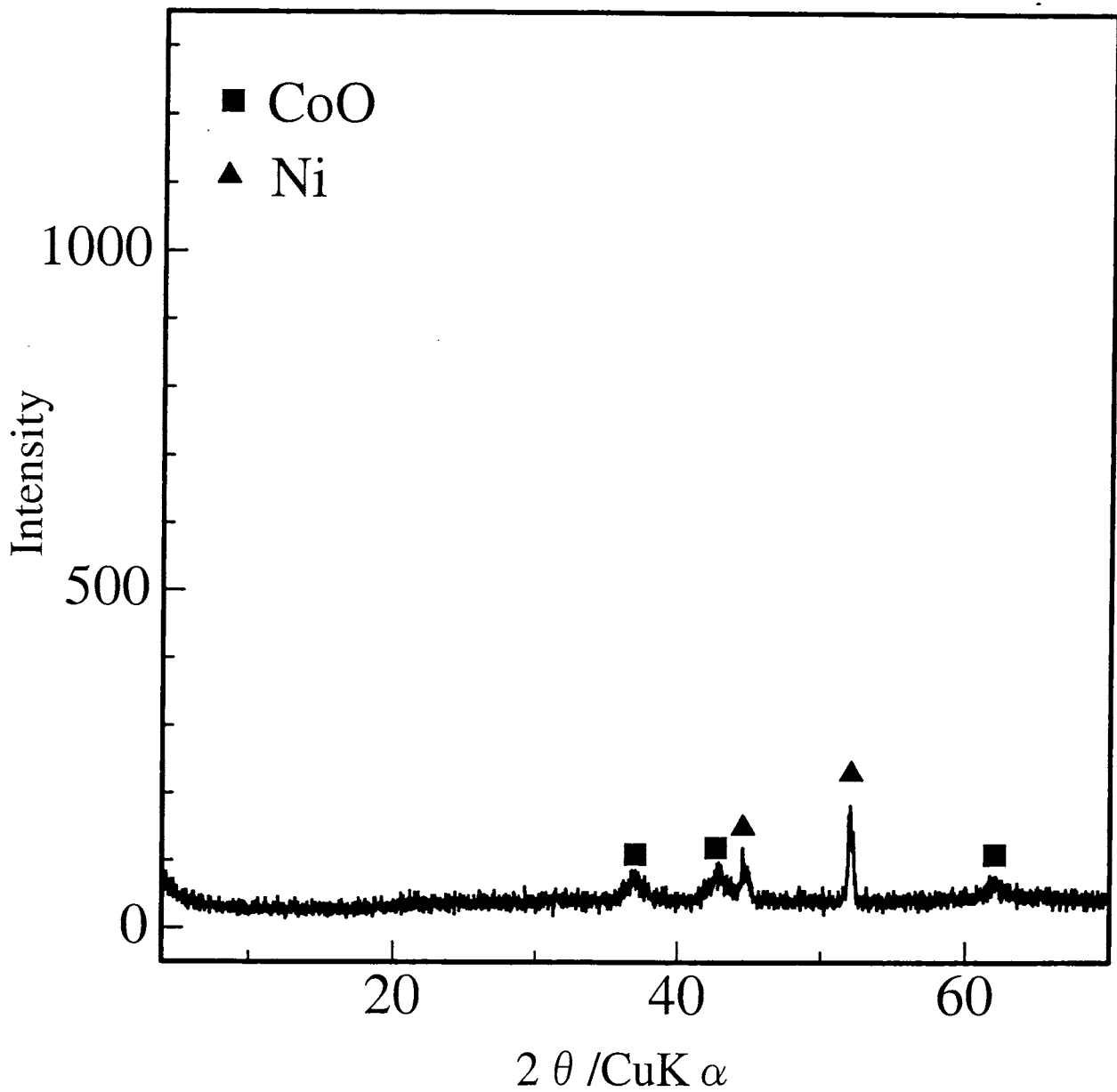
図 3.12 は Cone-jet において、 $T_d=523\text{K}$ 、沈着時間 $t_d=1\text{h}$ 、ノズル-基板間距離 $h=15\text{mm}$ 、液流量 $Q=0.5\text{ml/h}$ で合成した、沈着直後の薄膜の X 線回折ピークである。CoO (■) の非常に低いピークおよび基板である Ni(▲)のピークが見られる。しかしながら、500K 程度の沈着温度では、 LiCoO_2 の結晶相は生成しない。リチウムイオン二次電池の正極活物質として使用するためには、焼成し、結晶化させる必要がある。そこで、焼成温度を決めるための基礎的データを得るために、 LiCoO_2 薄膜の合成原料として用いる酢酸リチウム二水和物および酢酸コバルト四水和物の熱分解特性を、熱重量示差熱分析(TG-DTA、Rigaku、TG8120)および、質量分析計(Thermo-Mass、ANELVA、M-QA100TS)により調べた。

図 3.13 は(a)酢酸リチウム二水和物および(b)酢酸コバルト四水和物の熱重量示差熱分析の結果を示したものである。なお、測定は窒素ガス雰囲気中、昇温速度 10K/min の条件で行った。

図より、どちらもまず結晶水が蒸発し、無水物へと変化する。実際に水和物から無水物に変化したとして計算した重量減少率は、重量減少曲線から得られた結果と良好に一致した。その後いくつかの段階を経て、酢酸リチウムに関しては 715K で、酢酸コバルトに関しては 635K で熱分解反応が終了している。

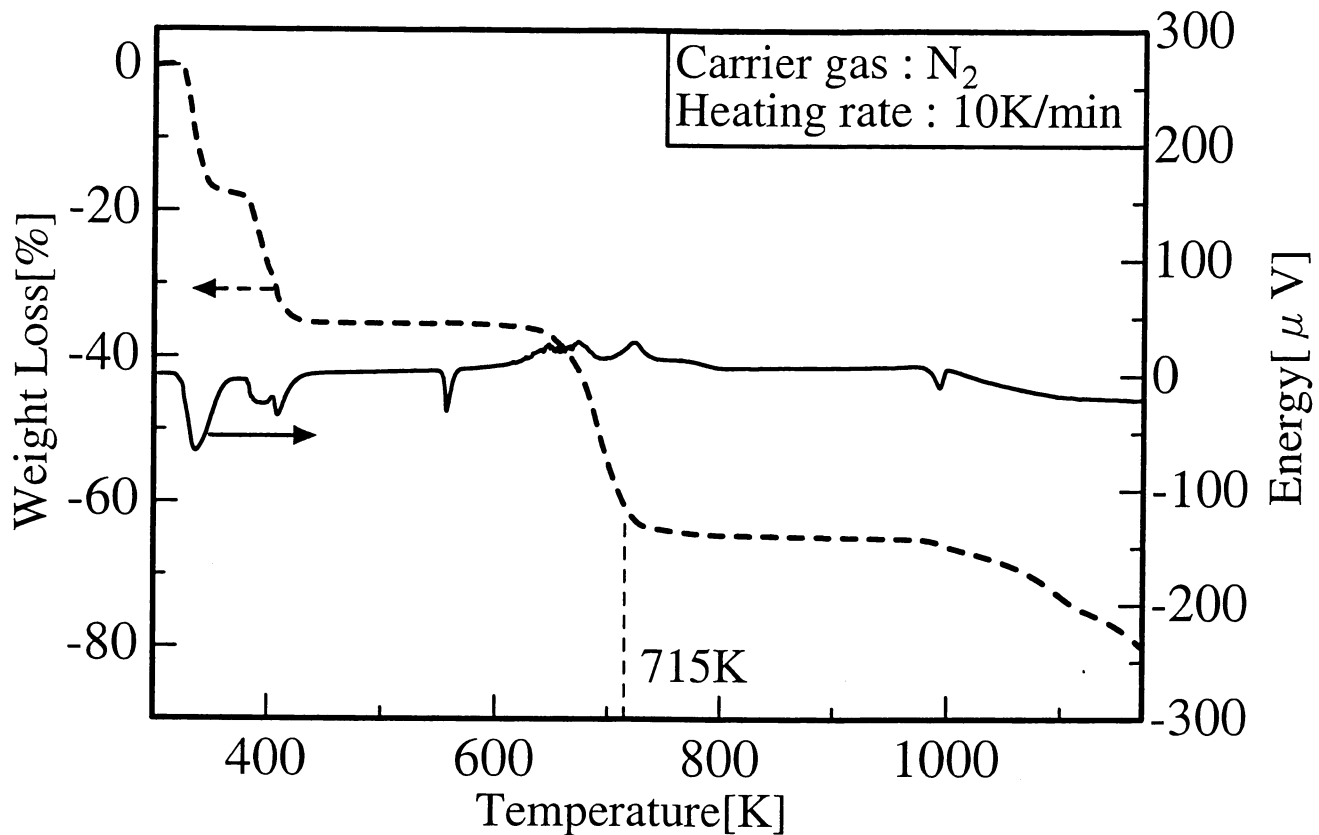
リチウム塩とコバルト塩の混合物に関しては質量分析もあわせて行った。図 3.14 にその結果を示す。なお、測定はヘリウムガス雰囲気中、昇温速度 10K/min の条件で行った。図は一番上に重量減少曲線を示し、下に各イオンの検出強度曲線を示した。代表として水(17、18)、CO、 CO_2 (28、44)、アセトン (15、43、58) のピークを示した。

重量減少曲線に関しては、図 3.13 と同様にまず結晶水の蒸発が見られる。これはマススペクトルからも確認できる。熱分解反応は約 550K から約 700K で起こっている。熱分解にともない、酢酸塩の成分は、主にアセトン、CO、 CO_2 と

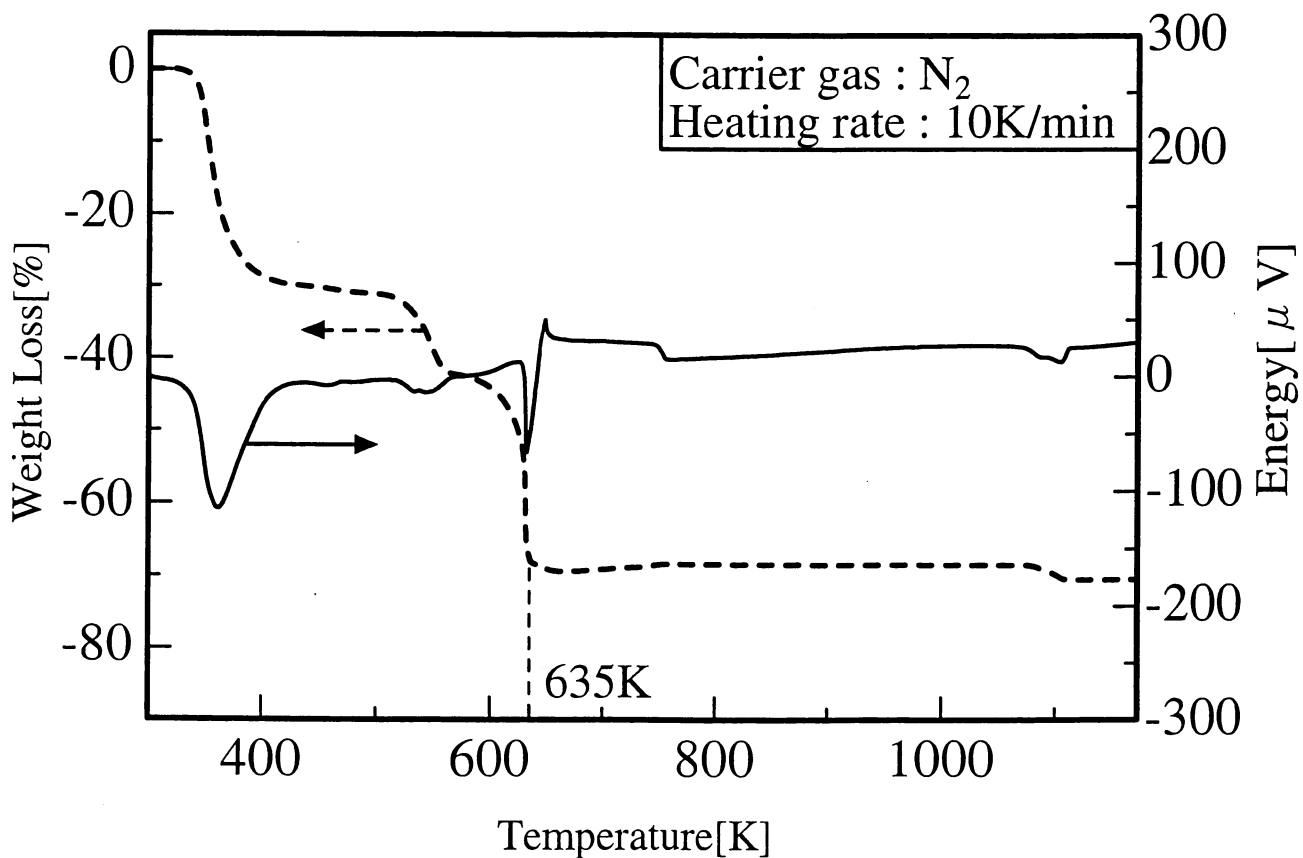


(Film : cone-jet , $T_d=523\text{K}$, $t_d=1\text{h}$, $h=15\text{mm}$, $Q=0.5\text{ml/h}$)

図3.12 未焼成膜のX線回折パターン



(a) Li(CH₃COO) · 2H₂O



(b) Co(CH₃COO)₂ · 4H₂O

図3.13 酢酸リチウムと酢酸コバルトのTG-DTA

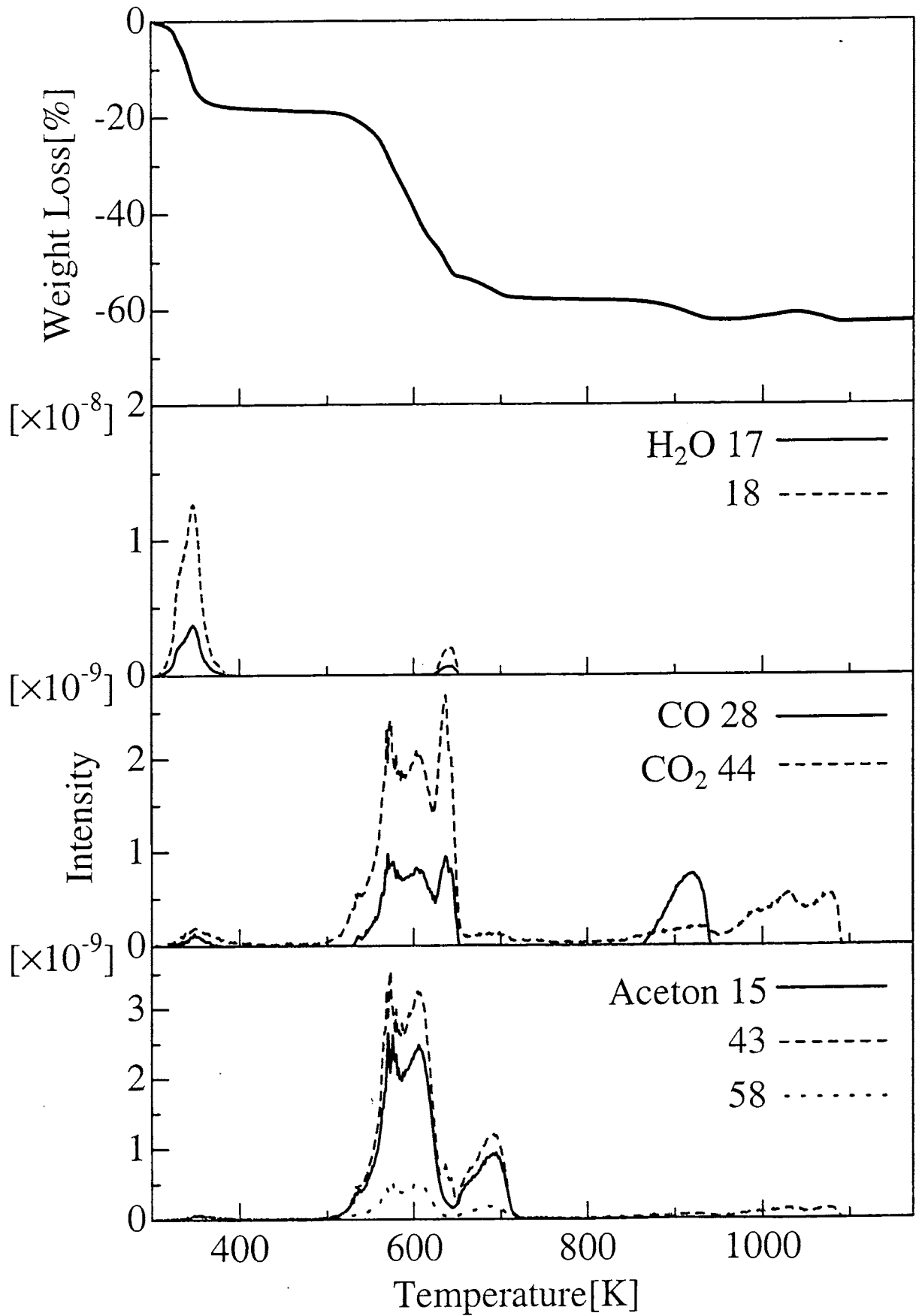


図3.14 原料塩混合物のTG-Mass

して脱離している。しかし、熱分解反応の終了後も、残留炭素成分が検出されつづけている。

3.4 薄膜の結晶性

前節の TG-DTA の結果を参考に、Cone-jet において沈着温度 $T_d=523\text{K}$ 、沈着時間 $t_d=1\text{h}$ 、ノズル-基板間距離 $h=15\text{mm}$ 、液流量 $Q=0.5\text{ml/h}$ で合成した薄膜の焼成を、焼成温度を 873K 、 973K 、 1073K と変化させて行った。その X 線回折の結果を図 3.15 に示す。

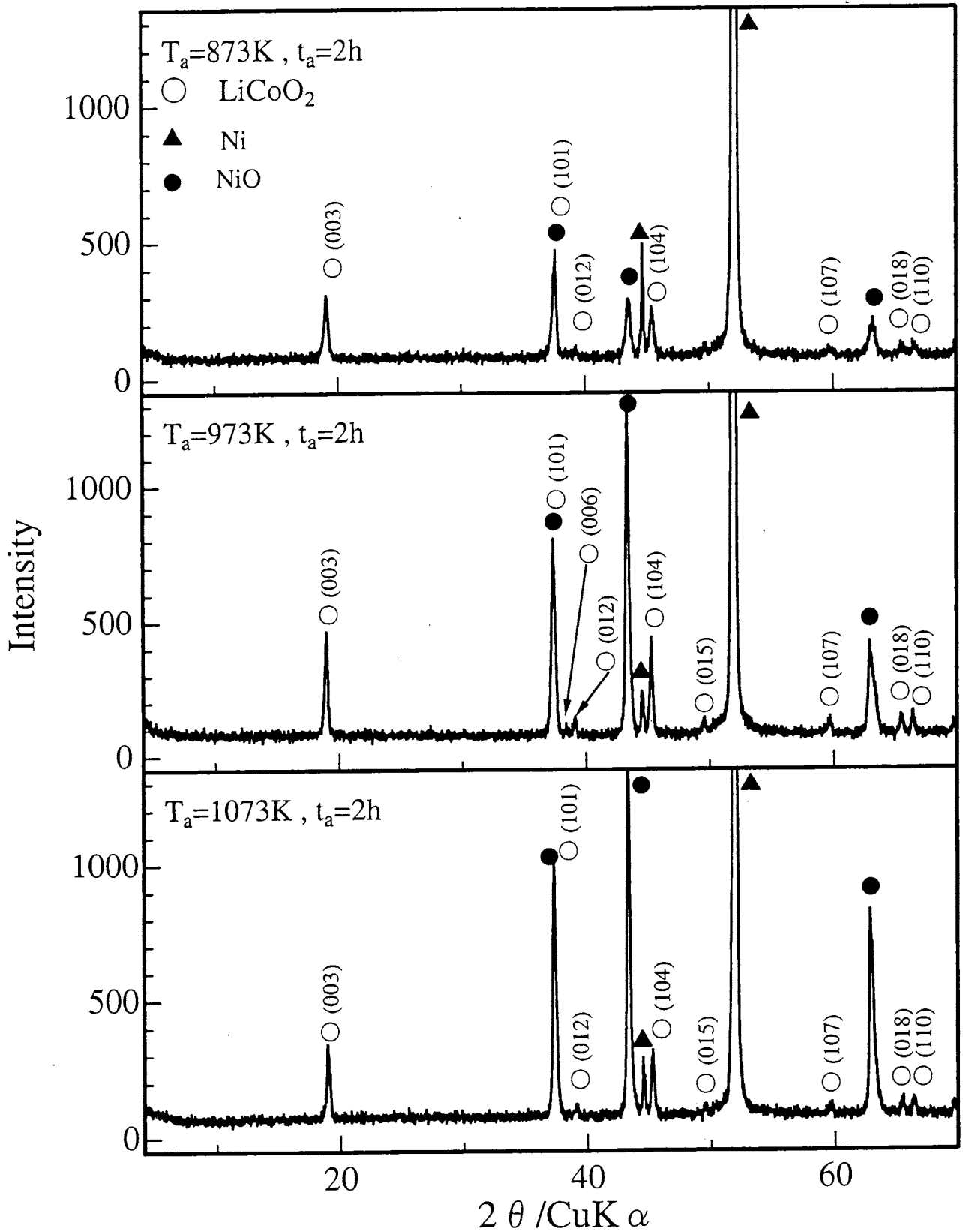
LiCoO_2 に起因するピークは○印および結晶面番号で示す。図中に見られるピークで、 LiCoO_2 に起因しないピークはすべて、基板として使用している Ni (▲) および NiO (●) のそれであり、薄膜が沈着していない部分の X 線回折測定により確認した。

ピーク強度から、(101)面を除く全てのピークで、 973K で焼成した薄膜のピークが最も高くなっている。また、(006)面のピークは 973K で焼成した場合のみ観察された。(101)面のピークのみ、他のピークと異なり、焼成温度が高いほど、ピーク強度が増加しているが、これは、(101)面のピーク位置が NiO のピーク位置と重なっているため、温度が上昇するにともない、 NiO のピーク強度が増しているためである。この結果より、焼成温度の設定としては、 973K 程度が適当であると判断した。

しかしながら、この温度では図 3.14 の質量分析の説明で述べたように、炭素成分がまだ残留している。そこで、昇温速度 10K/min で、 973K に達した時点でこの温度を保持する温度条件下で質量分析を行った。その結果を図 3.16 に示す。

図の横軸はサンプリング時間であり、上のグラフに重量減少率と温度を、下のグラフに炭素系成分のマススペクトルを示した。 973K に至るまでの結果は図 3.14 と同様なものであった。

温度が 973K に達した直後では、まだ CO_2 やアセトンが検出される。しかし、 45min 経過後には重量減少がなくなり、mass スペクトルは検出されなくなった。



(Film cone-jet, $T_d=523\text{K}$, $t_d=1\text{h}$, $h=15\text{mm}$, $Q=0.5\text{ml/h}$)

図3.15 焼成温度を変化させた場合のX線回折パターン

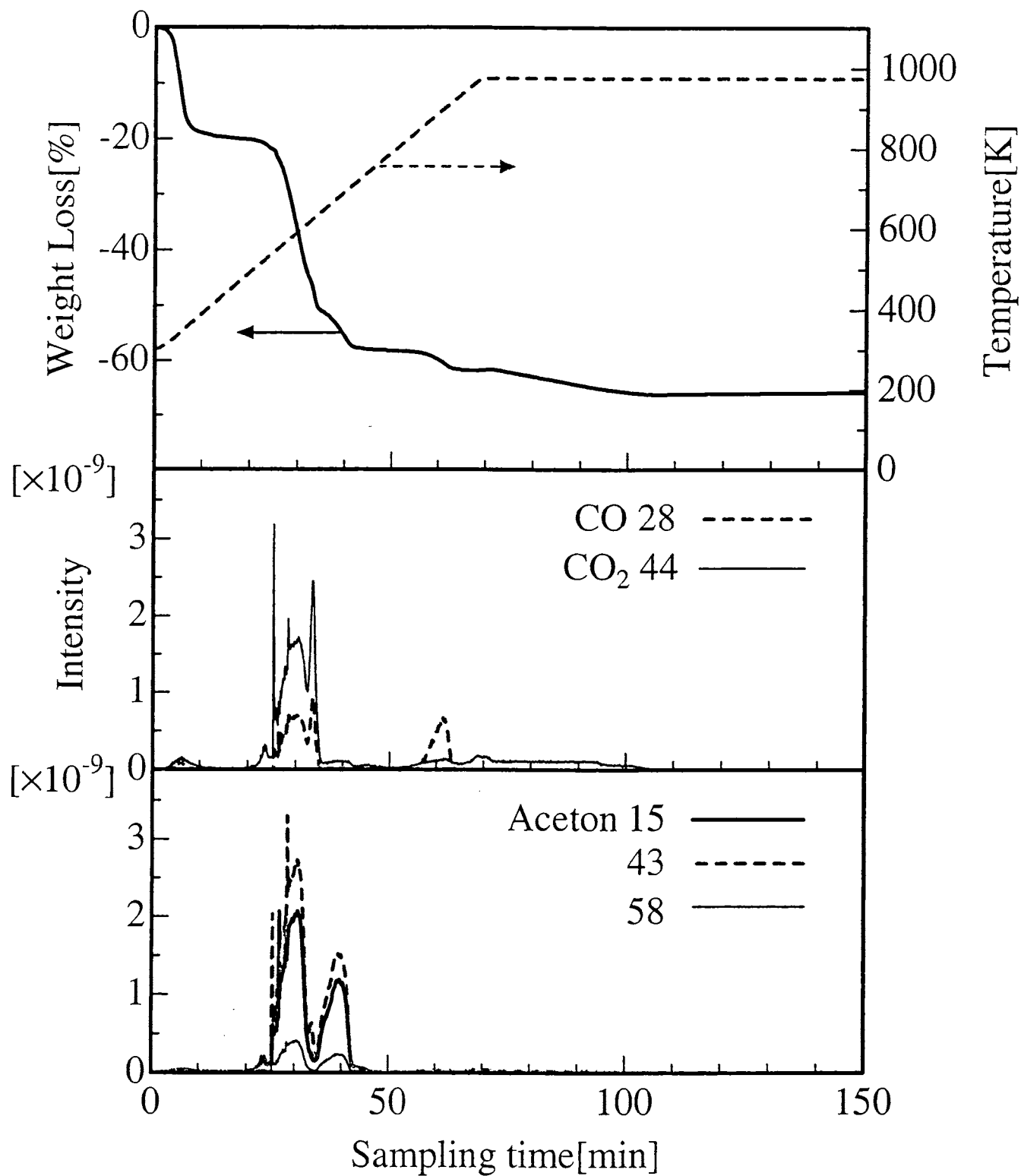


図3.16 973K保持でのTG-Mass

そこで、適切な焼成時間を得るために、Cone-jet において沈着温度 $T_d=523\text{K}$ 、沈着時間 $t_d=1\text{h}$ 、ノズル-基板間距離 $h=15\text{mm}$ 、液流量 0.5ml/h で合成した薄膜の焼成を、焼成温度 $T_a=973\text{K}$ と固定し、焼成時間 t_a を 0.5、1、2、4h と変化させて行った。その X 線回折の結果を図 3.17 に示す。

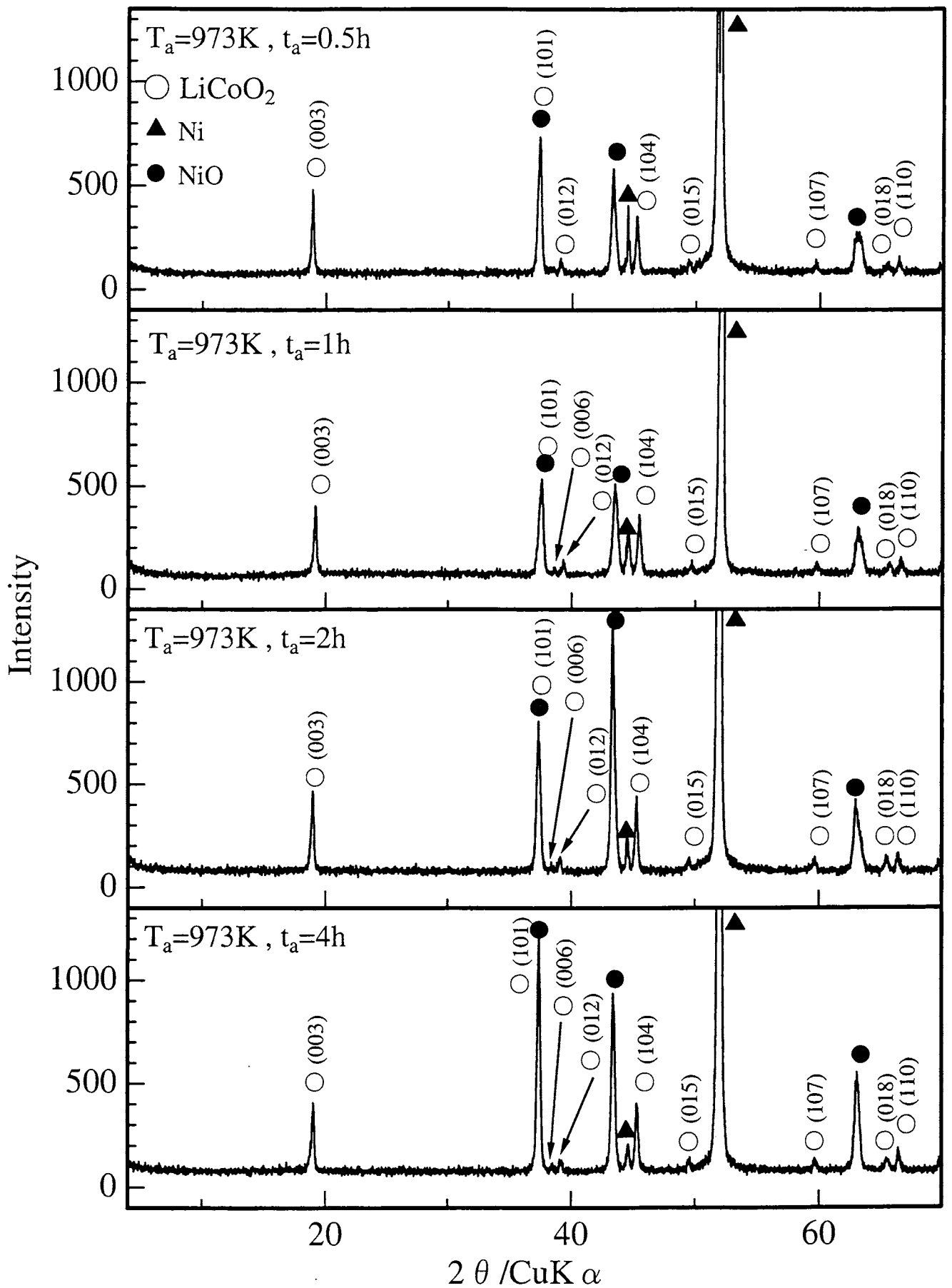
(006)面のピークは焼成時間が 0.5h では見られなかったが、1 時間以上焼成した薄膜ではわずかながらすべてにおいてそのピークが見られる。1 時間以上焼成を行ったものに関しては、NiO の影響を受ける(101)面を除いて、ほとんどピーク強度に変化はない。したがって、以後、焼成時間は主に 1 時間と設定した。

なお、これらの焼成を行った後の表面形態についても確認を行った。図 3.18 は、Cone-jet において沈着時間 $t_d=1\text{h}$ 、ノズル-基板間距離 $h=15\text{mm}$ 、液流量 $Q=0.5\text{ml/h}$ で合成した薄膜の焼成前と焼成後の表面形態を比較したものである。(a)は焼成前の薄膜の SEM 写真、(b)は 1h 焼成した後の薄膜の SEM 写真である。ともに基板温度 $T_d=473\text{K}$ では収縮した膜であり、基板温度 $T_d=573\text{K}$ ではフラクタル状の膜が観察される。焼成による形態の変化は認められなかった。

3.5 本章の結論

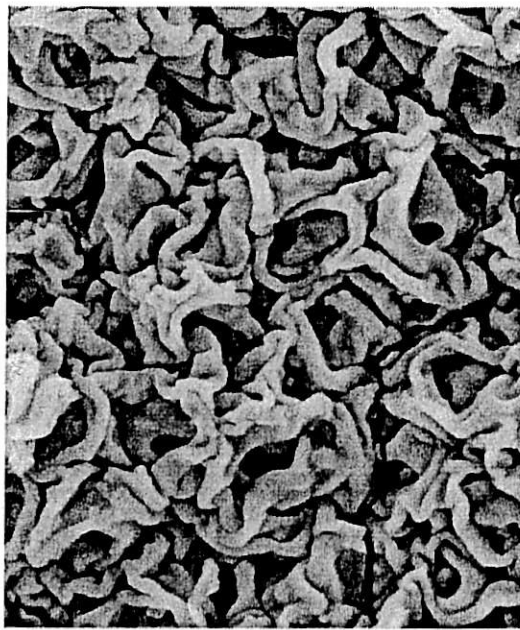
本章では、静電噴霧沈着法による LiCoO_2 薄膜の合成実験を印加電圧、沈着温度、沈着時間、ノズル-基板間距離、液流量、焼成温度、焼成時間を変化させて行い、以下の結論を得た。

- (1) 噴霧形態としては、印加電圧を変化させることで、Pulse-jet、Cone-jet、Multi-jet が存在することが明らかとなった。さらに、これらの噴霧形態で、Cone-jet での噴霧は最も安定したものであった。
- (2) 印加電圧、基板温度、ノズル-基板間距離を変化させることにより、合成薄膜の表面形態を変えることができる。
- (3) LiCoO_2 結晶相の生成には 973K 程度の焼成温度が適しており、1 時間以上

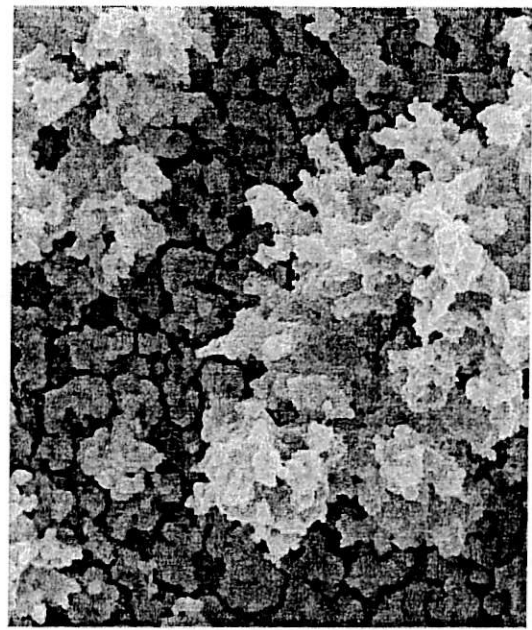


(Film cone-jet , $T_d=523\text{K}$, $t_d=1\text{h}$, $h=15\text{mm}$, $Q=0.5\text{ml/h}$)

図3.17 焼成時間を変化させた場合のX線回折パターン

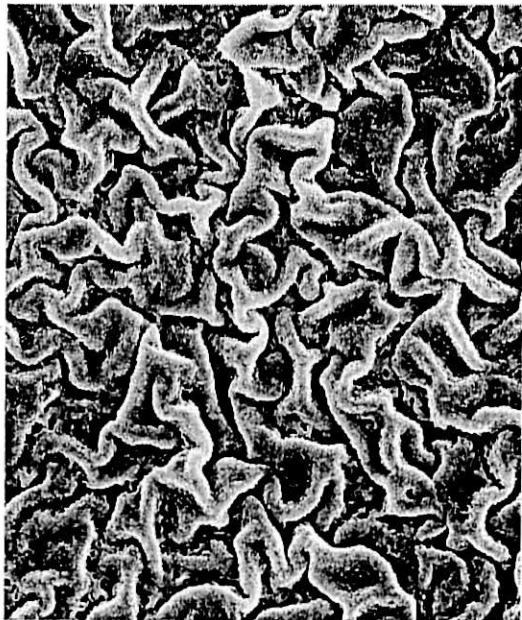


$T_d=473\text{K}$

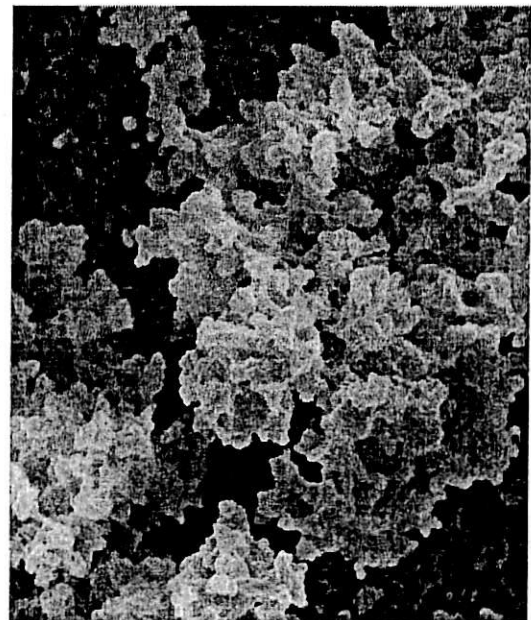


$T_d=573\text{K}$

(a) 焼成前



$T_d=473\text{K}$



$T_d=573\text{K}$ 6 μm

(Cone-jet, $t_d=1\text{h}$, $h=15\text{mm}$, $Q=0.5\text{ml/h}$, $T_a=973\text{K}$, $t_a=1\text{h}$)

(b) 焼成後

図3.18 焼成後の表面形態

の焼成が必要である。

(4) 焼成によって薄膜の表面形態変化は認められなかった。

第4章 LiCoO₂ 薄膜のリチウム二次電池正極特性

4.1 実験装置及び方法

実験セル： LiCoO₂ 薄膜のリチウム二次電池正極としての評価は、ピーカーセルを用いて行った。図 4.1 はセルの模式図を示したものである。充放電試験を行う際には、正極基板として高温焼成にも酸化せず、導電性を保つ Au(ニラコ、t=0.2mm)を 20mm×10mm に切断したものを用いた。負極としてはリチウム金属(和光純薬 99%)を用い、約 15mm×10mm に切断した Ni mesh(ニラコ、100mesh)に担持させた。

セルの組み立ては以下の手順で行った。

- (1) 外径 25mm、高さ 50mm のガラス瓶中に、正極・負極の物理接触を防ぐための濾紙(東洋濾紙 5A)を瓶内を分割するように入れる。
- (2) リチウム担持 Ni mesh、正極をそれぞれ接触しないように入れる。
- (3) 電解液(富山化学、Propylene carbonate 支持電解質:LiClO₄ 1mol/l)で満たし、シリコン栓で密栓する。

負極に金属リチウムを用いるため、これらの作業はアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で行った。

グローブボックス： 図 4.2 はグローブボックス(美和製作所、1ADB-3KP)の概略を示したものである。使用したグローブボックスは、本体サイズ 650mm×500mm×500mm、容量 120l であり、φ216.3mm×350mm、容量 11l のサイドボックスを備えている。このサイドボックスを使用することで、グローブボックス内雰囲気を損なうことなく、迅速に物の出し入れを行うことができる。また、このグローブボックスは自動的に内部アルゴンガスの循環・精製をおこなうもので、内部雰囲気は常に清浄なものに保たれている。

充放電試験： 本研究ではガルバノスタッドを用いた定電流法によって正極特性の評価を行った。ガルバノスタッドとは電極反応に伴い電界系の状態が変化しても流れる電流を一定に保つ装置である。これは電気的には電極間の負荷抵抗が変化してもその間に流れる電流は変化しない回路を意味する。充放電サイ

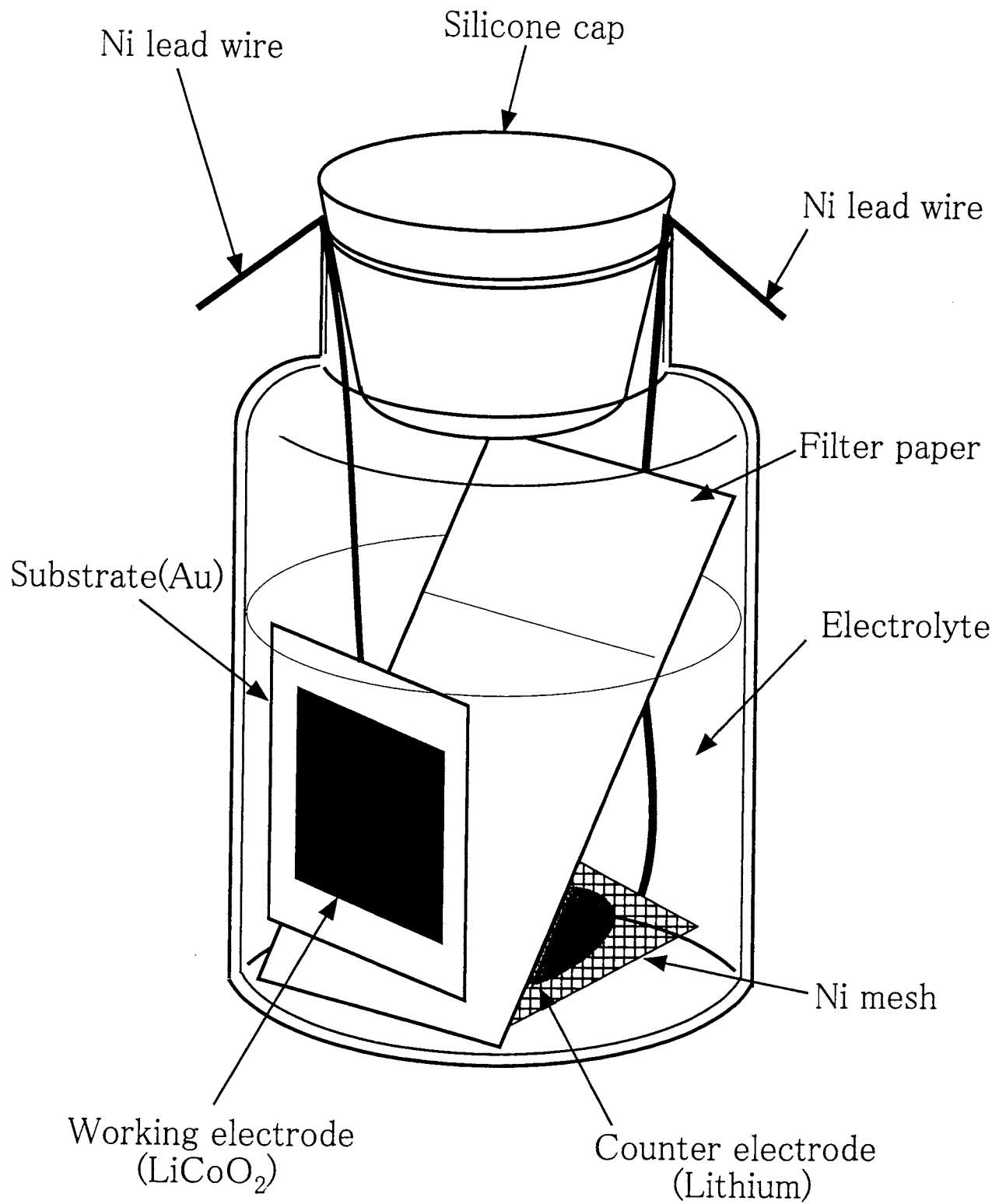


図4.1 ビーカーセル模式図

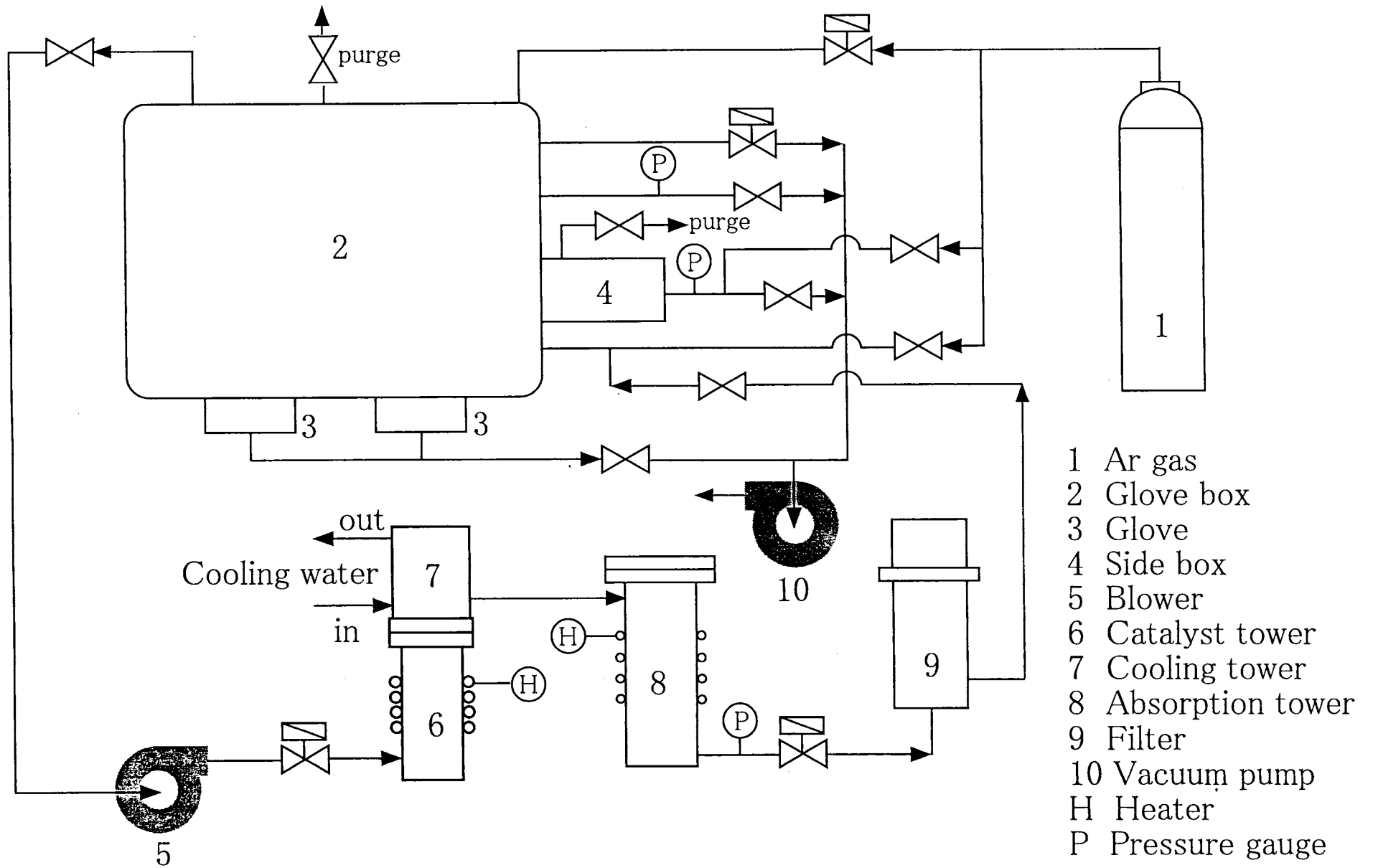


图4.2 Glove box概略图

クル試験はこのガルバノスタッドを内蔵した6チャンネル独立型充放電装置（北斗電工、HJR-110mSM6）を用いて行った。この装置は充電電流、放電電流、カットオフ電位、充電と放電の間のレスト時間を任意に設定できる。

充放電試験は以下のように行う。放電時にはリチウムイオンが正極活物質にインターカレートしていくとともに電池電圧が減少する。電池電圧が放電カットオフ電圧に達すると開回路になり、レスト状態に入る。所定のレスト時間が経過した後両極間に電位がかけられ、充電に入る。充電時には正極活物質からリチウムイオンが脱インターカレートしていくとともに電池電圧が上昇する。電池電圧が充電カットオフ電圧に達すると再び開回路になり、レスト状態となる。このような充放電を一定の電流密度で繰り返した時の放電、充電の容量、電位の変化等サイクル特性を調べた。本実験では電流密度 50mA/g、カットオフ電圧 3.5~4.1V、レスト時間 10min で行った。

正極活物質の単位重量あたりの充放電容量密度は次式

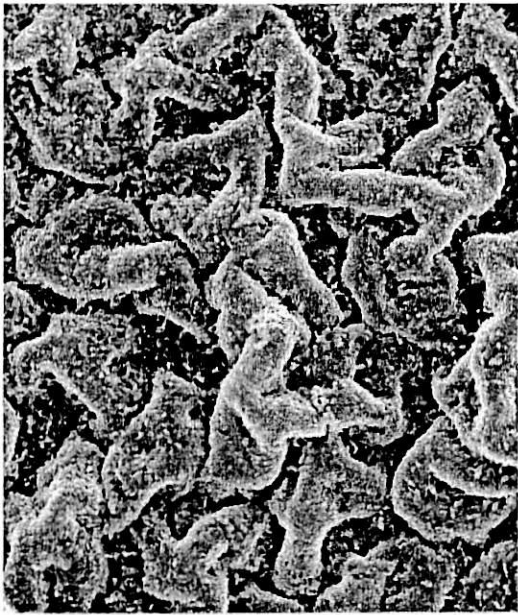
$$\text{容量密度}[Ah/kg] = \frac{i \times t}{m} \quad (4.1)$$

を用いて求めた。ここで i は定電流値[A]、 t は充電・放電時間[h]、 m は正極活物質の質量[kg]である。

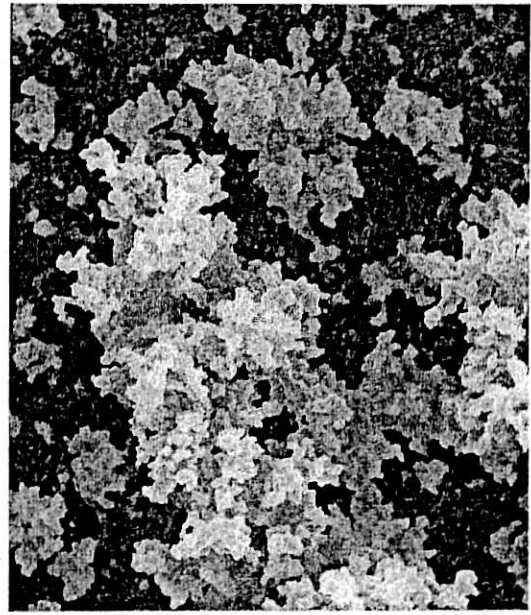
Au 基板での表面形態および結晶性： 充放電試験では Au 基板を用いるが、Au を用いた際の薄膜表面形態および結晶性について確認した。

図 4.3(a)は基板に Au を用いて Cone-jet で $T_a=473K$ 、 $573K$ として沈着させ、 $T_a=973K$ 、 $t_a=1h$ の条件で焼成した薄膜の SEM 写真である。前章で示した図 3.18 と同様に、低温では収縮膜、高温ではフラクタルな薄膜が生成している。

図 4.3(b)は Cone-jet において基板温度 $T_a=473K$ 、沈着時間 $t_a=1h$ 、ノズル-基板間距離 $h=15mm$ 、液流量 $Q=0.5ml/h$ 、焼成温度 $T_a=973K$ 、焼成時間 $t_a=1h$ で合成した薄膜の X 線回折の結果を示している。回折ピークは基板である Au(Δ)の影響を強く受けているが、Ni を基板に用いた時と同様、 $LiCoO_2$ の結晶相(\circ)が確認できた。



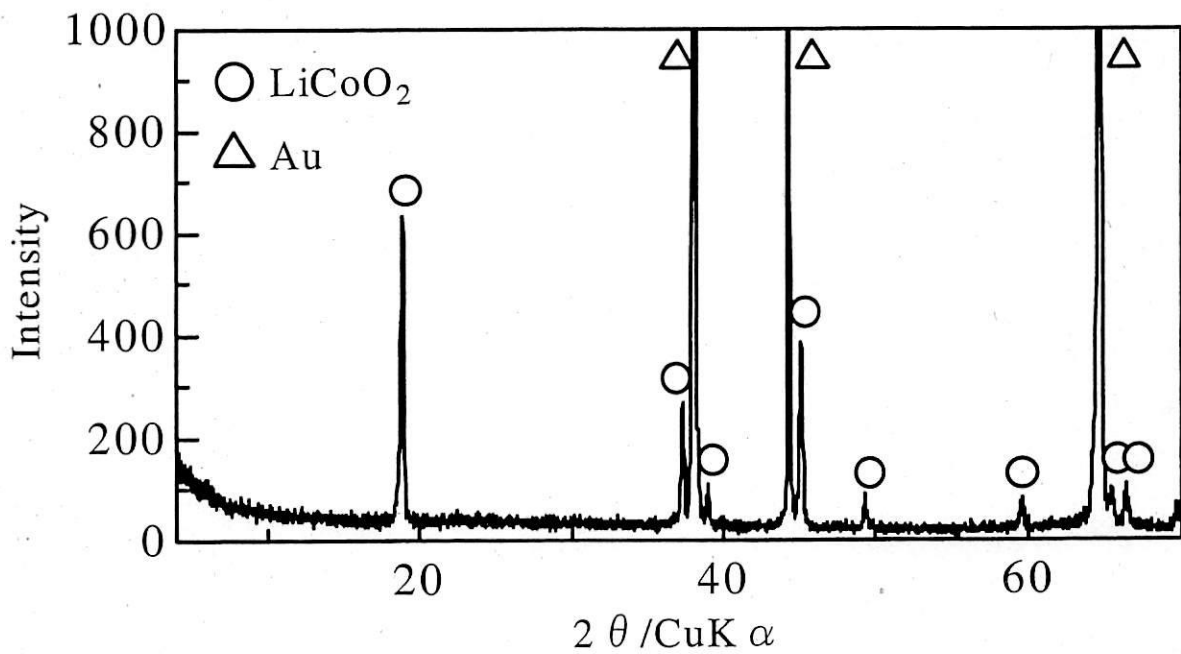
$T_d=473K$



$T_d=573K$

(Cone-jet, $t_d=1h$, $h=15mm$, $Q=0.5ml/h$, $T_a=973K$, $t_a=1h$)

(a) 表面形態



(Film Cone-jet, $T_d=473K$, $t_d=1h$, $h=15mm$, $Q=0.5ml/h$, $T_a=973K$, $t_a=1h$)

(b) X線回折パターン

図4.3 Au基板での表面形態及び結晶性

4.2 充放電サイクル特性

図 4.4 は Cone-jet、基板温度 $T_d=473\text{K}$ 、沈着時間 $t_d=1\text{h}$ 、ノズル-基板間距離 $h=15\text{mm}$ 、液流量 $Q=0.5\text{ml/h}$ 、焼成温度 $T_a=973\text{K}$ 、焼成時間 $t_a=1\text{h}$ の条件で生成した薄膜の充放電曲線を示している。図の縦軸は電池電位であり、横軸は充放電容量である。充電及び放電曲線において、 LiCoO_2 特有の 3.9V 付近のプラトーが観察できる。

図 4.5 は、焼成時間が充放電サイクル特性に及ぼす影響について検討した結果である。使用した薄膜は Cone-jet、基板温度 $T_d=473\text{K}$ 、噴霧時間 $t_d=1\text{h}$ 、ノズル-基板間距離 $h=15\text{mm}$ 、液流量 $Q=0.5\text{ml/h}$ の条件で生成し、焼成温度 $T_a=973\text{K}$ で焼成時間 t_a を 0.5h 、 1h 、 4h と変化させて焼成した。

図の横軸はサイクル数であり、縦軸は各サイクルの放電容量を初期の放電容量で規格化したものである。図より、焼成時間 $t_a=0.5\text{h}$ の膜は、焼成時間 1h 以上の膜に比べて、放電容量の減少が顕著である。この原因としては、前章でも記述した通り、結晶性の低さおよび、短い焼成時間では炭素成分が残留している点が挙げられる。X 線回折のピークからも一時間以上の焼成時間は必要であると判断したが、充放電サイクル特性からも裏付けられた。

薄膜の形態と電池特性の関係を調べるために、特に差が顕著な収縮膜とフラクタル状の膜で、充放電サイクル特性を比較した。その結果を図 4.6 に示す。使用した薄膜は Cone-jet、ノズル-基板間距離 $h=15\text{mm}$ 、液流量 $Q=0.5\text{ml/h}$ で基板温度 T_d をそれぞれ 473K 、 573K と設定し、噴霧時間 $t_d=1\text{h}$ の条件で合成した。生成した膜は焼成温度 $T_a=973\text{K}$ で 1h 焼成した。

図より、放電容量は明らかにフラクタル状の薄膜の方が劣っている。薄膜の構造として、収縮した薄膜は基板と広い面で接しているのに対して、フラクタル状の構造では、基板との接触面が小さくなる。この接触抵抗の差が一因ではないかと考えている。また、フラクタル状の膜は構造的にもろく、噴霧実験後や、充放電試験の準備中に表面がはがれやすく、取り扱いに注意しなければならないものであった。この構造的なもろさも、充放電サイクル特性を悪化させている原因だと予想される。

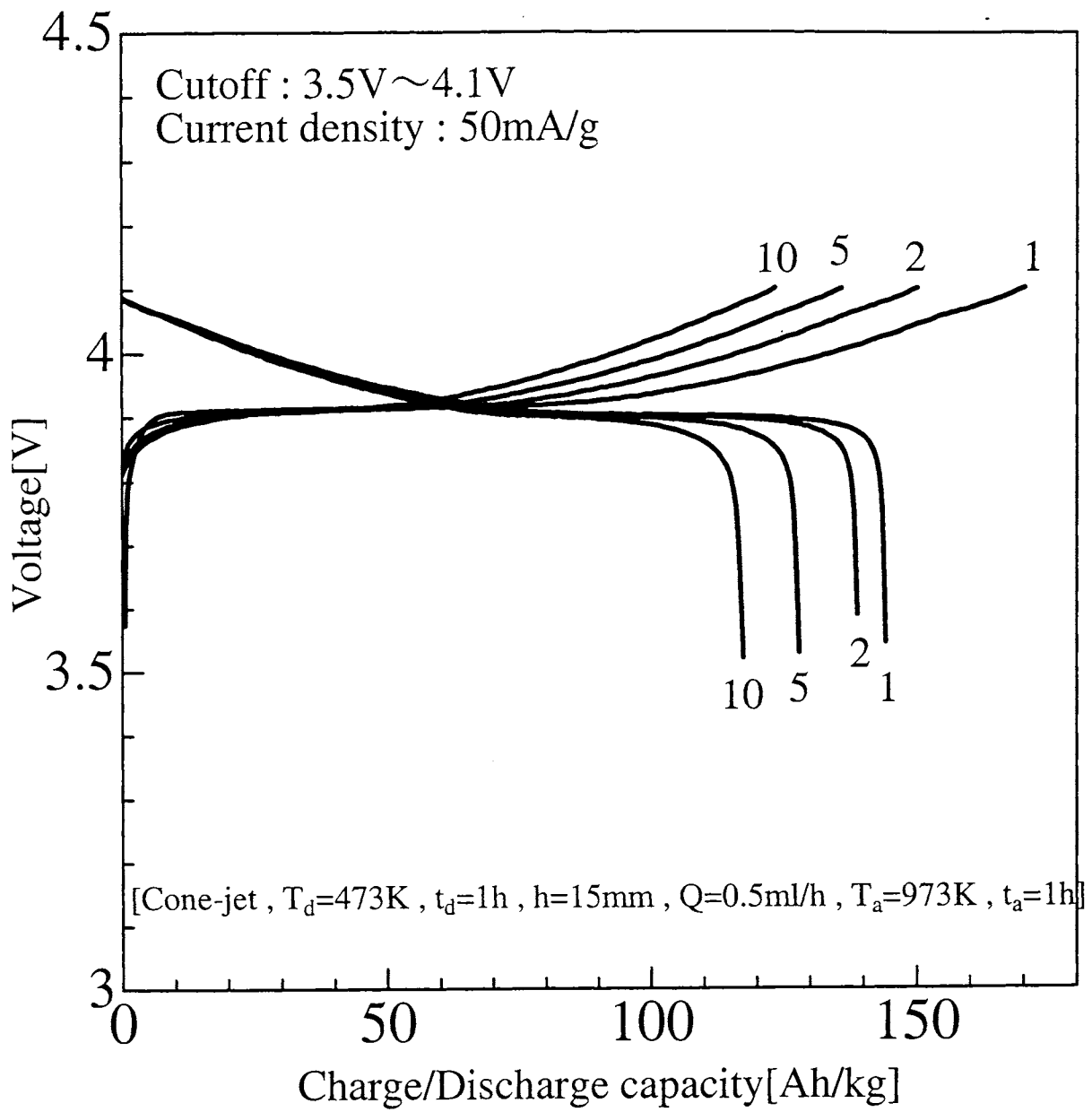


図4.4 充放電曲線

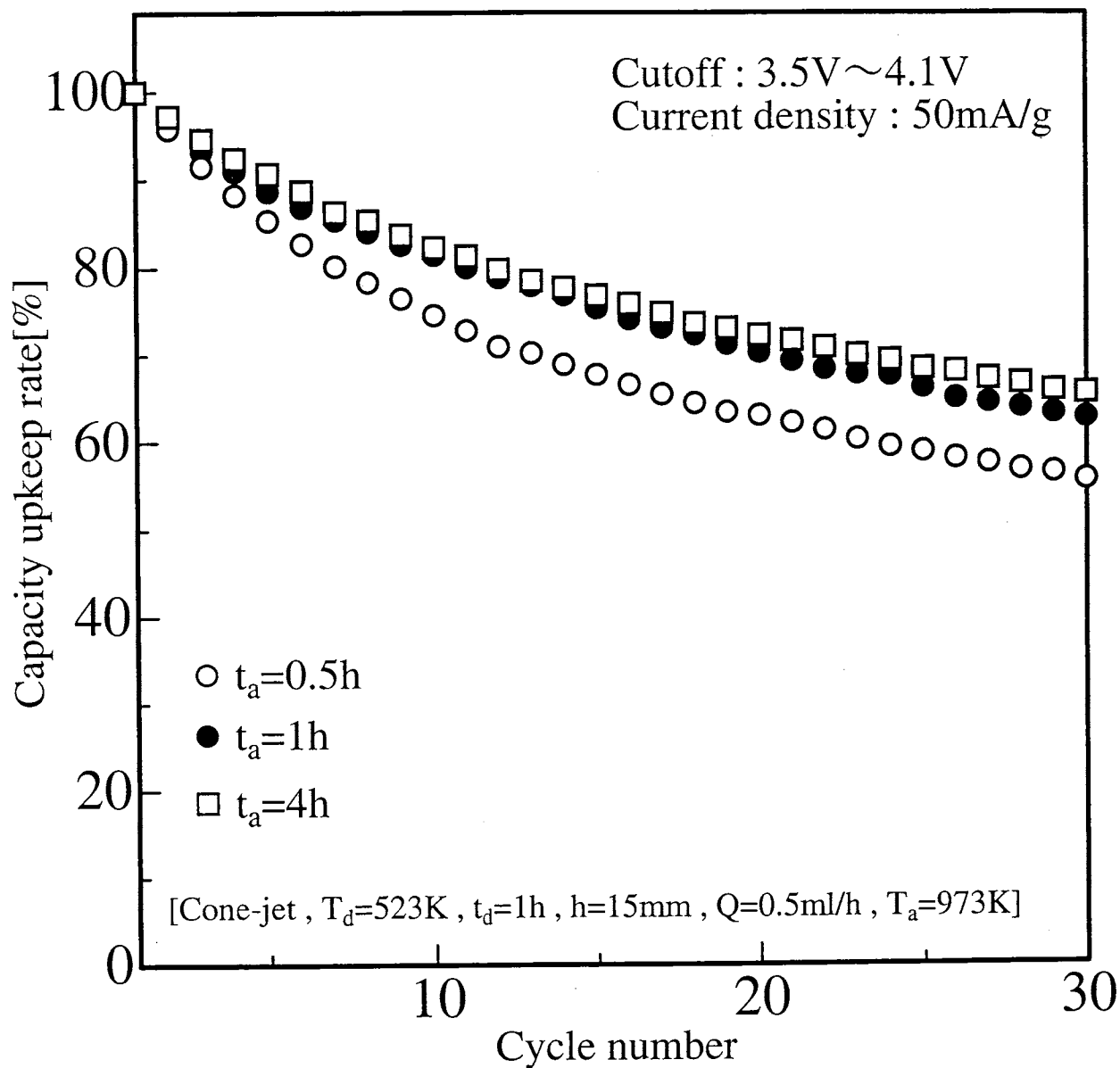


図4.5 焼成時間が充放電サイクル特性に与える影響

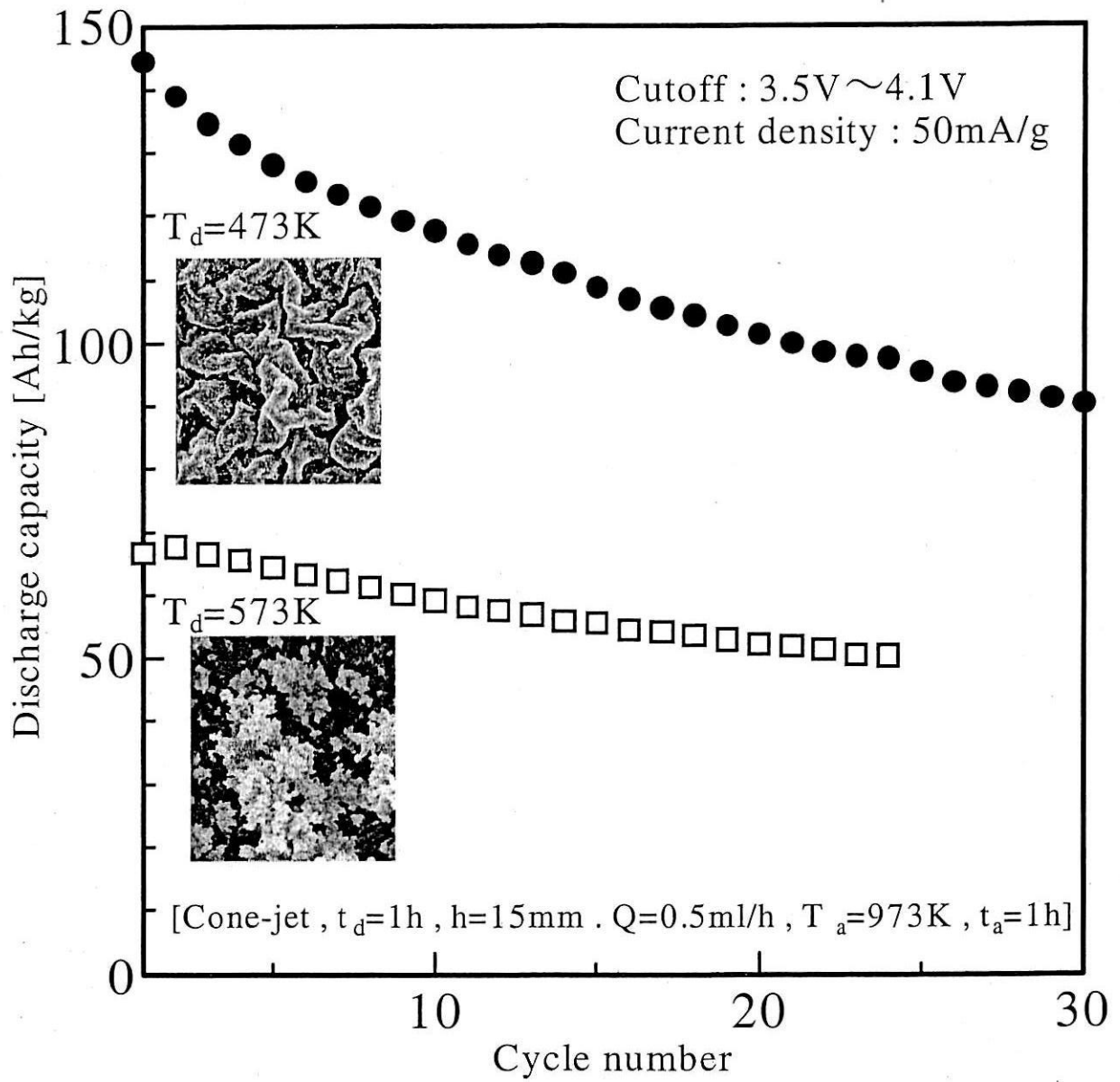


図4.6 表面形態が充放電サイクル特性に与える影響

4.3 本章の結論

前章で合成した LiCoO_2 薄膜を正極活物質として、負極に金属リチウムを用いたリチウムイオン二次電池を作成し充放電サイクル特性試験を行い、以下の結論を得た。

- (1) リチウムイオン二次電池の正極活物質として利用できる LiCoO_2 薄膜を、静電噴霧沈着法により合成できた。
- (2) 充放電サイクル特性は、沈着温度や焼成時間に影響を受ける。特に薄膜の構造としては、高温沈着で生成するフラクタル状の薄膜よりも、低温沈着で生成する収縮した薄膜の方が良好なサイクル特性を示した。

第5章 ハイドロキシアパタイト薄膜の合成

ハイドロキシアパタイトは $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ で表される無機化合物であり、その生体親和性の高さから生体硬組織代替材料としての応用が期待され、一部実用化されている。また、機械的強度の求められる部分にインプラントされる場合、金属にコーティングして使用され、その際のコーティング方法としては、スパッタ法、HIP 法、熱分解法、Immersion 法、焼付法、溶射法(プラズマ式、フレーム式、アーク式)等があげられる。

実際の骨は非常に大きい比表面積を持っており、その表面での反応性に富むことが推察されるため、構造を類似させることによってより生体への親和性が上がるものと考えられる。

静電噴霧沈着法の利点としては、出発物質を液相で調整するため、組成の制御が容易であり、静電気力によって金属基板に効率良く沈着、また、噴霧条件を制御することによって前章の結果から明らかなように LiCoO_2 の多孔質薄膜の形成に成功している。そこで、本研究では静電噴霧沈着法を用いて多孔質ハイドロキシアパタイト薄膜の合成を試みる。

5.1 実験装置及び実験方法

静電噴霧沈着装置としては、2章で示したものを用いた。原料溶液を調整するにあたり、硝酸カルシウム四水和物(和光純薬、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、特級)およびリン酸(和光純薬、特級)を用い、これらをモル比 5:3 になるように秤量し、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール(和光純薬、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、特級)とエタノール(和光純薬、特級)の混合溶液(体積比 9:1)に溶解させ、さらに微量の硝酸(和光純薬、特級)を加え調製した。基板にはステンレススチール(SUS304,厚さ 0.10mm)を用い、実験はノズル-基板間距離 15mm、プリカーサー流量 0.5ml/の条件で、溶液の初期濃度、および沈着時間および基板温度を変化させて行った。

また、噴霧形態は噴霧が単分散で最も安定していると考えられる Cone-jet モ

ードで製膜実験を行った。

合成された薄膜の表面形態は FE-SEM(日立製作所、S-800、研究協力課)を用いて観察し、試料の同定は XRD (Philips 社製、PW1700 システム、研究協力課) 及び EDX (研究協力課) を用いて行った。表 5.1 は実験範囲を示したものである。

5.2 実験結果及び考察

試料の結晶相の同定： 図 5.1 は原料濃度 0.16mol/l、基板温度 200℃、沈着時間 3 時間で合成した膜を 700℃、800℃、900℃で焼成し、それぞれの試料について X 線回折測定を行った結果を示したものである。未焼成の試料では、基板 (SUS304) に起因する回折ピーク以外には回折ピークが見られないが、900℃で焼成した試料では、ハイドロキシアパタイトの回折ピークが観察される。これより、基板に薄膜が形成された段階では、非結晶のハイドロキシアパタイトが形成されたが、900℃まで焼成することで結晶化したハイドロキシアパタイト薄膜の合成が可能であることが明らかとなった。

沈着効率： 表 5.2 は原料濃度 0.16mol/l、基板温度 200℃で噴霧時間を 3 通りに変えた場合についての膜の生成量とその沈着効率を示したものである。何れの噴霧時間においても焼成前後で少量の重量減少が見られるが、これらは、硝酸カルシウムおよびリン酸の未反応部分が熱分解したものと予想される。しかしながら、重量減少が天秤の秤量誤差範囲内でもあることから、沈着した膜は非結晶のハイドロキシアパタイトであると判断できる。沈着効率に関しては、何れの噴霧時間に関してもほぼ 50%となっており、既往の製膜法と比較して非常に高い効率を示している。これより、静電噴霧沈着法はセラミックス薄膜の合成法として有効な合成法であることが明らかとなった。

膜の表面形態： 図 5.2 は沈基板温度を変化させたときの薄膜表面の SEM 写真を示したものである。それぞれ原料濃度は 0.16mol/l、噴霧時間は 3 時間で

表5.1 実験範囲

共通条件

溶媒	エタノール／2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール 1:9(体積比)
Ca塩	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
PO_4 塩	H_3PO_4
ノズル	先端加工 内径 2.0mm 外径 3.0mm ステンレス管
基板	SUS-304 (t=0.10mm)
ノズル-基板間距離	15mm
プリカーサー流量	0.5ml/h
噴霧形態	Cone-jet
焼成時間	2h

操作因子

溶液濃度	0.16 ~ 0.64mol/l
基板温度	473K ~ 623K
噴霧時間	1.5h ~ 6h
焼成温度	973K ~ 1173K

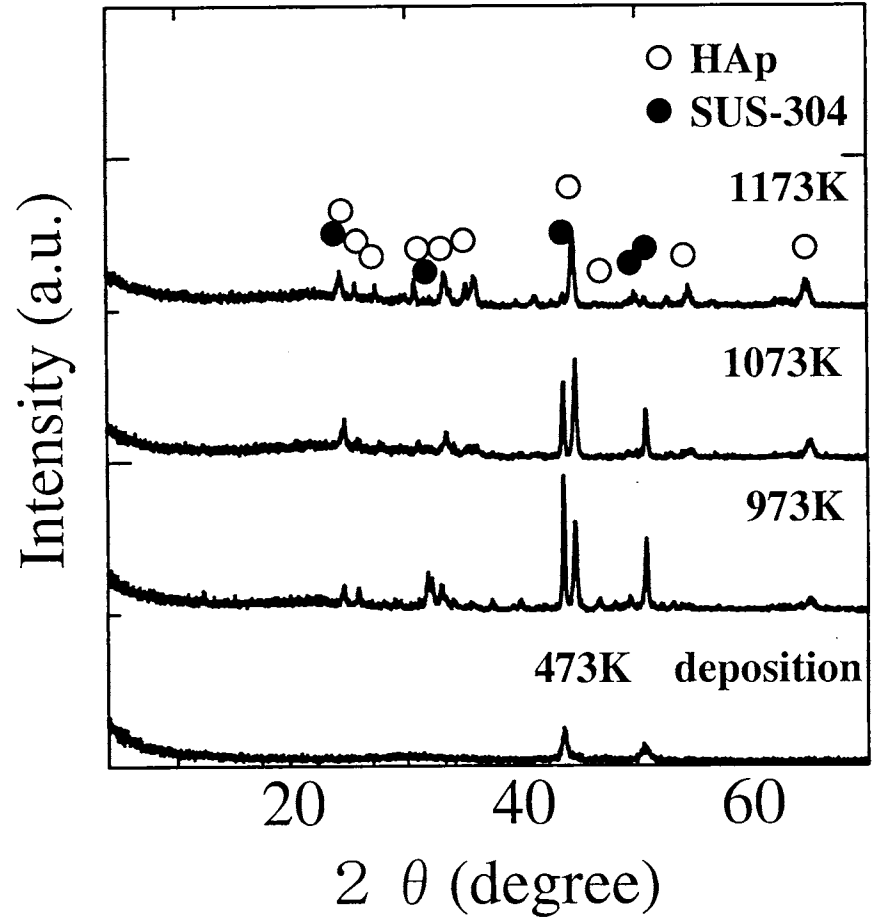
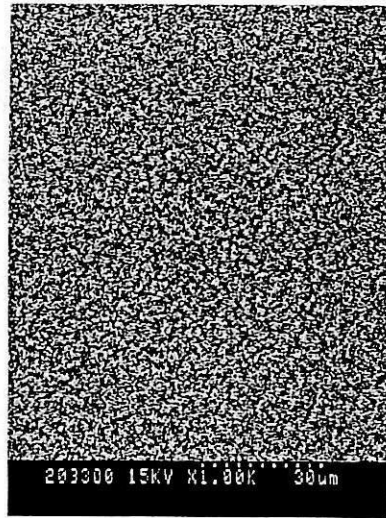
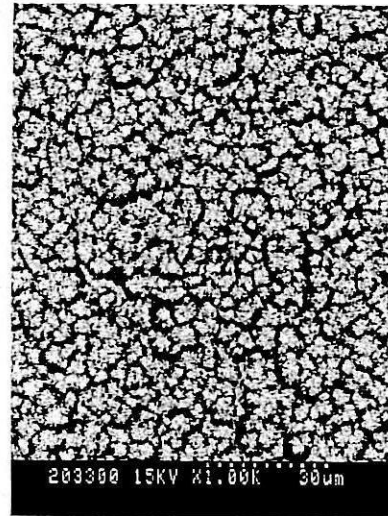


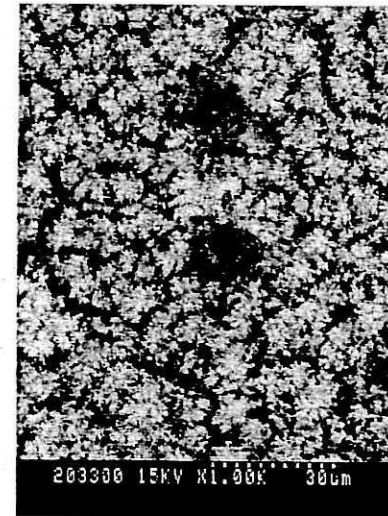
図5.1 X線回折



473K

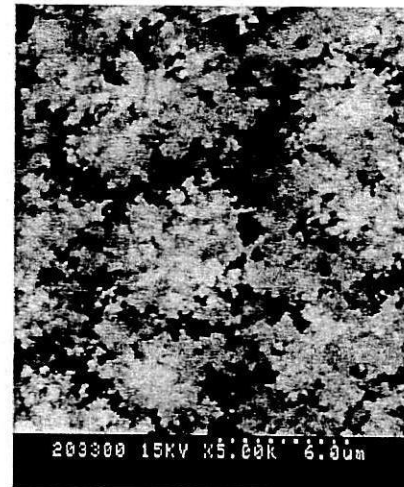
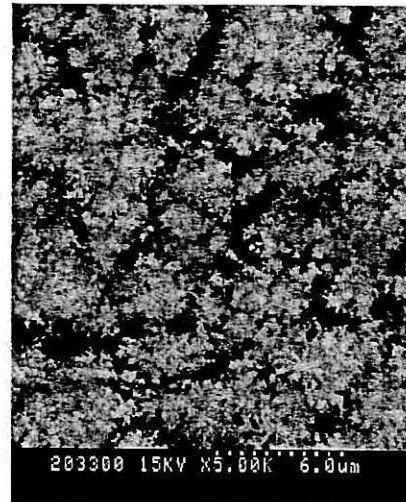
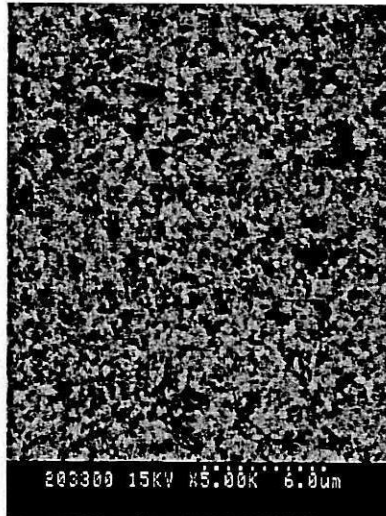


523K



623K

30 μ m



6.0 μ m

図5.2 基板温度と膜の表面形態

表 5.2 沈着効率

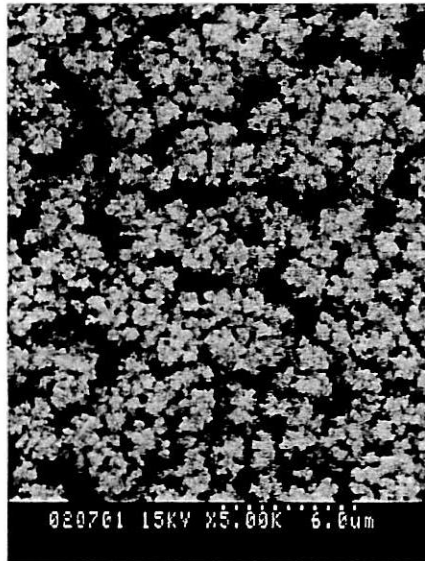
	理論値(mg)	未焼成(mg)	焼成後(mg)	収率(%)
1.5時間噴霧	7.535	3.822	3.713	50.723
3時間噴霧	15.069	7.625	7.607	50.601
6時間噴霧	30.139	15.43	15.05	51.196

行った。いずれも膜の形態はフラクタル状であるが、基板温度が高くなるにつれてフラクタルの塊が大きくなっていく傾向が見られる。これは、ノズルから噴霧された液滴の沈着時における乾燥状態の違いが原因であると考えられる。何れの場合についてもフラクタル状になっていることから沈着時の液滴は乾燥し、粒子状態で基板に沈着、堆積していると考えられるが、より低温の場合には完全に粒子になりきっていないものも含んでいるため、そのようなものの割合が多いほど、フラクタルのみならず横方向のつながりができ、各フラクタルの大きさは小さくなるものと推察できる。

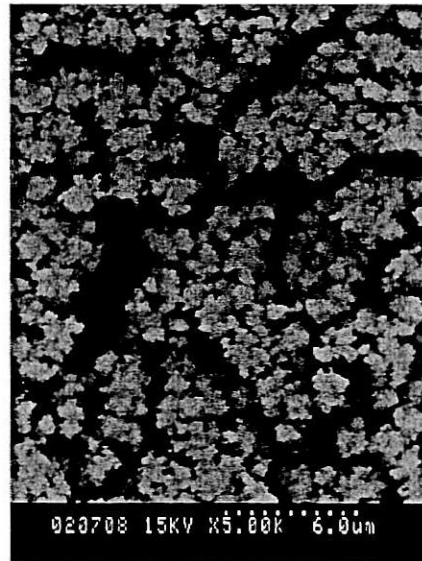
図 5.3 は噴霧時間を変化させたときの薄膜表面の SEM 写真を示しており、基板温度 200℃、原料濃度 0.16mol/l で噴霧実験を行った。写真からもわかるように噴霧時間に変化をつけても膜の表面形態にほとんど変化は見られないが、噴霧時間が増加するに伴い、微細構造が変化し膜が緻密化している様子が伺える。

図 5.4 は原料濃度を変化させたときの薄膜表面の SEM 写真を示しており、基板温度 200℃、噴霧時間 3 時間で行った。噴霧時間を変化させた場合と同様に、表面形態はフラクタル状になっており、初期濃度が増加するに伴い、微細構造が変化し膜が緻密化している。

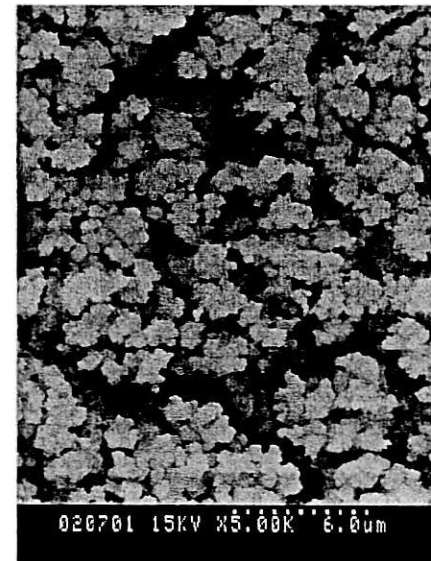
図 5.5 は原料濃度 0.16mol/l、基板温度 200℃、噴霧時間 3 時間で合成した膜を、700℃、800℃、900℃でそれぞれ 2 時間焼成した後の SEM 写真を示している。未焼成のものと焼成後のものの表面形態を比較すると、焼成温度が高くなるに伴い、細孔径が大きくなっていることが確認される。これは、焼成に伴いフラクタルを構成している粒子が粒成長し、焼成温度が高くなるに伴いその粒成長が促進されたためだと思われる。なお、SEM 写真から大まかに細孔径を求めたところ、2 μm 程度であった。



1.5h



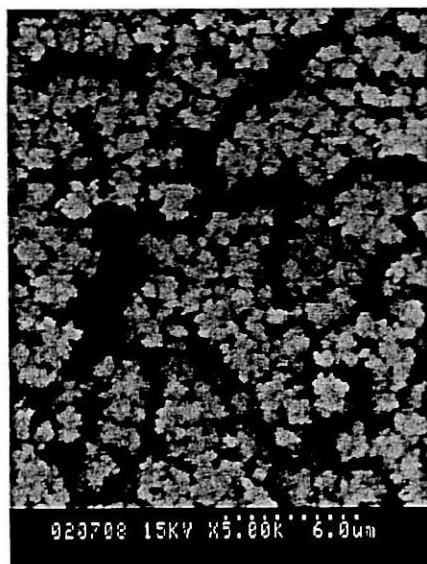
3h



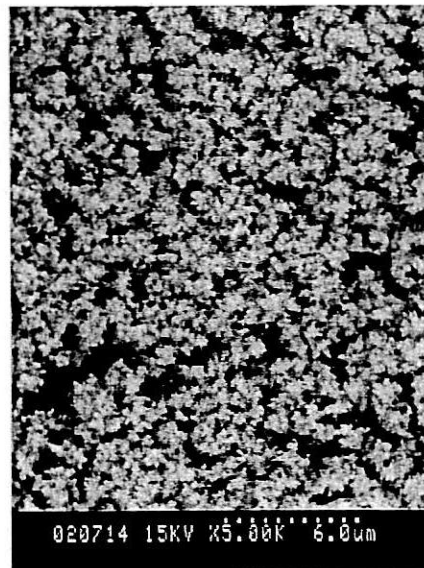
6h

6.0 μ m

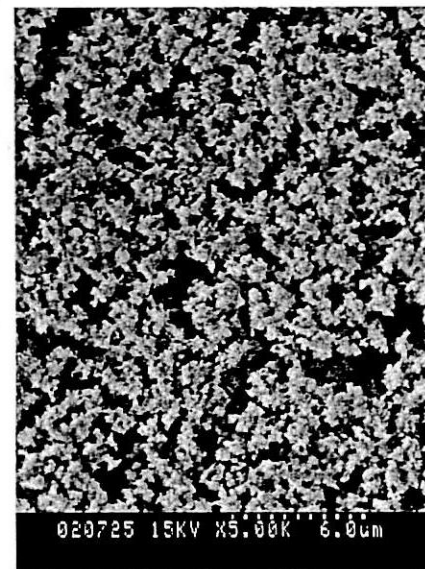
図5.3 沈着時間と膜の表面形態



0.16mol/l



0.32mol/l

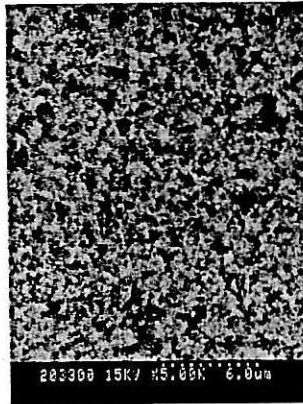


0.64mol/l

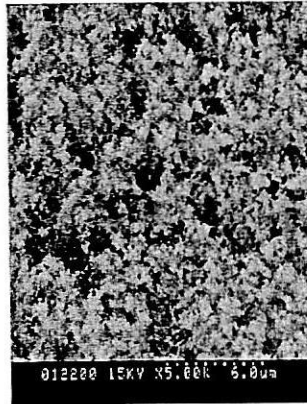
6.0 μ m

図5.4 原料溶液の濃度と膜の表面形態

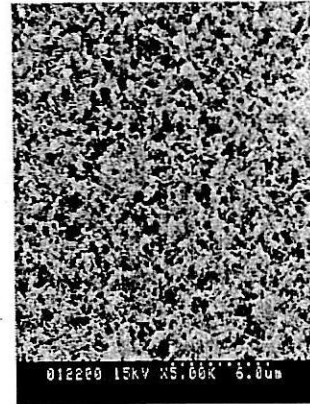
未焼成



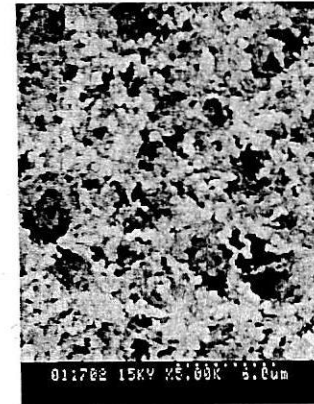
700°C



800°C



900°C



6.0 μm

図5.5 焼成後の膜の表面形態

5.3 本章の結論

静電噴霧沈着法を用いてハイドロキシアパタイト薄膜の合成実験を、基板温度、噴霧時間および溶液の初期濃度を変化させて行い、以下の結論を得た。

- (1) 静電噴霧沈着法によるハイドロキシアパタイト薄膜を合成の場合、原料の沈着効率が 50% と非常に高い効率であった。
- (2) 合成した薄膜の表面形態はフラクタル状であるが、その微細構造は原料溶液の初期濃度、噴霧時間および基板温度により影響を受ける。
- (3) 沈着後の薄膜を 900°C で 2 時間焼成することにより、結晶化したハイドロキシアパタイトを合成することができた。

第6章 総括

静電噴霧沈着法を用いて、 LiCoO_2 薄膜およびハイドロキシアパタイト薄膜の合成実験を、印加電圧、基板温度、焼成温度、焼成時間等を変化させて行い、各種操作因子が薄膜表面形態及び薄膜組成に及ぼす影響について検討を行った。さらに、 LiCoO_2 薄膜については合成した薄膜を正極活物質として、負極にリチウム金属を使用したリチウムイオン二次電池を作製し、定電流法による充放電試験を行い薄膜の電気化学的特性について検討した。以下に本研究の結果を総括する。

- (1) 噴霧形態としては、印加電圧を変化させることで、Pulse-jet、Cone-jet、Multi-jet が存在することが明らかとなった。さらに、これらの噴霧形態で、Cone-jet での噴霧は最も安定したものであった。
- (2) 印加電圧、基板温度、ノズル-基板間距離を変化させることにより、合成薄膜の表面形態を変えることができる。
- (3) LiCoO_2 結晶相の生成には 973K 程度の焼成温度が適しており、1 時間以上の焼成が必要である。
- (4) 焼成によって薄膜の表面形態変化は認められなかった。
- (5) リチウムイオン二次電池の正極活物質として利用できる LiCoO_2 薄膜を、静電噴霧沈着法により合成できた。
- (6) 充放電サイクル特性は、沈着温度や焼成時間に影響を受ける。特に薄膜の構造としては、高温沈着で生成するフラクタル状の薄膜よりも、低温沈着で生成する収縮した薄膜の方が良好なサイクル特性を示した。

- (7) 静電噴霧沈着法によるハイドロキシアパタイト薄膜を合成の場合、原料の沈着効率が 50% と非常に高い効率であった。
- (8) 合成した薄膜の表面形態はフラクタル状であるが、その微細構造は原料溶液の初期濃度、噴霧時間および基板温度により影響を受ける。
- (9) 沈着後の薄膜を 900℃ で 2 時間焼成することにより、結晶化したハイドロキシアパタイトを合成することができた。

Literature Cited

- 1) Bacon J.R. , J.S. Crain , A.W. McMahon and J.G. Williams “Atomic Spectrometry Update – Atomic Mass Spectrometry” , *J. Anal. Atomic Spectrometry.*, **12** , 407R-448R(1997)
- 2) Barrero A. , A.M. Ganan-Calvo and R. Fernandez-Feria ; “The Role of Liquid Viscosity and Electrical Conductivity on the Motions Inside Taylor Cones in E.H.D Spraying of Liquids” , *J. Aerosol Sci.*, **27** , S175-S176(1996)
- 3) Blades T. , M.G. Ikonomou and P. Kebarle ; “Mechanism of Electrospray Mass Spectrometry . Electrospray as an Electrolysis Cell”, *Amer. Chem. Soc.*, **63** , 2109-2114(1991)
- 4) Borra J-P , D. Camelot , K.-L. Chou , P.J. Kooyman , J.C.M. Marijnissen and B. Scarlett ; “Bipolar Coagulation for Powder Production : Micro-Mixing Inside Droplets” , *J. Aerosol Sci.* , **30** , 945-958(1999)
- 5) Borra J-P , R. Hartmann , J. Marijnissen and B. Scarlett ; “Destabilisation of Sprays in the Cone-Jet Mode by Electrical Discharges on the Jet” , *J. Aerosol Sci.*, **27** , S203-S204(1996)
- 6) Campbell D.H. ; “Electrostatic Charging of Powder Coating Material” , *Finishing.*, **18** , 28-30(1994)
- 7) Chen C.H. , A.A.J. Buysman , E.M. Kelder and J. Schoonman ; “Fabrication of LiCoO₂ Thin Film Cathodes for Rechargeable Lithium Battery by electrostatic spray pyrolysis” , *Solid State Ionics.*, **80** , 1-4(1995)
- 8) Chen C.H. , E.M. Kelder and J. Schoonman ; “Effect of Layer Morphology on the Lithium-ion Diffusion in Thin Li_xCoO₂ Films” , *J. Mater. Sci. Let.*, **16** , 1967-1969(1997)
- 9) Chen C.H. , E.M. Kelder and J. Schoonman ; “Electrostatic Sol-Spray

- Deposition (ESSD) and Characterisation of Nanostructured TiO₂ Thin Films” , *Thin Solid Films.* , **342** , 35-41(1999)
- 10)Chen C.H. , E.M. Kelder and J. Schoonman ; “Functionan Ceramic Films with Reticular Structures Prepared by Electrostatic Spray Deposition Technique” , *J. Electrochem. Soc.* , **144** ,L289-L291(1997)
 - 11)Chen C.H. , E.M. Kelder , M.J.G. Jak and J. Schoonman ; “Electrostatic Spray Deposition of Thin Layers of Cathode Materials for Lithium Battery” , *Solid State Ionics*, **86-88** , 1301-1306(1996)
 - 12)Chen C.H. , E.M. Kelder , P.J.J.M. van de Put and J. Schoonman ; “Morphology Control of Thin LiCoO₂ Films Fabricated Using the Electrostatic Spray Deposition(ESD) Technique” , *J. Mater. Chem.*, **6** , 765-771(1996)
 - 13)Chen C.H. , E.M. Kelder and J. Schoonman ; “Electrode and Solid Electrolyte Thin Films for Secondary Lithium-ion Batteries” , *J. Power Sources.*, **68** , 377-380(1997)
 - 14)Chen C.H. , E.M. Kelder and J. Schoonman ; “Unique Porous LiCoO₂ Thin Layers Prepared by Electrostatic Spray Deposition” , *J. Mater. Sci.*, **31** , 5437-5442(1996)
 - 15)Chen C.H. , H.J. Emond , E.M. Kelder , B. Meester and J. Schoonman ; “Electrostatic Sol-Spray Deposition of Nanostructured Ceramic Thin Films” , *J. Aerosol Sci.* , **30** ,959- 967(1999)
 - 16)Chen C.H. , K. Nord-Varhaug and J. Schoonman ; “Coating of Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) Thin Films on Gadolinia-Doped Ceria(GCO) by the Electrostatic Spray Deposition(ESD) Technique” , *J. Mat. Syn. Proc.*, **4** , 189-194(1996)
 - 17)Chen D.-R. , D.Y.H. Pui and S.L. Kaufman ; “Electrospraying of Conducting Liquids for Monodesperse Aerosol Generation in the 4nm to 1.8 μ m Diameter Range” , *J. Aerosol Sci.*, **26** , 963-977(1995)

- 18) Chen D.-R. and D.Y.H. Pui “Experimental Investigation of Scaling Laws for Electrospraying : Dielectric Constant Effect” , *Aerosol Sci. Tech.*, **27** , 367-380(1997)
- 19) Cherney L. T. ; “Electrohydrodynamics of Electrified Liquid Menisci and Emitted Jets” , *J. Aerosol Sci.* , **30** , 851-862(1999)
- 20) Clancy F. ; “Processing of Waterbased Paints with Electrostatic High Speed Rotary Atomisers” , *Finishing.*, **14** , 25-30(1990)
- 21) Cloupeau M. ; “Recipes for Use of EHD Spraying in Cone-Jet Mode and Notes on Corona Discharge Effects” , *J. Aerosol Sci.*, **25** , 1143-1157(1994)
- 22) Cloupeau M. and B. Prunet-Foch ; “Electrohydrodynamic Spraying Functioning Modes : A Critical Review” , *J. Aerosol Sci.*, **25** , 1021-1036(1994)
- 23) Cloupeau M. and B. Prunet-Foch ; “Electrostatic Spraying of Liquids in Cone-Jet Mode” , *J. Electrostatics.*, **22** , 135-159(1989)
- 24) Cloupeau M. and B. Prunet-Foch ; “Electrostatic Spraying of Liquids : Main Functioning Modes” , *J. Electrostatics.*, **25** , 165-184(1990)
- 25) Danek M. , K.F. Jensen , C.B. Murray and M.G. Bawendi ; “Preparation of II-VI Quantum Dot Composites by Electrospray OMCVD” , *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* , **326** , 275-280(1994)
- 26) Fenn J.B. , M. Mann , C.K. Meng , S.F. Wong and C.M. Whitehouse ; “Electrospray Ionization for Mass Spectrometry of Large Biomolecules” , *Science.* , **246** , 64-71(1997)
- 27) Fernandez de la Mora J. ; “The Effect of Charge Emission from Electrified Liquid Cones” , *J. fluid Mech.*, **243** , 561-574(1992)
- 28) Fernandez de la Mora J. and I.G.Loscertales ; “The Current Emitted by Highly Conducting Taylor Cone” , *J. Fluid Mech.*, **260** , 155-184(1994)
- 29) Ganan-Calvo A.M and A. Barrero ; “A Global Model for the Electrospraying of Liquids in Steady Cone-Jet Mode” , *J. Aerosol Sci.*, **27** ,

S179-S180(1996)

- 30)Ganan-Calvo A.M. , C. Pantano and A. Barrero ; “The Equilibrium Shapes of Liquid Menisci Emitting Liquid and Charges in Steady Cone-Jet Mode” , *J.Aerosol Sci.*, **27 Suppl1** , S187-S188(1996)
- 31)Ganan-Calvo A.M. , J.C. Lasheras , J. Davila amd A. Barrero ; “The Electrostatic Spray Emitted from an Electrified Conical Meniscus”, *J. Aerosol Sci.*, **25** , 1121-1142(1994)
- 32)Gomez A. , D. Bingham , L. de Juan and K. Tang ; “Generation of Monodisperse Protein Nanoparticles by Electrospray Drying” , *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* , **550** , 101-106(1999)
- 33)Gomez A. and K. Tang ; “Charge and Fission of Droplets in Electrostatic Sprays”, *Phys. Fluids.*, **6** , 404-414(1994)
- 34)Gourari H. , M. Lumbreras , R. van Landschoot and J. Schoonman ; “Elaboration and Characterization of SnO₂-Mn₂O₃ Thin Layers Prepared by Electrostatic Spray Deposition” , *Sensors and Actuators B.*, **47** , 189-193(1998)
- 35)Grace J.M. and J.C.M. Marijnissen ; “A Review of Liquid Atomization by Electrical Means” , *J. Aerosol Sci.*, **25** , 1005-1019(1994)
- 36)Grace J.M. and P.F. Dunn ; “Droplet Motion in an Electrohydrodynamic Fine Spray” , *Experiments in Fluids.*, **20** , 153-164(1996)
- 37)Harpur I.G. , A.G. Bailey and A.H. Hashish ; “A Design Method for the Electrostatic Atomization of Liquid Aerosols” , *J. Aerosol Sci.*, **27** , 987-996(1996)
- 38)Hartman R.P.A. , D.J. Brunner , D.M.A. Camelot , J.C.M. Marijnissen and B. Scarlett ; “Electrohydrodynamic Atomization in the Cone-Jet Mode Physical Modeling of the Liquid Cone and Jet” , *J. Aerosol Sci.* , **30** , 823-849(1999)
- 39)Hayati I. ,A.I. Bailey, and Th.F. Tadros ; “Investigations into the

- Mechanisms of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids” , *J. Colloid and Int. Sci.* , **1** , 205-221(1987)
- 40) Jones A.R. and K.C. Thong ; “The Production of Charged Monodisperse Fuel Droplets by Electrical Dispersion” , *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **4** , 1159-1165(1971)
- 41) Juan L. , S. Brown , K. Serageldin , N. Davis , J. Rosell , J. Lazcano and J. Fernandez de la Mora ; “Electrostatic Effects in Inertial Impactors” , *J. Aerosol Sci.*, **28** , 1029-1048(1997)
- 42) Juan L. and J. Fernandez de la Mora ; “Charge and Size Distributions of Electro spray Drops” , *J. Colloid and Int. Sci.*, **186** , 280-293(1997)
- 43) Kelder E.M. , O.C.J. Nijs and J. Schoonman “Low-Temperature Synthesis of Thin Films of YSZ and BaCeO₃ Using Electrostatic Spray Pyrolysis” , *Solid State Ionics.*, **68** , 5-7(1994)
- 44) Kotlyarskii L.B. , V.A. Gumenyuk and M.K. Bologna “Electrostatic Application of Polymer Powder Coating on Flat Objects” , *Sov. Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, **6** , 41-52(1985)
- 45) Kramer H. ; “Recent Developments in the Safety Consideration of Electrostatic Spraying Processes” , *Particulate Sci. Tech.*, **16** , 69-76(1998)
- 46) Kramer H. ; “Safety Aspects of Electrostatic Paint , Powder and Flock Spraying Processes” , *J. Electrostatics.*, **30** , 77-92(1993)
- 47) Lenggoro I.W. , K. Okuyama , J. Fernandez de la Mora , N. Tohge ; “Preparation of ZnS Nanoparticles by Electro spray Pyrolysis” , *J. Aerosol Sci.* , **31** , 121-136(2000)
- 48) Llompert J.R. and J. Fernandez de la Mora ; “Generation of Monodisperse Droplets 0.3 to 4 μ m in Diameter from Electrified Cone-Jets of Highly Conducting and Viscous Liquids” , *J. Aerosol Sci.*, **25** , 1093-1119(1994)
- 49) Loscertales I.G. and J. Fernandez de la Mora ; “Experiments on the Kinetics of Field Evaporation of Small Ions from Droplets” , *J. Chem.*

- Phys.*, **103** , 5041-5060(1995)
- 50)Meesters G.M.H. , P.H.W. Vercoulen , J.C.M. Marijnissen and B. Scarlett ; “ A (Sub-) Micron Aerosol Generator Using a High Electric Field” , *J. Aerosol Sci.* **22** , S11-S14(1991)
- 51)Meesters G.M.H. , P.H.W. Vercoulen , J.C.M. Marijnissen and B. Scarlett ; “Generation of Micron-Sized Droplets from the Taylor-Cone” , *J. Aerosol Sci.*, **23** ,37-49(1992)
- 52)Mestel A.J. ; “The Electrohydrodynamic Cone-Jet at High Reynolds Number” ,*J. Aerosol Sci.*, **25** , 1037-1047(1994)
- 53)Nishizawa M. , T. Uchiyama , T. Itoh , T. Abe and I. Uchida ; “Electrochemical Quartz Crystal Microbalance for Insertion / Extraction of Lithium in Spinel LiMn_2O_4 Thin Films” , *Langmuir*, **15** , 4949-4951(1999)
- 54)Pantano C. , A.M. Ganan-Calvo and A. Barrero ; “Zeroth-order , Electrohydrostatic Solution for Electrospraying in Cone-Jet Mode” , *J. Aerosol Sci.*, **25** , 1063-1077(1994)
- 55)Park D.G. and J.M. Burlitch ; “Electro-Spray Synthesis of Titanium Oxide Nano-Particles” , *J. Sol-Gel Sci.Tech.* , **6** , 235-249(1996)
- 56)Patil P.S. ; “Versatility of Chemical Spray Pyrolysis Technique” , *Mater. Chem. Phys.* , **59** , 185-198(1999)
- 57)Rulison A.J. and R.C. Flagan ; “Electrospray Atomization of Electrolytic Solutions”, *J. Colloid and Interface Sci.*, **167** ,135-145(1994)
- 58)Rulison A.J. and R.C. Flagan ; “Synthesis of Yttria Powders by Electrospray Pyrolysis” , *J. Ame. Cera. Soc.*, **77** , 3244-3250(1994)
- 59)Sample S.B. and R. Bollini ; “Production of Liquid Aerosols by Harmonic Electrical Spraying” , *J. Colloid and Int. Sci.*, **41** , 185-193(1972)
- 60)Schoonman J. and E.M. Kelder ; “Thin Film Solid Electrolytes and Electrodes for Rechargeable Lithium-ion Batteries” , *J. Power Sources*, **68**,

65-68(1997)

- 61) Shtern V. and A. Barrero ; "Striking Features of Fluid Flows in Taylor Cones Related to Electrosprays" , *J. Aerosol Sci.*, **25** , 1049-1063(1994)
- 62) Smith D.P.H. ; "The Electrohydrodynamic Atomization of Liquids" , *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **IA-22** , 527-535(1986)
- 63) Stelzer N.H.J. , A. Goossens and J. Schoonman ; "Synthesis of Terbium Doped Yttria Stabilized Zirconia Thin Films by Using the Electrostatic Spray Deposition(ESD) Technique" , *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **453** , 543-548(1997)
- 64) Stelzer N.H.J. and J. Schoonman "Synthesis of Terbium-Doped Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films by Electrostatic Spray Deposition (ESD)" , *J. Mat. Synth. Proc.*, **4** , 429-438(1996)
- 65) Taylor G. ; "Disintegration of Water Drops in an Electric Field" , *Proc. R. Soc. London.*, **A280** , 383-397(1964)
- 66) Taylor G.I. and A.D. McEwan ; "The Stability of a Horizontal Fluid Interface in a Vertical Electric Field" , *J. Fluid Mech.*, **22** , 1-15(1965)
- 67) Vercoulen P.H.W. , D.M.A. Camelot , J.C.M. Marijnissen , S. Pratsinis and B. Scarlett ; "SnO₂ Production by an Electrostatic Spray Pyrolysis Process" , *J. Aerosol Sci. , Proc. Int. Workshop on the Synthesis of Measurements of Ultrafine Particles* , 71-81(1992)
- 68) Yamada K., N. Sato , T. Fujino , C.G. Lee , I. Uchida and J.R. Selman ; "Preparation of LiNiO₂ and LiM_yNi_{1-y}O₂ (M=Co , Al) Films by Electrostatic Spray Deposition" , *J. Solid State Electrochem.*, **3** , 148-153(1999)
- 69) Zeleny J.; "Physical Review" , *J. Phys. rev.*, **10** , 1-6(1917)
- 70) Zomeren A. A. , E. M. Kelder , J. C. M. Marijnissen and J. Schoonman ; "The Production of Thin Films of LiMn₂O₄ by Electro spraying" , *J. Aerosol Sci.*, **25** , 1229-1235(1994)