

スクリーン印刷法による薄膜固体電解質二次電池の開発

電子デバイス技術課 角田龍則、坂井雄一、本保栄治*

1. 緒言

現在リチウムイオン二次電池は、高出力電源として様々な電気機器に採用されており、今後 IoT 関連の無線通信が普及していくとともに、ますます需要増が期待されるデバイスである。現在、多くの材料メーカーや研究機関で高容量化・高信頼性化を目標に、様々な材料開発がすすめられている。その中でも固体電解質電池は、電解液を使用しないリチウム単一イオン伝導の電池である。有機溶媒を使用しないため、電解液の分解副生成物による特性劣化が起きないという利点がある。エネルギー密度を増やすためには絶縁層を薄膜化する必要があり、その結果として短絡の危険性が増加するが、固体は比較的取り扱いが楽である。このような根本的な構造の違いから従来よりも高い長期信頼性と良好な出力特性が実現できると考えられている。

現在、代表的な固体電解質には、硫化物系と酸化物系があり、硫化物系は低温での加圧焼成で固体界面を形成できるという特徴がある。また、酸化物系は、硫化物系よりも高温で加圧焼結する必要がある、比較的安定である。本開発では、酸化物系固体電解質を採用した二次電池を開発することを目的として研究を行った。

2. 実験内容

2.1 スクリーン印刷法による固体電解質膜の作製

まず、固体電解質材料を得るために Li_3BO_3 と Li_2SO_4 粉末をそれぞれ乳鉢で 30 分間混合し 400°C で仮焼成した。図 1 は Li 塩混合物の仮焼成前後の X 線回折プロファイルを示す。仮焼成前後でプロファイルと比較すると、いずれの回折ピークも強度が減少し、より Li_2SO_4 の減少が大きいことがわかる。またピーク半値幅も大きくなっており、仮焼成後では結晶構造が大きく変化しているこ

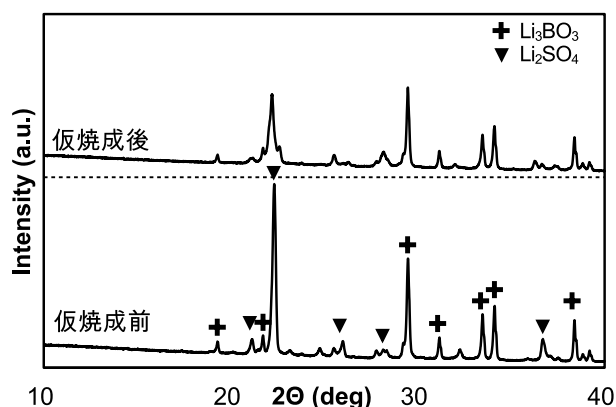


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{Li}_3\text{BO}_3+\text{Li}_2\text{SO}_4$ powders

とがわかる。

次に、仮焼成した Li 塩混合物を直径 40mm のカーボンの型に 2g 充填し、約 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧焼成した。得られた板は厚さ約 1mm であった。両面に電極を形成して、交流インピーダンス法によりイオン伝導度を測定した。表 1 は Li_3BO_3 と Li_2SO_4 の混合比、焼成温度、固体電解質の抵抗成分値と算出したイオン伝導度を示す。約 $2.0 \times 10^{-7}\text{S}/\text{cm}$ と値は小さいが、約 600°C の加圧焼成でイオン伝導を示す材料を作製することができた。なおイオン伝導度があまり大きくならなかった原因は、固体電解質の加工が主に大気中だったためと考えている。極力大気に曝さず、リチウム塩の化学変化を防ぐ必要がある。

Table 1 Ion Conductivity of $\text{Li}_3\text{BO}_3+\text{Li}_2\text{SO}_4$ sheets

$\text{Li}_3\text{BO}_3 : \text{Li}_2\text{SO}_4$ 混合重量比	2:1	4:1	4:1	4:1
焼成温度 ($^\circ\text{C}$)	600	630	645	660
抵抗値 (k Ω)	1,500	測定不可	1,000	測定不可
伝導度 ($\times 10^{-7}\text{S}/\text{cm}$)	1.5	—	2.2	—

次に、コバルト酸リチウム(LCO)粉末と仮焼成した Li 塩混合物を、重量比 1:1 で秤量し乳鉢で混合した。混合粉末をカーボン型に充填し約 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧焼成(550°C 30min)した。図 2 は作製した板厚約 1mm の正極基板を示す。



Fig. 2 Pressure sintered cathode substrate



Fig. 3 Cathode substrate layered solid electrolyte

その基板に仮焼成済 Li 塩とバインダー等を混ぜ合わせた印刷用ペーストをスクリーン印刷した。 100°C 乾燥、 500°C 脱バインダ後、 600°C で加圧焼成した。得られた多層膜を 20mm 角にカットし表面を研磨した。図 3 は固体電解質を塗布後加圧焼成し切断後の試料である。断面観察の結果固体電解質の膜厚はおおよそ $20\mu\text{m}$ であった。正極側に集電電極、電解質側にインジウムを溶融し電池評価セルにて電気特性を確認したが、充放電特性は得られなかった。電解質イオン伝導度が低く内部抵抗が高いためと考えられる。

*1 現 ものづくり研究開発センター

2.2 気相法による薄膜二次電池の作製

続いて、真空成膜法(スパッタリング法)により Ti 基板に正極、固体電解質、負極をそれぞれ成膜し、最後に保護膜として樹脂層をスクリーン印刷することで薄膜二次電池を作製した。まずは正極の加工条件を決定するために成膜温度を変えながら加工し、正極の容量評価をおこなった。測定は、コバルト酸リチウム(LCO)を成膜した Ti 基板を評価用セルに入れ、さらにセパレータ、電解液および金属リチウムを入れたハーフセル、レート 1C で実施した。表 2 は各成膜温度の LCO 薄膜の容量値、図 4 はその放電曲線を示す。

Table 2 Discharge capacity of LCO electrode by heating

成膜温度 (°C)	300	400	500	500
Au 層	—	—	—	○
容量 ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$)	48.4	47.4	44.1	53.0

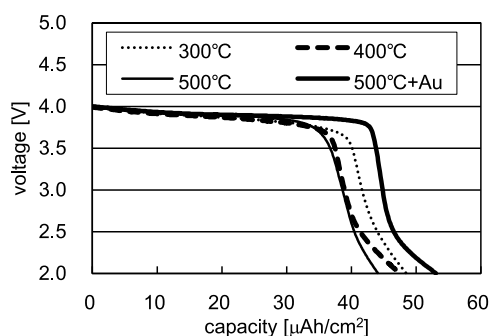


Fig.4 Discharge characteristics of LCO electrode

LCO 薄膜はいずれの成膜温度でも 3.8V でプラトー(放電カーブがフラットな領域)がある曲線となり、特に 500°C で成膜し LCO と Ti の間に Au 層を形成した場合、面積当たりの放電容量が最も大きくなった。これは LCO 薄膜の結晶性向上によって内部インピーダンスが低下したことと、Au 層を形成することで LCO と Ti 間の化合物形成が抑えられたためである。

次に、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。ホットプレスにより作製した直径 75mm の Li_3PO_4 ターゲットを、Ar と N_2 の導入量を変えて成膜した。表 3 はそれぞれの条件で成膜した LiPON 薄膜のイオン伝導度を示す。 N_2 導入量が大きくなるほど、膜の抵抗成分値が小さくなり高い伝導度が得られた。

キーワード：酸化物系固体電解質、リチウムイオン二次電池

Development of the thick film secondary battery using oxide-based solid electrolyte

Electronics and Device Technology Section; Tatsunori KAKUDA, Yuichi SAKAI and Eiji HONBO

In this study, we improved the lithium ion secondary battery using a solid electrolyte experimentally. Specifically, we improved solid electrolyte $\text{Li}_3\text{BO}_3+\text{Li}_2\text{SO}_4$ by solid-phase method and formed a thick film pattern by the screen-printing method and evaluated the electric characteristic of the secondary battery.

最後に負極として Si を成膜し、スクリーン印刷法で保護膜を形成した後、集電電極としてインジウムを溶融塗布した。得られた多層膜をセルに組み込み充放電特性を評価した。図 5 はその充放電曲線とサイクル特性を示す。容量は数十 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ と小さいが、約 3V でプラトーな領域を示す放電曲線が得られた。サイクル特性は 50 サイクルで初期の 8 割まで減少し、その後 80 サイクルで半分まで減少した。Si 負極の剥離が原因であった。また、この多層膜を断面加工後 SEM 観察し膜厚を測定したところ、正極 $0.3\mu\text{m}$ 、固体電解質 $0.6\mu\text{m}$ 、負極 $0.2\mu\text{m}$ であった。サイクル特性改善には、膜厚および成膜条件の最適化および材料と構造の再検討が必要である。

Table 3 Conductivity of LiPON thin layer

Ar 導入量 ($\times 10^{-3}\text{Pa}$)	17	10	2
N_2 導入量 ($\times 10^{-3}\text{Pa}$)	7	14	22
抵抗 (Ω)	290	150	110
面積 (cm^2)	0.4	0.4	0.4
厚さ ($\times 10^{-4}\text{cm}$)	1.5	1.3	1.6
伝導度 ($\times 10^{-6}\text{S}/\text{cm}$)	1.3	2.2	3.6

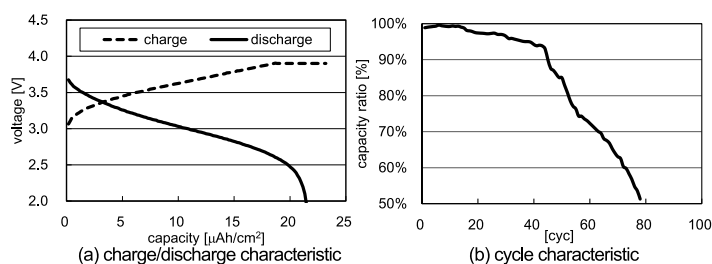


Fig.5 Charge/discharge characteristics of thin film battery(1C)

3. 結言

本研究では、スクリーン印刷法と気相法により固体電解質膜を作成し、そのイオン伝導度を交流インピーダンス法により評価した。また、イオンミリングで断面加工をおこない、その断面構造を確認した。また、気相法により正極、電解質、負極を成膜し、スクリーン印刷法で保護膜を作成して充放電可能な二次電池を試作できた。サイクル特性は充分ではないが、負極材料の検討と連続成膜加工などにより特性の向上が可能と考えている。