

[研究助成 (C)]

レーザー加工によるリチウムイオン電池用穴あき電極の作製及び
固体電解質への適用Development of through-holed electrodes for lithium ion batteries by a laser and
application to solid electrolytes

2197010



研究代表者 神奈川大学大学院 工学研究科 博士後期課程 津田 喬 史

[研究の目的]

クリーンなエネルギーである電気エネルギーが21世紀のエネルギーの中心に位置すると考えられており、特に電気エネルギーの有効活用が可能なりチウムイオン電池 (LIB) は、ノートパソコンなどの小型電子機器だけでなく電気自動車やハイブリット自動車といった大型機器にも使用されている。しかし、高速充放電、充放電サイクル安定性といった点において現行の電池に用いられる電極材料の更なる性能向上には未だ高いハードルがある。さらに、不燃性である固体電解質を用いた電気自動車の開発も行われており更なる LIB の性能向上及び詳細な充放電メカニズムの解析等が望まれている。近年、電極活物質層にレーザーを用いて穴あき加工を施すことによって電極の高速充放電特性が向上することが報告されている。穴あき加工によって充放電反応が促進されていることが性能向上の要因となっていることが報告されているが、電池性能に対するレーザー加工の最適条件においては未解決である。本研究はピコ秒パルスレーザーを用いて穴あき加工電極を作製し、穴あき電極を用いた LIB 用電極の電気化学的性能向上について検討した。検討項目として、これまでの平面的な LIB 用集電体に対して三次元加工を施した三次元箔による電池性能の向上を目指した。さらに、COMSOL Multiphy-

sics を用いた穴あき加工電極構造モデルに対する充放電シミュレーション解析を行った。これらの結果を基に、固体電解質に対する穴あき電極の適用に関して検討した。

[研究の内容、成果]

本研究に用いた LFP 電極は LiFePO_4 : Acetylene Black (AB) : ポリフッ化ビニリデン (PVdF) = 86 : 7 : 7 の割合で Al 集電体に塗工し、乾燥させることにより得た。その後、穴なし電極にレーザーで開口径 $20 \mu\text{m}$ 、開口率 1% となるように穴あき加工した。3D 非貫通集電体に塗布された電極に対して断面 SEM 観察を行った結果を Fig. 1 に示す。 $160 \mu\text{m}$ の高低差を Al 集電体に設けた電極に対して電極材料を塗布した後、密度を適正な状態にするべくロールプレスを行った結果全体の電極幅は約 $100 \mu\text{m}$ まで圧縮しているような状態であるこ

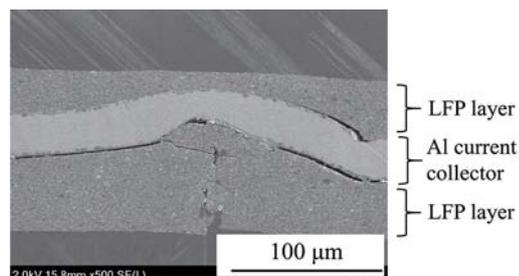


Fig. 1 Cross-sectional SEM image of the LFP electrode with 3D structured current collector.

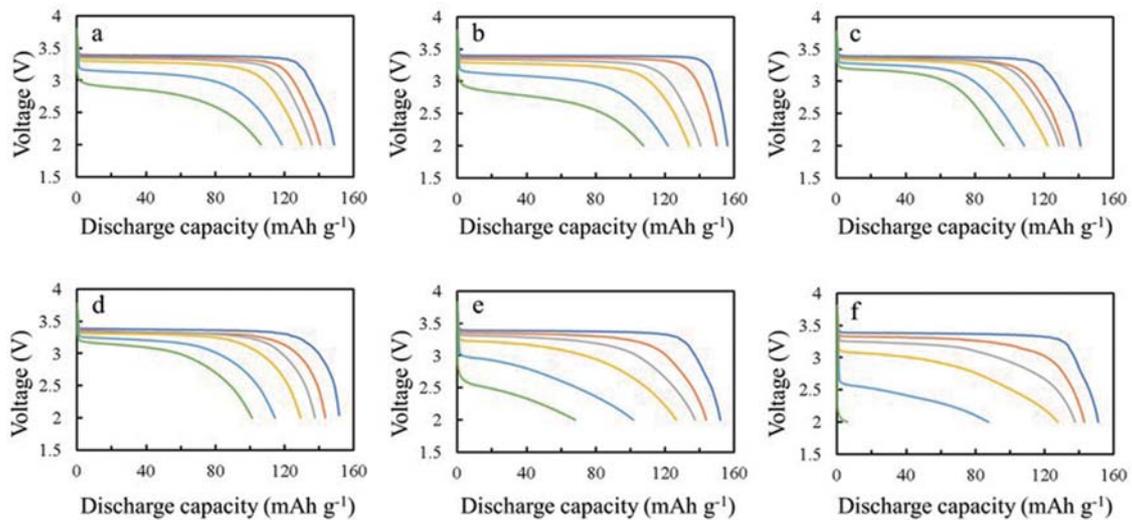


Fig. 2 Discharge voltage curves of the cells with LFP cathodes. Discharge rate : 0.1 (—), 0.5 (—), 1 (—), 2 (—), 5 (—) and 10 (—) C. (a) : non-porous LFP electrodes with 3D structured current collector (height : 160 μm), (b) : porous LFP electrodes with 3D structured current collector (height : 160 μm), (c) : porous LFP electrodes with 3D structured current collector (height : 100 μm), (d) : porous LFP electrodes (hole diameter : 20 μm , hole opening rate : 1%), (e) : non-porous LFP electrodes with 3D structured current collector (height : 100 μm), (f) : non-porous LFP/graphite electrodes.

とが分かった。中央に位置する Al 集電体がこれまでの電極と異なり凹凸状になっている様子を確認することができる。また、凸上の部分には電極活物質材料が薄く塗布された状態となっており、凹の部分では多くの電極活物質材料が塗布されているのが見受けられる。作製された電極と従来の電極との比較を行うためにレート試験を行った。レート試験から得られた放電曲線を Fig. 2 に示す。穴なし未加工電極は放電レートが高くなるにつれ過電圧が大きくなり、放電レート 10 C では 5 mAh g^{-1} 程度の放電容量しか取り出せなくなっている。一方で 3D 非貫通集電体を用いた場合放電容量が向上していることが観測できた。160 μm の高低差を有する 3D 非貫通集電体では放電レート 10 C でもほとんど過電圧の影響が放電曲線から観測することができないため、立体的な電極構造が放電容量の低下を抑制していることが推測できる。また、比較のために通常の Al 集電体を用いた電池のレート試験における放電曲線と比較しても大きな差異はないことが推測される。そして、高低差が 100 μm の電極を用いた場合だと 160 μm のものより高レート時における放電

容量が低下していることが観測できる。穴なし電極を用いた電池の容量保持率はレートが高くなるにつれて直線的に容量保持率が低下していることが観測できる。これはこれまでの穴なし電極での結果と同様であり、放電レート 10 C では放電容量保持率が数 % となっている。一方で放電レート 10 C での 160 μm の高低差を有する 3D 非貫通集電体を用いた場合だと、通常の Al 集電体に穴あき加工を施した LFP 電極と同様であり 70% 程度の容量保持率を示していることを観測できた。つまりこれまでの結果において穴あき貫通電極は開口部における Li^+ イオン拡散経路の増大による容量保持率低下の抑制が生じていることが電気化学インピーダンス試験の結果からも支持されているが、同様なことが今回の 3 次元非貫通電極でも起きていることが考えられる。断面 SEM 像の結果を踏まえると凸面での電極材料は従来の 2 次元的に平面な Al 集電体と比べてより集電体と活物質電極材料が接触していると推測される。つまり、LFP の低い電子伝導性は 3 次元非貫通集電体との接触面によって向上したため穴あき加工電極に匹敵する容量保持率の向上が起きたの

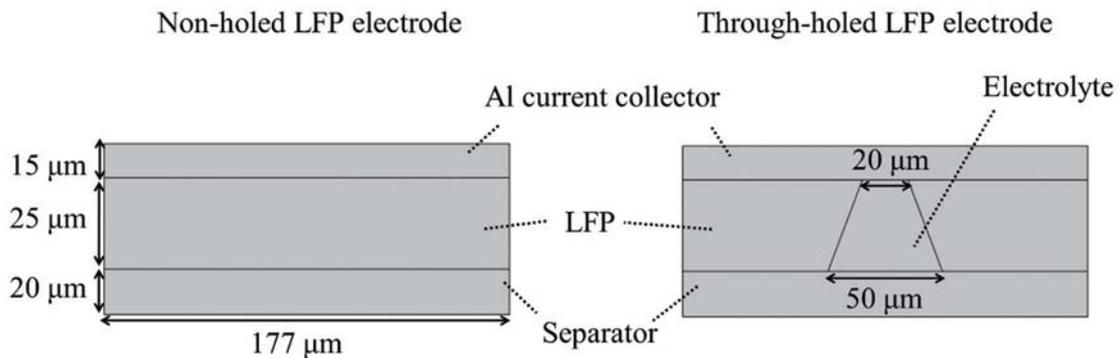


Fig. 3 Schematic of the non-holed LFP electrode and the through-holed LFP electrode on COMSOL Multiphysics.

ではないかと推測する。比較として、 $160\ \mu\text{m}$ の高低差を有する3D非貫通集電体にたいしてLFPを塗布した後穴あき加工を施した電極は他の電極と比べて更なる容量保持率の向上を示すと考えられたが、大きな容量保持率の差異は見受けられず、放電レート10Cにおいて70%程度であった。比較として、より大きな開口径($100\ \mu\text{m}$)を施した電極を作製したが、先ほどと同様に穴なしの3D非貫通集電体を用いた電池のレート試験結果と同様であることが観測された。3D非貫通集電体に穴あき加工を行っても容量保持率に変化が見られないのは、これまでに得られた結果と同様に既に3D非貫通集電体の構造が容量保持率の低下を抑制していることが考えられる。これは、放電レート10Cの際に70%以上の容量保持率の向上がこれまでの穴あき加工された電極でも見受けられないことに起因している。つまり、これ以上の容量率の向上は電極構造の制御ではなくLFP粒子へのコーティングによる電子伝導性の向上や組成に対する元素置換といったことが求められると考えられる。今後は三次元電極に対してコンポジット電極といった異なる活物質に対する電極構造の寄与や、プレドープ反応においてどのような有効性をもたらすかを検討することも必要だと考えられる。

[シミュレーション解析による穴あき電極の充放電メカニズムの解析]

これまでの電極構造に対する3D化を施したことによる電気化学特性の向上のメカニズムを解析するために、COMSOL Multiphysicsを用いて穴あき開口部の充放電反応等を検討した。穴あき電極を二次元的にした模式図をFig. 3に示す。開口条件と同様の電極をソフトウェア上で再現するために、開口径を $20\ \mu\text{m}$ そして開口率を1%とした電極をCOMSOL Multiphysicsを用いて作製した。しかし、実際に用いた電極を再現すると面積は $6.8\ \text{cm}^2$ の電極に対して穴を約25000個作製しなくてはならず、演算処理に膨大な負担を強いることになってしまう。より現実的な試行を行うために、穴が一つだけ空いている電極を解析モデルとして採用した。電極の開口部一つ当たりにおける面積は $5.6 \times 10^{-4}\ \text{cm}^2$ であり一辺が $177\ \mu\text{m}$ になるように入力した。電極モデルとして、正極に対してLi金属を対極としたモデルとしている。セパレーターより下側をLi金属の領域とすることでLFP電極に対する対極となるように設定した。穴あき加工電極の解析において、屈曲度を穴あき加工された電極の開口部に近づけて小さくなるような構造モデルを作製した。各電極を用いた電池のシミュレーションにおけるレート試験結果をFig. 4に示す。放電レートが10Cの時、穴なし電極の容量保持率はほぼ0%程度まで低下しているのに対して、穴あ

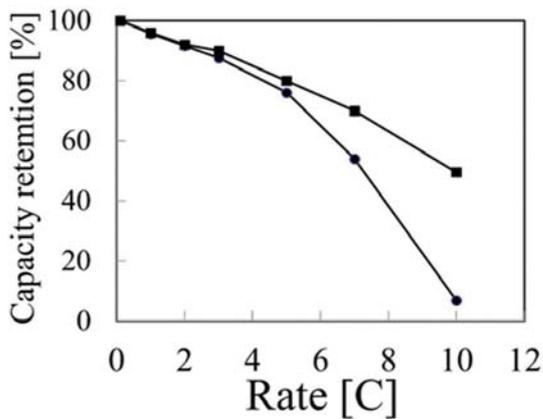


Fig. 4 Discharge capacity retention vs. C-rate for LFP cathodes. Through-holed LFP electrodes (■) and Non-holed LFP electrodes (●).

き電極では容量保持率が向上し、実際のレート試験と同様な傾向を得ることができた。電極の放電反応状態 (State of discharge: SOD) 分布を Fig. 5 に示す。穴あき加工および穴なし電極の屈曲度はそれぞれ 3~8 及び 8 と設定されている。穴なし電極では放電反応がセパレーター側、つまり対極と近い表面層において進行していることが観測できる。低レートでは SOD の分布における勾配は小さいのに対して、高レートでの電極内部における勾配の大きい SOD 分布が過電圧といった容量保持率を低下させる要因となっていることが考えられる。一方で、穴あき加工電極では開口部の側面でも反応が進行している様子を観測することができる。これまでの研究によって示唆されていたが、今回のシミュレーション上での放電反応でも同

様の傾向を得ることができた。

[穴あき電極を用いた固体電解質への適用]

穴あき電極に対して固体電解質を塗布し、穴なし電極よりも優れた電池性能を示すことができるのか検討した。これまでと同様に作製した穴あきまたは穴なし電極上に対して Lithium Bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (LITFSI) と ethylene oxide (PEO) における Li: O 比が 1:24 となるように有機溶媒に溶解させた溶液を塗布し、高温で 1 時間程度乾燥させることにより固体電解質膜を電極上に形成させた。各電極をコインセルサイズに打ち抜き、Li 金属を対極にすることで全固体電池を作製した。作製された全固体電池を 50℃ の恒温槽にて充放電試験を行った。各電池におけるレート試験結果を Fig. 6 に示す。穴なし及び穴あき電極の放電容量は放電レートが上昇していくにしたがって大きく減少していくことが観測された。これまでの有機系電解液を用いた場合、穴あき電極だと放電レートが 10 C、つまり充電または放電が 6 分で完了するように電流を印加させた場合だと放電容量保持率が約 70~75% 程度であったことが観測されている。今回の全固体電池では放電レートが 1 C でも放電容量保持率が大きく低下していたことから、固体電解質での接触抵抗が大きく影響していると考えられる。穴あき電極を用いた電池における容量保持率は穴な

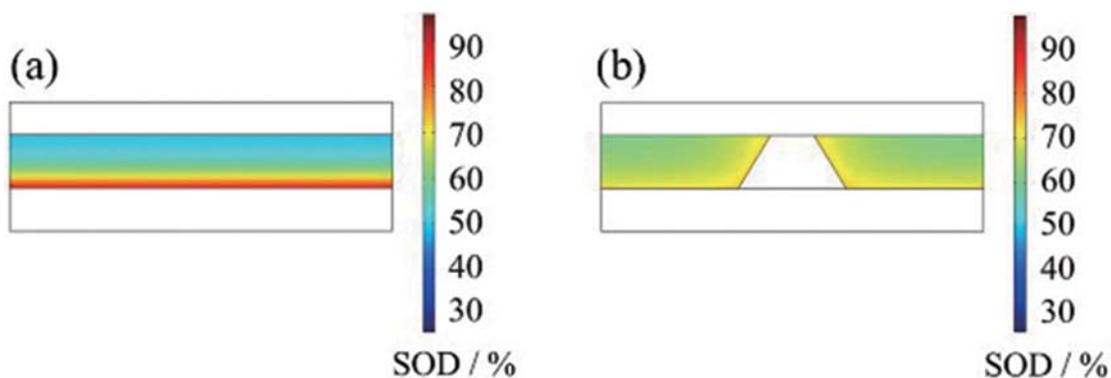


Fig. 5 Simulated SOD distribution of the cells with the non-holed LFP electrode at 5 C (a) and the through-holed LFP electrode at 5 C (b).

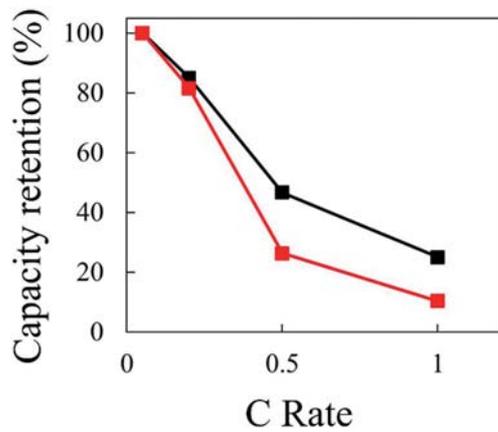


Fig. 6 Discharge capacity retention vs. C-rate in the all-solid-state batteries with through-holed LFP cathodes (■) and non-holed LFP cathodes (■).

し電極よりも優れていることが観測できた。このことから、穴に存在する固体電解質膜が有機

系電解液の場合と同様に Li^+ イオン拡散経路を増大させることによって放電容量保持率が促進されたのではないかと考えられる。

[今後の研究の方向, 課題]

今後の取り組みとして、より穴あき電極にとって好適な固体電解質界面との接触を踏まえた電池設計が必要となると考えられる。また、シミュレーション解析に用いる穴あき加工条件等の検討や、より大型化した積層型穴あき電極構造を構築し、ラボスケールから実用化を踏まえた充放電メカニズムの検討を行い、電池性能の向上に向けた検討が必要である。