

高容量リチウムイオン電池への三次元構造電極の適用検討

3D-structured Cathode Electrode for High Capacity Lithium-ion Battery

田名 網 潔¹
Kiyoshi TANAAMI
奥 野 一 樹⁴
Kazuki OKUNO
細 江 晃 久⁴
Akihisa HOSOE

磯 谷 祐 二²
Yuji ISOGAI
竹 林 浩⁴
Hiroshi TAKEBAYASHI

青 柳 真太郎³
Shintaro AOYAGI
妹 尾 菊 雄⁴
Kikuo SENOO

要 旨

ABSTRACT

リチウムイオン電池の性能向上を目的として、三次元構造体を電極の集電体に適用する検討をおこなった。

単位面積当たりの電極合剤塗布量である目付け量を、正極で 150 mg/cm² まで向上することが可能であることを確認した。その電極を適用した場合の体積エネルギー密度を計算した結果、集電箔電極に対し体積エネルギー密度を 10% 増加できることを明らかにした。

正極の目付け量を 90 mg/cm² と固定し、集電箔電極と三次元構造電極を比較した結果、活物質と集電体の接触面積が増加することにより、初期の抵抗値が集電箔電極に対し、17% 低減できることを確認した。また、サイクル試験における抵抗増加率が、集電箔電極では 149% に対し、三次元構造電極では構造変化が抑制されることにより、29% に抑制されていることを確認した。

三次元構造電極をリチウムイオン電池に適用することで、体積エネルギー密度の向上に加え、課題である抵抗増加と耐久性低下の抑制が両立できることを明らかにした。

A study was made of 3D structuring applied to electrode collectors for the purpose of heightening lithium-ion battery performance.

It was confirmed that loading, which is the electrolyte composite coating amount per unit area, could be increased to 150 mg/cm² on the cathode. The results from the calculation of energy density when that electrode was applied clearly showed that energy density could be increased 10% with respect to the foil-coated cathode.

The results from comparison of the foil-coated cathode and 3D-structured cathode with the cathode loading fixed at 90 mg/cm² confirmed that increasing the contact area of the active material and the collector can reduce the initial resistance by 17% with respect to the foil-coated cathode. It was also confirmed that, while the resistance increase during cycle testing was 149% for the foil-coated cathode, this amount was held to 29% for the 3D-structured cathode because of the suppression of structural change.

It was verified that application of the 3D-structured cathode in a lithium-ion battery could achieve a balance between enhancing energy density and addressing the issue of suppressing the increase in resistance and the decrease in durability.

1. まえがき

低炭素社会の実現に向け、自動車の CO₂ 排出量の削減は重要課題であり、自動車の電動化による燃費改善、電気自動車の本格的な普及が、その重要な対策である^{(1), (2)}。そ

のためには、リチウムイオン電池の体積エネルギー密度の向上が重要課題となる^{(3), (4)}。

リチウムイオン電池の内部断面は、Fig. 1 に示すように正極、負極、セパレータ、電解液で構成され、電極（正極、負極）は、活物質、導電助剤、結着剤、集電体で構成されて

¹ 先進技術研究所

² 先進技術研究所、博士（学術）

³ 先進パワーユニット・エネルギー研究所、博士（工学）

⁴ 住友電気工業株式会社

いる。体積エネルギー密度 (Wh/L) は、容量 (Ah) × 電圧 (V) ÷ 体積 (L) で算出される。電池の容量は、電極中の活物質の単位体積当たりの容量と、その充填量で決定される。

一般的なりチウムイオン電池の電極は、Fig. 2 に示す工程で製造される。Fig. 2(a) に示すように各材料を溶媒と一緒に混練し、合剤スラリーを調整する。次に、Fig. 2(b) に示すようにコーターにより金属箔の集電体表面に合剤スラリーを塗布した後、乾燥させて溶媒を蒸発させる。その後、Fig. 2(c) に示すようにロールプレスで加圧成型することで、電極が完成する。

体積エネルギー密度を向上させるために、活物質の高容量化や高電圧化への取り組みが活発であるが、耐久性や安全性の低下などの課題が存在する⁽⁵⁾⁻⁽¹⁰⁾。

一方で、活物質は変更せずに、電極の単位面積当たりの塗布量 (以下、目付け量) を増加させることで、電極の積層数が削減される。その結果、セパレータや集電体の使用量が削減でき、セル内部における活物質割合が増加することで、電池の体積エネルギー密度を向上させることが可能である。目付け量を増加させるために、集電箔の表面に合剤スラリーを大量に塗布する必要があるが、合剤スラリー量の増加に伴い、表面を平坦に維持することが容易ではなくなるため、目付け量には上限がある⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。また、目付け量

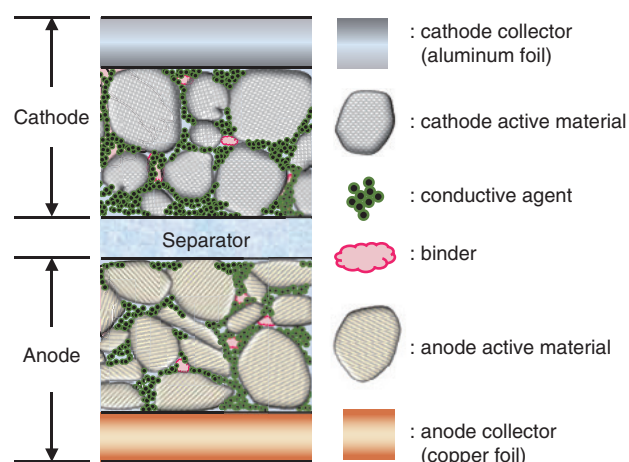


Fig. 1 Schematic section drawing of lithium-ion battery

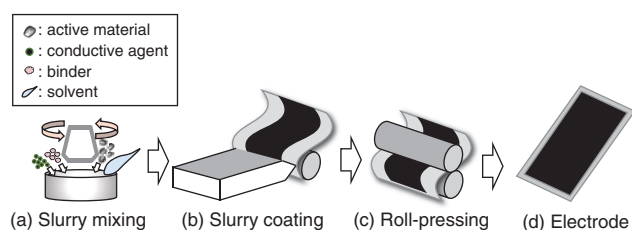


Fig. 2 Schematic view of lithium-ion battery electrode processes

の増加に伴い電極の膜厚が増加することで、電池の内部抵抗の増加や、構造劣化が生じることにより、耐久性が低下する課題がある⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。近年、電極を複合構造とすることで、目付け量を増加させる検討がされている⁽¹⁴⁾⁻⁽²⁴⁾。また、ニッケル水素電池ではニッケルの多孔体を集電体に適用することで、目付け量の向上を実現している⁽²⁵⁾⁻⁽²⁷⁾。

アルミニウムの三次元構造集電体は、500 μm 以上の厚さと共に 90% 以上の高い空隙率を有するため、その空隙へ活物質を充填することにより、目付け量が増加し体積エネルギー密度の向上が可能となる。さらに、アルミニウムの高い電子伝導性による抵抗低減、三次元骨格構造による耐久特性の向上が期待でき、体積エネルギー密度の向上における課題の対応技術と考えられる。

2. 集電体設計指針

前章で示したように、リチウムイオン電池において、セルサイズを一定とし、活物質材料を固定した条件下では、セルの体積エネルギー密度を向上させるためには、セル内部の活物質充填量を増加させることが必要である。その電極の設計指針は、電極の目付け量を向上させることである。

従来の集電箔電極は、正極においては、目付け量 90 mg/cm^2 程度までは試作可能であるとされていた⁽²³⁾⁻⁽²⁷⁾。一方で、三次元構造集電体は、Fig. 3 に示すように金属多孔体であり、その空隙に電極合剤スラリーを充填することで目電極面積当たり 150 mg/cm^2 以上の目付け量が可能であることが確認されている⁽²⁸⁾。

セルサイズを一定とし、活物質材料と電極中の活物質割合を固定し、通常集電箔を使用した電極と、三次元構造集電体を使用した電極 (三次元構造電極) で、それぞれ目付け量を変更させた場合のセルの体積エネルギー密度を計算した。計算条件を Table 1 に、計算結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 に示すように、今回の計算条件において、目付け量 150 mg/cm^2 で比較すると、集電箔電極のセルの体積エネルギー密度は 599 Wh/L に対し、三次元構造電極では 641 Wh/L であり、7% の増加が期待できる。また、試作可能な集電箔電極の目付け量の限界は 90 mg/cm^2 あるので、集電

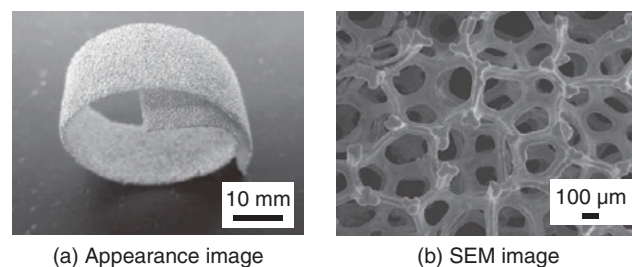


Fig. 3 Images of 3D-structured collector

Table 1 Calculation conditions of electrode

Cathode active material	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$
Cathode active material content	94 wt%
Cathode collector foil	Al 15 μm
Cathode 3D-structured collector porosity	97%
Anode active material	Graphite
Anode active material content	96.5 wt%
Anode 3D-structured collector porosity	97%
Element ratio	83 vol%
Anode collector foil	Cu 8 μm
Separator	15 μm
Negative/Positive ratio	1.05
Cell volume	360 mL

Table 2 List of cell components

	Cathode loading (mg/cm ²)	Cathode thickness (μm)	Number of electrodes (-)	Capacity (Ah)	Energy density (Wh/L)
Foil collector	90	250	40	57	581
3D-structured collector	150	469	24	61	641

箔電極の体積エネルギー密度の限界は 581 Wh/L となり、三次元構造電極を適用した場合 10% の体積エネルギー密度の増加が期待できることになる。そのセル構成を Table 2 に示す。電極の積層数が 40 枚から 24 枚に削減されることで、他の部材使用量が削減された結果、体積エネルギー密度が増加することがわかる。

また、Fig. 4 より三次元構造電極は正極が 90 mg/cm² 以上の目付け量で、集電箔電極の体積エネルギー密度を上回ることがわかる。

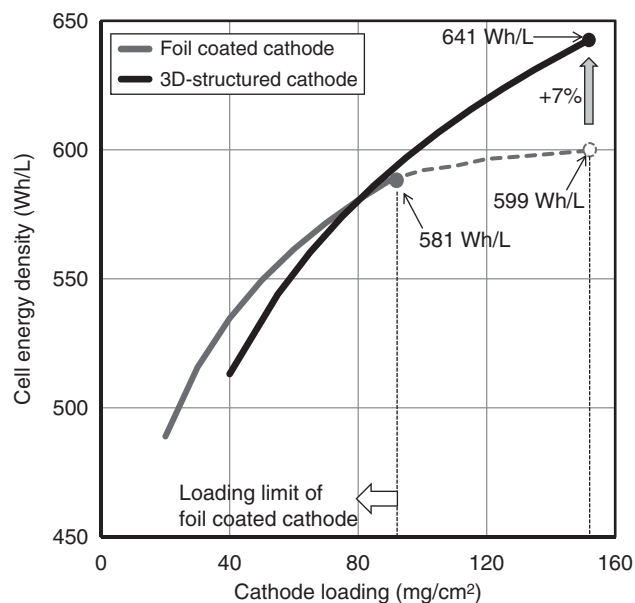


Fig. 4 Comparison between foil coated cathode and 3D-structured cathode

Fig. 5 に三次元構造集電体の空隙率を変化させた場合の、空隙率と体積エネルギー密度の関係の計算結果を示す。正極の目付け量は 90, 120, 150 mg/cm² の 3 パターンで計算した。集電箔電極の体積エネルギー密度の上限を超える空隙率は、90 mg/cm² では 97% 以上、120 mg/cm² では 93% 以上、150 mg/cm² では 89% 以上となる。

以上の結果から、集電体の設計指針は、目付け量を増加させるために、三次元構造体の空隙率を向上させ、活物質の充填量を増加させることである。具体的には、集電体の空隙率を 97% とし、目付け量 150 mg/cm² の電極を作製することで、集電箔電極適用セルに対し、体積エネルギー密度が 10% 向上することを明らかにした。

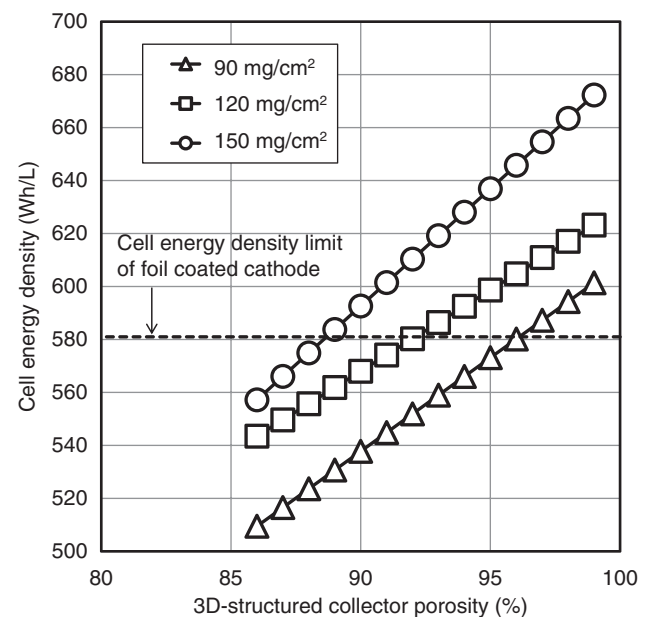


Fig. 5 Relationship between 3D-structured collector porosity and cell energy density

3. 実験方法

3.1. セル部材

3.1.1. 三次元構造集電体

正極集電体は住友電気工業株式会社製のアルミニウムのセルメットを使用した^{(28), (29)}。代表的な物性一覧を Table 3 に示す。セルメットは、Fig. 6 に示すように連続気泡を有する発泡樹脂に導電化処理をおこなった後、メッキ法によりアルミニウムを付与し、発泡樹脂を除去することで得ることができる⁽³⁰⁾。

3.1.2. 正極

活物質として三元系層状酸化物 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

Table 3 Physical property values of Celmet

	Aluminum-Celmet
Porosity (%)	97
Average pore size (μm)	550
Specific surface area (m^2/m^3)	5500
Thickness (μm)	1000
Area density (g/m^3)	100

(NCM), 導電助剤としてアセチレンブラック (AB), 結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) を使用し, 組成比を NCM/AB/PVDF = 94/4/2 wt% とした. 合剤スラリーを三次元構造集電体に充填して目付け量の適用範囲を確認した. 次に, 目付け量が $90 \text{ mg}/\text{cm}^2$ となるように充填し, 電極密度が $3.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ になるように 120°C のロールプレスでプレスして電極を完成させた. 一方, リファレンス電極は $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布し, 両面目付け量を $90 \text{ mg}/\text{cm}^2$, 電極密度を $3.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ になるように作製した. また, 三次元構造集電体の網目構造に活物質のサイズが与える影響を確認する目的で, 活物質をそれぞれ平均粒子径 $d_{50} = 5 \mu\text{m}$, $7 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ の 3 種類で作製した.

3.1.3. 負極

活物質として天然黒鉛 (Gr), 導電助剤として AB, 結着剤としてスチレンブタジエンゴム (SBR), 増粘剤としてカルボキシメチルセルロース (CMC) を使用し, 組成比は, Gr/AB/SBR/CMC = 96.5/1/1.5/1 wt% とした. 上記合剤を, $10 \mu\text{m}$ の銅箔に, 両面目付け量が $45 \text{ mg}/\text{cm}^2$ になるように塗布した. その後, 電極密度が $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ になるように室温のロールプレスでプレスして, 電極を完成させた.

3.1.4. セパレータ

厚さ $15 \mu\text{m}$ ポリエチレン微多孔膜を使用した.

3.1.5. 電解液

溶媒は, エチレンカーボネート (EC), ジメチルカーボネート (DMC), エチルメチルカーボネート (EMC) の混合溶媒とし, 比率を EC/DMC/EMC = 30/40/30 wt% とした. 混合溶媒に支持塩の六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1.2 モル濃度で溶解させて電解液とした.

3.1.6. 外装体

厚さ $150 \mu\text{m}$ のラミネートフィルムを使用した.

Table 4 Test cell components

Cathode active material	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$
Cathode active material content	94 wt%
Cathode loading	$90 \text{ mg}/\text{cm}^2$
Cathode density	$3.2 \text{ g}/\text{cm}^3$
Anode active material	Graphite
Anode active material content	96.5 wt%
Anode loading	$45 \text{ mg}/\text{cm}^2$
Anode density	$1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$
Electrolyte	1.2 mol LiPF_6 EC/DMC/EMC = 30/40/30 wt%
Separator	$15 \mu\text{m}$
Negative/Positive ratio	1.2

3.2. セル作製方法

正極を $30 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$, 負極を $34 \text{ mm} \times 44 \text{ mm}$ になるように打ち抜いた. セパレータを $40 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ に打ち抜き, 負極, セパレータ, 正極, セパレータ, 負極となるように, 積層してエレメントを作製した. ラミネートフィルムを $88 \text{ mm} \times 220 \text{ mm}$ に打ち抜き, 二つ折りにして, その内部にエレメントを挿入し, 電解液 1 mL を注液し, 脱泡封止して, ラミネートセルを作製した. セルはそれぞれ 3 個用意し, 評価結果として, その平均値を採用した. セルの構成を Table 4 に示す.

3.3. セル評価方法

3.3.1. 定格放電試験

セルの容量を確認する目的で実施した. エージング処理として, セルを 25°C の恒温槽に設置し, 上限電圧を 4.2 V として 0.1 C で定電流 (CC) 充電し, 定電圧 (CV) 時間を 1 時間とした定電流定電圧充電 (CCCV) をおこない, 1 時間休止し, 下限電圧を 2.5 V として 0.2 C で CC 放電することを 1 サイクルとして計 5 サイクル実施した. セルの容量は, 上限電圧を 4.2 V として 0.3 C で CC 充電をおこない, CV 時間を 1 時間として充電した後, 1 時間休止し, 下限電圧を 2.5 V として, 0.3 C で CC 放電したときの容量とした. なお, C レートの定義は, 1 時間で満放電する電流値を 1 C とし, $\text{C} = \text{セルの容量 (Ah)} \div \text{満放電時間 (h)}$ で

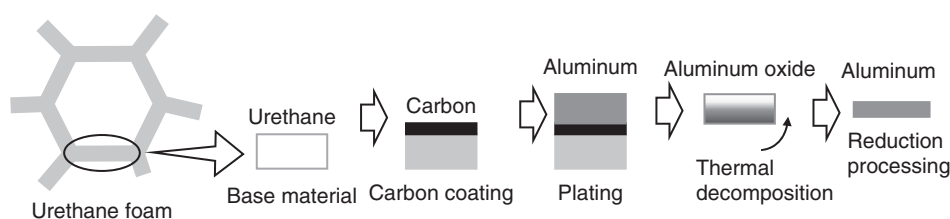


Fig. 6 Schematic processes of production method of Aluminum-Celmet

示される。つまり、セルの容量が一定の場合、0.5 C は 2 時間で満放電する電流値であり、2 C は 0.5 時間で満放電する電流値である。

3.3.2. 10 秒直流抵抗値 (10-sec DCR)

セルの内部抵抗を評価する目的で実施した。セルの充電深度 (SOC) を 50% に調整した。次に、各設定電流値で 10 秒間放電し、0.1 秒、1 秒、10 秒放電時の電圧を測定した。設定電流値は、0.3 C、0.5 C、0.75 C、1.0 C、1.5 C、2.0 C、2.5 C とした。横軸に電流値、縦軸に電圧として、各電流値に対する各時間の電圧をプロットし、その傾きを抵抗値とし、10 秒での抵抗を全体抵抗値とした。また、主たる抵抗成分を、0.1 秒時の抵抗値 (0.1-sec DCR) を電子抵抗、0.1 から 1 秒までの抵抗値 ((1-0.1)-sec DCR) を反応抵抗、1 から 10 秒までの抵抗値 ((10-1)-sec DCR) をイオン拡散抵抗とみなすこととした⁽³⁰⁾。

3.3.3. C レート放電特性

各放電電流値における、容量を評価する目的で実施した。上限電圧を 4.2 V、下限電圧を 2.5 V として、放電電流値を、それぞれ、0.3 C、0.5 C、0.75 C、1.0 C、1.5 C、2.0 C、2.5 C としたときの容量を計測した。

3.3.4. サイクル試験

セルの耐久性を評価する目的で実施した。セルを 45℃ の恒温槽に設置し、上限電圧を 4.2 V、下限電圧を 2.5 V として、放電を 0.5 C の CC 放電、充電を 0.5 C の CCCV とし CV 時間を 1 時間とし、休止時間は 1 時間として計測した。200 サイクルごとに、恒温槽を 25℃ にして 0.3 C での放電容量を確認した。600 サイクル終了時には 10-sec DCR を測定した。

3.4. 電極の分析

3.4.1. 粒子径分布解析

活物質粒子の粒子径を定量化する目的で、粒径分布測定を、Beckman Coulter 社製 LS13320 により測定した。

3.4.2. 走査型電子顕微鏡 (SEM)

電極中の活物質と集電体の接触状態を確認する目的で、クロスセクションポリッシュで断面を制作し、Carl Zeiss 社製 ULTRA55 型 SEM を用いて観察した。

3.4.3. 細孔分布測定

電極のサイクル試験前後における細孔分布の変化を定量化する目的で、Quanta Chrome 社製全自動細孔分布測定装置 Pore Master 60-GT を用いて水銀圧入法で測定した。

4. 結果と考察

4.1. 正極目付量確認

Fig. 7 に三次元構造集電体に、 $d_{50} = 7 \mu\text{m}$ の粒子径の活物質を使用した合剤スラリーを充填して、目付け量の範囲を確認した結果を示す。Fig. 7 より、膜厚と目付け量が線

形の関係であり、スラリーが 40 から 165 mg/cm^2 の範囲で安定して充填されていることがわかる。従って、目付け量 150 mg/cm^2 での電極の作製が可能であることが確認され Fig. 4 に示した体積エネルギー密度の達成が可能であることを明らかにした。

以降の試験は、集電箔電極と三次元構造電極の比較を目的として、集電箔電極の作製が可能な上限の 90 mg/cm^2 で、各電極を作製し評価した比較結果を示す。

4.2. 粒子径と電極特性

Fig. 8 に、定格放電試験における放電曲線を示す。リファレンス電極と三次元構造電極で、開回路電圧 (OCV) と放電容量が同一であることを確認し、いずれの電極でも活

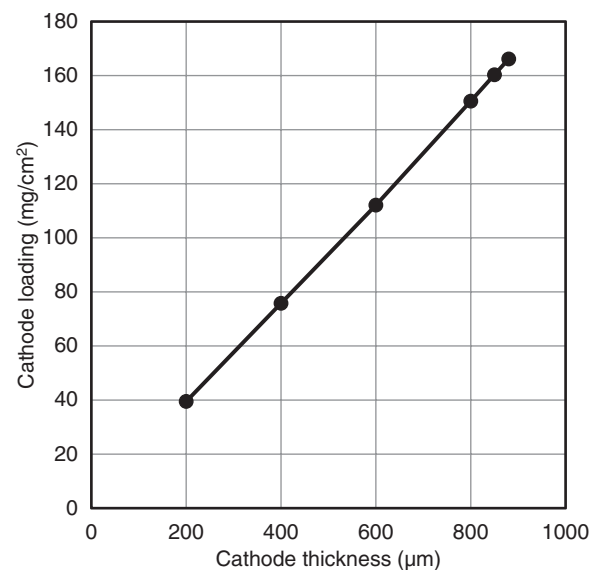


Fig. 7 3D-structured cathode loading

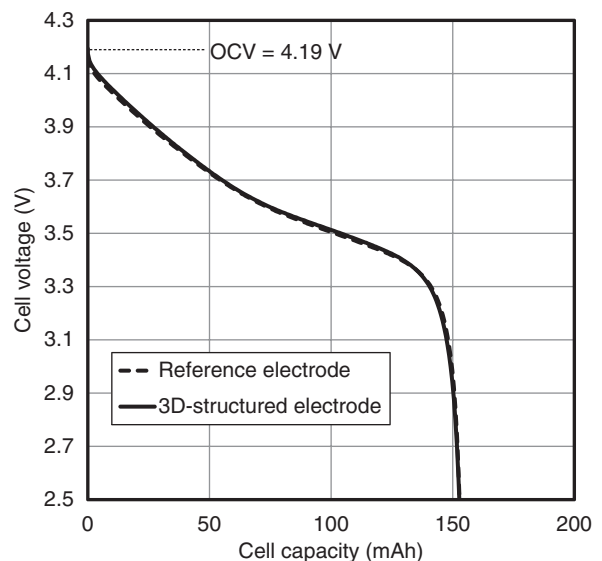


Fig. 8 Discharge curves at 0.3 C

物質が十分に機能していることを確認した。

Fig. 9 に 10-sec DCR の結果を示す。リファレンス電極に対する三次元構造電極の全体抵抗値は、(a) $d_{50} = 5 \mu\text{m}$ 、(b) $d_{50} = 7 \mu\text{m}$ で、それぞれ 17%、22% の抵抗抑制を確認し、0.1-sec DCR の寄与分はそれぞれ 19%、15% であった。したがって、三次元構造集電体の適用により、電子抵抗が抑制されることが明らかになった。一方で、(c) $d_{50} = 10 \mu\text{m}$ においては、全抵抗値において 8% の増加、0.1-sec DCR では 6% の増加を確認した。

Table 5 に各活物質粒子に対する D_{10} (頻度の体積累積が 10% になる粒子径)、 D_{50} (頻度の体積累積が 50% になる粒子径)、 D_{90} (頻度の体積累積が 90% になる粒子径) の粒子径を示す。Table 5 より、(a) と (b) は D_{90} の範囲が $8.1 \mu\text{m}$ 以下であることが確認できた。一方で、(c) は D_{90} の範囲が約 $16.1 \mu\text{m}$ 以下であることが確認され、(a) と (b) に対し、(c) は粒子径サイズに大きな差異があることがわかった。

Fig. 10 の (a) $d_{50} = 5 \mu\text{m}$ と (c) $d_{50} = 10 \mu\text{m}$ に三次元構造電極の断面を SEM で観察した結果を示す。SEM 画像より、(a) $d_{50} = 5 \mu\text{m}$ では、活物質が三次元構造集電体の網目構造の内部に侵入し、図中の実線が示すように、集電体のアルミニウムに活物質が様に接触していることが確認できる。一方で、Fig. 10 の (c) $d_{50} = 10 \mu\text{m}$ では、集電体のアルミニウム近傍に存在している活物質の一部が、図中の破線が示すように、集電体に直接接せず隙間がある状態を確認した。これは、電極合剤を三次元構造集電体に充填する際に、網目構造の奥のアルミニウム骨格が湾曲している領域に $10 \mu\text{m}$ 以上の活物質粒子が均一に侵入することが容易ではなくなるためと考えられる。アル

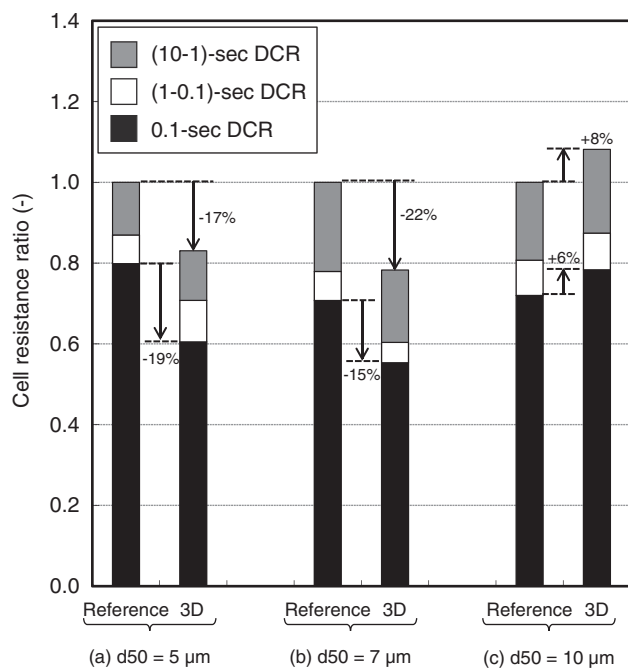


Fig. 9 Results of 10-sec DCR

Table 5 List of particle sizes

	$D_{10} (\mu\text{m})$	$D_{50} (\mu\text{m})$	$D_{90} (\mu\text{m})$
(a) $d_{50} = 5 \mu\text{m}$	2.5	5.0	7.5
(b) $d_{50} = 7 \mu\text{m}$	2.7	7.0	8.1
(c) $d_{50} = 10 \mu\text{m}$	6.1	10.1	16.9

ミニウムと接触している活物質には電子の供給が直接おこなわれるが、接触していない箇所への電子の供給は、他の活物質や助剤を介しての電子の供給となるため、抵抗が増加する。つまり、活物質の粒子径が異なることで、活物質と集電体の接触状況が変化し、集電体からの電子伝導の状態が変化することで、0.1-sec DCR の抵抗値が変化すると考えられる。

この結果から、本報告で用いた三次元構造集電体に適用する活物質は、粒子径が $d_{50} = 7 \mu\text{m}$ 以下であると、抵抗が抑制されることが明らかになった。

4.3. 電極特性

4.3.1. レート放電特性

Fig. 11 に $d_{50} = 5 \mu\text{m}$ の C レート放電特性評価における容量維持率を示す。三次元構造集電体による容量維持率の特性向上効果は、1 C 以上の領域で確認できた。2.5 C において 3% の維持率増加であった。

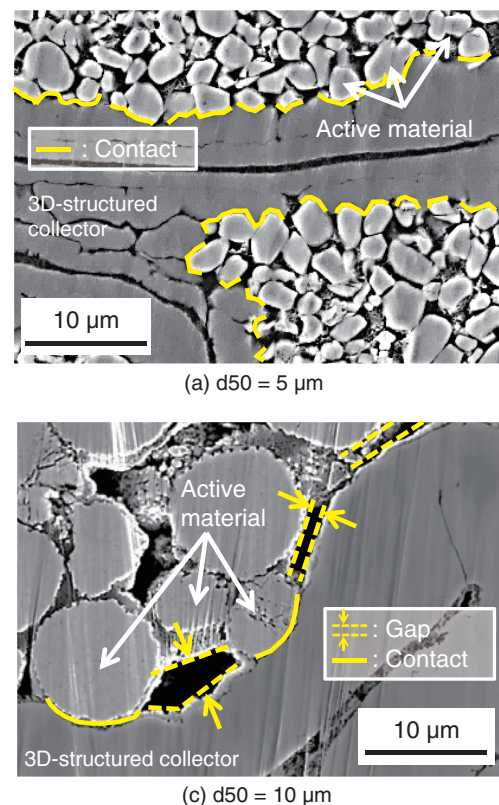


Fig. 10 Cross-section SEM images of 3D-structured cathode

Fig. 8 に 0.3 C, Fig. 12 に 2.5 C におけるリファレンス電極と三次元構造電極の放電曲線をそれぞれ示す. 0.3 C では, 放電曲線が一致しており, 二種類の電極での違いがないことが確認できた. また, 放電開始 0.1 秒後の電圧降下も両電極ともに, 20 mV 以下となっていた. これに対し, 2.5 C では, 明確な違いが確認された. 放電開始 0.1 秒後の電圧降下が, リファレンス電極で 301 mV, 三次元構造電極で 181 mV となっており, 120 mV の差が確認された. この電圧降下は IR 損失であり, Fig. 9 における電子抵抗の抑制と同様の傾向である. この差は, 三次元構造集電体の比表面積が $5500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ であり, リファレンス電極に対し表面積が 5 倍以上に増加することで, 集電体と活物質との接触面積が増加し, 界面の電子伝導性が向上したために生じたものと考えられる. さらに, アルミニウムの骨格が, 電極全体に分布することで, 電極厚さ方向への電子伝導性を向上させていることも考えられる. 一方で, 0.1 秒以降

の放電曲線は同様の形状を示していることから, イオン拡散性は同等であることがわかる. IR 損失を抑制していることにより, 放電カットオフ電圧への到達が遅れることで, 高レート領域での容量増加につながる事がわかる. 以上より, 三次元構造電極では, 電子伝導性の向上により, 放電直後の電圧降下が抑制され, 高レート領域の容量維持率が向上することを明らかにした.

4.3.2. サイクル試験

Fig. 13 に 45°C サイクル試験における容量変化率を示す. 600 サイクルにおけるリファレンス電極の容量維持率が 77.4% であるのに対し, 三次元構造電極の容量維持率は 87.9% であり, 三次元構造電極においては容量維持率が向上していることが確認された. これは, 三次元構造を成すアルミニウムの骨格がサイクル試験中に構造を保持し, 電

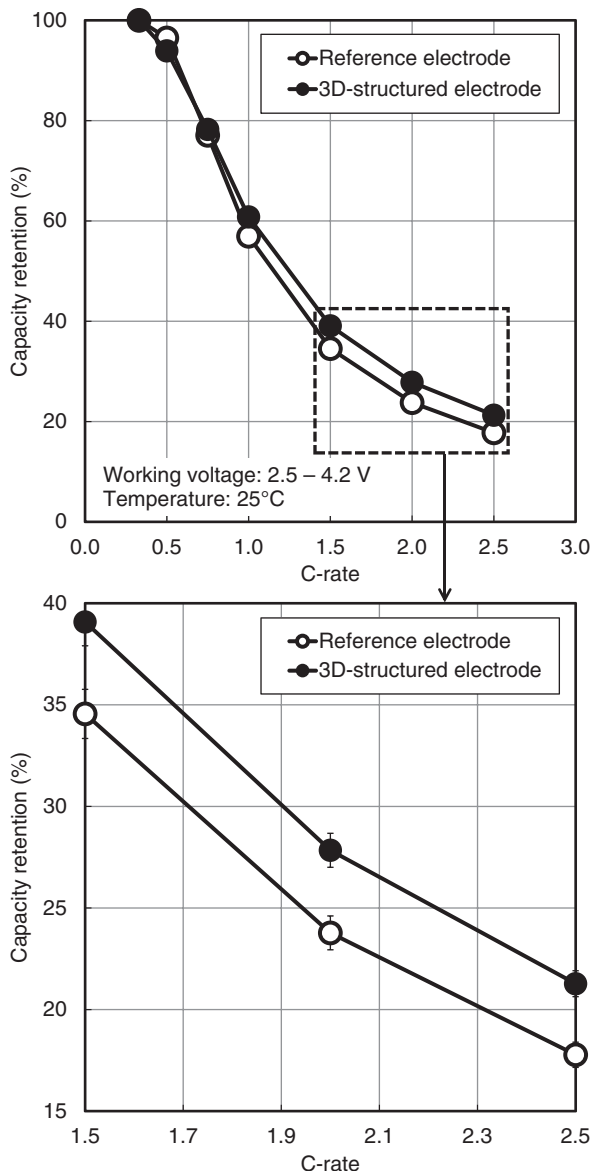


Fig. 11 Capacity retentions at different C-rate

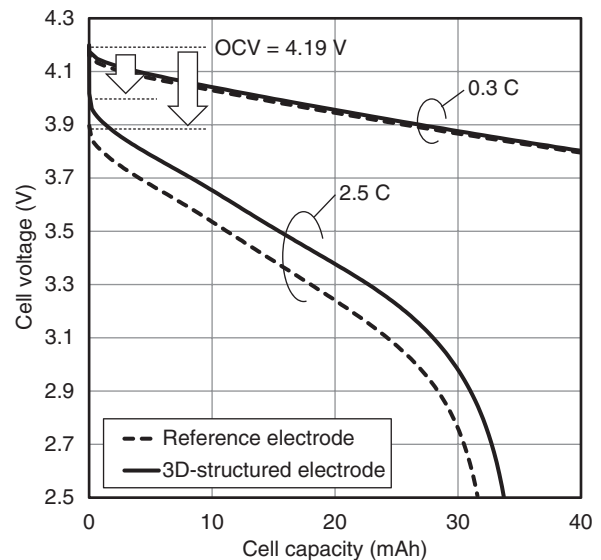


Fig. 12 Discharge curves at 2.5 C

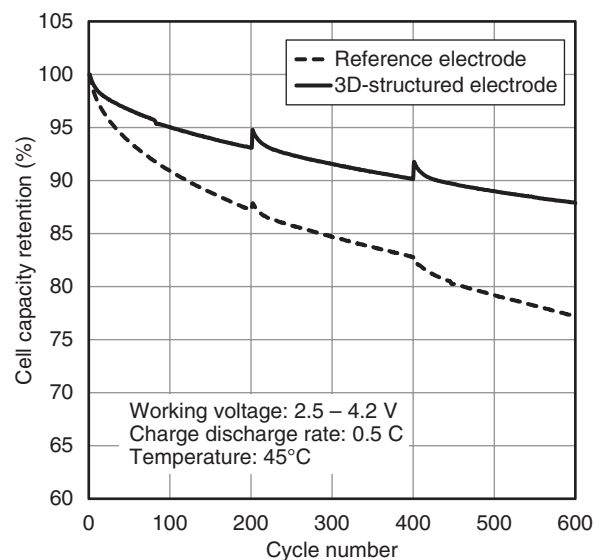


Fig. 13 Cell performances of capacity retention

極中の各構成材料の結着を維持することで、活物質が孤立することを抑止しているためと考えられる。

Fig. 14 にサイクル試験の前後における、リファレンス電極、三次元構造電極の全体抵抗値はそれぞれ 149%、29% の増加率を示し、0.1-sec DCR はそれぞれ 141%、14% の増加率であった。上記結果から、三次元構造電極においては、電子抵抗の増加が抑制されるため、全抵抗成分の増加が抑制される。一方で、リファレンスの集電箔電極では、厚膜化の影響により、集電体からの活物質の剥離や、合剤内での活物質滑落が生じるため、活物質への電子導電パスが断裂し、抵抗増加が加速すると考えられる。

また、サイクル試験の前後における (10-1)-sec DCR の増加率は、リファレンス電極で 74%、三次元構造電極では、18% であった。(10-1)-sec DCR は、イオン拡散抵抗であるので、電解液が共通である場合、電極構造に依存する抵抗成分とされる⁽³⁰⁾。本試験では、10-sec DCR 全体の中で、(10-1)-sec DCR の抵抗の占める割合は 20% 以下であるが、三次元構造電極によるサイクル試験中の抵抗増加の抑制を確認した。Fig. 15 にサイクル試験の前後における、電極の細孔分布を示す。サイクル試験の前後において、リファレンス電極の平均細孔径は 65 μm 縮小したのに対し、三次元構造電極では 15 μm の縮小に留まった。また、空隙率は、Fig. 15 から算出した結果、リファレンス電極では 15% 減少し、三次元構造電極では 12% の減少であった。これらの結果から、三次元構造電極では、アルミニウム骨格により、電極の細孔や空隙の構造変化が抑制されることで、サイクル試験の前後における、イオン伝導パスを維持することが可能となり、抵抗増加を抑制していると考えられる。

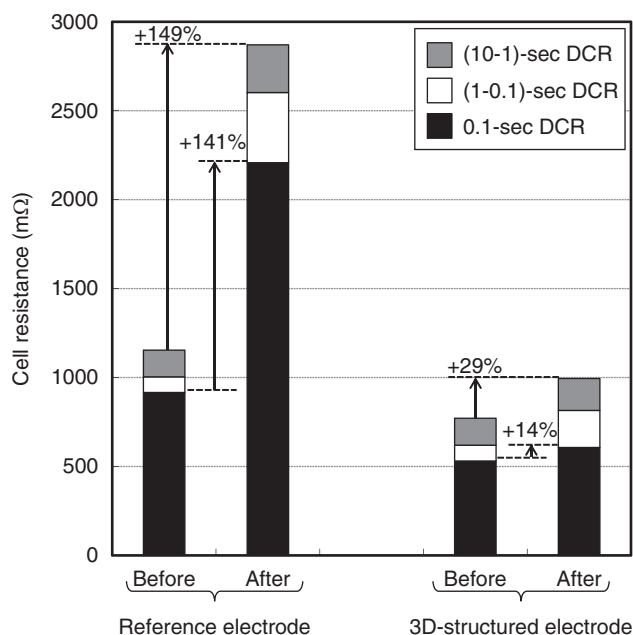


Fig. 14 Performance of cell resistance retention

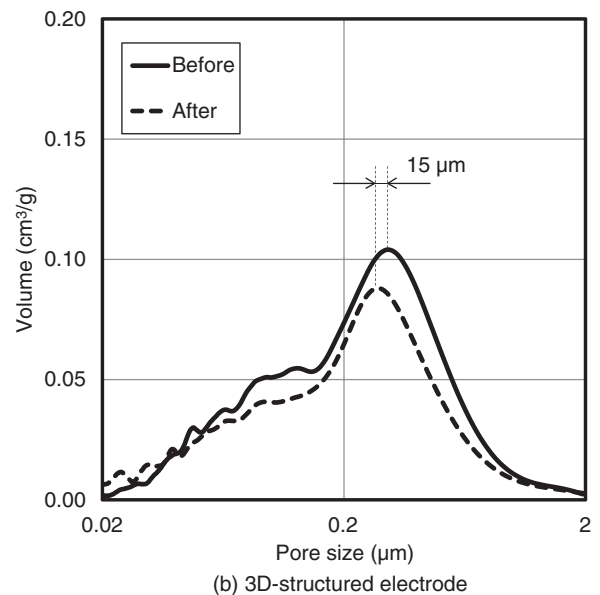
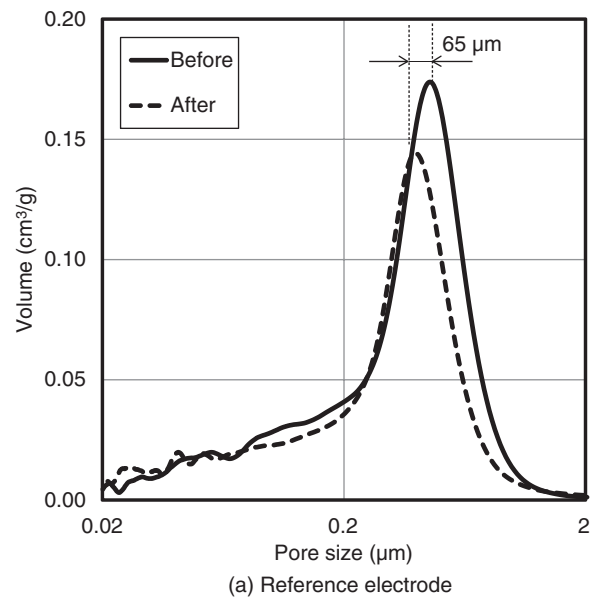


Fig. 15 Electrode pore distribution before and after cycle test

5. まとめ

アルミニウムの三次元構造集電体を、リチウムイオン電池の正極集電体に適用することで、体積エネルギー密度の向上を確認すると同時に、その課題であるセル内部抵抗増加、耐久性低下を抑制する効果を確認することを目的としてセル評価を実施した。その結果、以下の結論を得た。

体積エネルギー密度に関しては、目付け量を 150 mg/cm² とした電極が作製可能であること確認し、電極積層数削減による効果で、10% 向上する計算結果を得た。

セル内部抵抗に関しては、従来の集電箔電極に対し、抵抗低減を確認した。活物質の粒子径が d50 = 7 μm 以下であ

ると、集電箔電極に対し全体抵抗値で 17%, 0.1-sec DCR で 24% 低減され、電子抵抗低減の寄与が大きいことを確認した。この要因は、活物質と集電体の接触性が向上するためであると考えられる。

耐久性に関しては、サイクル試験において、容量維持率の向上、抵抗増加の抑制を確認した。600 サイクル後の容量維持率は、集電箔電極が 22.6% の低下に対し、三次元構造電極では 12.1% の低下に抑制されることを確認した。抵抗増加率は、全抵抗値において集電箔電極は 149% の増加に対し、三次元構造電極は 29% に抑制されることを確認した。この要因は、アルミニウムの骨格が構造を保持し、電極中の各構成材料の結着を維持することで、活物質が孤立することを抑止しているためと考えられる。

これらの結果から、三次元構造電極をリチウムイオン電池に適用することで、体積エネルギー密度の向上が可能であることに加え、課題である抵抗増加と耐久性低下の抑制が、両立できることを明らかにした。

参考文献

- (1) 山田興一: 明るく豊かな社会に向かって - 2050 年での電力、自動車部門のゼロカーボン化 -, 自動車技術, Vol. 73, No. 11, p. 4-10, (2019)
- (2) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構: 次世代自動車の分野におけるスマートコミュニティインフラと標準化のあり方に関わる検討, (2016)
- (3) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構: EV・PHV ロードマップ検討会報告書, (2016)
- (4) 吉野彰, 佐藤登: 車載用リチウムイオン電池の高安全・評価技術, シーエムシー出版, 296p., (2017)
- (5) Matsunaga, T., Komatsu, H., Shimoda, K., Minato, M., Kamiyama, T., Kobayashi, S., Kato, T., Hirayama, T., Ikuhara, Y., Arai, H., Ukyo, Y., Uchimoto, Y., Ogumi, Z.: Structural Understanding of Superior Battery Properties of Partially Ni-Doped Li_2MnO_3 as Cathode Material, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 7, p. 2063-2067, (2016)
- (6) Tabuchi, M., Kageyama, H., Shibuya, H., Doumae, K., Yuge, R., Tamura, N.: Stepwise charging and calcination atmosphere effects for iron and nickel substituted lithium manganese oxide positive electrode material, Journal of Power Sources, Vol. 313, p. 120-127, (2016)
- (7) Yabuuchi, N., Nakayama, M., Takeuchi, M., Komaba, S., Hashimoto, Y., Mukai, T., Shiiba, H., Sato, K., Kobayashi, Y., Nakao, A., Yonemura, M., Yamanaka, K., Mitsuhashi, K., Ohta, T.: Origin of stabilization and destabilization in solid-state redox reaction of oxide ions for lithium-ion batteries, Nature Communications, vol. 7, p. 1-10, (2016)
- (8) Nakajima, M., Yabuuchi, N.: Lithium-Excess Cation-Disordered Rocksalt-Type Oxide with Nanoscale Phase Segregation $\text{Li}_{1.25}\text{Nb}_{0.25}\text{V}_{0.5}\text{O}_2$, Chemistry of Materials, Vol. 29, p. 6927-6935, (2017)
- (9) Luo, K., Roberts, M. R., Hao, R., Guerrini, N., Pickup, D. M., Liu, Y., Edstrom, K., Guo, J., Chadwick, A. V., Duda, L. C., Bruce, P. G.: Charge-compensation in 3d-transition-metal-oxide intercalation cathodes through the generation of localized electron holes on oxygen, Nature Chemistry, Vol. 8, p. 684-691, (2016)
- (10) 辰巳国昭, 岡田重人, 境哲男, 金村聖志, 渡邊正義, 菅野了次, 辰巳砂昌弘, 林晃敏, 吉武秀哉, 内本善晴, 河村純一, 駒場慎一, 薮内直明, 萩野理加, 森田昌行, 吉本信子, 坂田二郎, 作田敦, 栄部比夏里: リチウムイオン 2 次電池の革新技術と次世代 2 次電池の最新技術, 技術教育出版, 216p., (2013)
- (11) Zheng, H., Li, J., Song, X., Liu, G., Battaglia, V. S.: A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Lithium battery cathodes, Electrochimica Acta, Vol. 71, p. 258-265, (2012)
- (12) Singh, M., Kaiser, J., Hahn, H.: Thick Electrodes for High Energy Lithium Ion Batteries, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 162, Issue 7, p. A1196-A1201, (2015)
- (13) Singh, M., Kaiser, J., Hahn, H.: A systematic study of thick electrodes for high energy lithium ion batteries, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 782, p. 245-249, (2016)
- (14) Orikasa, Y., Gogyo, Y., Yamashige, H., Katayama, M., Chen, K., Mori, T., Yamamoto, K., Masese, T., Inada, Y., Ohta, T., Siroma, Z., Kato, S., Kinoshita, H., Arai, H., Ogumi, Z., Uchimoto, Y.: Ionic Conduction in Lithium Ion Battery Composite Electrode Governs Cross-sectional Reaction Distribution, Scientific Reports, Vol. 6, p. 1-6, (2016)
- (15) Li, J., Gao, Y., Liang, X., Park, J.: Ultra-Thin Coating and Three-Dimensional Electrode Structures to Boosted Thick Electrode Lithium-Ion Battery Performance, Batteries & Supercaps, Vol. 2, p. 139-143, (2018)
- (16) Zhao, R., Liu, J., Gu, J.: The effects of electrode thickness on the electrochemical and thermal characteristics of lithium ion battery: Applied Energy, Vol. 139, p. 220-229, (2015)
- (17) Liu, W., Chen, Z., Guangmin, S., Yongming, L., Hye, R.,

- Liu, C., Yao, H., Bao, Z., Cui, Y.: 3D Porous Sponge-Inspired Electrode for Stretchable Lithium-Ion Batteries, Vol. 28, p. 3578-3583, (2016)
- (18) Rakebrandt, J. H., Smyrek, P., Zheng, Y., Seifert, H. J., Pfleging, W.: Laser processing of thick Li(NiMnCo)O₂ electrodes for lithium-ion batteries, Proceedings of SPIE – The international Society for Optical Engineering, Vol. 10092M, p. 100920M-100920M-7, (2017)
- (19) Chen, Y., Elangovan, A., Zeng, D., Zhang, Y., Ke, H., Li, J., Sun, Y., Cheng, H.: Vertically Aligned Carbon Nanofibers on Cu Foil as a 3D Current Collector for Reversible Li Plating/Stripping toward High-Performance Li-S Batteries: Advanced Functional Materials, p. 1906444-1906455, (2019)
- (20) Pei, F., Fu, A., Ye, W., Peng, J., Fang, X., Wang, M., Zheng, N.: Robust Lithium Metal Anodes Realized by Lithiophilic 3D Porous Current Collectors for Constructing High-Energy Lithium-Sulfur Batteries, ACS Nano, Vol. 13, p. 8337-8346, (2019)
- (21) Zhao, L., Sun, Y., Cai, L., Mitrovic, I., Taylor, S., Chalker, P., Yang, L., Zhao, C.: 3D-structured multi-walled carbon nanotubes/copper nanowires composite as a porous current collector for the enhanced silicon-based anode, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 803, p. 505-513, (2019)
- (22) Zheng, Y., Seifert, H. J., Shi, H., Zhang, Y., Kübel, C., Pfleging, W.: 3D silicon/graphite composite electrodes for high-energy lithium-ion batteries, Electrochimica Acta, Vol. 317, p. 502-508, (2019)
- (23) Roberts, M., Huang, A. F., Johns, P., Owen, J.: Dip-spin coating of reticulated vitreous carbon with composite materials to act as an electrode for 3D microstructured lithium ion batteries, Journal of Power Sources, Vol. 224, p. 250-259, (2013)
- (24) Wang, J., Liu, P., Sherman, E., Verbrugge, M., Tataria, H.: Formulation and characterization of ultra-thick electrodes for high energy lithium-ion batteries employing tailored metal forms, Journal of Power Sources, Vol. 196, p. 8714-8718, (2011)
- (25) 本多正明: 発泡金属の技術進展とアルカリ二次電池の高性能化, までりあ, Vol. 38, p. 470-474, (1999)
- (26) 吉永弘, 和田仁, 境哲: Ni 水素電池用高性能片状金属粉とそれを用いた電極作製技術の開発: 粉体および粉末冶金, Vol. 47, p. 61-67, (2000)
- (27) 福永浩, 岸見光浩, 松本修明, 田中俊樹, 岸本知徳, 尾崎哲也, 境哲男: 非発泡正極を用いた HEV 用ニッケル水素電池の高性能化, Electrochemistry, Vol. 74, p. 385-393, (2006)
- (28) 西村淳一, 奥野一樹, 木村弘太郎, 後藤健吾, 境田英彰, 細江晃久, 吉川竜一: 蓄電デバイスの高性能化に寄与する新しい集電体「アルミセルメット」の開発: SEI テクニカルレビュー, 第 182 号, p. 34-38, (2013)
- (29) 境田英彰, 後藤健吾, 木村弘太郎, 奥野一樹, 西村淳一, 細江晃久: 三次元連続気孔を有するアルミ多孔体 (アルミセルメット), SEI テクニカルレビュー, 第 190 号, p. 78-83, (2017)
- (30) Kisu, K., Aoyagi, S., Nagatomo, H., Iwama, E., Reid, M. T. H., Naoi, W., Naoi, K.: Internal resistance mapping preparation to optimize electrode thickness and density using symmetric cell for high-performance lithium-ion batteries and capacitors, Journal of Power Sources, Vol. 396, p. 207-212, (2018)

■ 著 者 ■



田名網 潔



磯谷 祐二



青柳真太郎



奥野 一樹



竹林 浩



妹尾 菊雄



細江 晃久