

3. 1部

1. [4] T. Tsuda, *et. al.*, "An Improved High-rate Discharging Performance of "Unbalanced" LiFePO<sub>4</sub> Cathodes with Different LiFePO<sub>4</sub> Loadings by a Grid-patterned Micrometer Size-holed Electrode Structuring", *Electrochemistry*, 87(6), 370-378 (2019).

2. インターネットを通じた公表(2019年10月)

3. 1部

1. [6] 津田喬史他, "穴あきグラファイト電極積層セルのLi<sup>+</sup>イオンプレードにおける電極開口条件および反応温度とプレード速度の関係", *Electrochemistry*, 86, 10-18 (2018).

2. インターネットを通じた公表(2017年12月)

3. 1部

令和 2年 1月 14日

学位申請者

氏 名 津田 喬史



ピコ秒パルスレーザーを用いて作製した穴あき電極による高速充放電、

リチウムイオンプレドープの実現による次世代二次電池の創成

松本研究室

津田喬史 (工学研究科応用化学専攻 201770194)

### 【緒言】

リチウムイオン電池(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性能向上には未だ高いハードルがある。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。得られた結果に対する反応メカニズムを検討するために、COMSOL Multiphysics を用いて電極内部の充放電挙動を解析した。また、グラファイトに対するプレドープ反応の高速化を検討した。

### 【実験・結果と考察】

#### 穴あき LiFePO<sub>4</sub> 正極/Graphite 負極を用いたラミネート電池における出力特性及び充放電メカニズムの解析

本研究に用いた LFP 電極は LiFePO<sub>4</sub>: 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。Graphite (Graph) 電極の作製方法として、Graph : VGCF : CMC : SBR = 91 : 5 : 2 : 2 の割合で混合したスラリーを Cu 集電体に両面塗工した。その後、穴なし電極にレーザーで開口径 20 μm、開口率 1% となるように穴あき加工した。そして、ラミネートセルを作製し、25、-10 °C 各温度条件下にてレート試験を行い、容量保持率からサイクル特性、耐久性を評価した。穴あき加工電極は穴なし電極や穴あき集電体電極を用いた場合よりも優れた容量保持率を示すことが得られた (Fig. 1)。低温度下(-10 °C)におけるレート試験においても穴あき加工電極を用いた場合の方が優れている結果を得ることができた。インピーダンス試験によって、電荷移動抵抗に帰属できる抵抗成分が穴あき加工電極において顕著に小さいことが明らかとなった。電解液成分といった他の内部抵抗成分と比べると、劇的に減少し、電荷移動抵抗の減少が優れた容量保持率を示す結果につながったと考えられる。

#### 厚塗り穴あき電極の作製及び出力特性の検討

本研究に用いた穴あき LFP 電極は前述と同様の操作において作製した。この時、標準膜厚電極(電極活物質密度 : 2.3 mg·cm<sup>-2</sup>)と中間膜厚電極(4.0 mg·cm<sup>-2</sup>)及び厚塗り電極(6.6 mg·cm<sup>-2</sup>)を作製した。穴あき貫通電極にお

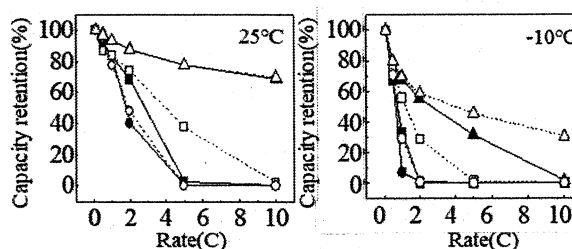


Fig. 1 Discharge capacity retention vs. C-rate in the cells laminated with one (closed symbol) and four (open symbol) pairs of a graphite anode and a LFP cathode in (A) 25 and (B) -10 °C. (▲, △): porous LFP/graphite electrodes, (●, ○): LFP/graphite electrodes prepared with punched Cu and Al current collectors, (■, □): non-porous LFP/graphite electrodes. Hole diameter: (▲, △) 20, (●, ○) 365 (Al) and 330 (Cu) μm, hole opening rate: (▲, △) 1, (●, ○) 17 (Al) and 14 (Cu) %.

いて入射側から出射側にかけてクレーター状の開口状態が観察された。また、電極のレーザー入射面側においてダマのような物が開口部に存在していることが観察された。これは、LFP がレーザー照射された際の熱の影響によって酸化物となったことがラマンスペクトルから得ることができた。また、クレーターは膜厚が増加するに従って大きくなっており、膜厚が増加した分飛散または蒸発した活物質等を含む電極材料

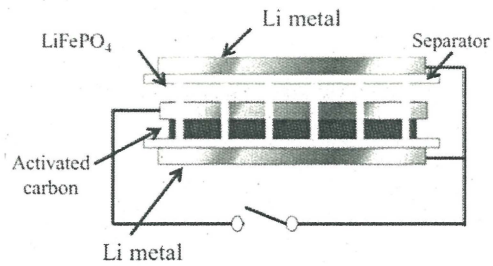


Fig. 2. Schematic of the through-holed LFP/AC electrode.

が増加したことが考えられる。穴なし、穴あき貫通及び穴あき非貫通電極の各膜厚のレート試験結果において、穴なし電極では電極厚増加に伴いレート特性が低下していることが観測された。LFP は電極の膜厚の増加によって Li<sup>+</sup>イオン拡散抵抗が増大し、さらに LFP の持つ低い導電性との相乗効果によって高い過電圧が発生したことに起因していると考えられる。放電レート 10 C において厚塗り電極では約 56 % まで容量保持率は低下したが穴あき貫通加工した電極では 10 C においても膜厚の増加による容量保持率の低下は観測されなかった。また、両面の膜厚を変化させたアンバランス電極において、穴あき加工を施すと、アンバランス電極でも容量保持率が向上していることが観測された。穴なし電極の場合だと、膜厚のアンバランス化によって大きく容量保持率が低下したとことと比較すると、穴あき加工によって充放電反応は促進されたと考えられる。

#### 穴あき LFP/AC)ハイブリッド電極の作製による LiFePO<sub>4</sub> 正極の出力特性向上の検討

LIB は高速放電反応による容量低下が欠点であり、電気自動車等大型機器への搭載には更なる高速充放電特性の向上が必要である。一方、電気二重層キャパシタに用いられる活性炭(AC)は材料の比表面積が LIB 用電極材料よりも大きく、優れた安定性と高速放電特性を持つ。そこで、我々は集電体の両面にそれぞれ LFP と AC を塗布し、さらにレーザーを用いて電極に穴あき加工を施し、充放電反応に伴い LFP と AC 間の穴を介した Li<sup>+</sup>イオンとエネルギー移動を生じるエネルギー移動型電池の開発を行った。Fig. 2 に穴あき加工 LFP/AC 電極の模式図を示す。作製した電極を用いて高速複数回放電試験を行い、放電容量保持率の比較を行った。複数回放電試験は完全に電池を充電させた後、AC の容量が得られるまで放電を行い、その後休止を挟んで規定回数放電反応を実施した。この時に高速放電反応で得られた放電容量を容量保持率として算出し、各レートごとにおける容量保持率を評価した。複数回放電試験において、穴あき貫通 LFP/AC 電極が最も優れた性能を示した(Fig. 3)。この結果を基にエネルギー移動メカニズムを検討した結果、電極の開口径が小さくなるごとに Li イオン拡散経路が増加することになり、結果として開口径が小さいとエネルギー移動が増加したことが観測された。

#### 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解析

本研究では穴あき加工された電極をシミュレーションソフト COMSOL Multiphysics 上で構築し、開口部における Li<sup>+</sup>イオン拡散や電極内部における充電状態を検討した。穴あき電極

の屈曲度を穴あき加工された電極の開口部に近づくとつれて小さくなる構造モデルを作製した。各電極を用いた電池のレート試験結果、実際のレート試験と同様な傾向を得ることができた。電極の膜厚を変更した場合、電極の膜厚に伴って放電容量保持率が低下していることが観測できた。穴あき加工電極は実際の電極と同様に膜厚が増加しても容量保持率の低下を抑制していることが観測できた(Fig. 4)。穴あき加工を施したグラファイト電極におけるLi<sup>+</sup>イオンプレドープ反応の高速化

本研究は、Li<sup>+</sup>プレドープに要する時間をより短くするために、穴あきグラファイト電極を用いてLi<sup>+</sup>イオンの移動がより行いやすい条件を探索した。プレドープ速度の開口径依存性において、電極の開口径が小さくなるごとに反応速度が向上していることが観測できた。穴あき集電体にグラファイトを塗布した場合よりも、グラファイトを塗布した後に穴あき加工した方が優れたプレドープ速度が得られることが分かった。穴が貫通している電極構造の方がよりスムーズにLi<sup>+</sup>イオンが移動しやすいと考えられる。このことから、小さい穴を数多くあけることが、Li<sup>+</sup>イオンの移動抵抗を軽減し、Li<sup>+</sup>イオンプレドープ反応速度を促進させる有効な方法であることが確認できた。

#### 【発表論文】

- [1] T. Tsuda, et. al., "Improvement of high-rate charging/discharging performance of a lithium ion battery composed of laminated LiFePO<sub>4</sub> cathodes/ graphite anodes having porous electrode structure fabricated with a pico-second pulsed laser", *Electrochimica Acta*, **291**, 267-277 (2018).
- [2] T. Tsuda, et. al., "Improvement of high-rate discharging performance of LiFePO<sub>4</sub> cathodes by forming micrometer-sized through-holed electrode structures with a pico-second pulsed laser", *Electrochimica Acta*, **296**, 27-38 (2019).
- [3] T. Tsuda, et. al., "Improvement of High-Rate Performance of LiFePO<sub>4</sub> Cathode with Through-Holed LiFePO<sub>4</sub>/Activated Carbon Hybrid Electrode Structure Fabricated with a Pico-second Pulsed Laser", *Electrochimica Acta*, **298**, 827-834 (2019).

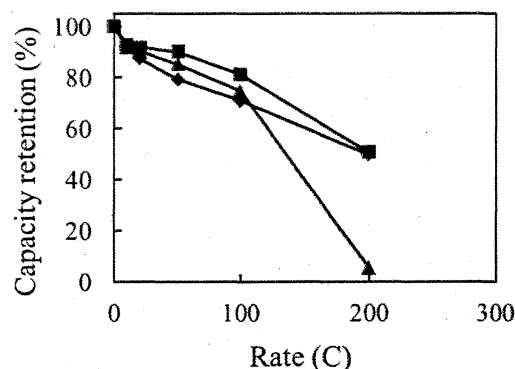


Fig. 3 Discharge capacity retention vs. C-rate in through-holed (■) LFP/AC and (◆) LFP/LFP cathodes, and (▲) non-through-holed LFP/AC cathode.

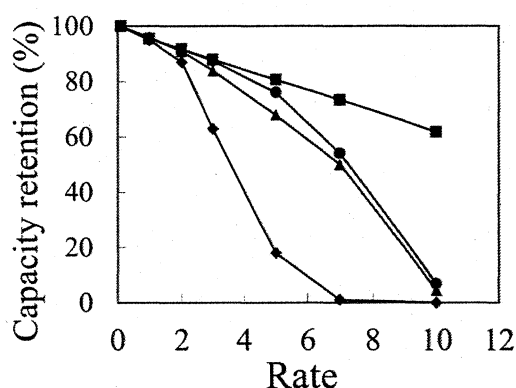


Fig. 4. Discharge capacity retention vs. C-rate in through-holed LFP cathodes having the layer thickness of 25(■) and 50(▲) μm and non-holed LFP cathodes having the layer thickness of 25(●) and 50(◆) μm

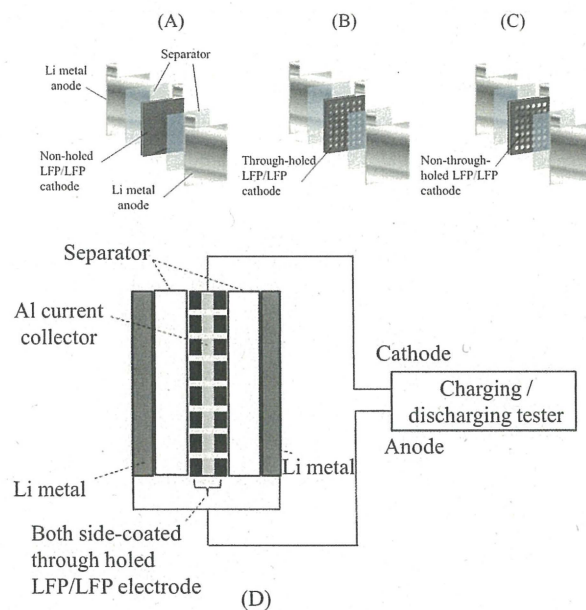
Development of next generation storage devices having high performance and holed structures fabricated with a pico-second pulsed laser and Li<sup>+</sup> ion pre-dope

Graduate school of engineering  
Department of applied chemistry  
Takashi TSUDA (201770194)

[Abstract]

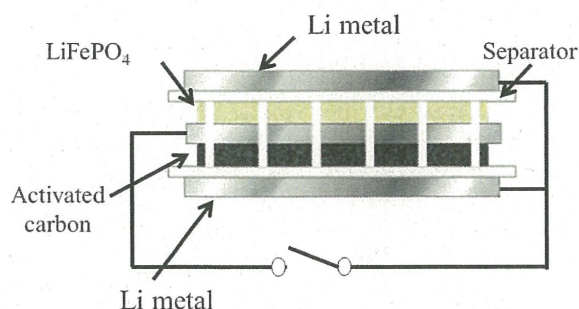
Storage devices (*e. g.*, Lithium-ion batteries (LIBs)) are considered promising devices for solving the recent problems of global warming and air pollution. However, at present, developing storage devices with high energy density, high power density, and good charge–discharge cycling stability remains challenging. Moreover, solid electrolyte interphase (SEI) formed on the graphite anodes in the charge-discharge cycles should be reduced and controlled because SEI formation is the one of the causes of degradation of battery performance. Recently, Pröll et al. [1] have reported improvements in the high-rate performance of LIBs with three-dimensional (3D) porous LiFePO<sub>4</sub> (LFP) electrodes prepared via the laser irradiation process [2]. Additionally, Li<sup>+</sup> ion pre-doping is expected to improve the irreversible capacity loss regarding SEI. However, the optimal shape and thickness of 3D porous structures and have still not been determined. Additionally, the fabrication of the cells with pre-doped graphite electrodes increases the cost, time, and process regarding the Li<sup>+</sup>-ion pre-doping method.

In this study, through-holed porous LFP cathodes having different thickness were fabricated with a pico-second pulsed laser and evaluated the performance of the cell with porous electrodes and its charge-discharge mechanism (Fig. 1).

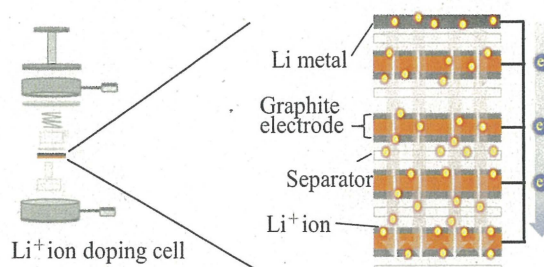


**Fig. 1.** Schematic description of the symmetric cell arrangement of the cells used. (A) Non-holed, (B) through-holed and (C) non-through-holed LFP/LFP cathodes. (D): the common electronic connection of the cell (typically composed of the through-holed LFP/LFP cathode (B)) to the charging/discharging tester for the charging/discharging test.

Furthermore, activated carbon (AC) might play key role in improving the high-rate charge–discharge capacity retention of LIBs. In the present study, through-holed and non-through-holed LFP/AC hybrid electrodes were fabricated using a picosecond laser (Fig. 2). The LFP and AC layers were coated onto one side and the other side. We evaluated the effect of the AC layer in the through-holed LFP/AC cathode in the high-rate charge–discharge capacity retention. Secondary, the  $\text{Li}^+$  ion pre-doping reaction speed of laminated porous graphite electrodes with various pore sizes fabricated with a picosecond pulsed laser was evaluated (Fig. 3). To confirm the effect of laser on the surface of graphite, x-ray photoelectron spectroscopy and raman spectroscopy were carried out. Moreover,  $\text{Li}^+$



**Fig. 2.** Schematic of the through-holed LFP/AC electrode.



**Fig. 3.** Schematic of Pre-doping method

ion diffusion path ways in the cell with laminated graphite electrodes having different diameter of holes (10-50  $\mu\text{m}$ ) were studied using electro impedance spectroscopy. Furthermore, charge-discharge mechanisms of porous LFP electrodes were analyzed by COMSOL Multiphysics.

Capacity retention of the cells composed of porous graphite and LFP electrodes was the highest in the tested electrodes. Furthermore, in the result of EIS tests, semi circle corresponding to the charge transfer of the cells composed of porous graphite and LFP electrodes was the smallest that of the cells with non-porous graphite and LFP electrodes and graphite and LFP electrodes that were prepared with punched Cu and Al current collectors. Additionally, although capacity retention of non-holed LFP electrodes with thick layer was decreased compared with non-holed LFP electrodes with thin layer, porous LFP electrodes with thick layer improved the battery performance (Fig. 4). In the discharge performance tests of the cells with the through-holed LFP/AC having different pore diameters, through-holed LFP/AC cathode with the smaller pore diameter showed good high-rate discharge performance. Additionally, in the result of mechanism tests, it is indicated that  $\text{Li}^+$  ions adsorbed on the AC electrodes move to LFP electrodes with energy transfer.

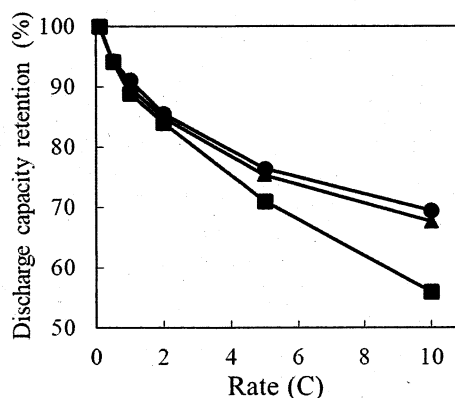
In the result of simulated discharge performance tests of non-holed and through-holed LFP cathodes, simulated capacity retention of the cells with through-holed LFP cathodes was higher than that of the cells with non-holed LFP cathodes.

In the result of the pre-doping reaction of laminated graphite electrodes (opening rate: 1%) at

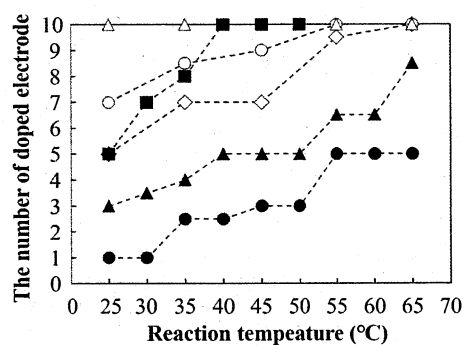
various pore sizes at 25 °C, the pre-doped cell was broken down to evaluate (the pre-doping level) the progression the pre-doping reaction in the laminated graphite electrodes. Pre-doping reaction speed of porous graphite electrodes was 2 times faster than that of graphite coated porous current collectors. In addition, the number of pre-doped porous graphite electrodes was 2 times more than that of graphite coated porous current collectors at various temperatures. At 65 °C, all of the porous graphite electrodes were pre-doped completely in 15 hours (Fig. 5). In the fabrication process of the graphite-coated porous current collectors prepared with punching method, it is considered that graphite particles exist not only on the porous current collector but also in the pores because graphite was coated on the porous current collector. During the pre-doping reaction in the graphite-coated porous current collectors prepared with punching method, Li<sup>+</sup> ion moves from Li metal to graphite electrodes through the pores, that is, Li<sup>+</sup> ion moving is blocked by graphite particles in the pores. Therefore, it is considered that pre-doping reaction speed of the porous graphite electrodes having through-holes is faster than that of the graphite-coated porous current collectors prepared with punching method.

#### References

- [1] J. Pröll, H. Kim, A. Piqué, H.J. Seifert, W. Pfleging, Laser-printing and femtosecond-laser structuring of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite cathodes for Li-ion micro batteries, *Journal of Power Sources*, 255 (2014) 116-124.
- [2] Z. Wang, Y. Fu, Z. Zhang, S. Yuan, K. Amine, V. Battaglia, G. Liu, Application of Stabilized Lithium Metal Powder (SLMP<sup>®</sup>) in graphite anode – A high efficient prelithiation method for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 260 (2014) 57-61.



**Fig. 4** Discharge capacity retention vs. C-rate for non-holed (■), through-holed (●) and non-through-holed (▲) cathodes. The thickness of LFP layer is 43.0 μm.



**Fig. 5.** Dependence of the number of doped electrode in the porous graphite (◇, ○, △) and graphite/porous Cu current collector (●, ▲, ■) anodes (average hole diameter on graphite layer and current collector: 20 μm), which were laminated, after pre-doping reaction for 15 (◇), 20 (○, ●), 40 (△, ▲) and 60 (■) h on the reaction temperature. The opening rate of holes on the graphite and Cu current collectors are 1%.

# Contents

## Chapter 1. 序論

1.1 蓄電デバイス	1
1.2 リチウムイオン二次電池	1
1.2.1 リチウムイオン二次電池の原理	1
1.2.2 正極材料	2
1.2.3 負極材料	3
1.3 電気二重層キャパシタ	4
1.4 リチウムイオンキャパシタ	6
1.5 近年における LIBs のエネルギー密度向上の取り組み	7
1.5.1 三次元的構造を持つ LIBs 用電極の開発	7
1.5.2 SEI の生成過程及び Li <sup>+</sup> イオンプレドープの電池性能に対する影響	11
1.5.3 LIBs への EDLC 用活性炭の適用及び充放電性能	14
1.5.4 厚膜電極を用いた LIBs におけるエネルギー密度向上の検討	16
1.5.5 LIBs の充放電性能に関する解析手法	18
1.6 本研究の目的	23
References	31

## Chapter 2. 実験

2.1 穴あき LFP、グラファイト及び AC 電極の作製及びラミネートセルの作製及び レート試験評価	38
2.2 穴あき貫通 LFP/AC ラミネートセルにおける複数回放電レート試験	45



2.3 LFP/AC分割ラミネートセルの作製及び充放電試験によるエネルギー移動 メカニズムの検討	46
2.4 Li <sup>+</sup> イオンプレドープ試験方法	48
2.5 物性評価及び電気化学測定を用いた充放電特性及び内部抵抗値測定	49
2.6 顕微ラマン分光装置を用いた電極構造の検討	54
2.7 X線光電子分光装置を用いた電極構造の検討	55
References	57

### Chapter 3. 穴あきLFP、グラファイト電極を用いたラミネートセルの作製及び電気化学特性

3.1 穴あきLFP、グラファイト電極の物性評価	58
3.2 レート試験、充放電サイクル試験による穴あきLFP、グラファイト電極 を用いたラミネートセルの電気化学特性の検討	63
3.3 穴あき電極構造における内部抵抗解析のための電気化学インピーダンス試験	68
3.4 低温下におけるインピーダンス試験及び対称セルを用いた 内部抵抗値の比較	72
3.4 総括	78
References	80

### Chapter 4. リチウムイオン電池用穴あきLFP電極を用いた高レート放電特性の向上及びメカニズムの解析

4.1 穴あき貫通及び穴あき非貫通LFP電極の作製及び物性評価	83
4.2 異なる電極膜厚条件下における穴なし未加工電極、穴あき貫通及び穴あき 非貫通LFP電極の充放電特性の検討	95
4.3 穴なし未加工電極、穴あき貫通及び穴あき非貫通LFP電極に対するEIS測定	101

4.4 総括	110
References	111

**Chapter 5. 穴あきLFP/AC電極構造におけるLFPの高レート特性の向上及び充放電メカニズムの解析**

5.1 穴あき貫通及び穴あき非貫通LFP/AC電極の作製及び物性評価	113
5.2 レート試験による穴あき貫通及び穴あき非貫通LFP/AC電極の電気化学特性	116
5.3 穴あき貫通LFP及びAC電極分割ラミネートセルを用いたエネルギー移動メカニズムの解析	122
5.4 穴あき貫通LFP及びAC電極分割ラミネートセルにおけるレート試験	127
5.5 総括	134
References	136

**Chapter 6. 異なる電極膜厚を有する両面アンバランス穴あきLFP電極におけるLFPの高レート特性の向上**

6.1 両面アンバランス穴あきLFP電極の物性評価	138
6.2 両面アンバランス穴あきLFP電極を用いた電池のレート特性の検討	142
6.3 異なる電池容量を有するグラファイト電極を対向させた両面アンバランス穴あきLFP電極のレート特性による充放電容量保持率の検討	154
6.4 総括	157
References	159

**Chapter 7. 3D非貫通集電体を用いた電池における電気化学特性の検討及び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解析**

7.1 3次元非貫通集電体にLFPを塗布した電極の物性評価及びレート試験評価	161
7.2 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解析	164
7.3 穴あき電極の局所的な屈曲度の変更及びシミュレーションにおける 開口径依存性	174
7.4 厚塗り電極におけるシミュレーションレート試験解析	179
7.5 各電極の屈曲度の測定	182
7.6 総括	186
References	188

## Chapter 8. 穴あきグラファイト電極積層セルのLi<sup>+</sup>イオンプレドープにおける電極開口条件および反応温度とプレドープ速度との関係

8.1 穴あきグラファイト電極の物性評価	191
8.2 穴あきグラファイト電極のプレドープ速度における開口径依存性	194
8.3 穴あきグラファイト電極のプレドープ速度における反応温度依存性	195
8.4 ドープ反応における穴あきGraphite電極積層セルに流れる電流の時間変化	196
8.5 電気化学インピーダンス測定による穴あきグラファイト電極積層セルにおける Li <sup>+</sup> イオンの移動挙動	200
8.6 グラファイト電極とLi金属を用いたプレドープ反応における 充電容量の変化	203
8.7 Li <sup>+</sup> イオンプレドープ反応下における正極の電位変化及び充電容量	207
8.8 総括	211
References	213

## Chapter 9. 全体の総括

215

References	223
研究業績	224
<b>Acknowledgements</b>	<b>227</b>

## Chapter 1

### 序論

#### 1.1 蓄電デバイス

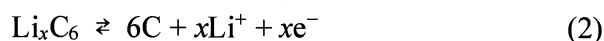
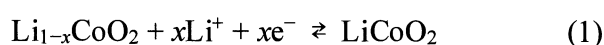
近年の地球温暖化と大気汚染の問題を解決するために、持続可能でクリーンなエネルギー機器の緊急の開発が必要であることから、二次電池はそれらを解決するための有望な装置であると考えられている [1]。最初の近代的な電池は、1799 年に Volta によって発明されており、一次電池及び二次電池と分類することができる。一次電池 (Volta 電池等) とは異なり、充電することができるものを二次電池と呼称する。リチウムイオン二次電池 (LIBs) は、二次電池の一例としてみなすことができる。過去数十年にわたって、LIBs、電気二重層キャパシタ (EDLCs)、リチウムイオンキャパシタ (LICs)、鉛蓄電池などのエネルギー貯蔵デバイスがさまざまなデバイスで使用されてきた。近年、LIBs は高エネルギー密度を持つことから電気自動車で搭載されてきており、更なる航続距離の伸長を目指すためにエネルギー密度の高いリチウム硫黄電池やリチウム空気電池などの次世代ストレージデバイスの開発が望まれている。蓄電デバイスには、活物質、セパレータ、電解質などのさまざまな構成要素が含まれており、蓄電デバイスの性能を改善するために、多くの研究者がこれらの異なる構成要素を検討している。この章では、LIBs、EDLCs、および LICs に焦点を当て、特徴について述べる。

#### 1.2 リチウムイオン電池

##### 1.2.1 リチウムイオン電池の原理

Section 1.1 で述べたように、LIBs はクリーンなエネルギー貯蔵デバイスとして大きな関心を集めている。2016 年時点において、200 万台以上の電気自動車が製造され

ており、電気自動車の台数は 2030 年までに 6,000~2 億台に達すると予想されている [2]。LIBs の電極は、活物質、バインダー、および導電剤で構成されており、従来の LIBs では、 $\text{LiCoO}_2$  (LCO) とグラファイトが活物質として用いられている。 $\text{Li}^+$ イオンは、充放電サイクル中に電極間を移動し、対応する電気化学反応はインターカレーション/デインターカレーション反応と呼ばれる。LCO 正極とグラファイト負極を用いた電池内の反応は以下の式で表される。



充電反応では、LCO 正極に含まれる  $\text{Li}^+$ イオンはグラファイト負極へと挿入される。一方で放電反応中においてはグラファイト負極の  $\text{Li}^+$ イオンは LCO 正極へと挿入される。充電反応での  $\text{Li}^+$ イオンの移動に伴い、LCO の遷移金属（コバルト）が酸化される。

電池容量は、活物質質量と電流に基づいて算出できる。したがって、LIBs の LCO 正極が完全に酸化されている場合、抽出された充放電容量は  $280 \text{ mAh g}^{-1}$  となる。しかしながら、LCO 結晶構造の安定性が限られているため、LIBs 内の LCO 正極のすべての  $\text{Li}^+$ イオンを引き抜こうとすると、LCO の結晶構造を破壊することになるため理論容量通りの容量を引き出すことは困難である。例えば、3~4.2 V の電圧範囲において安全に LCO カソードを使用したセルの充放電容量は、 $140 \text{ mAh g}^{-1}$  に留まる。したがって、電池性能は、これらの活物質の充放電特性に依存するため、カソード材料の特性を検討することは、エネルギー密度と安定性を高めるために重要である。

### 1.2.2 正極材料

LIB で使用される典型的なカソード材料は、LCO、 $\text{LiNiMnCoO}_2$  (NMC)、および  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) である [3, 4]。NMC の理論容量は LCO の容量と同様であるが、NMC を備えたセルの実際の充放電容量は、NMC の遷移金属の組成によって異なる。Section

1.2.1 で述べたように、NMC や LCO の正極活物質の充放電容量は、安全な動作を確保するために電圧範囲が制限されているが、LFP の結晶構造には 1 次元の  $\text{Li}^+$  イオン輸送経路があり、他のカソード材料と比較して良好なサイクル安定性と耐久性を示す。Fig. 1 に LFP

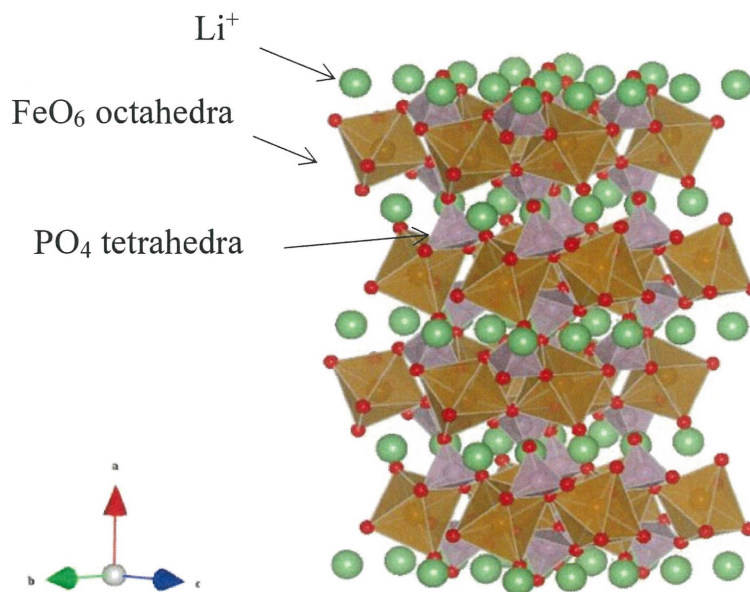


Fig. 1. Schematic of the crystal structure of LFP.

の結晶構造を示す。層状岩塩型構造を持つ LCO や NMC とは異なり、LFP は  $\text{PO}_4$  四面体と  $\text{FeO}_6$  八面体を含むオリビン型構造を示す。層状岩塩型構造とオリビン型構造には、それぞれ二次元および一次元のイオン拡散経路が存在する。一次元の  $\text{Li}^+$  拡散経路を持つ構造の結晶安定性は、二次元の  $\text{Li}^+$  イオン拡散経路を持つ構造の結晶安定性よりも大きく、これが LFP が高い充放電サイクル安定性を示す理由の 1 つである [6]。

### 1.2.3 負極材料

グラファイトは商業用 LIB のアノード材料として用いられており、その理論容量は  $372 \text{ mAh g}^{-1}$  である。この値は、一般的な正極活物質の理論容量よりも高く、一般的に正極材料をグラファイト負極より多く電極集電体に塗布することで容量バランスを均等にする。Fig. 2 に  $\text{LiC}_6$  の概略図を示す。充電反応中に、正極中の  $\text{Li}^+$  イオンがグラファイトアノードに挿入される。この時、電解液に由来したリチウム塩とリン酸塩

からなる副生成物は、グラファイト負極上に生成される。副生成物は solid electrolyte interphase (SEI) と呼ばれ [7, 8]、形成される SEI の量は、充放電サイクルの回数の増加と共に増加する (Fig. 3)。

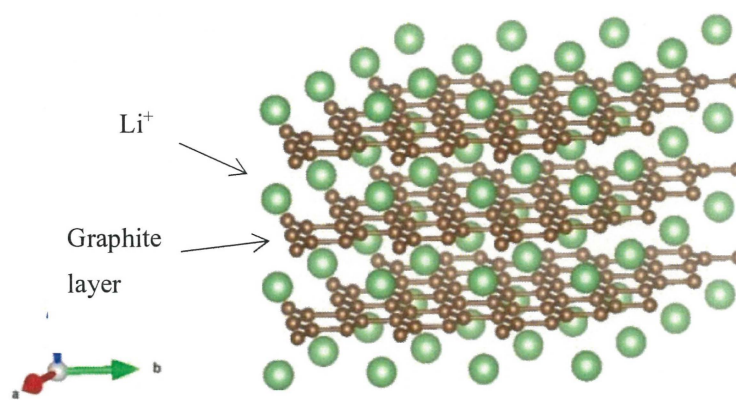


Fig. 2. Schematic of the crystal structure of  $\text{LiC}_6$ .

SEI の形成は、バッテリー性能の低下の原因の 1 つであることから、SEI の生成量を減少させ、成長を抑制すること、電池性能を改善するために重要である [9-11]。

### 1.3 電気二重層キャパシタ

キャパシタは 1746 年に発明され、蓄電デバイスの一つである電気二重層キャパシタは 1957 年に最初の EDLCs の特許を General Electric 社によって取得されており、LIBs と比較すると古い歴史を持つ電池である[12]。EDLCs は高い出力特性を示すため、玩具などの小型デバイスだけでなく、電気自動車などの大型機器でも使用されてきている。EDLCs の高い出力特性はその充電又は放電の挙動によるもので

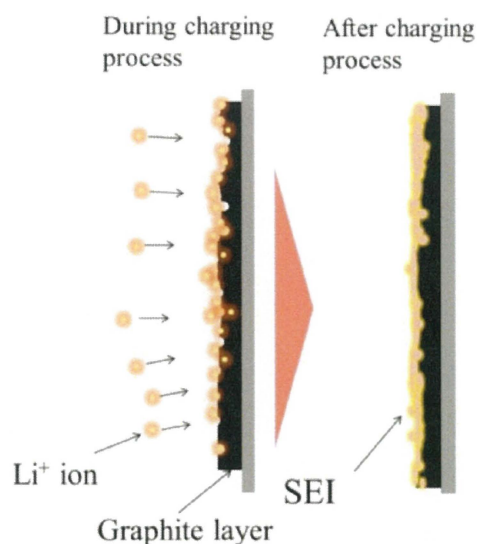


Fig. 3. Changes at the anode/electrolyte interface



あり、LIBs とは異なる陽イオン及び陰イオンの挙動が生じる。Fig. 4 は、EDLCs の動作原理を示す。EDLCs の電極は、活性炭 (AC) と水系または有機系の電解質で構成されている。上記に示したように、LIB の充放電プロセスは、 $\text{Li}^+$ イオンがカソード

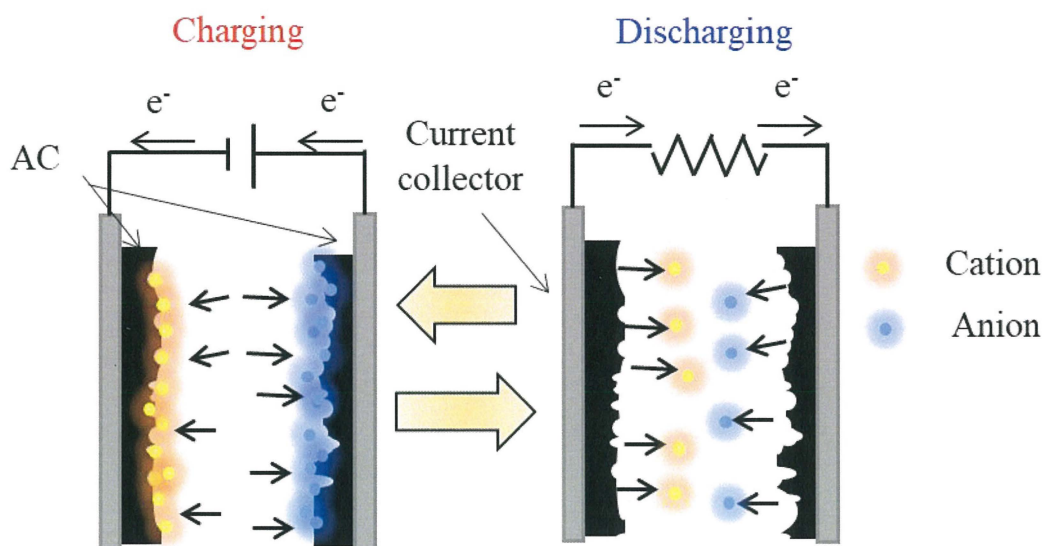
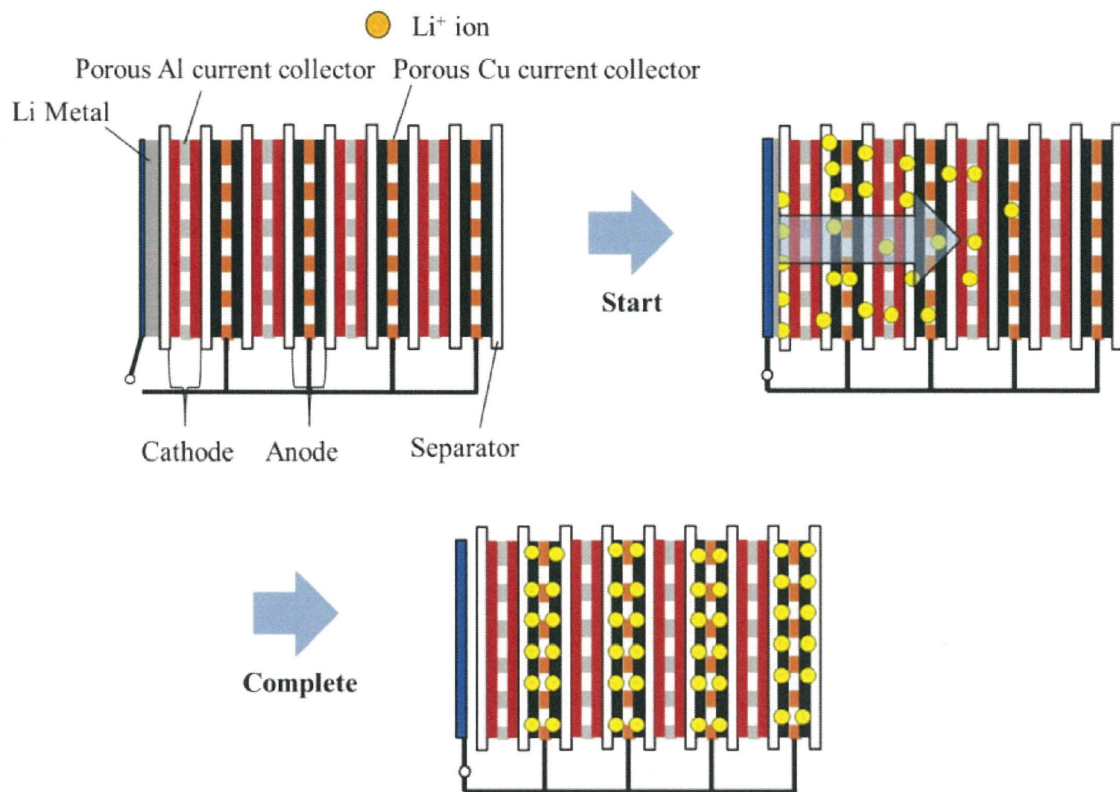


Fig. 4. Schematic of the charge–discharge reaction in an EDLC.

層とアノード層の間を移動する。この移動挙動は *faradic process* と呼ばれる[13]。一方で、EDLCs の充放電プロセスでは、正極及び負極の表面に吸着脱離して充電及び放電が生じるため、この挙動は *non-faradic process* と呼ばれる。EDLCs の電極は *non-faradic process* では化学的組成などお変化が起こらずに安定しているため、何千回もの充放電サイクルに耐えられる構造となっている。そのため、EDLCs は非常に安定したサイクル性能を示す。EDLCs の欠点の1つは、LIBs と比較するとエネルギー密度が低いことである。AC 電極を備えた EDLCs の充放電容量は、比表面積と AC の多孔度に依存する。したがって、EDLCs のエネルギー密度を向上させるためには AC 電極の比表面積と細孔密度を改善することにより、増加させることができる。

#### 1.4 リチウムイオンキャパシタ

LIBs および EDLCs は、数十年にわたって電源として使用されており、大型機器へと適用に対する電池性能の改善が期待されている。しかしながら、LIBs と EDLCs のそれぞれの出力特性とエネルギー密度は低く、更なる研究開発が望まれている。近年、AC およびグラファイト電極を用いた LICs は、出力特性とエネルギー密度が高いことから、LIBs および EDLCs の代わりに蓄電デバイスとして使用されることが期待されている [14]。LIBs や EDLCs とは異なり、LICs は比較的新しい蓄電デバイスである。LIC では、陽イオン ( $\text{Li}^+$ イオン) と陰イオン ( $\text{PF}_6^-$ ) が充放電プロセスのイオンキャリアとして機能する。AC およびグラファイト電極で構成される LICs が動作するには、グラファイト電極に  $\text{Li}^+$ イオンが含まれている必要がある。この方法は  $\text{Li}^+$ イオンプレドープ法と呼ばれ、グラファイトアノードを Li 金属と接触または電気化学的な短絡を起こさせることにより、 $\text{Li}^+$ イオンが Li 金属からグラファイトアノードに挿入される。この  $\text{Li}^+$ イオンプレドープ反応は、商業用として実用化されている方法として LICs に対する垂直  $\text{Li}^+$ イオンプレドープ法が挙げられる。垂直  $\text{Li}^+$ イオンプレドープ法の模式図を Fig. 5 に示す。 $\text{Li}^+$ イオンプレドープ反応によってグラファイト電極に穴を介して  $\text{Li}^+$ イオンが挿入されている。このプレドープ反応を用いることによって、LICs の動作電位を低下させ、EDLCs の動作電位よりも高い動作電位で LICs を作動させることができ、結果として高いエネルギー密度を引き出すことができる。



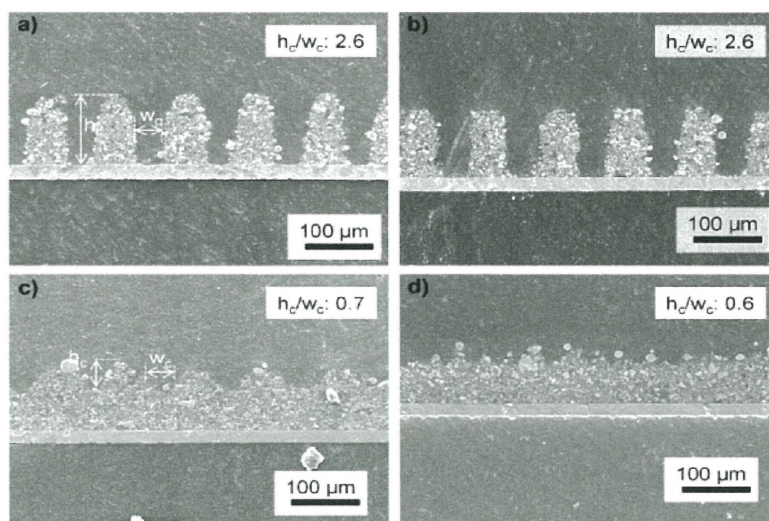
**Fig. 5.** Schematic of a pre-lithiation system (perpendicular pre-doping method) industrially used in the fabrication of Li-ion capacitors, where  $\text{Li}^+$  ions are lithiated in laminated carbon anodes.

## 1.5 近年における LIBs のエネルギー密度向上の取り組み

### 1.5.1 三次元的構造を持つ LIBs 用電極の開発

LIBs の性能を改善するために、これまでに理論容量の高い活物質の開発 [15]、電極材料の活性表面積の改善 [16, 17]、活物質表面のコーティング [18-20]などが取り組まれている。近年、多数の研究グループからレーザー照射による電極加工法によって調製された3次元(3D)LFP電極を用いたLIBsの高速性能が報告されている [21-25]。異なるパルス幅（ナノ秒からフェムト秒）を使用してレーザーで作製された3D加工電極は、未加工電極と比較して活性表面積が増加し、液体電解質中において電極がより均一に濡れることが観測されている。パルスを変化させたときにおける開口部状態

の比較を Fig. 6 に示す。パルス幅を短くするとアブレーションの深さが増すことが示されており、フェムト秒でレーザー照射した電極では自立した柱のように電極活物質が集電体上に存在している様子を観察することができる。これがピコ秒ではあまりフェムト秒と比べてもさほど変化は見受けられな

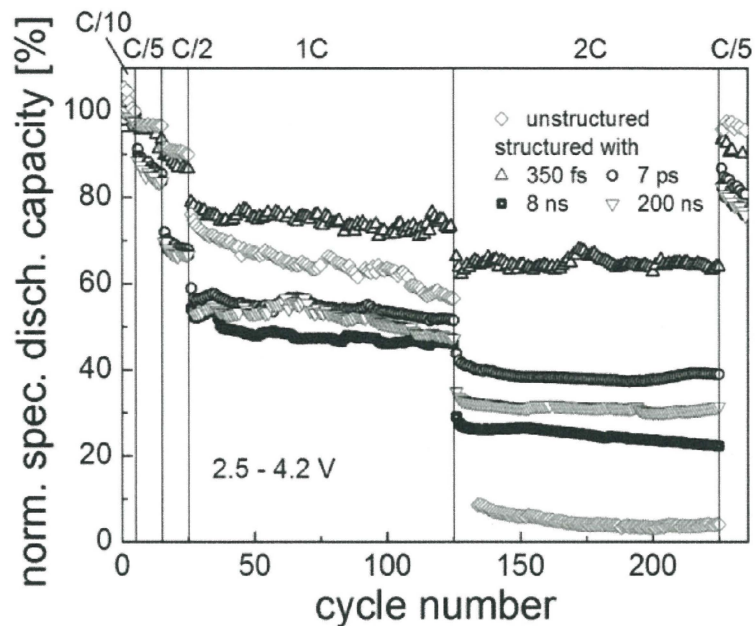


**Fig. 6.** SEM images of the cross section of LiFePO<sub>4</sub> composite electrodes structured with laser pulse durations of a) 350 fs, b) 7 ps, c) 8 ns, and d) 200 ns ( $P = 3.3$  W,  $f = 200$  kHz,  $v = 400$  mm s<sup>-1</sup>), reprinted from [23].

いが、ナノ秒になると自立した電極を形成できていない様子が観察できた。このように同じレーザー照射でも穴あき電極の開口部状態には差異があることが見て取れる。さらに、電池性能試験の結果において、3D電極を用いた電池の充放電容量保持率は、未加工電極を用いた電池のそれよりも大きいことが観測されている (Fig. 7)。さらに、350 fs のパルス持続時間で製造された 3D 電極を用いた電池は、レート試験された電池の中で最も優れた放電容量保持率を示した。したがって、レーザー照射法を使用して 3D 電極を製造することは、電池性能を向上させるのに有効であることが示唆された。

LIBs の性能評価だけでなく、Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> カソードと 3D 加工グラファイトアノードを用いたナトリウムイオン電池 (NIBs) が Han らによって報告されている [26]。ナトリウムイオンはリチウムイオンと比較して高い自然に多く存在することから、資源の枯渇や気候変動による価格上昇が抑えられ、コストパフォーマンスに優れた次世

代バッテリーとして注目されている。3D 加工を施したグラファイト電極を用いた電池のサイクリックボルタモグラムにおいて、 $\text{Na}^+$ イオンのインターカレーション及びデインターカレーション反応に割り当てられることができるピークが観測された。一方で、未加工グラファイト電極を用いた電池の反応性は、3D 加工グラファ



**Fig. 7.** Normalized specific discharge capacity as function of the cycle number for a cell with an unstructured cathode and cells with cathodes structured with different laser pulse durations (cell design: Swagelok<sup>®</sup> cell,  $P = 3.3 \text{ W}$ ,  $f = 200 \text{ kHz}$ ,  $v = 400 \text{ mm s}^{-1}$ ), reprinted from [23].

イト電極を用いた電池の反応性よりも低かったことが観測された。3D 加工グラファイト電極を備えたセルの充放電容量は、初期サイクルで  $140 \text{ mAh g}^{-1}$  で、1000 サイクル後の容量維持率はほぼ 100% だった。レート性能試験の結果において、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  カソードと 3D 加工グラファイトアノードを用いた電池は、優れた容量保持率を示した。高レートおよび低レートでの放電容量は、それぞれ 109 および  $85 \text{ mAh g}^{-1}$  であり、容量維持率は 78% だった。さらに、充放電サイクル試験での  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  カソードと 3D 加工グラファイトアノードを用いた電池の充放電容量維持率は、500 サイクル後においても 90% を超えており、3D 加工グラファイトは、NIBs のアノード材料としての使用に適していると考えられる。

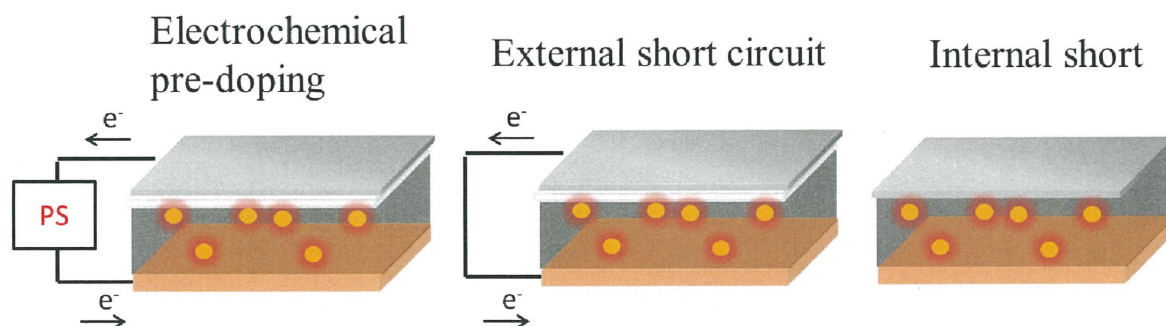
レーザーによって 3D 構造化された 3D 電極に加えて、LIBs のエネルギー密度を改善するために 3D 繊維状の集電体が研究されている [27]。3D 繊維状集電体はポリエ

ステル繊維と単層カーボンナノチューブを用いて作製されている。3D 繊維状集電体に塗布できる活物質量は、従来の電極集電体の 8~12 倍に達する。Hu らは 3D 繊維状集電体に LFP を塗布した電池の充放電曲線の過電圧が、従来の電極集電体を用いた電池のそれよりも低いことを観測した。この結果は、3D 繊維状集電体を用いた電池の抵抗は、従来の電極集電体を用いた電池の抵抗よりもはるかに小さいことが電気化学インピーダンス分光法 (EIS) において観測されたことから支持されている。3D 繊維状集電体に塗布された LFP カソードと  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  アノードを用いた電池を使用した充放電サイクル試験において、30 サイクル後に 88% の容量保持率が観測することができた。この結果は、3D 繊維状集電体が従来の電極集電体と比較した場合、大規模蓄電デバイスの開発を可能にすることを示している。Cho らは  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$  溶液でエッチングして作製した 2 種類の塹壕的構造を有する Cu 集電体(trench 構造 Cu 集電体)の電気化学的性能を調査した [28]。trench 構造 Cu 集電体の構造として、溝にのみ選択的に Si を塗布させた電極(wholly covered Si film electrodes (WCS))と溝だけでなく全体的に Si を塗布させた電極(selectively covered Si film electrodes (SCS))を作製した。電極に対するマスキングを施し、エッチングプロセス中の Cu 集電体への損傷を防止することで trench 構造 Cu 集電体を作製した。充放電性能試験では、WCS 電極を用いた電池は、従来の電極を使用した電池よりも優れたサイクル安定性を示した。WCS 電極と従来の電極の初期容量はほぼ同じ (約  $3500 \text{ mAh g}^{-1}$ ) だったが、WCS 電極を用いた電池の充放電容量は、100 サイクル中に  $1000 \text{ mAh g}^{-1}$  であったのに対し、従来の電極を用いた電池の充放電容量は 35 サイクル以内に急速に減少した。SCS 電極を用いた場合、溝の幅がより小さな SCS 電極を使用することにより、容量維持率が向上したことが観測された。さらに、充放電性能テストの結果から、SCS 電極の最適な溝の高さが約  $15 \mu\text{m}$  であることが観測できた。したがって、これらの報告を踏まえると 3D 構造を電極に施すことで、電池性能が向上することができる。

### 1.5.2 SEIの生成過程及びLi<sup>+</sup>イオンプレドープの電池性能に対する影響

Li<sup>+</sup>イオンプレドープ法はLICsの製造に使用され、さらにSEIに関する不可逆的な容量損失の改善が期待されている。そのため、蓄電デバイスの性能を改善するために、Li<sup>+</sup>イオンプレドープ法が広く研究されてきている [29-31]。このセクションでは、Li<sup>+</sup>イオンプレドープ法に関する最近の研究について説明する。

KimらはLICsのグラファイト電極用に改良されたLi<sup>+</sup>イオンプレドープ法を報告している [32]。彼らは、Li<sup>+</sup>イオンプレドープ法において、内部短絡法 (IS) を用いた場合における有効性を調査した。比較対象として、電気化学的にグラファイト電極にLi<sup>+</sup>イオンを挿入する場合 (Electrochemical pre-doping (EC)) およびLi金属の端子とグラファイト電極の端子を接続させる外部短絡 (External short circuit (ESC)) 方式を検討した。EC及びESCの場合、グラファイトとLi金属はセパレータに接触せずにLi<sup>+</sup>イオンプレドープを行うこととなる。IS法はLi金属とグラファイト電極間の直接接触を伴う (Fig. 8)。これらの方法を使用したLi<sup>+</sup>イオンプレドープの後、プレドープされたグラファイトとLi金属を用いて電池を作製し、プレドープされたグラファイト電極の放電容量を確認した。Li<sup>+</sup>イオンプレドープ試験の結果において、IS法を使用して調製されたグラファイト電極の色がプレドープ反応の程度を反映している黒から金のように変化していた。IS法を用いた場合、これらのLi<sup>+</sup>イオンプレドープ



**Fig. 8.** Schematic of pre-doping methods: electrochemical pre-doping using a potentiostat and the short-circuit method.

方法の中で最速の  $\text{Li}^+$  イオンプレドープ速度を示した。実際に、 $\text{Li}^+$  イオンプレドープされたグラファイトとリチウム金属を用いた電池を使用した放電試験の結果において、IS法を使用したプレドープされたグラファイト電極は、さまざまなプレドープ法を使用して調製された電池の中で最も高い放電容量を示した。これらの結果は、IS法による  $\text{Li}^+$  イオンプレドープがこれらの方法の中で  $\text{Li}^+$  イオンプレドープに最も効果的なアプローチであることを示唆している。さらに、次世代バッテリーの事前ドープ試験が実施されている。さらに、次世代 LIBs のための  $\text{Li}^+$  イオンプレドープは検討されており、Liu らは  $\text{Li}^+$  イオンプレドープされた Si ナノワイヤーを用いた Li-硫黄電池の電池性能について報告している [33]。Si は、アノードとして使用すると大きな充放電容量を示すが、グラファイトと比較して、充放電プロセス中に大幅な体積変化を起こす。したがって、Si アノードを用いた電池は、数サイクル以内に充放電容量の低下を示す。さらに、Li 金属は一般的に次世代 Li 硫黄電池で使用することが想定されるが、充放電中の異常発火、発熱を起こす恐れがあるため制御が困難である。また、LIBs の充放電過程では、カソードとアノード間の短絡を引き起こす Li 金属のデンドライト化がアノード表面に生成される恐れもある [34-36]。Liu らはステンレス上で成長させた Si ナノワイヤに対し、Li 金属を接触させることによって  $\text{Li}^+$  イオンプレドープを施した。 $\text{Li}^+$  イオンプレドープされた Si ナノワイヤを用いた電池の充放電サイクル試験において、最初の充電ステップで従来の Si ナノワイヤを使用した電池と比較すると、充放電サイクル特性が向上することを観測した。さらに、20 分間  $\text{Li}^+$  イオンプレドープを施した Si ナノワイヤーを用いた電池の 10 サイクル後の容量維持率は、60 分間  $\text{Li}^+$  イオンプレドープを施した Si ナノワイヤーを用いた電池よりも優れていた。したがって、Si ナノワイヤーへの  $\text{Li}^+$  イオンの  $\text{Li}^+$  イオンプレドープの程度は、充放電サイクル特性の安定性に影響することがわかる。さらに、 $\text{Li}^+$  イオンを事前にドープした Si ナノワイヤアノードと硫黄カソードを使用して調製したフルセルは、10



サイクル後に 60%の容量維持率を示した。さらに、Li<sup>+</sup>イオンプレドープされた Si ナノワイヤーアノードと硫黄カソードを使用した電池は、10 サイクル後に 60%の容量維持率を示した。

SEI における Li<sup>+</sup>イオンプレドープの効果において検討している成果は多数報告されている。Section1.2.3 で前述したように、電解質とグラファイトアノードは、充放電プロセス中に分解することで SEI が形成されることが知られており、これが LIBs の性能低下の原因の 1 つとなる。

SEI の比率と生成量は、電解質、添加剤、電極によって異なる。SEI 形成における典型的な生成物は、無機化合物として LiF、LiCl、Li<sub>2</sub>O、および Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が挙げられる。電池作製に用いた溶媒からの SEI 生成物として、ポリプロピレンオキシドおよびポリエチレン（例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジメチル）が検出されている。SEI の形成メカニズムは、いくつかの研究者によって調査されている。飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) および X 線光電子分光法 (XPS) を用いて、無機および有機化合物がグラファイト電極表面に無秩序に存在することが明らかとなっている。さらに、最初のステップでは、グラファイトアノード上に SEI が形成されるために充電容量の一部が消費される。この効果により不可逆的な容量損失が発生し、電池あたりのエネルギー密度が低下する。そのため、次世代 LIBs には安定した薄い SEI 層が形成されるような材料や添加剤の開発が必要となる。

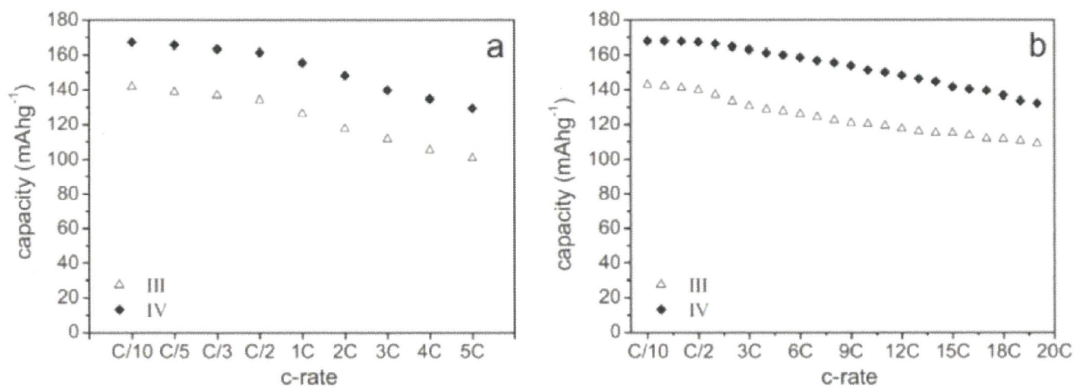
不可逆的な容量損失を解決する方法の 1 つとして、アノードに Li<sup>+</sup>イオンプレドープすることが挙げられる。Wang らは安定化されたリチウム金属粉末 (SLMP<sup>®</sup>) を使用した LIBs に対する効率的なプレドープ法を報告した [3, 37]。SLMP を用いて Li<sup>+</sup>イオンプレドープされたグラファイト電極を用いた電池は、SLMP を用いなかった場合よりも大きな充放電容量を示した。この結果は、最初の充電ステップ中におけるグラファイト電極の不可逆的な容量損失が、Li<sup>+</sup>イオンプレドープによ

って抑制できることを示している。さらに、SLMP を用いて  $\text{Li}^+$  イオンプレドーピングされた NMC カソードとグラファイトアノードを用いた電池の充電-放電サイクル安定性は、SLMC 未使用 NMC カソードとグラファイトアノードを用いた電池と比較して改善されていることが観測された。さらに、LIBs の充放電可逆容量は、 $\text{Li}^+$  イオンをカソードに  $\text{Li}^+$  イオンプレドーピングすることで向上されていることが観測できた [38]。このことから、透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、および X 線回折 (XRD) を用いて、プレドープ NMC 電極を特性評価した。その結果、NMC の八面体サイトに位置する  $\text{Li}^+$  イオンは、 $\text{Li}^+$  イオンプレドーピング後に四面体サイトに移動していることが明らかになった。充放電サイクル試験により、プレドープされた NMC 電極を用いた電池の放電容量は、プレドープされていない NMC 電極を用いた電池の放電容量よりも高いことが示された。したがって、 $\text{Li}^+$  イオンプレドーピング法は、蓄電デバイスにおけるカソードとアノードの両方の電気化学的性能を改善するのに効果的であると考えられる。

### 1.5.3 LIBs への EDLCs 用活性炭の適用及び充放電性能

蓄電デバイス用の新規電極材料の開発において、元素置換 [39, 40] による化学組成の制御などが挙げられる。しかし、高エネルギー密度、高出力密度、および良好な充放電サイクル安定性を備えた電極材料の開発は依然として困難を極めている。その中で、Si-グラファイト複合アノードなどの既存材料を複合した電極材料も、電池性能を改善するための解決策の一つである [41, 42]。したがって、蓄電デバイスの電極性能を向上させるには、新規電極材料の開発だけでなく、複合電極材料を開発することも有効な手段であるといえる。Section 1.3 で述べたように、AC は電極材料として LCO、NMC、および LFP よりも大きな出力密度を示す。Bockenfeld らはエネルギーおよび出力密度と充放電サイクルの安定性を改善するために、AC および LFP (LFP / AC)

を含む複合カソード材料を検討した [43]。彼らは、AC がその大きな静電容量と高い電子伝導性のために、LICs の性能を改善する上で重要な役割を果たすと考えた。彼らは、マグネチックスターラーを用いて LFP / AC を混合し、作製した電極を用いて電気化学的試験を行った。レート性能試験の結果から、LFP / AC 電極を用いた電池は、LFP 電極を用いた電池よりも大きな充放電容量保持率を示したことが得られた (Fig. 9)。LFP / AC 電極を用いた電池の改善されたレート性能は、AC の電子伝導性に起因すると推測することができる。

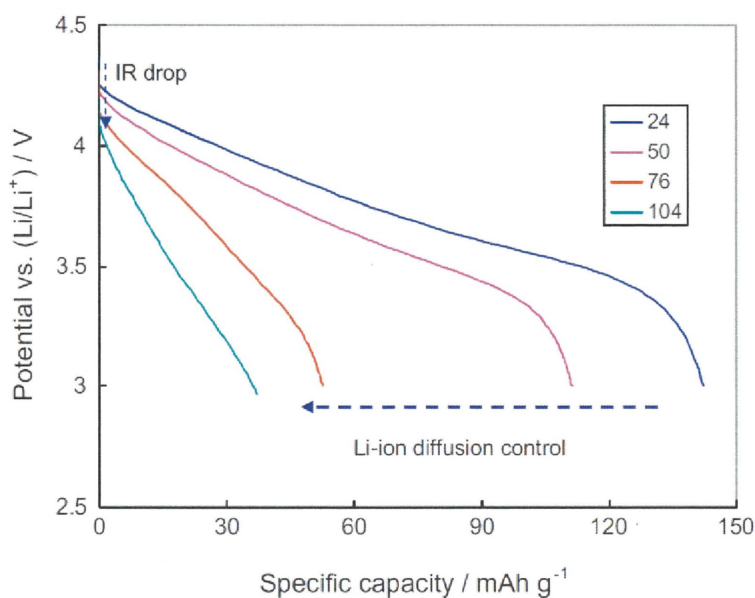


**Fig. 9.** Comparison of the rate performance of a LiFePO<sub>4</sub> (III) electrode with that of a LiFePO<sub>4</sub>/AC (IV) electrode. The tests were performed at various discharge rates ranging from D/10 (ca. 0.04 mA cm<sup>-2</sup>) to 5D (2.0 mA cm<sup>-2</sup>) and C/10 (panel a) and various charge rates ranging from C/10 to 20C (8 mA cm<sup>-2</sup>) and D/10 (panel b), reprinted from [43].

### 1.5.4 厚膜電極を用いた LIBs におけるエネルギー密度向上の検討

実際に使用されている LIBs のエネルギー密度は、集電体に塗布された活物質質量に依存する。したがって、LIBs の電極層を厚くすることで、電池から取り出すことができるエネルギー密度は向上する。しかし、薄い電極の電池と比較すると、 $\text{Li}^+$ イオンの拡散速度が低下してしまい、さらには各電極層の集電体に対する結着性が低い場合、充放電サイクル中において電極上に亀裂が発生してしまう恐れがある。結果として、厚膜化された電極の電池の充放電容量は低下する。Zheng らは厚膜化された NMC と LFP 電極の電気化学的性能を報告している[44]。NMC カソードの厚さは 24、50、76、および 104  $\mu\text{m}$  であり、それに対して LFP カソードの厚さは 10、25、50、77、および 108  $\mu\text{m}$  とした。レート性能試験の結果では、20C での NMC および LFP カソード（厚さ約 25  $\mu\text{m}$ ）の容量維持率は、それぞれ 30% および 65% となった。この結果は、NMC（200~300 nm）および LFP（6~8  $\mu\text{m}$ ）の粒子径に依存したと考えられる。さらに、より厚膜化した NMC 電

極を用いた電池は、より薄い電極を持つ電池よりも低い容量保持率を示した (Fig. 10)。EIS 試験の結果は、NMC および LFP カソードの内部抵抗が電極の厚さに依存することを明らかにされた。さらに、充放電サイクル試験結果において、500 サイクル後での



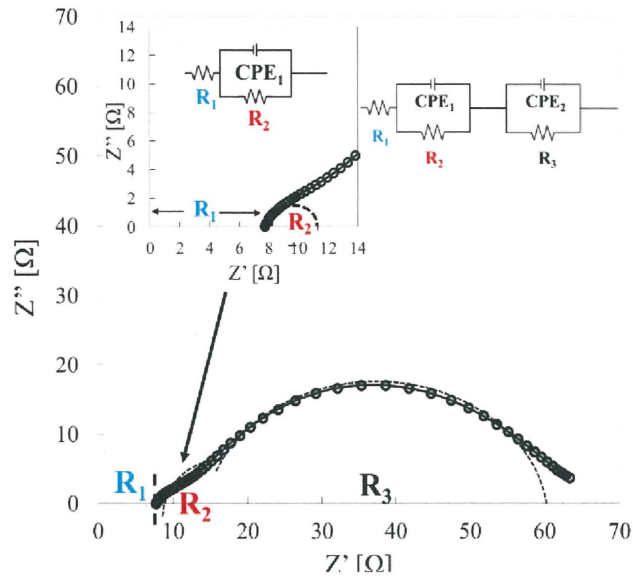
**Fig. 10.** Comparison of discharge curves for the NCM electrode at the same current density of 5C, reprinted from [44].

NMC および LFP カソードを用いた電池の容量保持率が、電極の厚さの増加とともに減少することを示している。これらの問題を克服するために、Singh らは厚膜化 (320  $\mu\text{m}$ ) および薄膜化 (70  $\mu\text{m}$ ) した NMC カソードとグラファイトアノードを用いた電池を作製した [45]。これらの電極の多孔度は 40~45% で、従来の NMC カソードおよびグラファイトアノードの多孔度 (約 30%) よりも大幅に大きく、厚い電極での  $\text{Li}^+$  イオン拡散を改善させた。レート性能試験の結果において、0.2 C における厚膜化電極を用いた電池の充放電容量が、薄い電極を用いた電池よりも高いことが得られた。しかし、より高い電流を印加した場合つまり高レート時では、厚膜化された電極を用いた電池の充放電容量は、電極が薄い電池に比べて低下した。このように厚膜化した電極は優れたエネルギー密度を持つが高速充放電特性が大きく低下してしまう。多孔度を向上させることがより  $\text{Li}^+$  イオン拡散を促進させる手段の一つとして挙げられるが依然として高速充放電特性を大幅に改善させる結果には至っていない。また、あまりにも多孔度を向上させると、集電体との結着性が減少し、電池性能がかえって低下してしまうことにつながりかねない。また、多孔度を向上させることそのものは電極集電体に存在する活物質質量が低下していることになるので、結果としてエネルギー密度を低下させることにつながり、厚膜化した電極の意味をなさなく成る恐れもある。これらの結果は、厚膜化電極で LIBs のエネルギー密度は向上される一方で、 $\text{Li}^+$  イオン拡散の改善による高速充放電性能の向上が次世代電池の開発に重要であることを示唆している。

### 1.5.5 LIBs の充放電性能に関する解析手法

電気化学的挙動を研究するための最も重要な方法の一つは、蓄電デバイスの抵抗を測定することである [46-49]。特に、EIS は LIBs の抵抗を評価するために使用される一般的な方法の一つである。EIS を使用して観測されたインピーダンススペクトルは、複素平面上で表現されておりナイキストプロットと呼ば

ばれる。インピーダンススペクトルは、接続されたコネクタ、電解質、SEI、カソードとアノード材料間の電荷移動、およびイオンの拡散に関するさまざまな内部抵抗で構成されている。通常の LIBs の場合、接続されたコネクタ、電解質、および SEI の内部抵抗は比較的小さく、電極間の電荷移動の内部抵抗が最大になる。これらの内部抵抗をインピーダンススペクトル上で分布させることにより、電極の化学的狀態を評価できる。これらの内部抵抗の位置は、印加される電圧または電流の周波数に対応する。SEI と電解質の抵抗は比較的高周波範囲 (> 20 kHz) に現れる。一方で、電極での電荷移動は低周波数範囲 (<10 kHz) に対応する。インピーダンススペクトルは、これらの抵抗と等価回路を使用して評価されることができ (Fig. 11)。カソードおよびアノード材料のイオンおよび電子伝導性が改善される場合、蓄電デバイスの抵抗が減少する。さらに、 $\text{Li}^+$ イオン拡散経路の改善により、LIBs の抵抗が減少すること



**Fig. 11.** A Nyquist plot and the corresponding equivalent circuit.  $R_1$ ,  $R_2$ , and  $R_3$  are the resistances associated with the electrolyte, SEI, and charge transfer between the cathode and anode materials, respectively. The inset is an enlarged view of  $R_1$  and  $R_2$ .

が考えられる。したがって、インピーダンススペクトルのスケールは、電極材料の特性だけでなく、電極構造にも依存する。電極材料の分析において、リートベルト解析や、第一原理計算、および密度関数理論計算は結晶構造の推定や元素における化学的状态を検討するために用いられている[50-54]。さらに、Imashuku および Smyrek らは充放電サイクル中のセル内の化学変化を調査するためにレーザー誘起破壊分光法を使用して、グラファイトアノードと LCO カソードの 3D マッピングを検討した[55-58]。レーザー誘起破壊分光法は LIBs の劣化原因を検出するために用いられており、充放電サイクル後のリチウムイオン濃度分布を観察することができる。一般的な X 線等を用いた解析ではリチウムが軽元素であることから得られたスペクトルのピークが弱すぎたり、場合によっては検出が非常に困難であることもある。このことから一般的な分光法での測定で得られる情報は不十分であったり、不明瞭である場合可能性がある。しかし、レーザー誘起破壊分光法では非常に鋭いリチウムに関連したピークを検出することが可能である。Imashuku らは 30 サイクル後の LCO 電極におけるリチウムイオン濃度分布と 50 サイクル後のリチウムイオン濃度分布を比較すると、30 サイクル後のリチウムイオン濃度分布は均一であるのに対し、50 サイクル後の LCO 電極におけるリチウムイオン濃度分布では電極中央部よりも端の部分におけるリチウム分布が非常に高くなっていることが観測されている。つまり、電極の充放電サイクルに伴ってリチウムイオン濃度の勾配が変化し、電池容量は徐々に劣化していると考えられる。これらの結果は XAS による元素マッピングでも得られる情報と同様な傾向であることが分かっている。さらに、グラファイト電極における高速充放電サイクル後のリチウムイオン濃度分布は不均一であることが観測された。したがって、充放電サイクルだけでなく、高速充放電によっても電極のリチウムイオン濃度分布は不均一化し、電池性能の低下を招くと考えられる。Smyrek らはレーザー誘起破壊分光法を用いて電極における多孔性電極の空孔の度合いを示す空隙率が高い領域と低い領域の

間で充放電中にリチウムイオン濃度勾配ができていのかどうかを検討した。空隙率が異なる領域を有する LIBs 電極の模式図を Fig. 12 に示す。電極中のリチウムイオン濃度勾配は充放電サイクルを重ねるによって、空隙率が高い領域と低い領域の間で局所的に増加していることが観測された。つまり、電極の均一性が低い場合、リチウムイオン濃度勾配が局所的に増加する可能性が高くなるのがわかる。このことから、充放電サイクルを重ねることによって局所的な Li 金属の析出やデンドライト成長といった危険性が増加することがわかる。したがって、不均一な空隙率を電極中に存在させないように電極材料を塗布することが充放電反応に伴った電池容量の低下を抑制する要因であると考えられる。レーザーを用いて穴あき加工を施した NMC 電極を用いた LIBs に対するレーザー誘起破壊分光法を用いたリチウムイオン分布の測定において、穴なし NMC 電極を用いた場合と比較するとリチウムイオン濃度分布が均一であることが観測されている。この結果は、これまでのレーザー加工された電極が優れた充放電サイクルを示すことを支持していると考えられる。つまり穴あき加工を施した NMC 正極の開口部において  $\text{Li}^+$  イオン拡散経路が増加したことによって電極のリチウムイオン濃度の勾配が抑制されたのではないかと考えられる。このことから、三次元電極を LIBs に適用することによって電池性能の低下を防ぐことができると考えられる。これらの方法に加えて、LIBs の 3D モデルを使用して、ソフトウェア上での電気化学反応シミュレーションが検討されている。このアプローチは、LIBs の問題を克服するためにも重要であり、近年、Habedank らは C レートテストで放電反応の計算を実行した [59, 60]。レーザーによって貫通孔が設けられた電極を用いた電池の放電反応を、従来の電極を用いた電池の放電反応と比較した。得られた放電曲線は、シミュレーションによって算出された放電曲線と類似していた。実際の電池を作製した場合だと、穴あき電極の方が高速充放電試験において優れた性能を示していることが観測できていた。そしてシミュレーションによる高速充放電試験をソフトウェア上で行



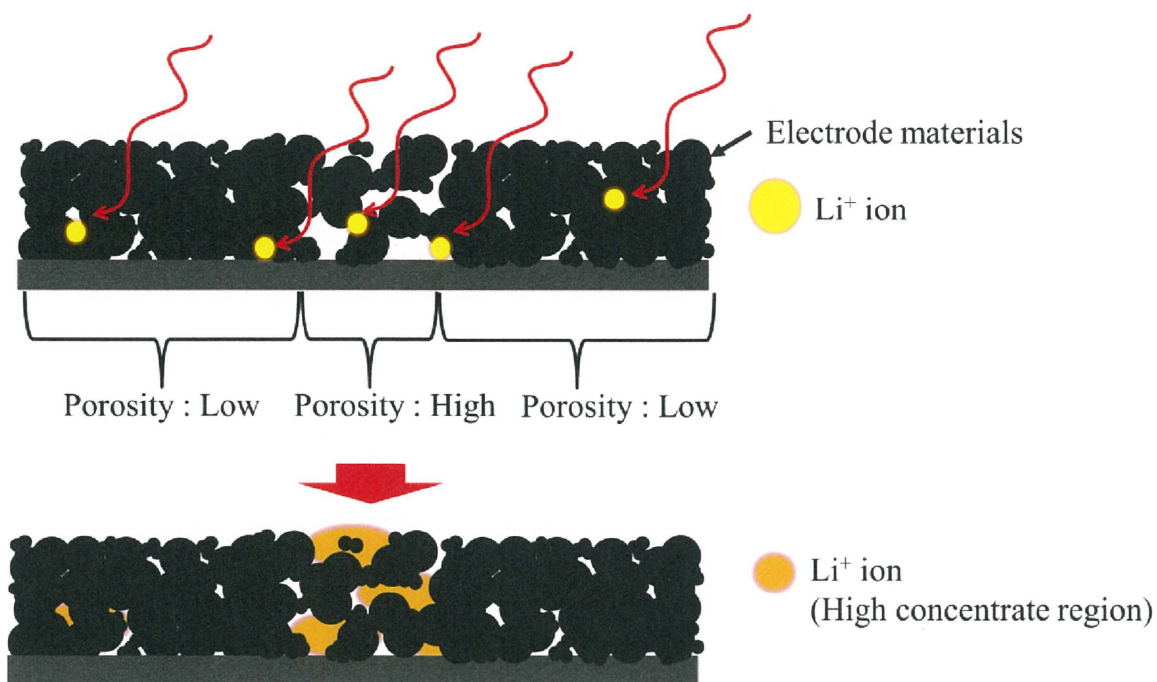


Fig. 12. Schematic of the electrode having high and low porosity areas.

った場合、実際の電池と同様な傾向であることが観測できた。つまり、実際の電池で生じている穴なし電極と比べた時の穴あき電極の優位性がシミュレーションでも再現できていると考えられる。Li<sup>+</sup>イオン移動に関して、すべての電池は正極と負極が対向して電気化学的な反応が生じている。そのため、詳しく電極の化学的状態を調べるためには一度電池を分解しなければ各電極材料を取り出すことはできない。しかし、このような従来の方法では充放電中の電極においてどのような反応が進行しているのかをその場で確認することは非常に困難である。シミュレーション解析はこのような課題に関しても電池モデルを構築することでどのように Li<sup>+</sup>イオンが移動しているのかを解析することも可能である。このことから、通常の充放電後に電池を分解し取り出した電極から得られる情報よりも重要な知見が得られる可能性を秘めている。実際に 3D モデルの電極中の Li<sup>+</sup>イオン濃度は、貫通孔が設けられた電極を用いた電池の液相における Li<sup>+</sup>イオン濃度の均一性が、従来の穴なし電極を用いた電池よりも高いことを示していた。つまり電池内部における充放電反応中の Li<sup>+</sup>イオンの勾配が充放

電容量の低下を招くと考えられるが、穴あき加工を施した電極を用いた場合だとこれらの課題を克服できると考えられる。これらの結果により、LIBsの充放電反応のメカニズムを従来の分析機器と組み合わせることによってよりスムーズに解明できることが期待されている。これらの方法は、バッテリーのパフォーマンスを向上させる上で重要な役割を果たすことが期待できる。

## 1.6 本研究の目的

Section 1.5.1 で述べたように、3D 加工電極を使用することにより、電池性能が向上する。穴なし電極及び穴あき電極の模式図を Fig. 13 に示す。大型機器に対して LIBs はよりエネルギー密度を高くしなければならない。そのため、エネルギー密度をより高容量化させるための手段として電極の厚膜化が一つの手段として挙げられる。しかし、模式図で表されているように、厚膜化した電極では従来よりも電極内部での  $\text{Li}^+$  イオン拡散距離が増大する。そのため、 $\text{Li}^+$  イオン拡散に由来した内部抵抗値が増大すると考えられる。結果として、10 時間かけて充電または放電反応を行うようなゆっくりとした充放電反応ではあまり問題がないものの、10 分ですべての電池容量を放出するような高速充放電反応に関しては  $\text{Li}^+$  イオン拡散距離が増大したことにより従来よりも充放電容量が低下する。このことから、従来の電極を用いるだけでは全体的なエネルギー密度は向上するものの、高速充放電特性は低下するため、 $\text{Li}^+$  イオン拡散を向上させることが必要となる。そこで、厚膜化させた電極に対してピコ秒パルスレーザーを用いて穴あき加工を電極上に施すことで、充放電反応中において穴を介して  $\text{Li}^+$  イオンが移動できるようになり、 $\text{Li}^+$  イオン拡散経路が従来の穴の開いていない電極よりも向上することが考えられる。このことから、厚膜化した電極でも  $\text{Li}^+$  イオン移動がスムーズになり、充放電反応が促進されることが期待できる。また、積層した電極においても穴あき電極は 3 次元構造による  $\text{Li}^+$  イオン拡散を生じて、これまでよりも高いエネルギー密度や高速充放電性能を備える LIBs が開発できると考えられる。また、電池一つ当たりにおける積層電池の模式図を Fig. 14 に示す。集電体上に存在する活物質が少ない場合と多い場合を比較すると、活物質が少ない場合において体積当たりにおける電池材料であるアルミ及び集電体の枚数は増加する。それに伴い、各電極を隔てるためにセパレーターの枚数は増加する。さらに、各電極における充放電反応を生じるためには電極に端子をつけて接続する必要がある。これらのことから、

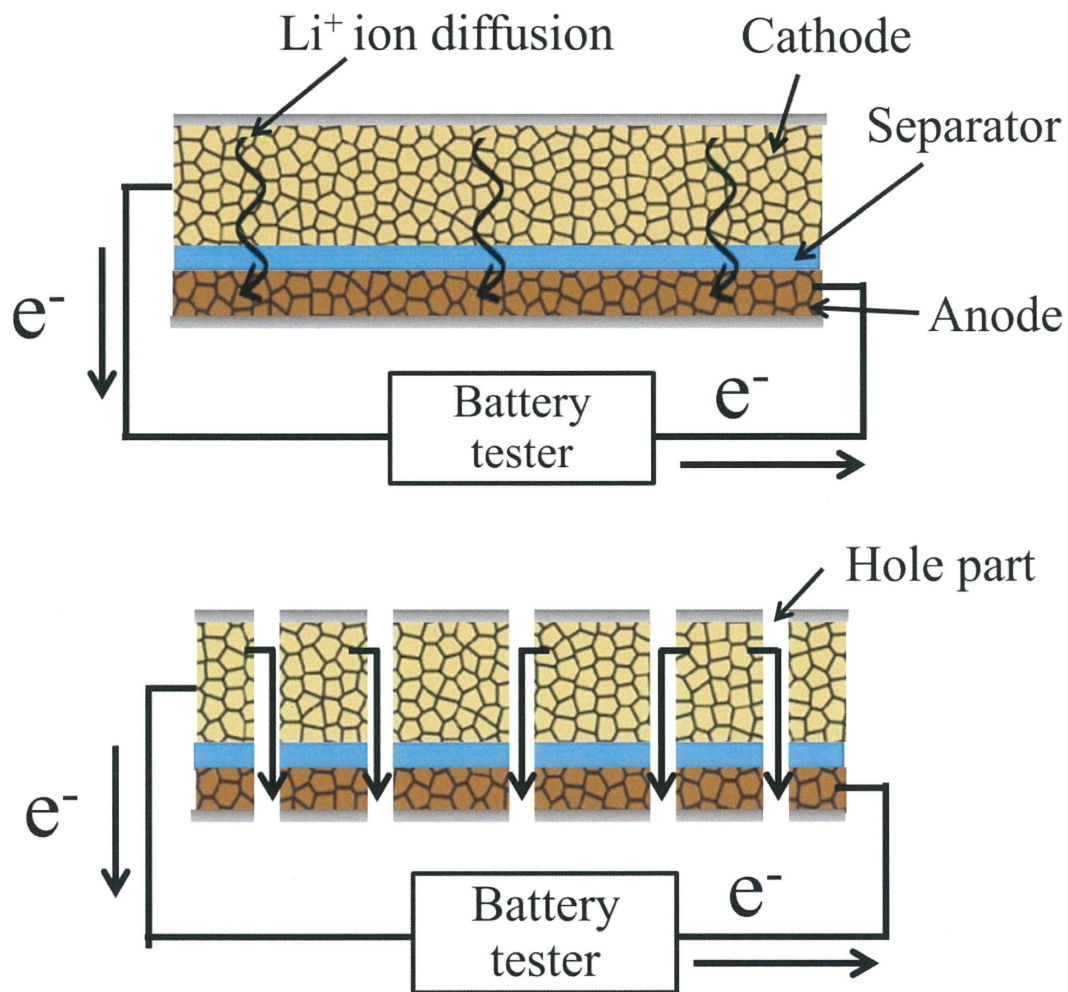


Fig. 13. Schematic of the cells with non-holed and through-holed electrodes.

活物質が少ない場合において活物質が多い場合よりも全体のエネルギー密度は低下する。一方で活物質が集電体上に多く塗布されている場合だと用いる集電体やセパレータ等の枚数を少なくすることができるためより多くのエネルギー密度を電池に搭載することが可能となり、さらに電池材料を少なくなることで省コスト化が望める。しかし、先述したように Li<sup>+</sup>イオン拡散に由来した内部抵抗の増大が高速充放電性能の低下を招く。そこで電極に穴あき加工を施すことによって積層電極でも優れた電池性能を発揮する電池が開発できる可能性を秘めている。しかし、3D 構造の最適な形

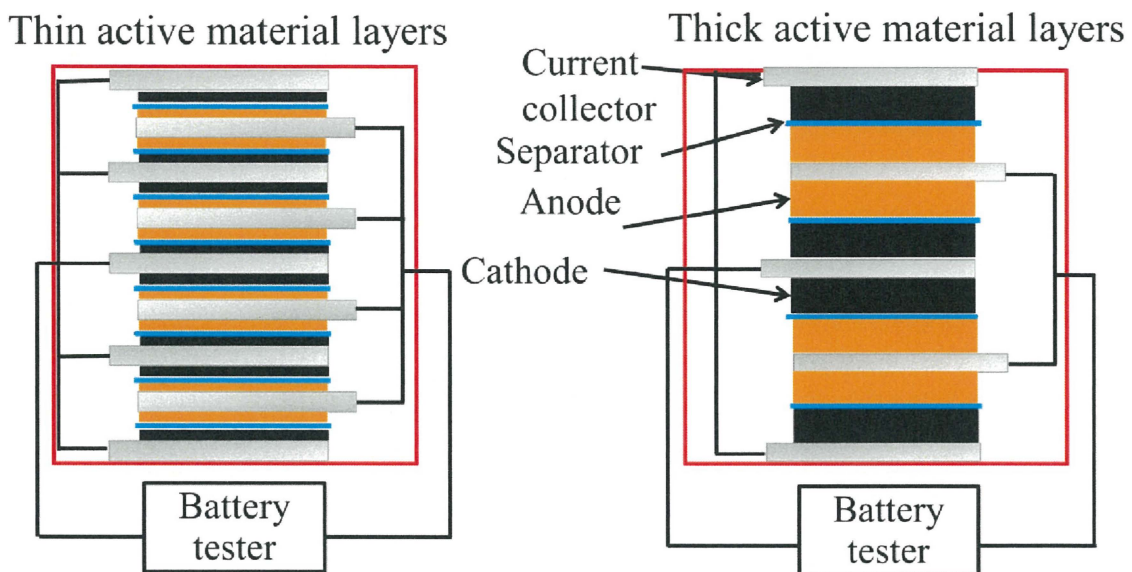
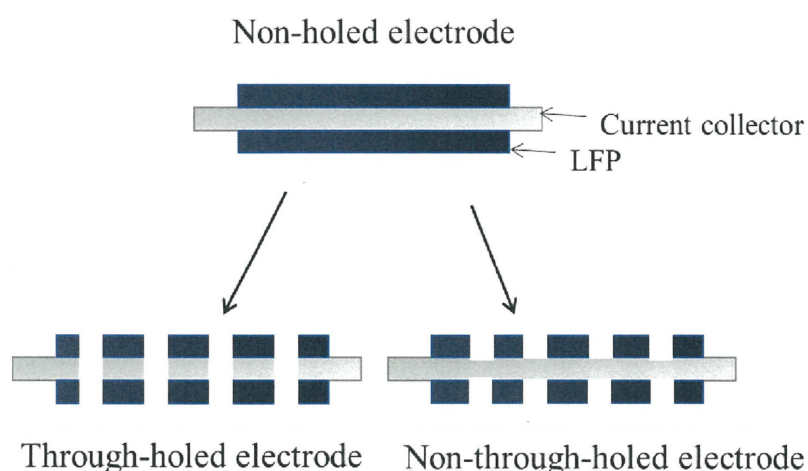


Fig. 14. Schematic of the cells with thin and thick electrodes.

状と厚さは未だ不十分な点があり、3D 電極を用いた積層電池における充放電性能の検討は報告されていない。したがって、単層の電極を用いた試験性能評価よりも大規模商用 LIBs にむけた 3D 電極の充放電性能に対する効果の検討をする必要がある。本研究では、ピコ秒パルスレーザーで作製された穴あき加工 LFP とグラファイト電極を用いた積層型電池を作製し、未加工の穴なし LFP とグラファイト電極を用いた積層型電池と従来の多孔質集電体で作製された LFP とグラファイト電極との電気化学特性を比較のために、充放電試験等を用いて評価した。通常では室温程度で測定することが実際の電池評価を行う上で一般的であるが、今回は電池を通常の室温下に加えて低温下での充放電性能試験を行った。低温下での充放電性能が穴なし電極よりも穴あき加工を施した電極の方が優れているのであれば  $\text{Li}^+$  イオン拡散において穴あき電極の方が優位であると考えることができる。また、EIS を用いて、3D 穴あき加工 LFP およびグラファイト電極を用いた積層型電池の内部抵抗を比較検討した。EIS で得られるナイキストプロットは種々の内部抵抗を含んでいる。もし穴なし電極よりも穴あき

加工を施した電極の方が小さい円弧を含んだナイキストプロットであれば充放電試験で得られた結果と合わせて考察することで穴なし電極とは異なる充放電メカニズムを見出すことが期待できる。そして



**Fig. 15.** Fabrication process of through-holed and non-through-holed LFP/LFP cathodes.

て等価回路を用いて各電極のフィッティングを行うことによって、電極中に存在する  $\text{Li}^+$  イオン移動挙動に関する内部抵抗がどれくらいの数値であるかわかるのであれば、穴あき電極の充放電メカニズムに関して大きな知見がもたらされると考えられる。

そして、これらの検討結果を基に、種々の厚さの貫通及び非貫通 LFP 電極を作製し、充放電性能を評価した (Fig. 15)。また、電極の厚膜化に伴ってレーザー照射による電極構造の変化がどのような傾向となるのか SEM 観察を用いて評価した。上述したように膜厚を増加させることで高速放電時における容量保持率は低下する。このような課題に関して厚膜化した電極に穴あき加工を施し、穴あき加工の有効性について検討した。そして、EIS を用いた内部抵抗評価では、対称的に LFP 電極を対向させたインピーダンス試験用セルを用いて、貫通及び非貫通電極における  $\text{Li}^+$  イオン拡散のメカニズムを解明することを試みた。厚膜化した電極は高容量であるが  $\text{Li}^+$  イオン拡散抵抗が増大する。このような傾向に対して、穴あき加工した電極では内部抵抗値が減少するのかどうかを等価回路を用いて評価した。複合材料を用いた高エネルギー密度

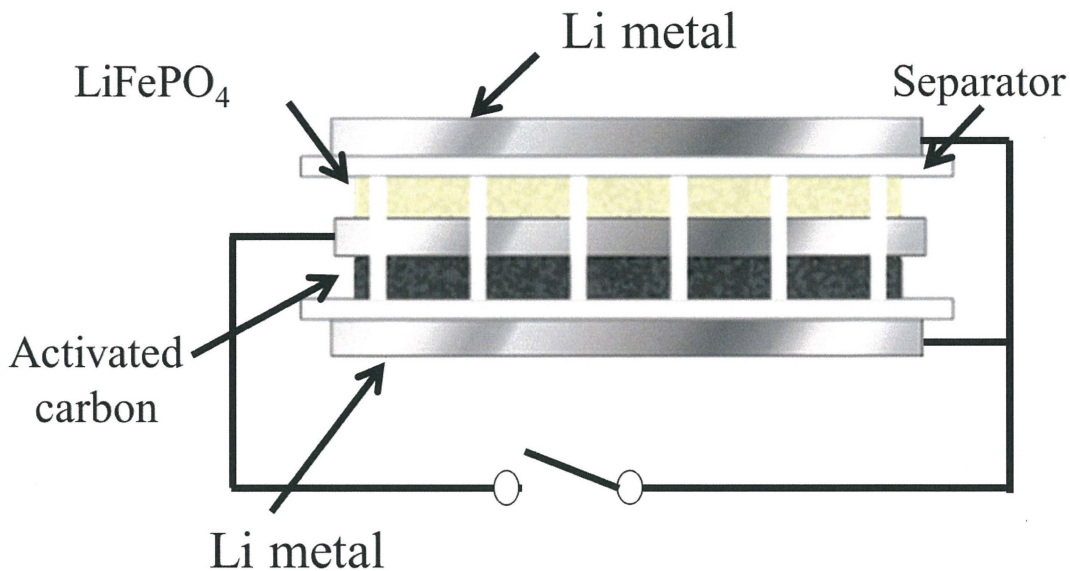
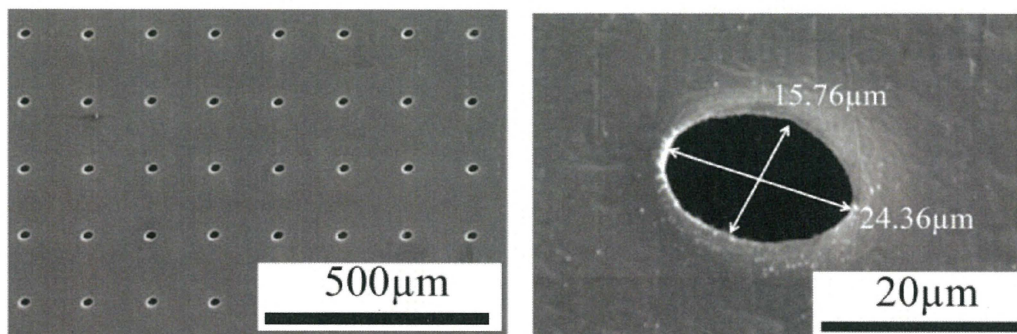


Fig. 16. Schematic of the cells with LFP/AC electrodes.

及び高出力密度を有する電極の作製を目的として、高出力特性を有する AC が高レート時に放電反応を担い、高エネルギー密度を有する LFP が充放電容量を向上させる電極を考案した。LFP/AC 電極を用いた電池の模式図を Fig. 16 に示す。LFP と AC を集電体のそれぞれ片面ずつに塗布させ、貫通孔を設けてある。この電極に対してセパレーターを介して Li 金属と対向させるようにして電池を作製した。この LFP/AC 電極の充放電中において LFP と AC 間の  $\text{Li}^+$  イオンの移動を伴うエネルギー移動が起こり優れた高速充放電特性が得られることが期待できる。エネルギー移動を伴う電極の充放電メカニズムとして、充電時には  $\text{Li}^+$  イオンが AC に吸着し、LFP に存在する  $\text{Li}^+$  イオンが脱離する。その後放電時には AC から  $\text{Li}^+$  イオンが脱離し、同時に  $\text{Li}^+$  イオンは LFP で挿入することが考えられる。この時、高速放電下であれば AC 上の  $\text{Li}^+$  イオンの脱

Opening rate 1%, hole diameter 20  $\mu\text{m}$



Opening rate 1%, hole diameter 5  $\mu\text{m}$

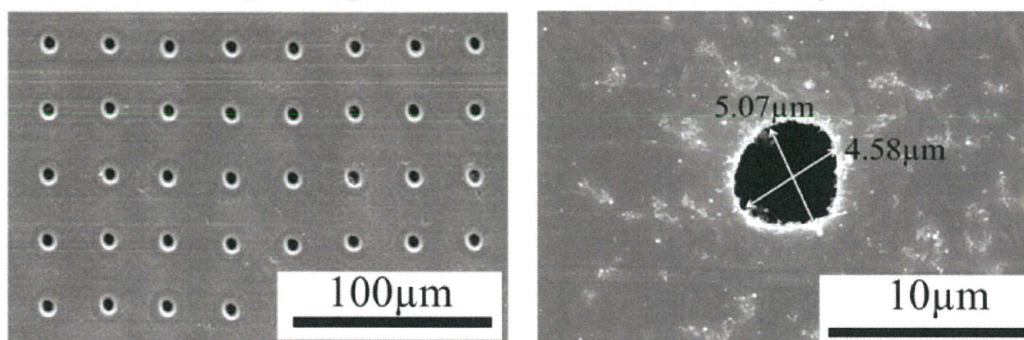


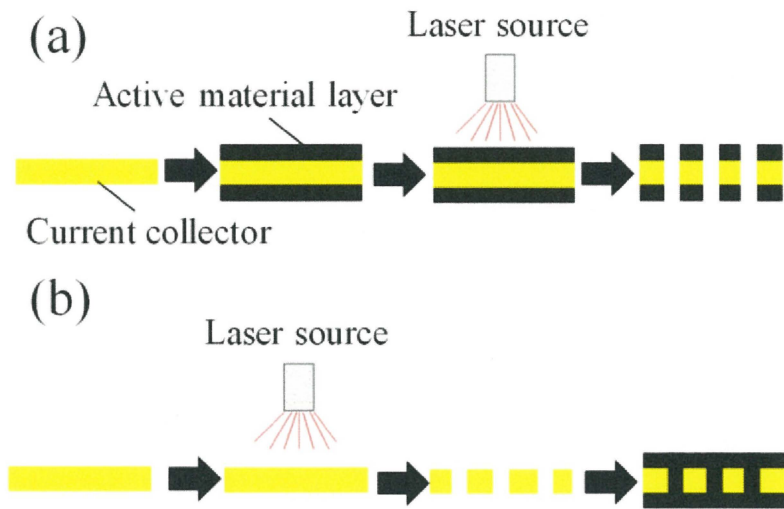
Fig. 17. SEM images of porous Cu current collectors fabricated with a pico-second pulsed laser.

離に伴い穴を介して  $\text{Li}^+$  イオンが LFP から移動して AC に対する継ぎ足し充電が起こることが考えられる。継ぎ足し充電された AC は再度放電反応が起こることから、従来の電極よりも優れた高速充放電特性を示すことが推測できる。今回、このハイブリッド電極の作製を検討及び LFP と AC 電極を分割させることによるエネルギー移動メカニズムについて検討を行った。正極分割電池では先ほどのように一枚の集電体の両面にそれぞれ LFP と AC を塗布するのではなく、一枚ずつに LFP 及び AC を塗布し、セパレーターを介して背中合わせになるようにして電極を積層させた。このように正極を分割し、LFP と AC の電池容量をそれぞれ制御することによって AC と LFP 間のエネルギー移動について検討した。



さらに、自作した垂直セルを使用した  $\text{Li}^+$  イオンプレドープ法における開口条件や環境温度における依存性を検討した。これまでに我々の研究グループではピコ秒パルスレーザーを用いて穴を空けたグラファイト電極を用いた LICs における  $\text{Li}^+$  イオンプレドープの高速化に関する取り組みを報告している [61]。LICs の項で述べたが  $\text{Li}^+$  イオンプレドープは LICs の製造において必要な工程であるが、 $\text{Li}^+$  イオンプレドープを積層されたグラファイト電極一つ一つに施すことは困難である。そこで、穴を空けた電極を用いて積層された穴あきグラファイト電極にくまなく  $\text{Li}^+$  イオンプレドープを施す垂直プレドープ法は有効な手段であるが、依然としてより高速化された方法が必要である。既存のパンチング法であけられた穴あき集電箔とは異なり、ピコ秒パルスレーザーはより小さいマイクロオーダーで穴を高速にあけることができる (Fig. 17)。そのため、穴を集電体にあけた穴あきグラファイト電極において開口径が異なるサンプルを比較した場合開口径が小さい程  $\text{Li}^+$  イオンプレドープ反応が高速化することを報告している。電極構造の三次元化による充放電特性の向上だけでなくこのような用途にも効果を発揮することができる。さらに  $\text{Li}^+$  イオンをグラファイトアノードに  $\text{Li}^+$  イオンプレドープした場合、 $\text{Li}$  金属を含まない次世代型リチウム硫黄電池およびリチウム空気電池用アノードを作製する上で効果的な方法であると考えられる。 $\text{Li}$  金属を用いた場合よりむしろ、 $\text{Li}^+$  イオンプレドープされたグラファイト電極を用いた電池の製造は、先述したように電極一つごとに  $\text{Li}$  金属と反応させることが考えられるがその場合  $\text{Li}^+$  イオンプレドープ法を施す際のコスト、時間、およびプロセスを増加させてしまう。また、穴あき集電体にグラファイトを塗布する方法もあるがその場合だと、従来の穴あき集電体ではパンチングやケミカルエッチングによる方法となり、規則的な穴の配列や緻密な数十マイクロオーダーの穴をあけることは難しい。結果として、穴が大きい場合塗布した電極材料が穴から剥離を起こし、活物質量の低下によってエネルギー密度が低下する恐れがある。本研究では、数十マイクロオーダーで穴あ

き貫通孔を設けることができるピコ秒パルスレーザーで作製した種々の孔径の積層穴あき加工グラファイト電極のLi<sup>+</sup>イオンレドッキング反応速度を評価した。グラファイト電極の穴あき構造は、Li<sup>+</sup>イオン拡散経路のメカ



**Fig. 18.** Fabrication process of porous graphite electrodes (a) and graphite electrodes prepared with porous current collectors (b).

ニズムで重要な役割を果たす可能性がある。そのため、2種類のグラファイト電極を作成して評価し、さらに EIS 測定を用いて穴あき電極における Li<sup>+</sup>イオン拡散挙動を評価した (Fig. 18)。

## References

- [1] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable Li batteries, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 587-603.
- [2] IEA, *GlobalEVO Outlook 2017*.
- [3] L. Hu, K. Amine, Z. Zhang, Fluorinated electrolytes for 5-V Li-ion chemistry: dramatic enhancement of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite cell performance by a lithium reservoir, *Electrochem. Commun.*, 44 (2014) 34-37.
- [4] W.-J. Zhang, Structure and performance of  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials: A review, *J. Power Sources*, 196 (2011) 2962-2970.
- [5] R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, H.A. Gasteiger, Oxygen Release and Its effect on the cycling stability of  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (NMC) cathode materials for Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 164 (2017) A1361-A1377.
- [6] J. Yang, J.S. Tse, Li ion diffusion mechanisms in  $\text{LiFePO}_4$ : an ab initio molecular dynamics study, *J. Phys. Chem. A*, 115 (2011) 13045-13049.
- [7] E. Peled, S. Menkin, Review-SEI: past, present and future, *J. Electrochem. Soc.*, 164 (2017) A1703-A1719.
- [8] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 147 (2005) 269-281.
- [9] M. Nie, D.P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, B.L. Lucht, Silicon solid electrolyte interphase (SEI) of lithium ion battery characterized by microscopy and spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 13403-13412.
- [10] M. Sina, R. Thorpe, S. Rangan, N. Pereira, R.A. Bartynski, G.G. Amatucci, F. Cosandey, Investigation of SEI layer formation in conversion iron fluoride cathodes by combined STEM/EELS and XPS, *J. Phys.*

Chem. C, 119 (2015) 9762-9773.

[11] L. Zhao, J. Yamaki, M. Egashira, Analysis of SEI formed with cyano-containing imidazolium-based ionic liquid electrolyte in lithium secondary batteries, *J. Power Sources*, 174 (2007) 352-358.

[12] Poonam, K. Sharma, A. Arora, S.K. Tripathi, Review of supercapacitors: materials and devices, *J. Energy Storage*, 21 (2019) 801-825.

[13] Y. Wang, Y. Song, Y. Xia, Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2016) 5925-5950.

[14] V. Aravindan, J. Gnanaraj, Y.S. Lee, S. Madhavi, Insertion-type electrodes for nonaqueous Li-ion capacitors, *Chem Rev*, 114 (2014) 11619-11635.

[15] L. Liu, H. Guo, M. Zhou, Q. Wei, Z. Yang, H. Shu, X. Yang, J. Tan, Z. Yan, X. Wang, A comparison among  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{FeF}_3$  cathode materials for lithium ion batteries: Structural, electrochemical, and mechanism studies, *J. Power Sources*, 238 (2013) 501-515.

[16] J. Du, L. Jiao, Q. Wu, Y. Liu, Z. Qi, L. Guo, Y. Wang, H. Yuan, Mesoporous  $\text{LiFePO}_4$  microspheres for rechargeable lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 98 (2013) 288-293.

[17] C. Sun, S. Rajasekhara, J.B. Goodenough, F. Zhou, Monodisperse porous  $\text{LiFePO}_4$  microspheres for a high power Li-ion battery cathode, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 2132-2135.

[18] Z. Chen, B. Du, M. Xu, H. Zhu, L. Li, W. Wang, Polyacene coated carbon/ $\text{LiFePO}_4$  cathode for Li ion batteries: understanding the stabilized double coating structure and enhanced lithium ion diffusion kinetics, *Electrochim. Acta*, 109 (2013) 262-268.

[19] I.T. Kim, J.C. Knight, H. Celio, A. Manthiram, Enhanced electrochemical performances of Li-rich layered oxides by surface modification with reduced graphene oxide/ $\text{AlPO}_4$  hybrid coating, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014).

[20] J. Yao, F. Wu, X. Qiu, N. Li, Y. Su, Effect of  $\text{CeO}_2$ -coating on the electrochemical performances of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 5587-5592.

- [21] J.S. Kim, W. Pfleging, R. Kohler, H.J. Seifert, T.Y. Kim, D. Byun, H.-G. Jung, W. Choi, J.K. Lee, Three-dimensional silicon/carbon core-shell electrode as an anode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 279 (2015) 13-20.
- [22] R. Kohler, J. Proell, M. Bruns, S. Ulrich, H.J. Seifert, W. Pfleging, Conical surface structures on model thin-film electrodes and tape-cast electrode materials for lithium-ion batteries, *Appl. Phys. A*, 112 (2012) 77-85.
- [23] M. Mangang, H.J. Seifert, W. Pfleging, Influence of laser pulse duration on the electrochemical performance of laser structured  $\text{LiFePO}_4$  composite electrodes, *J. Power Sources*, 304 (2016) 24-32.
- [24] W. Pfleging, J. Pröll, A new approach for rapid electrolyte wetting in tape cast electrodes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 14918-14926.
- [25] J. Pröll, H. Kim, A. Piqué, H.J. Seifert, W. Pfleging, Laser-printing and femtosecond-laser structuring of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  composite cathodes for Li-ion microbatteries, *J. Power Sources*, 255 (2014) 116-124.
- [26] P. Han, X. Han, J. Yao, Z. Liu, X. Cao, G. Cui, Flexible graphite film with laser drilling pores as novel integrated anode free of metal current collector for sodium ion battery, *Electrochim. Commun.*, 61 (2015) 84-88.
- [27] L. Hu, F. La Mantia, H. Wu, X. Xie, J. McDonough, M. Pasta, Y. Cui, Lithium-ion textile batteries with large areal mass loading, *Adv. Energy Mater.*, 1 (2011) 1012-1017.
- [28] G.-B. Cho, J.-K. Kim, S.-H. Lee, G.-T. Kim, J.-P. Noh, K.-K. Cho, K.-W. Kim, T.-H. Nam, H.-J. Ahn, Facile fabrication of patterned Si film electrodes containing trench-structured Cu current collectors for thin-film batteries, *Electrochim. Acta*, 224 (2017) 649-659.
- [29] S.R. Sivakkumar, A.G. Pandolfo, Evaluation of lithium-ion capacitors assembled with pre-lithiated graphite anode and activated carbon cathode, *Electrochim. Acta*, 65 (2012) 280-287.
- [30] J. Zhang, Z. Shi, C. Wang, Effect of pre-lithiation degrees of mesocarbon microbeads anode on the electrochemical performance of lithium-ion capacitors, *Electrochim. Acta*, 125 (2014) 22-28.

- [31] J. Zhang, H. Wu, J. Wang, J. Shi, Z. Shi, Pre-lithiation design and lithium ion intercalation plateaus utilization of mesocarbon microbeads anode for lithium-ion capacitors, *Electrochim. Acta*, 182 (2015) 156-164.
- [32] M. Kim, F. Xu, J.H. Lee, C. Jung, S.M. Hong, Q.M. Zhang, C.M. Koo, A fast and efficient pre-doping approach to high energy density lithium-ion hybrid capacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 10029-10033.
- [33] N. Liu, L. Hu, M.T. McDowell, A. Jackson, Y. Cui, Prelithiated silicon nanowires as an anode for lithium ion batteries, *ACS, nano*, 5, (2011), 6487-6493.
- [34] X.B. Cheng, T.Z. Hou, R. Zhang, H.J. Peng, C.Z. Zhao, J.Q. Huang, Q. Zhang, Dendrite-free lithium deposition induced by uniformly distributed lithium ions for efficient lithium metal batteries, *Adv. Mater.*, 28 (2016) 2888-2895.
- [35] S.-S. Chi, Y. Liu, W.-L. Song, L.-Z. Fan, Q. Zhang, Prestoring lithium into stable 3D Nickel foam host as dendrite-free lithium metal anode, *Adv. Fun. Mater.*, 27 (2017).
- [36] Y. Zhang, J. Qian, W. Xu, S.M. Russell, X. Chen, E. Nasybulin, P. Bhattacharya, M.H. Engelhard, D. Mei, R. Cao, F. Ding, A.V. Cresce, K. Xu, J.G. Zhang, Dendrite-free lithium deposition with self-aligned nanorod structure, *Nano Lett.*, 14 (2014) 6889-6896.
- [37] Z. Wang, Y. Fu, Z. Zhang, S. Yuan, K. Amine, V. Battaglia, G. Liu, Application of stabilized lithium metal powder (SLMP<sup>®</sup>) in graphite anode – A high efficient prelithiation method for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 260 (2014) 57-61.
- [38] Z. Wu, S. Ji, Z. Hu, J. Zheng, S. Xiao, Y. Lin, K. Xu, K. Amine, F. Pan, Pre-lithiation of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y)\text{O}_2$  materials enabling enhancement of performance for Li-ion battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016) 15361-15368.
- [39] D. Jang, K. Palanisamy, Y. Kim, W.-S. Yoon, Structural and electrochemical properties of doped  $\text{LiFe}_{0.48}\text{Mn}_{0.48}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$  as cathode material for lithium ion batteries, *J. Electrochem. Sci. & Tech.*, 4 (2013) 102-107.

- [40] Y.N. Kim, J.H. Kim, A. Manthiram, Effect of Fe substitution on the structure and properties of  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  (Ln = Nd and Gd) cathodes, *J. Power Sources*, 195 (2010) 6411-6419.
- [41] S.S. Hwang, C.G. Cho, H. Kim, Polymer microsphere embedded Si/graphite composite anode material for lithium rechargeable battery, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 3236-3239.
- [42] M.-S. Wang, L.-Z. Fan, M. Huang, J. Li, X. Qu, Conversion of diatomite to porous Si/C composites as promising anode materials for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 219 (2012) 29-35.
- [43] N. Böckenfeld, R.S. Kühnel, S. Passerini, M. Winter, A. Balducci, Composite  $\text{LiFePO}_4/\text{AC}$  high rate performance electrodes for Li-ion capacitors, *J. Power Sources*, 196 (2011) 4136-4142.
- [44] H. Zheng, J. Li, X. Song, G. Liu, V.S. Battaglia, A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes, *Electrochim. Acta*, 71 (2012) 258-265.
- [45] M. Singh, J. Kaiser, H. Hahn, Thick electrodes for high energy lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) A1196-A1201.
- [46] W. Pfleging, P. Gotcu, Femtosecond laser processing of thick film cathodes and its impact on lithium-ion diffusion kinetics, *Appl. Sci.*, 9 (2019).
- [47] R. Scipioni, P.S. Jørgensen, C. Graves, J. Hjelm, S.H. Jensen, A physically-based equivalent circuit model for the impedance of a  $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$  26650 cylindrical cell, *J. Electrochem. Soc.*, 164 (2017) A2017-A2030.
- [48] U. Westerhoff, K. Kurbach, F. Lienesch, M. Kurrat, Analysis of lithium-ion battery models based on electrochemical impedance spectroscopy, *Energy Tech.*, 4 (2016) 1620-1630.
- [49] N. Zhang, Y. Zheng, A. Trifonova, W. Pfleging, Laser structured Cu foil for high-performance lithium-ion battery anodes, *J. Appl. Electrochem.*, 47 (2017) 829-837.
- [50] Y. Gao, X. Wang, J. Ma, Z. Wang, L. Chen, Selecting substituent elements for Li-rich Mn-based cathode materials by density functional theory (DFT) calculations, *Chem. Mater.*, 27 (2015) 3456-3461.

- [51] N. Ishida, N. Tamura, N. Kitamura, Y. Idemoto, Crystal and electronic structure analysis and thermodynamic stabilities for electrochemically or chemically delithiated  $\text{Li}_{1.2-x}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ , *J. Power Sources*, 319 (2016) 255-261.
- [52] F. Nomura, Y. Liu, T. Tanabe, N. Tamura, T. Tsuda, T. Hagiwara, T. Gunji, T. Ohsaka, F. Matsumoto, Optimization of calcination temperature in preparation of a high capacity Li-rich solid-solution  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.58}]\text{O}_2$  material and its cathode performance in lithium ion battery, *Electrochim. Acta*, 269 (2018) 321-330.
- [53] A. Senyshyn, M.J. Mühlbauer, K. Nikolowski, T. Pirling, H. Ehrenberg, “In-operando” neutron scattering studies on Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 203 (2012) 126-129.
- [54] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, A lithium superionic conductor, *Nat. Mater.*, 10 (2011) 682-686.
- [55] S. Imashuku, H. Taguchi, S. Fujieda, S. Suzuki, K. Wagatsuma, Three-dimensional lithium mapping of graphite anode using laser-induced breakdown spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 293 (2019) 78-83.
- [56] S. Imashuku, H. Taguchi, T. Kawamata, S. Fujieda, S. Kashiwakura, S. Suzuki, K. Wagatsuma, Quantitative lithium mapping of lithium-ion battery cathode using laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Power Sources*, 399 (2018) 186-191.
- [57] S. Imashuku, H. Taguchi, T. Kawamata, H. Yorifuji, S. Fujieda, S. Kashiwakura, K. Shinoda, S. Suzuki, K. Wagatsuma, Simpler method for acquiring quantitative state-of-charge distribution of lithium-ion battery cathode with high accuracy, *J. Electrochem. Soc.*, 166 (2019) A1972-A1976.
- [58] P. Smyrek, J. Pröll, H.J. Seifert, W. Pfleging, Laser-induced breakdown spectroscopy of laser-structured  $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$  electrodes for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2015) A19-A26.
- [59] J.B. Habedank, L. Kraft, A. Rheinfeld, C. Krezdorn, A. Jossen, M.F. Zaeh, Increasing the discharge rate capability of lithium-ion cells with laser-structured graphite anodes: modeling and simulation, *J.*



Electrochem. Soc., 165 (2018) A1563-A1573.

[60] L. Kraft, J.B. Habedank, A. Frank, A. Rheinfeld, A. Jossen, Modeling and simulation of pore morphology modifications using laser-structured graphite anodes in lithium-ion batteries, J. Electrochem. Soc., 167 (2019).

[61] 井波祐貴、卒業論文、神奈川大学工学部物質生命化学科 (2016).

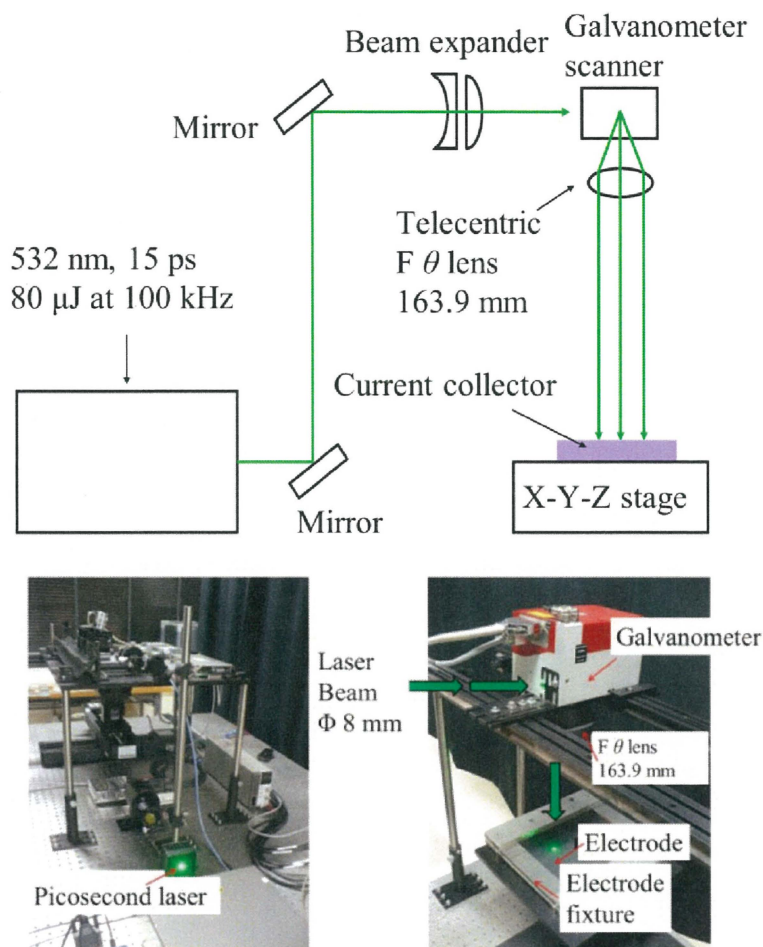
## Chapter 2

### 実験

#### 2.1 穴あきLFP、グラファイト及びAC電極の作製及びラミネートセルの作製及びレート試験評価

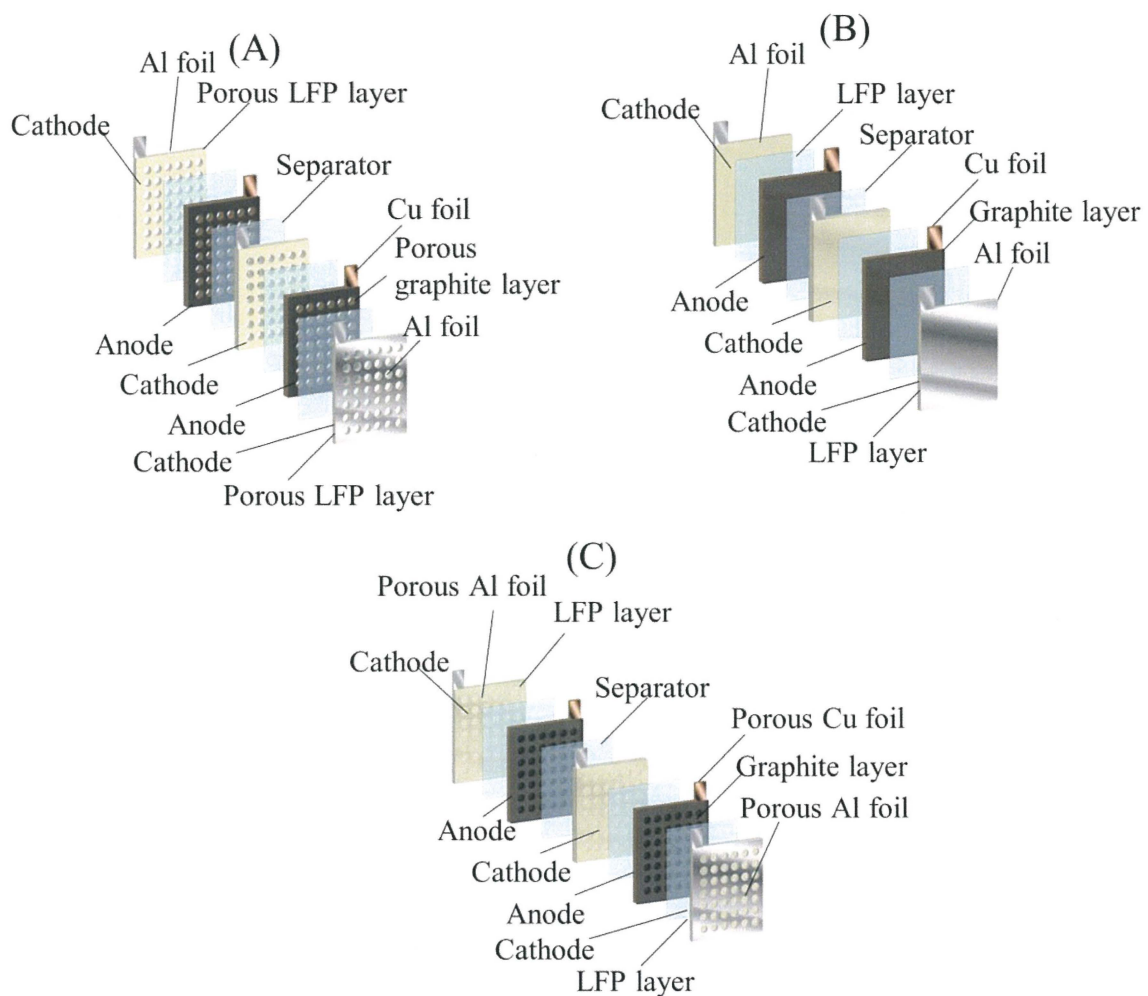
本研究に用いたLFP電極は  $\text{LiFePO}_4$  : Acetylene Black (AB) : ポリフッ化ビニリデン (PVdF) = 86 : 7 : 7の割合でTHINKY社製泡取り練太郎を用いて混合し、Al集電体に塗工し、 $100^\circ\text{C}$ で真空乾燥さ

せることにより得た。Graphite (Graph) 電極の作製方法として、Graph : VGCF : カルボキシルメチルセルローズ(CMC) : スチレンブタジエンゴム(SBR) = 91 : 5 : 2 : 2の割合で混合したスラリーをCu集電体に両面塗工した。LFP電極と同様な操作で乾燥させることによりグラファイト電極を得た。AC電極の場合、Graph : AB : CMC : SBR = 80 : 10 : 5 : 5の割合で混合したスラリーを予めLFPを塗布して乾燥させたAl集電体の裏面に塗布した。各電極密度は $1.5\text{-}1.75\text{ mg cm}^2$ とした。その後、穴なし電極にピコ秒パルスレーザー装置(RGH-532-8, Photonics Industries International)を用いて開口径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、開



**Fig. 19.** A schematic description of the preparation system of the porous electrodes with a pico-second pulsed laser and a galvanometer scanner system.

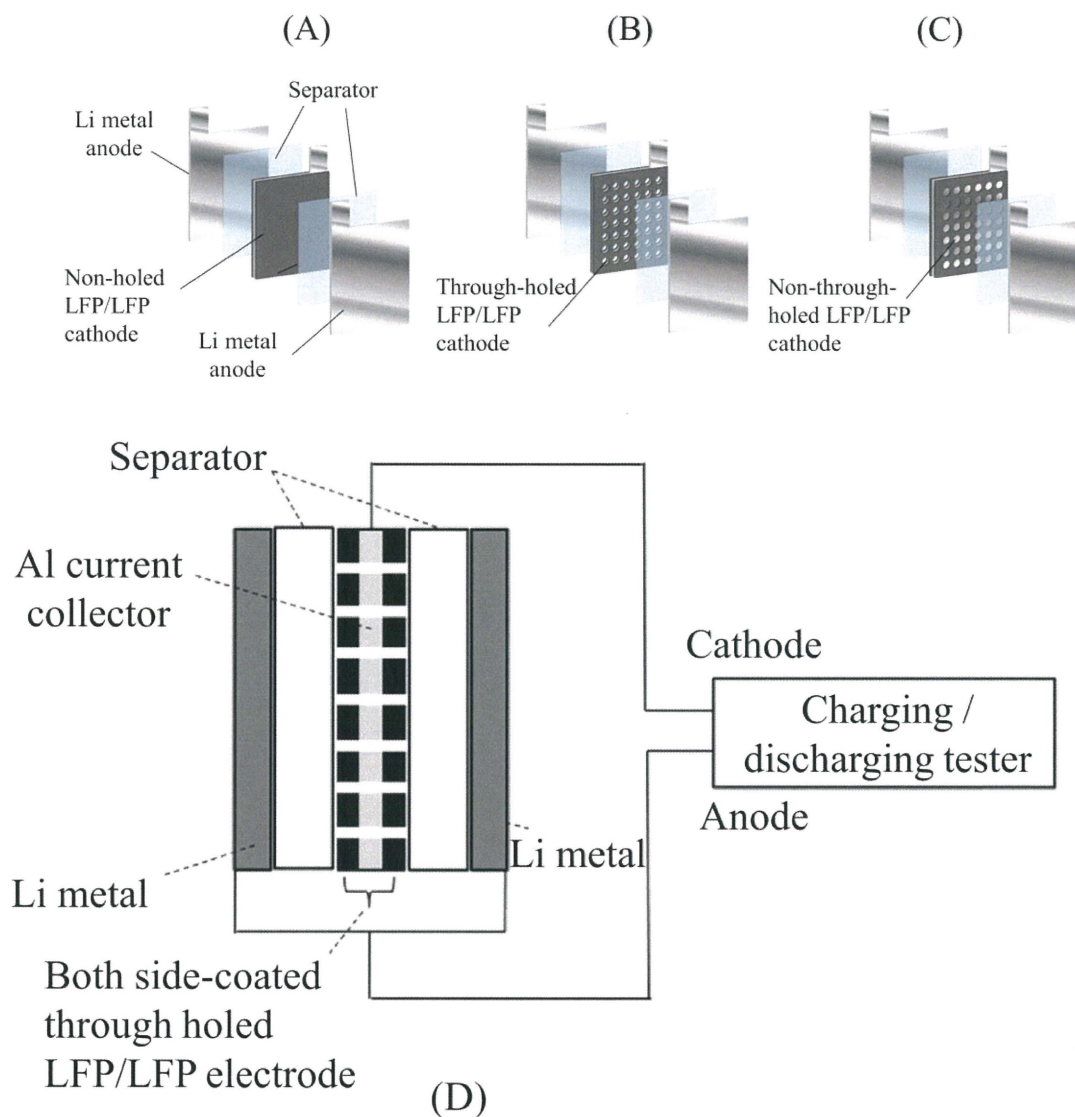
開口率1%となるように穴あき加工した(Fig. 19)。開口率は電極平面における穴が開いている面積の割合である。開口径20  $\mu\text{m}$ 、開口率1%において一つの穴が開いていると一辺は177  $\mu\text{m}$ となる。つまり、一つの穴に対する面積は $2.8 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ となる。そして開口率が1%ならば、1  $\text{cm}^2$ 当たり約3600個の穴が開いていることになる。20レーザーの波長は532 nmとし8 Wの出力を用いた。最大パルス振幅は1 MHzとし、パルス照射期間は15 psとした。各ラミネート用電極は6.8  $\text{cm}^2$ となるように加工したあと、Arグローブボックス内においてポリオフィンセパレーター(Hipore™, 厚さ: 25  $\mu\text{m}$ , 旭化成)を挿入し各電極が対向するように積層された。積層後にカプトンテープを用いて固定し、Al及びNiタブリードをLFP、グラファイトそれぞれの端子部分に圧着させた。ラミネートフィルムに封入した後、1 M  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC = 1:1(v/v) + ビニレンカーボネート(2.7 wt%)混合溶液を注液した。その後真空引きしながらラミネートフィルムを圧着させた。ラミネートセルの充放電試験性能を評価する際には、貫通穴あき加工電極、穴なし未加工電極及び市販の穴あき集電体(Al及びCu)を用いた。市販の穴あき集電体において、Al穴あき集電体の場合開口径が330  $\mu\text{m}$ 、開口率は14%だった。一方で、Cu穴あき集電体の場合開口径が365  $\mu\text{m}$ 、開口率は17%だった。正極において片面2枚、両面1枚及び負極において両面2枚ずつ用意し、それぞれがセパレーターを介して対抗するように積層した(Fig. 20)。



**Fig. 20.** A schematic description of the cells of three types used in this study. (A) the cell composed of porous graphite and LFP electrodes, (B) the cell composed of non-porous graphite and LFP electrodes and (C) the cell composed of graphite and LFP electrodes that were prepared with punched Cu anode and Al cathode current collectors.

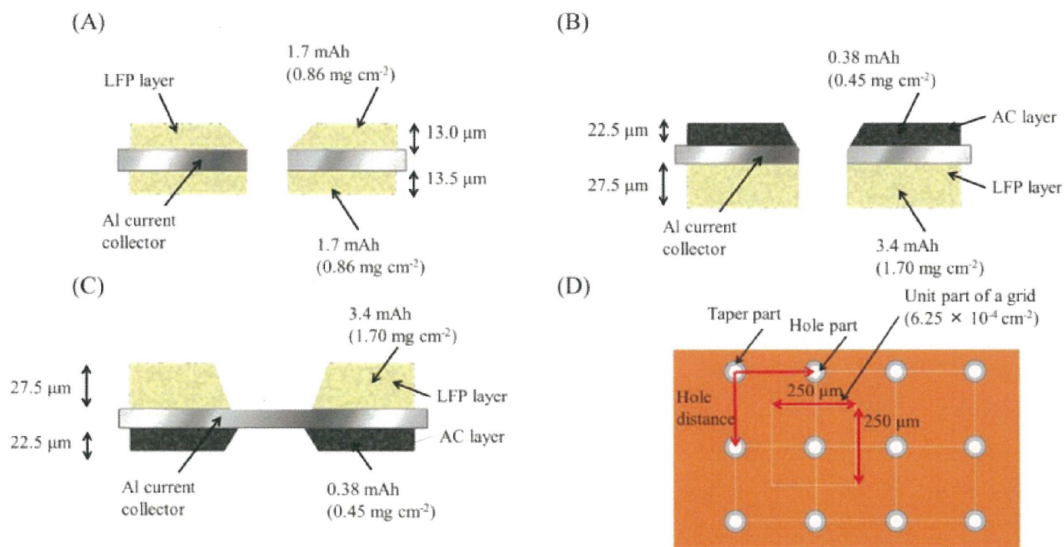
ラミネートセルの作製において、グラファイト電極を用いる場合は予め $\text{Li}^+$ イオンプレドープを施した。27%程度( $100 \text{ mAh g}^{-1}$ )  $\text{Li}^+$ イオンプレドープを行った後、ラミネートセルを分解してグラファイト電極を取り出して電極表面に対して炭酸ジメチルを用いて余分な電解液成分を洗浄した。その後、LFP電極及びセパレーターを用いてラミネートセルの作製を行った。

厚膜化した両面LFP電極を作製する際には、標準膜厚電極(電極活物質密度 :  $2.3 \text{ mg cm}^{-2}$ )と中間膜厚電極( $4.0 \text{ mg cm}^{-2}$ )及び厚塗り電極( $6.6 \text{ mg cm}^{-2}$ )を作製した。各電極をセパレーターを介してLi金属と対向させてラミネートセルを作製した(Fig. 21)。



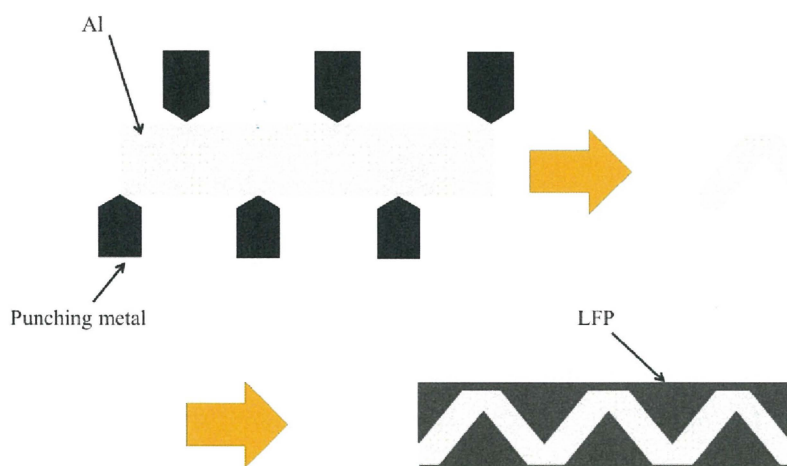
**Fig. 21.** Schematic description of the symmetric cell arrangement of the cells used. (A) Non-holed, (B) through-holed and (C) non-through-holed LFP/LFP cathodes. (D): the common electronic connection of the cell (typically composed of the through-holed LFP/LFP cathode (B)) to the charging/discharging tester for the charging/discharging test.

今回検討したLFP/AC電極の検討における電極膜厚及び電池容量を示す(Fig. 22)。穴あき貫通LFP/LFP 電極の作製において、LFPを集電体の両面に塗布した場合、両面LFP層における電池容量は3.4 mAhとなる。LFP/AC電極の作製に当たって、両面LFP/LFP電極と同様な電極条件で比較するためには、同様な電池容量を持ったLFP/AC電極が必要となる。同様な電極面積かつ異なる電池容量で比較した場合、印加する電流値によって電池容量が少ない電極を用いた方が優れた充放電特性を示すと考えられる。そのため、今回作製したLFP/AC電極の場合、片面に両面LFP層に相当する電極材料を塗布した。そして反対側の面に対して塗布されたLFP層の10%程度の電池容量に相当するAC層(0.38 mAh)を塗布して、各電極におけるLFPの電池容量が均等となるように作製した。



**Fig. 22.** Design of the loading amounts, layer thicknesses and surface areas of LFP and AC on Al current collectors. (A) through-holed LFP/LFP, (B) through-holed LFP/AC and (C) non-through-holed LFP/AC cathodes. (D) Schematic description of the surface of the holed cathode to estimate the geometrical surface area (surface and sidewall areas) of cathode.

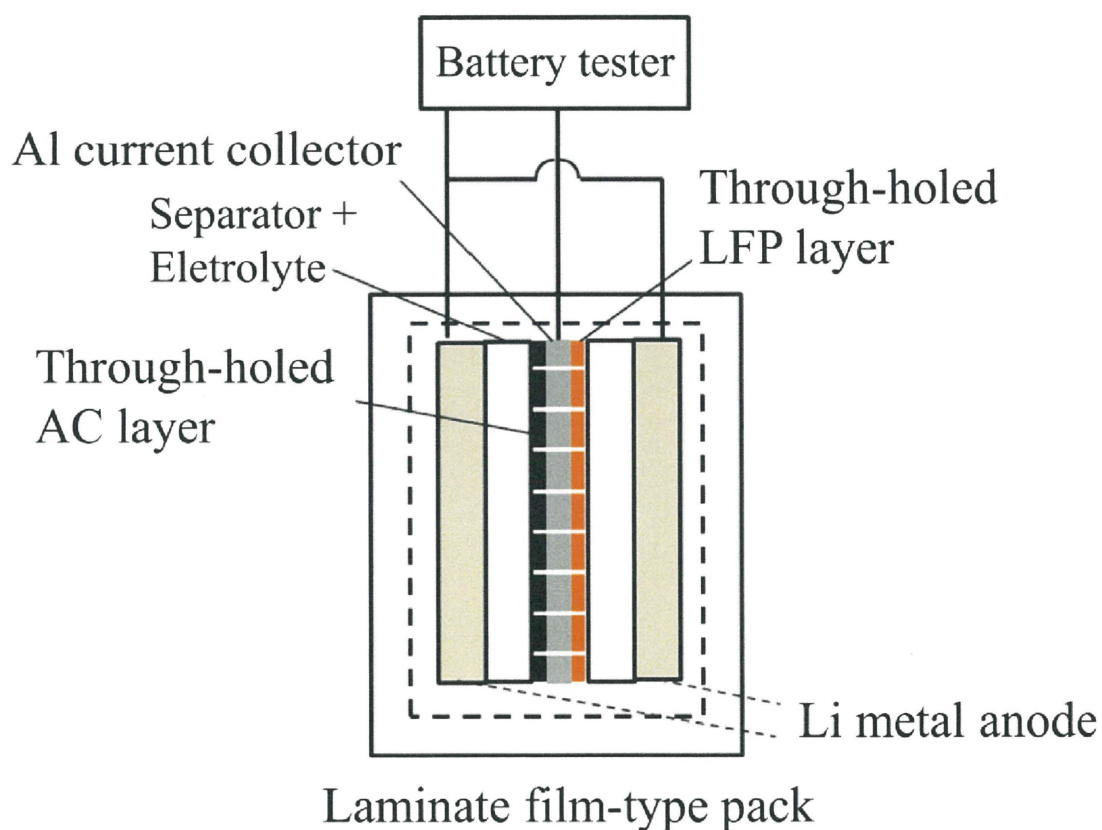
穴あき貫通及び非貫通加工LFP/AC電極の作製において、開口率が0.5%、開口径が20  $\mu\text{m}$ になるように穴あき加工を施した。今回の開口条件の場合、穴一つ当たりに対する正方形の一辺の長さは250  $\mu\text{m}$ となる。面積は $6.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ であり、穴あき貫通LFP/AC電極を作製する際にはAC層からLFP層にレーザーが貫通するように穴あき加工を行った。非貫通型立体集電体の作製方法を示す(Fig. 23)。金属を用いたパンチングにより凹凸を設けた後、上述と同様な工程でLFPを塗布し、乾燥させることで電極を得た。充放電試験はSD8 (北斗電工社製)を用いた。電圧範囲は2.0-4.0 Vとした。レート試験評価においては0.1 Cから10 Cの範囲で測定した。レートとは充電または放電が規定の時間において完結する電流を印加させる尺度である。一例として放電レートが1 Cの場合だと放電は1時間で完了する電流を印加する。高レートである10 Cだと約



**Fig. 23.** Fabrication of the LFP electrode with 3D structured current collector

6分で充放電反応が完結することになる。実際の印加電流値は各電極の活物質質量と理論容量に依存しており、同様の活物質の化合物を用いた場合、ある量に対して二倍の活物質質量を用いた場合、印加電流値は二倍となる。しかし、放電レートが低い場合では規定時間に放電が完了することが多いが、高レートになるにつれて活物質の電子伝導性や粒子系、拡散挙動に依存して規定時間よりも早く規定した電圧に達してしまう

ことが多い。このことから合成された電極材料の評価方法として如何に高レートでも充放電容量が得られるのかを評価するためにレート試験は採用される。それだけでなく、得られた充放電曲線は印加電流の大きさや、環境温度によって挙動が変化するため充放電曲線を用いて電極状態を知ることができる。LFP/AC電極における電池の構成をFig. 24に示す。LFP及びACの電極面に対してセパレーターを介して対向するようにLi金属を積層させた。この時、Li金属の端子は互いに接続するようにした。今回のLFP/AC電極を用いた電池の作製方法はLFP及びグラファイト電極を用いた電池と同様な手順で作製した。



**Fig. 24.** Schematic description of through-holed LFP/AC cathode arrangement for the rate-performance measurements.



## 2.2 穴あき貫通LFP/ACラミネートセルにおける複数回放電レート試験

穴あき貫通LFP/ACラミネートセルのレート試験性能をより詳細に検証するために、レート試験を複数回連続で行い各電極における放電容量を検討した。複数回放電レート試験を示す(Fig. 25)。

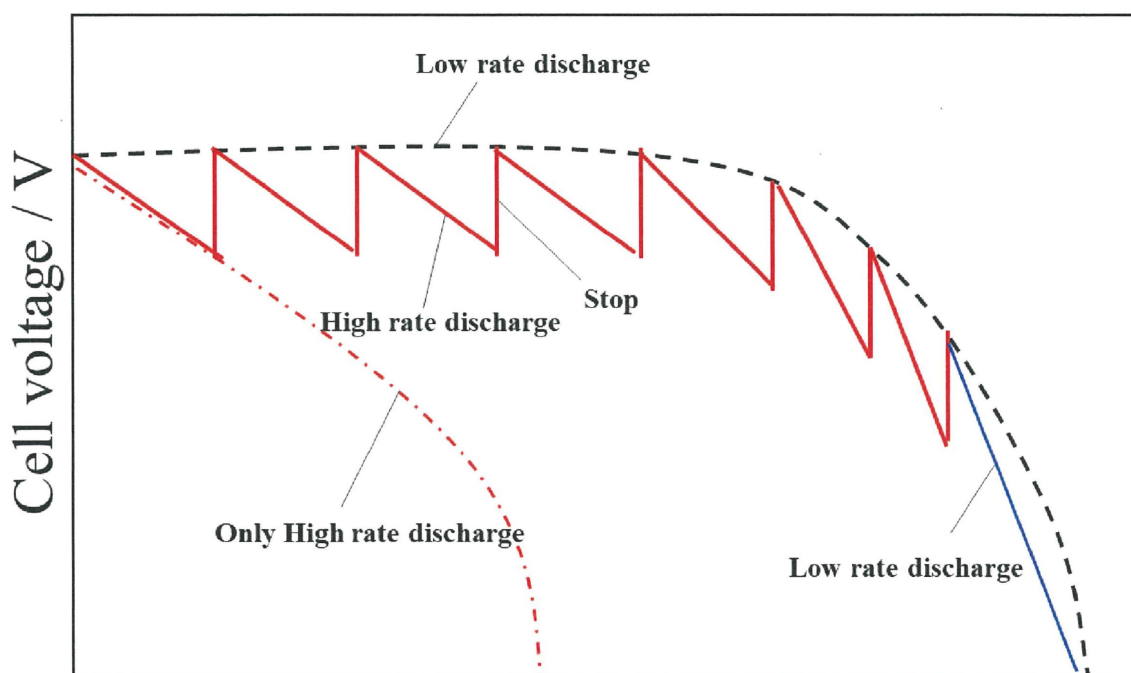
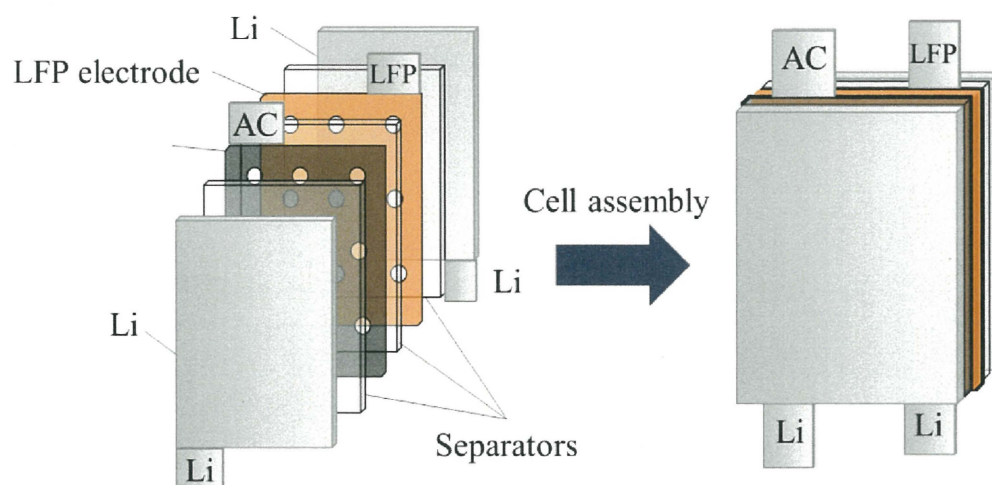


Fig. 25. Schematic of multiple discharging method.

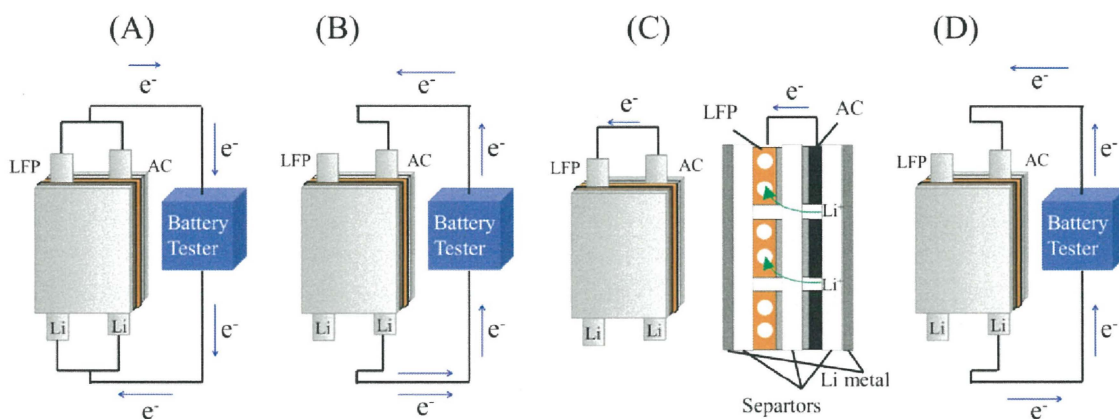
AC層の電池容量は上述の通り0.38 mAhであり、この容量が各レートにおける印加電流にて完全に取り出せるまで放電を行った。つまり、LFP電極を含めた全体の電池容量ではなく、AC層の放電容量が得られた後に放電反応をストップするようにした。5分間の休止時間をおき、再びAC層に相当する放電反応を行った。具体例として、10Cでは45秒程度放電反応を行い、5分間の休止時間を設けた。この操作を11回行った後、放電レート0.1 Cでゆっくりと放電させ、放電反応を完結させた。このときの11回目までに得られた放電容量を容量保持率として算出し、各レートごとにおける容量保持率を評価した。また、開口径を20から200  $\mu\text{m}$ までの各電極を作製し、開口径依存性について検討した。

### 2.3 LFP/AC分割ラミネートセルの作製及び充放電試験によるエネルギー移動メカニズムの検討

エネルギー移動型ハイブリッドセルの電気化学特性評価を行うために、LFP及びAC片面塗布電極の作製方法においては上記の方法を用いて作製した。LFP電極とAC電極の塗布面を反対になるように配置し、その間に、セパレーターを挿入した(Fig. 26)。さらにLFP電極とAC電極の塗布面に対してセパレーター配置し、Li金属と対向させた。LFPとACを充電した後(Fig. 27(A))、ACのみを放電させ(B)、LFPとACの電極端子を接続(短絡)させた(C)。その後、ACのみを用いて放電試験を行うこと(D)でLFPからACへのエネルギー移動による放電容量変化を評価した。この時、AC電極とLFP電極を接続させる際、0.1から60分までの範囲で接続した場合における放電容量の変化について評価した。また、開口径を20から200  $\mu\text{m}$ までの各電極を作製し、開口径におけるエネルギー移動時間依存性について検討した。



**Fig. 26.** Schematic description of the cell composed of through-holed LFP and AC cathodes and two Li metal anodes.



**Fig. 27.** Schematic drawing of charging/discharging processes of LFP and AC cathodes. (A) Fully charged LFP and AC electrodes, (B) first discharging of AC electrode at high discharging rate, (C) electrical contact between a fully discharged AC electrode and a charged LFP electrode (consequently the AC layer is charged again by the LFP layer), (D) second discharging of AC electrode at high-discharging rate.

## 2.4 Li<sup>+</sup>イオンプレドープ試験方法

ピコ秒パルスレーザーを用いて穴あきされたグラファイト電極をセパレータを介してリチウム金属(Li)を対向するように積層させたLIC用積層セルを模した自作セルを用いて、Li<sup>+</sup>イオンプレドープされたグラファイト電極の枚数によってプレドープ反応速度を検討した [1-3]。自作セルの模式図をFig. 28に示す。グラファイト電極は上記の方法を用いて作製した。金属Liの端子と積層されたGraph電極の端子を短絡させ、Li<sup>+</sup>イオンのドーピングを示す金色光沢の目視あるいは放電試験の放電容量によって積層された負極の何枚目の電極までプレドープされたかを評価し、穴あき集電体の開口条件に対するプレドープ速度の関係を明らかにする結果を得た。試験条件として、100 mm × 150 mmの範囲に開口率1%、開口径5–50 μmの大きさの穴をあけたグラファイト電極を作製した。自作セルを用いた際の環境温度を変更することでプレドープ反応における温度依存性を検討した。

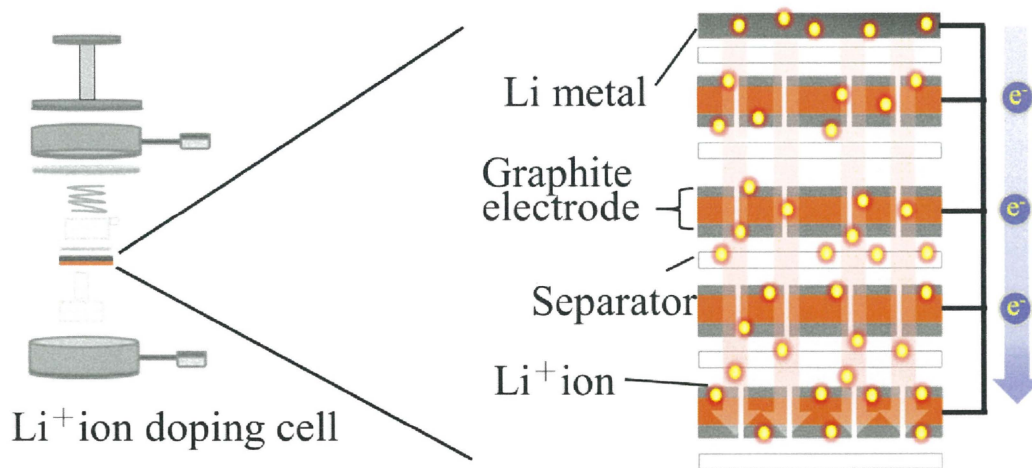
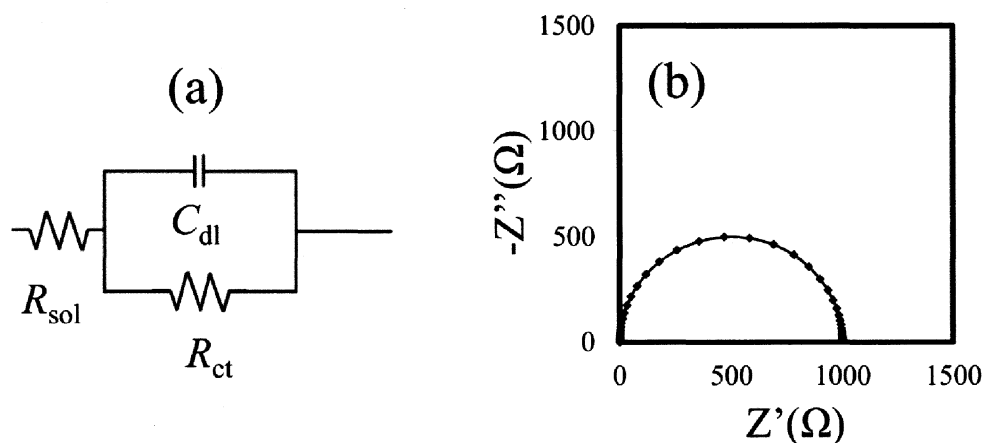


Fig. 28. Schematic of Pre-doping method

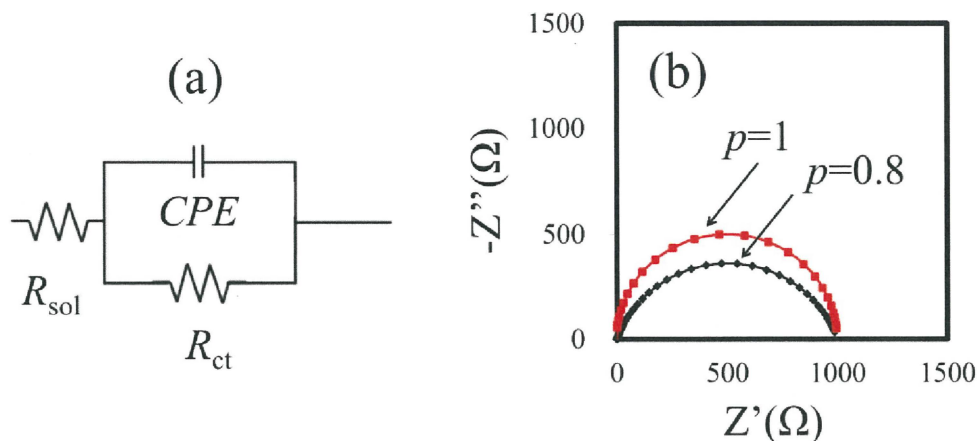
## 2.5 物性評価及び電気化学測定を用いた充放電特性及び内部抵抗値測定

作製された貫通及び非貫通穴あき加工電極の開口部に対して、電界放出型走査型電子顕微鏡(HITACHI製作所社製FE-SEM, S-4000)を用いて評価した。SEMはマイクロサイズの粒子形状や各元素分布を調べる上で最も有効な測定手法の一つである。光を用いた顕微鏡とは異なり、電子線を照射することから、ナノオーダーでの測定も可能であることが特徴である。透過型電子顕微鏡(TEM)では透過電子からの情報を用いるのに対してSEMでは二次電子を検出して観察を行う。LIBsに関する研究では頻繁に採用されており、電極材料の粒子径や粒子形状を評価することにおいて欠かせない装置である。粒子そのものの亀裂、分解に対しては分解能が低く、検出限界があるためTEMを用いる必要があるが電池の劣化原因の一つである電極上のマイクロオーダーの亀裂が生じているのかを検証する際にはSEMは有効である。

充放電試験を用いて各電極の充放電サイクル特性や高速放電特性を調べることは



**Fig. 29.** Schematic of equivalent circuit (a) and nyquist plot using resistances and capacitances (b). Electrolyte resistance ( $R_{sol}$ )=10  $\Omega$ , charge transfer resistance ( $R_{sol}$ )=1000  $\Omega$ , and electro double layer capacitance ( $C_{dl}$ )= $10^{-5}$  F.



**Fig. 30.** Schematic of equivalent circuit with CPE (a) and nyquist plot using resistances and capacitances (b). Electrolyte resistance ( $R_{sol}$ )=10  $\Omega$ , charge transfer resistance ( $R_{sol}$ )=10  $\Omega$ , and electro double layer capacitance ( $C_{dl}$ )= $10^{-5}$   $Fs^{(p-1)}$ .

一般的な電気化学的測定手法の一つである [4]。充放電試験はSD8(北斗電工社製)を用いた。定電流充放電測定において電圧範囲は2.0-4.0 Vとした。レート試験評価においては0.1から10 Cの範囲で測定した。

各電極の内部抵抗値を検討するために、インピーダンス試験を行った。インピーダンス試験はbiologic社製のVMP3を用いて評価した。この時、周波数範囲は100 kHzから 10 mHzとし、印加電圧は10 mVとした。得られたナイキストプロットに対して、解析ソフトウェアであるZplot(Scribner Associates, Inc.)を用いて各内部抵抗値の解析を行った。ソフトウェア上での解析では実際の電池の状態を等価回路にて表現することで電池の内部抵抗を求めることができる。一例として電解液抵抗、電荷移動抵抗及び電気二重層容量をそれぞれ $R_{sol}$ 、 $R_{ct}$ そして $C_{dl}$ として単純なナイキストプロットを表現した図を示す(Fig. 29)。ここで、 $R_{sol}$ 、 $R_{ct}$ そして $C_{dl}$ の値は10、1000、 $10^{-5}$  Fであり円弧の大きさは各素子の値が変化に依存する。また、コンデンサー $C_{dl}$ のインピーダンス

$X_c$ とすると以下の式で表すことができる [5]。

$$C_{dl} = 1 / j\omega C_{dl} \quad (1)$$

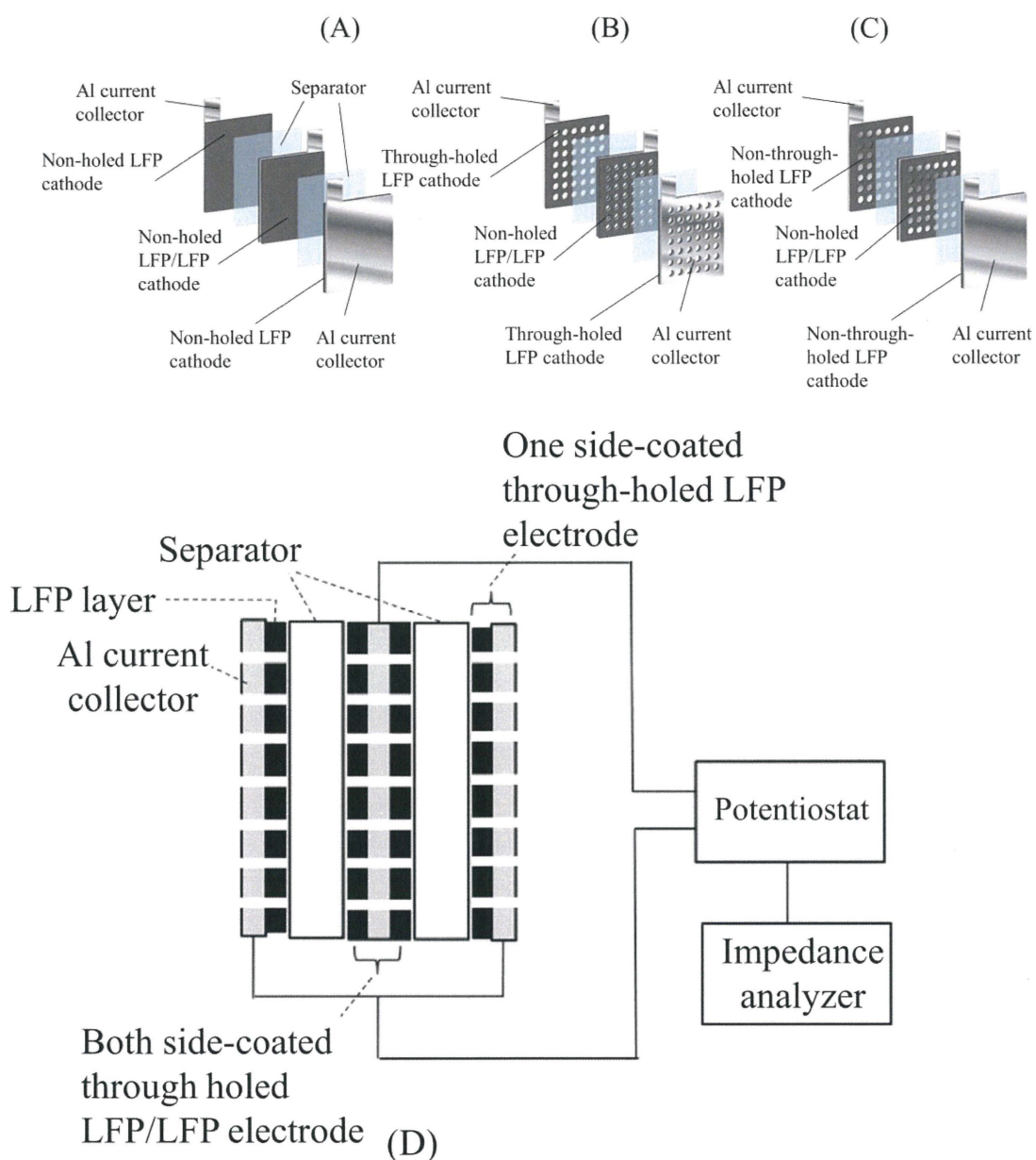
$j$ 及び $\omega$ は虚数及び各周波数である。一方で実際のLIBsにインピーダンス試験を行うとナイキストプロットは真円ではなく、つぶれたような円弧が観測される。この場合キャパシタンスとしてCPEを用いて解析を行うケースが多い。このときのCPEは以下の式で表される。

$$CPE = 1 / \{T / (j\omega)^p\} \quad (2)$$

$p$ は0から1の値をとり、数値が小さくなるほどつぶれた円弧を表現することができる。反対に数値が最大値である1の場合、CPEは真円となる。このCPEを用いて作成したナイキストプロットを示す(Fig. 30)。 $R_{sol}$ 、 $R_{ct}$ そして $C_{dl}$ の値は10、1000、 $10^{-5}$  Fとして $p$ が0.4の場合つぶれた円弧が観測できる。このコンデンサーCPEとCの注意点として、使用者が等価回路にあわせて使い分けなければ誤った内部抵抗情報などを導き出してしまう点にある。その場合、使用者によってCPEを用いずにCを用いて等価回路を製作する方法もある。この使い分けに関して各研究者によって解釈が分かれることが考えられるため、電極の状況や得られたデータとの整合性を考慮しつつ解析する必要があるといえる。これまでも厚塗りした電極に対してインピーダンス試験を行った例 [6]や、穴あき加工された電極に対するインピーダンス測定が行われている [7]。本研究においてインピーダンス試験においてはLFP及びグラファイト電極を積層させた場合、まず電池の充電状態(State of charge(SOC))が33%となるような状態まで充電した後にインピーダンス試験を行った。また、厚塗りした電極のインピーダンス試験では対称セルを用いて評価した。この対称セルを用いた測定した理由として、LIBsの電気化学インピーダンス試験では充放電サイクルによって充放電容量が低下した場合、各電極の内部抵抗が増大することが推測される。実際の測定では正極及び負極それぞれに内部抵抗の増大が進行する要因を分類することは困難である場合がある。一例として

グラファイト負極を用いた場合SEIの成長に伴う内部抵抗の増大は正極の結晶構造の不規則配列化や電極における亀裂、分解といったことが同時進行で発生していることも考えられる。そのため、充放電試験に用いた電池をそのままインピーダンス試験を行うことも可能であるが、一度不活性雰囲気内で分解し、電極ごとに対向させた対称セルによって測定する方法がある。その場合、電極の内部抵抗を正極及び負極ごとに分類して評価出きるため正極と負極を組み合わせた状態で測定するよりも内部抵抗成分を容易に評価することが可能となる。そのため厚膜化させた電極の評価方法として対称セルを採用した。厚膜化させた電極に対するインピーダンス試験の前準備として、貫通穴あき、非貫通穴あき加工及び未加工電極を各膜厚条件でそれぞれ片面塗布電極2枚と両面塗布電極1枚ずつ作製した。各電極をSOCが50%となるまで充電を施した後、Arグローブボックス内において電池を分解し、充電された電極を取り出した。この時、炭酸ジメチルを用いて電解液成分の洗浄を行った。これらの得られた電極を片面電極と両面電極が互いにセパレーターを介して対向するように積層させた。ラミネートセルの作製手順と同様に、タブリードを圧着させた後ラミネートフィルムに電解液を注液して封入した。穴あきグラファイト電極のインピーダンス試験においては、グラファイトの理論容量まで充電させた電極を評価用電極として用いた。試験に用いた電極の及びセルの模式図をFig. 31に示す。まずセパレーターを評価用電極の間に挿入したインピーダンス試験用セルを作製し、セル内の内部抵抗を測定した。その後各開口径を有する穴あき加工グラファイト電極をセパレーターで挟み、さらに評価用電極で挟んだセルのインピーダンス試験を行った。電極における内部抵抗の開口径依存性を調べることで、 $\text{Li}^+$ イオン拡散抵抗における開口径依存性を検討した。開口径依存性の結果を踏まえて開口径を固定し、セパレーターに挟んだ穴あきグラファイト電極の積層枚数を増加させた場合における内部抵抗変化を測定した。積層枚数の増加による内部抵抗の上昇において、各電極の開口径ごとにおける比較を行うことで開口径





**Fig. 31.** Schematic description of the symmetric cells composed of (A) Non-holed, (B) through-holed and (C) non-through-holed LFP/LFP cathodes. (D): the common electronic connection of the cell (typically composed of the through-holed LFP/LFP cathodes (B)) to the potentiostat for the EIS experiments.

7

異なる場合による電極の $\text{Li}^+$ イオン拡散抵抗を求めた。

## 2.6 顕微ラマン分光装置を用いた電極構造の検討

穴あき加工された電極の開口部付近の情報を得るために、顕微ラマン分光法を用いて検討した。顕微ラマン分光は入射光によって散乱された光の一部に対する光(ラマン散乱光)のみの性質を調べる分光法の一つである。ラマン分光法の模式図をFig. 32

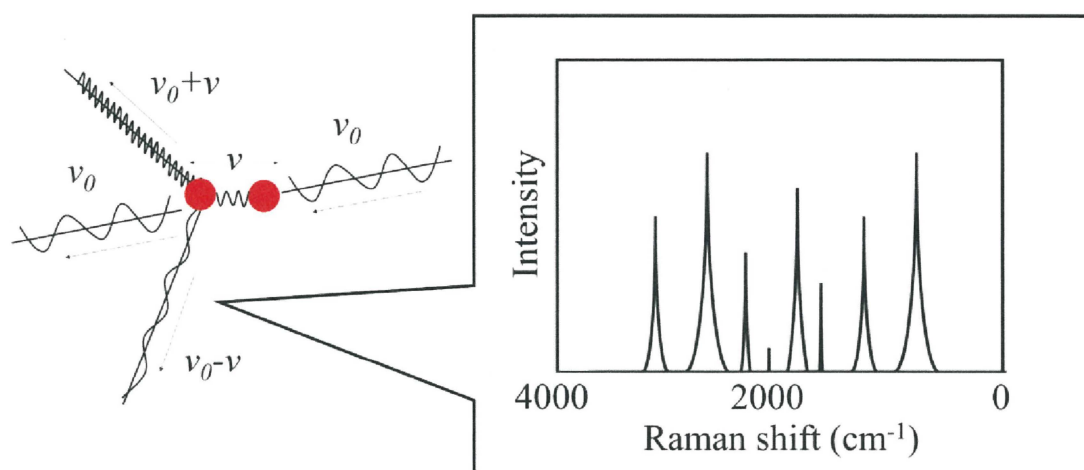


Fig. 32. Schematic of raman spectroscopy.

に示す。入射された光( $\nu_0$ )がそのまま通過して検出されるレイリー光とは異なり、試料の伸縮の影響を受けたラマン散乱光( $\nu_0 + \nu$ ,  $\nu_0 - \nu$ )の強度は微弱である。ラマン散乱光は電極の構造、つまり結晶性や官能基の結合状態によって取得できるスペクトルは異なる。得られたスペクトルにおけるピークは官能基によって固有のラマンシフト値を持ち、 $1600 \text{ cm}^{-1}$ 付近であればC-C結合に由来したピークと推測することができる。CH<sub>2</sub>結合やO-H結合といったものは $3000 \text{ cm}^{-1}$ と高い波数域となる。材料によって複雑なスペクトルを持つ場合は各試料におけるデータベースを活用することが材料決定において重要である。ラマン散乱光によって電極状態を観測する取り組みが報告されており重要な電極評価方法の一つである。今回はラマン分光装置を用いて穴あきグラファイト電極の開口部付近のラマンスペクトルの観測を行った。粉末状のグラファイト電極と開口部の電極状態及び穴あき電極の未開口部付近を測定し、ラマンスペクトルの

比較を行った。入射光の開口径は約50  $\mu\text{m}$ のため開口径が200  $\mu\text{m}$ の穴あきグラファイト電極におけるラマンスペクトルを測定した。

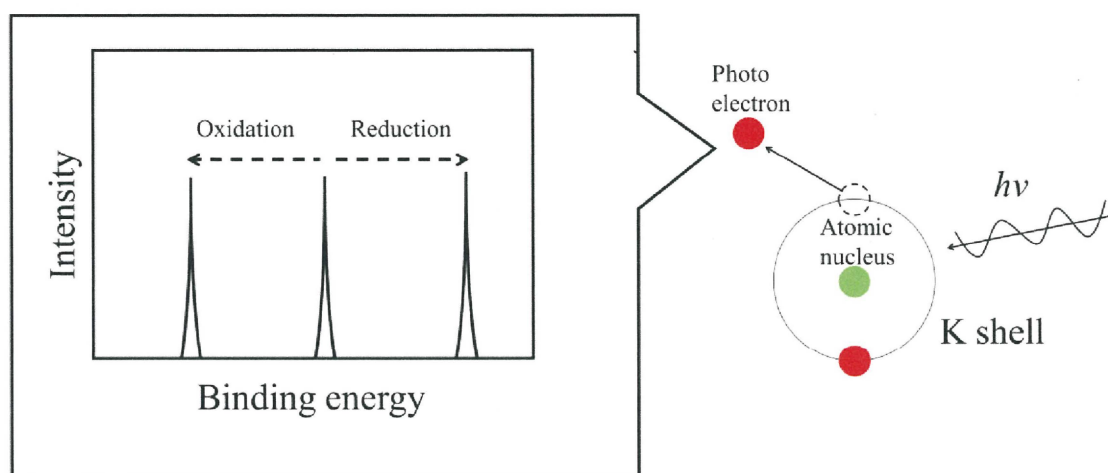


Fig. 33. Schematic of X-ray photoelectron spectroscopy.

## 2.7 X線光電子分光装置を用いた電極構造の検討

ラマンスペクトルの他に、穴あきグラファイト電極の電極状態を調べるためにXPSを用いて炭素のXPSスペクトルを観測した。XPSの模式図をFig. 33に示す。XPSは試料にX線を照射したときに各原子軌道に存在する電子がX線のエネルギーによって放出される光電子を検出することで各原子の結合エネルギーを評価する分光法の一つである。グラファイト電極に含まれる炭素原子1s軌道の結合エネルギーは約284 eV程度であるが、例えばLi金属のLi原子1s軌道の結合エネルギーは54 eVとなる。これら試料が酸化された場合、結合エネルギーは高エネルギー側で検出される。このことをケミカルシフトと呼ばれ、材料の結合状態を判断する上で重要である。試料に遷移金属が含まれている場合では、金属の酸化の進行によってもシフトする値が異なる。また、材料が酸化物またはフッ化物及び硫化物といったようにアニオンが異なると結合エネルギーも異なった値が観測される。光電子を得るためには放出された光電子を検出

する必要があるため、試料を測定する際には真空中で測定しなければならない。また、大気中に暴露した場合ガス等が発生する資料を用いると測定雰囲気を壊す恐れがあり、真空中での取り扱いには注意が必要である。今回は穴あきグラファイト電極と穴なしグラファイト電極を測定し、得られたXPSスペクトルの比較を行った。

## References

- [1] N. Ando, M. Yamaguchi, H. Kinoshita, S. Yada, J.P.3485935 (U.S.P.6461769).
- [2] N. Ando, M. Yamaguchi, Y. Hato, J.P.4126157 (U.S.P.6740454).
- [3] N. Ando and M. Taguchi, Lithium ion capacitor, *Electrochemistry*, **77** (2009) 477-480.
- [4] R. Scipioni, P.S. Jørgensen, C. Graves, J. Hjelm, S.H. Jensen, A physically-based equivalent circuit model for the impedance of a LiFePO<sub>4</sub>/graphite 26650 cylindrical cell, *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2017) A2017-A2030.
- [5] U. Westerhoff, K. Kurbach, F. Lienesch, M. Kurrat, Analysis of lithium-ion battery models based on electrochemical impedance spectroscopy, *Energy Tech.*, **4** (2016) 1620-1630.
- [6] W. Pfleging, P. Gotcu, Femtosecond laser processing of thick film cathodes and its impact on lithium-ion diffusion kinetics, *Appl. Sci.*, **9** (2019).
- [7] N. Zhang, Y. Zheng, A. Trifonova, W. Pfleging, Laser structured Cu foil for high-performance lithium-ion battery anodes, *J. Appl. Electrochem.*, **47** (2017) 829-837.

## Chapter 3

### 穴あきLFP、グラファイト電極を用いたラミネートセルの作製及び電気化学特性

#### 3.1穴あきLFP、グラファイト電極の物性評価

グラファイト電極に穴あき加工を施した写真をFig. 39に示す。作製された穴あきグラファイト電極の開口条件は開口率1%、開口径が20  $\mu\text{m}$ であるため肉眼では開口している様子を確認することは困難であるが、電極において穴あき加工された領域とされていない領域では電極表面に光の反射において穴あき加工されたことによる影響の違いがあることが観察できる。各電極における穴あき加工状態を観察するためにSEMを用いて評価した(Fig. 40)。低倍率において、グラファイト電極のレーザー入射面及

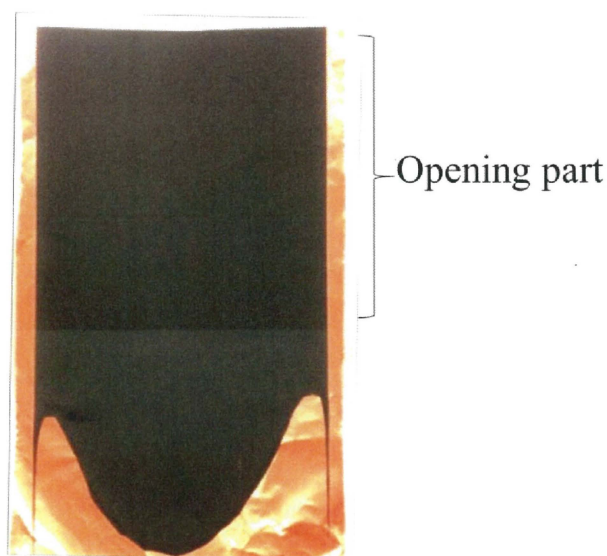
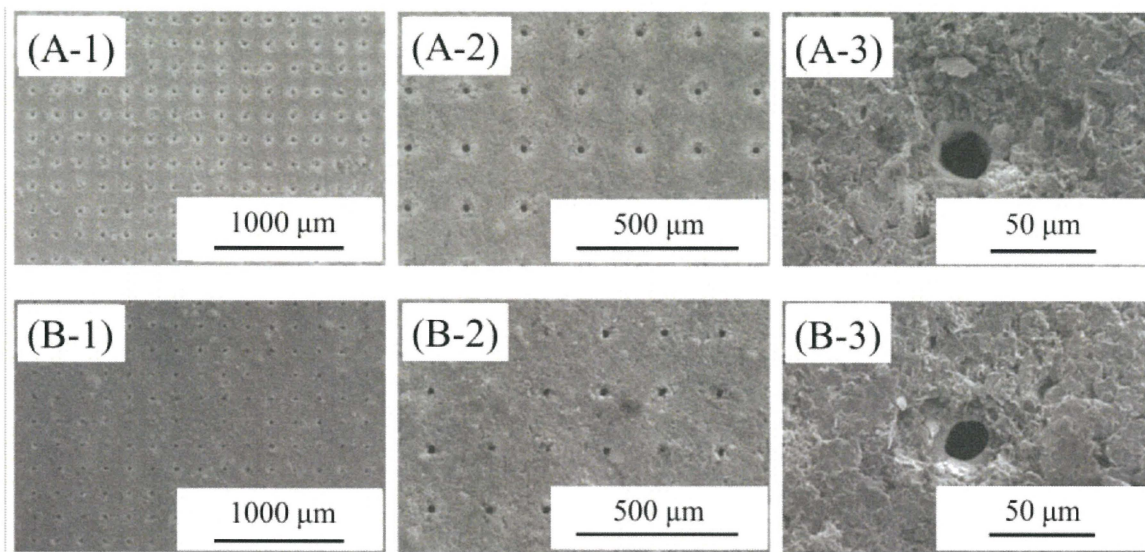
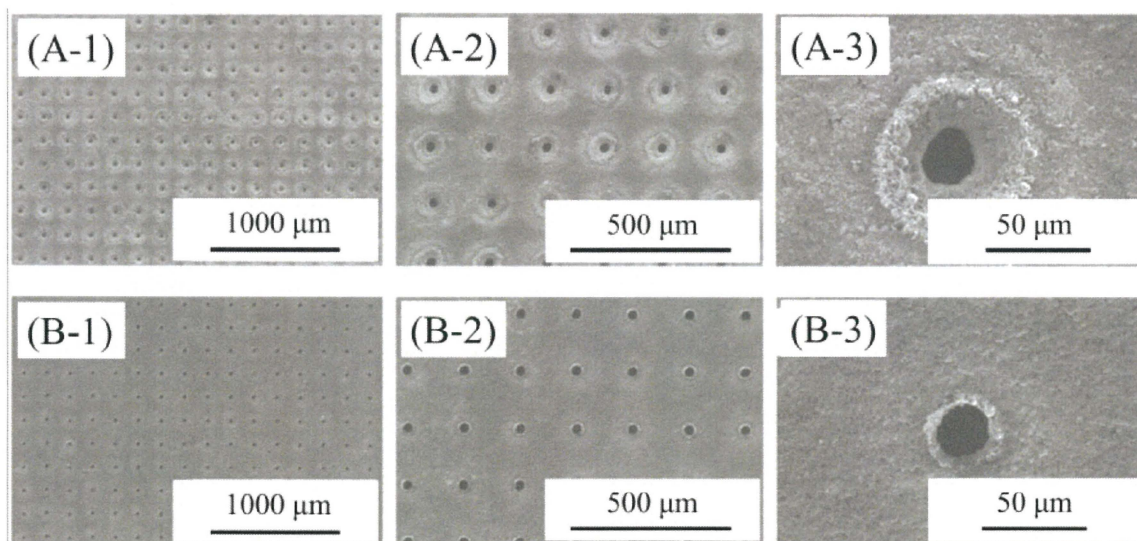


Fig. 39. Surface image of porous graphite electrode.

び出射面では規則正しく基板上に貫通孔が設けられていることが確認できた。一つの穴に対して観察する程度まで倍率を高くしていくと、穴の周りが入射面側において窪んだクレーター状になっている様子が観察された。これに対して、出射面側では入射面側程の大きな窪みは見受けられなかった。これは、グラファイト電極だけでなくLFP電極においても同様の傾向が得られた(Fig. 41)。



**Fig. 40.** SEM images of porous graphite electrodes measured at different magnification. (A) A view from the emission laser plane, and (B) a view from the laser emission plane. The hole opening rate on the electrode: 1%. The average hole size was a constant (20 μm in diameter) in all the SEM images.



**Fig. 41.** SEM images of porous LFP electrodes measured at different magnification. (A) A view from the incident laser plane, and (B) a view from the laser emission plane. The hole opening rate on the electrode: 1%. The average hole size was a constant (20 μm in diameter) in all the SEM images.

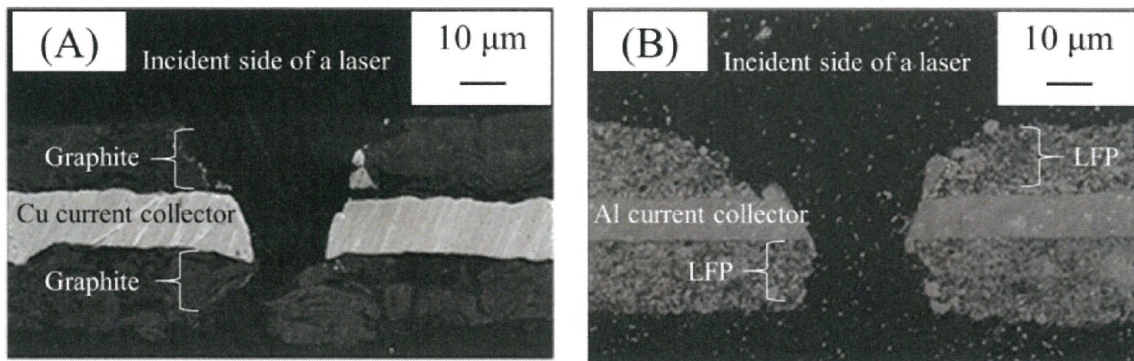


Fig. 42. Cross-sectional images of porous (A) graphite and (B) LFP electrodes.

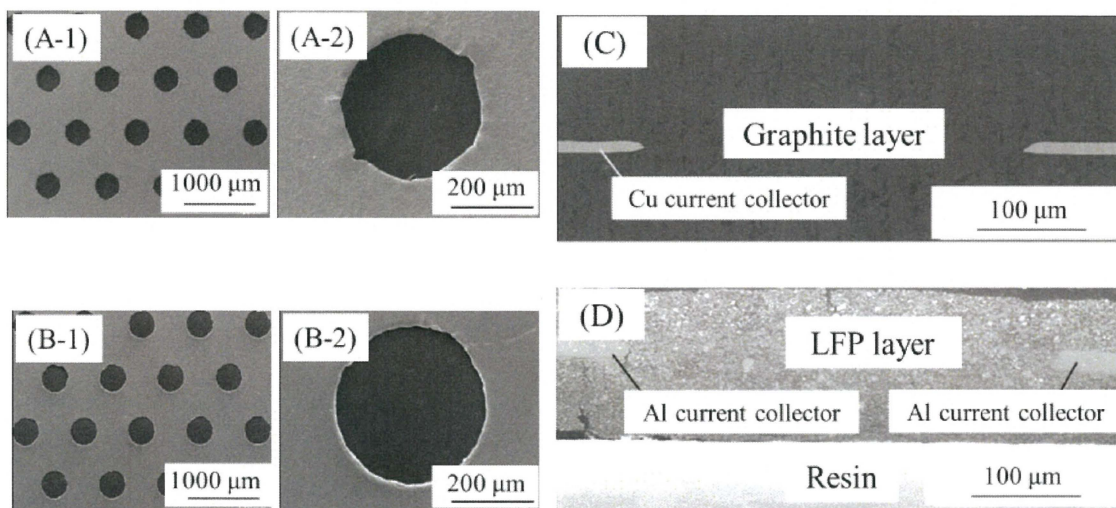


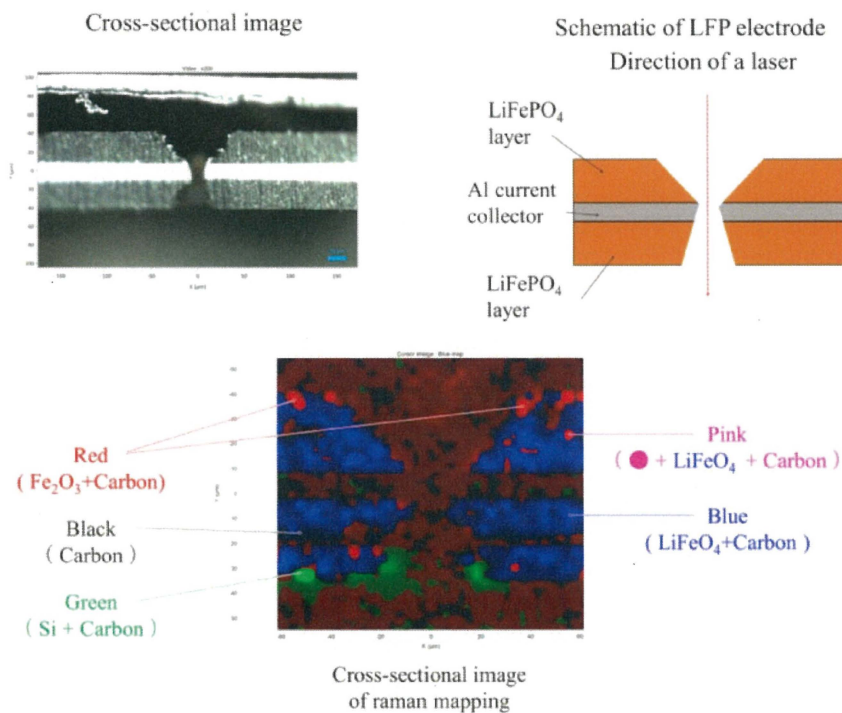
Fig. 43. Surface SEM images of (A) Cu and (B) Al foils punched with a metal mold and (C, D) cross-sectional SEM images of (C) graphite and (D) LFP layers formed on the punched Cu and Al foils, respectively. Note that the cross-sections in C and D are cut arbitrarily and thus the distances between Al and Cu current collectors are different and also different from the hole diameters estimated from A and B.

塗布された電極材料がレーザーの照射によって飛散及び蒸発といったことが生じているためだと考えられる。また、目的通り約20 μmの開口径で貫通している状態であることは観察できた。断面SEM観察による開口部における開口状態を確認したところ、先述のSEM観察と同様に開口部は入射面側から出射面側にかけてクレーター状に窪んでいることが観察できた(Fig. 42)。また、Al及びCu穴あき集電体に対してSEM観察

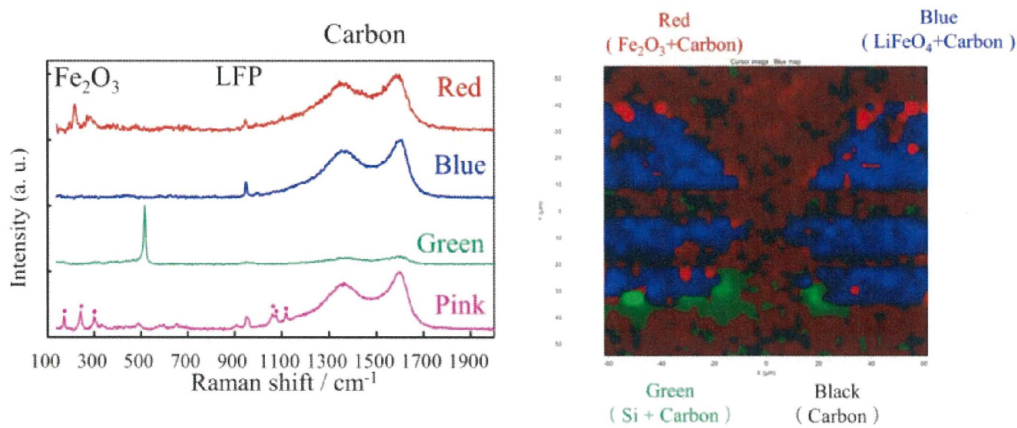


を行ったところ、未塗布の段階では穴が貫通して開いているのが確認される一方で、塗布した状態での断面SEM観察を行った場合、穴の中は電極材料で充填されている様子が観察された(Fig. 43)。すべての電極において、充放電容量の低下を起す恐れのある亀裂や剥離等はレーザーを照射した場合でも観察されなかった。また、入射面において活物質がレーザーによって溶解したと考えられるダマのような物質が見受けられ、おそらく酸化されたLFP由来の酸化物と考えられる [1]。また、ラマン分光装置におけるLFP電極の断面マッピングをFig. 44に示す。赤のマッピングで表示されているように、入射面においてレーザーの影響による鉄系酸化物が生成されていることが示唆された。また、黒く表示されている箇所はカーボンに由来しており、これは電極活物質付近に存在することから、電極作製時に混合させたアセチレンブラックといったカーボン系導電助剤に起因するものと考えられる。青で表示されているマッピングによると活物質であるLFPとカーボン系導電助剤で構成されていることが得られた。また、マッピング像と実際の電極を比較してもほぼ同様な形状であることから、一部は導電助剤としてマッピングが得られているものの、ほぼ大部分はLFP活物質とカーボンで構成されていることが観察できた。一方で、出斜面側には入射面側ほどの鉄系酸化物に由来する赤のマッピングが観察されなかった。このことから出射面でのLFP活物質は入射面ほどのレーザーによる酸化物への変化といった影響を受けていないことが考えられる。ラマン分光装置におけるLFP電極の断面マッピングをスペクトル化したものをFig. 45に示す。入射面側にて得られたマッピングのスペクトルにおいて、赤のマッピングが得られた部分の鉄酸化物は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に起因していることが得られた。また青でマッピングされた部分ではLFPと活物質表面層又は導電助剤に由来するカーボンに該当するピークを観測できた。LFPを作動させるためには表面層にカーボンをコーティングする必要がある、この影響によるものと考えられる [2]。このことから、電極の入射面の表面層ではレーザーの影響を受けて酸化物が生成されているものの、

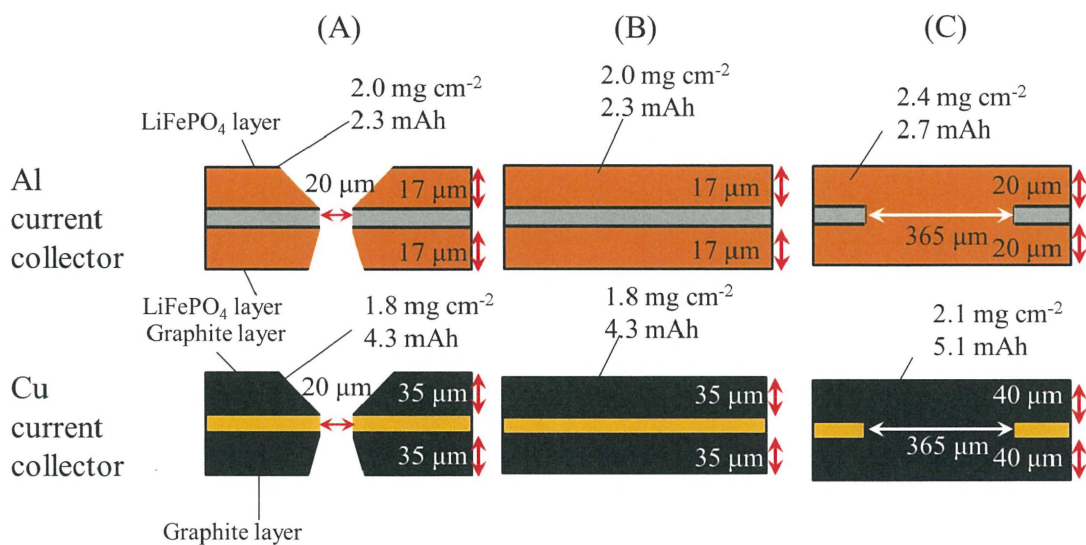
電極内部に関してはLFPのピークが観測されているようにほぼレーザーによって酸化されていないことが考えられる。先述したように、入射面の開口部においてダマのような物質がSEM観察によって見受けられたがこれらのマッピングやスペクトルを含めて考察すると、LFPが酸化物になり溶解したものであることが考えられる [1]。各電極を塗布した際の膜厚及び電極の容量をFig. 46に示す。各開口条件におけるグラファイト電極の容量は電池を安定的に作動させるために施したLi<sup>+</sup>イオンプレドープの影響も考慮した容量とし [3]、LFPの容量と釣り合うようにLi<sup>+</sup>イオンプレドープを行った。電極の膜厚が増大すると拡散抵抗による容量低下をもたらすため、各電極の膜厚が一定になるように調整した [4, 5]。



**Fig. 44.** Raman spectroscopy obtained with porous LFP electrodes



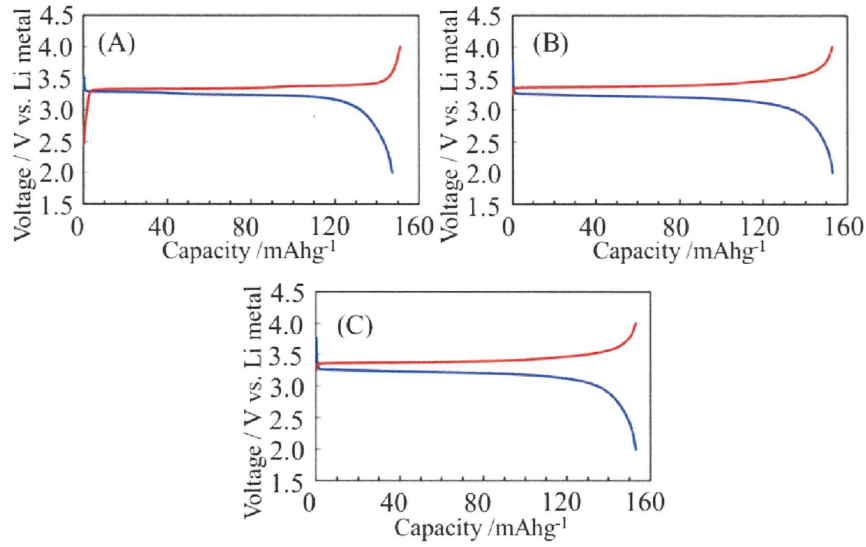
**Fig. 45.** A cross-sectional images of porous LFP electrodes using raman spectroscopy.



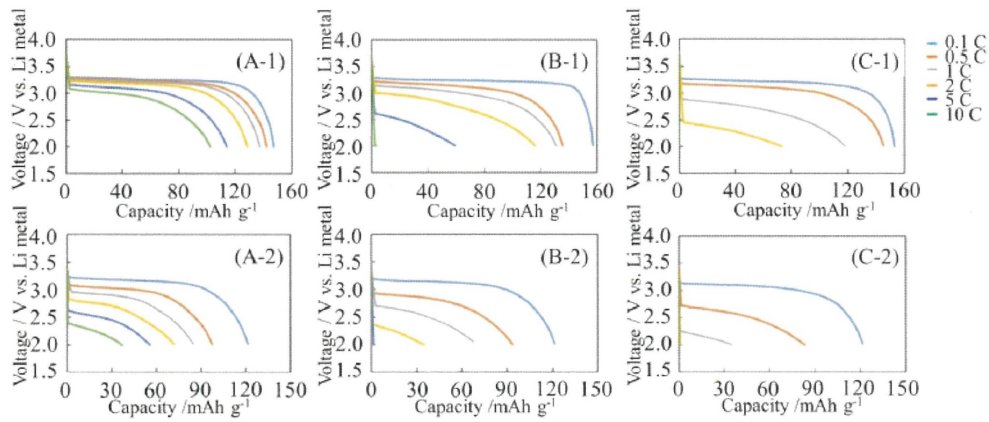
**Fig. 46.** A schematic description of three types of LFP (A, B, C) and graphite (D, E, F) electrodes. (A, D) Porous LFP and graphite electrodes, (B, E) non-porous LFP and graphite electrodes and (C, F) LFP and graphite electrodes prepared with punched Al and Cu current collectors. Average hole diameters, layer thicknesses, loading amounts of LFP and graphite on the one side of each current collector and targeted capacities are shown.

### 3.2 レート試験、充放電サイクル試験による穴あきLFP、グラファイト電極を用いたラミネートセルの電気化学特性の検討

作製された各電極を用いた電池の0.1 Cにおける充放電曲線をFig. 47に示す。各電極において大きな充放電容量の差異は見受けられず、LFPの実行容量である150 mAh g<sup>-1</sup>程度の充放電容量が得られているのが観測できた。また、各電極において異なった充放電曲線挙動は観測されず、LFPの作動電圧である3.4 V付近で充放電反応が進行していることが観測できた。次に各電極を用いて作製されたラミネート電池におけるレート試験結果を示す(Fig. 48)。(A-1)及び(A-2)はそれぞれ25及び-10 °Cにおける貫通穴あき加工電極におけるレート試験結果となっている。25 °Cでは0.1 Cといった低レートではほぼ実行容量が得られているのが観測できているのに対して、-10 °Cでは0.1 Cでも120 mAh g<sup>-1</sup>程度まで放電容量が低下している様子が観測できた。これは低温度領域では電解液中のLi<sup>+</sup>イオン導電率が著しく低下してしまうことが原因であると考えられる。さらに高レートである10 Cの条件では25 °Cだと100 mAh g<sup>-1</sup>程度であるが、-10 °Cといった低温度領域だと40 mAh g<sup>-1</sup>まで低下しているのが観測できた。これは低レートよりも高レート下の方が電解液におけるLi<sup>+</sup>イオン導電率の影響が大きいためであると考えられ、放電容量の低下に伴って充放電曲線も変化していることが観測できる。この低温化における放電曲線の変化は1Cあたりから顕著に観測することができ、10 Cといった高レート下ではその傾向が顕著に観られる。また、放電開始時において、LFPの放電反応が進行する作動電圧は3.4 V付近であることは上記に述べたが、この作動電圧は高レートに従って値が小さくなること過電圧と呼ぶ。この過電圧はDC-IRドロップとしても表記され、このDC-IRドロップが大きければ大きいほど内部抵抗値が大きいことや電子伝導性及びイオン導電性の低下が生じていることが考えられる。25 °Cでのレート試験結果では貫通穴あき電極のDC-IRドロップは小さく、低レートと高レートでの大きな差異は見受けられない一方で、低温化においてはこの差異が大きく観られた。25 °Cでは概ね3.4 V付近で放電反応が開始されている様子が観測できるが、低温下では10 Cにおいて2.5 V付近から放電反応が開始していることが



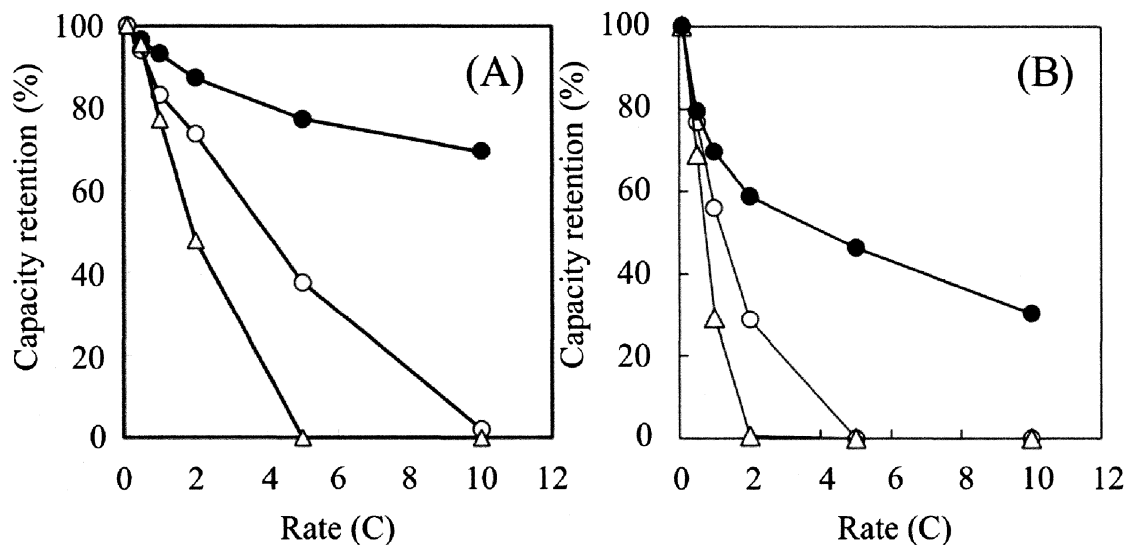
**Fig. 47.** Charging (red lines)/discharging (blue lines) voltage-capacity curves at 0.1 C rate observed with (A) porous LFP/graphite cell, (B) non-porous LFP/graphite cell and (C) LFP/ graphite cell prepared with punched current collectors.



**Fig. 48.** Discharge voltage curves of the cells laminated with four pairs of a LFP cathode and a graphite anode in (A-1, B-1, C-1) 25 and (A-2, B-2, C-2) -10 °C. Discharge rate: 0.1, 0.5, 1, 2, 5 and 10 C. (A-1, A-2): porous LFP/graphite electrodes (hole diameter: 20  $\mu\text{m}$ , hole opening rate: 1%), (B-1, B-2): non-porous LFP/graphite electrodes, (C-1, C-2): LFP/graphite electrodes prepared with porous Al and Cu current collectors (with the hole diameters of 365 and 330  $\mu\text{m}$  and the hole opening rates of 17 and 14%, respectively).

わかる。この結果を踏まえて、穴なし(B)及び穴あき集電体を用いた電池のレート試験結果を比較すると、25 °Cにおいて0.1 Cといった低レート下では大きな放電容量の差異が観測されなかったものの、高レートにつれて放電容量が低下していく様子が観測できた。また、穴なし及び穴あき集電体を用いた電池それぞれの結果において10 Cといった高レート下では過電圧が大きく、ほぼ放電容量が観測されなかった。穴あき集電体に至っては、-10 °Cにおいて2 C以降は過電圧の影響で放電容量が観測されなかった。穴なしと穴あき集電体の結果を比較すると、穴あき集電体の方がより過電圧を生じていることが観測できる。これはLi<sup>+</sup>イオンの拡散において穴に存在する活物質は穴なしと比較して集電体との距離が離れているため、放電反応を進行する際にLi<sup>+</sup>イオンを拡散するのが不利となってしまうためであり、この影響が過電圧となって表れていると考えられる。

Fig. 49にレート試験結果をまとめた結果を示す。各温度条件化における放電容量保持率を0.1Cを100%として算出している。0.1, 0.5, 1, 2, 5 及び10 Cとレート高くなるにしたがって容量保持率が各電極を用いたラミネートセルにおいて低下している傾向が観測できた。10 Cでの容量保持率において、貫通穴あき電極は約75%程度であったのに対して、穴なし及び穴あき集電体を用いた電池はそれぞれ0%となっており高い過電圧の影響があることが示唆された。また、レーザーの影響によって粒子自体がポーラス構造になると放電容量保持率が向上することが考えられるが今回の電極ではSEM観察においてそのような事象は観測されなかったことから穴あき構造に由来する容量向上がもたらされていると考えられる [6]。また、-10 °Cにおいても穴あき加工電極を用いたラミネートセルは他の電極を用いて作製されたラミネートセルよりも高い放電容量保持率を示した。また、各温度において共通して穴あき加工電極を用いたラミネートセルの放電容量保持率の推移は比較的緩やかに低下していくことが見受けられるが、穴なし及び穴あき集電体を用いた場合だと直線的に容量保持率が低



**Fig. 49.** Discharge capacity retention vs. C-rate in the cells laminated with four pairs of a graphite anode and a LFP cathode in (A) 25 and (B) -10 °C. (●): porous LFP/graphite electrodes, (△): LFP/graphite electrodes prepared with punched Cu and Al current collectors, (○): non-porous LFP/graphite electrodes. Hole diameter: (●) 20, (△) 365 (Al) and 330 (Cu)  $\mu\text{m}$ , hole opening rate: (●) 1, (△) 17 (Al) and 14 (Cu) %.

下していくことが示唆されている。これは、高レート時においても穴あきされた3D電極構造が  $\text{Li}^+$  イオン拡散経路を増加させており、放電反応時におけるリチウムイオン導電性や電子伝導性の低下を抑制していることが考えられる。つまり、充放電反応において加工された穴壁面付近といった点が穴なしや穴あき集電体とは異なる  $\text{Li}^+$  イオン拡散経路を持つためこのような高レート下における放電容量保持率の向上がもたらされたのではないかと考えられる。これまでに穴あき加工された電極は電解液の湿潤性の向上が報告されており、このような電極構造に由来した影響あり、性能向上したと考えられる [7]。

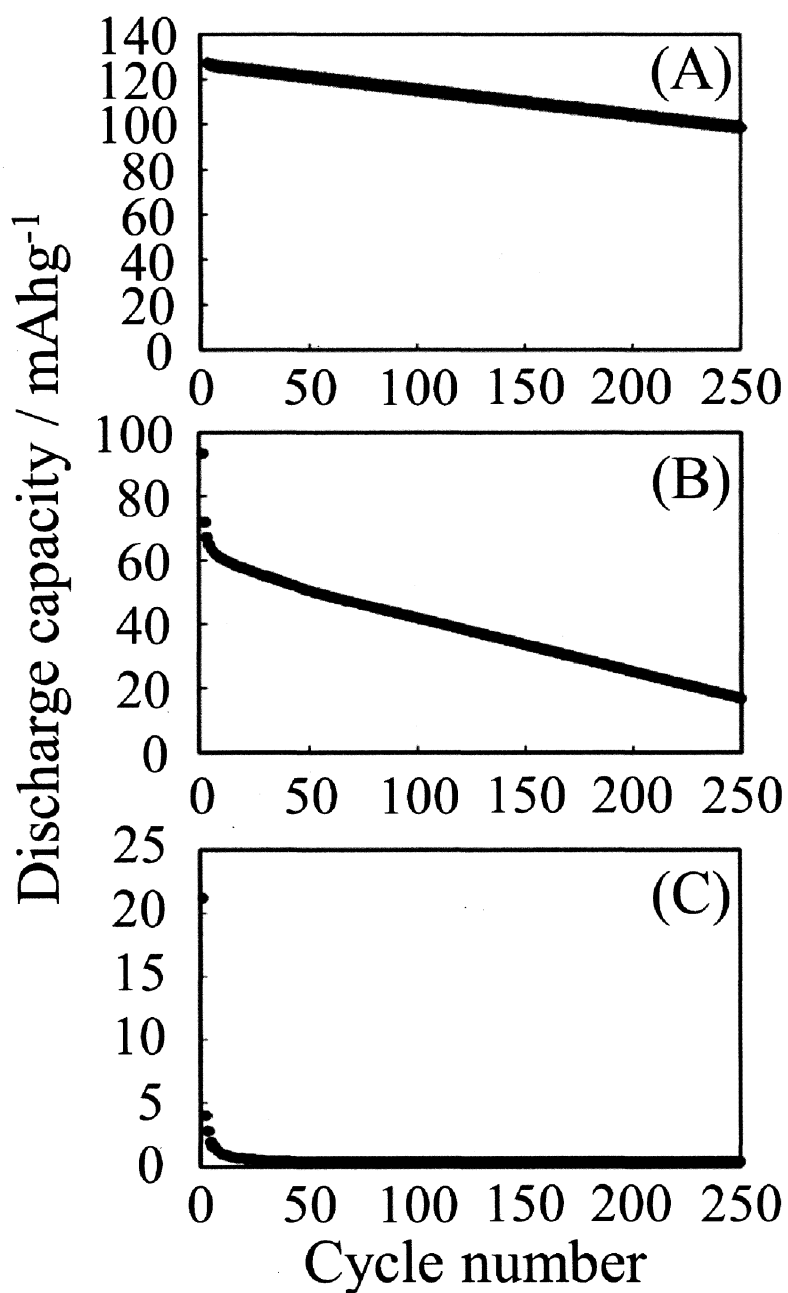
Fig. 50に各電極を用いたラミネートセルの充放電サイクル試験結果を示す。各ラミネートセルの充放電サイクル試験に用いられたレートは2 Cであり、30分で充電又は放電が完了する電流が印加されている。穴あき貫通電極の初期充放電サイクル容量は約135 mAh  $\text{g}^{-1}$ 程度であり、得られた数値は穴なし及び穴あき集電体を用いたラミネー

トセルよりも高く、穴あき3D構造による効果が表れていると考えられる。250 cycle目において、穴あき加工電極は $100 \text{ mAh g}^{-1}$ 程度と高い充放電サイクル容量保持率を示した。これは、 $2 \text{ C}$ といった比較的高速な充放電サイクルを行った場合でも、穴あき3D構造における促進された $\text{Li}^+$ イオン拡散経路によって過電圧やそれに伴う電極材料の亀裂や電極活物質等の分解が抑制されたため優れた充放電サイクルが保たれることができたのではないかと考えられる。穴あき加工された電極のCV測定において穴なしと比べて曲線が変化しており、サイクル特性が向上したことが報告されていることから [8]、電極構造に起因した電池性能の向上がもたらされていると考えられる。一方で穴なしや穴あき集電体は初期サイクルから2、3サイクル目にかけての容量低下が著しく、250 cycle目ではほぼ放電容量が得られなくなっている様子が観測できる。LFPの実効容量である約 $150 \text{ mAh g}^{-1}$ を100%とすると数%から十数%程度まで充放電容量保持率が低下していることが示唆されている。これらの結果は充放電サイクル試験を行うことによって電極上の活物質等の剥離や亀裂等による電極材料の分解が起こると内部抵抗が増大して、過電圧の原因となり、結果として充放電サイクル容量の低下を引き起こす恐れがあるが初期サイクルからほとんど充放電容量が取り出せなくなっていることを踏まえると、初期から存在する過電圧が充放電サイクル容量を低下させる大きな原因であると考えられる。これらの結果から電極構造をピコ秒パルスレーザーを用いて3D構造化することで電気化学特性は向上することが観測できた。

### 3.3 穴あき電極構造における内部抵抗解析のための電気化学インピーダンス試験

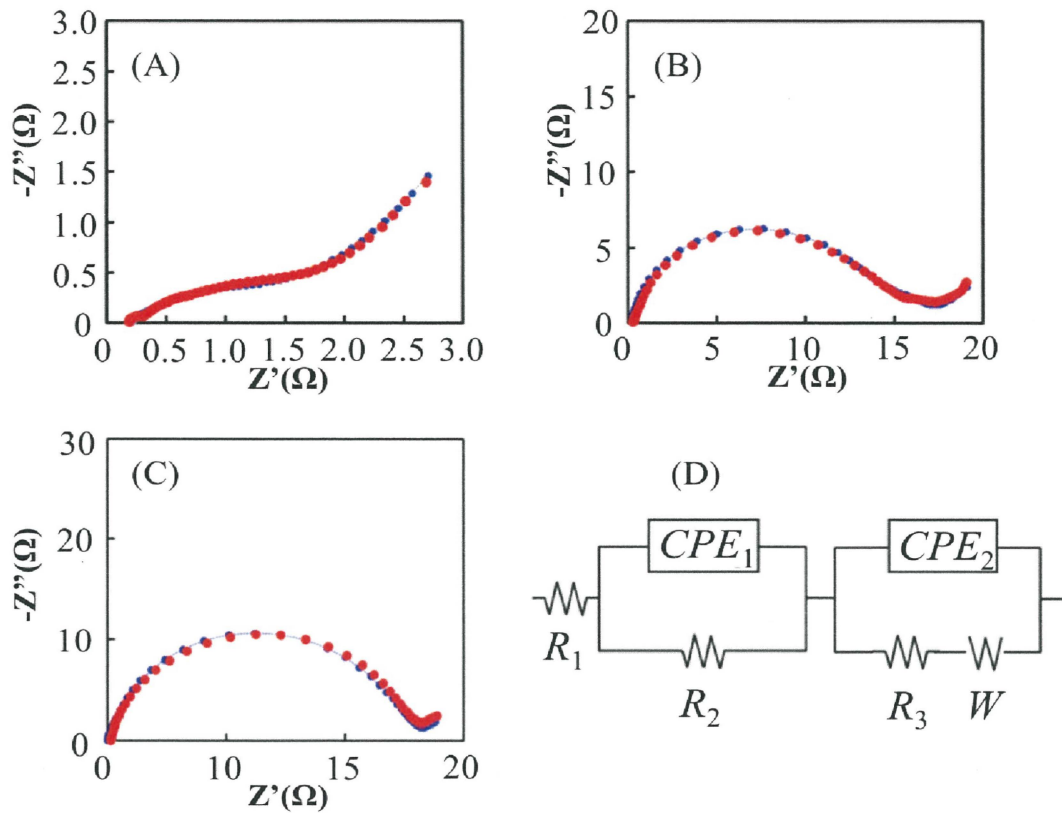
レート試験及び充放電サイクル試験における穴あき貫通加工電極を用いたラミネートセルの放電容量保持率の結果を踏まえて、この穴あき3D構造における充放電メカニズムを解明するためにインピーダンス試験を行った結果をFig. 51に示す。電極の条件による振れ幅を抑制するために、今回の電極の充電状態は33%程度となるように設





**Fig. 50.** Discharge capacity vs. cycle number in the cells laminated with four pairs of a graphite anode and a LFP cathode in 25 °C at the charging/discharging rate of 2 C. (A): porous LFP/graphite electrodes (hole diameter: 20  $\mu\text{m}$ , hole opening rate: 1%), (B): non-porous LFP/graphite electrodes, (C): LFP/graphite electrodes prepared with porous Al and Cu current collectors (with the hole diameters of 365 and 330  $\mu\text{m}$ , and the hole opening rates of 17 and 14%, respectively).

定した [9]。各電極を用いたラミネートセルのインピーダンス試験結果から得られたナイキストプロットにおいて、穴あき貫通電極は他の電極よりも小さい円弧を持つナイキストプロットが観測された。内部抵抗を表す円弧の大きさによって各内部抵抗の大きさを評価することができる。穴なし及び穴あり集電体を用いたラミネートセルで得られたナイキストプロットでは、円弧の大きさは約16から18  $\Omega$ であり、穴あき電極よりもその値は顕著に大きいことがわかる。この得られた各電極を用いたラミネートセルのナイキストプロットに対して等価回路を用いて内部抵抗状態の解析を行った [10, 11]。解析より得られた各内部抵抗成分の値をTable1に示す。円弧の開始までを電解液抵抗( $R_1$ )、そして内部抵抗として想定される初期充放電時に生成されたSEIに関する $\text{Li}^+$ イオン移動挙動に関する抵抗( $R_2$ )、電荷移動抵抗( $R_3$ )及びワールブルグインピーダンス( $W$ )とCPEを二つ組み込んだ等価回路を用いた。高周波側で観測される $R_1$ は各電極において有意な差は観られなかった [12, 13]。また電解液の移動抵抗に関してそれぞれの電極で同様な挙動であることが示唆された。また、SEIの生成は充放電を重ねるごとに行われるため [14]、 $R_2$ の抵抗は各電極において初期サイクル後の電池を用いた。SEIに関する $\text{Li}^+$ イオン移動抵抗においても電気化学測定において観測されたような内部抵抗値の変化は観測されなかった。その中で、電荷移動抵抗に起因した $R_3$ の内部抵抗値が変化していることが得られた。穴あき貫通電極、穴なしおよび穴あき集電体電極それぞれにおいて $R_3$ の値は1.2、13.8、24.3  $\Omega$ であった。このことから、電荷移動抵抗が最も小さい値を示したのは穴あき貫通電極であり、この $R_3$ の値が小さいほどレート試験や充放電サイクル試験の結果が優れていることがわかる。つまり小さい $R_3$ の値を持つ電極ほど電気化学特性において有利であることが示唆されている。3D電極構造がもたらす拡散経路の促進は内部抵抗値つまり電荷移動抵抗を大きく抑制していることが示唆されている。このような穴あき電極における $\text{Li}^+$ イオン拡散の向上はレーザー誘起破壊分光法を用いた場合でも同様な傾向を観測することができて

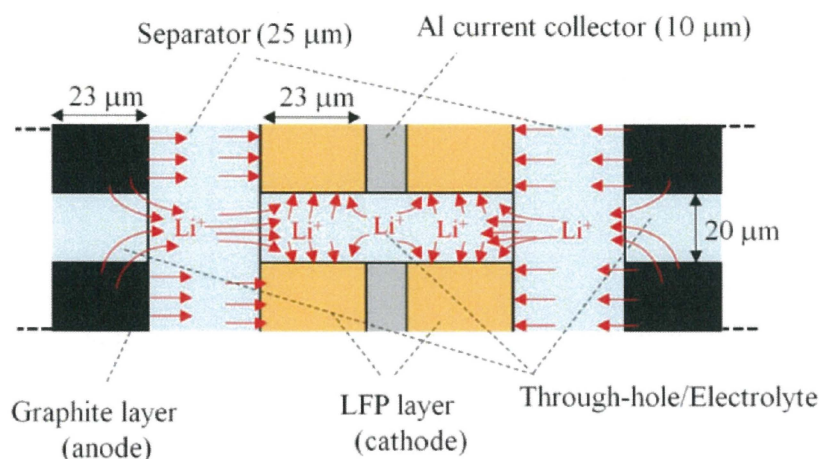


**Fig. 51.** Nyquist plots obtained with the same laminated cells as shown in Fig. 25 at 25 °C. (A) the cell composed of porous graphite and LFP electrodes, (B) the cell composed of nonporous graphite and LFP electrodes which was prepared with non-porous Cu and Al current collectors, (C) the cell composed of non-porous graphite and LFP electrodes which was prepared with porous Cu and Al current collectors. Average hole diameter and hole opening rate: cell (A) 20 $\mu\text{m}$ , 1%; cell (C) 365  $\mu\text{m}$ , 17% for Al and 330  $\mu\text{m}$ , 14% for Cu. SOC of the cells: 33%. (D) represents an equivalent circuit of the cells used. The red solid circles and blue ones (and dotted lines) represent the measured data and Nyquist plots calculated using the values obtained for the equivalent circuit elements, respectively.

**Table 1**

Equivalent circuit elements evaluated for the impedance data of Fig. 37 using an equivalent circuit shown in Fig. 51 (D).

Cell	$R_1(\Omega)$	$R_2(\Omega)$	$CPE_1$		$R_3(\Omega)$	$CPE_2$		$W$		
			$T(Fs^{p-1})$	$p$		$T(Fs^{p-1})$	$p$	$R_W(\Omega)$	$t(s^{p-1})$	$p$
A	0.16	0.10	0.00300	0.70	1.20	0.02800	0.60	2.05	1.96	0.36
B	0.25	1.75	0.01100	1.00	13.8	0.00009	0.92	2.99	1.09	0.28
C	0.11	0.70	0.00008	1.0	24.3	0.00010	0.92	1.71	1.05	0.25

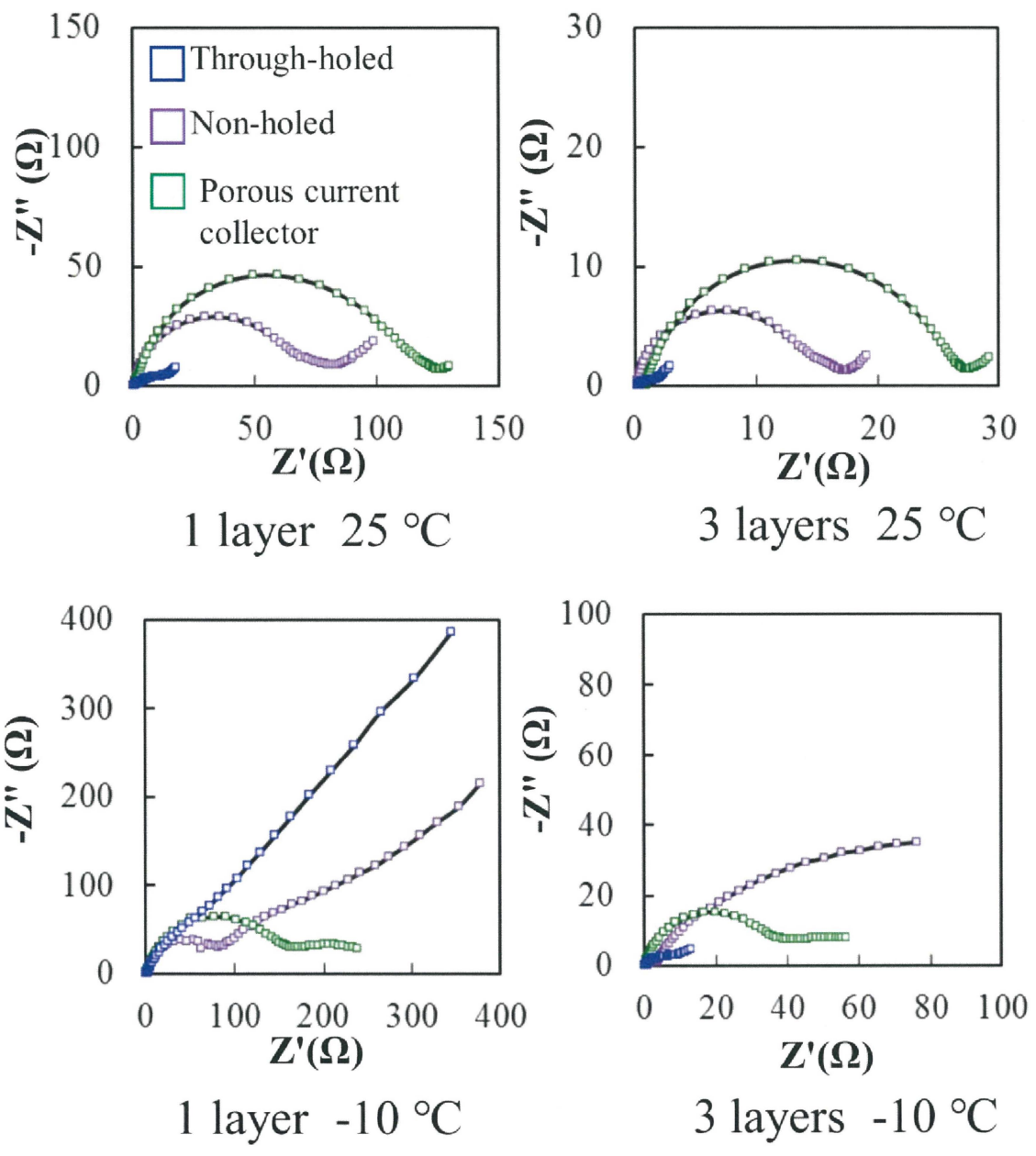


**Fig. 52.** A schematic description of pathways for  $Li^+$  ion transfer from anodes to cathodes during the discharging process of the cell laminated with three pairs of a graphite anode and a LFP cathode, *i.e.*, Fig. 46(A). Here, note that only a part of the cell is presented schematically.

いる [15]。3D電極構造における $Li^+$ イオン拡散経路をFig. 52に示す。これらの結果から、充放電試験で得られた結果から考えられた3D電極構造の有効性はインピーダンス試験からも支持できていることが判明した。

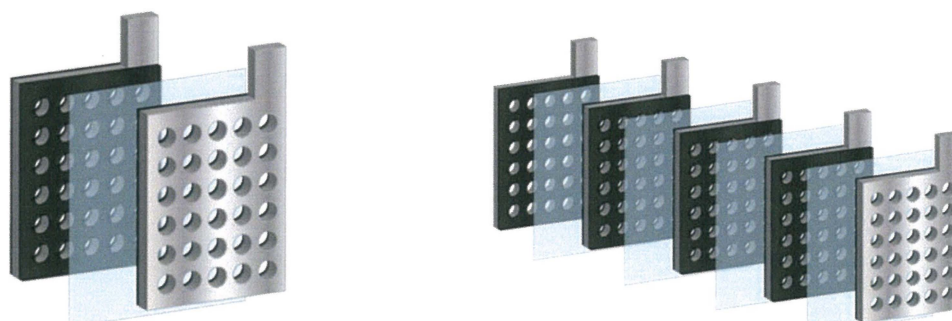
### 3.4 低温下におけるインピーダンス試験及び対称セルを用いた内部抵抗値の比較

先述のインピーダンス試験により穴あき加工された電極を用いた電池では大きな内部抵抗値の減少を確認することができた。この結果を踏まえ、低温において各電極枚数の異なる電池を作製し、内部抵抗値の変化を比較することを試みた。インピーダンス試験によって得られた各電極を用いた電池のナイキストプロットをFig. 53に示



**Fig. 53.** Nyquist plots obtained with the laminated cells as shown in Fig. 20 at 25 °C and -10 °C.

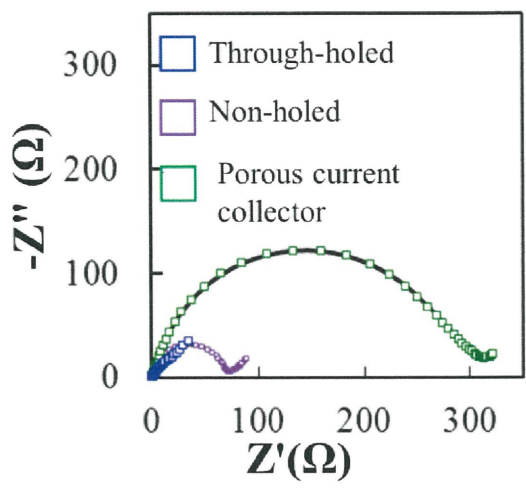
す。LFPとグラファイト電極を1層ずつ用いた電池と、3層ずつ用いた電池の室温におけるナイキストプロットではほぼ同様な傾向が得られた。穴あき加工、穴なしそして穴あき集電体を用いた電極順に内部抵抗値が小さいことが確認できる。1層ずつ用いた場合よりも3層ずつLFP及びグラファイト電極を用いた電池のほうが小さい内部抵抗値を示していた。穴なし電極において着目すると、1層ずつ用いた場合における円弧の抵抗値の大きさは約80 Ωであり、対する3層ずつ電極を用いた場合の円弧にて表される抵抗値の大きさは約16 Ωであった。これは電極枚数が増加したことによって印加された電圧に対する見かけ上の抵抗が低下したことに由来すると考えられる。この結果を踏まえて、低温下においてインピーダンス試験を行った場合、各電極層枚数においても室温と同様な傾向が得られた。穴あき加工電極の円弧にて表される抵抗値の大きさは他の条件の電極よりも小さいことが観測された。低温下でインピーダンス試験を行った場合、拡散抵抗に起因するワールブルグインピーダンスが増大していることが観測された。これは低温下ではLi<sup>+</sup>イオン拡散抵抗が増大したことに起因していると考えられる。各電極において室温と低温下を比較すると、円弧にて表される抵抗値の大きさはさほど変化せず、主にワールブルグインピーダンスが変化していることが見受けられる。つまり、円弧にて表される抵抗値の大きさは低温による影響をあまり受けず、拡散抵抗が増大しているのではないかと推測した。このことから、レート試験において低温下では大きく放電容量保持率が低下した原因の一つとして、拡散抵抗の増大であることが考えられる。この結果を踏まえてさらに各電極のLi<sup>+</sup>イオン拡散抵抗を調べるために、LFPとグラファイト電極の対称セルの作製を試みた。LFP及びグラファイト電極はそれぞれ対称セルによるインピーダンス試験を行う前に、Li金属と対向させて充電状態を50%に設定した後、分解して再度同様な条件で作製された電極と対向させて対称セルを作製した。穴あき加工を施したLFP電極における対称セルの模式図をFig. 54に示す。各電極条件における対称セルを用いたインピーダンス試験に



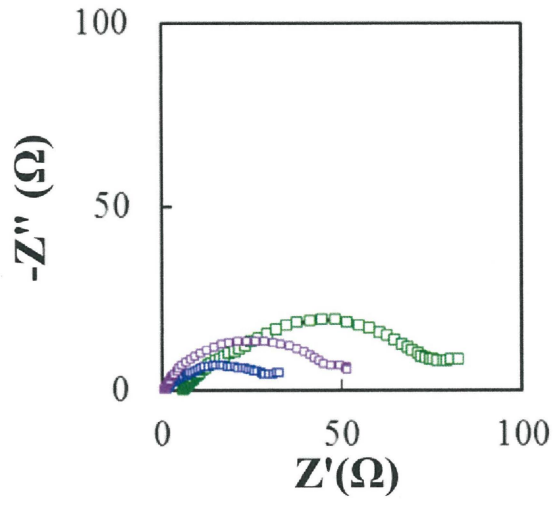
(LiFePO<sub>4</sub>/ LiFePO<sub>4</sub>) 1 layer    (LiFePO<sub>4</sub>/ LiFePO<sub>4</sub>) 3 layers

Fig. 54. Schematic of LFP/LFP symmetric cells having different layers.

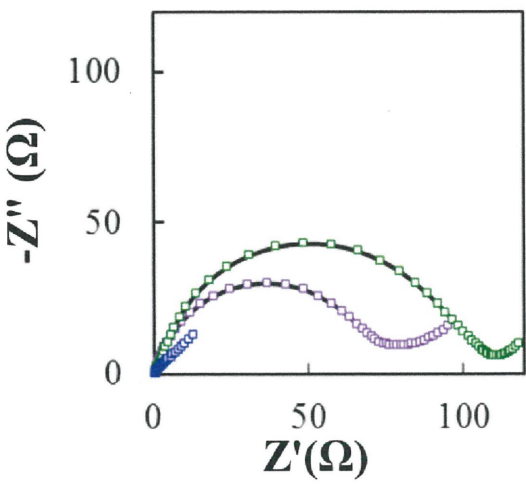
より得られたナイキストプロットをFig. 55に示す。室温において穴あき加工LFP電極を用いた対称セルは最も小さい内部抵抗値を示した。次いで穴なしそして穴あき集電体を用いたLFP電極の順に内部抵抗値が増大している様子を確認することができた。これは非対称セルつまり従来の電池を用いて得られたナイキストプロットの傾向と同様であることが確認できる。穴あき集電体を用いて作製したLFP電極の対称セルの円弧の大きさは300 Ωであり、各電極の中で最も大きい抵抗値を示した。一層を対向させた穴なしLFP電極の対称セルと一層ずつLFPとグラファイト電極を用いた非対称セルでのナイキストプロットに着目すると、円弧にて表される抵抗値の大きさはほぼ同様であることが観測できた。グラファイト電極を一層ずつ用いた対称セルにおけるナイキストプロットではLFP電極を用いた対称セルの結果と同様な傾向が得られ、穴あき加工を施した電極が最も小さい内部抵抗値を示した。これらの結果を踏まえて、積層枚数を増加させた対称セルに対してインピーダンス試験を行ったところ、LFP電極を用いた対称セルの試験結果においてもこれまでと同様な傾向を観測した。穴なし電極や穴あき集電体に塗布した電極はそれぞれ一層ずつLFP電極を用いた場合よりも小さい内部抵抗値であることが観測された。これまでのレート試験結果において、一層ずつ電極を用いた積層電池よりも3層ずつ電極を用いた場合の方が優れた放電容量



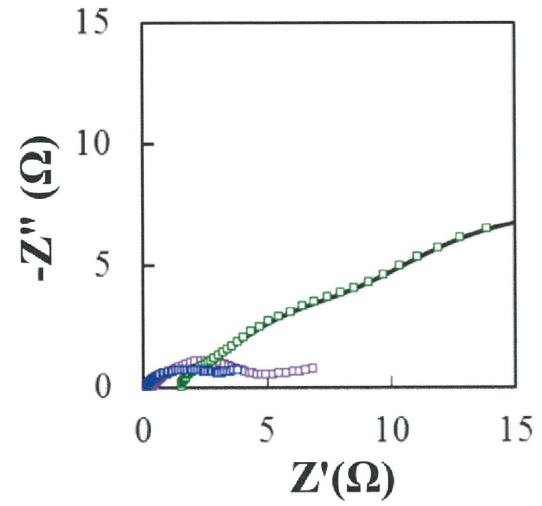
1 layer  $\text{LiFePO}_4$



1 layer Graphite



3 layers  $\text{LiFePO}_4$



3 layers Graphite

Fig. 55. Nyquist plots obtained with the laminated symmetric cells at 25 °C.



保持率を示していることが観測されている。インピーダンス試験において印加された電圧に対する見かけの内部抵抗が電極面積の増加に伴って低下することから、電極積層枚数を増やした方が相対的に電極内部抵抗が低下している挙動になると考えられる。また、グラファイト電極の対称セルを3層ずつ用いた場合におけるインピーダンス試験の結果において、各電極の内部抵抗値は一層の結果と比較すると大きく低下していることが分かった。このことから、グラファイト電極の内部抵抗値の低下がレート試験における容量保持率の向上に影響を及ぼしていると考えられる。これらのことから、低温下でのインピーダンス試験及び対称セルの結果において穴あき加工を施した電極は、他の電極条件よりも小さい内部抵抗値を示していることが得られた。つまり、内部抵抗値の低下に伴って、レート試験における放電容量保持率の低下が抑制されたと考えられる。

### 3.5 総括

今回作製した穴あき貫通加工をLFP及びグラファイト電極に適用し、物性評価及び電気化学特性の検討を行った。レート試験結果や定電流充放電サイクル試験によって得られた結果を考察すると、穴なし電極や穴あき集電体に塗布した電極を用いて作製された電池よりも $\text{Li}^+$ イオン拡散経路に優れた電極構造であることが示唆された [16]。また、低温下でのLIBsにおける電池性能は著しく低下するが、今回の低温での高レートにおける穴あき加工が施された電極を用いた電池の優れた放電特性はLIBsの弱点を克服する上で重要な手がかりとなると考えられる。今回の $\text{Li}^+$ イオン拡散経路だけでなく、一般的には低温下での充放電特性の低下は電解液のイオン導電率の低下といった電極材料以外の要因もあるため、一概に電極構造のみに電池性能は依存していない。しかし、より詳細な温度条件を今後において行うことで電極構造と電池性能の相関性が詳細に調べられると推測する。また、LFPだけでなく、今後は種々の正極材料においても同様な傾向が得られるのか調べる必要がある [17]。グラファイト電極のみに穴あけし、正極に穴あき加工を施さなくとも性能が向上することから、電極のどちらか一方でも大きな効果を得られることが考えられる [18]。インピーダンス試験において、穴あき加工電極の内部抵抗値が他の電極と比べると著しく小さいことが観測された。内部抵抗値の減少において、等価回路を用いて各抵抗成分の分離を行ったところ、電極の電荷移動抵抗に関する抵抗値の減少が観測できた。このことから、電極内の $\text{Li}^+$ イオン拡散抵抗が抑制されたことによってレート試験における放電容量保持率の向上が生じたのではないかと推測する。また、低温下でのインピーダンス試験や対称セルを用いた場合の内部抵抗値の変化においてこれまでの傾向と同様に穴あき加工電極が最も小さい内部抵抗値を示していた。内部抵抗は電極活物質と集電体における接触抵抗といった様々な要素を含んでいるため、今後はより温度条件や電極の活物質や導電助剤の配合比を変更することでさらに電極構造に起因した内部抵抗を解析

することができると考えられる。充放電サイクル過程において、低温下では室温等と比較すると負極でのLi金属の生成に起因したデンドライトが析出する危険性が高まるため、電極構造がデンドライト生成に対する寄与といった点も検討課題になるかもしれない。高レートでの充放電サイクルはよりLi金属デンドライトの析出する可能性が高いことから、もし高レートでも安定な電極構造を有していることを見いだせれば、より安全性の高い電池を作製できる可能性を秘めている。低温下で充放電試験を行った後に穴あき加工電極または穴なし未加工電極を用いた電池を分解し、比較検討することができるれば穴あき電極の有効性がより高まることが期待できる。また、レーザー誘起破壊分光法やx線吸収分光法を用いて電極構造を比較検討している報告もあり、インピーダンス結果と同様な傾向となるかどうか検討する必要がある [19, 20]。

## References

- [1] M. Mangang, H.J. Seifert, W. Pfleging, Influence of laser pulse duration on the electrochemical performance of laser structured LiFePO<sub>4</sub> composite electrodes, *J. Power Sources*, 304 (2016) 24-32.
- [2] H. Li, H. Zhou, Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon coating: present and future, *Chem. Commun.* 48 (2012) 1201-1217.
- [3] Z. Wang, Y. Fu, Z. Zhang, S. Yuan, K. Amine, V. Battaglia, G. Liu, Application of stabilized lithium metal powder (SLMP<sup>®</sup>) in graphite anode – A high efficient prelithiation method for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 260 (2014) 57-61.
- [4] L. Hu, F. La Mantia, H. Wu, X. Xie, J. McDonough, M. Pasta, Y. Cui, Lithium-ion textile batteries with large areal mass loading, *Adv. Energy Mater.*, 1 (2011) 1012-1017.
- [5] H. Zheng, J. Li, X. Song, G. Liu, V.S. Battaglia, A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes, *Electrochim. Acta*, 71 (2012) 258-265.
- [6] C. Sun, S. Rajasekhara, J.B. Goodenough, F. Zhou, Monodisperse porous LiFePO<sub>4</sub> microspheres for a high power Li-ion battery cathode, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 2132-2135.
- [7] W. Pfleging, J. Pröll, A new approach for rapid electrolyte wetting in tape cast electrodes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 14918-14926.
- [8] R. Kohler, J. Proell, M. Bruns, S. Ulrich, H.J. Seifert, W. Pfleging, Conical surface structures on model thin-film electrodes and tape-cast electrode materials for lithium-ion batteries, *Appl. Phys. A*, 112 (2012) 77-85.
- [9] U. Westerhoff, K. Kurbach, F. Lienesch, M. Kurrat, Analysis of lithium-ion battery models based on electrochemical impedance spectroscopy, *Energy Tech.*, 4 (2016) 1620-1630.
- [10] Q.C. Zhuang, T. Wei, L.L. Du, Y.L. Cui, L. Fang, S.G. Sun, An electrochemical impedance spectroscopic study of the electronic and ionic transport properties of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *J. Phys. Chem. C*

114 (2010) 8614-8621.

[11] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2005.

[12] Y. Kida, A. Kinoshita, K. Yanagida, A. Funahashi, T. Nohma, I. Yonezu, A study on the cycle performance of lithium secondary batteries using lithium niclecobalt composite oxide and graphite/coke hybrid carbon, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1691-1696.

[13] G. Nagasubramanian, Two- and three-electrode impedance studies on 18650 Li-ion cells, *J. Power Sources* 87 (2000) 226-229.

[14] E. Peled, S. Menkin, Review-SEI: past, present and future, *J. Electrochem. Soc.*, 164 (2017) A1703-A1719.

[15] P. Smyrek, J. Pröll, H.J. Seifert, W. Pfleging, Laser-induced breakdown spectroscopy of laser-structured Li(NiMnCo)O<sub>2</sub> electrodes for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2015) A19-A26.

[16] J. Pröll, H. Kim, A. Piqué, H.J. Seifert, W. Pfleging, Laser-printing and femtosecond-laser structuring of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite cathodes for Li-ion microbatteries, *J. Power Sources*, 255 (2014) 116-124.

[17] J.W. Fergus, Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries, *J. Power Sources* 195 (2010) 939-954.

[18] P. Han, X. Han, J. Yao, Z. Liu, X. Cao, G. Cui, Flexible graphite film with laser drilling pores as novel integrated anode free of metal current collector for sodium ion battery, *Electrochem. Commun.*, 61 (2015) 84-88.

[19] S. Imashuku, H. Taguchi, T. Kawamata, S. Fujieda, S. Kashiwakura, S. Suzuki, K. Wagatsuma, Quantitative lithium mapping of lithium-ion battery cathode using laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Power Sources*, 399 (2018) 186-191.

[20] S. Imashuku, H. Taguchi, T. Kawamata, H. Yorifuji, S. Fujieda, S. Kashiwakura, K. Shinoda, S. Suzuki,

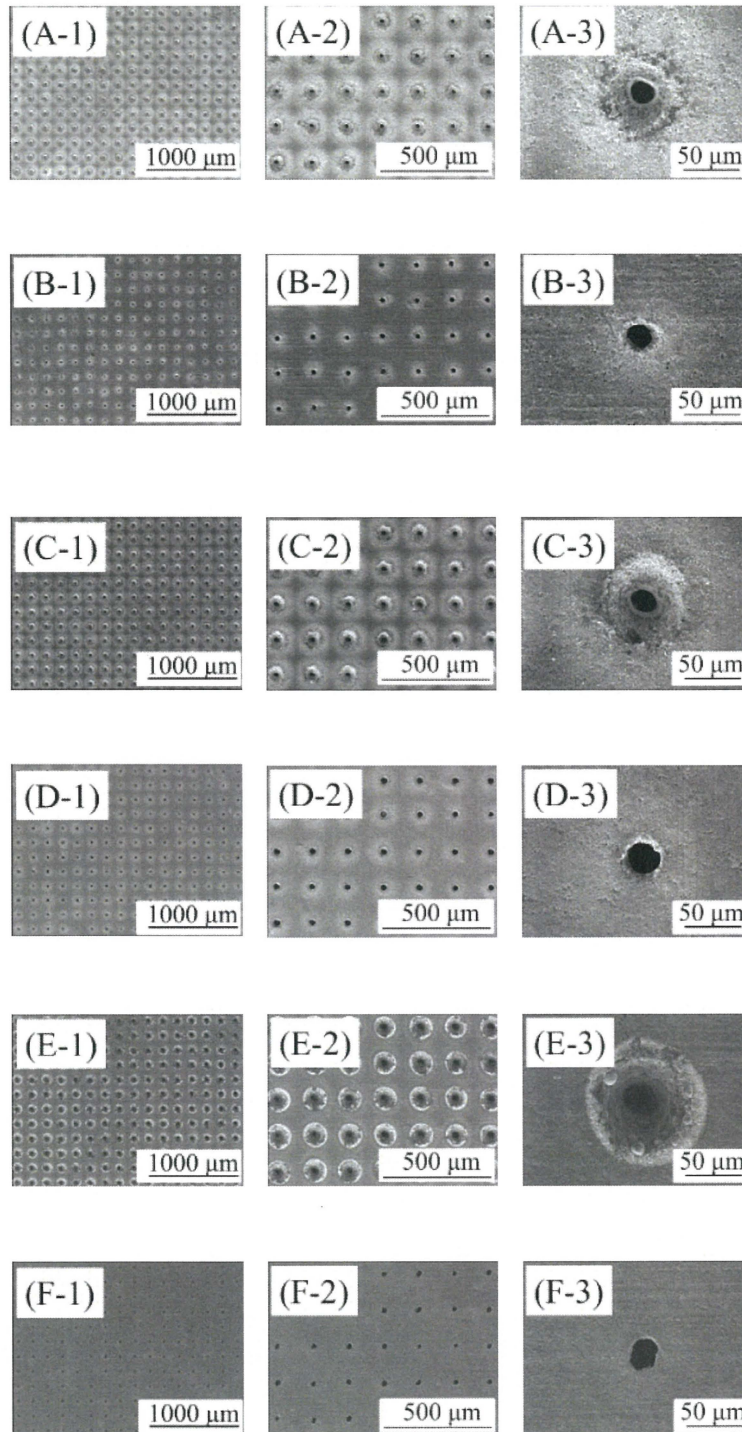
K. Wagatsuma, Simpler method for acquiring quantitative state-of-charge distribution of lithium-ion battery cathode with high accuracy, J. Electrochem. Soc., 166 (2019) A1972-A1976.

## Chapter 4

### リチウムイオン二次電池用穴あきLFP電極を用いた高レート放電特性の向上及びメカニズムの解析

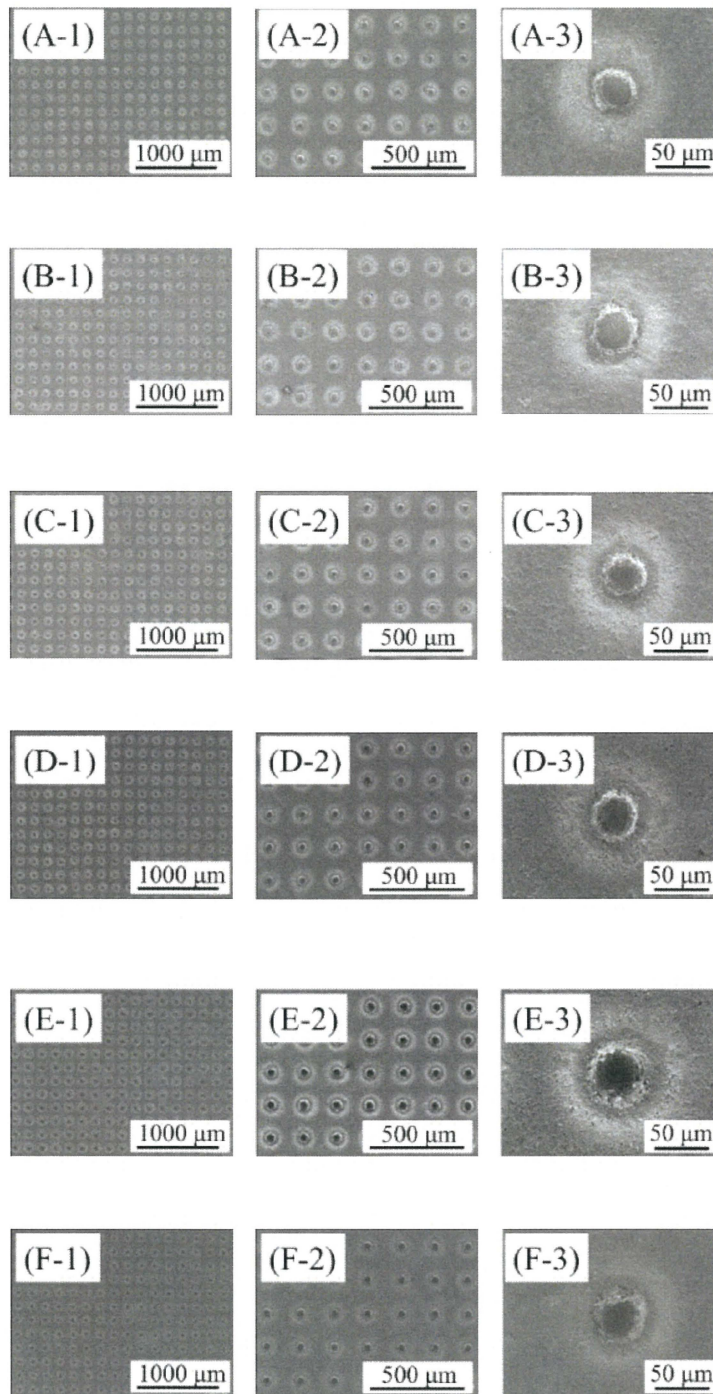
#### 4.1 穴あき貫通及び穴あき非貫通LFP電極の作製及び物性評価

各電極をピコ秒パルスレーザーで穴あき加工を行った後、開口状態を確認するためにSEMを用いた。穴あき貫通加工電極のSEM像をFig. 56に示す。低倍率において、当初の目的通りの貫通孔がLFP電極上に形成されていることを確認できた。穴の大きさは約20  $\mu\text{m}$ であり、開口部から開口率は1%程度であることが観察できた。これらの電極において、標準厚膜のLFP電極と比べると、中間そして厚塗り電極と膜厚が増加するに従ってクレータ状の窪んだ穴がより大きく形成されていることが観察された。またレーザーを照射した入射面と出射面を比較すると、大きなクレーター状の窪んだ穴は入射面側で観察されることができ一方、中間又は厚塗り電極と膜厚を増加した場合においても出射面側には大きなクレーター状の穴は観察されなかった。つまり、ピコ秒パルスレーザーが未加工のLFP電極に照射された際には電極材料の飛散や蒸発等が入射面側では大きく影響を受けるものの、出射面側には入射面側程の影響を受けずに、レーザーが電極を貫通していることが考えられる。そして、穴あき非貫通電極のSEM像ををFig. 57に示す。上記の穴あき貫通電極と同様に、穴あき加工が施された状態を観察することができた。低倍率での観察において、穴あき貫通電極は入射面側と出射面側が存在するのに対し、穴あき非貫通電極では電極加工を行う工程上、集電体までレーザーを貫通させずに穴をあける必要があるため、両方の電極面にレーザーを照射させる必要がある。そのため、穴あき貫通電極とは異なり穴あき非貫通電極では両面穴あき状態がほぼ同様な穴あき貫通及び非貫通加工状態を観察することができる。高倍率での観察においても穴が約20  $\mu\text{m}$ 程度の直径で形成されていることを観



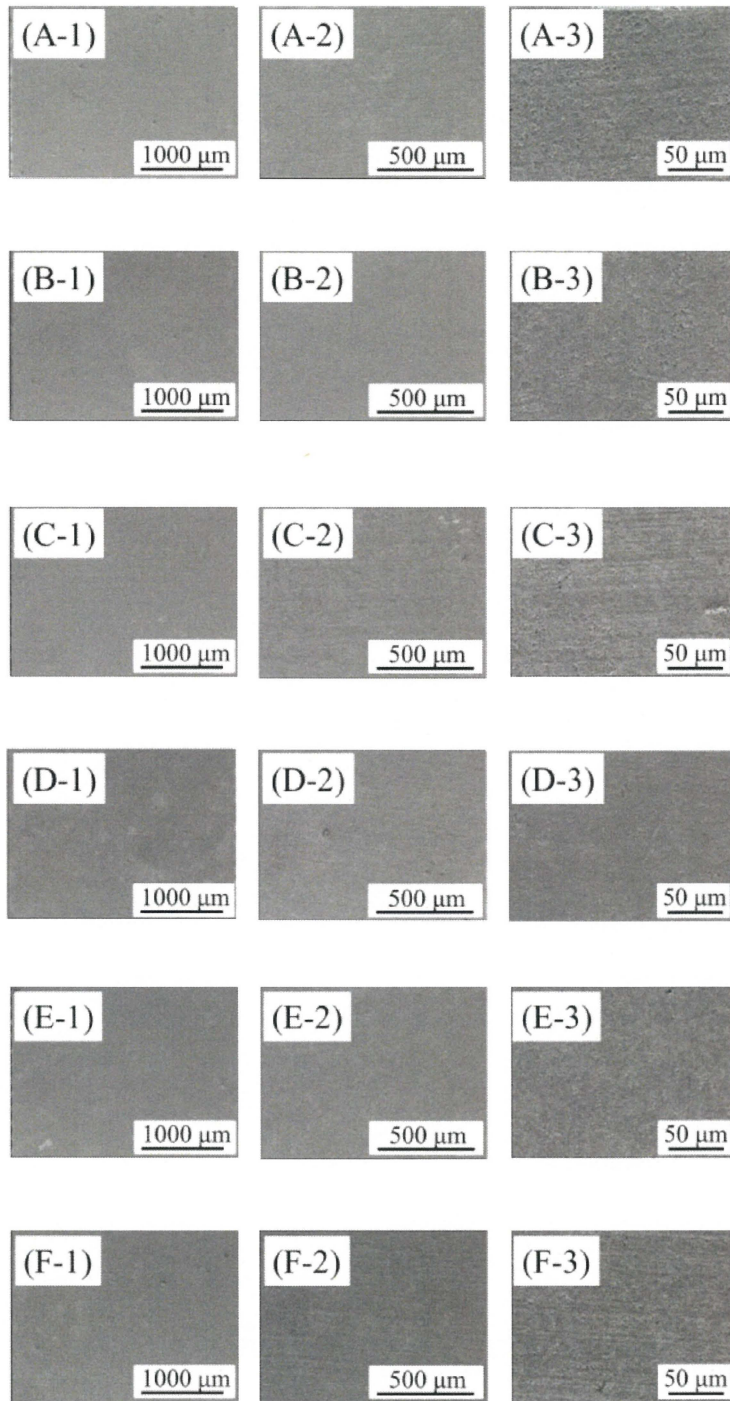
**Fig. 56.** Surface SEM images of through-holed LFP electrodes measured at different magnification. (A, C, E) A view from the incident laser plane, and (B, D, F) a view from the laser emission plane. The thickness of cathode layers: 15.0 (A, B), 26.1 (C, D) and 42.9 (E, F)  $\mu\text{m}$ .



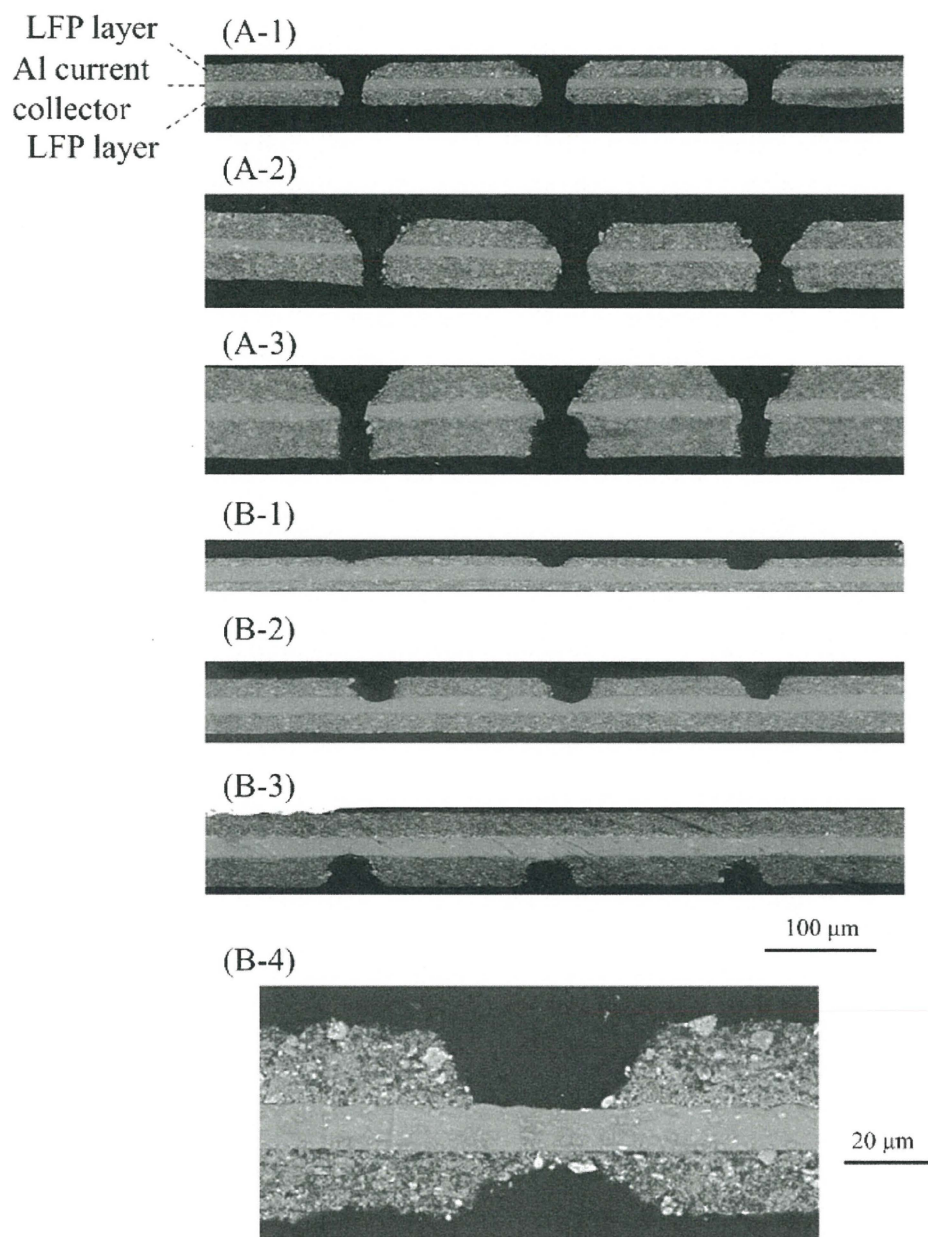


**Fig. 57.** Surface SEM images of non-through-holed LFP electrodes measured at different magnification. (A, C, E) A view from the incident laser plane, and (B, D, F) a view from the laser emission plane. The thickness of cathode layers: (A, B) 15.1, (C, D) 25.9 and (E, F) 43.0  $\mu\text{m}$ .

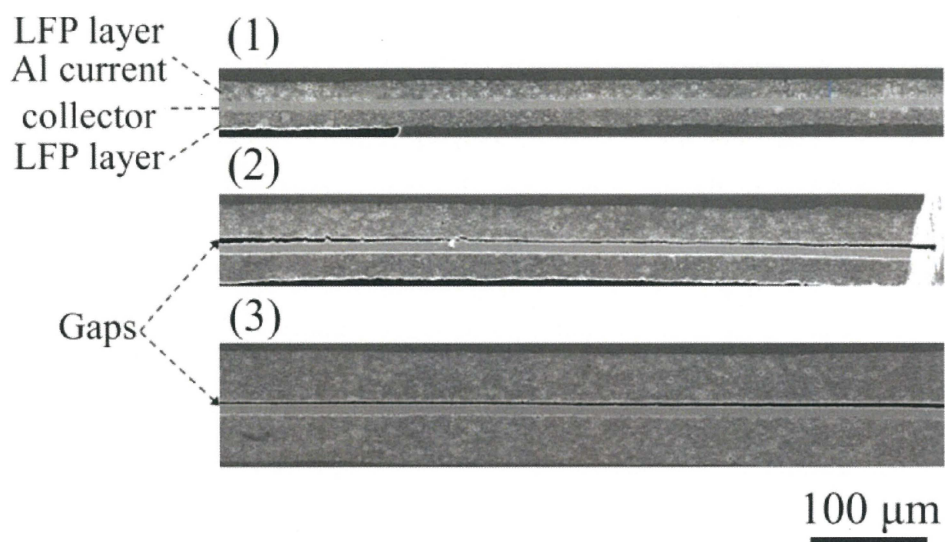
察することができた。また、各電極の膜厚が増加するにしたがって、穴あき貫通加工電極では穴の形成状態が大きく変化したのに対して穴あき非貫通電極では標準、中間及び厚塗り電極での大幅な穴の形成状態が変化するという様子は観察されなかった。穴あき貫通加工電極と穴あき非貫通電極との比較として、穴なし未加工電極のSEM像をFig. 58に示す。穴あき加工と比較しても穴あき開口部の形成以外に関しては特に大きな差異は見受けられず、亀裂や、活物質の凝集等は観測されなかった。このことから、電極表面にレーザーを照射していない箇所に関しては大きな損傷等は起こらないことが示唆されている。より詳細な穴あき貫通及び非貫通電極の開口部状態を確認するために断面SEM観察を行った結果をFig. 59に示す。上記のSEM観察から得られた結果と同様に、穴あき貫通電極において入射側から出射側にかけてクレーター状の開口状態が観察された。レーザーを照射された影響によって、物理的に電極表面の一部が破壊されることになるため亀裂や剥離等を生じる恐れもあったが、電極表面から内部にかけて大きな電極の損傷等は観察されなかったが先述の結果と同様にLFPに由来したダマのような物質が観測された [1]。穴あき非貫通電極では集電体寸前までの電極材料がレーザーによって消失している状態であることが確認できた。また、穴あき非貫通電極は片面ずつ穴をあける工程になるために、穴あき貫通加工電極とは異なり両面の穴の位置が一致していない状態であることがわかる。一部、開口部の位置が同様である様子も観察することができた。穴あき電極の貫通孔と比較するための穴なし電極の断面SEM像をFig. 60に示す。穴なし電極では電極材料が集電体上に存在しており、亀裂や活物質の凝集等は穴空き加工された電極同様に観測されなかった。つまり、電極に対して穴あき加工を施すことによって大きな亀裂等は発生せず、そしてレーザーの照射に伴う電極材料の凝集等は起こらないといったことを確認することができた。穴あき開口部の直径をまとめたものをFig. 61に示す。電極に記載されている番号において穴あき加工電極のレーザーが照射された面は①といった具合に各開



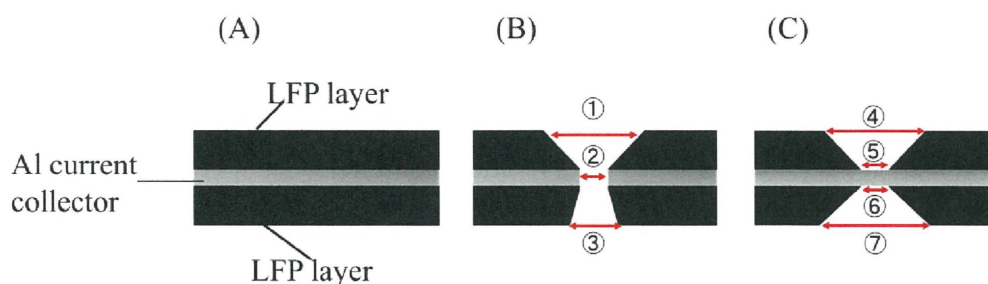
**Fig. 58.** Surface SEM images of non-holed LFP electrodes measured at different magnification. (A, C, E) A view from the incident laser plane, and (B, D, F) a view from the laser emission plane. The thickness of cathode layers: (A, B) 15.1, (C, D) 25.9 and (E, F) 43.0  $\mu\text{m}$ .



**Fig. 59.** Cross-sectional images of through-holed (A) and non-through-holed (B) LFP/LFP electrodes. The thickness of LFP layers: (A-1)  $14 \pm 1$ , (A-2)  $26 \pm 1$ , (A-3)  $46 \pm 1$ , (B-1)  $15 \pm 1$ , (B-2)  $26 \pm 1$ , (B-3)  $46 \pm 1$ , (B-4)  $18 \pm 3$   $\mu\text{m}$ .



**Fig. 60.** Cross-sectional images of non-holed LFP/LFP electrodes. The average thickness of LFP layers: 15.2 (1), 26.2 (2) and 42.8 (3)  $\mu\text{m}$ .



Average layer thicknesses ( $\mu\text{m}$ )	Average diameter ( $\mu\text{m}$ )						
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
15	57.1	20.3	25.4	40.0	26.0	30.0	36.3
26	58.3	19.6	30.8	37.8	24.0	23.6	35.9
43	106.3	29.3	28.3	42.6	25.2	22.8	37.0

Average layer thicknesses ( $\mu\text{m}$ )	Average diameter ( $\mu\text{m}$ )						
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
15	57.1	20.3	25.4	40.0	26.0	30.0	36.3
26	58.3	19.6	30.8	37.8	24.0	23.6	35.9
43	106.3	29.3	28.3	42.6	25.2	22.8	37.0

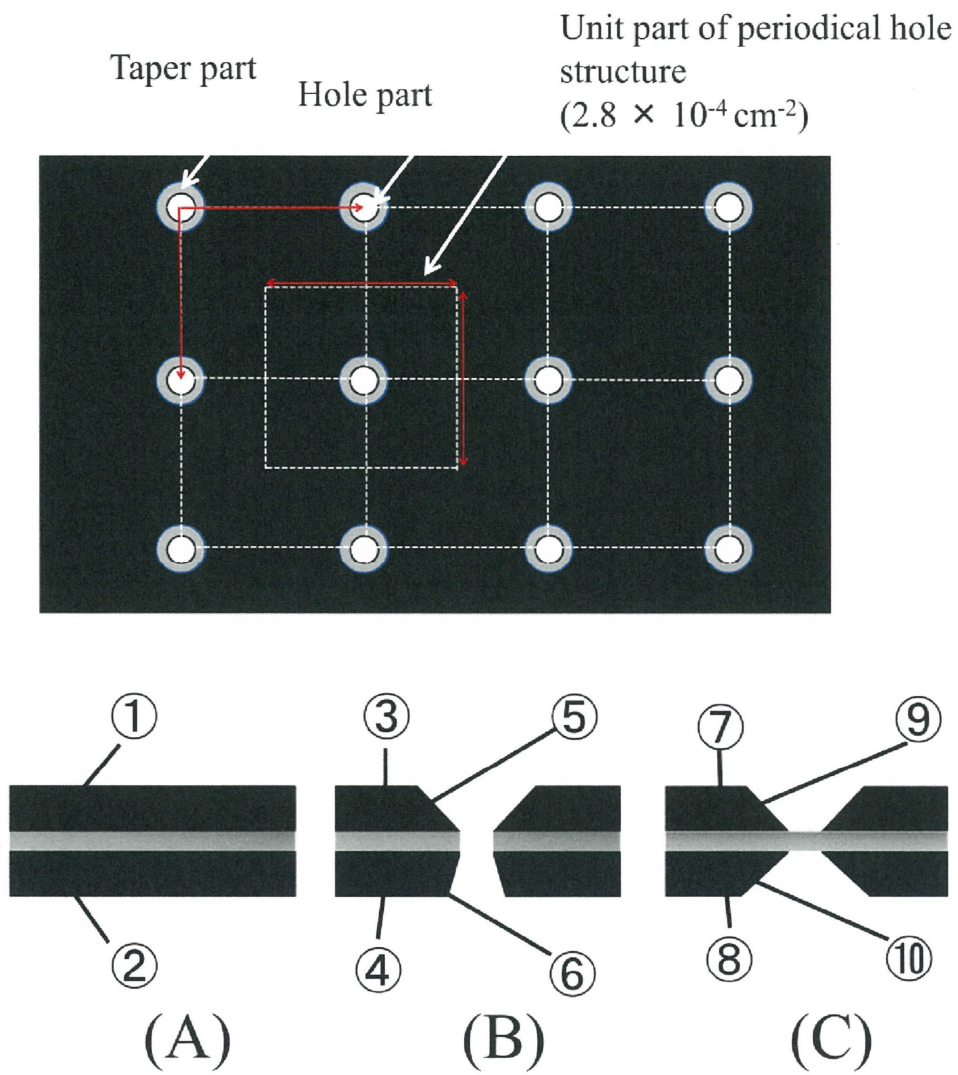
Average layer thicknesses ( $\mu\text{m}$ )	Average loading amount of LFP ( $\text{mg cm}^{-2}$ )		
	(A)	(B)	(C)
15	2.3	2.1	2.4
26	3.9	4.1	4.0
43	6.9	6.5	6.4

**Fig. 61.** Schematic description of the surface and cross section of LFP/LFP electrodes to estimate the geometrical surface area of (A) non-holed, (B) through-holed and (C) non-through-holed LFP/LFP electrodes. ①, ②, ③, ④, ⑦, ⑧: surface areas, ⑤, ⑥, ⑨, ⑩: areas of the sidewall.

口部に関して番号が振られている。穴あき加工電極の開口径は入射面が特に大きな直径を持つことが分かった。電極膜厚をより厚くしていくことで照射面の開口部の直径は大きくなり、 $43\ \mu\text{m}$ の膜厚を持つ電極ではおよそ二倍近く開口径が拡大していることが観測できた。これは開口部の直径に対して膜厚が影響していることが示唆されており、レーザーが照射された時に飛散した電極材料が多くなれば多くなるほど開口径が拡大することが考えられる。一方で、SEM像から観察されたように出射面では入射された面よりも開口径の拡大は観測されなかった。つまり、照射側に与えられるダメージは出射側には影響していないことが考えられる。一方で穴あき非貫通電極は両面ともに入射面であり、電極内部に位置する開口部の直径よりも開口部は大きいものの穴あき貫通電極よりも開口部の拡大は観測されなかった。つまり、電極の開口部において飛散した電極材料は穴あき貫通電極よりも少ないことが考えられる。これは電極の加工において非貫通の開口部を形成するためにレーザーの照射を弱くしたことがこのような差異が観測できたのではないかと考えられる。開口径を開口率として換算した場合、レーザーの入射した面の開口率は増大しており、特に厚塗り電極の開口率は25%以上であった。目的の開口率が1%であることから大きく変化していることがわかり、レーザーによる電極材料に対する影響が観察できた。穴あき非貫通電極においても電極表面における開口率は電極内部の開口率よりも大きいことが得られた。そして電極面積当たりにおける電極材料の重量を計算すると、電極の厚塗り化に伴って増加していることが得られた。標準的な電極の重量はおよそ面積当たり $2.2\ \text{mg}$ であったが最も厚塗りした電極では電極面積当たり $6.7\ \text{mg}$ 程度であり、大幅な重量の増加が観測できた。一方で穴あき貫通加工及び非貫通加工電極の電極材料の重量に着目すると電極の厚塗り化に伴って重量が減少する傾向が得られた。電極重量の減少は先ほどのSEM像で得られた結果から推測されることと同様な傾向であると考えられる。つまり、電極に対する穴あき加工を施したことによって特にレーザー入射面の電極材料が

飛散したことによる重量減少が起きたと考えられる。電極材料の減少は電池当たりのエネルギー密度を減少させることに繋がるためできる限り電極材料の飛散は抑えられる方が望ましい。したがって、今後の穴あき加工電極の作製に当たり如何に電極を飛散させずに開口部を形成させるかといったことも重要となってくる。一方で飛散したことによる電極の表面積の増大も電極性能に影響することも考えられる。各電極における開口部に対して番号を振り、電極表面積を各番号ごとにまとめた結果をFig. 62及びTable 2に示す。穴なし電極の場合穴あき開口部が存在しないため、穴ひとつ当たりにおける表面積は厚塗り電極においても同様な結果となる。一方で、穴あき貫通電極の場合だとレーザーが照射された影響によって表面のクレータ状の部分以外の面積は減少していることが算出された。また、電極のクレータ状の表面積を計算すると厚塗り電極が最も大きくなることが分かった。標準電極と比較するとおよそ4倍程度増加しており、レーザーによる電極に対する影響が厚塗り電極だと顕著であると考えられる。一方で、照射された穴あき加工電極のクレータ部分よりも厚塗り化によって表面積が増大した部分は見受けられなかった。⑥において厚塗りしたことによって表面積が増大している様子が見受けられるが、もともとの表面積が小さいため影響が大きかったことが考えられる。また、穴あり非貫通電極の開口部における表面積変化において、SEM観察での傾向と同様に、厚塗り化による穴あり貫通電極よりも表面積の増大は小さかった。また、穴あきされた開口部の表面積を評価した結果をTable 3に示す。穴がひとつ当たりの周りを囲む一辺の長さを算出すると177  $\mu\text{m}$ となり、面積としては両面にLFPが塗布された状態であることを考慮すると $5.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ である。この面積を100%とした場合穴なし未加工電極では穴が開いていないのですべての電極条件において穴一個あたりにおける面積は全て100%となる。これに対して、穴あき貫通電極の穴一個あたりにおける面積はクレータ状の断面積を考慮しなければならない。結果として標準穴あき貫通加工電極は穴なし未加工電極と比較すると106%表面





**Fig. 62** Schematic description of the surface and cross section of LFP/LFP electrodes to estimate the geometrical surface area of (A) non-holed, (B) through-holed and (C) non-through-holed LFP/LFP electrodes. ①, ②, ③, ④, ⑦, ⑧: surface areas, ⑤, ⑥, ⑨, ⑩: areas of the sidewall.

**Table 2.** Summary of the surface areas of the individual parts (①~⑩) of the LFP/LFP electrodes with the geometry shown in Fig. 62.

	Average cathode layer thicknesses ( $\mu\text{m}$ )	Areas ( $\text{cm}^2$ )		Average cathode layer thicknesses ( $\mu\text{m}$ )	Areas ( $\text{cm}^2$ )
①	15	$2.80 \times 10^{-4}$	⑥	15	$0.124 \times 10^{-4}$
	26	$2.80 \times 10^{-4}$		26	$0.254 \times 10^{-4}$
	43	$2.80 \times 10^{-4}$		43	$0.393 \times 10^{-4}$
②	15	$2.80 \times 10^{-4}$	⑦	15	$2.67 \times 10^{-4}$
	26	$2.80 \times 10^{-4}$		26	$2.69 \times 10^{-4}$
	43	$2.80 \times 10^{-4}$		43	$2.66 \times 10^{-4}$
③	15	$2.54 \times 10^{-4}$	⑧	15	$2.70 \times 10^{-4}$
	26	$2.54 \times 10^{-4}$		26	$2.70 \times 10^{-4}$
	43	$1.91 \times 10^{-4}$		43	$2.69 \times 10^{-4}$
④	15	$2.75 \times 10^{-4}$	⑨	15	$0.244 \times 10^{-4}$
	26	$2.73 \times 10^{-4}$		26	$0.328 \times 10^{-4}$
	43	$2.74 \times 10^{-4}$		43	$0.559 \times 10^{-4}$
⑤	15	$0.515 \times 10^{-4}$	⑩	15	$0.192 \times 10^{-4}$
	26	$0.632 \times 10^{-4}$		26	$0.307 \times 10^{-4}$
	43	$2.05 \times 10^{-4}$		43	$0.475 \times 10^{-4}$

積が増大している結果となった。さらに厚塗りされた場合よりクレータの開口部断面積は増大しているため、中間および厚塗り穴あき貫通電極の穴一個あたりにおける面積はそれぞれ110及び122%と増大していることが判明された。一方で、穴あき非貫通電極においても穴あき貫通電極と同様な傾向であり、電極の厚膜化に伴って穴一個あたりにおける表面積は増大していることが確認できた。つまり、穴なし未加工電極よりも穴あり貫通及び非貫通電極は電極上での充放電反応が進行する面積が増大していることが考えられ、電解液との接触性が向上していることによって反応が促進されていると考えられる [2]。このことが電極の電気化学的な特性の向上に寄与することが示唆された。また、今回の電極に対する加工条件は開口率1%、そして開口径が20  $\mu\text{m}$

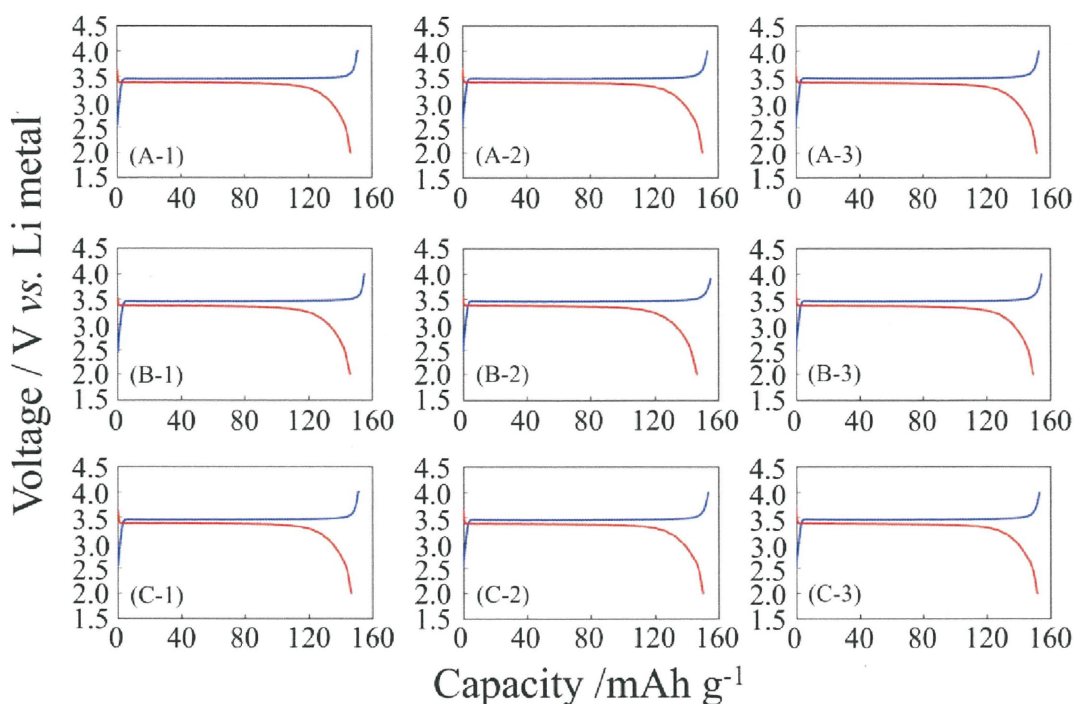
**Table 3** Summary of the total surface areas and the proportion in the area increase of the through-holed and non-through-holed LFP/LFP electrodes and the relative percentages to the total surface area of the non-holed LFP/LFP electrode.

Electrode types	Average cathode layer thicknesses ( $\mu\text{m}$ )	Total surface areas ( $\text{cm}^2$ )	Relative percentages of surface areas (%)
Non-holed	15	$5.60 \times 10^{-4}$	100
	26	$5.60 \times 10^{-4}$	100
	43	$5.60 \times 10^{-4}$	100
Through-holed	15	$5.93 \times 10^{-4}$	106
	26	$6.15 \times 10^{-4}$	110
	43	$6.82 \times 10^{-4}$	122
Non-through-holed	15	$5.81 \times 10^{-4}$	104
	26	$6.03 \times 10^{-4}$	108
	43	$6.38 \times 10^{-4}$	114

となるように設定したが開口率をより大きくしたりすることで電極の反応表面積は増大することが期待できる。つまり、電極加工条件によって穴一個あたりにおける表面積を制御することによって表面積と電気化学特性の相関関係が得られることが示唆された。

#### 4.2 異なる電極膜厚条件下における穴なし未加工電極、穴あき貫通及び穴あき非貫通LFP電極の充放電特性の検討

各電極構造における放電レート0.1 Cにおける充放電曲線をFig. 63に示す。電極に穴あき加工を施したことによって充放電曲線における反応電位は変化しておらず、LFP電極の作動電位付近である3.4V程度で充放電反応が進行しているのが確認できた。このことから、SEM像等では穴あき加工によって電極材料等の飛散といった影響が観察されたものの、充放電反応には影響はないことが考えられる。0.1 Cで得られた充放電容量をまとめたものをTable 4に示す。得られる充放電容量に差異が観られるかどうか

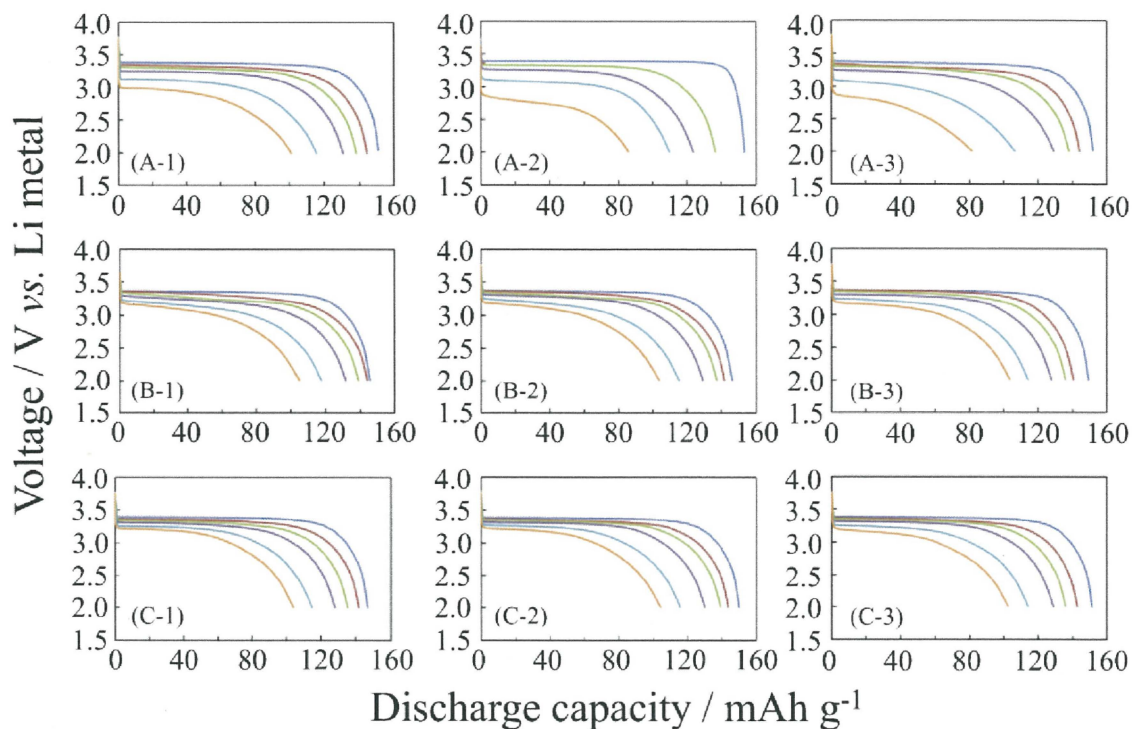


**Fig. 63.** Charging (blue line) / discharging (red line) voltage-capacity curves of (A) non-holed, (B) through-holed and (C) non-through-holed LFP cathodes at 0.1 C rate. The thickness of LFP layer: (1) 14.9, (2) 26.0 and (3) 43.1  $\mu\text{m}$ .

**Table 4** Summary of charging and discharging capacities obtained for the non-holed, through-holed and non-through-holed LFP cathodes (shown in Fig. 60) having different LFP layer thicknesses at 0.1 C-rate.

Processes	Capacity ( $\text{mAhg}^{-1}$ )								
	Non-holed cathode			Through-holed cathode			Non-through-holed cathode		
	Average cathode layer thicknesses ( $\mu\text{m}$ )								
	15	26	43	15	26	43	15	26	43
Charge	151	153	153	155	155	155	151	152	152
Discharge	147	150	151	146	146	148	148	150	150

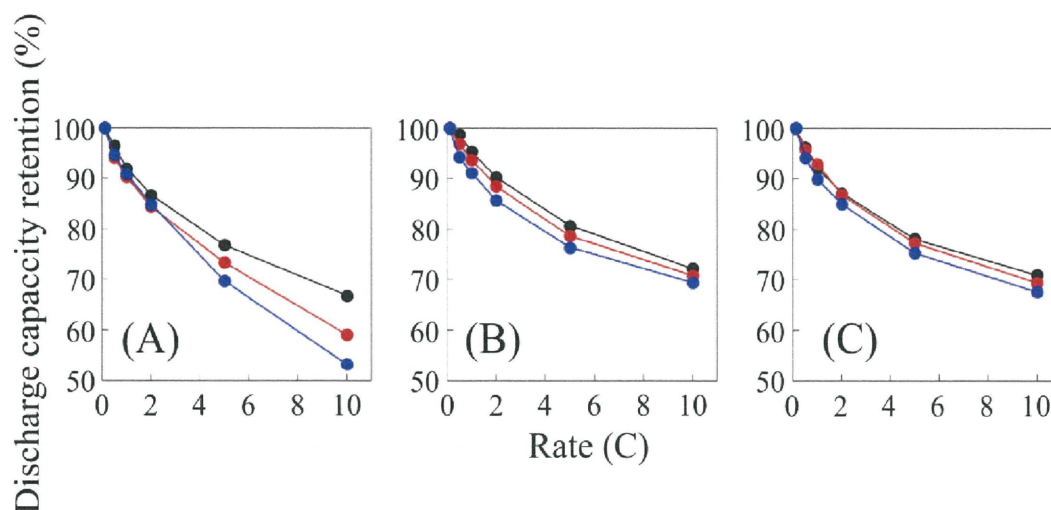
確認した所、すべての電極においてLFP電極の実効容量である $150 \text{ mAh g}^{-1}$ 程度の容量が得られている様子を確認できた。つまり先ほどの0.1 Cにおける充放電試験結果と同様に穴あき加工による充放電性能に関して容量が低下するといった影響がないこと



**Fig. 64.** Discharge voltage-capacity curves of non-holed (A), through-holed (B) and non-through-holed (C) LFP cathodes. The thickness of LFP layer: (1) 15.0, (2) 26.1 and (3) 43.0  $\mu\text{m}$ . Discharge rate: 0.1 (—), 0.5 (—), 1 (—), 2 (—), 5 (—) and 10 (—) C.

が観測できた。各電極における充放電特性を比較するために、ラミネートセルを作製して電気化学特性を評価した。種々のLFP膜厚を有する電極を用いて作製された電池のレート試験結果をFig. 64に示す。穴なし未加工、穴あき貫通及び穴あき非貫通電極を用いた電池の0.1 Cにおいて得られた放電容量はほぼ同様であり、概ね150  $\text{mAh g}^{-1}$ 程度であった。これは、LFPの実行容量と同様であることから、各電極においてもLFP内の $\text{Li}^+$ イオンがほぼ取り出されていることが示唆された。標準膜厚における各レート条件における放電曲線を比較すると概ね穴なし、穴ありそれぞれ同様な放電容量が得られていることが観測された。しかし、穴あき貫通加工及び非貫通電極の放電曲線と比べると、10 Cといった高レート下においてはIR-dropが穴なし未加工電極の放電曲線において観測されることができる。これは、SEM観察での結果においてクレーター状

の窪んだ穴から算出された穴一個あたりにおける表面積の増大が穴あき貫通加工電極における高レート下の過電圧の影響を軽減したと考えられる。つまり、クレーター部の断面積における増大されたLi<sup>+</sup>イオンの拡散経路が過電圧の低減に対し



**Fig. 65.** Discharge capacity retention vs. C-rate for non-holed (A), through-holed (B) and non-through-holed (C) cathodes. The thickness of LFP layer: 15.0 (●), 26.1 (●) and 43.0 (●) mm.

て寄与していると推測できる。膜厚が増加していくにつれて、高レート下における放電容量の低下が穴なし未加工電極において観測された。LFPの接触抵抗は他の正極材料よりも大きいためだと考えられる [3]。さらに、標準膜厚における穴なし未加工電極の高レート時における過電圧の影響はより顕著になっていることが観測された。一方で、穴あり貫通及び非貫通電極の膜厚が増大しても、大きな放電容量の低下は観測されなかった。特に放電レートが10 Cの場合、穴あり貫通及び非貫通電極の放電容量は概ね100 mAh g<sup>-1</sup>程度であるのに対して、厚塗りされた穴なし未加工電極は80 mAh g<sup>-1</sup>と20 mAh g<sup>-1</sup>程度差異が観られた。また、穴あき加工を施した電極は各電極条件においても高レート時における過電圧の影響は小さく、LFPの作動電圧付近で放電反応が進行していることが判明した。つまり、エネルギー密度向上のために電極が厚膜化

された場合過電圧や放電容量の低下といった電気化学特性が低下していくが、穴あき加工を施すことによってこのような電気化学特性低下を抑制できることが判明された。また、レート試験結果を各電極ごとにまとめた場合をFig. 65に示す。穴なし電極の容量保持率は先ほど得られた結果と同様に膜厚の増加に伴って大きく

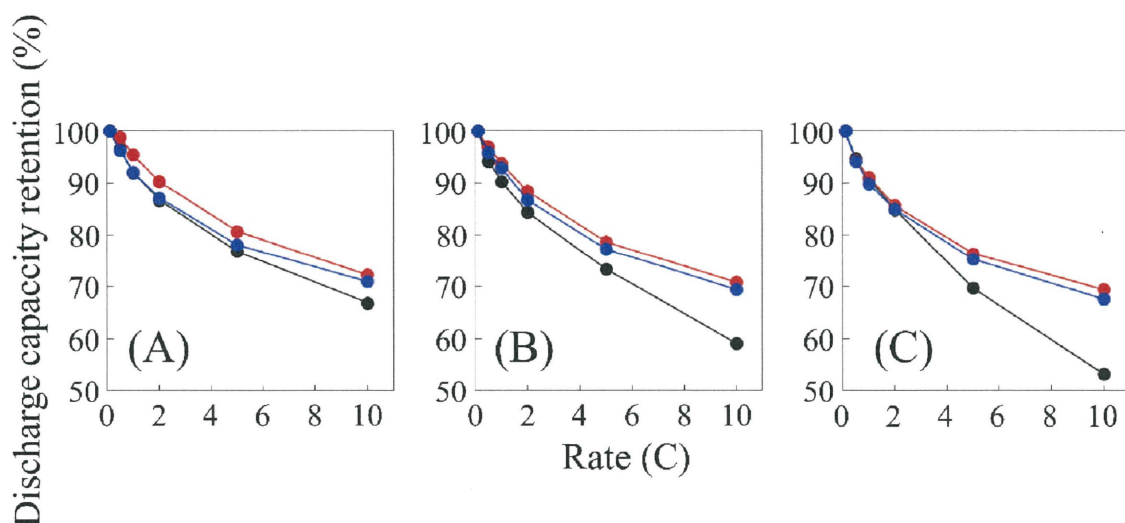


Fig. 66. Discharge capacity retention vs. C-rate for non-holed (●), through-holed (●) and non-through-holed (●) cathodes. The thickness of LFP layer: 15.0 (A), 26.1 (B) and 43.0 (C) μm.

低下していることが得られている。Li<sup>+</sup>イオン拡散抵抗が増大したため電池性能の低下がもたらされたのではないかと推測される。一方で穴あき貫通電極及び穴あき非貫通電極の容量保持率は膜厚の増大に伴って低下せず、ほぼ同様な数値であることが観測された。塗布条件ごとにレート試験結果を容量保持率としたものをFig. 66に示す。0.1 Cの放電容量を100%とした場合、標準膜厚での穴なし及び穴あり電極を用いた電池の容量保持率においてあまり大きな差異は観られないことがわかる。放電レートが10 Cの時、各電極の容量は70%から75%程度であることが観測される。各電極の内部抵抗といった点で大きな差異が観られるのであれば10 Cでは大きく放電容量保持率の差が表れるはずだが今回の標準膜厚電極では違いが小さかった。つまり、標準膜厚では

未加工電極でも集電体上に塗布されたLFP活物質の十分なLi<sup>+</sup>イオン拡散経路が存在しているため、穴あき加工を施したことによる放電容量低下の抑制に対する寄与は小さいことが考えられる。一方で、中間及び厚塗りされた電極条件では穴なしの高レート下における放電容量保持率は穴あき加工を施した電極よりも低下してい

**Table 5** Summary of discharge capacity retention obtained for the non-holed, through-holed and non-through-holed LFP cathodes (shown in Fig. 64).

C-rate	Discharge capacity retention (%)								
	Non-holed cathode			Through-holed cathode			Non-through-holed cathode		
	Average cathode layer thicknesses (μm)								
	15	26	43	15	26	43	15	26	43
0.1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
0.5	96.5	94.2	94.1	98.7	96.9	94.3	96.2	95.9	94.2
1	92.0	90.3	90.8	95.3	93.7	91.1	92.1	92.9	89.8
2	86.7	84.4	84.9	90.2	88.4	85.6	87.1	86.8	84.9
5	76.8	73.4	69.7	80.7	78.7	76.3	78.1	77.3	75.3
10	66.9	59.1	53.3	72.2	70.8	69.4	71.0	69.5	67.6

ることが判明した。厚塗りされた穴なし未加工電極では放電レートが10 Cの時では放電容量保持率が50%まで低下しており、標準の膜厚電極よりも20%程度低下している。厚塗りされたことによってLi<sup>+</sup>イオン拡散抵抗が増大したためだと考えられ [4, 5]、これに対して、穴あき貫通及び非貫通電極を用いた電池の容量保持率は標準膜厚電極の場合とほぼ同様な傾向が得られた。厚塗りされた電極においても放電レート10 Cにおいて70%程度の容量保持率を示しており、穴あき加工を施したことによる電気化学特性に対する有効性が示唆されている。これはレーザー誘起破壊分光法で得られた穴あき電極における拡散経路の増大を支持していると考えられる [6]。これらのことから、標準膜厚電極で得られたレート結果は穴あき加工の有無に関係なくLFP活物質そのものの電子伝導性に大きく依存していることが推測できる。これに対して厚塗りされた電極では標準膜厚電極での結果と比較すると、集電体上の電極材料内部におけるLi<sup>+</sup>

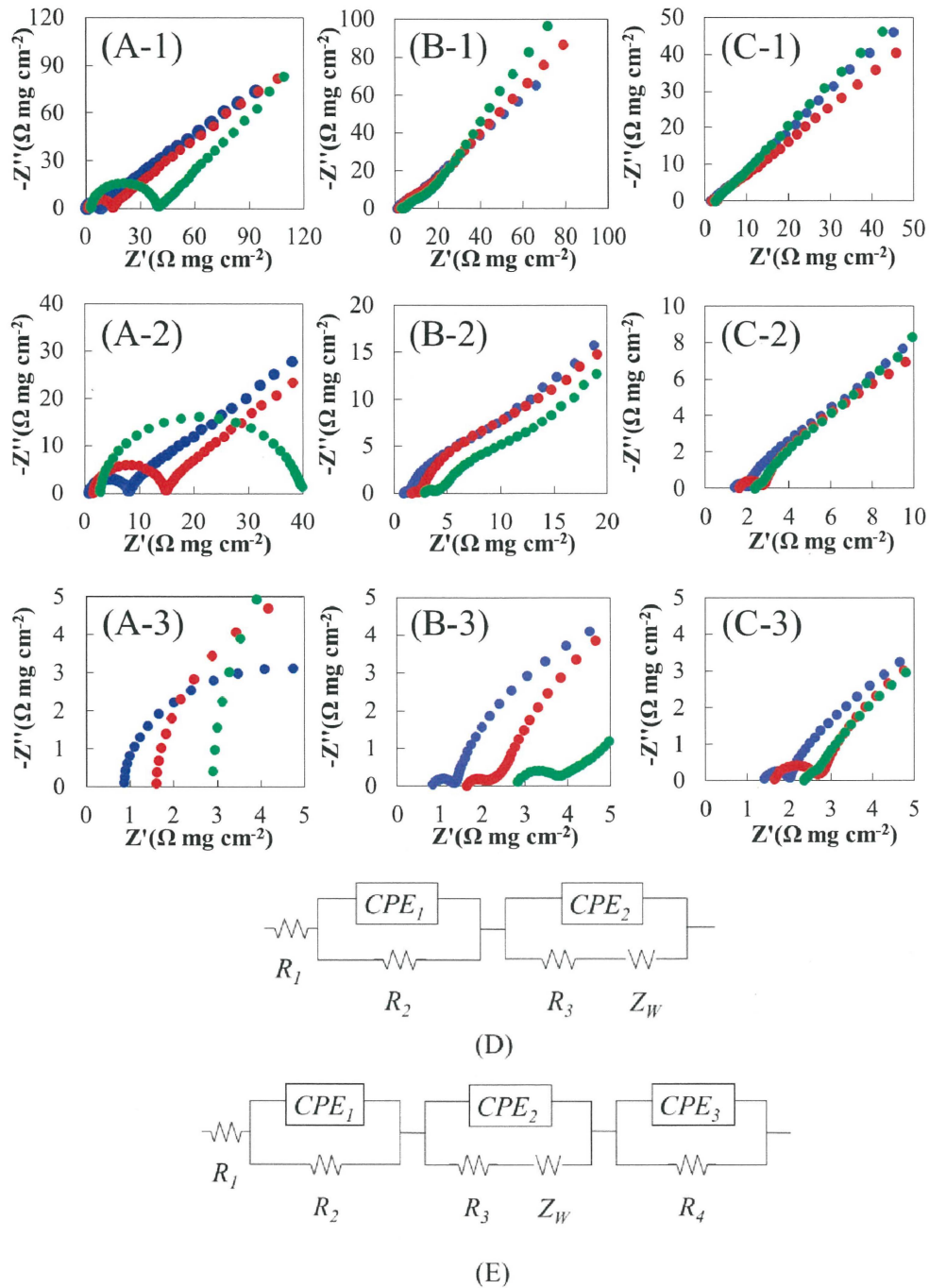


イオン拡散経路が放電容量の低下に対する支配的要因となるため穴あき加工の有無が放電容量保持率に影響を及ぼしたと考えられる。レート試験結果で得られた各電極における容量保持率をTable 5に示す。先ほどの結果と同様に各電極において膜厚が増加するごとに放電容量保持率は放電レートの増加に従って低下している傾向があることが確認できる。放電レート10 Cにおいて各電極における最も高い数値を示したのは穴あき貫通電極であり、72%程度であることがわかった。各電極は70%以上の容量保持率を示さないことから70%以上容量保持率を向上させるためにはより導電助剤であるカーボンブラックの割合を高めてスラリーを作製することや、粒子径制御等が必要となると考えられる。

#### 4.3 穴なし未加工電極、穴あき貫通及び穴あき非貫通LFP電極に対するEIS測定

電気化学特性試験で得られた各電極の結果を基に、穴なし及び穴あき加工された電極を用いた電池内部の充放電メカニズムを解析するために、EIS測定を行った [7, 8]。電極の状態を同じ条件として調節するために [9]、SOC50%としたものを対称セルとして作製してEIS測定したナイキストプロットをFig. 67に示す。穴なし未加工電極を対称セルとして作製し、電極膜厚が増大するにしたがって内部抵抗を表す円弧の抵抗値の増大が観られた。標準膜厚電極では10  $\Omega$ 以下であるのに対し、中間及び厚塗りされた電極では15及び40  $\Omega$ まで増大した。Li<sup>+</sup>イオンの拡散を表すスパイクは各電極においても線形であり、同様なLi<sup>+</sup>イオン拡散が生じていることが観測できた。円弧の発生する数値に着目すると、標準、中間及び厚塗りされた電極はそれぞれ1、1.8、3  $\Omega$ だった。この膜厚の増大に比例した円弧の発生する数値変化は内部抵抗の一つである電解液抵抗に関係しており、集電体上にある電極材料に浸漬した電解液の抵抗が膜厚の増大に伴ってLi<sup>+</sup>イオン拡散経路の距離が増大したためこのような傾向が得られたと考えられる。この傾向は全ての電極でも同様に観測されたことから、電解液抵抗が穴な

し及び穴あり加工の有無に限らず膜厚の増大に伴って増大していると考えられる。つまり、穴あり加工によってLi<sup>+</sup>イオンの拡散に変化が見られたとしても電解液そのものの抵抗には直接影響がないと推測する。穴なし未加工電極と比べて、穴あり貫通及び非貫通電極を用いた対称セルのナイキストプロットは大きな変化を示した。円弧がすべての膜厚条件においても0.5~1 Ω程度となり、大きな内部抵抗値の減少が生じていることが推測できる。また、穴あき貫通電極と穴あき非貫通電極で大きな内部抵抗の差異は見受けられなかった。



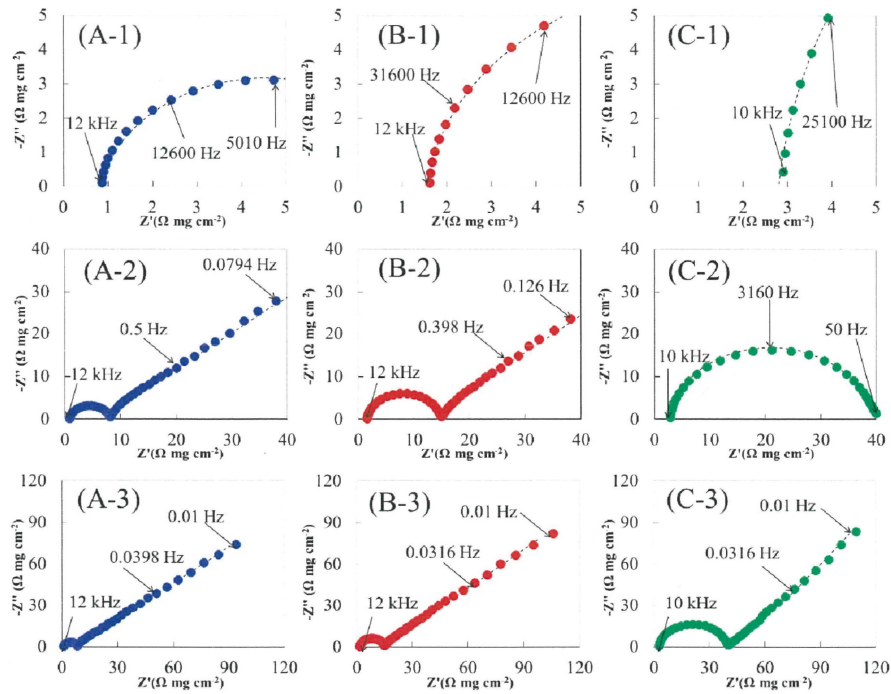
**Fig. 67.** Nyquist plots obtained with the cells (as shown in Fig. 31) composed of (A) non-holed, (B) through-holed and (C) non-through-holed LFP/LFP cathodes at 25 °C. SOC of the cells: 50%. (D) and (E) represent equivalent circuit models used for (A) and (B, C) respectively. The blue, red and green solid circles represent the measured data with cathodes having the LFP layer thickness of 15.1, 25.8 and 43.0  $\mu\text{m}$ , respectively.

**Table 6** Equivalent circuit elements evaluated for the impedance data of Fig. 65 using the equivalent circuit models shown in Fig. 65 (D and E).

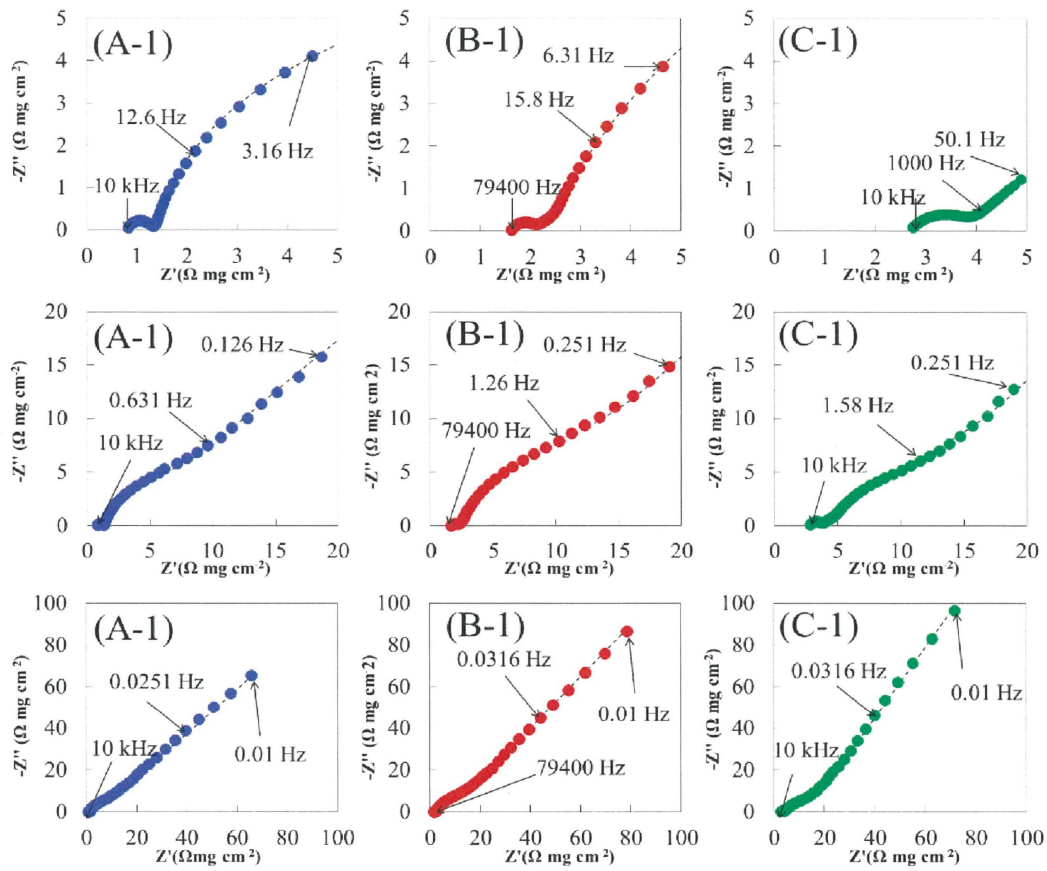
Cathode types	Average LFP layer thickness ( $\mu\text{m}$ )	$R_1$	$R_2$	$CPE_1$		$R_3$	$CPE_2$		$W$		$R_4$	$CPE_3$	
		( $\Omega$ $\text{mg cm}^{-2}$ )	( $\Omega$ $\text{mg cm}^{-2}$ )	$T$	$p$	( $\Omega$ $\text{mg cm}^{-2}$ )	$T$	$p$	$T$	$p$	( $\Omega$ $\text{mg cm}^{-2}$ )	$T$	$p$
				( $\text{Fs}^{(p-1)}$ $\text{mgcm}^{-2}$ )		( $\text{Fs}^{(p-1)}$ $\text{mgcm}^{-2}$ )	( $\text{Fs}^{(p-1)}$ $\text{mgcm}^{-2}$ )		( $\text{Fs}^{(p-1)}$ $\text{mgcm}^{-2}$ )		( $\text{Fs}^{(p-1)}$ $\text{mgcm}^{-2}$ )	( $\text{Fs}^{(p-1)}$ $\text{mgcm}^{-2}$ )	
non-holed	15	0.9	9.2	0.009	0.82	7.2	0.000009	0.90	0.0031	0.46	-	-	-
	26	1.5	7.2	0.007	0.97	13	0.000007	0.93	0.034	0.48	-	-	-
	43	2.8	12	0.057	0.68	36	0.000005	0.95	0.056	0.61	-	-	-
through-holed	15	0.8	6.5	0.032	0.87	0.5	0.0002	0.79	0.044	0.51	20	0.032	0.87
	26	1.6	7.0	0.018	0.88	0.6	0.0003	0.75	0.007	0.43	22	0.04	0.62
	43	2.7	6.5	0.034	0.56	1.2	0.0003	0.67	0.02	0.77	42	0.036	0.62
non through-holed	15	1.3	5.8	0.032	0.64	0.6	0.00003	0.82	0.014	0.39	16	0.032	0.64
	26	1.6	6.1	0.030	0.77	1.05	0.00009	0.80	0.012	0.34	20	0.038	0.63
	43	2.3	9.0	0.034	0.69	0.38	0.018	0.70	0.03	0.41	18	0.057	0.87

これは、先述のレート試験結果と同様であり、貫通または非貫通に限らず、穴あき加工の効果が表れていると考えられる。Fig.67に得られたナイキストプロットに対して各内部抵抗値の解析を行った結果をTable 6に示す [10, 11]。電極構造を模式化した等価回路を用いて電解液抵抗、SEI中のイオン移動挙動抵抗、正極中の電荷移動抵抗及び穴を介して移動しているイオン移動挙動抵抗をそれぞれ $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ とした。さらに拡散挙動をワールブルグインピーダンス( $W$ )として解析した。等価回路には抵抗のほかに容量としてCPEを用いて解析した [12, 13]。 $R_1$ 、 $R_2$ において有意な抵抗値の変化は見受けられなかった。これは穴あき加工を施したことが電極内部の $R_1$ および $R_2$ の抵抗値変化に寄与しておらず電解液抵抗やSEIに対して相関性がないと考えることができる。また $R_2$ に関しては解析の結果各電極で存在していることが解析結果から得られ、これは初期充放電により生成されたことが考えられる [14, 15]。一方で、穴なし未加工電極での $R_3$ の抵抗値が厚膜化された電極となるにしたがって増大していることが判明した。穴なし未加工電極における標準膜厚での $R_3$ は $7.2 \Omega$ だったが、厚塗

りされた電極を用いた対称セルの値は $36\ \Omega$ だった。つまり得られたナイキストプロットにおける円弧の大半は電荷移動抵抗に関係したものと考えられる。一方で、穴あき貫通及び非貫通電極を用いた場合の $R_3$ の値はおよそ $0.5\sim 1.5\ \Omega$ であり先述の穴なし未加工電極の結果と比較すると大きく内部抵抗値が減少していることが観測できた[16]。また、先述したように電極膜厚の増大に関連して、 $R_1$ の値が少しずつ増加していくのに対して、穴あき電極における $R_3$ の値はそのような傾向が得られなかったことから各膜厚条件に関係なくLFP電極の電荷移動抵抗は抑制されていることが示唆された。Figs. 68-70にナイキストプロットに対して解析用ソフトウェア上でカーブフィッティングした結果を示す。カーブフィッティングにおいて曲線に合わせて各内部抵抗値を仮定し、よりナイキストプロットに沿う抵抗成分値を入れる必要がある。今回用いた電極ではすべてにおいてフィッティングをすることができた。



**Fig. 68** Nyquist plots obtained with the cells (as-shown in Fig. 31) of non-holed cathodes at 25 °C. SOC of the cells: 50%. The blue, red and green solid circles represent the measured data with cathodes having the LFP layer thickness of (A) 15.0, (B) 26.1 and (C) 42.9  $\mu\text{m}$ , respectively. The dotted lines show Nyquist curves calculated using the element values obtained for the equivalent circuit models represented by Fig. 67 (D).



**Fig. 69** Nyquist plots obtained with the cells (as-shown in Fig. 31) of through-holed cathodes at 25 °C. SOC of the cells: 50%. The blue, red and green solid circles represent the measured data with cathodes having the LFP layer thickness of (A) 15.1, (B) 25.9 and (C) 43.0  $\mu\text{m}$ , respectively. The dotted lines show Nyquist curves calculated using the element values obtained for the equivalent circuit models represented by Fig. 67 (E).