

フレキシブル全固体薄膜二次電池の創製を目指した 革新負極技術の開発

筑波大学大学院数理物質科学研究科 博士前期課程 2年(助成時)

中島 義基

【研究目的】

電気自動車や携帯機器のバッテリーの革新を目指し、二次電池の全固体化・薄膜化の研究が活発化している。中でも、ガラスやプラスチックなどの安価な絶縁基板上に形成した「フレキシブル全固体薄膜二次電池」は小型・軽量化が可能であり、高い設置自由度を有する究極の電池形態と言える。しかし、現行の負極材料であるバルク・グラファイトは、3000 °Cの高温で合成されるため、弱耐熱基板を用いる薄膜電池への応用は不可能である。報告者らはこれまでに、独自技術である炭素と金属の「層交換」を利用し、600 °Cの低温における高品質なグラファイト薄膜のガラス上直接合成に成功した【ACS Appl. Mater. Interfac **10**, 41664 (2018)】。本研究では、「層交換」をシーズとし、①グラファイト薄膜の高品質化と合成温度の低温化、②グラファイト薄膜の導電膜上合成と負極特性評価を検討した。

【研究成果】

① グラファイト薄膜の高品質化と合成温度の低温化

層交換によるグラファイト薄膜のプラスチック(ポリイミド、耐熱温度: 400 °C)上直接合成には、あと 200 °Cの温度低減が必須である。そこで、層交換温度の低温化に実績のある、過飽和促進層の導入を検討した。

層交換の模式図を示す(図 1(a))。SiO₂ ガラス基板上に過飽和促進層(非晶質炭素)、Ni 50 nm、非晶質炭素 50 nm をスパッタ堆積後、N₂ 雰囲気中で 400–800 °Cの熱処理を施し、層交換を誘起した。その際、過飽和促進層の膜厚(t_{und})を 0–20 nm と変調した。

ラマンスペクトルより、 $t_{und} = 1$ nm 試料においてのみ、450 °C以下でグラファイト薄膜の形成が確認された。また、ラマンスペクトルの G/D 強度比は、 $t_{und} = 1$ nm で最大となった(図 1(b))。これより、合成温度およびグラファイト薄膜の結晶性の

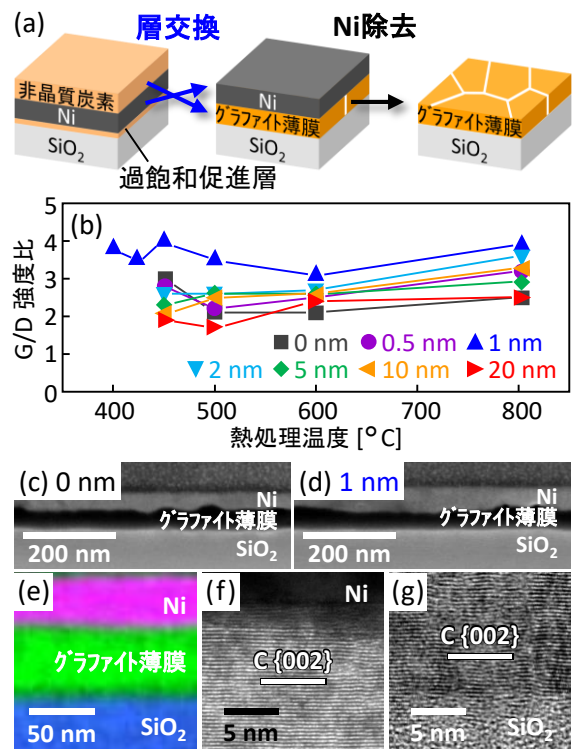


図 1. (a)層交換の模式図 (b)ラマンスペクトルにおけるG/D強度比 (c,d)断面SEM像 (e)EDX像 (f,g)高倍率断面TEM像

両観点から、 $t_{\text{und}} = 1 \text{ nm}$ が最適であると言える。 $t_{\text{und}} = 1 \text{ nm}$ 、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 熱処理試料の断面観察より、層交換が発現し、高配向かつ均一なグラファイト薄膜の形成が確認された(図 1(c-g))。

以上より、過飽和促進層の挿入により層交換温度を $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 低減し、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ の低温における高品質なグラファイト薄膜の合成に成功した。

② グラファイト薄膜の導電膜上合成と負極特性評価

Ni と非晶質炭素の初期位置を逆にした「逆層交換」を用いることで、グラファイト薄膜(活物質)/Ni(集電体)という負極構造を、任意の基板の上に自己組織的に形成することが可能である。そこで、グラファイト薄膜の逆層交換合成、およびその負極特性評価を検討した。

逆層交換の模式図を示す(図 2(a))。Mo 箔上に非晶質炭素 100 nm 、Ni 100 nm をスパッタ堆積後、 N_2 雰囲気中で $600 \text{ }^\circ\text{C}$ の熱処理を施し、逆層交換を誘起した。なお、負極特性評価に現行のコインセルを用いるため、導電性のある Mo 箔を基板に使用した。電池構造は、対極に金属 Li 箔を、電解液に $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ in EC/DEC (1:1 in volume) を用いたハーフセルである。負極特性評価として、CV 測定、充放電試験、およびレート特性評価をそれぞれ $0.01\text{--}2.0 \text{ V}$ の範囲で行った。

熱処理後の試料の断面観察より、逆層交換が発現し、均一なグラファイト薄膜の形成が確認された(図 2(b))。CV 測定の結果、 0.06 、 0.09 V に明瞭なピークが得られた(図 2(c))。これらは、グラフェン層間への Li のインターカレーションに起因するピークである。充放電試験の結果、 100 サイクル後の放電容量は、初期放電容量の 84% である、 $7.2 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ (392 mAh g^{-1}) を維持した(図 2(d))。また、初期クーロン効率は不可逆容量を反映して 59% と低い一方、 100 サイクル後には 98.2% となった。レート特性評価の結果、 $68.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ での容量は、 $0.7 \mu\text{A cm}^{-2}$ での容量の 41% ($3.6 \mu\text{Ah cm}^{-2}$) を維持した(図 2(e))。

以上より、逆層交換を用いて $600 \text{ }^\circ\text{C}$ の低温で均一なグラファイト薄膜を合成すると共に、負極構造の自己組織的形成に成功した。更に、その負極動作を初実証すると共に、バルク・グラファイトに匹敵する容量を達成した。

以上の成果は「フレキシブル全固体薄膜二次電池」の可能性を拓く革新技術である。

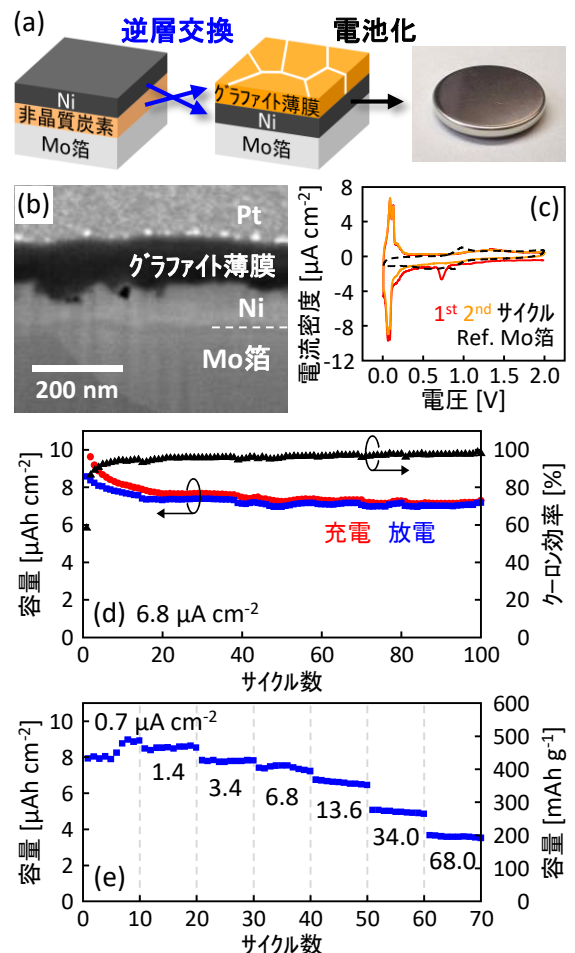


図 2. (a) 逆層交換の模式図 (b) 断面SEM像 (c) サイクリックボルタモグラム (d) 充放電容量とクーロン効率 (e) レート特性