

真空蒸着プロセスを用いた Li 金属負極の開発

横山礼寛^{*1}・木本孝仁^{*1}・佐藤昌敏^{*1}・倉田敬臣^{*1}・清田淳也^{*1}・
佐々木俊介^{*2}・鈴木亮由^{*2}・齋藤和彦^{*3}・廣野貴啓^{*3}・磯佳樹^{*3}・孫欣森^{*4}

Development of Li Metal Anode Using Vacuum Evaporation Process

Akihiro YOKOYAMA^{*1}, Takahito KIMOTO^{*1}, Masatoshi SATO^{*1}, Takaomi KURATA^{*1}, Junya KIYOTA^{*1},
Shunsuke SASAKI^{*2}, Akiyoshi SUZUKI^{*2}, Kazuhiko SAITO^{*3}, Takayoshi HIRONO^{*3}, Yoshiki ISO^{*3}, Xinsen SUN^{*4}

^{*1} Institute for Super Materials, ULVAC, Inc., 10-2 Misawa, Tomisato, Chiba, 286-0225, Japan

^{*2} Institute of Semiconductor and Electronics Technologies, ULVAC, Inc., 2500 Hagisono, Chigasaki, Kanagawa, 253-8543, Japan

^{*3} FPD・PV Division, ULVAC, Inc., 2500 Hagisono, Chigasaki, Kanagawa, 253-8543, Japan

^{*4} Technology Development Department, ULVAC Research Center SUZHOU Co., Ltd. Building C-1F, Xingye Road 2, BDA, Beijing, P.R.China

The market of Li-ion batteries is expected to grow rapidly. Therefore, an advanced rechargeable battery is actively developed. Among them, a rechargeable battery using lithium metal as the anode is an ideal battery in term of energy density, and that is attracting attention as capable of high capacity and light weight. However, in order to put lithium metal anode into practical use, it is necessary to solve the dendrite that occur when charge / discharge reaction is repeated. It has issues in terms of safety and battery life.

Compared to conventional roll press Li foil, our vacuum evaporated Li film has shown excellent cycle performance. Furthermore, it was also possible to stabilize the active Li surface after deposition by using “chemical-passivation” process which we developed.

1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (Lithium-ion Battery: LiB) は、スマートフォン、ドローン、電気自動車 (Electric Vehicle: EV) といった幅広い用途に適用され、市場規模は急速に拡大することが予想されている。特に自動車市場においては、欧州の Euro7 をはじめとする各主要国での排ガス規制の高まりや米国加州の Zero Emission Vehicle (ZEV) 規制強化、中国の New Energy Vehicle (NEV) 規制の動きを受け、従来の化石燃料を用いたエンジン技術ではこれらの規制をクリアすることが困難である。そのため、EV やプラグインハイブリッド車 (Plug-in Hybrid Vehicle: PHV, PHEV) の普及に各自動車メーカーは舵切りを始めている¹⁾。シンクタンクの調査によると 2040 年には EV / PHV の世界販売台数が 6000 万台に上るという予測

があり²⁾、それに伴って電池容量の需要も急増するとされている。従って、生産設備の増強や大容量の電池開発が急務であり、その実用化に向け各電池メーカーがしのぎを削っている。

2. LiB における負極

2.1 現行 LiB と Li 金属負極を用いた次世代 LiB

LiB は正極、負極、セパレータが Fig.1 のように重ねられた状態で電解液に浸されている構造である。前述のように電池容量を向上させるために、各部材の材料や製法に関する開発が進められている。現在、負極はグラファイト塗工膜が用いられ、その理論容量密度は 370mAh/g である。そのグラファイト負極を容量密度の大きい材料に変更することで、大容量化が図れる³⁾。特に、3860mAh/g の理論容量密度を持つ Li 金属負極に置き換えることが理想的と考えられ、次世代の負極材料の一つとして注目されている。

2.2 圧延 Li 箔を用いた負極の課題

Li 金属は容量にとって理想的な系であるが、安全性と寿命の観点で課題がある。これらは、充放電反応をくり返した際に生じるデンドライトと呼ばれる針状に Li 金属が析出する問題⁴⁾ が原因と考えられる。このデ

^{*1}(株) アルバック 超材料研究所 (〒286-0225 千葉県富里市美沢 10-2)

^{*2}(株) アルバック 半導体電子技術研究所 (〒253-8543 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2500)

^{*3}(株) アルバック FPD・PV 事業部 (〒253-8543 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2500)

^{*4} 愛発科(蘇州)技術研究開発有限公司 技術開発部

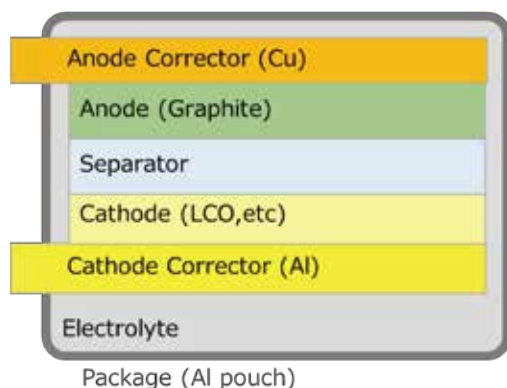


Fig.1 Battery structure.

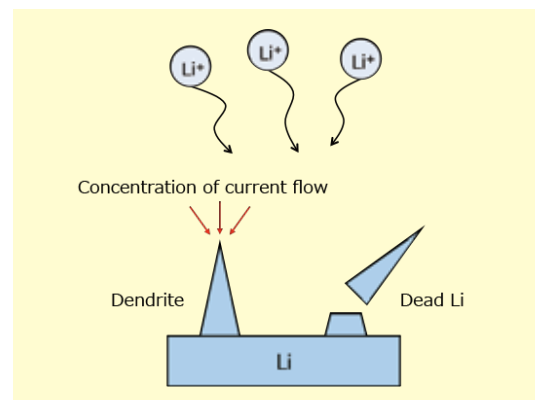


Fig.2 Dead Li generated during charge and discharge.

ンドライトが成長し続けることで、正極と負極の短絡を引き起こし、発火等の原因となる。また Fig.2 に示すように、成長過程において脱落したデッド Li という充放電に寄与しない Li が生じ、電池寿命の点で課題が残されている⁵⁾。デンドライトは充電時の負極に生じる電流集中が原因と言われており⁶⁾、Li 表面を平坦にし、かつ均一な表面被膜を形成することで電流分布を改善し、抑制することができると考えられる。現在、Li 金属負極として一般的に用いられる圧延プロセスにより作製した Li 箔は、圧延ローラーの表面粗度、プロセス雰囲気といった観点から前述の課題を解決できていないと考えられる。筆者らはこれらの課題を解決する手法として、表面平滑性に優れ、雰囲気制御ができる真空蒸着プロセスに着目した。さらに、現行の量産塗工ラインに適用することも視野に入れ、巻取蒸着法を選択し、Li 金属負極の量産化に向け開発を行っている。

3. 実験方法

本実験は Li 巻取蒸着装置「EWK-030」を用いた。「EWK-030」の外観を Fig.3 へ示す。本装置は、幅 300mm、厚さ 10 ~ 125 μm の Cu 箔基材へ Li を蒸着することが可能である。さらに、チャンバーがドライルームヘドッキングされている構造であるため、成膜後のサンプルは一般湿度環境へ出すことなくハンドリングすることができる。同装置を用いて厚さ 10 μm の Cu 箔へ Li を 20 μm 成膜し、サンプル評価を行った。

4. 実験結果

4.1 表面平坦性

Fig.4 に圧延 Li 箔と蒸着 Li 膜の光学顕微鏡像を示す。圧延 Li 箔の表面には加工の際に生じたものと思われる



Fig.3 Roll to Roll Li evaporation system "EWK-030" and dry room.

傷が見られる。既存技術である圧延 Li 箔の表面粗さは加工に用いるローラーに依存していると考えられる。一方、当社の真空蒸着プロセスで得られた膜は平坦性に優れていることがわかった。

4.2 蒸着 Li 膜の表面安定化

蒸着 Li 膜の最表面は活性であり、露点 -50°C のドライルーム内でハンドリングした際に大気中のガスと反応し、Fig.5 のような反応生成物による変色を生じてしまう。特に、窒素と反応した Li_3N 、水と反応した LiOH はエネルギー的に不安定であり、電池性能および安全性に影響を与えられている⁷⁾、蒸着プロセス後に In-situ でパッシベーションする必要がある。そこで筆者らは「ケミカルパッシベーション」と呼ぶ Li 表面に安定な皮膜を形成する手法を開発した。この手法にて形成した Li 膜をドライルーム中でハンドリン

グしても変色は生じなかった (Fig.6)。そこで、本処理を行ったサンプルと行わなかったサンプルを一般環境 (室温 22°C 、相対湿度 44%) へと曝露し、変色の経時変化を確認した (Table 1)。未処理のサンプルは曝露後 10 秒で変色したのに対し、本処理を行ったサンプルは 60 秒経過しても外観に変化は生じなかった。

4.3 対称セル充放電試験

圧延 Li 箔と蒸着 Li 膜をそれぞれ作用極に適用した Fig.7 に示す構成の CR2032 型対称セルを作製した。いずれも対極には圧延 Li 箔 $100\mu\text{m}$ 、セパレータにはポリプロピレン $25\mu\text{m}$ 、電解液には 1M の LiPF_6 (EC:DMC:DEC = 1:1:1 volume%) を用いた。このセルを用いて、 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度にて、500 サイクルの充放電試験を行った結果を Fig. 8, 9 に示す。圧延 Li 箔を用いたセルは 300 サイクルを超えたところで充

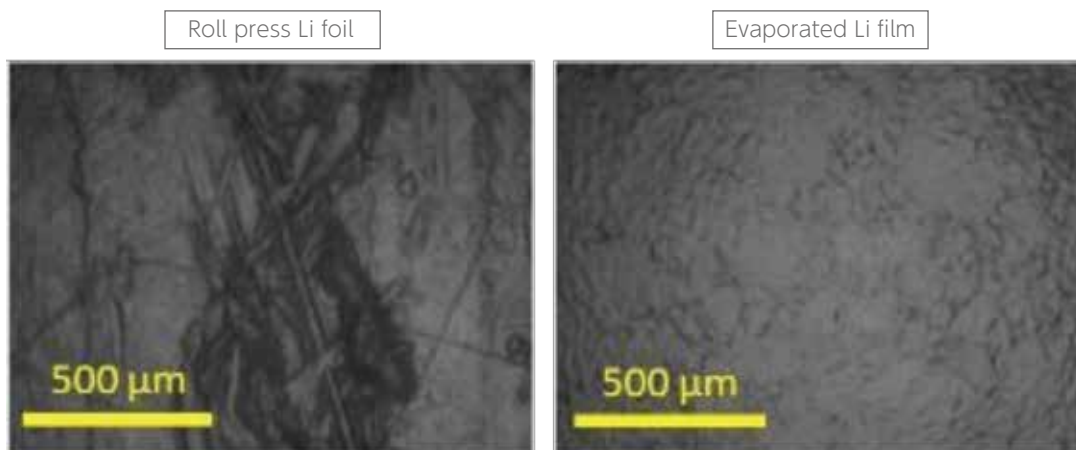


Fig.4 Comparison of roll press Li foil & evaporated Li film morphology.



Fig.5 Picture of not treated Li surface that reacted with dry air.



Fig.6 Picture of treated Li surface that is not reacted with dry air.

Time [sec.]	Initial	10	20	30	60	180
None Treatment						
With Treatment						

Table 1 Picture of the different of reaction time with “chemical-passivation”.

Roll press Li foil : 20 μ m	Evaporated Li film : 20 μ m
PP Separator : 25 μ m	PP Separator : 25 μ m
Roll press Li foil : 100 μ m	Roll press Li foil : 100 μ m

Fig.7 Half cells structure of roll press Li foil and evaporated Li film.

放電の挙動が不安定になった。これは電極表面に Li の溶解、析出に伴う抵抗成分が発生し、大きな電圧変動が生じたと考えられる。一方、Li 蒸着膜を用いたセルは電圧変動が小さく、安定して 500 サイクルの充放電を完了することができたため、既存の圧延 Li 箔に対し筆者らの開発した蒸着 Li 膜が優れた特性を示す結果となった。

5. 考察

4.2 で述べたように蒸着 Li の表面には、ドライルーム中でのハンドリング時に大気と反応した Li_3N や LiOH といった生成物が不均一に形成されていると考えられる。これらの皮膜は初充電時に電解液と反応し還元分解され、新たに Solid Electrolyte Interface (SEI) と呼ばれる皮膜が形成される。この SEI はイオン伝導性を示し、かつ電解液のさらなる分解を抑制する働きを持つ⁷⁾ため、均一かつ良好な SEI を形成することがキーテクノロジーと言える。当社が開発したケミカルパッシベーションにより得られた皮膜は、初充電の際に電解液である LiPF_6 中に存在する HF と反応し、 LiF を均一に形成したものと推察される。 LiF はイオン伝導性を持ち電解液中で安定であるため、良好

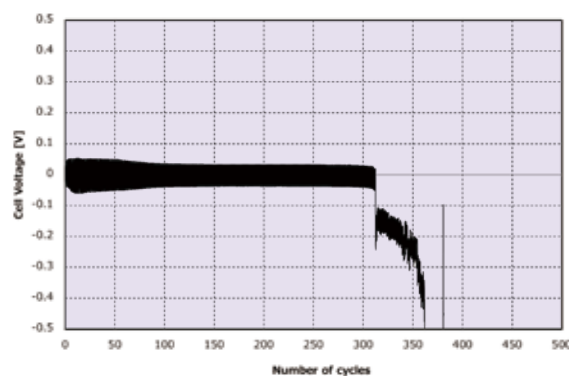


Fig.8 Cycle performance of symmetric cell applied roll press Li foil to working electrode.

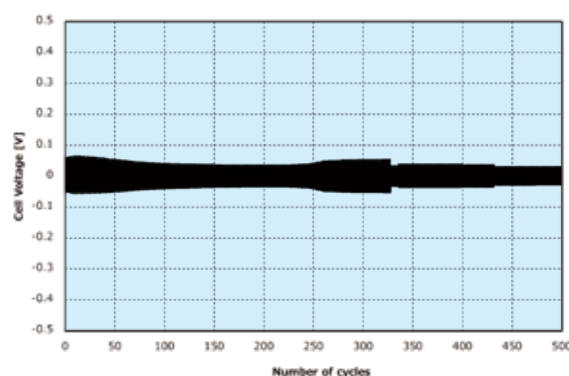


Fig.9 Cycle performance of symmetric cell applied evaporated Li film to working electrode.

な SEI が均一に形成されたことにより，優れた電池特性が得られたものと考えられる。

6. おわりに

既存技術である圧延 Li 箔に対し，当社の真空蒸着 Li 膜は対称セルにおいて優れたサイクル特性を示した。さらに，蒸着後の活性な Li 膜表面を安定化する「ケミカルパッシベーション」処理を開発した。今後はこの技術を量産装置へと展開し，次世代型蓄電池負極の拡大へと発展させていく。

文献

- 1) みずほ銀行産業調査部：Mizuho Industry Focus 205, 11(2018).
- 2) 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構：focus NEDO 69, 9(2018).
- 3) 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構：NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013 (Battery RM2013), 10(2013)
- 4) 電気化学会 電池技術委員会編，“電池ハンドブック”(オーム社, 2010)p.58.
- 5) Xin-Bing Cheng, Rui Zhang, Chen-Zi Zhao, and Qiang Zhang：Chemical Reviews, 117, 10406 (2017).
- 6) Kiyoshi Kanamura, Naohiro Kobori, and Hirokazu Munakata：BLIX, Symposium on Energy Storage, San Jose(2017), p.6
- 7) 電気化学会 電池技術委員会編，“電池ハンドブック”(オーム社, 2010)p.364.