

フレキシブル薄膜二次電池の基礎研究

電子デバイス技術課 角田龍則 寺澤孝志 早苗徳光*1 横山義之 機械情報システム課 本保栄治*2
若い研究者を育てる会 北陸電気工業(株) 岩滝幸司 富山大学 中 茂樹

1. 緒言

次世代の電池として期待されているリチウムイオン固体電解質二次電池は、電解液を使用しない固体材料のみの電池であり、リチウムイオン伝導の電池である。電解液を使用しないため、分解副生成物による特性劣化が起きないという特徴がある。そのような固体電池の中でも、構成材料を薄膜化した二次電池は、電解質を薄くすることで内部抵抗を低減しウェアラブルデバイスと一体化できるという利点があり、フレキシブルな携帯電源としての応用が期待されている。そこで本研究では、真空成膜法で多層膜を形成し、フレキシブルな二次電池を開発することを目的とした。本年度は正極薄膜に重点をおき、その構造解析および電池特性の評価を実施し、充放電特性の改善を進めた。

2. 正極薄膜の形成

正極材料にはコバルト酸リチウム(LCO)を選択した。市販の LCO 粉末とバインダを混合し、加圧後、大気中 950°C で 1 時間焼結して、円板状の LCO 板を作製した。作製した LCO ターゲットをスパッタリング装置に取り付け、所定の条件で耐熱ガラス基板(ホウケイ酸ガラス)に成膜した。

得られた LCO 薄膜をグロー放電発光分析により厚み方向の組成分析を行った。なお、成膜時には、基板加熱を実施した。厚み方向の元素分布は、Li 比率が多目ではあるが、Co は一定の割合で成膜されており、Co : O のモル比はほぼ 1:2 の割合で存在していた。また、それぞれの薄膜のエクス線回折測定を実施し、成膜温度が高いほど LCO が結晶化していることを確認した。

続いて Ti 基板の上に LCO 薄膜を成膜し、その薄膜を正極として、電解液、セパレータ、Li 箔を充放電特性評価用電池セルに組み込み、LCO 正極の放電特性を評価した。成膜時の基板加熱温度を加熱なし、200°C、300°C、400°C、500°C、550°C の 6 条件で実施した。表 1 はそれぞれの放電容量を示す。特に 300°C と 400°C の成膜において、容量が大きくなった。また、成膜時間を増加することで LCO 薄膜の厚みを 2 倍にして、同じように放電特性を評価した。表 2 は、成膜時間を 2 倍にした薄膜の放電容量を示す。放電容量は約 2 倍となった。

Table. 1 Discharge capacity of LCO electrode by heating substrate

加熱温度 [°C]	LCO 膜厚 [nm]	容量 [μAh/cm ²]
無し	250	40.8
200	—	38.2
300	—	48.4
400	250	47.4
500	—	44.1
550	220	39.6

Table. 2 Discharge capacity of LCO electrode by sputtering time

加熱温度 [°C]	成膜時間 [min]	容量 [μAh/cm ²]
無し	60	40.8
無し	120	84.1

3. 固体電解質窒化リン酸リチウム薄膜の形成

真空成膜法(スパッタリング法)により固体電解質膜の窒化リン酸リチウム(LiPON)を成膜した。N₂ 導入量を変更した膜の交流インピーダンス測定をおこないイオン伝導度を算出した。成膜時の N₂ 分圧 5 × 10⁻² Pa の電解質膜で、最も高い伝導度が得られた。さらに Ti 板に正極、電解質、Si 負極、引き出し電極を成膜した多層膜(図 1)の充放電試験を実施したところ、数 μAh/cm² ではあるが放電特性を示した。

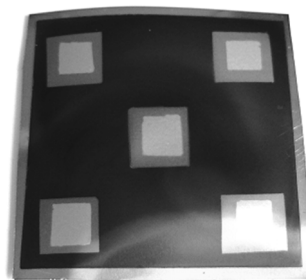


Fig. 1 Thin film battery on Ti substrate

4. まとめと今後の課題

本年度の研究では、フレキシブルな薄膜固体電池を開発することを目的に、スパッタリング法により LCO 正極薄膜と LiPON 固体電解質薄膜をそれぞれ得た。電池セルにより放電特性評価をおこない、正極として機能することを確認できた。また、正極、固体電解質を積層し、更に負極と引き出し電極を電池構造に成膜した多層膜で放電特性が得られた。

(詳細は、令和元年度 若い研究者を育てる会「研究論文集」 pp. 15-21 を参照。)

*1 現 生活工学研究所、*2 現 電子デバイス技術課