

全固体リチウム二次電池における電極—固体電解質複合膜の常温作製 Room Temperature Fabrication of Electrode-Solid Electrolyte Composite for All-Solid-State Rechargeable Lithium Batteries

入山 恭寿
Yasutoshi IRIYAMA

名古屋大学大学院工学研究科 マテリアル理工学専攻 教授
Professor, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Japan

Abstract

All-solid-state rechargeable lithium batteries (SSBs) have been expected as next generation energy storage devices with high energy density. Although thin-film SSBs with a few micron order electrode films prepared by vacuum technologies have been already commercialized, further improvements on their energy density inevitably require electrode-solid electrolyte composite electrodes over a few tens of micron order thickness. Here, we prepared the composite electrode by aerosol deposition at room temperature using electrode-solid electrolyte composite particles. Electrochemical properties of the composite will be discussed in addition to the densification process by the aerosol deposition.

1. はじめに

小型携帯機器や電気自動車などの電源としてリチウムイオン電池が普及している。リチウムイオン電池の反応模式図を図1に示す。ここでは正極に LiCoO_2 、負極にグラファイトを用いた代表的な例を示している。リチウムイオン電池はこれら電極活物質へのリチウムイオンの挿入脱離反応を利用しており、充電・放電の反応では電解液を介した正極—負極間でのリチウムイオンの移動が起こる。リチウムイオン電池の作動電圧は4Vと高いため、電解液の溶媒には水（理論分解電圧：1.23V）を用いることができず、代わりに有機溶媒が一般に用いられる。なお、Li金属負極は使われていない。充放電によるLi金属の析出溶解に伴うデンドライト成長に課題がある。

リチウムイオン電池を凌駕する高エネルギー密度をもつ次世代電池の研究開発が活発に進められており、全固体リチウム二次電池はその候補の一つである。全固体リチウム二次電池は、図1における有機電解液を無機固体電解質に置き換えた電池である。電池のエネ

ルギー密度の指標の一つとして Wh/kg （重量エネルギー密度）が用いられるが、 $\text{Wh/kg} = V \times \text{Ah/kg}$ であることを考えると、極めて単純には電池の作動電圧（V）の向上、電極容量（ Ah/kg ）の高い材料の利用がエネルギー密度の増大に有用と考えられる。固体電解質は一般に耐酸化性に優れ、これは“V”の向上に有利である。また、固体電解質がデンドライト成長を防止する隔壁として機能するため、高容量負極材料であるLi金属（ $\sim 3860 \text{ Ah/kg}$ ）を利用することが可能となり、これは“ Ah/kg ”の向上に有利である。更に、

- ・安全性の向上（有機電解液は可燃性、固体電解質は不燃性）
- ・長寿命化（副反応（電極の溶出、電解液の分解等）の防止）
- ・液漏れの解消（電池の簡素化）

など、電池の高エネルギー密度化に加えて安全性・寿命・信頼性の向上等も期待できる。

小型の全固体リチウム二次電池は既に実用化されており、数万回の充放電が可能である。それら電池の電

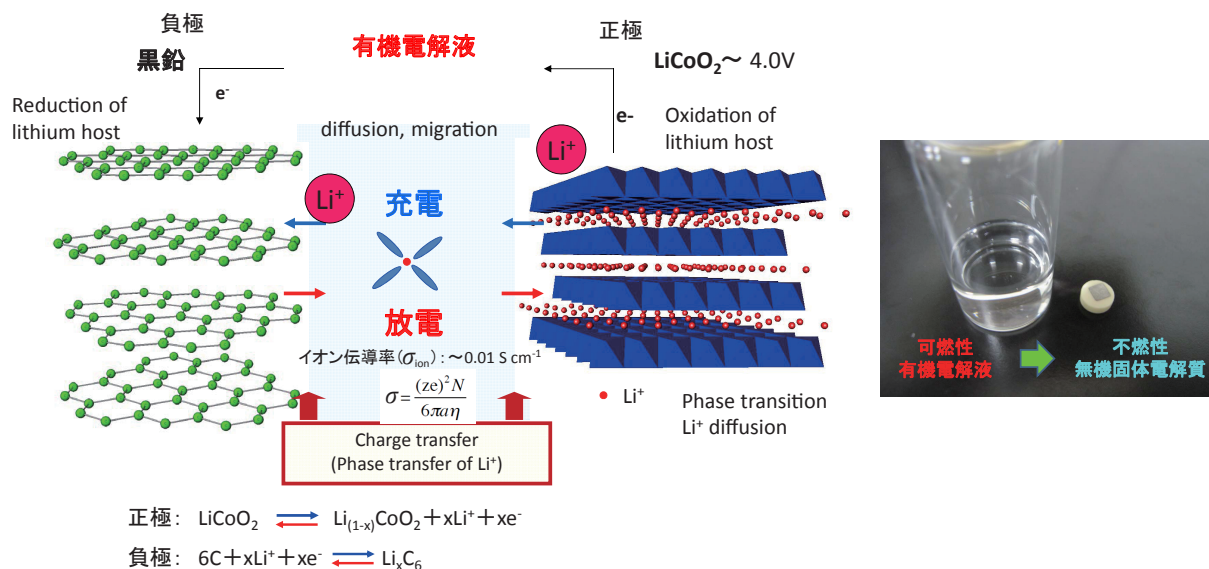


図1 (左) LiBの充放電反応の模式図。(右) 液体電解質と固体電解質
 Fig. 1 (Left) Schematic image of charge discharge reactions of Lithium Ion Battery.
 (Right) Optical image of liquid and solid electrolytes.

極活物質は一般に10 μ m未満の薄膜であり、スパッタリング法などの真空技術を用いて作製される¹⁾。これに対し、大型の全固体リチウム二次電池を構築するためには数十 μ m厚みの電極-固体電解質複合体を広範囲に構築する必要があるが、一つの課題はその構築法である。電極と固体電解質の混合粉末を押しつけるだけでは点接触となり反応界面を十分に得ることができない。一方、焼結すれば複合体は構築できるが、接合界面で高抵抗な反応相が形成されやすい。これらはいずれも界面でのイオン移動を阻害し、電池の出力特性を低減させる要因となる。そこで注目されるプロセスの一つが、常温で緻密なセラミックス膜を作製できるエアロゾルデポジション法である。

2. エアロゾルデポジション (AD) 法

粉体を溶融またはそれに近い状態に加熱して基板に吹き付ける溶射法とは異なり、AD法は出発粉体を固体のまま常温で基板に衝突させて成膜できる特徴をもつ²⁾。緻密なセラミックス膜を常温成膜する手法として特に注目され、Al₂O₃、ZrO₂、PZT等の様々な材料に適用され精力的に研究されている³⁻⁵⁾。電池材料への応用例も既にいくつかの報告がある⁶⁻⁸⁾。

AD装置の概要を図2に示す。真空引きされたチャンバーの外に成膜原料となる粉体が設置され、この粉体は搬送ガス(図ではAr)とともに巻き上げられ、

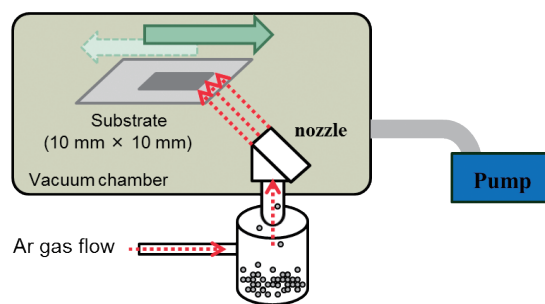


図2 AD装置の概図
 Fig. 2 Schematic image of aerosol deposition

ノズルを通じてチャンバー内に設置された基板に吹き付けられる。この際、基板を前後左右に駆動することで任意の領域に成膜することが可能となる。基板上では粉体が破碎、変形などをおこして新生面が露出して表面活性化が生じ、これが接合の駆動力になると考えられている。良好な緻密体を得るための粉体サイズについても α -Al₂O₃粒子を用いた系で検討されており、サイズが大きい(2 μ m~5 μ m)と基板のエッチングが、小さい(60nm以下)と圧粉体が形成され、緻密な複合体を形成するには最適な粉体サイズ(0.1 μ m~0.7 μ m)があると報告されている¹⁾。

3. 電極-固体電解質の複合化の例

ここでは、LIBの正極活物質の一つである

LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (NMC) に着目し、これを酸化物系固体電解質と複合化した実施例を紹介する。LiB の正極活物質は Li⁺ の脱離挿入によって体積変化を生じるが、NMC はその体積変化が比較的小さな材料 (<1%) の一つである⁹⁾。始めに、成膜される膜の構造評価や出発粒子の組成と膜中の組成の比較等から AD の成膜に係わる因子について考察した結果を述べ、次にその複合体を用いて作製した全固体リチウム二次電池の特性について述べる。

3-1 成膜因子¹⁰⁾

出発粒子には日本化学社製の NMC 粒子 (図 3) を用いた。平均粒子径は 10 μm である。また、電極活物質 - 固体電解質の複合体を構築する観点から、LNM 粒子表面上に転動流動コーティング装置 (パウレック社製) を用いてアモルファスの Nb-O を 10 nm ~ 40 nm 被覆した粒子を作製した。以後、Nb-O を x nm 被覆した粒子を「Nb-x 粒子」と表記する。図 3 に示すように被覆した Nb が NMC 粒子表面にほぼ均一に被覆している様子がわかる。

これらの粒子を用いて Si 基板上に成膜した試料の

断面 SEM 像を図 4 に示す。Nb-0 粒子 (すなわち Nb-O を被覆していない NMC 粒子) を用いた場合、Si 基板上に薄膜は堆積しなかった。一方、Nb-10, Nb-20, Nb-30, Nb-40 の各粒子を用いると、同じ粒子径でも成膜が起こるようになる。

Nb-30 粒子を用いて SUS 基板上に作製した薄膜の断面 TEM 像および EDX 像を図 5 にまとめて示す。緻密な薄膜が形成されていることがわかる。また、EDX 像からわかるように Nb は NMC の粒界を埋めるように膜内部で網目状に存在している。また、Nb と NMC 近傍の TEM 像と Nb 領域 (A) 及び NMC 領域 (B) で計測した電子線回折像から、NMC 領域は結晶性であるが、Nb 領域はアモルファス状態であることもわかる。Nb-O は 500 °C 以上に加熱すると結晶化することから、成膜過程での膜内温度は 500 °C 未満であるといえる。実際、複合膜を 500 °C に加熱すると Nb が凝集することを確認した。出発粒子である NMC の粒子径は 10 μm で、AD 成膜に用いる粒子としては大きすぎるサイズだと考えられるが、Nb-O を数十 nm 被覆することで成膜が可能になることから、粒子の破碎・変形以外に成膜過程での表面活性化の因

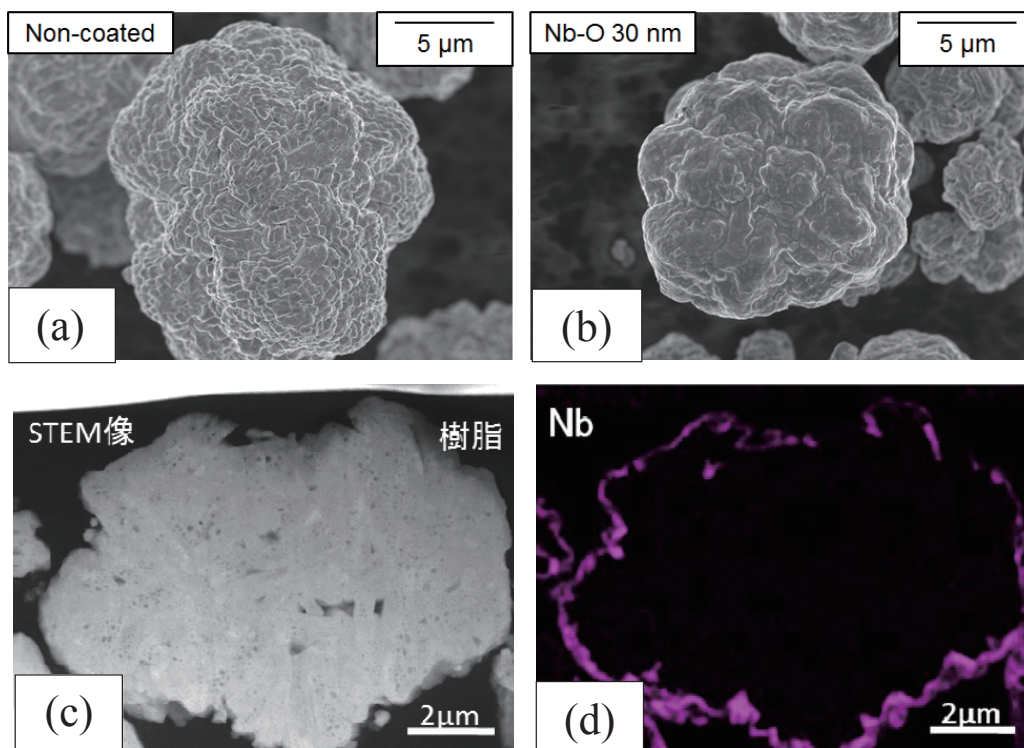


図 3 (a) NMC 出発粒子及び (b) Nb-30 粒子の SEM 像。(c) Nb-30 粒子の断面 TEM 像及び (d) 断面 EDX (Nb) 像

Fig. 3 SEM images of (a) pristine NMC and (b) Nb-30 NMC particles. (c) Cross-sectional TEM image of Nb-30 NMC particles and (d) EDX images of (c).

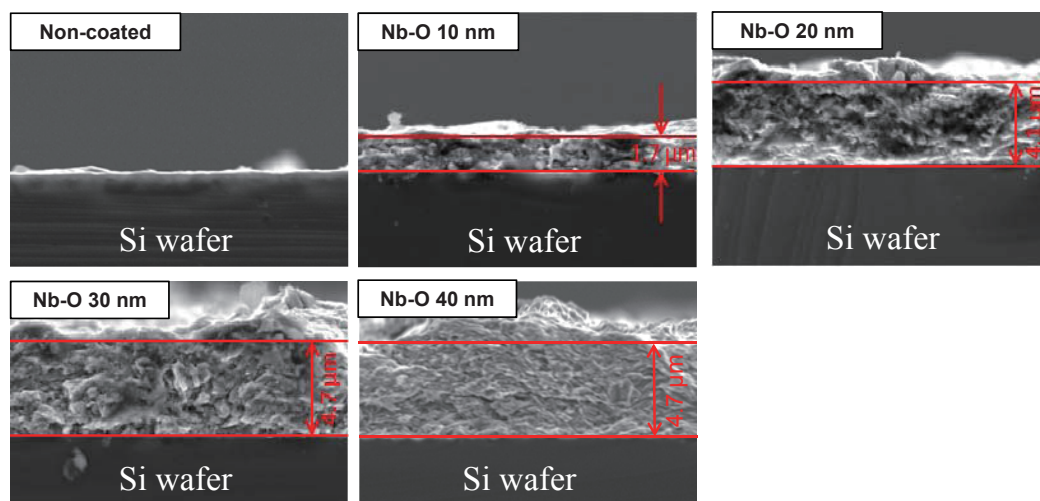


図4 Nb-x 粒子を用いて Si 基板上に作製した AD 膜の断面 SEM 像
 Fig. 4 Cross-sectional SEM images of composite films formed on Si wafers.

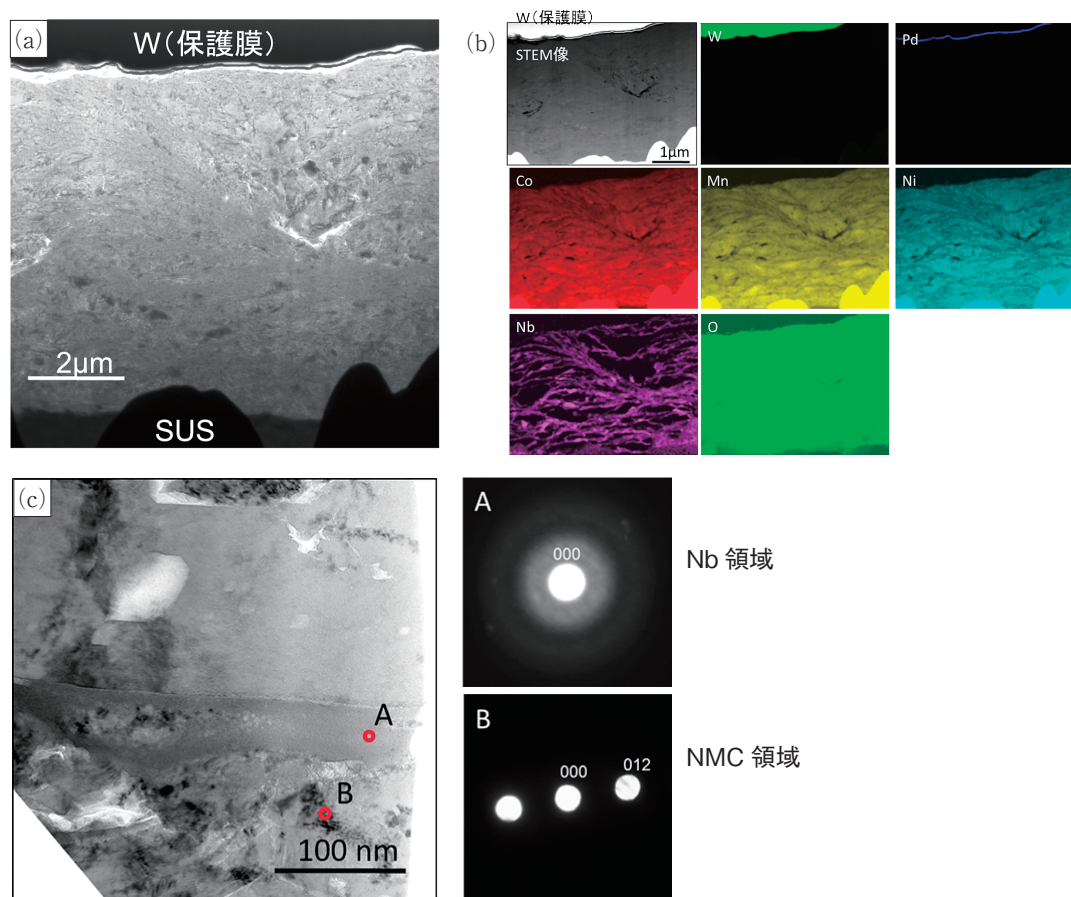


図5 (a)Nb-30 粒子を用いて作製した複合膜の断面 TEM 像, (b) 断面 EDX 像, (c)Nb (A) と NMC (B) 領域の TEM 像及びナノディフラクションパターン
 Fig. 5 (a) Cross sectional TEM image of the composite film using Nb-30 and (b) EDX images of (a). Magnified TEM image of the composite film and nano-diffraction patterns.

子が増幅されている可能性がある。

Nb-30 粒子及び Nb-x 粒子を用いて作製した薄膜の組成 (原子数比) を ICP で測定した結果を表 1 にまとめて示す。Nb-30 粒子は, Ni, Co, Mn の原子数比がほぼ等しく, その三倍量にあたる Li が存在し, 化学量論比にほぼ一致する。また, R 値 ($R = \text{Nb}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$) は 0.013 である。これに対し, 薄膜中では R 値が Nb-O の被覆厚みとともに 0.038-0.102 まで増大し, Nb-30 粒子よりも大きい。図 3 に示すように Nb は粒子表面のみに存在することから, 出発粒子の表面近傍が膜内部へ優先的に取り込まれることを示している。また, 膜内部の Ni, Co, Mn の比率

を比較すると, 例外なく $\text{Ni} < \text{Co} < \text{Mn}$ の序列となる。NMC 粒子内部では Ni は+2, Co は+3, Mn は+4 で存在し, これらのイオンは等価なサイトを占有し¹¹⁾, そのイオン半径はほぼ等しい¹²⁾。澁田らが指摘するように, 成膜に局所的なプラズマが関与すると考えると⁵⁾, この組成変化は結合エネルギーの差に起因するスパッタ率の違いで説明することが可能である。即ち, Nb-O 被覆による粒子帯電状態の変化が関与していると推察される。この帯電は粒子が SUS の搬送管を通過する過程で生じると考えられ, 実際に Nb-O よりも仕事関数が SUS に近い Si-O を被覆した粒子を用いると図 4 に示すような成膜は生じない。従

表 1 Nb-30 粒子及び Nb-x 粒子を用いて作製した薄膜の組成分析結果。(atom%).

* $R = \text{Nb}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ $L = \text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$

Table 1 Summary of composition ratios of NM-30 particles and the composite films (atom%).

* $R = \text{Nb}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ $L = \text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$.

	NCM 粉体 (NbO 30 nm)	薄膜			
		NbO 10 nm	NbO 20 nm	NbO 30 nm	NbO 40 nm
Li	50.3	50.9	50.8	50.5	50.2
Ni	16.3	15.1	14.9	14.5	14.5
Co	16.4	15.6	15.4	15.2	15.1
Mn	16.4	16.6	16.2	15.9	15.6
Nb	0.62	1.8	2.7	3.9	4.6
R	0.013	0.038	0.058	0.086	0.102
L	1.02	1.08	1.09	1.11	1.11

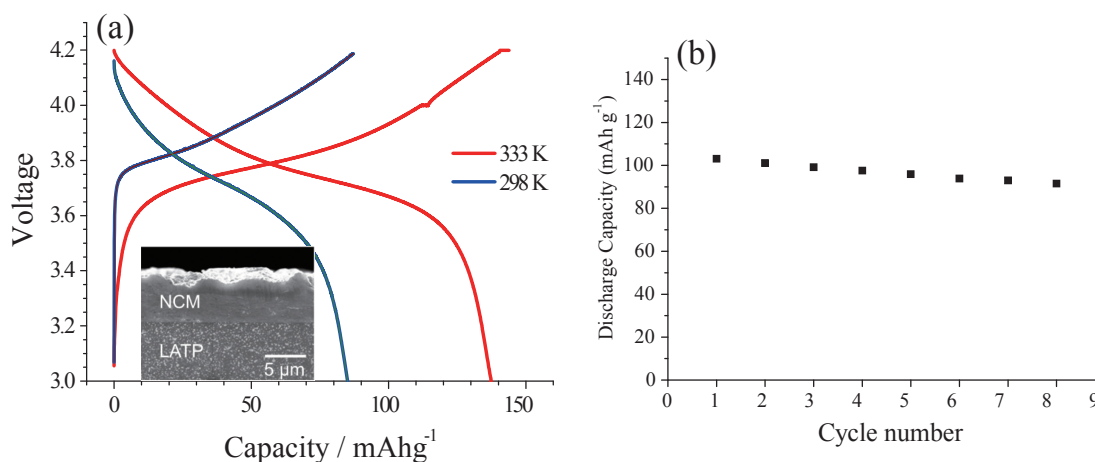
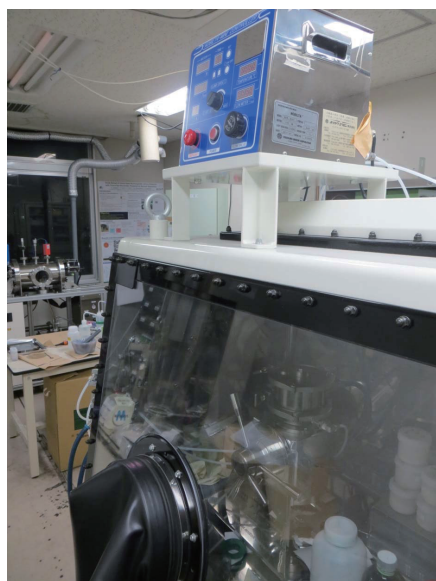


図 6 Li/LiPON/LATP/NMC 複合体の充放電測定と 60 °C で測定したサイクル特性 (放電)

Fig. 6 (a) Charge-discharge curves of Li/LiPON/LATP/NMC composite film at 298 K and 333 K.

(b) Cycle performance of the battery at discharge reactions.



グローブボックス内部はアルゴンで満たされている(露点:-90°C以下)

放電防止のために100V仕様に変更

図7 グローブボックス中に設置したNOB-MINI(ホソカワミクロン製)の写真。
放電を防ぐために100V仕様に変更されている。

Fig. 7 Optical images of NOM-MINI attached inside the Ar-filled grove box.

って、単なるアンカー効果とは考えにくい。

また、 L 値 ($\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$) に着目すると、膜内部での Li 量が粉末より大きくなっている。過剰な Li は Nb-O 領域に取り込まれ、固体電解質として機能するアモルファス Li-Nb-O が形成されていると考えられる¹³⁾。

3-2 複合膜の電気化学的挙動

Nb-30 粒子を用いて結晶化ガラス電解質 (OHARA 社製, $150\mu\text{m}$) 上に $7\mu\text{m}$ 成膜して作製した全固体リチウム二次電池の充放電特性を図6に示す。 $1/40\text{C}$ の電流値で充放電測定を行った結果、 60°C ではほぼ理論が達成されることがわかった。また、この充放電測定を繰り返したときの放電容量の推移 (サイクル特性) から、比較的安定した反応が起こることがわかる。

アモルファス Li-Nb-O のイオン伝導率は室温で $1 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 程度と高くない。そこで、酸化物系固体電解質の中では高イオン伝導率を有する LATP 粉末 (平均粒子径: 500 nm , 室温でのイオン伝導率: $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) を NMC 上に被覆した粒子を作製して複合化を検討した。この複合化には、グローブボックス中に設置したホソカワミクロン製の NOB-MINI を用いた (図7)。作製した粒子を用いて $4\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ の厚みの複

合体を固体電解質基板上へ作製できることがわかり、 Nb-O を用いた複合膜よりも高速かつ安定した充放電反応が実現することを見いだした¹⁴⁾。この複合体中での NMC と LATP の相互拡散層の厚みは 5 nm 程度であり、 $20\mu\text{m}$ の厚みの複合膜が 1 mA cm^{-2} , 100°C の条件で理論値の40%の放電容量を示す段階まで至っている。

4. まとめと今後の指針

全固体リチウム二次電池の電極—固体電解質の複合膜を AD 法を用いて常温で形成し、これが全固体電池の電極として機能することを示した。本例では粉体の使用量に対する成膜量が極めて少なく、この点での飛躍的な改善が望まれる。従来から検討されている粒子サイズや形状、ガスフロー速度などの種々の AD 成膜条件はもちろん重要な因子と考えられるが、 NMC 表面への Nb-O 被覆の結果からは成膜過程での表面活性化の増幅も有効な因子の一つと考えられる。表面被覆・改質を含めた粉体材料設計がその鍵を握ると考えられ、今後の材料開発・プロセスの発展に期待したい。

参考文献

- 1) <http://www.frontedgetechnology.com/tech.htm>.
- 2) 明渡純 監修, “エアロゾルデポジション法の基礎から応用まで”, シーエムシー出版.
- 3) J. Akedo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 1834.
- 4) M. Lebedev, J. Akedo, T. Ito, *J. Cryst. Growth*, 275 (2005) 1.
- 5) S. Kashu, E. Fuchita, T. Manabe, C. Hayashi, *Jap. J. Appl. Phys. Part 2-Lett.*, 23 (1984) L910.
- 6) I. Kim, T-H. Nam, K-W. Kim, J-H. Ahn, D-S. Park, C. Ahen, B. S. Chun, G. Wang, and H-J. Ahn, *Nano. Res. Lett.*, 7 (2012) 64.
- 7) 洪川憲太, 政田千彰, 中西悠太, 稲田亮史, 櫻井庸司, 日本セラミックス協会 第25回秋期シンポジウム 2A21 (2012).
- 8) H. Sakaguchi, T. Toda, Y. Nagao, T. Esaka, *Electrochem. Solid State Lett.*, 10 (2007) J146.
- 9) N. Yabuuchi, T. Ohzuku, *J. Power Sources*, 119 (2003) 171.
- 10) S. Iwasaki, T. Hamanaka, T. Yamakawa, W.C. West, K. Yamamoto, M. Motoyama, T. Hirayama and Y. Iriyama, *J. Power Sources*, 272 (2014) 1086.
- 11) N. Yabuuchi, Y. Koyama, N. Nakayama, and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A1434.
- 12) R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 751.
- 13) A.M. Glass, K. Nassau, T. J. Negran, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 4808.
- 14) T. Kato and Y. Iriyama et al, submitted for publication.