

三次元網目構造電極を適用した 高容量リチウムイオン電池の内部抵抗低減

Reduction of Internal Resistance in High Capacity Lithium-ion Batteries
with 3D Lattice-structured Electrode

田名網 潔¹
Kiyoshi TANAAMI
青柳 真太郎³
Shintaro AOYAGI
奥野 一樹⁴
Kazuki OKUNO

田中 俊充¹
Toshimitsu TANAKA
細江 晃久⁴
Akihisa HOSOE
山本 琢磨⁴
Takuma YAMAMOTO

磯谷 祐二²
Yuji ISOGAI
竹林 浩⁴
Hiroshi TAKEBAYASHI

要 旨

リチウムイオン電池のエネルギー密度の向上を目的に、金属の三次元網目構造体を集電体に適用し、正極の改善検討を小型セルで、体積エネルギー密度の向上の実証を積層セルでおこなった。

小型セルでは、正極の二つの課題に対し対応策を実施し、その効果の確認と要因を整理した。一つ目の課題は、集電体と活物質の間の接触性の向上であり、集電体表面を導電性カーボンで被覆することで対応した。二つ目の課題は、活物質間の電子伝導パスの形成の向上であり、微粒導電助剤を分散液で適用することで対応した。その結果、いずれの課題対応策においても、抵抗抑制と耐久性向上の効果を確認することができた。また、その要因を把握するために、SPM測定による活物質の導電性評価を実施した結果、電子伝導パスの断裂を抑制しているためであることを確認した。

積層セルでは、電極の厚膜化により、その積層数を削減できた結果、セルエレメントの体積エネルギー密度が集電箔電極セルの614 Wh/Lから、三次元網目構造電極セルにより674 Wh/Lと9.8%の向上を確認した。

ABSTRACT

After applying a 3D metal lattice structure to the current collectors, enhancements to the cathode were examined in small cells, and an increase in volumetric energy density was demonstrated in laminated cells, with the goal of increasing the energy density of lithium-ion batteries.

Countermeasures were implemented to address two issues with the cathodes of small cells. The efficacy of these measures was confirmed, and the causal factors were cataloged. The first issue is enhancing the contact between the collectors and the active materials. This was addressed by coating the surface of the collectors with conductive carbon. The second issue is enhancing the creation of electron-conductive paths. This was addressed by applying a fine particle conductive agent in the form of a liquid dispersant. The results confirmed that each of these countermeasures had the effect of suppressing resistance and enhancing durability. Moreover, to ascertain the primary cause of these effects, the conductivity of the active material was evaluated using scanning probe microscopy (SPM). The results showed that it is because the countermeasures are suppressing the interruption of electron-conductive paths.

Increasing the thickness of the electrodes in laminated cells reduced the number of electrode layers, and resulted in a 9.8% increase in energy density of cell elements for a cell using 3D lattice-structured electrodes (674 Wh/L), compared with a cell using foil-coated electrodes (614 Wh/L).

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

1. まえがき

低炭素社会の実現に向け、自動車の電動化による燃費改善、電動車の本格的な普及がその重要な対策である^{(1),(2)}。その需要拡大への対応を進めるためには、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な対応となる^{(3),(4)}。

体積エネルギー密度は、電池容量×平均電圧÷体積で算出される。電池容量は、電極中の活物質の単位体積当たりの容量と、その充填量から算出される。電極を厚膜化することで、その積層数を削減することが可能となる。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し、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。

活物質の充填量を増加させ厚膜化する技術として、三次元網目構造体（以下、3D 集電体）をリチウムイオン電池の集電体に適用する検討をおこなった。3D 集電体は 90% 以上の高い空隙率を有しており、その空隙へ活物質を充填することにより、目付け量を増加させることが可能となる^{(5),(6)}。その結果、通常の集電箔電極に対し 3D 集電体を適用した電極（以下、3D 電極）では、セル内の電極の積層数を減少させることが可能となる。電極の積層数が減少するので、セパレータの積層数は減少し、集電体の使用量が減少することで、セル内部の活物質割合が増加する。したがって、3D 電極を適用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となる。

前報では、3D 集電体を適用した正極（以下、3D 正極）を試作し、電極特性評価をおこなった結果、集電箔正極に対し、セルの内部抵抗抑制と耐久性向上の効果を明らかにした⁽⁷⁾。その際、さらなる内部抵抗抑制に対し、二つの課題を把握した。一つ目は、活物質と集電体の接触性の向上に対し、集電体の表面の改善が必要であること、二つ目は、活物質間の電子伝導パスの形成の向上に対し、導電助剤の分散性の改善が必要なことである⁽⁷⁾。

そこで、3D 電極の内部抵抗抑制を目的に、上記二つの課題に対して、それぞれ改善策を検討した。活物質と集電体の接触性の向上に対しては、集電体の表面に導電性のカーボン粒子を被覆した 3D 電極を検討した。活物質間の電子伝導パスの形成の向上に対しては、分散溶液状態の微粒導電助剤の適用を検討した。

さらに、両極に 3D 集電体を適用した積層セルを作製し、体積エネルギー密度の向上についての検証をおこなった。

2. セル構成検討

2.1. 正極活物質と集電体の接触性検討

Fig. 1 に 3D 電極の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果を示す。3D 電極において、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、集電体に直接接触していない隙間がある。アルミニウムと接触している活物質には電子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供給は、他の活物質や導電助剤を介しての電子の供給となるため、抵抗が増加する要因となる。

一般的な集電箔電極では、活物質と集電体との接触性を改善するために、アルミニウムの表面を導電性のカーボン粒子で被覆する方法が提案されている⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。カーボンコート層を設けることにより、集電体への活物質の接触性が向上することで、アルミニウム表面と活物質間の界面抵抗が低減されると同時に、抵抗バラツキを低減することが可能とされている⁽¹⁰⁾。3D 集電体においても同様にアルミニウム骨格の表面にカーボンを被覆することで、その隙間を削減し、活物質と集電体の接触性を向上させる効果が期待できる。一方で、負極活物質の黒鉛には柔軟性があるために、集電体との接触性の課題は存在しない。

2.2. 活物質間の電子伝導性検討

一般的なりチウムイオン電池の電極では、導電助剤の分散性を高めることで、細孔に導電助剤を均一に充填させて、活物質間の電子伝導性を向上させることが知られている⁽¹¹⁾。Fig. 2 に集電箔正極と 3D 正極の細孔分布計測をおこなった結果を示す。3D 正極の細孔径が、集電箔正極に対し小さいことが確認できる。また、Fig. 1 の破線の囲み線が示すように、活物質間に空間が存在し、各活物質粒子間に導電助剤が侵入していないことが分かる。活物質粒子間への導電助剤の分散性が低くなることで、電極内の電子伝導性が低下し、電子抵抗が増加する要因となる⁽¹¹⁾。これに対し、従来の粉体の導電助剤ではなく、あらかじめ溶媒に分散させた導電助剤を適用することで、その凝集を抑制し、細孔への導電助剤の充填性を向上させることが可能となる。さらに、導電助剤の粒子径を小さくすることで、活

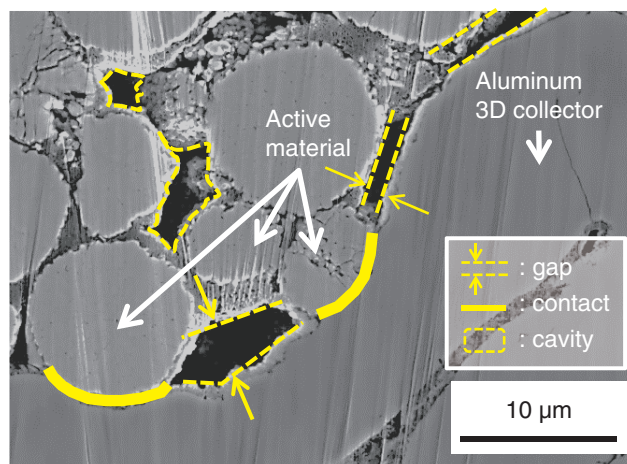


Fig. 1 Cross-section SEM image of 3D cathode

物質粒子間への侵入性を向上させ、活物質粒子間の電子伝導性を向上させる効果が期待できる。

2.3. 体積エネルギー密度検討

前報では、3D電極を適用したセルの体積エネルギー密度が向上することを計算結果で提示した。車載サイズ(体積 360 mL)のセルにおいて、集電箔電極を超える体積エネルギー密度を可能とする電極の目付け量と集電体の空隙率の関係を整理した。その結果、目付け量 90 mg/cm^2 では 97% 以上、 120 mg/cm^2 では 93% 以上、 150 mg/cm^2 では 89% 以上となった⁽⁷⁾。3D電極は、セルのサイズに関わらず、厚膜化による積層の削減による部材使用量の減少により体積エネルギー密度を向上させる。

Fig. 3 に示すように、リチウムイオン電池のセルの構成

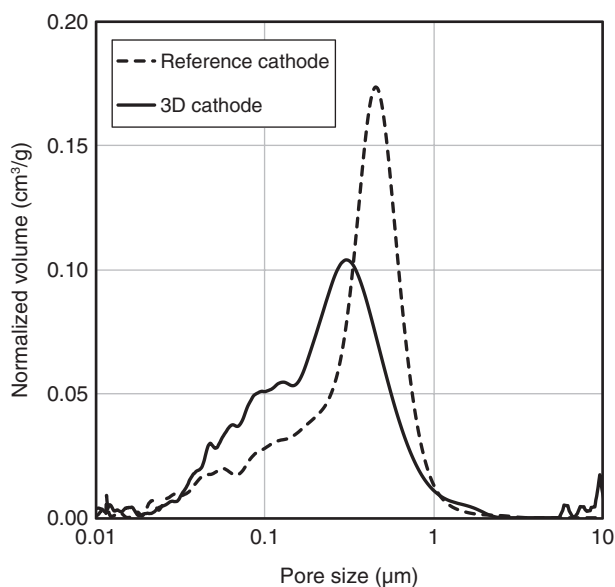


Fig. 2 Cathode pore distribution

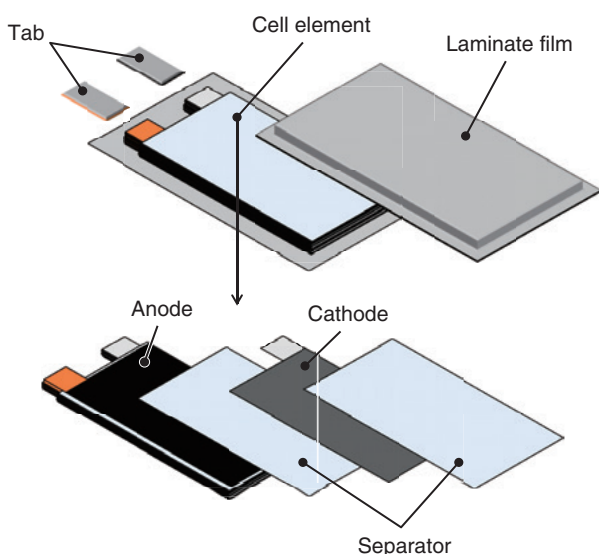


Fig. 3 Internal structure of lithium-ion battery

は、電極とセパレータを積層したエレメントと、タブとラミネートフィルムなどの外装体に分けられる。活物質が固定の場合、セルの形状に関わらず、電池の容量はエレメントの容量で決定する。したがって、エレメント当たりの容量を測定し、その体積エネルギー密度を比較することで、電極の改善効果としての体積エネルギー密度を評価することができる。

3. 実験方法

3.1. セル部材

3.1.1. 三次元網目構造体

集電体は住友電気工業株式会社のセルメットを使用した^{(5), (6)}。電池の電位の観点で、集電体として使用して安定であることから、正極にアルミニウムのセルメット、負極に銅のセルメットを使用した。代表的な物性一覧を Table 1 に示す。

3D集電体のアルミニウムの表面へのカーボンコート層の被覆は Fig. 4 に示すように作製した。まず、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMP)を溶媒としてカーボンブラックが 10 wt% の溶液を調整し、その中にアルミニウムの 3D 集電体を浸漬させた。次に、ブレードにより過剰カーボンブラックを絞り出し、エアブローを実施した。最後に、 120°C で真空乾燥することで、カーボン被覆の 3D 集電体を作製した。

カーボン被覆は 0.1 mg/cm^2 、 0.5 mg/cm^2 、 1.0 mg/cm^2 の三種類を作製したが、 0.1 mg/cm^2 ではアルミニウムの表面に均一に被覆されず、 1.0 mg/cm^2 では三次元網目の空隙にカーボンが目詰まりを生じていたので、均一に被覆ができた 0.5 mg/cm^2 のみを電極化した。

3.1.2. 正極

活物質として三元系層状酸化物 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM)、導電助剤はアセチレンブラック(以下、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 $\text{NCM/AB/PVDF} = 94/4/2 \text{ wt\%}$ とした。合剤スラリーをアルミニウムの 3D 集電体に、目付け量が 90 mg/cm^2 となるように充填した後、電極密度が 3.2 g/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。カーボンを被覆した 3D 集電体を適用し、上記と同様に正極を作製した。導電助剤は AB 以外に、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMP)を溶媒に微粒導電助剤を分散させた御国色素株式会社の Conductive Slurry for Battery(以下、CSB)シリーズの CSB-2 を使用して、上記と同様に正極を作製した。各導電助剤の代表的な物性を Table 2 に示す。CSB-2 は、AB に対し粒子径が小さいので、比表面積が増加する。それに伴い、溶液の浸透性を示すフタル酸ジ-n-ブチル給油量(DBP 給油量)が増加しており、電解液の浸透性を向上させる効果も期待される。集電箔正極は $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔に両面目付け量でそれぞれ 90 mg/cm^2 、 45 mg/cm^2 にな

Table 1 Physical properties of Celmet

	Aluminum Celmet	Copper Celmet
Porosity (%)	97	97
Average pore size (μm)	550	550
Specific surface area (m^2/m^3)	5500	5500
Thickness (μm)	1000	1000
Area density (g/m^2)	100	200

Table 2 Physical properties of conductive agent

	AB	CSB-2
Particle size (nm)	48	23
SSA (m^2/g)	41	133
DBP absorption ($\text{ml}/100\text{g}$)	114	220
State	Powder	Dispersion

るように塗布した後、電極密度を $3.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ になるように作製した。

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。合剤スラリーを、銅の 3D 集電体に、目付け量が $45 \text{ mg}/\text{cm}^2$ と $22.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ となるようにそれぞれ充填した後、電極密度が $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ になるように室温でロールプレスして電極を完成させた。

一方、集電箔負極は $10 \mu\text{m}$ の銅箔に、両面目付け量がそれぞれ $45 \text{ mg}/\text{cm}^2$ と $22.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 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。

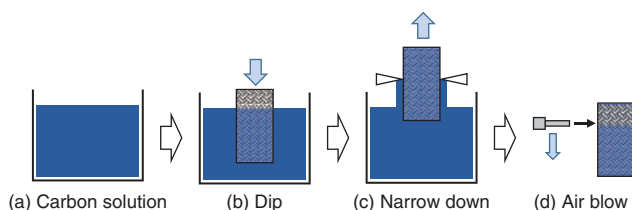


Fig. 4 Schematic view of electrode carbon coating process

3.1.6. セル外装体

厚さ $150 \mu\text{m}$ のラミネートフィルムを使用した。

3.2. セル作製方法

3.2.1. 小型セル評価

3D 正極の内部抵抗とサイクル性の評価を実施する目的で小型セル評価を実施した。小型セルは、再現性の高いセルを簡易的に試作でき、内部抵抗と初期耐久性を相対比較することが可能であり、電極仕様を検討する場合には有効である。対象となる正極は、集電箔に合剤を塗布した正極 (以下、集電箔正極)、3D 集電体に合剤を充填した正極 (以下、3D 正極 (標準))、カーボン層を被覆した 3D 正極 (以下、3D 正極 (C コート))、および、導電助剤 CSB-2 を適用した 3D 正極 (以下、3D 正極 (CSB-2)) の 4 種類となる。正極を $30 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 、負極を $34 \text{ mm} \times 44 \text{ mm}$ 、セパレータを $40 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ に打ち抜いた。Fig. 5 に示すように電極とセパレータを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。また、各セルの構成を Table 3 に示す。

3.2.2. 積層セル評価

3D 電極を正極と負極に適用した場合の体積エネルギー密度の実証と、そのセルの抵抗値を明確化する目的で積層セルの評価を実施した。積層セルでは、セルとしての体積エネルギー密度の確認、および、タブなどの部材を含めたセルとしての抵抗値を明確化できる。正極を $71 \text{ mm} \times 81 \text{ mm}$ 、負極を $75 \text{ mm} \times 85 \text{ mm}$ 、セパレータを $80 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$ に打ち抜いた。リファレンス電極セル、3D 電極セ

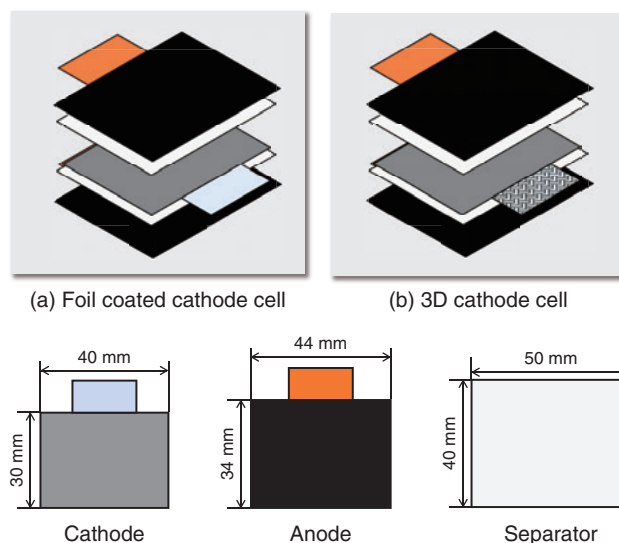


Fig. 5 Small cell element

Table 3 Small cell components

	Foil coated cathode cell	3D cathode cell
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	45 mg/cm ²	90 mg/cm ²
Cathode density	3.2 g/cm ³	
Cathode collector	Aluminum foil	Aluminum Celmet
Anode active material	Graphite	
Anode active material content	96.5 wt%	
Anode loading	22.5 mg/cm ²	
Anode density	1.5 g/cm ³	
Anode collector	Copper foil	
Electrolyte	1.2 mol LiPF ₆ EC/DMC/EMC = 30/40/30 wt%	
Separator	15 μm	
Negative/Positive ratio	1.2	

Table 4 Multilayer cell components

	Reference cell	3D cell
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	45 mg/cm ²	90 mg/cm ²
Cathode density	3.2 g/cm ³	3.2 g/cm ³
Cathode collector	Aluminum foil	Aluminum Celmet (C coating)
Anode active material	Graphite	
Anode active material content	96.5 wt%	
Anode loading	22.5 mg/cm ²	45 mg/cm ² , 22.5 mg/cm ²
Anode density	1.5 g/cm ³	1.5 g/cm ³
Anode collector	Copper foil	Copper Celmet
Number of electrodes	9	5
Electrolyte	1.2 mol LiPF ₆ EC/DMC/EMC = 30/40/30 wt%	
Separator	15 μm	
Negative/Positive ratio	1.2	

ルとして、それぞれ Fig. 6 に示すように電極とセパレータを積層してエレメントを作製した。ラミネートフィルムを 125 mm × 135 mm に打ち抜き、エレメントの上下に配置し 3 辺を封止した後、電解液を注液し、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。また、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定格放電試験を実施した。エージング処理として、セルを 25℃ 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、 $C = \text{セルの容量} \div \text{満放電時間で示される}$ 。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 10-sec DCR 測定を実施した。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 (以下、抵抗 A)、0.1 から 1 秒までの抵抗値 ((1-0.1)-sec DCR) を反応抵抗 (以下、抵抗 B)、1 から 10 秒までの抵抗値 ((10-1)-sec DCR) をイオン拡散抵抗 (以下、抵抗 C) とみなすこととした^{(12), (13)}。

3.3.3. サイクル試験

セルの耐久性を評価する目的でサイクル試験を実施した。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℃ にして定格放電試験での容量を確認した。600 サイクル終了時には 10-sec DCR を測定した。

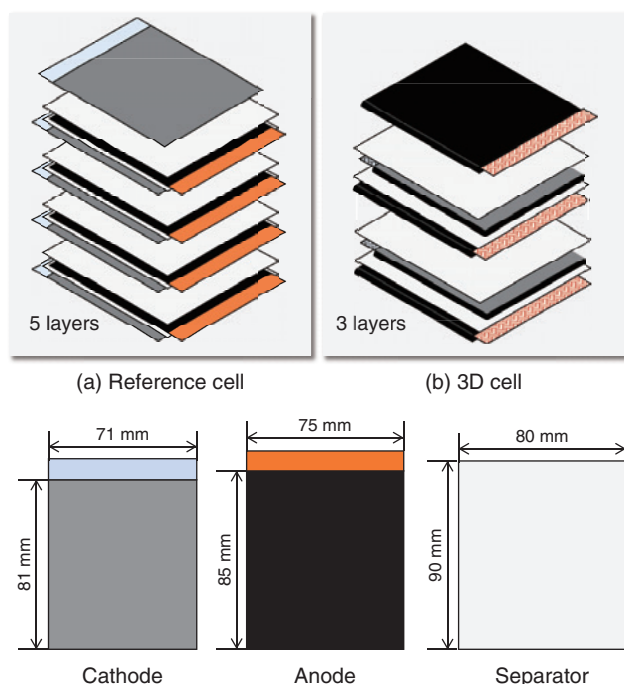


Fig. 6 Multilayer cell element

3.4. 電極の分析

3.4.1. 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リッシャで断面を制作し、Carl Zeiss 社製 ULTRA55 型 SEM を用いて観察した。

3.4.2. 電子プローブマイクロアナライザ (EPMA)

電極中の各材料の分散状態を確認する目的で、クロスセクションポリリッシャで断面を制作し JEOL 社製 JXA-8500F を用いて観察した。

3.4.3. 細孔分布測定

電極の細孔分布を定量化する目的で、Quanta Chrome 社製全自動細孔分布測定装置 POREMASTER 60-GT を用いて水銀圧入法で測定した。

3.4.4. 走査型プローブ顕微鏡 (SPM)

サイクル試験前後における正極中の活物質への電子伝導パスの変化を定量化する目的で、Ar イオンミリングにより電極断面を作製し、株式会社島津製作所製全自ナノサーチ顕微鏡 SFT-3500 を用いて、Fig. 7 の概要図に示すようにして活物質粒子ごとにそれぞれプローブを接触させ、活物質の抵抗が安定して計測できる 8 V のバイアス電圧を印可し、電流値から抵抗値を算出した。

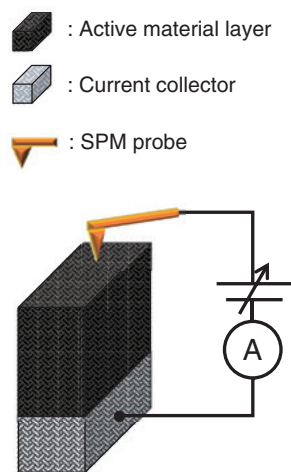


Fig. 7 Schematic diagram of SPM

4. 結果と考察

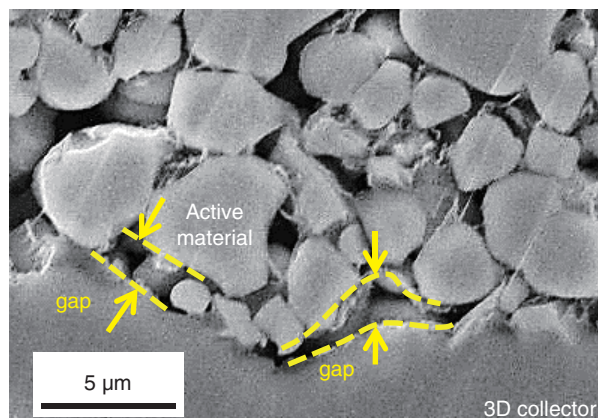
4.1. 正極の断面観察結果

Fig. 8 に (a) 3D 正極 (標準) と (b) 3D 正極 (C コート) と (c) 3D 正極 (CSB-2) の断面を SEM で観察した結果を示す。Fig. 9 に 3D 正極 (標準) と 3D 正極 (CSB-2) の EPMA で観察した炭素とフッ素の元素マッピングを示す。

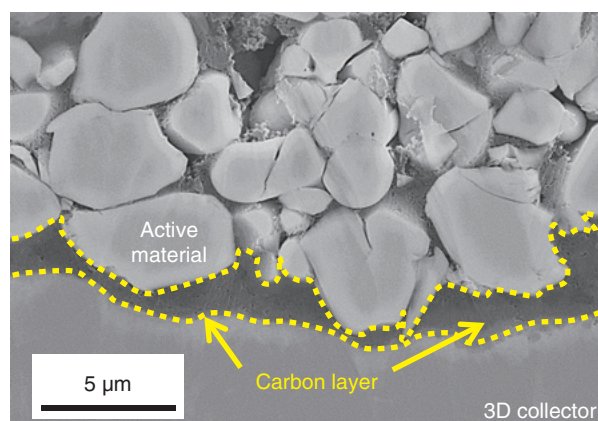
Fig. 8 より、(a) では、活物質が集電体に直接接触していない隙間が存在し、孤立している活物質が存在する。これが、電子抵抗の増加の要因になる。(b) では、図中の破線が示すように、集電体の表面にカーボン層が存在すること

で、活物質が導電性のカーボン層を介し集電体に一様に接触していることを確認した。したがって、集電体と活物質の間の電子伝導性が向上することによって、電極の電子抵抗を抑制する効果が期待できる。

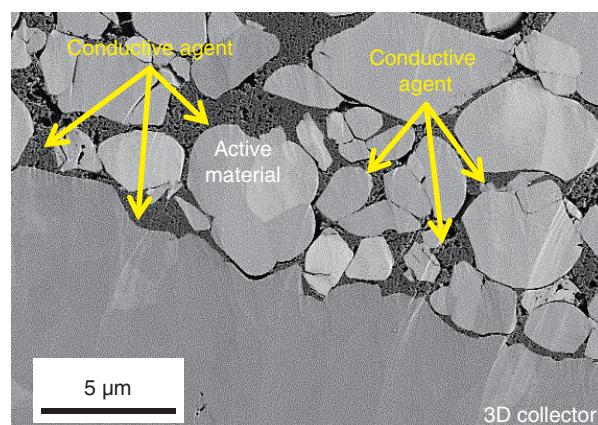
Fig. 8 の (c) では、活物質粒子の隙間に、導電助剤が侵入し、十分に分散していることを確認した。これは、通常の導電助剤 AB の一次粒子径が 48 nm であるのに対し、導電助剤 CSB-2 の一次粒子径が半分以下の 23 nm であるため隙間への充填性が向上したと考えられる。



(a) 3D cathode (standard)



(b) 3D cathode (C coating)



(c) 3D cathode (CSB-2)

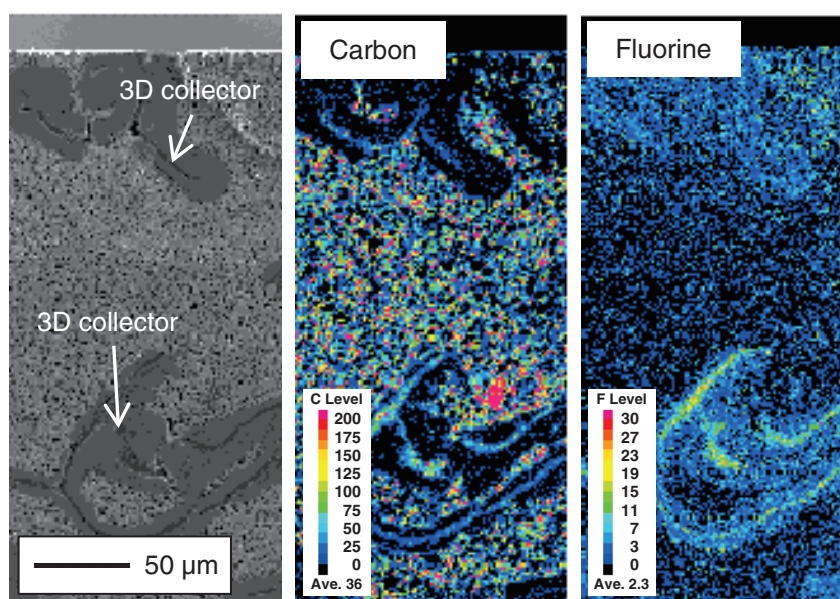
Fig. 8 Cross-sectional SEM images of 3D cathodes

Fig. 9 より、電極全体として、(a) に対し、(c) では導電助剤を示す炭素と、バインダを示すフッ素の分散性が向上していることが確認できる。これは、導電助剤を粉体ではなく溶媒に分散させた状態で適用したことにより、各材料の分散性が向上したためと考えられる。この解析結果から、電極合材内の電子伝導性が向上し、電極の抵抗を抑制する効果が期待できる。また、電極の結着性を向上させるために使用するバインダは、それ自体は電池反応には寄与しないので、分散性が低いと抵抗増加することが知られているが⁽¹¹⁾、(c) 3D 正極 (CSB-2) ではバインダの分散性が向上することで、電極中の反応抵抗を抑制する効果も期待できる。

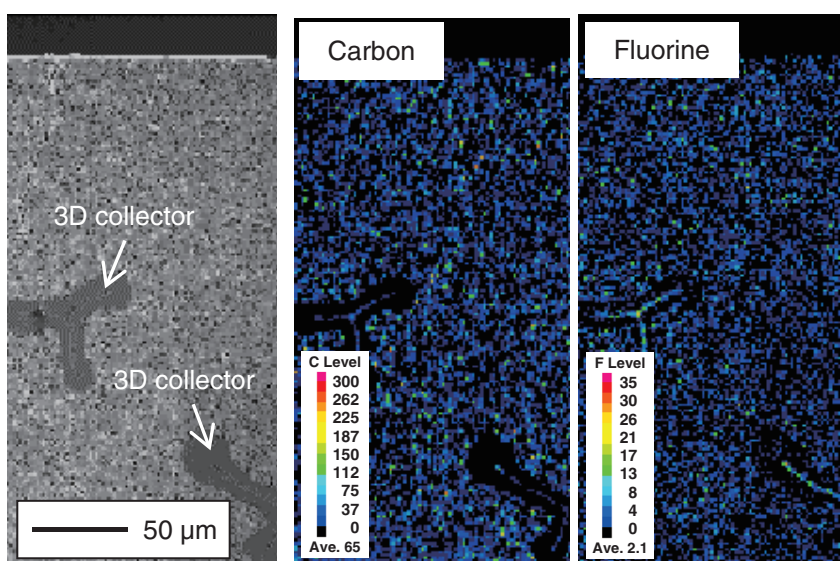
4.2. 正極の初期抵抗測定結果

Fig. 10 に各正極の 10-sec DCR の結果を示す。集電箔正極に対して、すべての 3D 正極で抵抗値を抑制していることを確認した。

抵抗 A は、主たる抵抗成分が電子抵抗であり、集電箔正極が $10.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に対し、3D 正極 (標準) が $8.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であるので、3D 集電体の効果により $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ の低減効果を確認した。また、3D 正極 (C コート) が $7.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、3D 正極 (CSB-2) が $7.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、3D 正極 (標準) に対して、さらに抑制していることを確認した。これは、Fig. 9 の断面 SEM 画像で確認したように、3D 正極 (C コート) は、



(a) 3D cathode (standard)



(c) 3D cathode (CSB-2)

Fig. 9 EPMA elemental mapping analysis of 3D cathode

集電体と活物質の界面の接触性が向上したことで、活物質と集電体間の電子伝導性が増加した効果と考えられる。3D正極(CSB-2)は、活物質間に導電助剤が充填されることで、活物質間の電子伝導性が向上した効果と考えられる。これらの結果から、二つの改善策の効果により、それぞれ電極の電子抵抗を抑制できたことを確認した。

抵抗Bは、主たる抵抗成分が反応抵抗であり、集電箔正極の $0.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に対し、3D正極(標準)と3D正極(Cコート)はそれぞれ $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $1.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と増加し、3D正極(CSB-2)では $0.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と抑制していることを確認した。Fig. 10のEPMAによるフッ素の元素マッピングで、3D正極(標準)はバインダの分散性が低く偏在している箇所を確認し、これが反応抵抗を増加させていると考えられる。3D正極(Cコート)も同じスラリーを使用しているの、同様の傾向である。これに対し、3D正極(CSB-2)はバインダの偏在がなく高い分散性が確認していることから、電極の反応抵抗を抑制していると考えられる。

抵抗Cは、主たる抵抗成分がイオン拡散抵抗であり、集電箔正極の $1.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に対し、3D正極(標準)では $1.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、3D正極(Cコート)は $1.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、3D正極(CSB-2)は $1.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、導電助剤CSB-2の抵抗抑制効果が大きいことを確認した。Table 2の各助剤の物性に示すように導電助剤CSB-2は、その比表面積がABの $41 \text{ m}^2/\text{g}$ に対し $133 \text{ m}^2/\text{g}$ と増加し、溶液の浸透性を示すDBP吸収量がABの $114 \text{ ml}/100\text{g}$ に対し $220 \text{ ml}/100\text{g}$ と増加している。このことから、電極中の細孔への電解液の浸透性が向上することで、活物質へのリチウムイオンの供給が容易になり、電極のイオン拡散抵抗を抑制させたと考えられる。

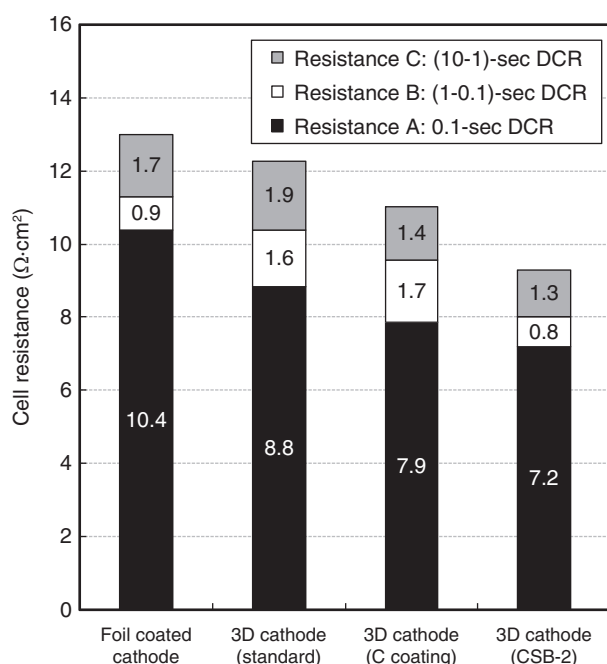


Fig. 10 Results of 10-sec DCR for cathodes

4.3. 正極の耐久性能評価結果

Fig. 11に 45°C サイクル試験における、200サイクルごとの容量変化率を示す。600サイクル後での容量維持率は集電箔正極が79%であるのに対し、3D正極(標準)で84%、3D正極(Cコート)で85%、3D正極(CSB-2)で94%であり、全ての3D正極で容量維持率が向上することを確認した。これは、三次元網目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。3D正極(Cコート)では、集電体と活物質の接触性の向上により界面における電子抵抗の抑制効果があるが、電極の骨格構造および電極合材の内容に変更がないことから、容量劣化に関しては、3D正極(標準)と同等である。一方で、3D正極(CSB-2)では三次元網目構造の劣化抑制効果に加えて、導電助剤の分散性向上による活物質間の導電パス断裂の抑制、および、イオン拡散性の向上によるイオンパス断裂の抑制により、容量劣化の抑制効果が向上していると考えられる。

Fig. 12に 45°C サイクル試験における、600サイクル前後の10-sec DCRの変化を、Table 5に各抵抗成分の数値を示す。Fig. 12, Table 5より集電箔正極に対し、全ての3D正極で10-sec DCRの抵抗増加を抑制していることを確認した。3D正極では、抵抗Aの増加を抑制することで、全体抵抗の増加が抑制されることが確認できる。耐久前後での抵抗Aの変化は、集電箔正極は $10.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ から $26.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ へ2倍以上に増加しているのに対し、3D正極(標準)は $8.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ から $12.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ となっており、抵抗増加を抑制していることを確認した。さらに、3D正極(Cコート)は $7.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ から $10.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、3D正極(CSB-

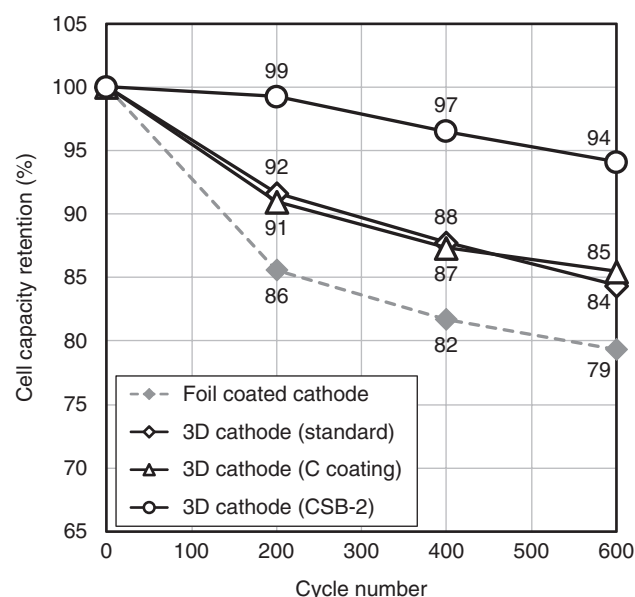


Fig. 11 Capacity retention performance of cathodes

Table 5 Change in cathode resistance

		Reference cathode	3D cathode (standard)	3D cathode (C coating)	3D cathode (CSB-2)
Resistance A ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Before	10.4	8.8	7.9	7.2
	After	26.5	12.3	8.3	8.8
Resistance B ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Before	0.9	1.6	1.7	0.8
	After	4.7	5.0	4.4	3.2
Resistance C ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Before	1.7	1.9	1.4	1.3
	After	3.2	2.6	2.3	1.8

2)では $7.2\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ から $8.8\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ となっており、3D正極(標準)に対して、さらなる抵抗増加の抑制効果を確認した。抵抗Aの主たる抵抗成分が電子抵抗であることから、3D正極ではアルミニウム骨格の構造により、サイクル中の活物質の集電体からの剥離などによる電子伝導パス断裂が抑制されることで抵抗増加を抑制していると考えられる。特に、3D正極(Cコート)では、活物質と集電体間の導電性カーボン粒子による密着した接触により電子伝導パス断裂の抑制効果が高いと考えられる。

4.4. 活物質の導電性評価結果

Fig. 13に 45°C サイクル試験の600サイクル前後における、集電箔正極と3D正極(Cコート)のSPM測定による活物質の導電性評価結果をそれぞれ示す。各電極のSEM断面像の中の粒子が活物質であり、活物質粒子ごとにSPMのプロブを接触させて、8Vのバイアス電圧を印可し、電流値から抵抗値を算出した。抵抗値が、50 M Ω 未満、50 M Ω 以上、500 M Ω 以上、1000 M Ω 以上で、計測し

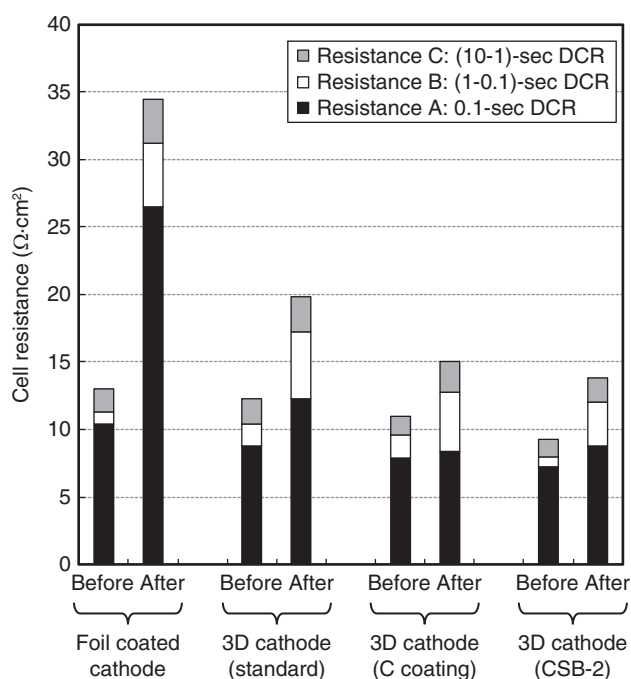
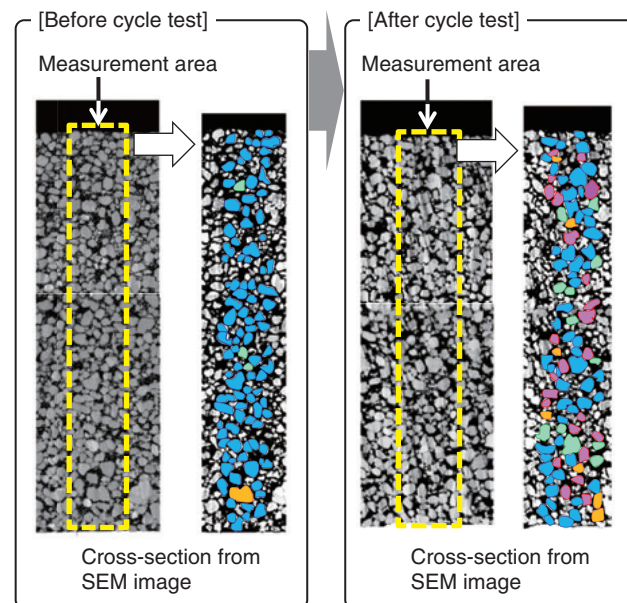
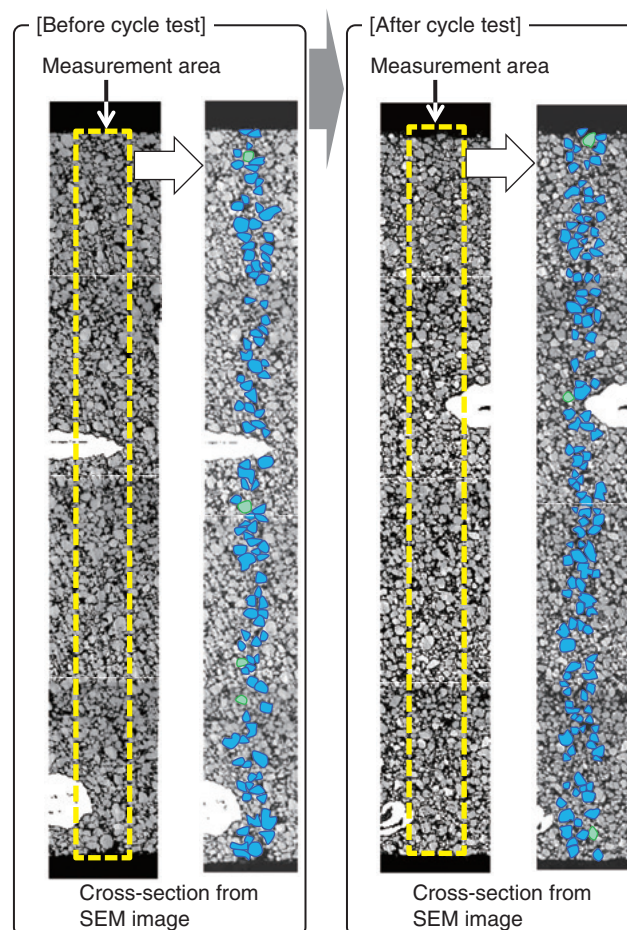


Fig. 12 Resistance performance of cathodes retention



(a) Foil coated cathode



(b) 3D cathode (C coating)

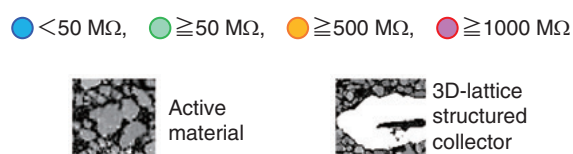


Fig. 13 Results of conductivity measurements by SPM

た活物質を整理した。Fig. 14 に、各電極における活物質の抵抗値ごとの割合を整理したグラフを示す。Fig. 15 に 3D 正極 (C コート) の SPM 測定をアルミニウム集電体付近で計測した結果を示す。

Fig. 13 と Fig. 14 より (a) 集電箔正極のサイクル前後において、抵抗値の大きい活物質の割合が増加していることを確認した。つまり、厚膜化した塗工電極である (a) 集電箔正極では、サイクルを繰り返すことにより電極内の構造が変化し、活物質への電子伝導性が低下し、サイクル後の抵抗が増加すると考えられる。これは、Fig. 12 において、サイクル後に主たる抵抗成分が電子抵抗である抵抗 A が大幅に上昇していることと一致する結果である。

(b) 3D 正極 (C コート) では、サイクル前後における変化は、50 MΩ 以上の活物質は微増であった。したがって、3D

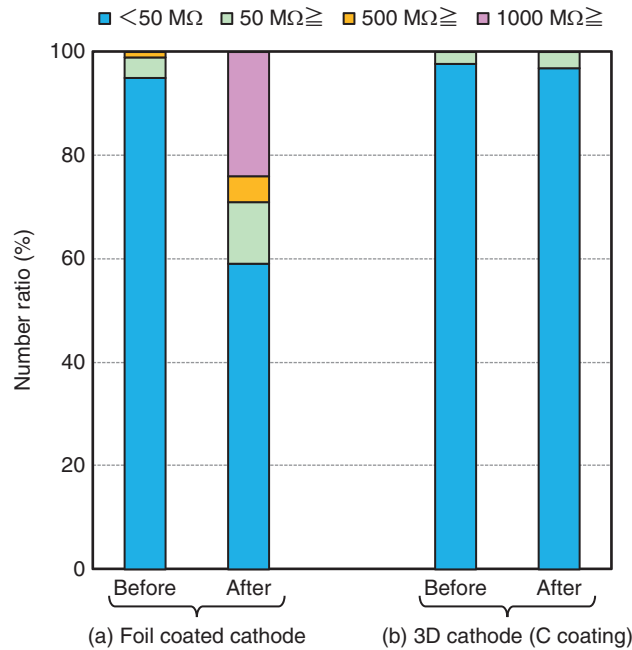


Fig. 14 Relationship between resistance and number of active materials retention

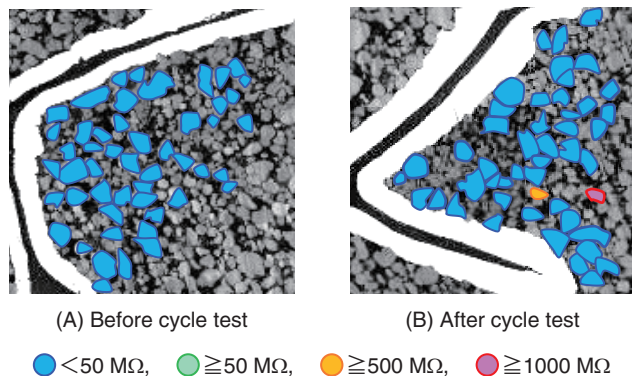


Fig. 15 Results of conductivity measurements of 3D cathode (C coating) by SPM

Table 6 Energy density of cell element

	Reference cell	3D cell
Cathode volume (mL)	4.64	4.56
Anode volume (mL)	4.38	4.52
Separator volume (mL)	1.38	0.81
Element volume (mL)	10.40	9.65
Capacity (Ah)	1.76	1.80
Cell Voltage (V)	3.62	3.61
Energy density (Wh/L)	614	674

正極では、サイクル前後において、活物質への導電性に変化がないことを確認した。3D 正極では、網目構造により集電体が電極の厚さ方向に関係なく一定の割合で存在する。また、Fig. 15 より集電体近傍の活物質の導電性が、耐久後でも安定していることを確認している。つまり、3D 電極では厚膜化した場合でも、電極中に集電体が存在することで、サイクル中の構造変化を抑制し、且つ、活物質と集電体の距離が厚み方向で変化がないことで、活物質への電子伝導パスの断裂を抑制していると考えられる。特に、3D 正極 (C コート) ではカーボン被覆により活物質と集電体の接触性が向上したことで、効果がより向上したと考えられる。これは、Fig. 12 において、サイクル後の抵抗 A の上昇率が 6% 以内に抑制していることから明らかである。

4.5. 積層セル特性

Fig. 16 に、積層セルの定格放電試験における充放電曲線を示す。その放電容量からセルエレメント当たりの体積エネルギー密度を算出した結果を Table 6 に示す。リファレンスセル、三次元網目構造電極セル (以下、3D セル) の

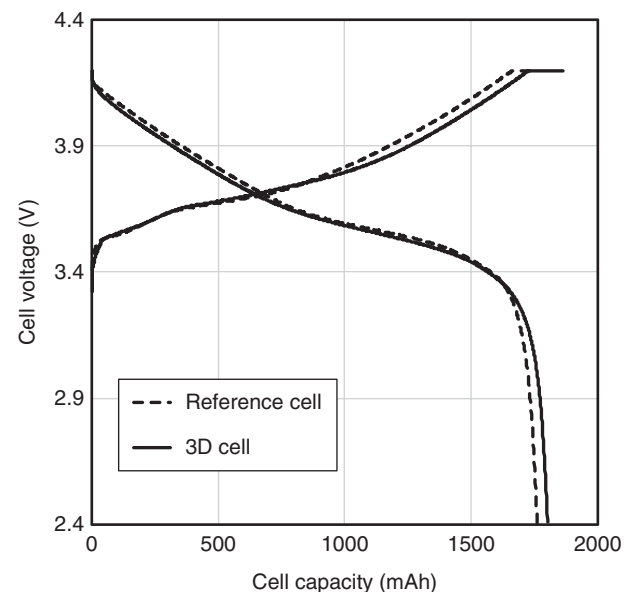


Fig. 16 Charge and discharge curves at 0.3 C

セルエレメント当たりの体積エネルギー密度はそれぞれ、614 Wh/L, 674 Wh/Lであった。したがって、3D 集電体の適用により、体積エネルギー密度が 9.8% 向上することが明らかになった。これは、3D 電極を適用することで、電極の厚膜化が可能となり、Table 4 に示したように電極の積層数が 9 枚から 5 枚に削減された結果、使用するセパレータの体積が 41.7% 削減され、セルエレメント中の活物質割合が増加することで体積エネルギー密度が向上したことを示している。

Fig. 17 に各セルの 10-sec DCR の結果を示す。リファレンスセル 100.5 mΩ に対し、3D セルで 85.1 mΩ で 15.4 mΩ の抵抗抑制を確認した。抵抗 A, 抵抗 B, 抵抗 C がリファレンスセルに対し 3D セルにおいて、それぞれ 24 mΩ の低減, 7.4 mΩ の増加, 1.3 mΩ の増加を確認した。したがって、抵抗 A を低減することで、全体抵抗値が抑制されることを確認した。小型セルによる電極の特性評価で確認したように、3D 電極は電極内に金属骨格が存在するために電子伝導性が向上することで、主たる抵抗成分が電子抵抗である抵抗 A が抑制される。一方で、主たる抵抗成分が反応抵抗である抵抗 B では、Fig. 8 で示した様にバインダの偏在等により抵抗が増加する。また、電極一枚の膜厚が、リファレンスセルの電極に対し 2 倍程度になることでイオン移動距離が増加し、主たる抵抗成分がイオン拡散抵抗である抵抗 C が増加すると考えられる。

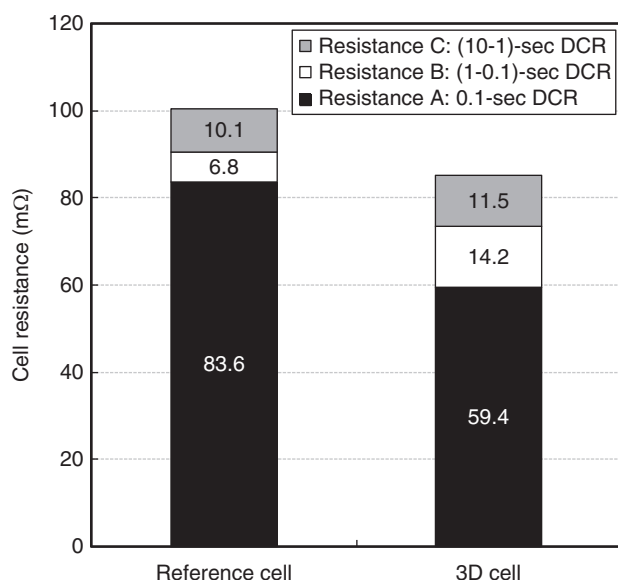


Fig. 17 Results of 10-sec DCR

5. まとめ

リチウムイオン電池への 3D 電極の適用において、課題対応策を実施し、以下の結果を得た。

(1) アルミニウム骨格の表面に導電性カーボンが被覆す

ることで、活物質が導電性のカーボン層を介し集電体に一様に接触していることを確認した。

- (2) 微粒導電助剤を溶媒分散状態で適用することで、各材料の分散性が向上していることを確認した。
- (3) 初期抵抗測定結果より、各抵抗成分の抑制効果を確認した。
- (4) 耐久性評価結果より、容量維持率向上と抵抗増加抑制の効果を確認した。
- (5) 耐久前後の導電性評価を実施し、3D 電極では耐久後においても導電パスの断裂を抑制していることを確認した。
- (6) 3D 電極による目付け量の向上に伴う電極積層数の削減の効果により、セルエレメントの体積エネルギー密度が集電箔電極セルの 614 Wh/L から、三次元網目構造電極セルにより 674 Wh/L と 9.8% の向上を確認した。

以上の結果より、3D 電極を適用することで、リチウムイオン電池のエネルギー密度の向上と、初期抵抗の抑制および耐久性の向上が可能であることを示した。

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係る検討, (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) 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)
- (6) 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)
- (7) 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: 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, Honda R&D Technical Review, Vol. 32, No. 2, p. 115-124
- (8) 加藤直貴, 小野寺伸也, 伊藤知之, 伊藤智博, 立花和宏, 仁科辰夫: 表面処理を施したアルミニウム集電体と電極合材との接触抵抗の発現要因, 化学・技術研究, 第 3 巻, 2 号, p. 157-164, (2014)

- (9) 本居徹也, 田中宏樹, 加藤治: リチウムイオン電池集電体用アルミニウム箔, UACJ technical Reports, Vol. 1, p. 125-130, (2014)
- (10) 海野裕人, 永田辰夫, 藤本直樹, 福田将大: リチウムイオン二次電池用鉄系金属箔集電体, 日本製鉄技報, 第412号, p. 173-183, (2019)
- (11) 和田徹也, 立花和宏, 木俣光正, 末広省吾, 芳尾真幸, 平井敏郎, 武内正隆, 武田真一, 内山知也, 長谷川政裕, 大澤善美, 大坪泰文, 大佐々邦久, 前野聖二, 松永昌之, 若原章博, 芝田隼次, 菰田悦之, 金村聖志, 院去貢, 井上義之, 綾部守久, 山田博俊, 薮内庸介: Li 二次電池電極材料のスラリー調整: 技術情報協会, p. 255-262, (2009)
- (12) 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)
- (13) 田尾洋平, 増田真規, 山福太郎, 森澄男, 佐々木丈, 稲益徳雄, 吉田浩明: 対称モデルセルを用いたリチウムイオン電池の直流抵抗の解析, GS Yuasa Technical Report, 第11巻, 第2号, p. 17-23, (2014)

■ 著 者 ■



田名網 潔



田中 俊 充



磯谷 祐二



青柳 真太郎



細江 晃久



竹林 浩



奥野 一 樹



山本 琢磨