ガスデポジション法によるリチウム薄膜及び合金薄膜の 作製と電極特性

山川 幸雄^a, 和田 仁^b, 境 哲男^c

^a本城金属株式会社 (〒578-0984 東大阪市菱江2-3-8)

^b福田金属箔粉工業株式会社 (〒607-8305 京都市山科区西野山中臣町20)

^c産業技術総合研究所, 関西センター (〒563-8577 池田市緑丘1-8-31)

Preparation of Lithium Thin Film and Alloy Thin Film by Gas Deposition Method and Their Electrode Properties

Yukio YAMAKAWA,^a Masashi WADA,^b and Tetsuo SAKAI^c

^aHonjo Metal Co., Ltd. (2-3-8, Hishie, Higashi Osaka 578-0984, Japan)

^bFukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd. (20, Nakatomicho, Nishinoyama, Ymashina-ku, Kyoto, 607-8305, Japan)

^cNational Institute of advanced Industrial Science and Technology (AIST), Kansai (1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan)

Received August 24, 2007 ; Accepted December 18, 2007

We have succeeded to make a Li metal thin film in the range of 1-20 μm on copper foil or plastic thin film by gas-deposition method. The Li thin films showed almost the same discharge capacity as a conventional Li metal foil made by roll-pressing method. Alloy thin film electrode of a Sn-35mass%Cu also has been prepared on copper film by the gas-deposition method. The gas-deposited electrode showed much higher capacity retention ratio (87% after 50 cycles) than the conventional pasted electrode (20% after 50 cycles). The initial irreversible capacity loss of roughly 30% in the alloy electrode have been suppressed successfully by pre-doping of lithium in the alloy electrode using the lithium thin film prepared on the plastic sheet.

Key Words : Li Thin Film, Gas-deposition, Alloy Thin Film, Alloy Negative Electrode, Irreversible Capacity

1 緒 言

リチウムイオン電池は、携帯型電子機器の電源として広く利用されているが、情報通信量の増大とともに、更なる高容量化が求められ、新規電極新材料の開発が活発に行われている。負極においては、炭素系負極材料の高容量化が限界にきている中で、Li金属¹⁾や合金系²⁻⁴⁾が次世代高容量負極材料として、実用化が検討されている。

Li金属負極では、従来の押出し成形や圧延法では30 μm 以下の薄膜しかできない課題がある。そこで、真空蒸着法や熱還元法などによるLi薄膜作製が検討されてきたが、真空チャンバー壁にLiが付着して取り扱いが面倒なことや、高温でLiの酸化劣化が起きやすいなどの問題があり、低温でのLi薄膜形成法の開発が期待されていた。

合金系負極では、Li吸蔵により大きな体積変化が生じ、微粉化によりサイクル寿命が短くなることや初期不可逆容量が大きいなどの課題がある。太陽工鉱の吉永らは、V-Sn系合金を検討して、従来の粉末ペースト塗布法で作製した電極では50サイクル以下の寿命しか得られないが、スパッタリング法で作製した合金薄膜電極では、300サイクル後でも80%の容量維持ができると報告している⁵⁾。また、シリコン系材

料でも、従来の塗布電極では数サイクルで急激な容量低下が見られるが、スパッタリング法で銅箔基材上にSi薄膜を形成した電極では、その膜厚にも依存するが、100サイクル以上のサイクル寿命が得られている⁶⁾。鳥取大学の坂口らは、従来の塗布電極では寿命が数サイクルでしかなかったMg₂Ge粉末を用いて、ガス流で基材上に吹き付けて製膜するガスデポジション法を適用して電極作製したところ、200サイクル後でも80%の容量維持ができたと報告している^{7,8)}。このように合金と基材との密着性が、電極のサイクル寿命を律する大きな因子であることが分かる。

本研究では、不活性ガス流でLi蒸発微粒子を選び、基材上に噴射堆積させるガスデポジション (GD) 法を利用して、銅箔やプラスチックシート上に良質のLi金属薄膜を形成させる手法を開発した。また、同様な方法で、Sn-35mass% Cu合金粉末を、銅箔上に堆積した合金薄膜電極を作製したところ、従来のペースト電極に比べて大幅な長寿命化ができた。更に、この合金電極上にプラスチックシート上に形成したLi薄膜を転写して、これを熱拡散させることで初期不可逆容量をほぼゼロにできることも見出したので報告する。

2 実験

2.1 Li薄膜の作製と評価

Fig. 1にGD法によるLi薄膜作製方法を示す。生成室での雰囲気ガスをHeとして、450-700℃で金属Li塊を加熱することでLiナノ粒子を生成させ、これをHeガス流で搬入管を通して生成室圧力以下に減圧した成膜室に搬送し、噴射圧力を25～90 kPaの範囲で調整して、銅箔上またはポリプロピレンフィルム（PP）上に噴射堆積させることでLi薄膜（1～20 μm）を形成した。

GD法で銅箔上に作製した1～20 μm厚みのLi薄膜電極（面積1 cm²）を用いて、対極にLi箔、電解液として1 mol/l LiClO₄プロピレンカーボネートを用いたコインセルを作製し、電流密度2 mA cm⁻²、測定電圧幅0-1 V、温度303 Kの条

Fig. 1 The Outline of production process for the lithium thin films by the gas-deposition method.

Fig. 2 The Outline of production process for the alloy electrodes by the gas-deposition method.

件下で定電流放電試験を行った。

2.2 合金電極の作製と評価

合金原料は、Sn-35mass%Cu組成（真密度は7.5 g cm⁻³）で、一次粒子径が1 μm以下で二次凝集平均粒径を5～10 μmに調整した粉末を用いた。Fig. 2にGD法による合金電極（GD電極）の作製方法を示す。室温で、予め合金粉末をエアロゾル室に装填しておき、これをキャリアガス（N₂）流で搬入管を通して減圧された成膜室に搬送し、噴射圧力を10～80 kPaの範囲で調整して、銅箔上に合金堆積膜を形成した。なお、導電助剤やバインダーは添加していない。

Sn-35mass%Cu組成の複合粉末及びGD電極の結晶構造を、X線回折法（XRD）で調べた。また、合金堆積層の見かけ密度を測定し、合金真密度との比から堆積層の多孔度を求めた。充放電サイクル試験前と300サイクル後の電極表面形態をSEMで観察した。

更に、GD電極上に、PPフィルム上に形成したGD電極不可逆容量分に相当するLi薄膜（厚み3.7 μm, 0.2 mg cm⁻²）を貼り合わせてロールプレスすることで、圧着、転写した。その後、373 Kで1時間、真空中で熱処理することで、Liドーピングを行った。

従来の塗布電極は、合金粉末85重量部にN-メチルピロリドン（NMP）に溶解したポリビニリデンフルオライド（PVdF）10重量部、カーボンブラック5重量部を混合してスラリーとして、これをドクターブレード法で電解銅箔に均一に塗布（40～50 g m⁻²）することで作製された。これを353 Kで約10分間乾燥してNMP溶液を揮発・除去した後、ロールプレス成形して、電極活物質層の平均厚さ約10 μmのシートを作製した。これを1 cm²の円形に打ち抜き、393 Kで3時間、真空乾燥させて、塗布電極とした。

これらのGD電極などを用いて、対極にLi箔、電解液として1 mol/l LiPF₆エチレンカーボネート/ジエチレンカーボネート=1:1の構成でコインセルを作製し、0.2 mA cm⁻²、測定電圧0-1 V、温度298 K、もしくは0.2 mA cm⁻²、測定電位幅0-1.5 V、温度303 Kの条件下で定電流充放電試験を実施した。

3 結果および考察

3.1 Li薄膜の作製と評価

Li薄膜作製時、真空チャンバー内の壁へのLiの飛散は見られず、蒸発量相当分の膜を作製できた。Liは、大気中の水分と反応して発火等を起こす危険性を有しているが、Li金属

Fig. 3 Appearance of the lithium thin film deposited on the Cu foil.

のチャンバー内での飛散を抑制できたことで膜作製後の装置のメンテナンスも安全に行えた。また、GD法では成膜時の温度上昇が少ないためPP（熔融温度433 K）のようなプラスチック基材上にもLi薄膜を形成できることがわかった。

Fig. 3に銅箔（10 μm 厚み）上に作製したLi薄膜（膜厚1～20 μm ：面積9 cm^2 ）の外観を示す。このLi薄膜では、従来の圧延ロール法で作製したLi箔と同様、銀白色の表面色であることから、酸化や窒化の影響はほとんど受けていないものと考えられた。Fig. 4に10 μm 厚のLi薄膜電極の初期放電曲線を示す。表面の酸化や窒化に由来するような分極はなく平坦な放電曲線が得られた。Fig. 5にLi薄膜の膜厚と放電容量の関係について、実測値と理論値を比較して示す。Li薄膜は、厚み1～20 μm の広範囲において、Li理論値である3861 Ah/kgに対して90～100%の放電容量が得られており、表面劣化のない良質なLi薄膜が得られていることが確認できた。

Fig. 4 The first discharge curve of the lithium thin film deposited on the Cu foil. (Current density: 2 mA cm^{-2} , Temperature : 303 K, Cut off voltage : 0.1 V vs. Li/Li⁺)

Fig. 5 The relationship between the Li film thickness and discharge capacity for the lithium thin film deposited on the Cu foil.

3.2 Sn-35mass % Cu電極の作製と評価

GD法を用いたSn-35mass % Cuの堆積速度は、1～20 $\mu\text{m}/\text{min}$ （9 cm^2 の面積当たり）であり、真空蒸着法などの気相法の成膜速度（0.03～0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ ）に比べ40倍以上大きいことがわかった。ただ、供給した原料粉末のうち銅箔上に堆積できた割合（粉末利用率）はまだ1%以下と低いため、実用化のためには、未堆積分の原料粉末の回収・再利用などを含めて検討する必要がある。

Fig. 6に銅箔上に堆積したSn-35mass % Cu薄膜の外観を示す。銅箔には、成膜時の衝撃によるしわや亀裂などの損傷は見られなかった。Fig. 7 (a)に複合粉末のSEM像を示すが、1 μm 以下の一次粒子からなる粉末凝集体（平均粒径5～10 μm ）であることが分かる。Fig. 7 (b)に製膜したSn-35mass % Cu薄膜のSEM像を示すが、表面には粒子形状を反映した凹凸が見られるものの、粒子同士が互いに融合した緻密な薄膜を形成していることが分かる。Fig. 8に原料粉末、及びその薄膜電極のXRDパターンを比較して示す。原料粉末では、主相である Cu_6Sn_5 相に加えて、Sn相とCu相が観察される。薄膜電極では、主相である Cu_6Sn_5 相はそのまま、新たに SnO_2 相が現れ、Sn相由来のピークは消失した。 SnO_2 相が生成した理由は不明であるが、薄膜形成時の雰囲気中には酸素がわずかなに残存していたためかもしれない。

Fig. 9に薄膜電極と塗布電極のサイクル特性を比較して示す。塗布電極では、50サイクル後には、放電容量が初期の20%まで低減した。一方、薄膜電極の放電容量は、50サイクル後で初期の87%、300サイクル後でも30%が維持され

Fig. 6 Appearance of the alloy thin film (Sn-35mass % Cu) deposited on the Cu foil.

Fig. 7 The SEM image of the composite powder (Sn-35mass % Cu) (a) and the gas-deposited alloy electrode on the Cu foil (b).

Fig. 8 The XRD patterns for the composite powder (a) and the gas-deposited alloy electrode on the Cu foil (b).

Fig. 9 The comparison of cycling performances for the Sn-35mass%Cu alloy electrodes prepared by the conventional coating method (a) and the gas-deposition method (b). (Current density : 0.2 mA cm^{-2} , Temperature: 298 K, Cut off voltage : 0-1 V vs. Li/Li^+)

ており、サイクル寿命の大幅な改善が見られた。Fig.10に300サイクル後の電極表面SEM像を示すが、従来の薄膜電極で報告されているような電極表面上でのクラック形成や脱落、活物質の微粉化などは見られない。このことから、GD法では、合金粒子間及び合金粒子と銅箔間において良好な密着性が得られることが分かった。これらの結合形態については、現在検討中であるが、このような小さな噴射圧力（10～80 kPa）においても、合金粒子間の強固な結合ができることはきわめて興味深い。また、合金の密度と電極体積から見積もったGD電極の多孔度は40～50%程度となり、合金粒子間の空隙を反映して多孔構造の薄膜電極が形成されていることがわかった。このように合金粉末が三次元的に強固に結合した多孔性電極が、銅箔基材上に密着して形成されることで、Li吸蔵時の大きな体積変化にも耐えられる合金電極が実現でき、サイクル寿命が顕著に向上したものと考えられた。このようにGD法は、バインダーや導電助剤を用いない多孔性電極の作製法として、充放電に伴う体積変化の大きな合金系電極に有用な製造方法といえる。

Fig. 10 SEM image of the gas-deposited alloy electrode after 300 cycles.

Fig. 11 Appearance of the lithium thin film deposited on polypropylene film.

3.3 GD電極へのLiドーピングと評価

Sn-35mass%Cu薄膜電極の大きな初期不可逆容量を改善するために、Liドーピングを検討した。Fig. 11にPP（50 μm厚み）上に作製したLi薄膜（膜厚1～20 μm：面積9 cm²）の外観を示す。PPシート上に作製したLi薄膜では、銅箔上に形成した場合と比べて基材との密着力は低いため、ロールプレス機等を用いて、電極表面への転写が容易にできることが分かった。電極へのLi転写後、373 Kで真空中、1時間の熱処理によってLiドーピングを行った。Fig. 12にLiドーピング電極の初期充放電曲線を、未ドーピング品と比較して示す。未ドーピング品では、約30%の初期不可逆容量が存在したが、Liドーピング電極は初期不可逆容量がほとんどない。Fig. 13にLiドーピング電極のサイクル特性を未ドーピング品と比較して示す。Liドーピングによって不可逆容量は消滅したが、サイクル特性には大きな影響がないことが分かる。このようにPPシート上に作製したLi薄膜を、合金電極上にその不可逆容量分相当を転写して、熱拡散させることで、初期不可逆容量を完全にキャンセルできることを実証できた。この技術は、合金電極の実用化において、大変重要になるとと思われる。

4 結論

GD法を用いることで、従来の圧延法では困難であった1～20 μm厚みのLi薄膜の作製に成功した。また、Sn-35mass%Cu合金電極をGD法で作製した結果、銅箔との密着性に優れた多孔性電極が得られた。放電容量は50サイクル後で初期容量の87%が維持され、従来の塗布電極（50サイクル後の容量維持率20%）に比べて顕著にサイクル寿命

Fig. 12 The charge-discharge curves for the Sn-35mass% Cu gas-deposited electrodes with the Li-doping (a) and without Li-doping (b). (Current density: 0.2 mA cm^{-2} , Temperature: 303 K, Cut off voltage: 0-1.5 V vs. Li/Li⁺)

の改善ができた。次に、作製した合金電極の大きな不可逆容量（約30%）を低減するために、PPシート上に製膜したLi薄膜を合金電極上に転写して、これを合金中に熱拡散させるLiドーピング技術を確立した。今後、合金電極の更なる高容量化と長寿命化のために、合金組成及び電極製造条件について検討を進める予定である。

文 献

- 1) T. Fujieda, *Materia Japan*, **38**, 488 (1999) [in Japanese].
- 2) T. Sakai, *Electrochemistry*, **71**, 723 (2003) [in Japanese].
- 3) M. Wada, J. Yin, E. Tanabe, Y. Kitano, S. Tanase, O. Kajita, and T. Sakai, *Electrochemistry*, **71**, 1064 (2003).

Fig. 13 The cycling performances for the Sn-35mass% Cu gas-deposited electrodes with Li-doping (a) and without Li-doping (b). (Current density: 0.2 mA cm^{-2} , Temperature: 303 K, Cut off voltage: 0-1.5 V vs. Li/Li⁺)

- 4) J. Yin, M. Wada, S. Tanase, and T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A583 (2004).
- 5) H. Yoshinaga, J. Asai, M. Wada, K. Yamamoto, and T. Sakai, *Electrochemistry*, **73**, 897 (2005) [in Japanese].
- 6) J. Yin, M. Wada, K. Yamamoto, Y. Kitano, S. Tanase, and T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A472 (2006).
- 7) H. Sakaguchi, A. Seta, and T. Esaka, *Proceedings of the 46th Battery Symposium in Japan*, p.486 (2005) [in Japanese].
- 8) N. Shibamura, T. Esaka, and H. Sakaguchi, *Proceedings of the 47th Battery Symposium in Japan*, p.434 (2006) [in Japanese].