

真空蒸着プロセスを用いた全固体電池向け 修飾層つきLi金属負極の開発*

木本孝仁*¹・佐々木俊介*¹・武井応樹*²

Development of Li Metal Anode with Modified Layer for All-Solid-State Batteries using Vacuum Deposition Process

Takahito KIMOTO*¹, Shunsuke SASAKI*¹ and Masaki TAKEI*²

*¹Institute of Advanced Technology, Research & Development HQ, ULVAC, Inc., 10-2 Misawa, Tomisato, Chiba 286-0225, Japan

*²Institute of Advanced Technology, Research & Development HQ, ULVAC, Inc., 2500 Hagisono, Chigasaki, Kanagawa 253-8543, Japan

All-Solid-State Batteries (ASSB) are composed of entirely solid materials and have an extremely low risk of ignition and higher safety than conventional lithium-ion batteries.

In addition, all-solid-state lithium metal batteries, which use lithium metal as the anode material, are attracting attention as batteries that can achieve an energy density that surpasses conventional lithium-ion batteries.

In this study, Li metal anode with a modified layer for the sulfide-based all-solid-state electrolyte was investigated using a vacuum deposition process. “Mg” was selected as the modified layer, and results show that a great ASSB performance was successfully achieved.

1. はじめに

近年、環境問題を鑑み、自動車がガソリン車から電気自動車への転換、それらを促すような政策が世界各国で打ち出されている。その中で一躍注目されるのが電池である。なかでも、リチウムイオン電池は小型軽量かつ過去の電池を上回るエネルギー密度を有することから注目されている。一方で、電解質材料に有機溶媒を使用するため、それに伴う漏出、安全性や信頼性の懸念がある。そこで期待されるのが「全固体電池」である。全固体電池は電解質材料を含め、すべて固体材料にて構成されるため、上記の課題が払拭され、発火危険性も極めて低い電池である。更に、負極材料にリチウム (Lithium: Li) 金属を用いた全固体Li金属電池は従来のリチウムイオン電池を凌駕するエネルギー密度を実現する電池として注目されている。

筆者らは、真空蒸着プロセスを用いたLi金属負極の研究開発を長く行っており、本稿では特に次世代電池として注目される硫化物系固体電解質を用いた全固体電池への応用に向けた修飾層つきLi金属負極について得られた内容について解説する。

*2024年11月20日 第65回電池討論会にて発表

*¹ (株)アルバック 開発本部 先進技術研究所
(〒286-0225 千葉県富里市美沢10-2)

*² (株)アルバック 開発本部 先進技術研究所
(〒253-8543 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500)

2. 真空蒸着プロセスにて製作した Li金属負極

ここでは、真空蒸着プロセスで製作するLi金属負極の特徴と従来の負極材料に対する製法優位性について記載する。

2.1 特徴¹⁾

真空成膜プロセスの簡易モデルをFig.1に示す。本製法の特徴は、高真空下にて成膜することにより表面平滑性に優れた薄膜が得られること、また、物質固有

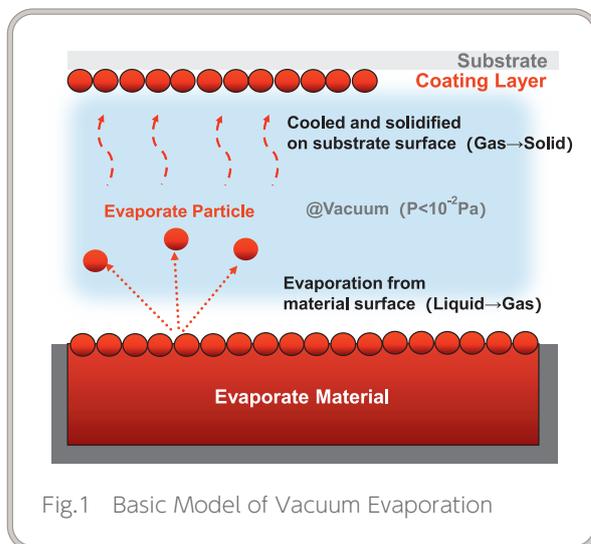


Fig.1 Basic Model of Vacuum Evaporation

の蒸気圧曲線の違いに伴う圧力と温度のコントロールによって高純度な薄膜が得られることにある。

2.2 製法優位性 (湿式と乾式の違い)

従来のリチウムイオン電池の電極材料は原料となる活物質 (黒鉛やシリコン等)、導電助剤、バインダー等を有機溶媒 (N-メチル-2-ピロリドン等) と共に混合・混練、集電体上への塗工、有機溶媒の乾燥除去、ロールプレスによる密着性向上といった複数プロセスを要するため、それに伴い製造に関わる装置も多種にわたるのが一般的である。一方で、真空蒸着プロセスはこれらを1工程 (成膜のみ) に集約でき、電極形成という観点で優位性があると考えている。特に有機溶媒の乾燥工程が不要となることから、製造時のCO₂排出量低減による環境負荷低減についても期待される。

3. Li金属負極の製作と評価

本研究では、真空蒸着-スパッタ複合成膜装置 (モデル「LX-200ES」) を使用してLi金属負極を製作した。その外観写真をFig.2に示す。本装置はロードロック室を有するため真空一貫にて積層成膜が可能であること、最大200 mm角の基板へ成膜可能であることを強みとする装置である。

3.1 製作

成膜にあたり、集電体となる基板はステンレス箔 (10 μm) を用いた。試料は、Li単膜ないしLi積層膜を作製した。いずれもLi膜は5 μm とし、積層における修飾層は「Mg」を選定し、その膜厚は50 nm, 200 nm, 600 nmとした。また、積層はMg (スパッタ法) \rightarrow Li (真空蒸着法) の順で真空一貫にて成膜を実施した。一例として、Li単膜の外観写真をFig.3に示す。



Fig.2 Appearance of LX-200ES

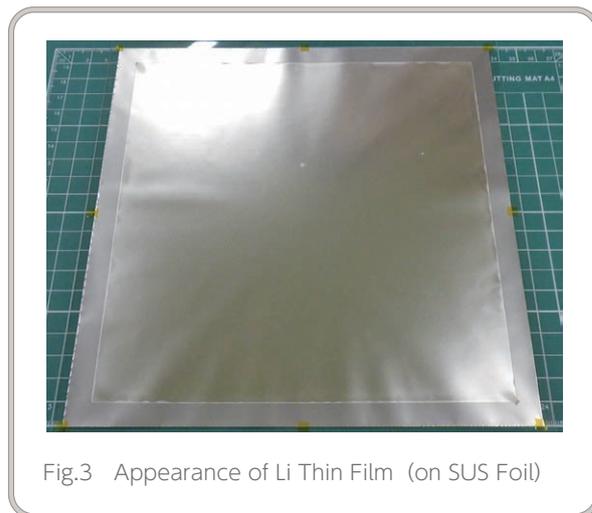


Fig.3 Appearance of Li Thin Film (on SUS Foil)

3.2 薄膜評価

薄膜評価は、表面及び断面観察を実施した。断面観察に際しては、ドライルーム内に設置した冷却機構つきイオンミリング装置「IM4000 II」(株式会社日立ハイテク製) を用いて加工のうえ、電界放出形走査型電子顕微鏡「SU8220」(株式会社日立ハイテク製) にて表面及び断面の微構造観察、加えて断面については元素分析を実施した。Fig.4に表面及びFig.5に断面の、Li

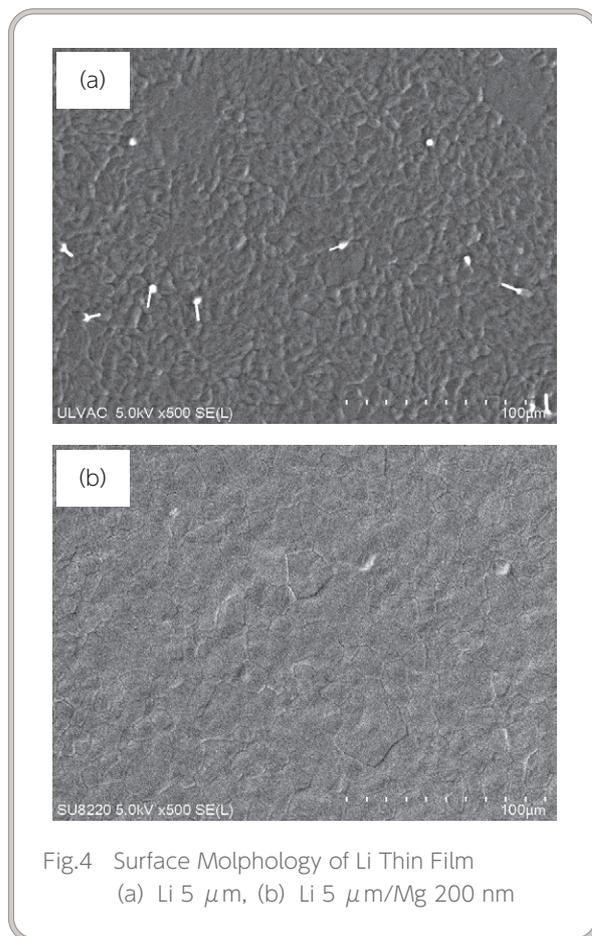


Fig.4 Surface Morphology of Li Thin Film
(a) Li 5 μm , (b) Li 5 μm /Mg 200 nm

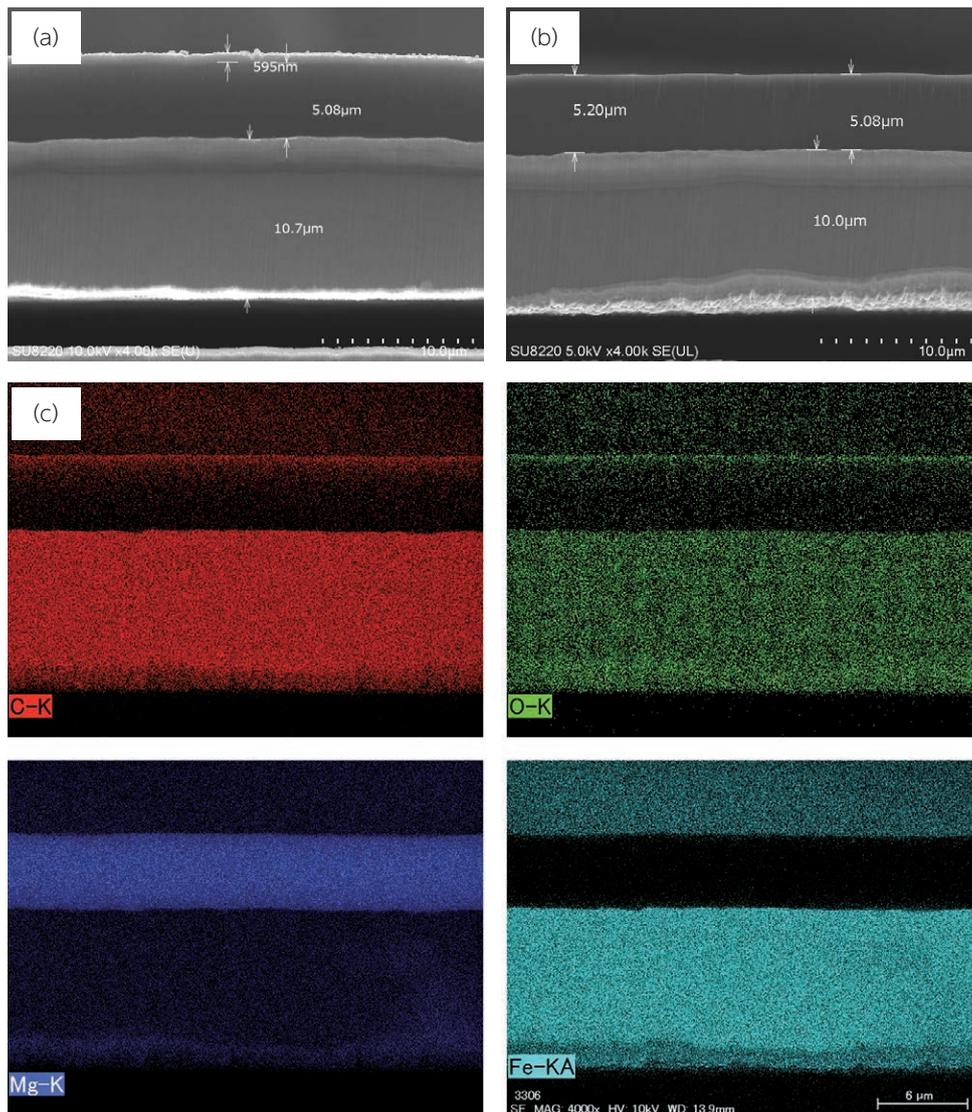


Fig.5 Cross-section Morphology of Li Thin Film
 (a) Li 5 μm , (b) Li 5 μm /Mg 200 nm, (c) Elemental Mapping images (C, O, Mg, Fe) ※Li 5 μm /Mg 200 nm

単膜とLi積層膜 (Mg 200 nmのみ) の観察結果を示す。

まず表面微構造については、Fig.4より、Li単膜と比較してMgを下地とするLi積層膜の方が、粒子径が大きくなることが分かった。これはLi成膜時の基板との濡れ性に起因すると推測している。また、断面微構造については、Fig.5より、狙いとする約5 μm が成膜されており、更に、Li積層膜においてMgはLi膜内全体に均一に拡散していることが分かった。この結果より、特別な処理を必要とせず、真空一貫にて積層成膜を実施するのみでLi-Mg合金を均一に形成できることを明らかにした。

3.3 全固体電池評価

全固体電池評価の概要図をFig.6に示す。今回は、

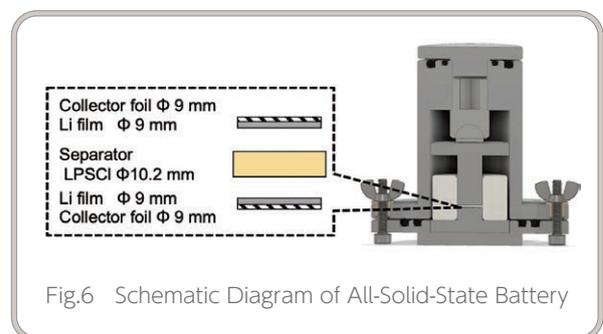


Fig.6 Schematic Diagram of All-Solid-State Battery

作用極に該薄膜、対極には圧延Li箔 (100 μm)、固体電解質層にアルジロダイト型構造を有するLi₆PS₅Cl (LPSCI) を用い、専用治具を用いて対称セルを構築した。

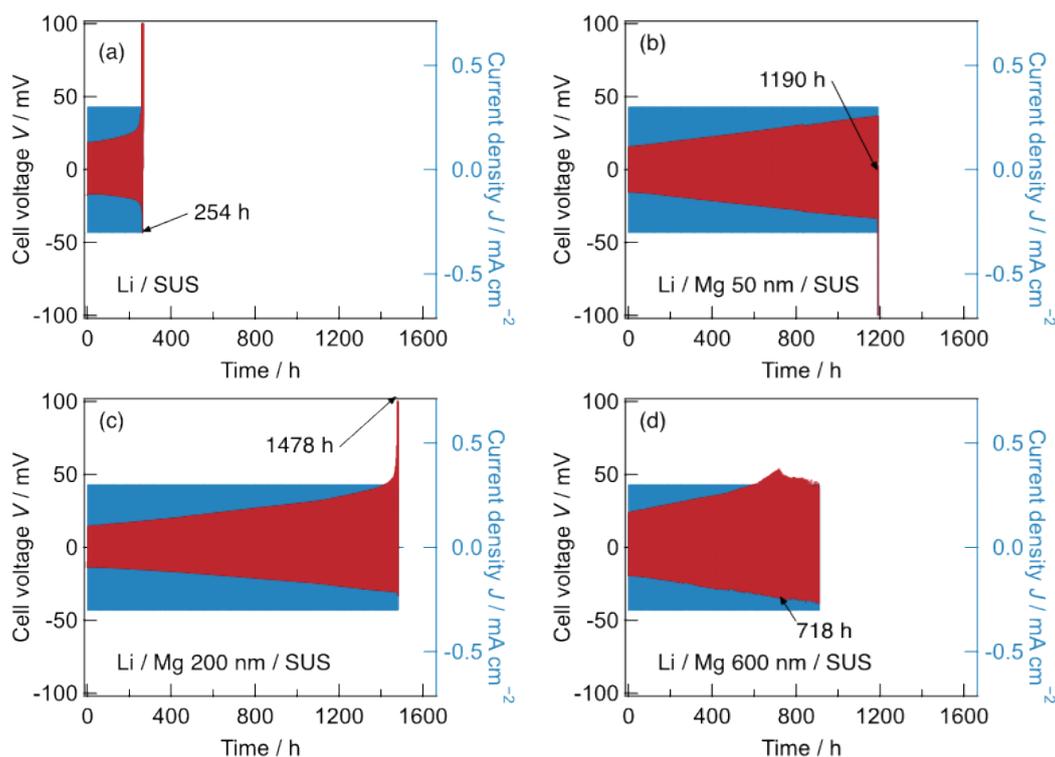


Fig.7 Charge-Discharge Curves of Symmetric Cell
 (a) Li 5 μm , (b) Li 5 μm /Mg 50 nm, (c) Li 5 μm /Mg 200 nm, (d) Li 5 μm /Mg 600 nm

電気化学特性は、高性能電気化学測定システム「VMP-300」(BioLogic製)を用いて電流密度0.3 mA/cm²、カットオフ容量0.3 mAh/cm²による定電流充放電試験を実施し、その耐久性は、上下限電圧 ± 100 mV、若しくは内部短絡が生じて作動電圧が不可逆的低下を示した時間と定義した。

次に、定電流充放電試験の結果をFig.7(a)~(e),

及び耐久性におけるMg膜厚依存性をFig.8に示す。Li単膜の耐久性は254 hであった一方、Mgによる積層を実施することで寿命が大幅に向上し、特に200 nm付近でもっとも良い性能(1478 h)が得られることを明らかにした。

4. 考察と、今後の展望

修飾層として「Mg」を選定し、前項の通り、良好な電池性能を得ることに成功した。この理由の一つとして、Li-Mg合金化により、機械強度が向上²⁾や濡れ性の向上³⁾により充電時に析出されるLiのデンドライト成長を抑制できたものと推測している。但し、現在その具体的なメカニズムは解明されていない。全固体電池の劣化メカニズムとしては、デンドライト成長のほか、ポイド生成における固体電解質との接触不良⁴⁾や、Liの析出溶解に伴う体積変化⁵⁾など様々な要因が提唱されている。

上記のメカニズム解明は、今後より高寿命かつ薄膜なLi金属負極の具現化に向けた重要な指針と考えており、機器分析や解析を計画している。

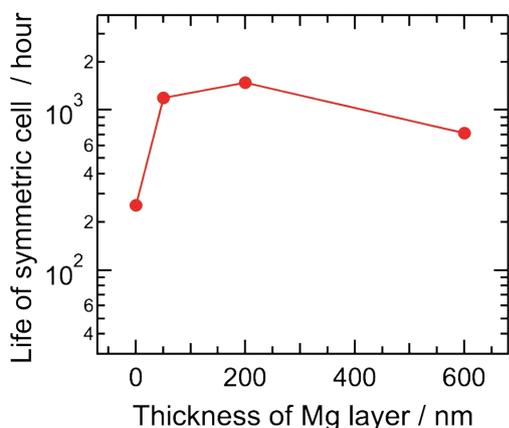


Fig.8 Mg Film Thickness Dependence in Symmetric Cell Life

5. まとめ

本稿では、全固体電池におけるLi金属負極への修飾層導入による効果とその優位性について解説した。筆者らは現在、当技術を活用した巻取り式真空成膜装置への展開にも取り組んでいる。今後、Li金属負極の量産化に向けた装置開発を行い、高エネルギー密度を有する次世代電池の普及による産業と科学の発展に貢献することを目指す。

文献

- 1) 木本孝仁, 佐々木俊介, 武井応樹: 化学工学誌, **86**, 440 (2022).
- 2) Jack Aspinall, Krishnakanth Sada, Hua Guo, Souhardh Kotakadi, Sudarshan Narayanan, Yvonne Chart, Ben Jagger, Emily Milan, Laurence Brassart, David Armstrong and Mauro Pasta: Nat. Commun. **15**, 4511 (2024).
- 3) Shu Hua Wang, Junpei Yue, Wei Dong, Tong

Tong Zuo, Jin Yi Li, Xiaolong Liu, Xu-Dong Zhang, Lin Liu, Ji Lei Shi, Ya Xia Yin and Yu Guo Guo: Nat. Commun. **10**, 4930 (2019).

- 4) Jitti Kasemchainan, Stefanie Zekoll, Dominic Spencer Jolly, Ziyang Ning, Gareth O. Hartley, James Marrow and Peter G. Bruce: Nat. Mater. **18**, 1105 (2019).
- 5) Seong Heon Kim, KiHong Kim, Hyungkook Choi, Dongmin Im, Sung Heo and Hong Soo Choi: J. Mater. Chem. A **7**, 13650 (2019).

【謝辞】

この成果は、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)の助成事業(JPNP21026)の結果、得られたものである。

また、本研究は東京科学大学・全固体電池研究センターとの共同研究で実施したものであり、清水啓佑特任助教、野元邦治特任助教、菅野了次特命教授に深く感謝申し上げます。