

Fig. 70 Nyquist plots obtained with the cells (as-shown in Fig. 31) of non-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) 15.0, (B) 26.0 and (C) 42.9 μm , respectively. The dotted lines show Nyquist curves calculated using the element values obtained for the equivalent circuit models represented by Fig. 67 (E).

電極における充放電反応機構の模式図をFig. 71に示す。放電レートが10 Cにおける電極での放電割合を単純に考えた場合、穴なし電極では表面から内部に向かって53%程度反応が進行していると考えられる。この割合に対して穴あき加工電極での反応を考慮すると電極反応は穴を介して集電体付近の電極活物質とも反応することが考えられる。つまり、表面だけでなく穴の側面でも穴なし電極の表面で生じた電極反応が進行すると考えられる。つまり、インピーダンスで得られた内部抵抗値の減少は穴の側面での反応が関与しており、この電極反応に伴ってレート試験性能も向上したのではないかと考えられる。電極反応は表面のみの反応ではないことから実際は複雑化していることも十分に考えられるためより検討を進めることで詳細な電極反応の傾向が掴めることが期待できる。また、集電体に対する接触抵抗においても集電体の構造も含めていかに接触抵抗を減らすかが性能向上のカギを握ると考えられる [17]。

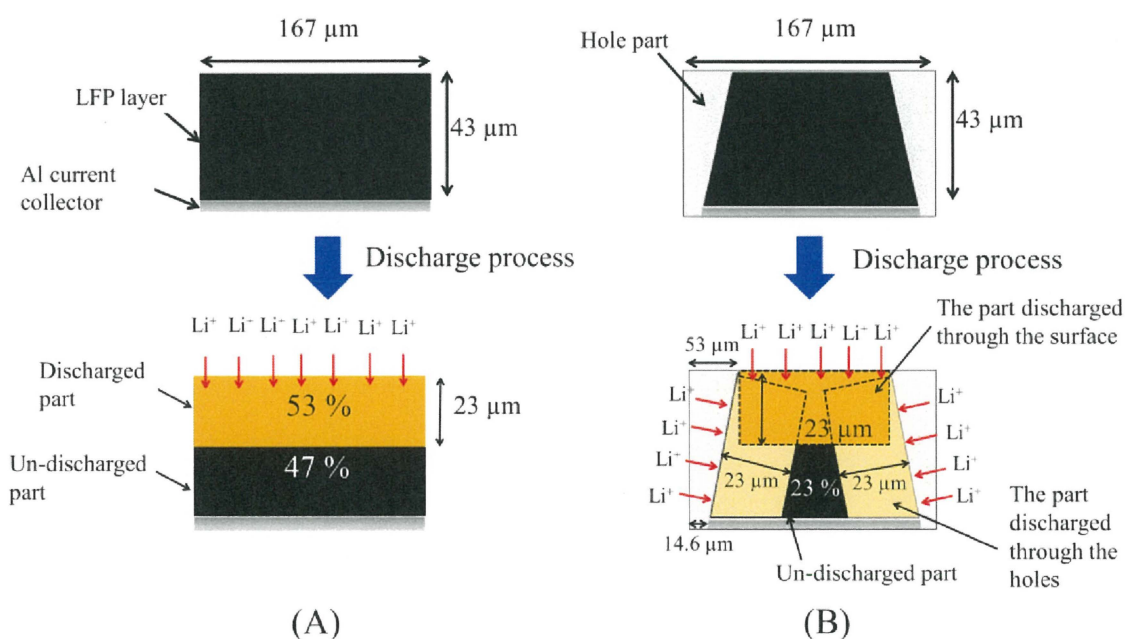


Fig. 71. Schematic description of discharging area in the (A) non-holed and (B) through-holed LFP/LFP cathodes. The values shown in the figures are percentages of the areas of the discharged and un-discharged parts in the discharging at 10 C-rate.

4.4 総括

今回作製した穴あき貫通電極の高レートにおける放電特性は穴なし未加工電極よりも優れていることが観測できた。厚塗り化した電極を用いた電池における各電極材料を少なくすることができ、省コスト化が期待できると考えられる [18]。Li⁺イオン拡散経路が穴あき開口部付近に存在し、反応面積の向上によって充放電容量が向上したと考えられる。厚塗りされた電極の表面状態と標準膜厚を比較するとクレーターの大きさが異なっており、穴の表面積もそれに応じて増加していることがわかった。穴あき加工におけるレーザー照射にはまだ十分な議論がされていないため、化学状態の変化を検討する必要がある。LFP電極材料は優れた安定性を持つものの、レーザーを照射された場合でも影響は小さいかどうかは未解明な点も多い。充放電曲線を見る限りだと穴なし未加工と穴あき加工された場合では大きな変化を確認することはできていないため、電極上の大部分のLFPは化学的変化は起きていないと推察する。しかし、今後の電極膜厚の条件変更に限らず、LIBs用電極材料は高容量であるものの不安定な材料も多く、これらの電極に対して穴あけ加工はどのような影響を与えるのかは未知数である。また電極の構造が複雑になるにつれてインピーダンス試験以外の方法による内部観測も検討する必要がある [19]。今後はできるだけ電極材料に負荷をかけずに穴あき加工をするためにはどのような条件が適切であるのかも研究対象になることが重要であるといえる。また、電極の加工は貫通した電極だけでなく、様々な形状も考慮した電極構造の構築も必要だと考えられる [20]。

References

- [1] W. Pfleging, A review of laser electrode processing for development and manufacturing of lithium-ion batteries, *Nanophotonics* 7 (3) (2018) 549-573.
- [2] 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.
- [3] W. Zhang, Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review, *J. Power Sources* 196 (2011) 2962–2970.
- [4] 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.
- [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] P. Smyrek, J. Pröll, H.J. Seifert, W. Pfleging, Laser-induced breakdown spectroscopy of laser-structured Li(NiMnCo)O₂ electrodes for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2015) A19-A26.
- [7] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 176 (1984) 275-295.
- [8] J. Huang, Z. Li, B.Y. Liaw, J. Zhang, Graphical analysis of electrochemical impedance spectroscopy data in Bode and Nyquist representations, *J. Power Sources* 309 (2016) 82-98.
- [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] C.H. Chen, J. Liu, K. Amine, Symmetric cell approach and impedance spectroscopy of high power lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 96 (2001) 321-328.

- [11] T. Momma, T. Yokoshima, H. Nara, Y. Gima, T. Osaka, Distinction of impedance responses of Li-ion batteries for individual electrodes using symmetric cells, *Electrochim. Acta* 131 (2014) 195-201.
- [12] C.-H. Kim, S.-I. Pyun, and J.-H. Kim, An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations, *Electrochim. Acta*, 48, 3455 (2003).
- [13] J.-B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pebere, and B. Tribollet, CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 51, 1473 (2006).
- [14] 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.
- [15] E. Peled, S. Menkin, Review-SEI: past, present and future, *J. Electrochem. Soc.*, 164 (2017) A1703-A1719.
- [16] W. Pfleging, P. Gotcu, Femtosecond laser processing of thick film cathodes and its impact on lithium-ion diffusion kinetics, *Appl. Sci.*, 9 (2019).
- [17] 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.
- [18] M. Mangang, H.J. Seifert, W. Pfleging, Influence of laser pulse duration on the electrochemical performance of laser structured LiFePO₄ composite electrodes, *J. Power Sources*, 304 (2016) 24-32.
- [19] 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.
- [20] M. Singh, J. Kaiser, H. Hahn, Thick electrodes for high energy lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) A1196-A1201.

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

Fig. 72に作製された電極に対してSEM観察を行った結果を示す。これまでの厚塗りされた電極に見受けられた結果と同様に、穴あき貫通加工された電極面では大きなクレーター状の穴が観察された。LFP/AC電極においても規則正しく穴が貫通して開口している様子を確認できた。また、LFP/AC電極におけるAC層はLFP電極での加工した場合よりもレーザーの照射によって電極材料層の飛散及び蒸発が大きく見受けられた。しかし、穴あき非貫通LFP/AC電極の場合AC層のクレーターはLFP層と同様の直径であることが確認できた。この各電極におけるクレーターの大きさについて、パルスレーザー装置の出力を変更する他に、電極材料に関しては電極密度や粒子径、各電極材料の割合といった様々な要因があると考えられる。今回のAC層での開口状態は、ACが炭素成分であるためLFPと比べると非常に軽く、飛散しやすい状態となったことが要因の一つとして挙げられる。Fig. 73にこれらの電極の開口状態を断面SEMを用いてより詳しく観察した結果を示す。先述のSEM観察で得られた結果と同様に穴あき貫通両面LFP/LFP電極と比較すると穴あき貫通LFP/AC電極の場合クレーターが大きいことが観察された。また、集電体の一部にレーザーによる損傷が見受けられるものの電極層のみ開口部が存在していることが確認できた。

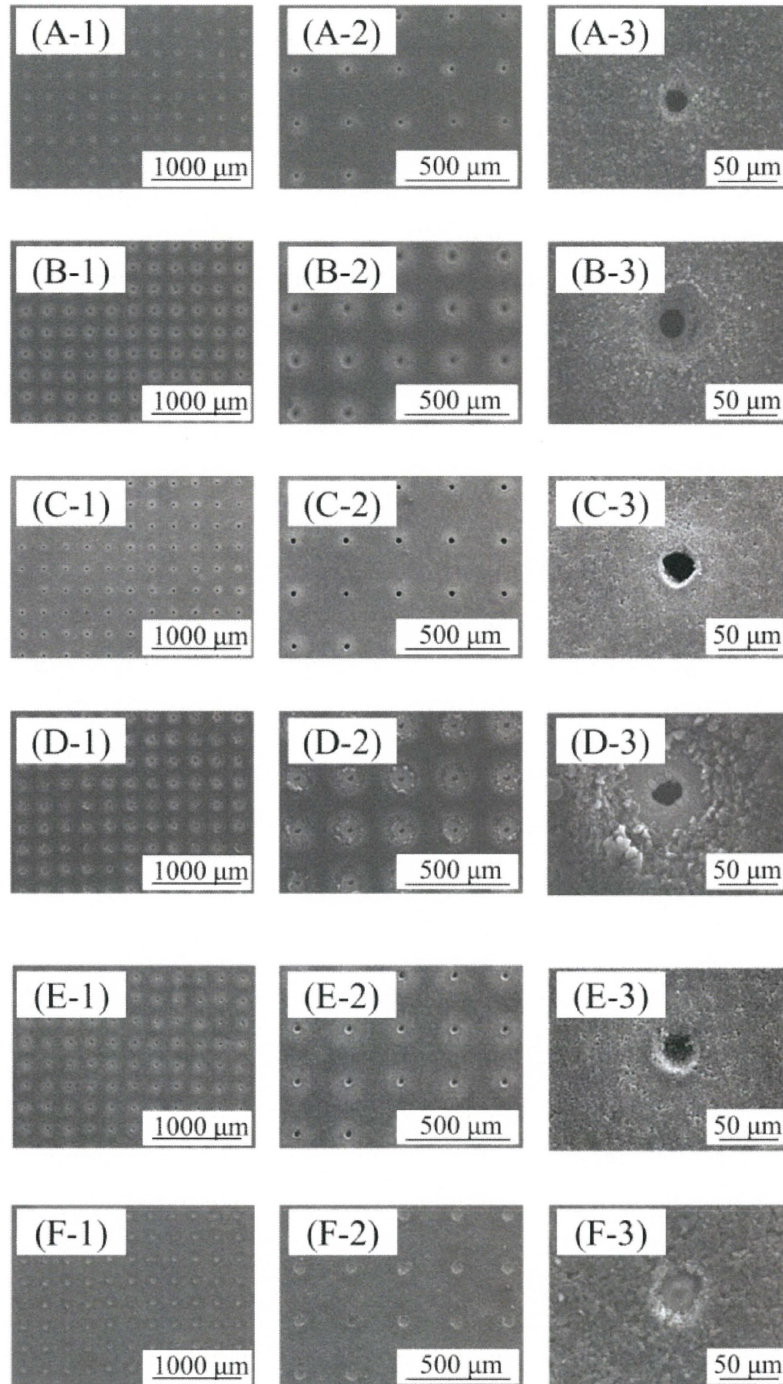


Fig. 72. Typical surface SEM images of (A, B) through-holed LFP/LFP, (C, D) through-holed LFP/AC and (E, F) non-through-holed LFP/AC cathodes (the average hole diameters: 21.7, 22.8 and 25.0 μm , respectively). (A, C, E, F) A view from the incident laser plane and (B, D) a view from the laser emission plane. (A, B, D, E): LFP layer, (C, F): AC layer.

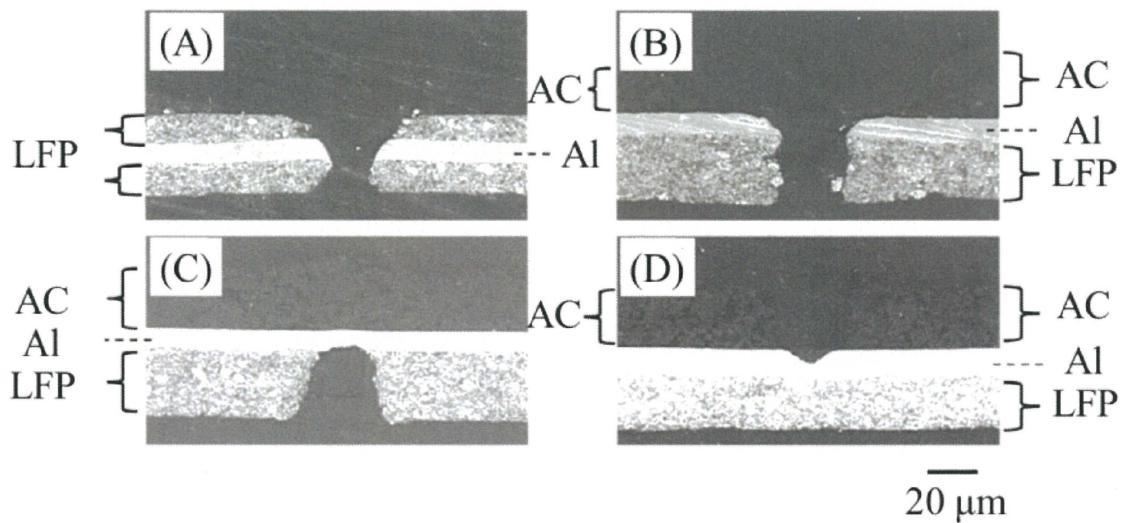
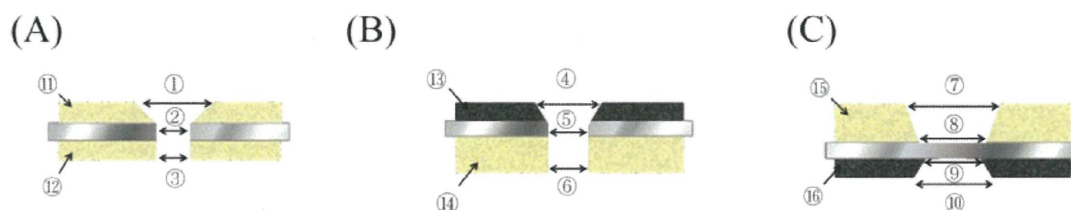


Fig. 73. Typical cross-sectional SEM images of (A) through-holed LFP/LFP, (B) through-holed LFP/AC and (C, D) non-through-holed LFP/AC cathodes (the average hole diameters: 21.7, 22.8 and 25.0 μm , respectively). The lasers were irradiated (A, B) from the upper side of the SEM images, (C) from the LFP layer side and (D) from the AC layer side.

先述の結果通り、穴あき加工された電極において、活物質等電極材料が飛散又は蒸発する。Fig. 74に今回の電極に関する開口状態をまとめたものを示す。穴あき貫通両面LFP/LFP電極の場合、レーザーが入射した面において電極表面が最も大きい開口直径を示している。電極の内部や出射面では目的の穴の直径程度の穴が開いていることが確認できた。穴あき貫通LFP/AC電極におけるAC層の開口部の直径は約130 μm であり、穴あき貫通両面LFP/LFP電極よりも大きい開口部が形成されていることがわかる。穴あき非貫通LFP/AC電極は他の電極と比較すると開口部の直径が小さく、各電極の表面積を算出した場合、穴あき加工を施すことによって数パーセント程度向上していることが確認できた。



Through-holed LFP/LFP		Through-holed LFP/AC		Non-through-holed LFP/AC		
Average hole diameters (μm)						
①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
62.55	21.69	18.76	131.23	22.77	45.22	24.94
Average R_{opening} values (%)						
0.44			0.64		0.77	
Surface areas (cm^2)						
⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭
6.27×10^{-4}	6.31×10^{-4}		6.32×10^{-4}	6.41×10^{-4}	6.51×10^{-4}	6.35×10^{-4}
Relative percentages of surface areas (%) ¹⁾						
⑮	⑯	⑰	⑱	⑲	⑳	㉑
100.3	101.0		101.1	102.6	104.1	101.7
Percentages of mass loss from the LFP/AC layers due to laser drilling (%) ²⁾						
2.2		2.6			1.8	

Fig. 74. 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.

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

作製された穴あきLFP/AC電極において考えるエネルギー移動および Li^+ イオン拡散挙動の模式図をFig. 75に示す。初期状態では電極の各活物質層のSOCは0%である。各活物質層に対して放電レート0.1 Cでゆっくりと充電されることによってLFP層から Li^+ イオンが脱離することが考えられる。この時、吸着されていた同時にAC層にアニオンが吸着する。この時、各活物質層のSOCは100%となる。ACは Li^+ イオンが吸着し、LFPは FePO_4 に結晶構造が変化する [1]。その後、高速放電反応が進行した時、高速放電特性に優れたAC層から進行すると考えられる。高速放電反応がAC層で進行した場合、 Li^+ イオンがAC層に吸着し、吸着されていたアニオンが脱離すると考えられる。この時、AC層のSOCは0%となる。その後、穴を介して Li^+ イオンが電子を伴って移動しLFP層からAC層へとエネルギー移動が生じると考えられる。AC層は吸着されていた Li^+ イオンがLFP層へと移動したことによって、AC層の

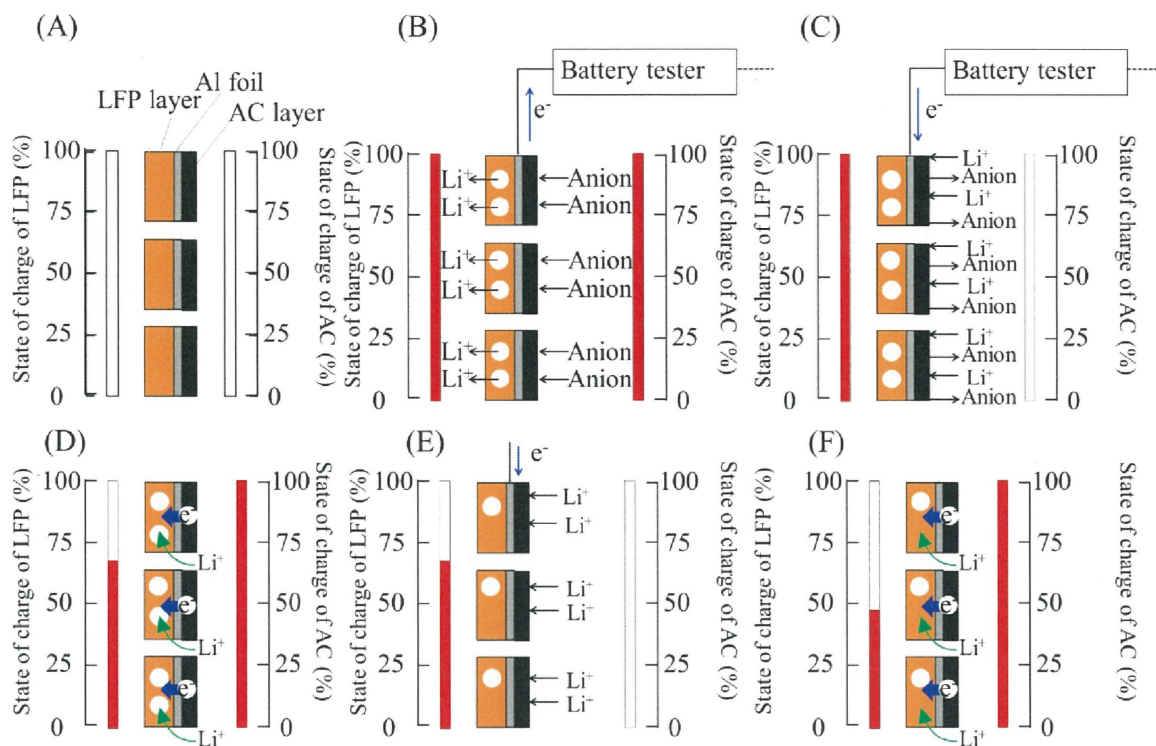


Fig. 75. Schematic drawing of charging/discharging processes of the through-holed LFP/AC cathode. (A) Fully discharged condition, (B) fully charged condition, (C) first discharging of AC at high rate, (D) first open-circuit condition and electron and lithium transfer to charge the AC, (E) second discharging of AC at high rate, (F) second open circuit condition and electron and lithium transfer to charge the AC.

SOCは100%に回復し、LFP層のSOCは100%からAC層の容量分減少すると考えられる。この後再び高速放電反応が進行した場合、AC層がLFP層よりも素早くLi⁺イオンを吸着することでAC層のSOCは0%に減少すると考えられる。そしてAC層から再びLi⁺イオンがLFP層へと移動するに伴い、LFP層からAC層へとエネルギー移動が生じると考えられる。この一連の反応が起きたのであれば、LFPのみを用いた電極と比べるとLFP/AC電極の放電反応容量保持率が向上すると考えられる。作製した穴あき貫通両面LFP/LFP電極、穴あき貫通LFP/AC電極及び穴あき非貫通LFP/AC電極において高出力であるAC層が電気化学特性に与える効果について比較検討するために、複数回放電試験を行った結果をFig. 76に示す。各電極を用いた電池において3.6~3.8 mAh程度

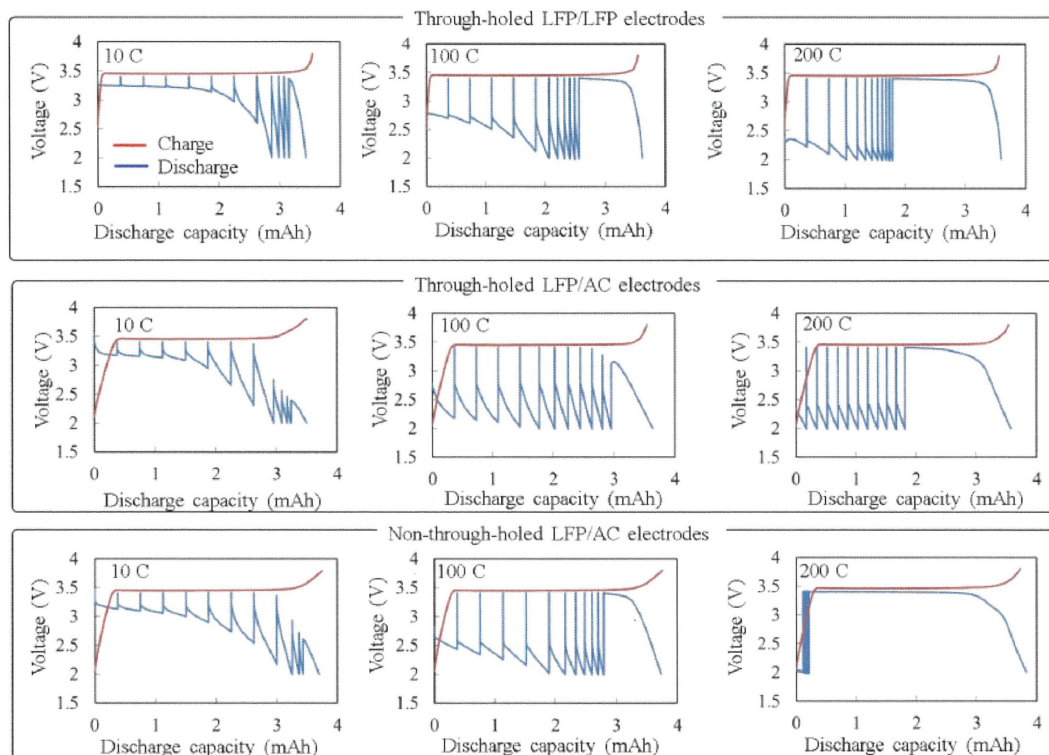


Fig. 76. Charging (red lines)/discharging (blue lines) voltage-capacity curves of through-holed LFP/LFP and LFP/AC cathodes, and non-through-holed LFP/AC cathode at 10, 100 and 200 C-rates. The average hole diameters: 21.7, 22.8 and 25.0 μm , respectively. Note that the discharging was carried out intermittently as mentioned in the text, while the charging at 0.1 C.

充放電容量が得られていることが観測できる。10 Cでの高速複数回放電試験において、これまでの穴なしLFP電極と異なり過電圧が小さいのは穴あき効果による抵抗が軽減しているからだと考えられる [2]。穴あき貫通両面LFP/LFP電極を用いた電池だと8回目付近から既定の放電容量(0.38 mAh)が取り出せず規定電圧である2.0 Vに達することが確認できる。しかし、休止状態に進むと開回路電圧は放電開始前と同様な値まで回復することから、LFP層には十分に放電容量が存在していることが考えられる。しかし続く9回目以降放電開始と共に電圧が規定電圧まで低下してしまうことから、8回目以降に放電レート10Cで容量を取り出すには過電圧が支配的になっているといえる。規定回数である11回目の放電後に低レート放電(0.1 C)を行うと充電容量で得るこ

とのできた容量を取り出すことができた。この結果を踏まえ、穴あき貫通LFP/AC電極及び穴あき非貫通LFP/AC電極を用いた電池の放電挙動と比較すると、穴あき貫通両面LFP/LFP電極と同様に8回目の放電で規定電圧まで電圧が低下する挙動が観測された。複数回行うことによって取り出せた放電容量は各電極において有意な差異は観られなかった。このことから各電極を用いた電池において、電極構造及び材料の違いによる優位性を確認することはできなかつたため、放電レートをより高くした場合の放電容量の変化を検討した。放電レート200 Cにおいて、穴あき貫通両面LFP/LFP電極を用いた電池の場合、3回目の放電反応で規定の電圧に到達し、それ以後の放電ではほとんど急激に放電容量を取り出せなくなり反応開始直後にはすぐに規定電圧に到達する結果が得られた。11回目の放電反応後の放電容量は1.9 mAhであり、全容量の半分程度まで放電容量が進行した場合複数回放電反応を行うことが困難であることがいえる。一方で、放電レート200 Cにおける穴あき貫通LFP/AC電極の複数回放電曲線は1回目から既定の放電回数である11回目まで均等に放電容量が得られていることが観測できた。複数回放電終了後に得られた放電容量は約1.9 mAhでありほぼ穴あき貫通両面LFP/LFP電極と同様であることがわかる。LFP電極における放電反応とは異なり、AC電極では充放電中ではイオンの挿入及び脱挿入ではなく、電極表面への吸着及び脱離を経て進行する。そのため放電曲線はLFPのように作動電圧付近で一定に進行するのではなく、各放電レートに限らず充放電曲線は直線的に表される。このACの充放電反応によって、LICでも直線的な放電曲線が得られる [3, 4]。今回の放電レート200 Cでの穴あき貫通LFP/AC電極を用いた電池の放電曲線は直線的な挙動を示していることから放電過程においてAC層での放電反応が支配的に進行していることが考えられる。このことを踏まえて放電レート200 Cでの穴あき非貫通LFP/AC電極を用いた電池について着目すると、10 Cでは放電反応が進行していく様子を観測出来ていたのに対し、複数回放電試験開始直後の段階でも過電圧より規定電圧に瞬時に到達し

てしまう挙動が確認された。これは、穴あき貫通LFP/AC電極を用いた電池に電流を印加した場合、AC層の電池容量に対する印加電流が大きすぎるためAC層の高い出力特性が発揮できずLFPの高い過電圧 [5]により反応が規定電圧に到達してしまうことが考えられる。これは穴あき貫通LFP/AC電極の場合だとAC層に電流が印加されても穴を介してAC層に対抗するLi金属との反応のみならず反対側のLFP層に対するLi金属とも反応することができるためこのような違いが生まれたのではないかと推測する。Fig. 77に各放電レートにおける11回目までの放電容量を放電容量保持率として算出したものを示す。0.1 Cでの放電容量を100%とした場合、各電極の複数回放電容量保持率は約90%だった。そして20 Cでも同様な容量保持率が得られていることが観測できている。そして50 Cでの複数回放電反応試験においては穴あき貫通LFP/AC電極及び穴あき非貫通LFP/AC電極を用いた電池が高い放電容量保持率を示している一方で穴あき貫通両面LFP/LFP電極を用いた電池の放電容量保持率が75%程度まで低下していることが判明した。つまり、50 C付近から複数回放電後の過電圧の影響が今回用いた電極において表れ始めていることが考えられる。放電レートを100 Cに設定した場合穴あき貫通LFP/AC電極を用いた電池が最も高い放電容量保持率を示しており、80%程度の容量保持率を示した。また放電レートが200 Cでも穴あき貫通両面LFP/LFP電極と同様の放電容量保持率であった。この100 Cから200 Cにかけた穴あき非貫通LFP/AC電極を用いた電池の急激な放電容量保持率の低下は前述の影響のためであると考えられる。また、穴あき貫通LFP/AC電極を用いた電池は穴あき貫通両面LFP/LFP電極を用いた電池と200 Cにおいて同様の放電容量維持率であったものの、放電曲線を見る限りでは放電回数を増やすことで放電容量維持率はさらに増加させることができることが示唆された。今後のACやLFP電極を用いた場合における改善点として、窒素ドーピング [6]や粒子径の制御 [7, 8]といったことが考えられる。

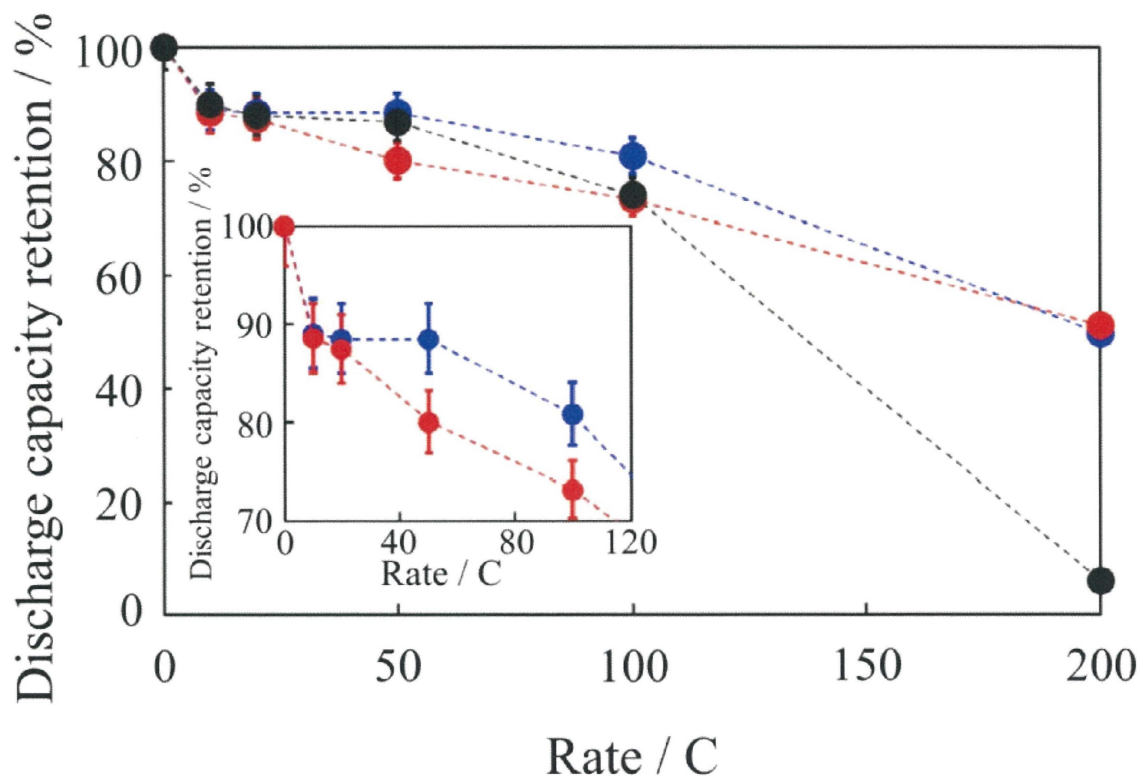


Fig. 77. Discharge capacity retention vs. C-rate in through-holed (●) LFP/AC and (●) LFP/LFP cathodes, and (●) non-through-holed LFP/AC cathode. Inset is the enlarged view in the region of discharge capacity retention from 70 to 100%.

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

複数回放電反応試験の結果から、穴あき貫通両面LFP/LFP電極を用いた電池と比べると穴あき貫通両面LFP/AC電極はAC層の効果による放電容量保持率の向上が観測できたことから、LFP層からAC層へのエネルギー移動メカニズムがどのような機構であるか検討した。Fig. 78に異なる開口径に調製した穴あき貫通両面LFP/AC電極のレート試験結果を示す。各電極において大きな充放電挙動の変化は観測されなかった。開口径が大きくなるにしたがって高レート時における放電容量の低下が観測された。さらに開口径が20から200 μm となるに従って高レート時におけるDC-IR dropが顕著に

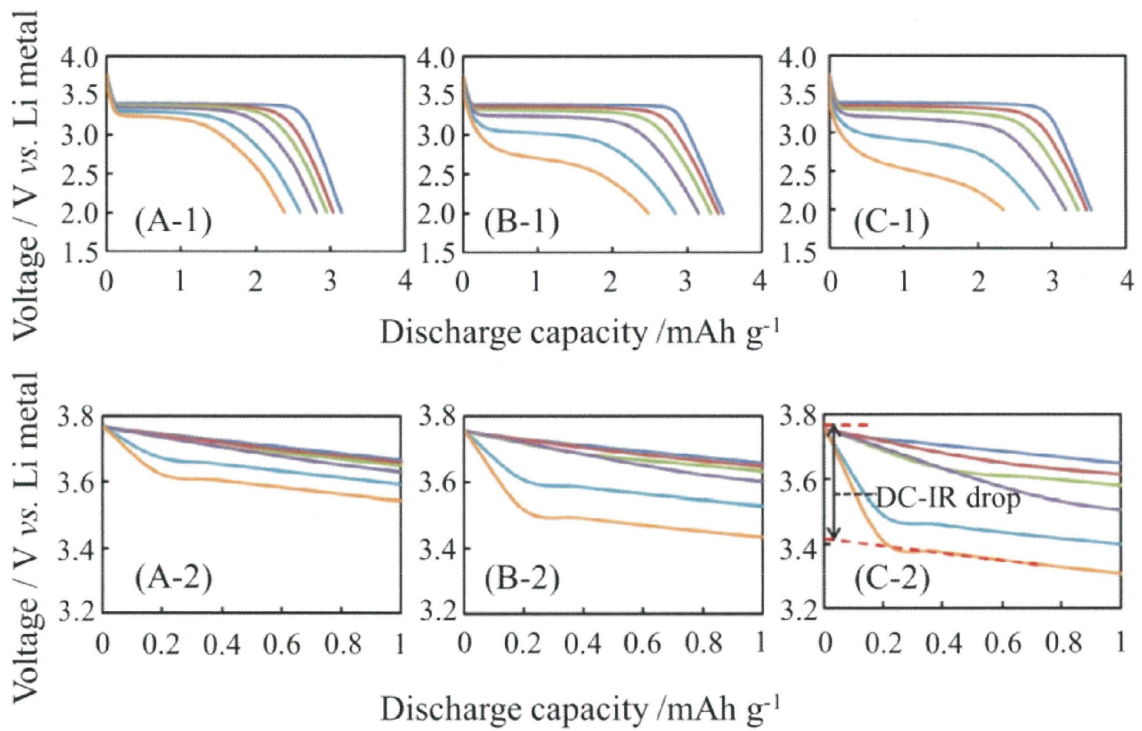


Fig. 78. (1) Discharge voltage-discharge capacity curves obtained at different C-rates in the through-holed LFP/AC cathodes having the average hole diameters of (A) 20, (B) 100 and (C) 200 μm . (2) Enlarged discharge voltage-discharge capacity curves to show the DC-IR drop. Discharge rate: 0.1 (—), 0.5 (—), 1 (—), 2 (—), 5 (—) and 10 (—) C.

現れていることが観測できた。開口径が20 μm の場合、0.1から10 Cまで変化させた時のDC-IR dropは0.2 Vだったが200 μm の場合0.4 Vと二倍程増加した。このDC-IR dropは高速放電時におけるエネルギー移動に伴う Li^+ イオン拡散経路に依存していると考えられる。つまり、開口率が一定であり、開口径を大きくするのであれば、相対的に電極にある穴の数は減少する。開口径が20 μm では3600個程度1 cm^2 当たり存在するが100及び200 μm ではそれぞれ66及び16個まで減少する。穴の数が少なくなることで穴を介してAC層とLFP層を Li^+ イオンが移動するためには、充放電時において穴が存在するところまで移動しなくてはならない場合が多くなると考えられる。この要因が放電レートが高ければ高いほど電気化学特性の低下に影響を及ぼすと推測される。すなわち、開口径の増大に伴うLFPおよびAC間の Li^+ イオン拡散経路の減少は電極の電気化学特性との相関性があり、エネルギー移動型ハイブリッド電極において開口径は重要な要素の一つであることが確認できた。Fig. 79にこのレート試験結果を放電容量保持率としてまとめたものを示す。穴あき貫通加工LFP/AC電極は放電レート2 Cまで同様な放電容量保持率を示しているのが観測できる。そして、放電レート5 Cから各開口径を有する電極ごとに放電容量保持率に差異が見受けられる。最も優れた放電容量保持率を示したのは開口径が20 μm の電極であり、80%以上の放電容量保持率を示した。さらに放電レート10 Cでも75%の放電容量保持率を示しているのが確認できる。一方で、開口径が最も大きい200 μm の開口径を有する電極を用いた場合放電レート10 Cでは65%程度の放電容量保持率であり、開口径が大きくなっていくごとに放電容量が低下していくことがわかった。これは放電曲線から得られたDC-IR dropの影響によるものだと考えられ、穴が大きくなるほど放電容量保持率が低下するのはそのためであると考えられる。

これらの結果を踏まえて、エネルギー移動型ハイブリッド電極の充放電挙動をより詳しく観測するために、正極分割型LFP/ACラミネートセルを作製し、充放電メカニ

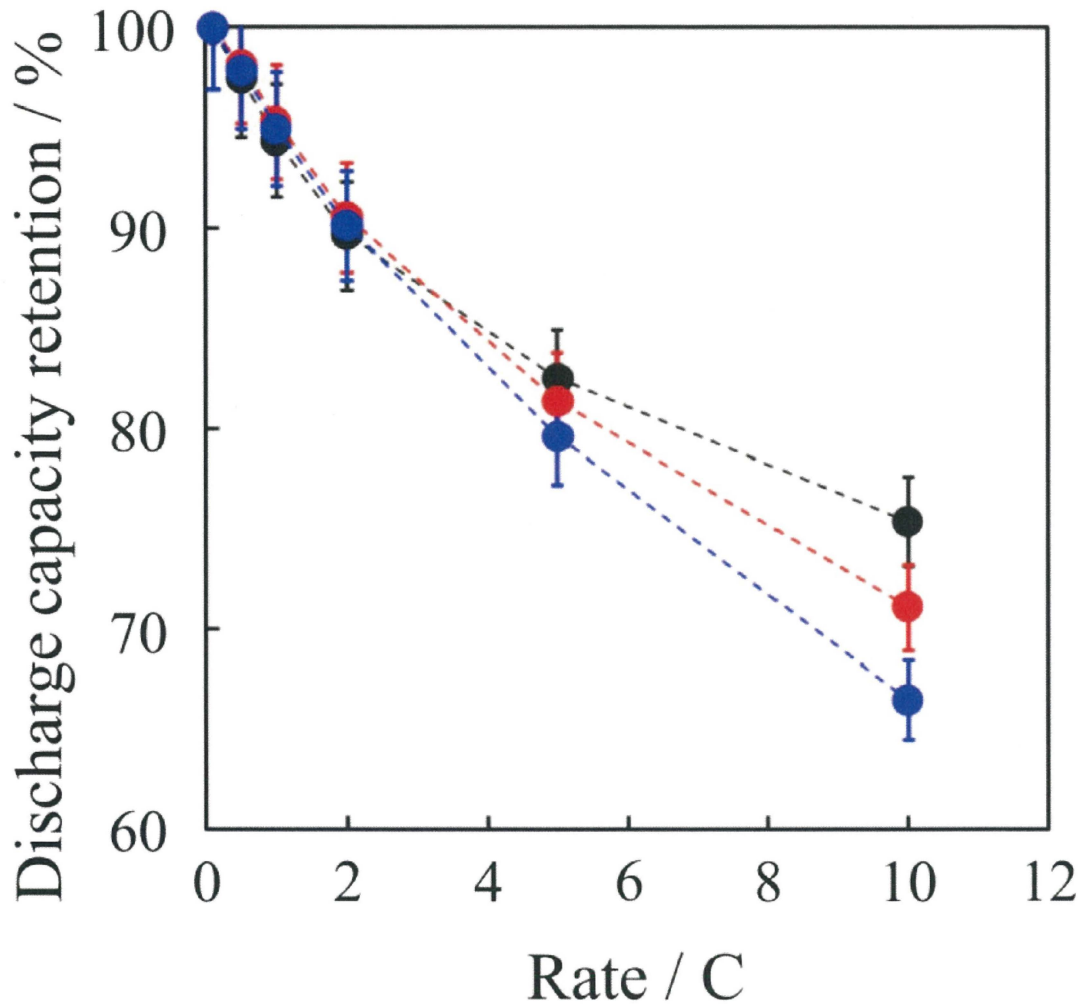


Fig. 79. Discharge capacity retention vs. C-rate in through-holed LFP/AC cathodes. The average hole diameter: (●) 20, (●) 100 and (●) 200 μm .

ズムの解析を行った。LFPとの接続後の各開口径を有するAC電極の放電曲線をFig. 80に示す。各電極においておよそ30分以上LFP電極と接続させた場合ACの持つ放電容量が得られていることが観測できる。放電容量は各電極において概ね $14\sim 16 \text{ mAh g}^{-1}$ であり、60分間LFP電極と接続させたACの持つ放電容量もまた同様な放電容量を示した。開口径を20 μm としたAC電極を用いた場合、LFPとの接続時間が6分程度でも概ねACの持つ放電容量が観測されたが、1分程度から明確に放電容量が低下していくことが

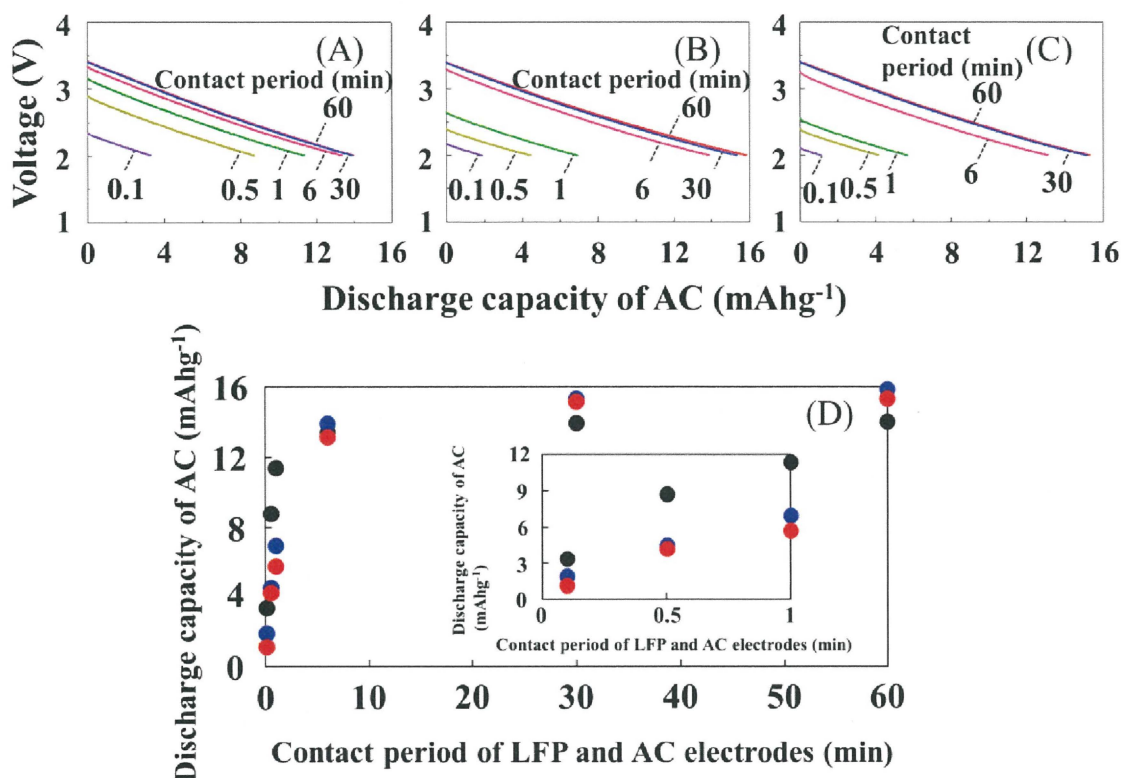


Fig. 80. Discharge voltage-capacity curves of the AC electrode obtained after intermittently discharging the AC electrode and then electrically contacting the fully discharged AC and charged LFP electrodes for 0.1, 0.5, 1, 6, 30 and 60 min using the cell system (Fig. 46) with through-holed LFP and AC cathodes. The line colors in (A, B, C) indicate different contact periods (min). R_{opening} : 0.5%, average hole diameter: (A) 20, (B) 100, (C) 200 μm . (D) Relationship between the electrical contact period of the through-holed LFP and AC cathodes and the discharge capacity observed at the AC cathode after the electrical contact. The inset is an enlarged view of the relationship in the contact period of 0-1 min.

観測できる。LFPとの接続時間が0.5さらに0.1分ではより放電容量の低下が顕著に観測でき、LFPとの接続時間が0.1分では4 mAh g⁻¹と最大の放電容量と比較すると25%程度まで低下した。これはLFPとの接続時間が長ければ長いほどよりエネルギー移動が進行するため、LFPとの接続時間が短い場合だと十分なエネルギー移動が行われていないことを示している。一方で、開口径を100 μm としたAC電極を用いた場合ではLFPとの接続時間が1分でも大きな放電容量の低下が観測できる。開口径を20 μm とした

AC電極を用いた場合は最も多く得られた放電容量より10%程度低下したが、開口径を100 μm としたAC電極を用いた場合では50%以上低下していることが観測できた。接続時間の短縮による放電容量の低下は開口径が大きい程顕著に表れており、開口径を200 μm としたAC電極を用いた場合でも同様な傾向を示した。この結果は先述の各開口径を有する穴あり貫通LFP/AC電極を用いた電池のレート試験結果と相関性を示しているものと推測できる。LFP電極とAC電極の接続時間において、電極間の Li^+ イオン拡散経路が多く存在する開口径が20 μm のACおよびLFP電極の間では最も早くエネルギー移動が Li^+ イオンの移動と共に進行していると考えられる。つまりレート試験結果での放電レートの増大に伴う放電容量の低下はレート試験から得られた推測通り穴を介して移動する Li^+ イオン挙動が律速になっているといえる。Table 7に各開口径における開口部を含めた電極表面積をまとめたものを示す。電極の表面積は開口径が小さくなるごとに表面積が増加していることが観測できた。さらに、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と考えることができる。しかし、開口径をより小さくすると同じ開口率であるならば穴を開けるのに時間がかかることから製造工程も含めて最適化する必要がある [9]。

Table 7 Summary of geometric surface areas of the LFP/AC cathodes used in the experiments of Fig. 55. The surface areas indicate the sum of the surface and sidewall areas of the individual parts.

Average hole diameters of ⑤ in Fig. 16(μm) ¹⁾	20	100	200
Relative percentages of surface areas of AC layer (%) ²⁾	101.1	100.0	99.6
Relative percentages of surface areas of LFP layer (%) ²⁾	102.6	100.2	99.7

¹⁾ R_{opening} is 0.5%.

²⁾ To the surface area of the non-holed cathode.

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

上述したように分割ラミネートセルのエネルギー移動メカニズムを検討した結果、LFPからACへのエネルギー移動を生じるとともに Li^+ イオンの移動が穴を介して起きていることが示唆された。このことから、このエネルギー移動に関するメカニズムを検討するために片面穴あきLFP及び片面穴あきAC電極の間に挿入されたセパレーターの枚数を変更し、レート試験における放電容量保持率の比較を行った。LFP及びAC分割ラミネートセルの模式図をFig. 81に示す。エネルギー移動型分割ラミネートセルとは異なり、各片面電極の端子は接続されているように作製しており、対極にLi金属を用いている。この時にLi金属は穴あき片面AC電極のみとセパレーターを介して対向するように積層させた。つまり、片面穴あきLFP電極に対向するLi金属を挿入せず一枚のみのLi金属を対極として用いている。また、片面穴あきLFP電極はAC電極とAl集電体電極面が背中合わせとなるように積層しているため電極塗布面は電池の外側を向くような電極配置となる。この電池構造の目的として、よりAC電極のみがLi金属と放電反応を生じるような電池設計とした。穴あき片面LFP電極に対してLi金属が対向していると、高速放電反応においてLFP電極でも放電反応を生じてしまうため、FPからACへのエネルギー移動や Li^+ イオン拡散等を評価することができない。このことから、今回の条件ではLFP電極に対向するLi金属を挿入せずに電極間のセパレーターの枚数を変更することでACとLFP電極間のエネルギー移動距離を増加させ、エネルギー移動速度や Li^+ イオン拡散抵抗が増加した場合における電池性能を比較することを目的とした。表面積は約 6.8 cm^2 となるように作製した。今回のセパレーターは $25 \mu\text{m}$ の膜厚を持っており、このセパレーターを1、10、15及び20枚重ねた電池を作製した。したがって、各条件のLFP及びAC電極における隔てられた距離は25、250、375及び $500 \mu\text{m}$ となる。LFP及びAC電極の開口条件はこれまでと同様に開口径 $20 \mu\text{m}$ 、開口率は0.5%とした。各片面電極のSEM像をFig. 82に示す。電極に対するレーザーの入射はこ

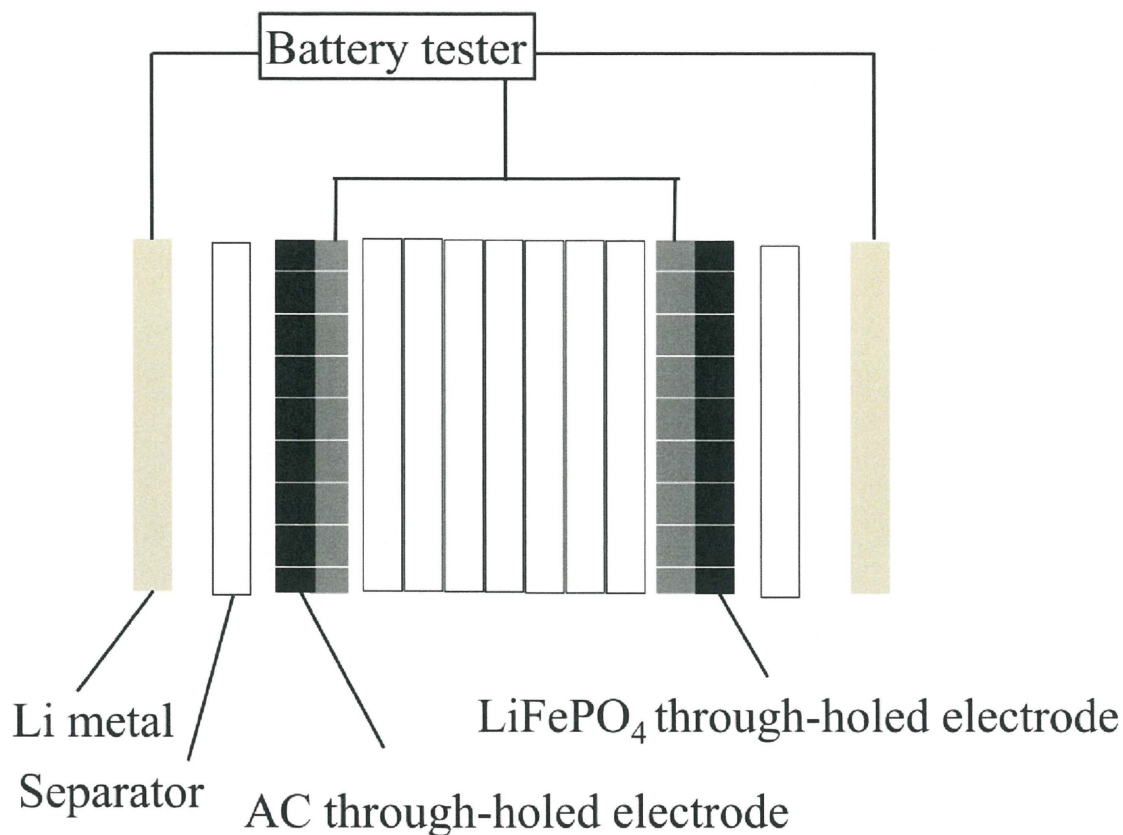


Fig. 81. Schematic of the cell composed of through-holed LFP and AC cathodes and Li metal anode.

れまでのLFP/AC両面塗布電極と同様な条件になるように設定した。つまり片面穴あきLFP電極では塗布されていない面からレーザーが照射されるように設定した。そして片面穴あきAC電極では塗布されている面からレーザーが照射されるように設定した。SEM像においてAl集電体からレーザーが照射された場合でも大きな損傷はなく、設定どおりの穴が開いており、均一に開口されている様子を確認することができた。また、LFPが塗布されている面、つまり出射面では出射されたレーザーによる影響が観られずに、Al面と同様な開口状態であることが観察できた。一方で、片面穴あきAC電極においても、LFP/AC両面塗布電極と同様な傾向で開口されており、電極開口部がクレーター上に広がっていた。一方で裏面であるAl面はAC電極の影響等は観察されず穴が均一に規則正しく開いている様子を確認することができた。しかし、Al面に

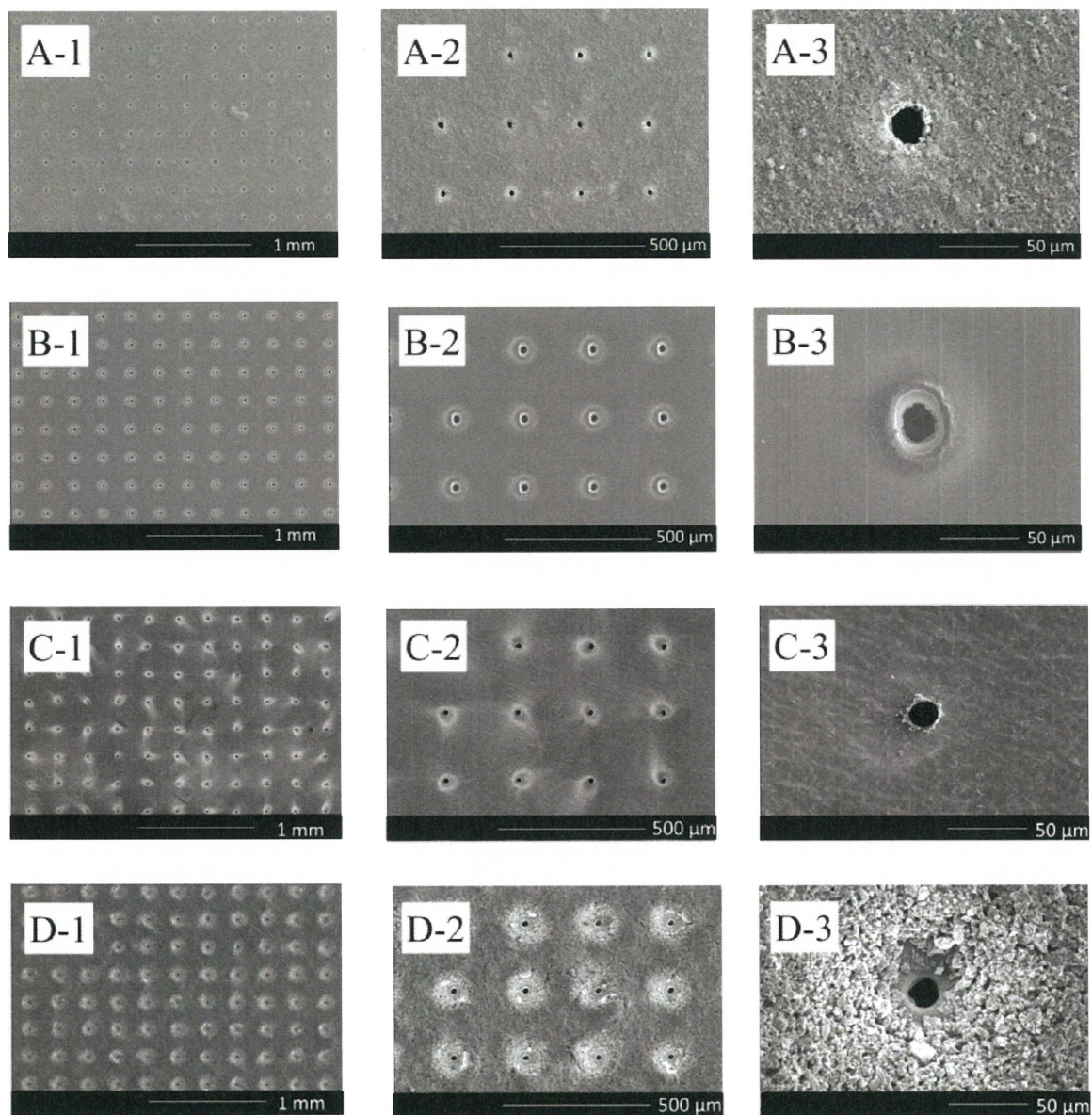


Fig. 82. Surface SEM images of through-holed LFP and AC electrodes measured at different magnification. A view from the emission laser plane of through-holed LFP (A) and AC (C) electrodes, and a view from the incident laser plane of through-holed LFP (B) and AC (D) electrodes.

において穴の周りに白い円形状の跡が残っていることが確認できる。これはレーザーが照射された際に熱が加わったことによって発生したAl集電体由来の酸化アルミナであると考えられる。少し白い円形状の後に加えて、ある一定方向に跡が伸びているのがレーザーの影響であると読み取ることができる。電池を作製した場合、問題なく充放電容量が得られたことから、実際の電池性能に関して上記の影響は小さいと判断した。上記の作製された各電極を用いて作製された各セパレーター数を有する分割ラミネートセルの複数回放電レート試験結果をFig. 83に示す。ラミネートセルに対する複数回放電レート試験は先述と同様な条件で測定を行った。セパレーターが1枚の時、穴あきLFP/AC両面電極と同様な傾向が得られた。7回目の高速放電反応後に得られた累計の放電容量は 110 mAh g^{-1} であり、これは放電レート20Cにおいても同様な容量が得られていることが確認できた。放電レートが50 Cの場合、7回目の高速放電反応後に得られた累計の放電容量は 100 mAh g^{-1} であったことから高レートによる影響で放電容量が若干低下していると考えられる。放電レート20 Cまでは放電中における過電圧の影響による大きな電圧降下は観られず、安定した挙動で放電反応が生じていることが考えられる。セパレーターの枚数を10及び15枚と変化させた場合でも、セパレーターが1枚の時と比べて大きな差異があることを放電容量の観点からでは見受けられなかった。つまり、セパレーターの枚数を増加させて、ACとLFP電極における隔てられた距離を増加させてもあまり影響がないと考えられる。しかしながら、セパレーター一枚数を15枚に設定した時に放電レート50 Cで複数回放電試験を行った場合、ACの放電容量は得られているものの、4回目の高速放電試験から規定電圧である2 Vに到達していることが観測された。セパレーターの枚数が15枚より少ない場合だと4回目の高速放電試験では規定電圧に到達していない状態であることが確認できている。このことから放電容量では変化はないものの、セパレーターの枚数が増加したことによる放電性能に対する影響を観測することができる。セパレーターを20枚に増加させた場

合

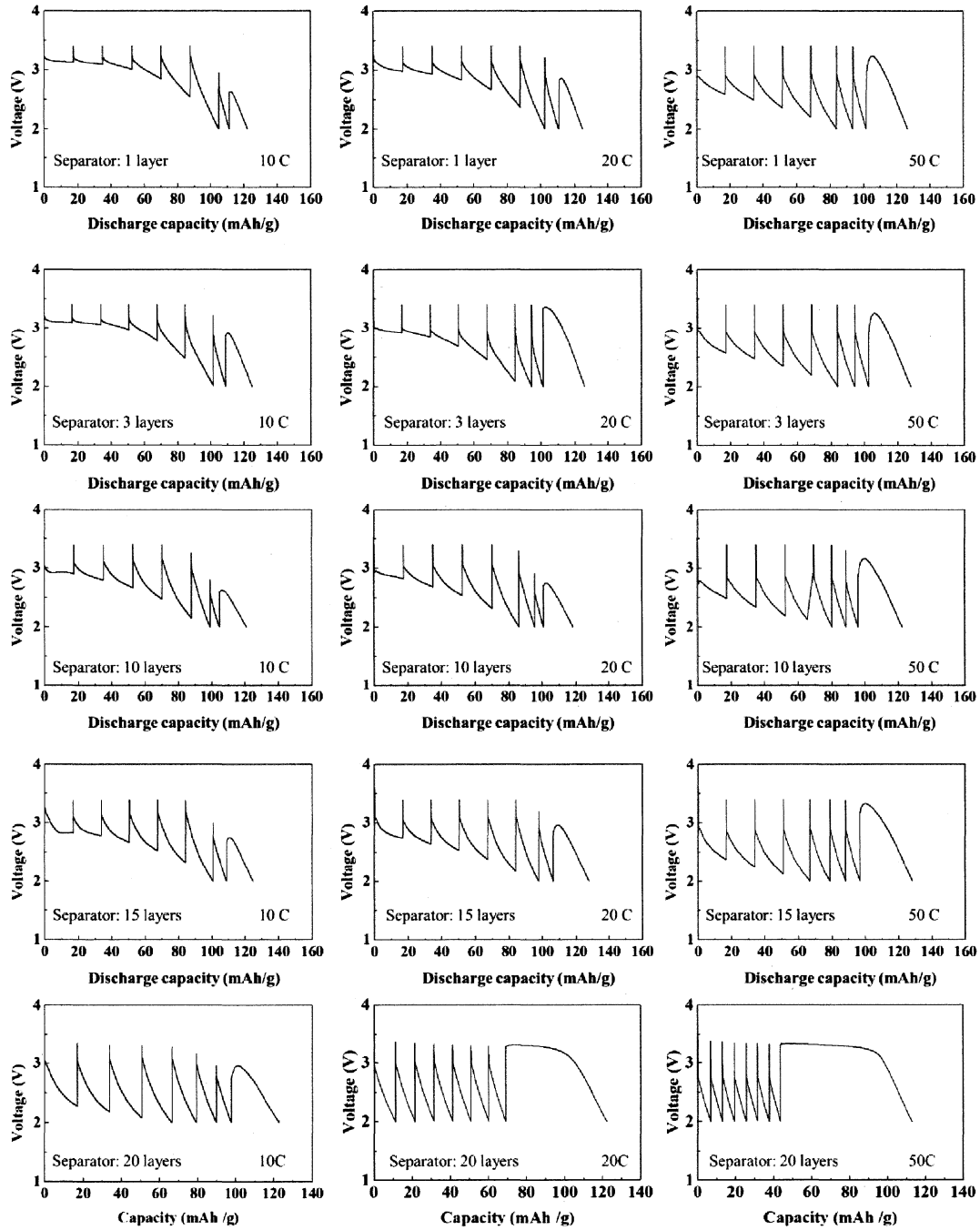


Fig. 83. Discharge voltage-discharge capacity curves obtained at different C-rates in the through-holed LFP and AC cathodes having different the number of separators.

だと、放電レート10 Cの時点で既にこれまでとは異なり過電圧が増大しており、4回目の高速放電試験から規定電圧である2 Vに到達していることが観測された。そして得られた累計の放電容量においても100 mAh g⁻¹程度であり、放電容量がこれまでよりも低下していることが観測できた。放電レート20 Cでは、1回目の高速放電試験から規定電圧である2 Vに到達しており、放電容量も70 mAh g⁻¹程度まで低下していることが観測された。放電曲線もこれまでの各セパレーター枚数の条件とは異なり直線的な放電曲線が得られた。LFPは作動電位3.4 V付近で放電容量が得られる一方、ACは充放電メカニズムに由来した直線的な電位変化をもたらすことからAC電極で放電反応が支配的に生じていると考えられる。放電レートを50 Cに設定した場合、これまでのセパレーター枚数条件よりも顕著に累計放電容量の低下が観測された。累積高速放電容量は40 mAh g⁻¹程度となり、これまでで最も少ない数値であった。放電レート20 Cの条件と同様に放電カーブが曲線ではなく直線的に規定電圧まで加工している様子を観測した。つまり、ACでの放電反応が放電レート20 Cの場合と同様に支配的であると考えられる。放電開始電圧は放電レート20 Cまでは3 V付近から進行していたが、放電レートを50 Cまでに上昇させた場合2.7 V程度まで加工してから放電が進行していることが確認できた。つまり、セパレーターの枚数の増加に伴う過電圧の増加の影響により放電開始電圧が大きく低下したと考えられる。これらの累積放電容量をまとめた結果をFig. 84に示す。先述した方法と同様に、累積された高速放電容量に対して、0.1 Cで得られた放電容量を100%とした場合の容量保持率を算出して比較した。セパレーターが1枚である場合、放電レートの上昇に伴って高速放電容量保持率も低下していくことが観測されたが、その差は10%程度であり大きな容量保持率の低下は観測されなかった。セパレーターの枚数を増加させた場合における容量保持率を比較したが、放電レート20 Cまではセパレーターの枚数に比例した傾向は得られなかった。各

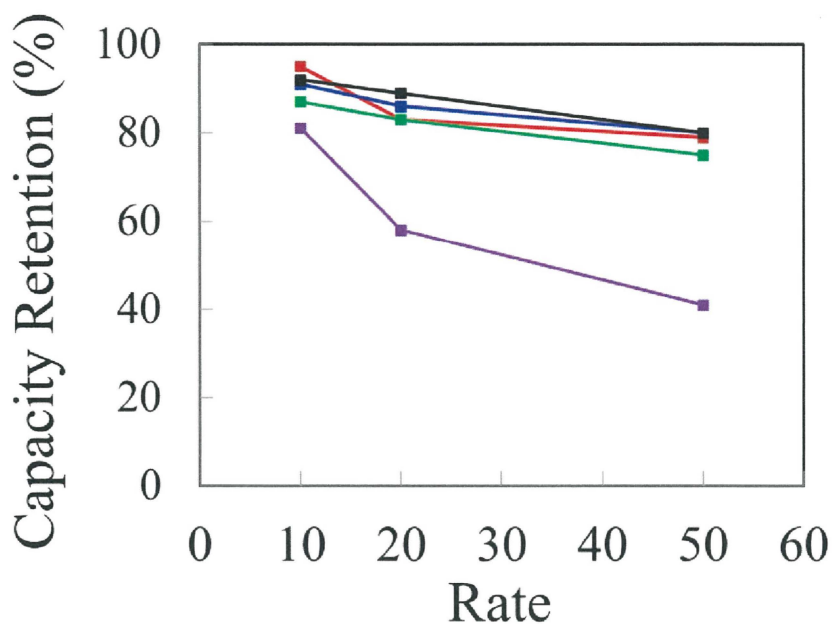


Fig. 84. Discharge capacity retention vs. C-rate in through-holed LFP and AC cathodes. The number of separators: 1(■), 3(■), 10 (■), 15 (■), 20 (■).

条件においてそれぞれ5%程度放電容量保持率が分布しており、系統的な結果ではなかったため各条件での高速充放電性能はほぼ同様であり、誤差範囲であることが考えられる。一方で放電レートを50 Cまで増加させた場合における放電容量保持率を各条件において比較すると、セパレーターを20枚にした最もセパレーター枚数が多い条件だと大きく放電容量保持率が低下していることが確認できた。容量保持率が低下したのは穴あき片面AC電極とLFP電極間に挿入されたセパレーターの枚数が増加したことに伴い、ACとLFP間のエネルギー移動が起こりづらくなり、 Li^+ イオン拡散抵抗が増大したためだと考えられる。これらの結果から、LFPとAC間のエネルギー移動メカニズムについて各電極間距離が近いことが好ましいことを見出すことができた。今後課題として、今回の検討によってエネルギー移動のメカニズムに対する開口径が大きな要素であったが、粒子サイズ [7, 8]や粒子形状 [10, 11]及びLFPに対するカーボンコーティングの状態 [12]によってエネルギー移動メカニズムがどのように変化するのも検討課題であるといえる。

5.5 総括

穴あき貫通加工LFP/AC電極は複数回放電試験及び充放電メカニズム解析の結果ACとLFP層でのLi⁺イオンの移動を伴うエネルギー移動を起こしていることが示唆された。このエネルギー移動の影響により、LFPのみを用いた穴あき両面LFP加工電極よりも穴あき貫通LFP/AC電極は優れた高速放電容量保持率を示したと考えられる。LFPからAC電極へのLi⁺イオンやエネルギー移動の挙動を観測することができたが、開口径が小さければ小さいほどエネルギー移動は少ない時間でもAC電極の容量を回復することができたため、更なるエネルギー移動速度の向上にはできるだけ穴を緻密にあげることが有効であると考えられる。SEM観察で得られた加工状態を踏まえると今回の電極以上に開口径を小さくするといかに電極材料の飛散を抑制するのが重要な要素となる。また、片面穴あきAC電極に対してのみLi金属を配置して、LFPとAC電極の間に挿入されたセパレーターの枚数を変更した場合における複数回高速放電反応試験では、セパレーターの枚数が増加するにしたがって、累計の放電反応容量保持率の低下が起きていることを確認することができた。つまりLFPとAC電極間距離がLi⁺イオン拡散やエネルギー移動に対して影響をもたらしていることが観測できた。今後のLFPとAC電極を用いたハイブリッド電極の開発に関して、穴あき加工に対する塗布条件の変更や、材料の選定等も含めて複合的な材料探索が重要となると考えられる。LFPとACを今回は用いたが、LFPとACを混合させた例 [13]や、Siとグラファイトを混合させた例 [14]も報告されている。NCAとLCOを混合させてエネルギー密度と出力密度を向上させる取り組みも報告されており、更なる複数の材料を用いた検討が必要である [15]。またハイブリッド電極の組み合わせはACに対してより大きなエネルギー密度を有する電極材料が有効であるが、作動電圧が4.0 V以上となるとACに対して大きな負荷を与えることになる。これまでの穴あき加工された電極の高性能化を含める

と [16, 17]、よりLFPやグラファイト電極といった材料の化学組成が変化するFaradaic反応で進行する場合とは異なり、充放電反応においてイオンの吸着脱離を伴うACは高い構造安定性を持つが高電圧に対しては電極材料が劣化する恐れがある。AC電極の劣化に伴って高速充放電特性が低下した場合、AC電極を組み合わせるメリットが無くなることからこのような課題を克服する必要がある。また、LFPとACの割合に関しても検討する必要がある、もしLFPを厚塗りしてもACが今回と同様に放電反応を促進するのであれば、電極材料を電池内部で減らすことができ、より省コスト化につながる [18, 19]。作動電位が比較的低電圧であるLFPはACに対して安全な領域での充放電反応をもたらすことができるがLCOやNMCではより高電圧での充電反応が生じる。このことから今後はより高電圧でも作動可能なAC材料の開発や改良が必要であると考えられる。また、材料を全固体化したキャパシタの開発 [20]も進められておりACの開発含めてハイブリッド電極に対する今後の材料開発が必要であると考えられる。

References

- [1] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 144(4) (1997) 1188-1194.
- [2] W. Pfleging, P. Gotcu, Femtosecond laser processing of thick film cathodes and its impact on lithium-ion diffusion kinetics, *Appl. Sci.*, 9 (2019).
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] J. Li, W. Yao, S. Martin, D. Vaknin, Lithium ion conductivity in single crystal LiFePO_4 , *Solid State Ionics*, 179 (2008) 2016-2019.
- [6] Poonam, K. Sharma, A. Arora, S. K. Tripathia, Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2016) 5925-5950
- [7] G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Ströbele, C. Vogler, M. Wohlfahrt-Mehrens, Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO_4 synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 247–251.
- [8] A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, Optimized LiFePO_4 for Lithium Battery Cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, 148(3) (2001) A224-A229.
- [9] W. Pfleging, A review of laser electrode processing for development and manufacturing of lithium-ion batteries, *Nanophotonics* 7 (3) (2018) 549-573.
- [10] C. Sun, S. Rajasekhara, J.B. Goodenough, F. Zhou, Monodisperse porous LiFePO_4 microspheres for a high power Li-ion battery cathode, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 2132-2135.

- [11] J. Du, L. Jiao, Q. Wu, Y. Liu, Z. Qi, L. Guo, Y. Wang, H. Yuan, Mesoporous LiFePO₄ microspheres for rechargeable lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 98 (2013) 288-293.
- [12] R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drogenik, M. Bele, S. Pejovnik, A Novel Coating Technology for Preparation of Cathodes in Li-Ion Batteries, *Electrochem. Solid State Lett.*, 4(11) (2001) A187-A190.
- [13] N. Böckenfeld, R.S. Kühnel, S. Passerini, M. Winter, A. Balducci, Composite LiFePO₄/AC high rate performance electrodes for Li-ion capacitors, *J. Power Sources*, 196 (2011) 4136-4142.
- [14] 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.
- [15] S. B. Chikkannanavar, D. M. Bernardi, L. Liu, A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 248 (2014) 91-100.
- [16] W. Pfleging, J. Pröll, A new approach for rapid electrolyte wetting in tape cast electrodes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.* 2 (2014) 14918-14926.
- [17] M. Mangang, H.J. Seifert, W. Pfleging, Influence of laser pulse duration on the electrochemical performance of laser structured LiFePO₄ composite electrodes, *J. Power Sources* 304 (2016) 24-32.
- [18] 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.
- [19] M. Singh, J. Kaiser, H. Hahn, Thick electrodes for high energy lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) A1196-A1201.
- [20] Poonam, K. Sharma, A. Arora, S. K. Tripathia, Review of supercapacitors: Materials and devices, *J. Energy Storage*, 21 (2019) 801-825.

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

Table 8に作製された電極をまとめた表を示す。電極の活物質量をうす塗り0.7–1.0, 標準1.9–2.1, 中間3.6–4及び厚塗り5.6–6 mg cm²となるように片面ごとに塗布した。例えばNos. 1-9にかけては穴あり貫通加工電極の各条件となる。No. 1は両面ともに厚塗りであり、No. 2は片面が厚塗りされており、裏面が中間膜厚が塗布されている。Nos. 10-14は穴あき非貫通電極における各電極膜厚条件となる。Nos. 15-23は穴なし未加工電極の条件が記載されている。電極を3D構造するためにピコ秒パルスレーザーを用いて穴あき加工を施した電極の結果をFig. 85に示す。電極の貫通孔はこれまでに作製された電極と同様に規則正しく開いている状態であることが確認できた。入射面において穴付近にクレーターができていたこともこれまでと同様に観察された。先述した結果通り、今回においてもレーザー照射によってLFP由来のダマのような物質が主に入射面側において観察された [1]。また、断面SEM観察を行った場合、うす塗りされた層と厚塗りされた層が塗布された場合でも電極形状に大きく変化はなく貫通孔が設けられている様子が見受けられる。次に、穴あき非貫通電極のSEM観察結果をFig. 86に示す。穴あき非貫通電極は両面がレーザー入射面となるため、電極が両面ともクレーター状の穴が開いていることが観察できる。しかし、穴あき貫通電極と比べるとその開口径は小さく、電極に対するレーザーの影響は小さいことが推測された。また、穴あき非貫通電極の断面SEM像では各電極で電極材料まで穴あき加工が施されており、集電体にはレーザーが貫通していない様子を観察できた。厚塗りされた電極面だけでなくうす塗り塗布した電極でも電極材料まで開口部が形成されていることが見受

Table 8. Loading amounts of LFP layer on the through-holed (Nos. 1–9), non-through-holed (Nos. 10–14) and non-holed (Nos. 15–23) LFP/LFP cathodes. The samples Nos. 1–23 are presented systematically by their colored cross-sectional diagrams where the loading amounts of ca. 0.7–1.0, 1.9–2.1, 3.6–4 and 5.6–6 mg cm⁻² are represented by color, *i.e.*, yellow, green, blue and red, respectively, while considering the LFP loading amounts.

Nos.	1		2		3		4		5	
Colored diagrams of cross-sectional LFP/LFP cathodes										
Side of Al current collector	Back	front	Back	front	Back	front	Back	front	Back	front
Loading amount (mg cm ⁻²)	5.8	5.6	5.8	4.0	6.0	2.1	5.7	1.0	3.6	3.5
Thickness (μm)	42	42	45	29	45	15	44	7	27	26
Density of LFP layer (g cm ⁻³)	1.6	1.4	1.5	1.6	1.6	1.6	1.5	1.7	1.6	1.6

Nos.	6		7		8		9	
Colored diagrams of cross-sectional LFP/LFP cathodes								
Side of Al current collector	Back	front	Back	front	Back	front	Back	front
Loading amount (mg cm ⁻²)	5.8	5.6	5.8	4.0	6.0	2.1	5.7	1.0
Thickness (μm)	42	42	45	29	45	15	44	7
Density of LFP layer (g cm ⁻³)	1.6	1.4	1.5	1.6	1.6	1.6	1.5	1.7

Nos.	10		11		12		13		14	
Colored diagrams of cross-sectional LFP/LFP cathodes										
Side of Al current collector	Back	front	Back	front	Back	front	Back	front	Back	front
Loading amount (mg cm ⁻²)	5.8	5.7	5.8	3.7	5.6	1.9	5.8	0.7	3.9	0.9
Thickness (μm)	46	45	44	28	42	15	45	6	29	7
Density of LFP layer (g cm ⁻³)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4	1.6	1.5

Nos.	15		16		17		18		19	
Colored diagrams of cross-sectional LFP/LFP cathodes										
Side of Al current collector	Back	front	Back	front	Back	front	Back	front	Back	front
Loading amount (mg cm ⁻²)	5.8	5.7	5.8	3.7	5.6	1.9	5.6	1.0	3.6	3.7
Thickness (μm)	45	44	44	30	44	14	41	8	26	27
Density of LFP layer (g cm ⁻³)	1.5	1.5	1.5	1.4	1.5	1.6	1.6	1.5	1.6	1.6

Nos.	20		21		22		23	
Colored diagrams of cross-sectional LFP/LFP cathodes								
Side of Al current collector	Back	front	Back	front	Back	front	Back	front
Loading amount (mg cm ⁻²)	3.8	1.9	3.7	0.9	2.1	2.0	2.1	1.0
Thickness (μm)	30	14	30	7	15	15	14	8
Density of LFP layer (g cm ⁻³)	1.5	1.6	1.4	1.5	1.6	1.6	1.7	1.4

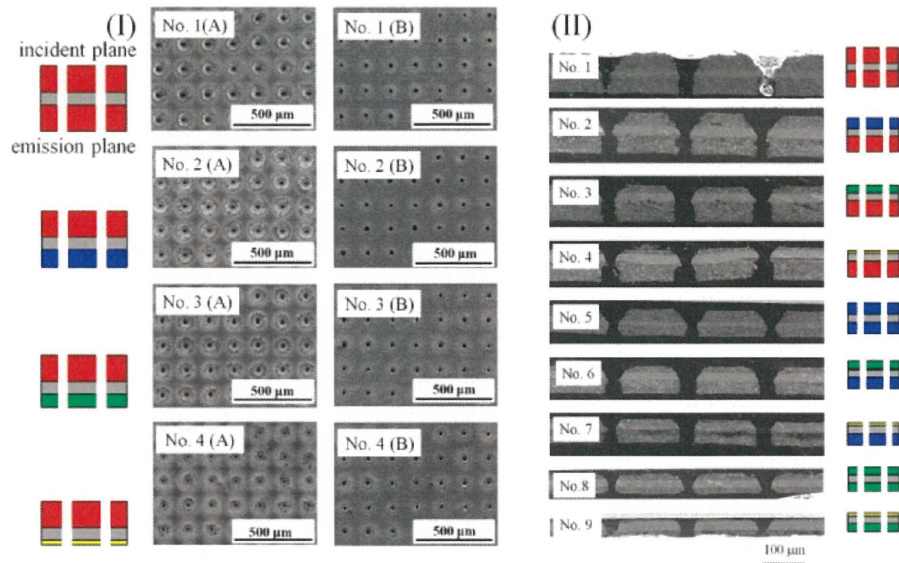


Fig. 85. (I) Typical surface SEM images of through-holed cathodes Nos. 1–4. No. 1 (A), No. 2 (A), No. 3 (A) and No. 4 (A) were viewed from the incident laser plane, and No. 1 (B), No. 2 (B), No. 3 (B) and No. 4 (B) from the laser emission plane. (II) Cross-sectional images of through-holed cathodes Nos. 1–9. The colored cross-sectional diagrams are the same as those in

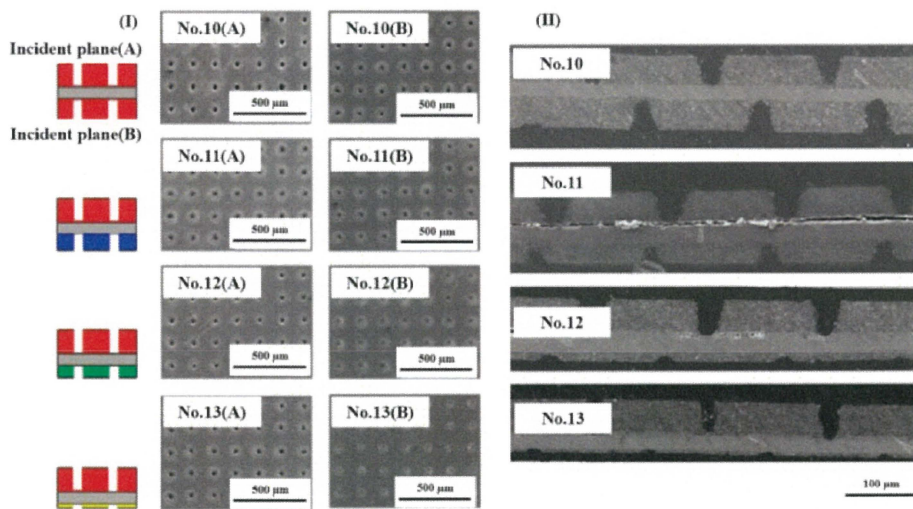


Fig. 86. (I) Typical surface SEM images of non-through-holed cathodes Nos. 10–13. No. 10 (A), No. 11 (A), No. 12 (A) and No. 13 (A) were viewed from the incident laser plane (A), and No. 10 (B), No. 11 (B), No. 12 (B) and No. 13 (B) from the laser incident plane (B). (II) Cross-sectional images of non-through-holed cathodes Nos. 10–13. The colored cross-sectional diagrams are the same as those in Table 8.

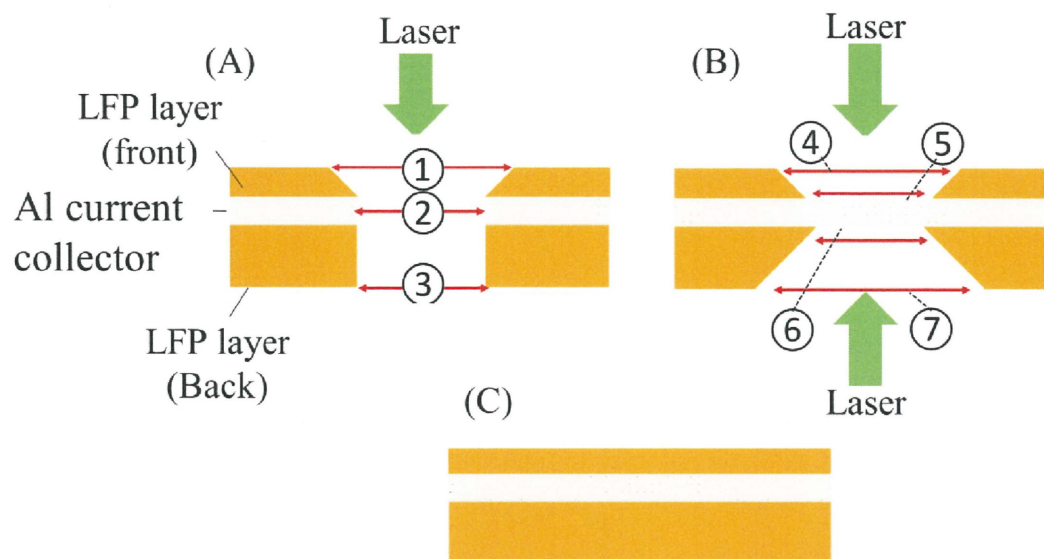


Fig. 87. A schematic description of LFP/LFP cathodes prepared with a pico-second pulsed laser. (A) through-holed structure, (B) non-through-holed structure and (C) non-holed structure of the unbalanced LFP/LFP cathodes.

けられた。これまでの電極と同様に穴あき非貫通電極は両面ずつレーザーを照射するため、得られた断面SEM像からは開口部の位置が完全に一致しないことがわかる。またLFP/LFP両面電極の開口径を調べたところ、クレーターが形成されるレーザーの入射面側の開口径が大きいことが確認された。穴あき貫通及び非貫通電極の模式図をFig. 87に示す。Fig. 87における電極の開口部分に番号を割り当て、番号別に開口径をまとめたものをTable 9に示す。また開口径の大きさは厚塗り電極が顕著に大きく、うす塗り塗布電極面のほうがクレーターの開口径は小さかった。一方で穴あき貫通電極ではレーザー出射面の開口径は各膜厚条件でも大きな差異が観られなかった。これは、レーザーの入射面では電極層が厚ければ厚いほど飛散する電極材料が多くなるのに対して、出射面ではそのような相関性がないといえる。すなわち、貫通孔において出射面の膜厚が厚くとも電極材料は飛散しないことから、レーザーの出力は入射面での

物理的な電極の破壊に大半が費やされて、出力が減衰したレーザーが各電極での出射面ではほぼ同様な状態で通り抜けている過程が考えられる。この仮定に関しては更なるレーザーの出力条件や電極状態を考慮したデータが必要であるため、今後の検討が必要となる。各電極の開口状態を開口率として算出した結果をTable 10に示す。得られた開口径に従って開口率は増減しており、特に厚塗りを施した電極における入射面の最表面における開口率は20%以上であり、大きい開口率があることが分かった。電極の中心や出射面側ではあまり開口率に大きな差は観られなかった。また、穴あり非貫通電極も、厚塗りされた電極での開口径に伴って開口率が増加していくことが確認された。

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

作製された電極を用いたラミネートセルの模式図をFig. 88に示す。各電極層に対してセパレーターを介してLi金属と対向するように積層させた。異なる電極活物質層を持つ充放電特性の変化について検討するため、各電極を用いた電池を作製してレート試験を行った。穴あき

Table 9. LFP/LFP cathodes examined in this study.

Cathode Nos. ¹⁾	Colored diagrams of cross-sectional LFP/LFP cathodes ²⁾	Average diameter (μm) ³⁾						
		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
1		92	40	38	—	—	—	—
2		97	37	36	—	—	—	—
3		86	36	42	—	—	—	—
4		81	36	43	—	—	—	—
5		81	35	45	—	—	—	—
6		80	40	45	—	—	—	—
7		79	40	43	—	—	—	—
8		75	35	38	—	—	—	—
9		65	33	34	—	—	—	—
10		—	—	—	56	31	31	61
11		—	—	—	56	25	25	37
12		—	—	—	54	25	25	30
13		—	—	—	52	23	23	25
14		—	—	—	50	21	21	45
15		—	—	—	—	—	—	—
16		—	—	—	—	—	—	—
17		—	—	—	—	—	—	—
18		—	—	—	—	—	—	—
19		—	—	—	—	—	—	—
20		—	—	—	—	—	—	—
21		—	—	—	—	—	—	—
22		—	—	—	—	—	—	—
23		—	—	—	—	—	—	—

1) Nos. 1–9: through-holed structure, Nos. 10–14: non-through-holed structure and Nos. 15–23: non-holed structure.

2) The colored cross-sectional diagrams are the same as those in Table 8.

3) The holes prepared (①, ②, ... and ⑦ in Fig. 87) do not have a perfect circle shape and thus their average diameters are given.

貫通LFP/LFP電極のレート試験結果をFig. 89に示す。レーザー加工された電極は未加工電極と比べると大きな放電容量保持率が向上することが報告されており [2, 3]、今回の各膜厚の異なるアンバランス電極で比べても穴あき貫通加工された電極は概ね同様の傾向を示した。10 Cでは65~75%の容量保持率がすべて

Table 10. Opening rates of holes on the through-holed (Nos. 1–9) and non-through-holed (Nos. 10–14) LFP/LFP cathodes

Cathode Nos.	Average opening rate (%) ¹⁾						
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
1	24	4.5	4.1	—	—	—	—
2	24	3.8	3.6	—	—	—	—
3	20	3.6	4.9	—	—	—	—
4	18	3.6	5.2	—	—	—	—
5	18	3.4	5.7	—	—	—	—
6	18	4.5	5.7	—	—	—	—
7	17	4.5	5.2	—	—	—	—
8	16	3.4	4.1	—	—	—	—
9	12	3	3.2	—	—	—	—
10	—	—	—	8.8	2.7	2.7	10
11	—	—	—	8.8	1.7	1.7	3.8
12	—	—	—	8.2	1.7	1.7	2.5
13	—	—	—	7.6	1.5	1.5	1.7
14	—	—	—	7.1	1.3	1.3	5.7

1) ①, ②, ... and ⑦ show the holes prepared as shown in Fig. 87.

の電極で観測されており、この容量保持率は両面に同じ膜厚を塗布した電極と同様な傾向であることが見受けられる。すなわち穴あき貫通加工された電極ではレートの増大に従って容量保持率の低下は観測されるものの、ほぼすべての電極で頭打ちのような結果となっていることからLFP電極材料そのものの抵抗や電子伝導性が律速となっていることが考えられる。電極構造の制御によるLi⁺イオン拡散抵抗は穴あき加工によって軽減されていると考えられ [4, 5]、LFP電極の容量保持率をさらに促進するためには粒子形状や異元素置換 [6, 7]といった分子レベルから粒子レベルでの改良が必要となると推測する。さらに、穴あき貫通及び穴あき非貫通電極を用いた電池のレート試験結果の比較をFig. 90に示す。穴あき貫通電極と同様な膜厚条件にした場合、同様な容量保持率が得られた。放電レート20 Cにおける各電極の容量保持率は穴あき貫通

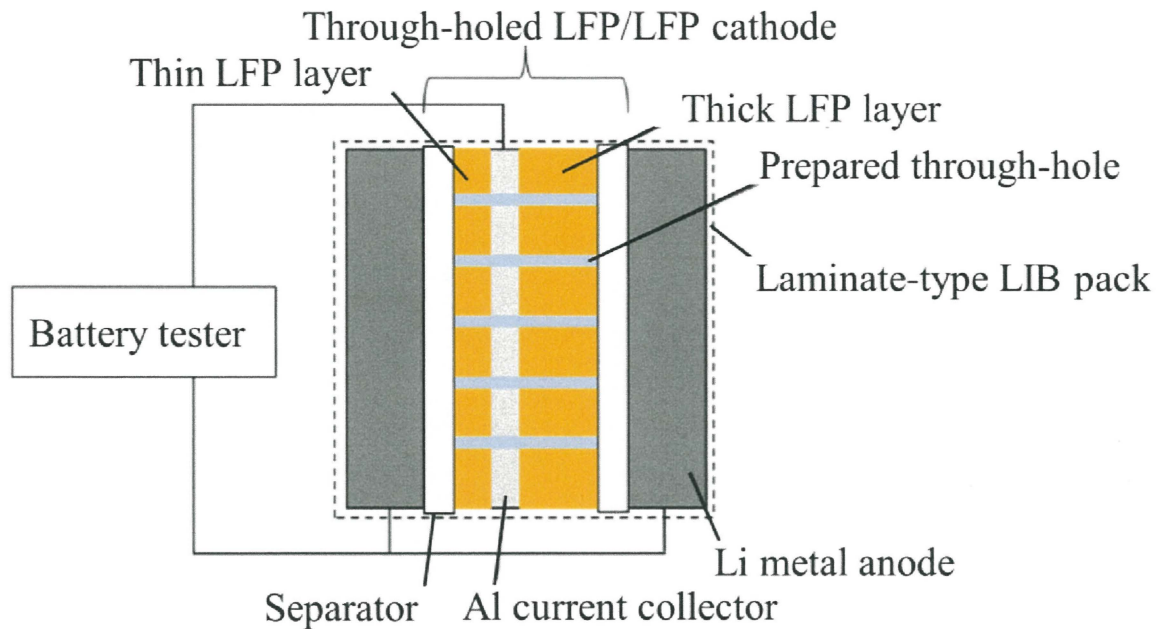


Fig. 88. Schematic description of the common electronic connection of the cells to the charging/discharging tester and the structure of the cells used for the high-rate performance tests of through-holed, non-through-holed and non-holed LFP/LFP cathodes (typically shown for the cell composed of the through-holed LFP/LFP cathode and Li metal anodes).

及び穴あき非貫通電極のどちらも50~60%程度であることがわかる。また、厚塗りされている面とうす塗されている面に対して印加される電流を考慮すると、必ずしも厚塗りとうす塗にそれぞれ適切な電流が印加されるわけではなく平等に電流が流れると考えられる。そのため厚塗りされた面と比べとうす塗された面において通常より大きな過電圧といった負荷がかかり、放電容量保持率が低下する恐れがある。しかし、今回の結果を踏まえると、印加された電流値が高レート放電であったとしても両面に厚塗りされた電極とうす塗/厚塗りされた電極の放電容量が同様な傾向であることからこのような負荷が軽減されていることが推測される。すなわち、電極構造を3D化させることによって Li^+ イオン拡散経路の増大による過電圧の軽減が起り、アンバラ

ンス電極でも容量保持率が向上したと考えられる。20 Cでは約3分で充電又は放電が完了する電流が印加されているため超高レートな放電状態であるにもかかわらず今回のレート試験において穴あき貫通及び非貫通電極の違いによる容量保持率の変化は観測できなかった。3分でも通常の使用状況より特殊な充電及び放電のケースであることが考えられるが、より高レートでの試験を行うことで貫通および非貫通電極での差異を観測できると予想される。そして、穴なし未加工電極を用いた電池のレート試験結果をFig. 91に示す。厚塗りされた層の反対側の電極面にうす塗り、標準そして中間膜厚を塗布した場合、先ほどの穴あき貫通及び非貫通電極を用いた電池で得られた結果と異なり容量保持率に差異が観られた。厚塗り膜厚を両面に施した場合だと放電レート20 Cだと30%程度の容量保持率が得られているが、電極膜厚がアンバランス化した場合容量保持率が低下し0%であることが観測された。つまり先ほどの結果のような両面に厚塗り/うす塗りされたアンバランス穴あき貫通電極の結果とは異なり、印加された電流が各電極層に流れたとき、反対側の電極層より膜厚が薄い電極側に大きな負荷がかかり過電圧が生じているためこのような変化が起きたのではないかと推測され、これまでの厚塗り電極での内部抵抗による容量保持率の低下の要因とは異なる事象も起きていると考えられる [8, 9]。電極が劣化した電池をそのまま使用することは不可逆容量をもたらし全体的な電池性能を低下させる原因となりえる [10]。そして、このような電極膜厚の違いは、他の膜厚条件でも同様な傾向が観られる。中間膜厚を両面に塗布した場合と片面の電極層を薄くしたものと両面の電極層が均一であるほうが容量保持率は優れている。また、標準及びうす塗り膜厚での電極層を組み合わせたアンバランス電極を用いた電池だと先述のように放電レート20 Cでも容量保持率が30%程度得られることが観測された。これは、両面に標準膜厚が塗布された電極でも放電レート20 Cにおいて60%と高い値を示しており、両面ともに薄い電極膜厚だったため過電圧の影響を抑制できたと考えられる。このことから、片面

がうす塗り塗布されたアンバランス電極では高い放電レートによる印加電流が薄い電極膜厚を持つ層に流れても、これまでの厚塗り層を片面に有するアンバランス電極のように大きな負荷が掛からず過電圧が抑制されたため放電容量保持率が大きく低下しなかったと推察した。これまでの各電極の放電曲線をFig. 92-94に示す。穴あき貫及び非貫通電極においてアンバランス化させてもほぼ同様な放電曲線が得られている。電極に穴あき加工を施したことによって電極の内部抵抗が減少し、異なる電極状態でも優れた放電反応が進行し、放電容量保持率が向上したと考えられる。一方で穴なし電極ではそれぞれの電極において異なった放電曲線が観測されている。レート試験結果を容量保持率としてまとめた結果と同様に、電極のアンバランス化が増大するに従って過電圧が増大する傾向が得られた。以上の結果を踏まえた電極の構造から推測される放電反応の模式図をFig. 95に示す。放電レートが0.1 Cといった比較的ゆっくりとした放電反応と高速放電反応である10 Cを比較すると、穴なしアンバランス電極において0.1 Cでは、放電試験結果を踏まえると電極の活物質層全体において放電反応が進行すると考えられる。一方で、放電レートが高くなった場合、穴なしアンバランス電極では電池容量の少ない活物質層の厚みが少ない方が先に反応が進行し、規定電圧に到達すると考えられる。つまり、穴なしアンバランス電極の放電反応は電池容量の少ない電極層に依存していると考えられる。一方で、電極に穴あき加工を施したことによって電極の集電体に近い活物質層までLi⁺イオン拡散を行うことが可能になったため、容量保持率が向上したことが考えられる。

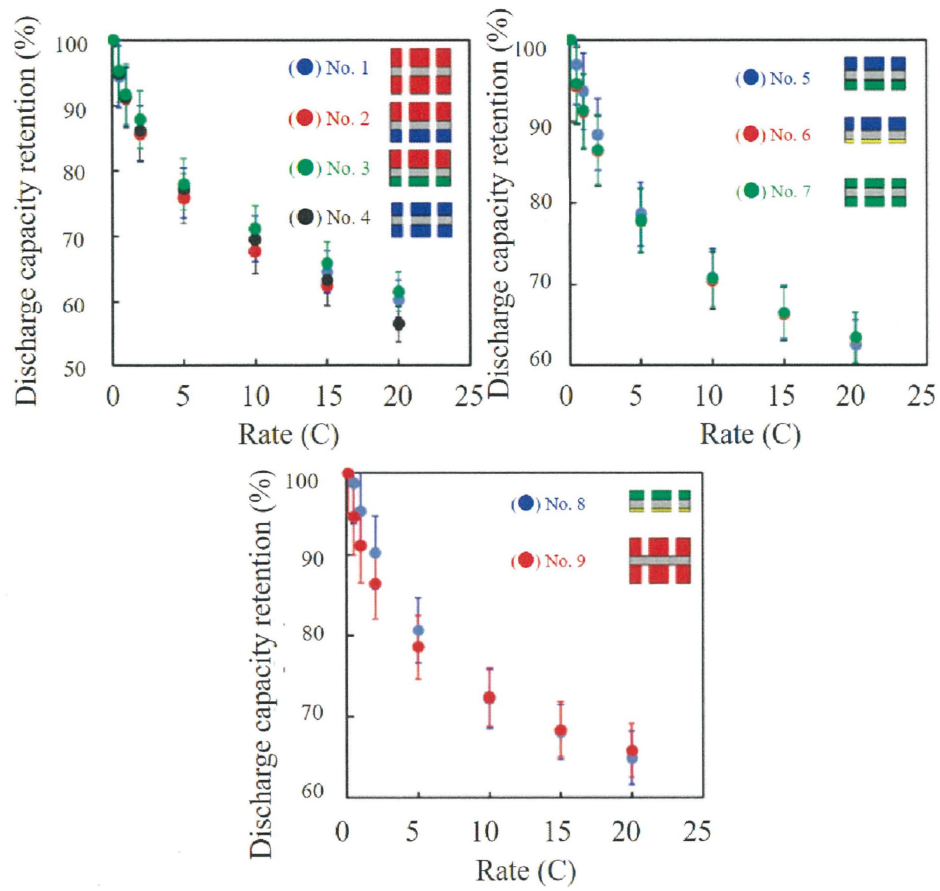


Fig. 89. Discharge capacity retention vs. C-rate for through-holed LFP/LFP cathodes Nos. 1–9. The colored cross-sectional diagrams are the same as those in Table 8.

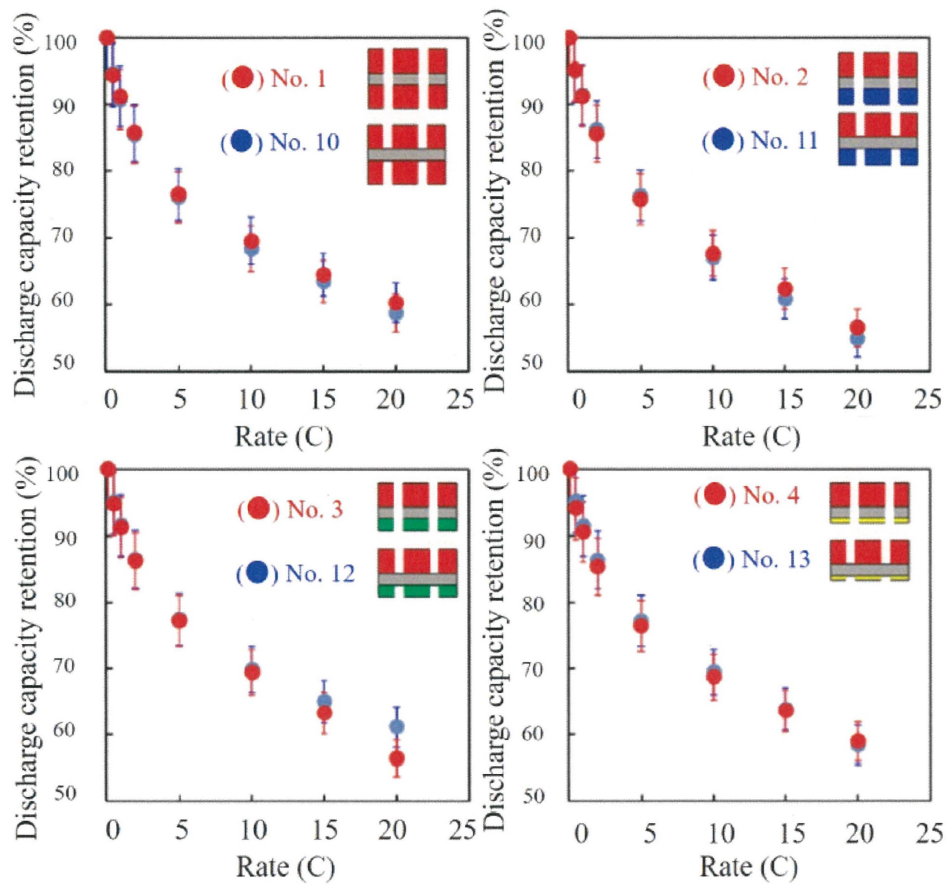


Fig. 90. Discharge capacity retention vs. C-rate for non-through-holed (●) and through-holed (●) LFP/LFP cathodes. The colored cross-sectional diagrams are the same as those in Table 8.

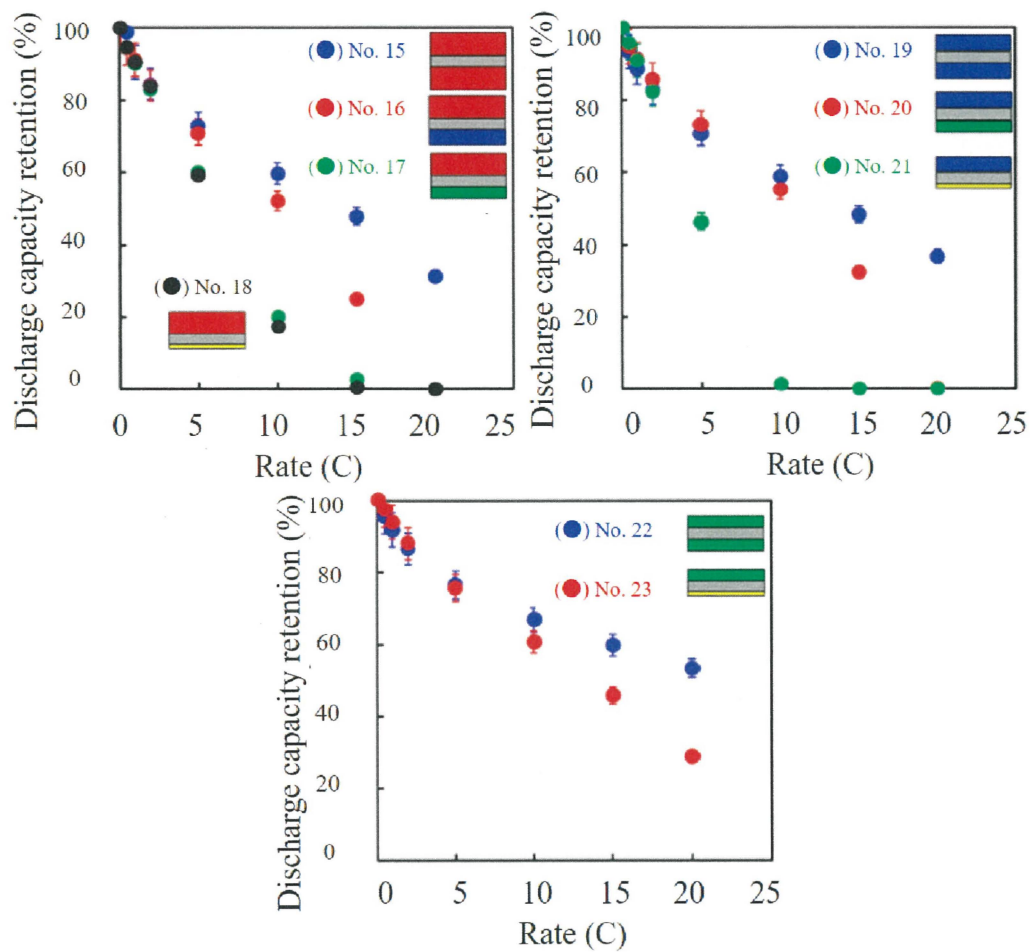


Fig. 91. Discharge capacity retention vs. C-rate for non-holed LFP/LFP cathodes Nos. 15–23. The colored cross-sectional diagrams are the same as those in Table 8.

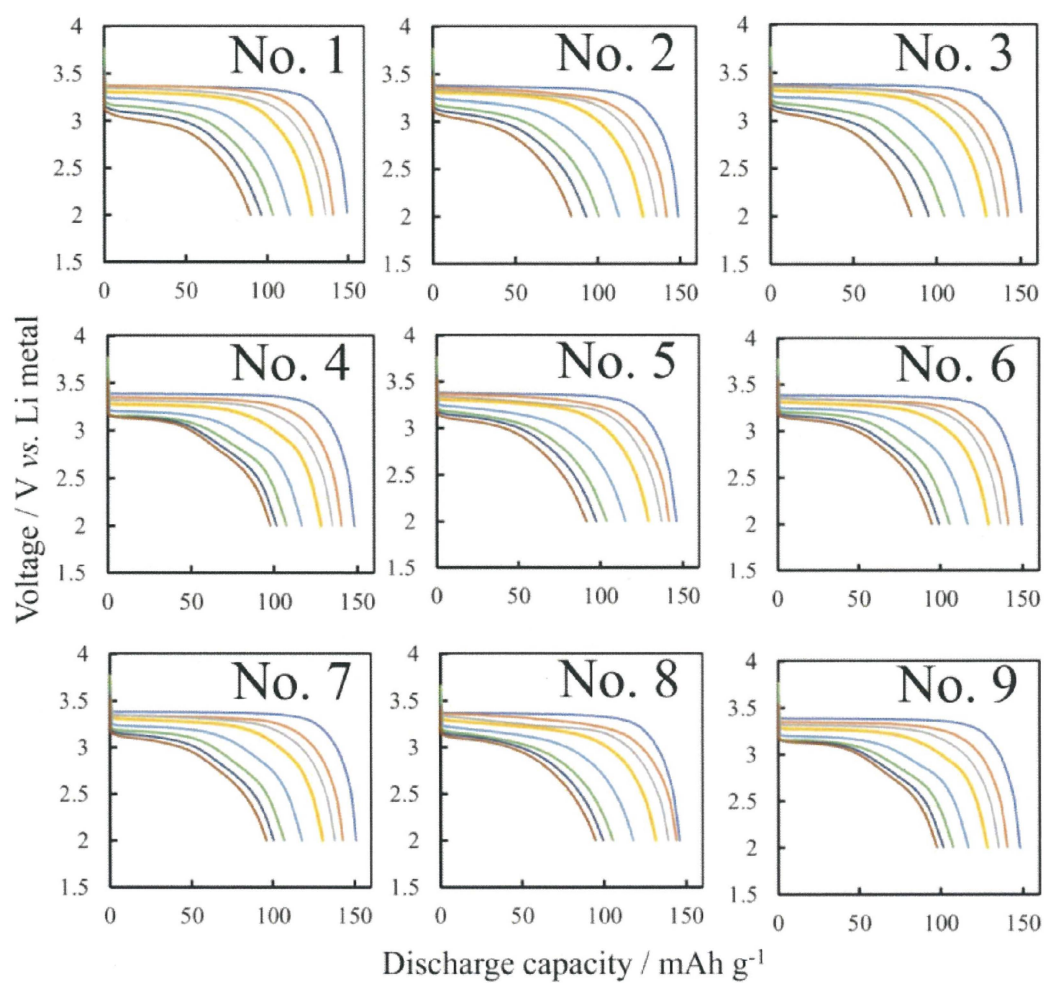


Fig. 92. Discharge voltage-capacity curves of through-holed LFP/LFP cathodes Nos. 1-9 at different C-rates. Discharge rate: 0.1(—), 0.5(—), 1(—), 2(—), 5(—), 10 (—), 15(—), 20(—) C.

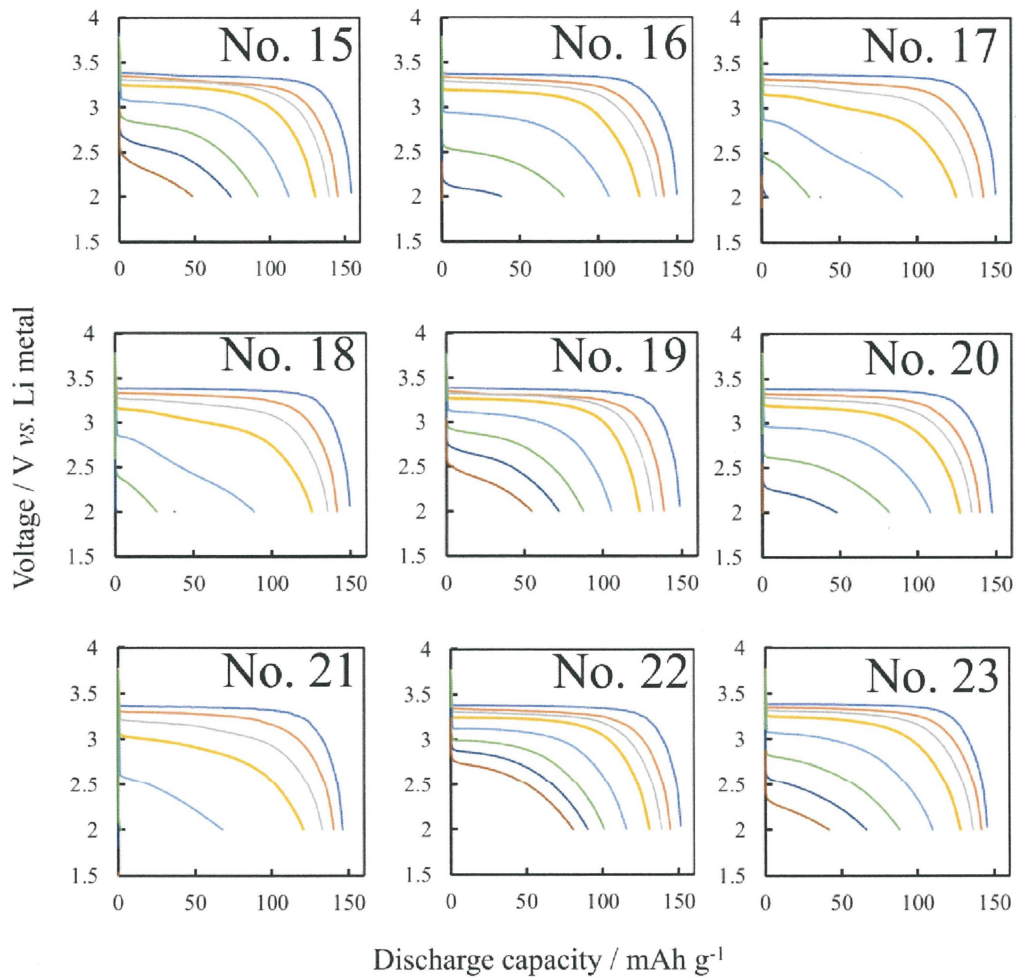


Fig. 93. Discharge voltage-capacity curves of through-holed LFP/LFP cathodes Nos. 15-23 at different C-rates. Discharge rate: 0.1(—), 0.5(—), 1(—), 2(—), 5(—), 10 (—), 15(—), 20(—) C.

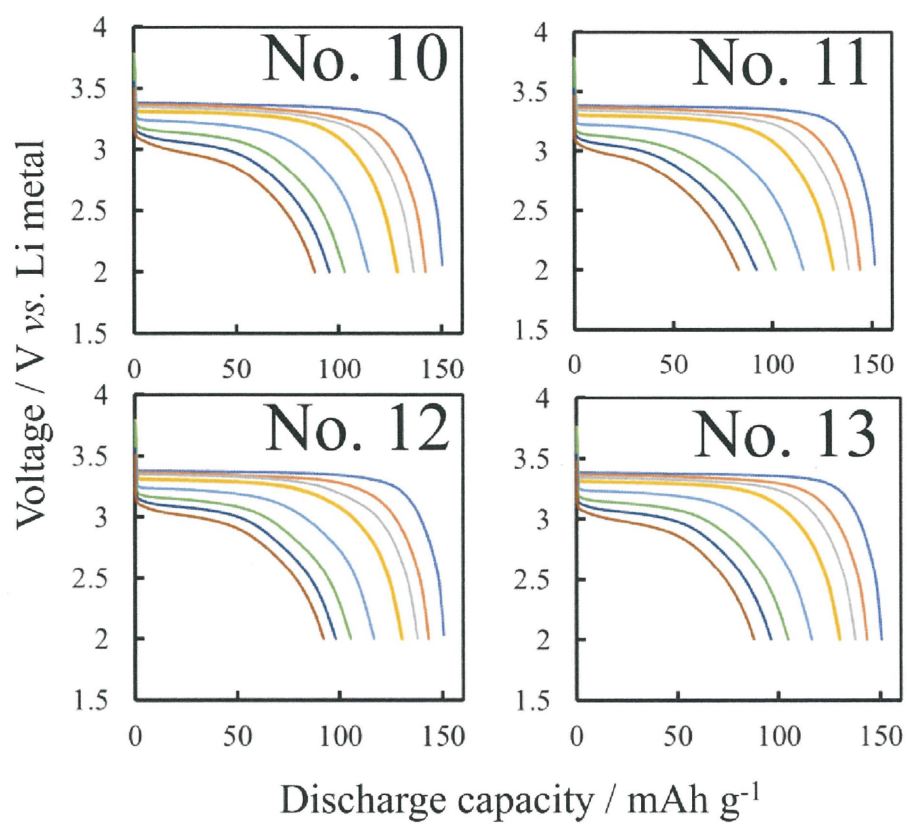


Fig. 94. Discharge voltage-capacity curves of through-holed LFP/LFP cathodes Nos. 10-13 at different C-rates. Discharge rate: 0.1(—), 0.5(—), 1(—), 2(—), 5(—), 10 (—), 15(—), 20(—) C.

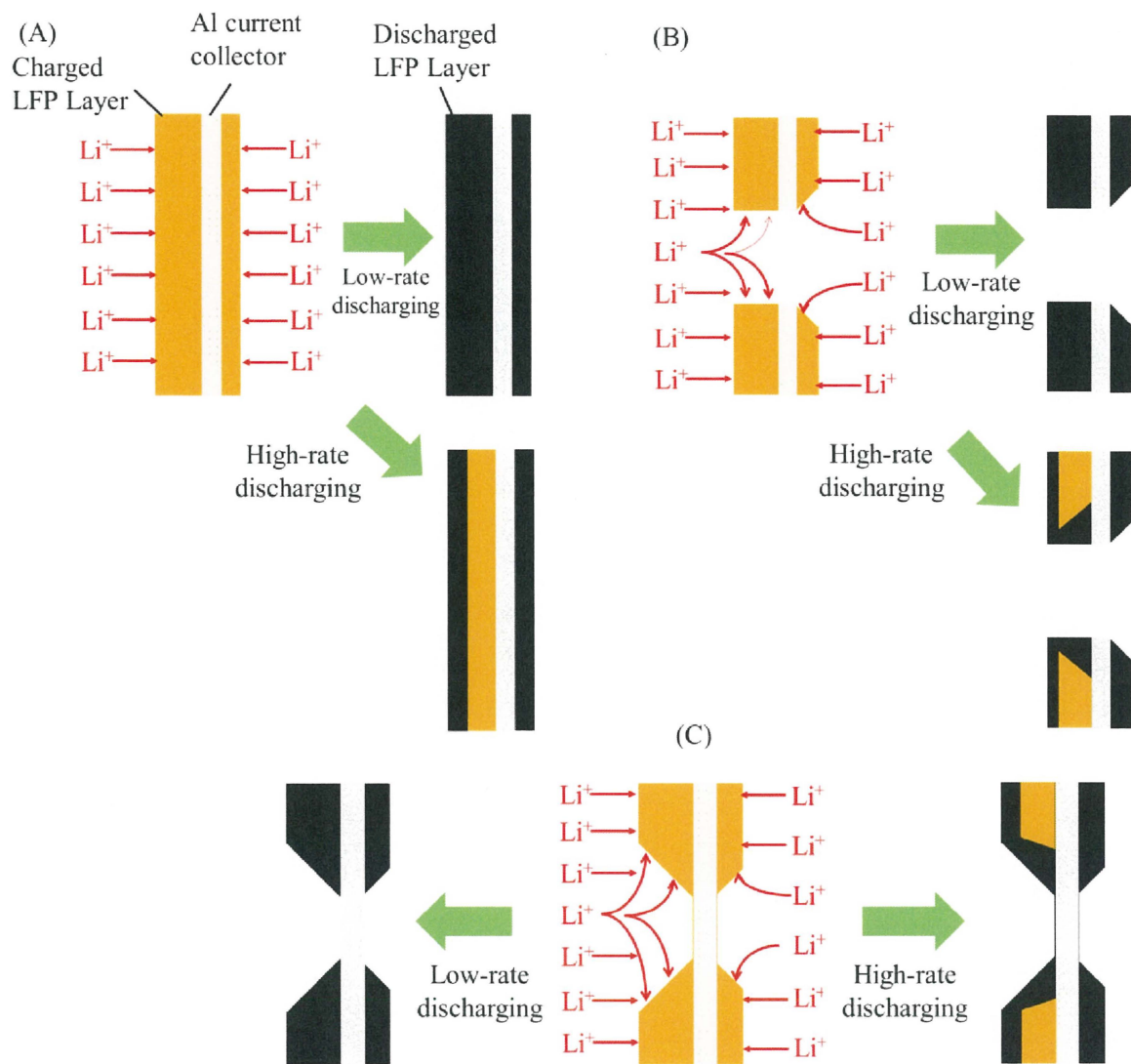


Fig. 95. Schematic description of high-rate discharging processes on (A) non-holed, (B) through-holed and (C) non-through-holed LFP/LFP cathodes with loading ratios of 3 at low- and high-rate discharging (e.g., at 0.1 and 10 C).

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

アンバランス電極における穴あき加工を施した電極の有効性を確認することができた。対極としてLi金属を用いて測定を行ったが、実際の電極を用いることを考慮すると負極にLi金属を用いる場合充放電反応に伴う発熱や発火の危険性の観点から使用できない。実際の電池は安全性が強く求められる [11, 12]。そこで、アンバランス電極を用いた電池の充放電特性をより詳細に調べるために、異なる電池容量つまり電極膜厚を有する穴なし未加工グラファイト電極とアンバランス電極を積層させた電池を作製してレート試験評価を行った結果をFig. 96に示す。穴あき貫通、非貫通及び穴なし電極はそれぞれNo. 7、14そして21を用いた。つまり中間膜厚とうす塗りがそれぞれ片面ずつに塗布されている電極となる。電池容量が穴なし未加工グラファイト電極とLFP電極で異なるように対向させて積層した場合、穴あき貫通電極を用いた電池が最も優れた放電容量保持率を示した。放電レート10 Cにおいて穴あき貫通アンバランス電極を用いた電池の容量保持率は70%程度であり、これは対極をLi金属にした場合とほぼ同様の結果である。これに対し、放電レートが5 Cまでは穴あき非貫通電極は50%程度の放電容量保持率を示しており、放電容量保持率が30%程度を示していた穴なし未加工電極を用いた電池よりも放電容量保持率が優れていたものの放電レート10 Cでは穴なし未加工電極と同様な値まで低下した。穴なし電極はLFPの導電性の影響等もあり、高レートでは大きく容量保持率が低下していた [13]。つまり低レートではあまり各電極構造において違いは見られなかったものの、高レートではその差が顕著に表れていると考えられる。これは模式図に表されるように穴あき貫通加工された電極は対向した電極のみと反応が進行するのではなく、穴あき開口部を通して両面の電極が左右に配置されたグラファイト電極と相補的に反応していると考えられる。つまり、対向しあう各電極のアンバランスな放電反応はより小さい電池容量を持つ電

極が放電反応で引き出せる電池容量に対して支配的であると考えられるが、中間膜厚 LFP電極に存在する引き出しきれていない放電容量は対向されていないグラファイト電極とも代わりに反応したため放電容量保持率が改善されたのではないかと考えられる。このような穴を介したLi⁺イオン拡散が行うことができるのは穴あき開口部の存在する穴あき貫通電極のみであり、この電極構造が他の電極よりもレート試験において優位性を示したのではないかと考えられる。このことを踏まえると穴あき非貫通電極が穴あき貫通加工された電極電極を用いた電池よりも高レート下では低い放電容量保持率を示したことは、対向していないグラファイト電極側との穴を介したLi⁺イオン拡散経路が存在しないことが大きな要因となったと考えられる。また、穴なし未加工電極ではクレーター部分の開口部分によるLi⁺イオン拡散経路がないため、さらに容量保持率の低下が起きたことが見受けられる。穴あき加工を単純に施すことで開口部におけるLi⁺イオン拡散が増大し、未加工の電極よりも高レート下における放電容量保持率といった電池性能は向上すると考えられるが貫通孔を設ける方がより効果的であることが得られた。

今回の結果ではアンバランスな電極膜厚、つまり電池容量を片面ずつに有する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施したことによる放電容量保持率低下の抑制を観測することができた。対向する正極と負極の電池容量がアンバランスな状態だとしても穴あき貫通加工された電極では穴を介した放電メカニズムにより電池容量の低下を抑制できていることが確認できた。これは実際の電池の充放電挙動に置き換えると穴あきを施すことによって、もし負極の一部が充放電サイクルに伴って電池容量が急激に低下しても、正極は全体の負極と穴を介して放電反応を進行することができるため、大幅な電池耐久性の向上が期待できる。また、グラファイト電極は今回穴あき加工を施さなかったが、グラファイト電極に対しても穴あきすることによってより高出力化することができると考えられる [14]。

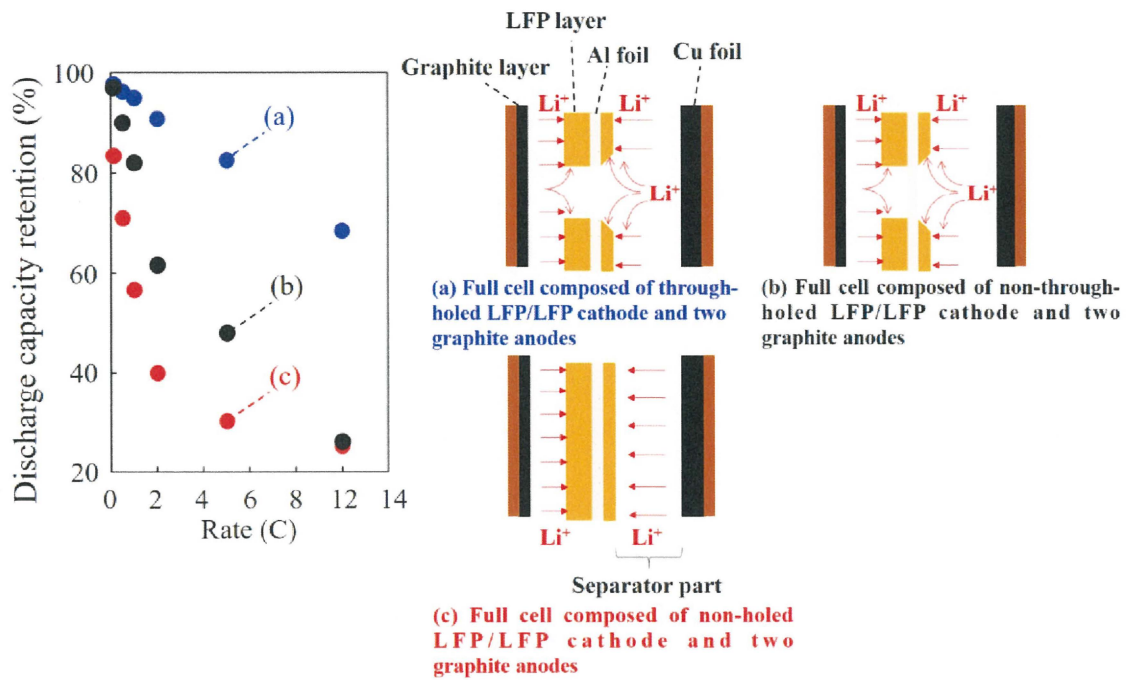


Fig. 96. Discharge capacity retention vs. C-rate (0.1, 0.5, 1, 2, 5 and 10 C) for full cells composed of (a) through-holed LFP/LFP cathode (No. 7) and two graphite anodes, (b) non-through-holed LFP/LFP cathode (No. 14) and two graphite anodes and (c) non-holed LFP/LFP cathode (No. 21) and two graphite anodes. In every case, the loading amounts of graphite particles on two anodes are 1.7 and 0.39 mg cm⁻².

6.4 総括

異なる電極膜厚を一枚の集電体の片面ずつにそれぞれ塗布することで電池容量をアンバランス化させたLFP両面電極は、穴なし未加工電極の場合、集電体に塗布された電極活物質の偏りが大きくなるほど高レート試験において容量保持率が低下していることが観測された。電極活物質の偏りによって、印加される電流が電池容量の少ない電極層に流れた時に通常よりも大きな過電圧を生じるためこのような挙動が観測されたと考えられる。。一方で、穴あき加工を施すことによってレート試験における高レート時の容量保持率の低下が抑制されることが分かった。偏りを大きくした厚塗り/うす塗した電極においても、集電体両面が同じ活物質膜厚を持つ電極と同様な放電容量保持率であったことが確認できた。今後はこの過電圧に対する内部抵抗をインピーダンス試験で検討することが必要だと考えられる [15, 16]。また、大型機器用途での電池作製において、大量生産を速やかに行う場合、電池容量が異なった電極つまりアンバランス化された電極が電池に組立時に用いられることによって、予想された電池容量が引き出せなくなる恐れがある。予想された電池容量を引き出すことができない場合、電池によっては予定よりも早期の電池寿命を迎えることになる可能性があり、場合によっては電池故障の原因であるLi金属デンドライトの生成を促進する危険性も考えられる。電極を平行に並べて高レート充放電を行った場合、内部抵抗の違いが電池性能の低下をもたらす [17, 18]。電極に対する穴あき加工はそのような事例に対して効果的な手法となり、電気自動車といった大型機器用電池製造に対して効果的であると考えられる [19, 20]。今後はこのような極めて工業的に実用性の高い手法が他の方法と比べて優位性があるのかを検討する必要もあると考えられる。現在、内部抵抗の軽減に対してカーボンコートされた集電体を用いるといったより汎用性の高い手法との比較検討が必要である。さらに、それらを組み合わせたことによって工業的な電池製品がどれだけ既存の電池よりも性能が優れているのかも検討課題の一つ

であると考えられる。また、電池容量の低下だけでなく穴あき構造の3D化を行うことで電池性能を向上できるのであれば電気自動車といった大型電池を用いる製品の性能向上に対してとても効果的である。穴あき電極における穴を介したイオン移動は電池を充放電反応後に各電極を分析装置等を用いて調べることでこれまで以上の知見が得られることが期待される。しかし、Li⁺イオンが充放電反応後にどのような挙動を示したかを調べるには、軽元素であることから検出は難しい。そのため、XPSやXRD等だけでなく、充放電後に再度電極ごとにLi金属を対極として充放電を行うことでより詳細な電極メカニズムが得られることが期待できる。このことから、今後のアンバランス化電極の検証においてはより大型化した電池に対しても有効性であるかどうか重要であると考えられる。

References

- [1] M. Mangang, H.J. Seifert, W. Pfleging, Influence of laser pulse duration on the electrochemical performance of laser structured LiFePO_4 composite electrodes, *J. Power Sources*, 304 (2016) 24-32.
- [2] W. Pfleging, A review of laser electrode processing for development and manufacturing of lithium-ion batteries, *Nanophotonics* 7 (3) (2018) 549-573.
- [3] J. Pröll, H. Kim, A. Piqué, H.J. Seifert, W. Pfleging, Laser-printing and femtosecond-laser structuring of LiMn_2O_4 composite cathodes for Li-ion microbatteries, *J. Power Sources*, 255 (2014) 116-124.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] M. Singh, J. Kaiser, H. Hahn, Thick electrodes for high energy lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) A1196-A1201.
- [10] Y. Kobayashi, T. Kobayashi, K. Shono, Y. Ohno, Y. Mita, and H. Miyashiro, Decrease in capacity in Mn-Based/graphite commercial lithium-ion batteries I. Imbalance proof of electrode operation capacities by cell disassembly, *J. Electrochem. Soc.*, 160 (2013) A1181-A1186.

- [11] M. Li, J. Lu, Z. Chen, and K. Amine, 30 Years of Lithium - ion batteries, *Adv. Mater.*, 30 (2018) 1800561
- [12] N. Li, Z. Chen, W. Ren, F. Li, and H.-M. Cheng, Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 109 (2012) 17360-17365.
- [13] J. Li, W. Yao, S. Martin, D. Vaknin, Lithium ion conductivity in single crystal LiFePO_4 , *Solid State Ionics*, 179 (2008) 2016-2019.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] R. Gogoana, M. B. Pinson, M. Z. Bazant, and S. E. Sarma, Internal resistance matching for parallel-connected lithium-ion cells and impacts on battery pack cycle life, *J. Power Sources*, 252 (2014) 8-13.
- [18] N. Yang, X. Zhang, B. Shang, and G. Li, Unbalanced discharging and aging due to temperature differences among the cells in a lithium-ion battery pack with parallel combination, *J. Power Sources*, 306 (2016) 733-741.
- [19] J.M. Tarascan, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium, batteries, *Nature* 414 (2001) 359-367.
- [20] M. A. Pellow, C. J. M. Emmott, C. J. Barnhardt, and S. M. Benson, Hydrogen or batteries for grid storage? A net energy analysis, *Energy Environ. Sci.*, 8 (2015)1938-1952.

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

3D非貫通集電体に塗布された電極に対して断面SEM観察を行った結果をFig. 97に示す。160 μm の高低差をAl集電体に設けた電極に対して電極材料を塗布した後、密度を適正な状態にするべくロールプレスを行った結果全体の電極幅は約100 μm まで圧縮しているような状態であることが分かった。中央に位置するAl集電体がこれまでの電極と異なり凹凸状になっている様子を確認することができる。また、凸上の部分には電極活物質材料が薄く塗布された状態となっており、凹の部分では多くの電極活物質材料が塗布されているのが見受けられる。作製された電極と従来の電極との比較を行うためにレート試験を行った。レート試験から得られた放電曲線をFig. 98に示す。穴なし未加工電極は放電レートが高くなるにつれ過電圧が大きくなり、放電レート10 Cでは5 mAh g^{-1} 程度の放電容量しか取り出せなくなっている。一方で3D非貫通集電体を用いた場合放電容量が向

上していることが観測できた。160 μm の高低差を有する3D非貫通集電体では放電レート10 Cでもほとんど過電圧の影響が放電曲線から観測することができないため、立体的な電極構造が放電容量の低下を抑制しているこ

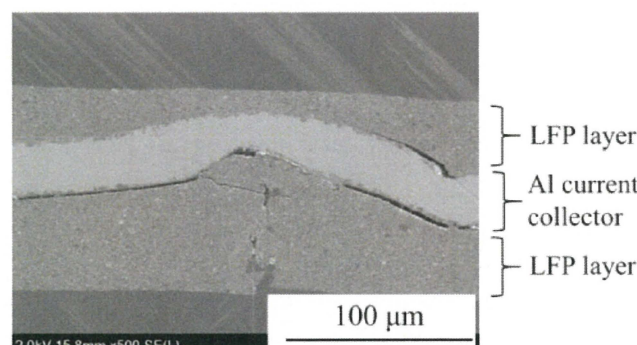


Fig. 97. Cross-sectional SEM image of the LFP electrode with 3D structured current collector.

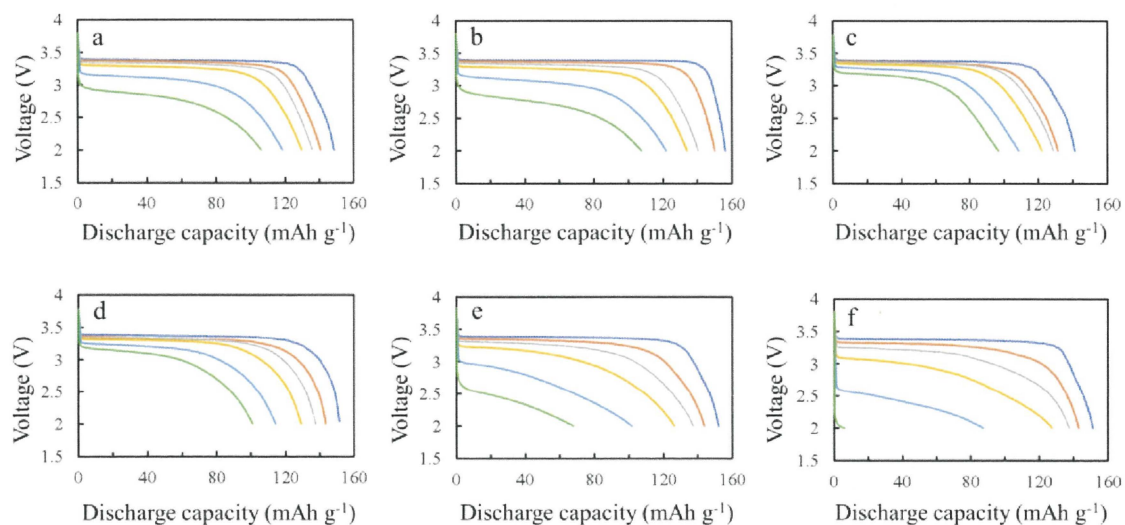


Fig. 98. Discharge voltage curves of the cells with LFP cathodes. Discharge rate: 0.1(—), 0.5(—), 1(—), 2(—), 5(—) and 10 (—) C. (a): non-porous LFP electrodes with 3D structured current collector (height : 160 μm), (b): porous LFP electrodes with 3D structured current collector (height : 160 μm), (c): porous LFP electrodes with 3D structured current collector (height : 100 μm), (d): porous LFP electrodes (hole diameter: 20 μm , hole opening rate: 1%), (e): non-porous LFP electrodes with 3D structured current collector (height : 100 μm), (f): non-porous LFP/graphite electrodes.

とが推測できる。また、比較のために通常のAl集電体を用いた電池のレート試験における放電曲線と比較しても大きな差異はないことが推測される。そして、高低差が100 μm の電極を用いた場合だと160 μm のものより高レート時における放電容量が低下していることが観測できる。この結果を基に作成された放電容量保持率の結果をFig. 99に示す。穴なし電極を用いた電池の容量保持率はレートが高くなるにつれて直線的に容量保持率が低下していることが観測できる。これはこれまでの穴なし電極での結果と同様であり、放電レート10 Cでは放電容量保持率が数%となっている。一方で放電レート10 Cでの160 μm の高低差を有する3D非貫通集電体を用いた場合だと、通常のAl集電体に穴あき加工を施したLFP電極と同様であり70%程度の容量保持率を示していることを観測できた。つまりこれまでの結果において穴あき貫通電極は開口部における Li^+ イオン拡散経路の増大による容量保持率低下の抑制が生じていることが電気

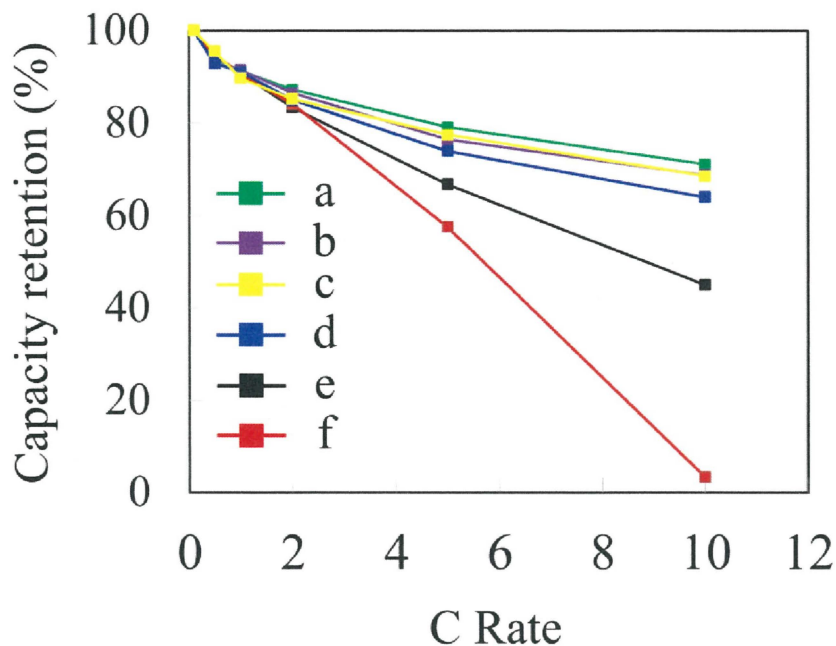


Fig. 99. Discharge capacity retention of the cells with LFP cathodes. (a): non-porous LFP electrodes with 3D structured current collector (height : 160 μm), (b): porous LFP electrodes with 3D structured current collector (height : 160 μm), (c): porous LFP electrodes with 3D structured current collector (height : 100 μm), (d): porous LFP electrodes (hole diameter: 20 μm , hole opening rate: 1%), (e): non-porous LFP electrodes with 3D structured current collector (height : 100 μm), (f): non-porous LFP/graphite electrodes.

化学インピーダンス試験の結果からも支持されているが、同様なことが今回の3次元非貫通電極でも起きていることが考えられる。断面SEM像の結果を踏まえると凸面での電極材料は従来の2次的に平面なAl集電体と比べてより集電体と活物質電極材料が接触していると推測される。つまり、LFPの低い電子伝導性は3次元非貫通集電体との接触面によって向上したため穴あき加工電極に匹敵する容量保持率の向上が起きたのではないかと推測する。比較として、160 μm の高低差を有する3D非貫通集電体にたいしてLFPを塗布した後穴あき加工を施した電極は他の電極と比べて更なる容量保持率の向上を示すと考えられたが、大きな容量保持率の差異は見受けられず、放電レート10 Cにおいて70%程度であった。比較として、より大きな開口径(100 μm)を施した電極を作製したが、先ほどと同様に穴なしの3D非貫通集電体を用いた電池のレート

試験結果と同様であることが観測された。3D非貫通集電体に穴あき加工を行っても容量保持率に変化が見られないのは、これまでに得られた結果と同様に、既に3D非貫通集電体の構造が容量保持率の低下を抑制していることが考えられる。これは、放電レート10 Cの際に70%以上の容量保持率の向上がこれまでの穴あき加工された電極でも見受けられないことに起因している。つまり、これ以上の容量保持率の向上は電極構造の制御ではなくLFP粒子へのコーティングによる電子伝導性の向上や組成に対する元素置換といったことが求められると考えられる。今後は三次元電極に対してコンポジット電極[1]といった異なる活物質に対する電極構造の寄与や、プレドープ反応[2]においてどのような有効性をもたらすかを検討することも必要だと考えられる。

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

これまでの電極構造に対する3D化を施したことによる電気化学特性の向上のメカニズムを解析するために、COMSOL Multiphysicsを用いて穴あき開口部の充放電反応等を検討した [3, 4]。穴あき電極を二次元的にした模式図をFig. 100に示す。今までの開口条件と同様の電極をソフトウェア上で再現するために、開口径を20 μm そして開口率を1%とした電極をCOMSOL Multiphysicsを用いて作製した。しかし、実際に用いた電極を再現すると面積は6.8 cm^2 の電極に対して穴を約25000個作製しなくてはならず、演算処理に膨大な負担を強いることになってしまう。より現実的な試行を行うために、穴が一つだけ空いている電極を解析モデルとして採用した。電極の開口部一つ当たりにおける面積は $5.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ であり一辺が177 μm になるように入力した。電極モデルとして、正極に対してLi金属を対極としたモデルとしている。セパレーターより下側をLi金属の領域とすることで、LFP電極に対する対極となるように設定した。

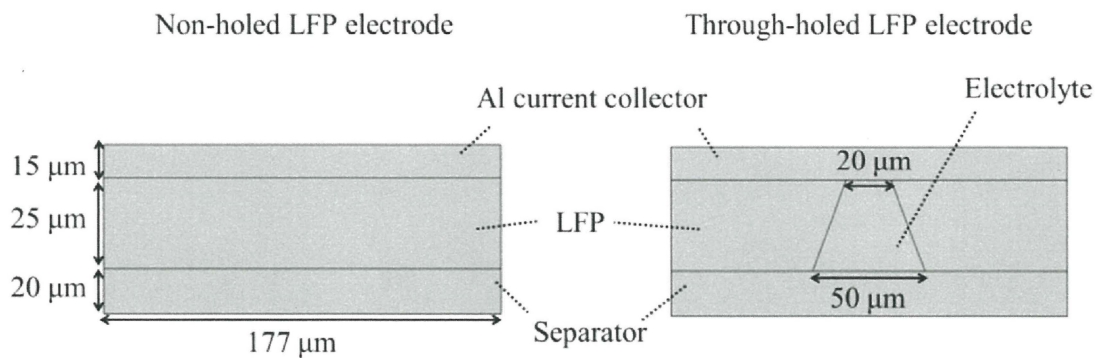


Fig. 100. Schematic of the non-holed LFP electrode and the through-holed LFP electrode on COMSOL Multiphysics.

今回の穴あき電極と穴なし電極における充放電反応の差異に関して、COMSOL Multiphysics上でNewmanモデルを用いて電池の充放電反応を表現することを試みた。Newmanモデルの模式図をFig. 101に示す。電極の充放電反応は種々のパラメータによって支配されており、粒子内部におけるLi⁺イオン拡散抵抗や電解質中のLi⁺イオン輸送によって表現されることができる。この際に、電極の材料や形状によって拡散速度は影響されるためこれらをNewmanモデルは考慮している [3, 4]。電極の各パラメータをTable 11に示す。電極における空隙率はNewmanモデルにおいて電極中のLi⁺イオン拡散に対する重要な因子となる。空隙率パラメータは電極活物質層において空孔部分がどれだけあるかを示しており、空隙率が小さければ電極材料は密に集電体上に存在していることになる。電極空隙率は電極を適切に作製すれば30~40%程度となり、空隙率を増減させるには電極材料の割合等や溶媒を変更するといった方法が考えられる。しかし、密にすれば電解質が電極材料内部に浸漬することが難しくなり、一方で空隙率が大きすぎるのは電極一枚に対するエネルギー密度の低下を生じるため、このような問題点を考慮する必要がある。実際の電極では空隙率の調整や電極集電体との密着性を向上させるためにロールプレス機を用いて電極をプレスしている。電極の

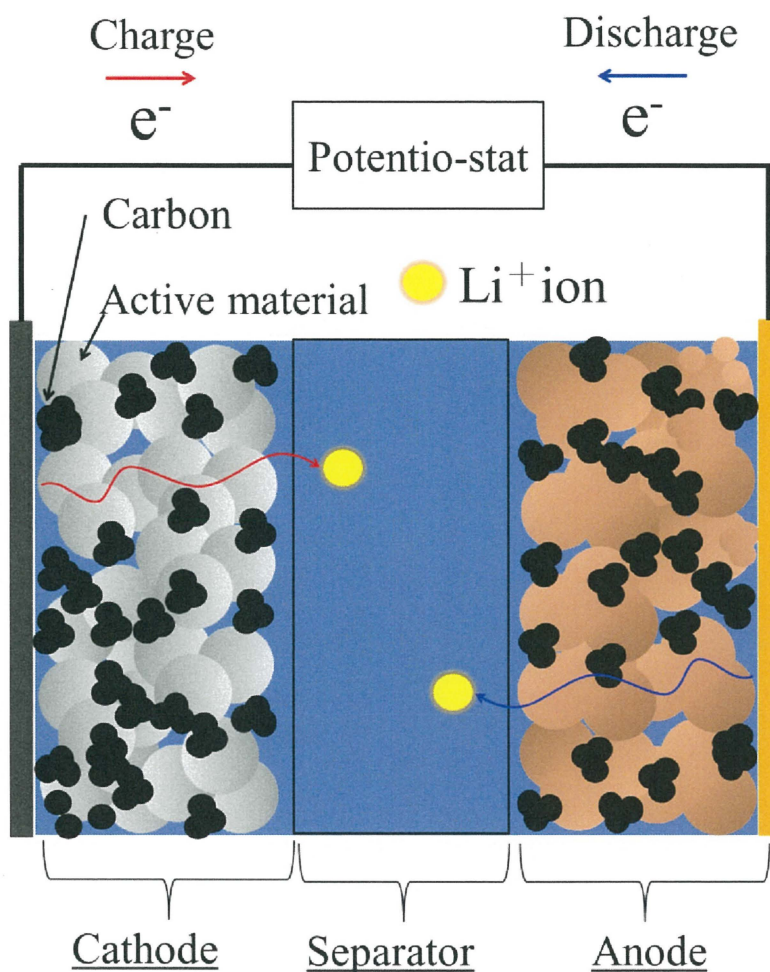


Fig. 101. Schematic of the Newman model.

密度は空隙率が30~40%であった場合 1.5 g cm^{-3} 程度となる。そのため、電極の空隙率を調節する場合には電極密度が重要となる。また、集電体上の電極材料粒子は多孔質性の凝集体として表現され、この電極材料間で Li^+ イオンが移動するときの移動の複雑さを屈曲度として表現している。屈曲度 τ は以下の式で表すことができる [5]。

$$\tau = R_{\text{ion}} A \varepsilon \kappa / d \quad (1)$$

ここで、 R_{ion} 、 A 、 d 、 ε 及び κ はそれぞれイオン抵抗、電極活物質層の面積、電極活物質層の厚さ、空隙率及び電解質導電率となる。電極活物質層の厚さにおいて空隙率が高ければ屈曲度の値は増大し、内部の Li^+ イオンは直線的な拡散よりも迂回した距離

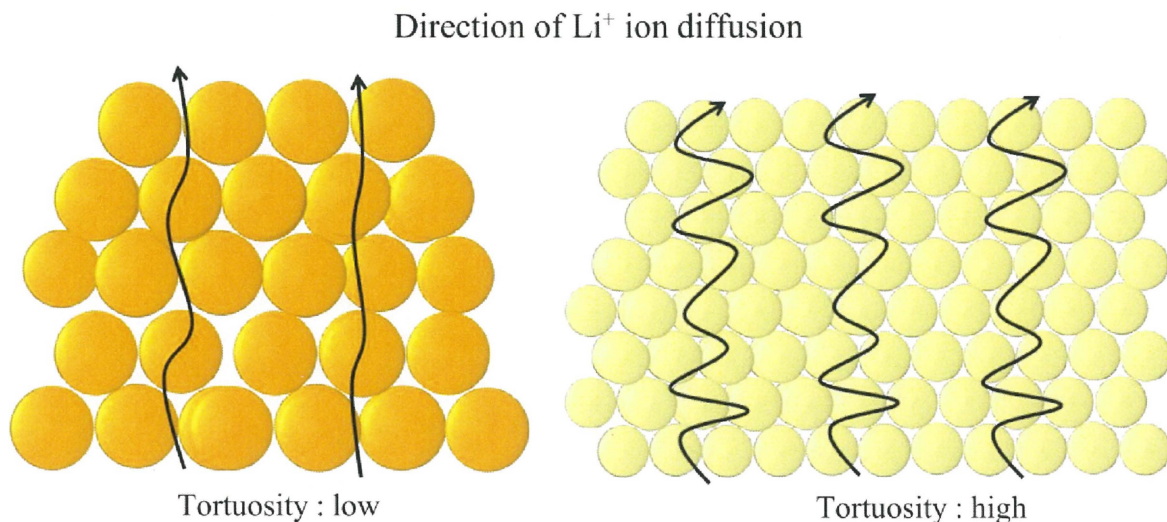


Fig. 102 Schematic of tortuosity in the porous electrodes.

を通ることを示す。屈曲度の模式図をFig. 102示す。粒子径が大きく、嵩高い電極層の場合、拡散はスムーズに進行する。一方で、粒子が密に凝集している場合だと屈曲度は高くなり、拡散しづらい電極構造となっていると考えられる。電極内部の屈曲度が減少することにより、Li⁺イオン拡散経路が増大し、充放電反応速度が増加することができる。この関係性は空隙率と同様な傾向であることがわかる。COMSOL Multiphysicsにおける電極の屈曲度はBruggmanの式において求められている。Bruggmanの式を以下に表される。

$$\tau = \varepsilon^{-\alpha} \tag{2}$$

α がCOMSOL Multiphysicsでは初期値において0.5として設定されており、これは電極材料中の粒子を球体として仮想している。この電極材料粒子を球体としてみなした場合、電極反応が想定よりも促進されてしまうことが懸念される。例えば、グラファイト粉末はフレーク状であり、粒子形状と屈曲度の相関性についてはより考察する必要がある。COMSOL Multiphysicsにおけるこれらの屈曲度の定義に関して修正したモデルを使用すべきという研究成果も発表されている [6]。屈曲度がCOMSOL Multiphysicsでは1.5程度となるため、充放電反応における電池性能に関して電極の影

響が実際よりも小さくなってしまい、電解液の影響が支配的となる。しかし、電解質の影響は一般的な電池モデルではあまり影響を及ぼさないことから、屈曲度を変えずに他の電極条件を変更してもどれも同じような傾向になってしまう。このことから屈曲度をインピーダンス試験を用いて評価している。電極をセパレーターを介して対向させ、インピーダンス試験を行う。この時、従来のリチウム塩が含有した電解液を用いるのではなく、過塩素酸テトラブチルアンモニウムといった電極内部でイオンが脱離挿入を行わない材料を用いる必要がある [7, 8]。また、電極の活物質のみを用いて測定する方法も検討されている [9]。この電解液を用いることによって得られるナイキストプロットには電極活物質と電極集電体との接触抵抗及びイオン抵抗を含んでいる。この抵抗成分のうち、イオン抵抗は屈曲度を算出する上で必要である。しかし、ナイキストプロットからイオン抵抗のみを抽出するのは容易でなく、電極活物質と集電体の密着性が低いと接触抵抗が増大する。結果としてイオン抵抗の領域に干渉するため、測定する際には注意する必要がある。そして粒子径パラメーター r は電極反応律速に影響する。粒子径の影響は以下の拡散方程式によって表される [4, 10]。

$$j = -D(\delta C_s / \delta r) \quad (3)$$

ここで、 j 、 D 、 C_s はそれぞれ拡散流束、拡散係数そして粒子内の Li^+ イオン濃度である。粒子拡散係数は電極材料によって異なるため、自身が選定した材料の拡散係数を導入する必要がある。また、LFPやNMCといった電極の材料はCOMSOL Multiphysicsにおいて既にパラメーターが用意されている。そのため、電極とした部分に各電極材料を選ぶだけでパラメーターをそれぞれ入力することなく使用することができる。電極によって拡散係数等の値は異なり、各電極によって現される充放電曲線は実際の電池と同様に異なる。放電レート0.1CにおけるNMC及びLFP電極の放電曲線をFig. 103に示す。LFP電極では実際の電極と同様に作動電位が3.4 V付近で放電曲線が開始される。放電容量が100%まで進行した場合、急激に電圧が低下していくことが観測でき

Table 11. Identified parameters for The LIBs model simulation.

Symbol	Parameter	Units	Name
D	3.2×10^{-13}	m^2/s	Diffusion coefficient
σ	91	S/m	Electrical conductivity
K	1	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	Thermal conductivity
C_p	881	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	Heat capacity at onstant pressure
ρ	3600	kg/m^3	Density
ε_s	0.35	—	Electrode phase volume fraction
ε_e	0.65	—	Electrolyte phase volume fraction
r	1.2×10^{-5}	m	particle size
τ_s	1.5	—	tortuosity of electrode phase
τ_e	8	—	tortuosity of electrolyte phase
A_s	50000	m^{-1}	Specific surface area

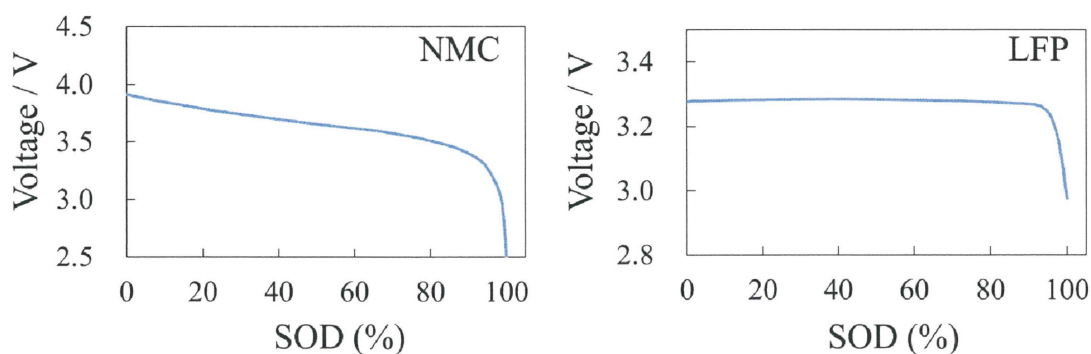


Fig. 103. Discharge curves obtained from NMC and LFP cathodes at 0.1 C.

る。一方でNMCといった二次元平面的に Li^+ イオンが拡散する材料の場合、4.5 V付近から放電反応が開始され、放電反応の進行中でもある程度なだらかに電位が降下していく。放電反応がほぼ100%進行した場合LFP電極と同様に急激に電位が降下していく様子が観測できる。COMSOL Multiphysicsの計算処理において、リチウムイオン二次電池モジュールといった専用の解析プログラムを用いる際には、電極活物質の粒子径パラメーターを大きくすれば、粒子内部における Li^+ イオンの拡散に伴う電極粒子の抵抗を大きく反映させた充放電性能結果を導出する。反対に粒子径を小さくすれば充放

電結果は粒子の影響が少なくなる。そのためレート試験をCOMSOL Multiphysics上で行ったとき高レートにつれて充放電容量の低下が観測される場合、粒子径が十分に小さい場合であれば電解液中のLi⁺イオン輸送に由来したものであると推測することができる。反対に粒子形状を大きくした場合の結果における高レート試験において充放電容量の低下が観測される場合、粒子内部のLi⁺イオンの拡散抵抗に由来したものと考えることができる。そのため、電極材料の粒子形状や大きさに関しては注意することが必要となる。そして、粒子間の拡散に加え、固相と液相界面の電荷移動密度 j_f を求めるために用いられるバトラーボルマーの式を以下に示す。

$$j_f = i_0 / F [\exp(\alpha_a F\eta/RT) - \exp(-\alpha_c F\eta/RT)] \quad (3)$$

この式における i_0 、 η は交換電流密度及び活性化過電圧である。 α_a 及び α_c はそれぞれ酸化反応及び還元反応の移動係数となる。 F 、 R 、そして T はそれぞれファラデー定数、気体定数及び温度となる。今回のCOMSOL MultiphysicsではLi⁺イオン電池モジュールを選択した場合この式が適用されているため、別の式を持ちいる場合には変更する必要がある。そして電解液のLi⁺イオン輸送は以下の式を用いて表現されている [10]。

$$\frac{\partial(\epsilon_e c_e)}{\partial t} = \nabla D_e^{eff} \nabla c_e + \frac{(1-t^+)}{F} j_{Li^+} \quad (4)$$

C_e 、 E_e はそれぞれ電解質内Li⁺イオン濃度及び電解質の占める体積率となる。また、 D_e^{eff} は電解質内のLi⁺イオン有効拡散係数となる。また t^+ はLi⁺イオンの輸率となる。電解質におけるリチウム塩濃度が少ない場合だと D_e^{eff} は低下することが式から読み取ることができる。また、 E_e はセパレータに含まれた電解質の体積率となるため、この数値が高い場合だとよりLi⁺イオン拡散が促進されることが考えられる。そして、電極及び電解質における電流保存はそれぞれ以下の式で表すことができる。

$$\nabla \kappa^{eff} \nabla \Phi_e + \nabla \kappa_D^{eff} \nabla \ln c_e = -j_{Li^+} \quad (5)$$

$$\nabla \sigma^{eff} \nabla \Phi_s = j_{Li^+} \quad (6)$$

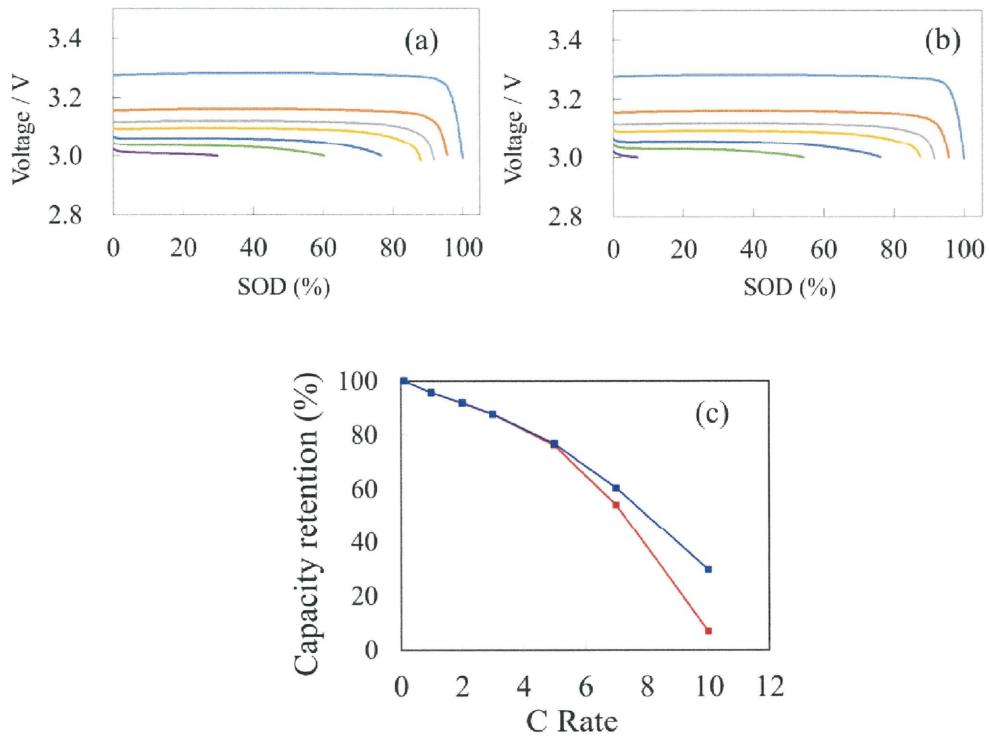


Fig. 104. Simulated discharge curves of the cells with the non-holed LFP electrode (a) and the through-holed LFP electrode (b) on COMSOL Multiphysics. Discharge rate: 0.1(—), 1(—), 2(—), 3(—), 5(—), 7(—) and 10 (—) C. Discharge capacity retention vs. C-rate in through-holed LFP cathodes (■) and non-holed LFP cathodes (■). Each tortuosity of (a) and (b) is 8.

κ 及び σ はそれぞれイオン及び電子伝導率であり、 Φ_e 、 Φ_s はそれぞれ電極及び電解質電位となる。また、 j_{Li^+} は電流密度である。以上の式によってNewmanモデルによる充放電反応は算出されている。

各電極を用いた電池のシミュレーションにおけるレート試験結果をFig.104に示す。高レート下での大きな容量保持率の差異は見受けられ、穴あき電極は穴なし電極より

も放電レート10 Cにおいて20%程度向上していることが分かった。さらに、穴あき開口部のクレーター部分の屈曲度は穴なし電極とは異なり低下していると仮定し、屈曲度を変更した場合のシミュレート上におけるレート試験結果をFig.105に示す。実験で得られた容量保持率の低下挙動とは異なるものの、穴なし電極と比べると穴あき電

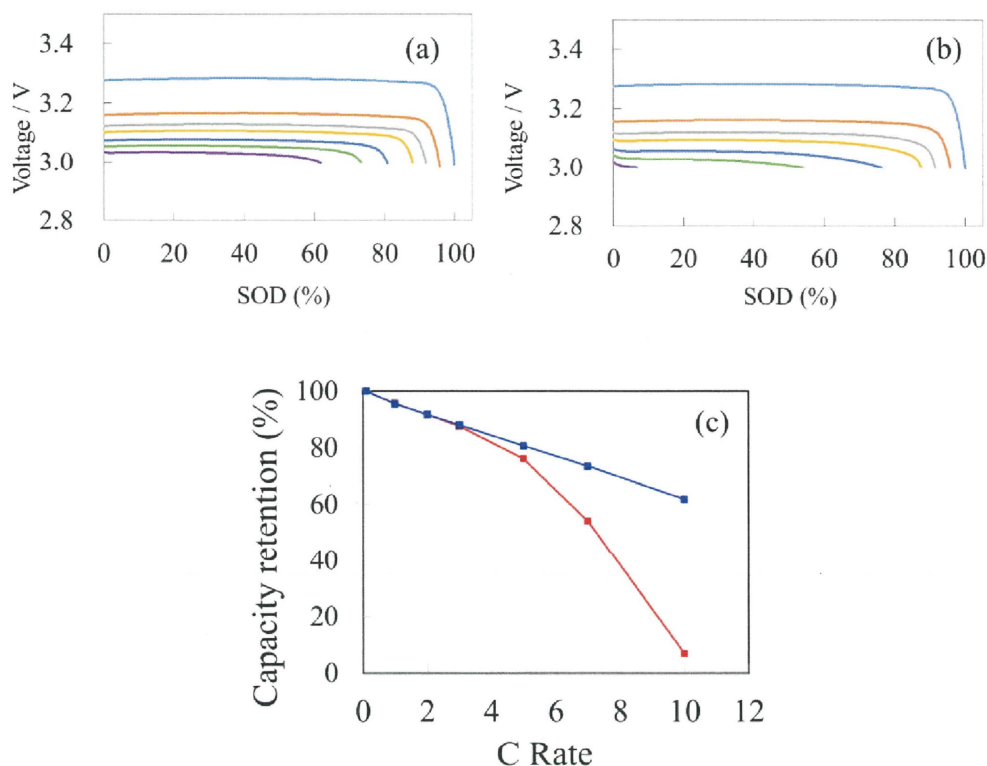


Fig. 105. Simulated discharge curves of the cells with the non-holed LFP electrode (a) and the through-holed LFP electrode (b) on COMSOL Multiphysics. Discharge rate: 0.1(—), 1(—), 2(—), 3(—), 5(—), 7(—) and 10 (—) C. Discharge capacity retention vs. C-rate in through-holed LFP cathodes (■) and non-holed LFP cathodes (■). Tortuosities of (a) and (b) are 5 and 8.

極の方が優れたレート試験結果を示した。屈曲度を変更したことによってより実際の電池での放電反応を反映していることが考えられる。また放電レート0.1及び7 Cにおける電極内部SOD分布について検討した結果をFig. 106に示す。全体のSODが50%の状態における各電極を比較しており、0.1 Cにおける穴なし電極のSOD分布は電極全体においてあまり差異は見受けられなかった。これは電極上での充放電反応において0.1

Cは高レート下と比較するとゆっくりと反応が進行しているためSODの勾配が小さいと考えられる。一方で高レート下でのSOD分布はより低レート下と比べるとより顕著であり、大きな勾配が観測できた。SODが50%進行した時の電極全体のSOD分布において、穴なし電極はセパレーター方向、つまりLi金属との反応によって電極の

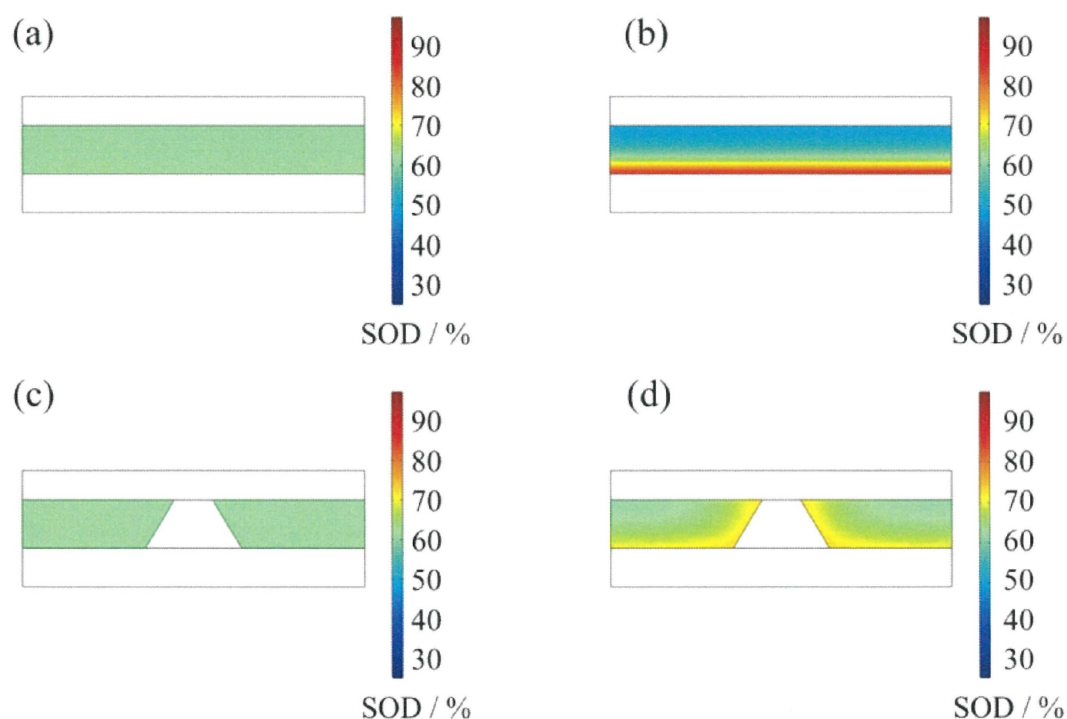


Fig. 106. Simulated SOD distribution of the cells with the non-holed LFP electrode at 0.1C (a) and 5 C (b) and the through-holed LFP electrode at 0.1C (c) and 5 C (d).

SODが高くなっていることがわかる。つまり、Li金属との放電反応によってLi⁺イオンがよりLi金属側から電極側へ移動しているためこのようなSODの勾配が生まれたのではないかと考えられる。一方で、穴あき電極におけるSODの反応分布を穴なし電極と比較すると、0.1 Cだと同様にあまり電極内部においてSODの勾配が見受けられなかった。穴なし電極と同様に高レートになるにつれてSODの勾配は大きくなった。この開口部における現象は実際の電池を用いて測定したレート試験やインピーダンス試験の結果から得られた考察を支持しているものであると考えられる。穴あき開口部に

において反応が進行しているのはグリッド状に電極を加工した場合、反応性が増加し、抵抗値が低下していることや [11]、穴あき加工によって開口部における電解液への湿潤性が増加した実際の電極と同様な傾向がシミュレーションでも起きていると捉えることができる [12]。このことからシミュレーションを用いたレート試験において、実際の穴あき電極を用いた電池の充放電反応分布がどのように生じており、そして開口部付近の寄与を可視的に表現することができた。

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

電極の屈曲度を変更することによって穴あき電極における容量保持率の向上を観測することができた。しかし、穴あき電極の開口部付近ではレーザー照射の影響によって屈曲度が減少することが考えられるが、開口部から離れるにつれてレーザー照射の影響は小さくなることが考えられる。つまり、開口部付近以外の電極の領域では穴なし電極と同等の屈曲度となると考えられる。この仮定を踏まえると、開口部付近のみ屈曲度を変更した電極構造モデルより精密に実際の穴あき電極を表現できていると考えられる。電極の細孔径分布をFig. 107に示す。穴なし電極と穴あき電極において細孔径分布に違いがあるのが得られた。また細孔径分布から算出された各電極の空隙率は穴なし電極が約35.5%であり、穴あき電極が約43%であった。つまり、穴あき開口部の影響によって空隙率が向上したことが分かった。FIB-SEMによる穴あき電極の断面図をFig. 108に示す。レーザーが照射された面におけるLFP活物質層は開口部に亀裂のような空隙があることが観測された。空隙が存在する部分では上記の仮定と同様に屈曲度が低下していると考えられる。一方で、開口部付近ではない電極層では屈曲度は穴なし電極と同様であることが考えられる。COMSOLにおいてこのような屈曲度の勾配を持たせた模式図をFig. 109に示す。電極の横軸に対して中央部では屈曲度が小さくなるように設定した。また、このような曲線ではなく、電極ドメインを設定

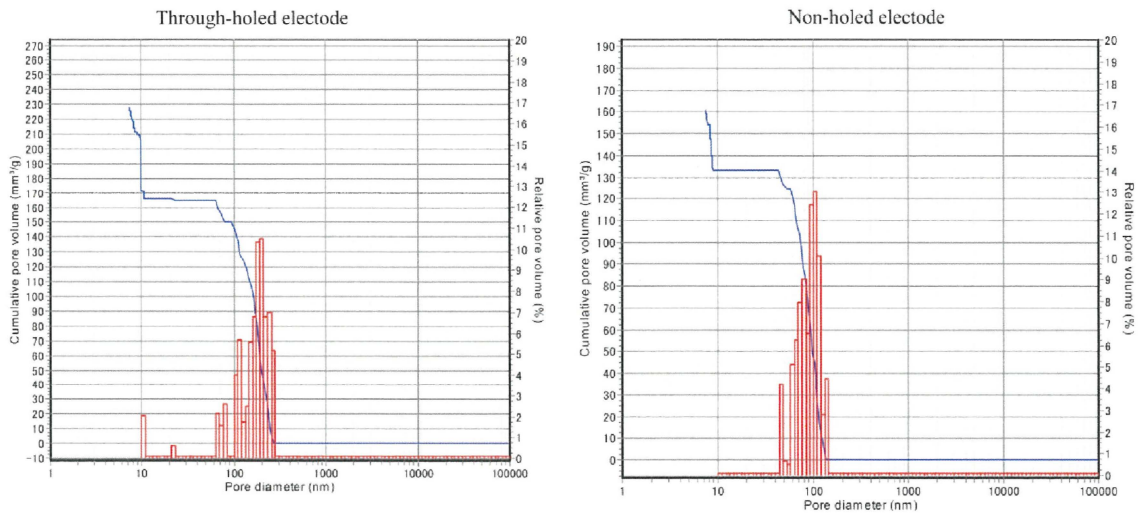


Fig. 107. Pore size distribution of through-holed and non-holed electrodes.

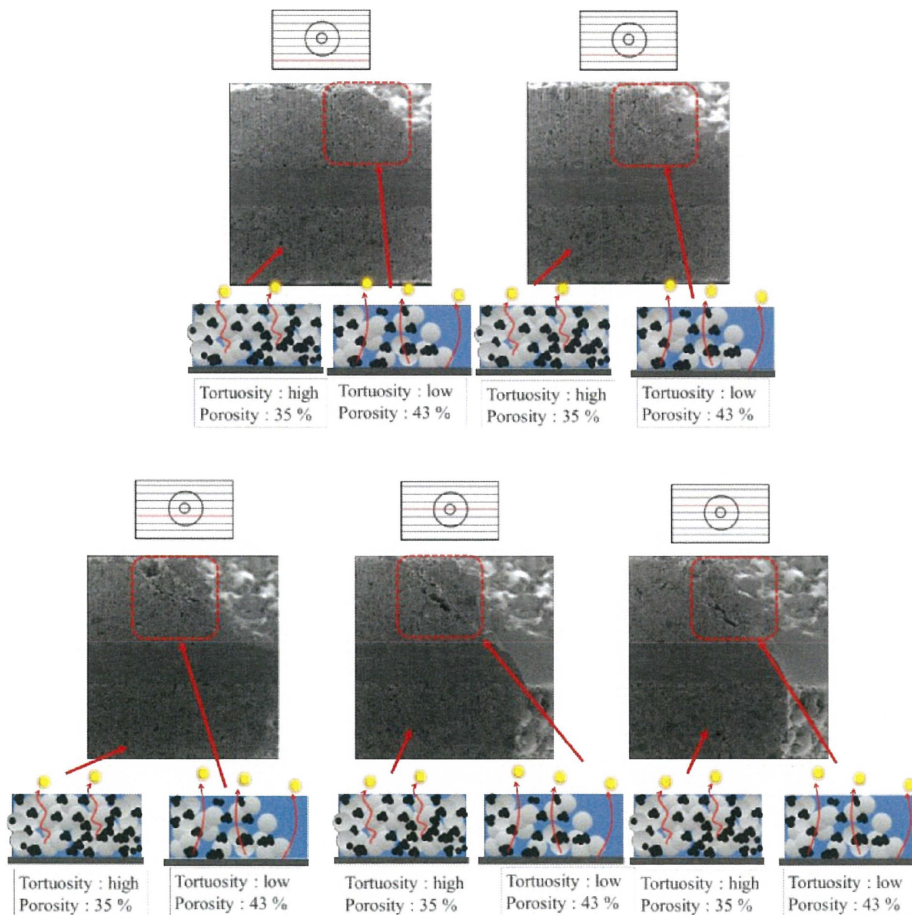


Fig. 108. A cross-sectional FIB-SEM image of porous LFP electrodes

して、電極の開口部付近に近いエリアと遠いエリアにそれぞれ屈曲度を設定した電極構造モデルを適用してみたが、放電反応が進行しなかったことから電極活物質層に逐次的に屈曲度が変化するケースでないと解析が進行しないと考えられる。

この曲線的に屈曲度を変化させた構造モデルに対し、レート試験における開口径依存性を検討した場合の充放電曲線をFig. 110に示す。開口径が20 μm の場合、電極全体の屈曲度を変更した場合と同様に穴なし電極よりも放電反応が高レートでも進行していることが観測できた。開口径を300 μm へと増大させた場合、20 μm の場合と同様に高い充放電容量保持率が得られていることが観測できた。低レートでは同様な放電曲線であることが観測されたのに対して、高レートでは開口径が大きいほど放電容量が低下している挙動が観測された。得られた放電容量に対して放電容量保持率として換算した結果をFig. 111に示す。穴なし電極と比べると穴あき加工を行った電極の方がより優れた放電容量保持率が得られていることが確認できる。放電曲線から得られ

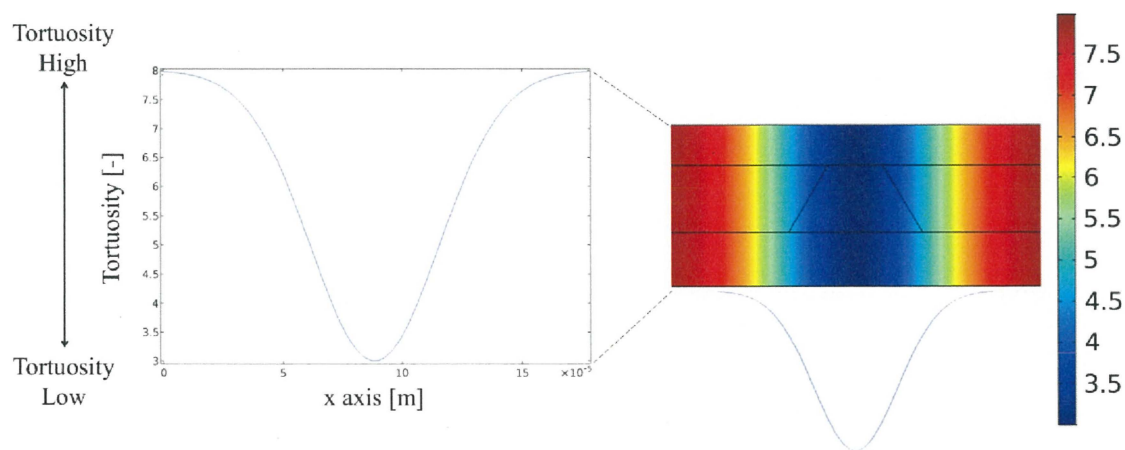


Fig. 109. Schematic of tortuosity in the simulated LFP electrode

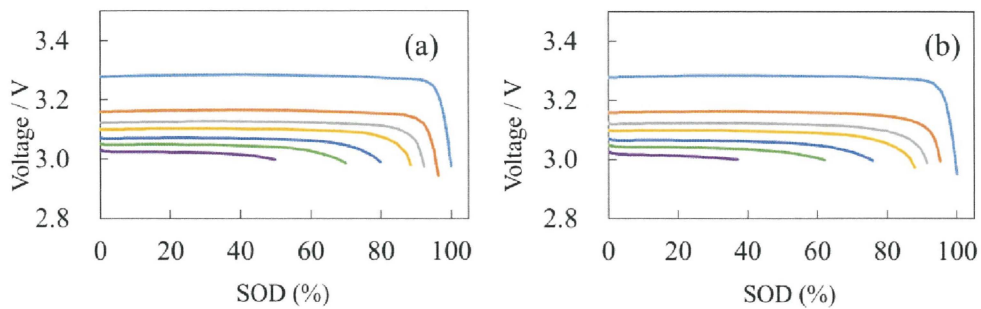


Fig. 110. Simulated discharge curves of the cells with the porous LFP electrodes (a): porous LFP electrodes (hole diameter: 20 μm , hole opening rate: 1%), (b): porous LFP electrodes (hole diameter: 300 μm , hole opening rate: 1%). Discharge rate: 0.1(—), 1(—), 2(—), 3(—), 5(—), 7(—) and 10 (—) C.

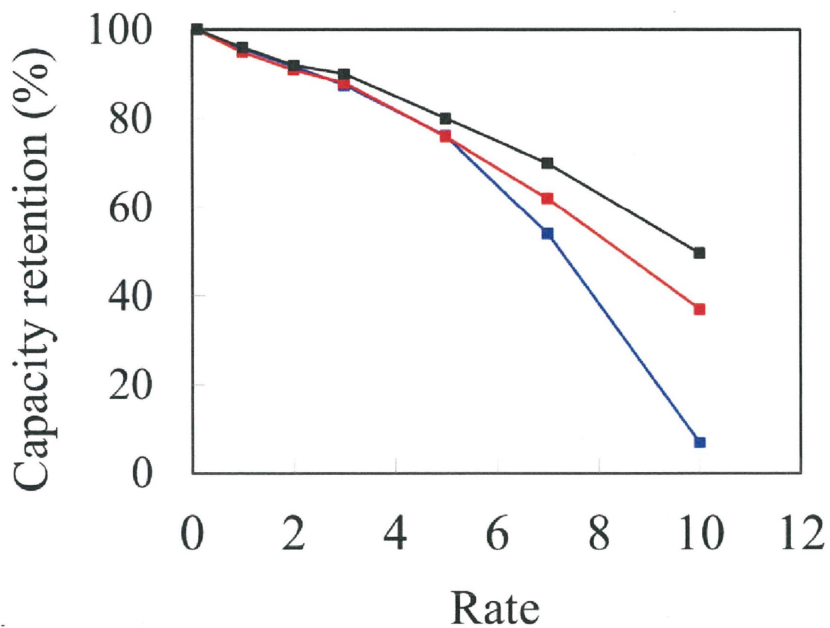


Fig. 111. Discharge capacity retention vs. C-rate in LFP cathodes. The average hole diameter: (■) 20, (■) 300 μm . (■): non-porous LFP electrodes.

た挙動と同様に、開口径が大きい電極の方が放電容量が低下していることが観測できた。穴あき範囲を変えることによる変化として抵抗値が変わることが報告されている [13]。また、この開口径の増大による容量保持率の低下は実際の電極を用いた電池で

も観測されており、電極の開口数が開口径の増大に伴い少なくなったことで反応中における Li^+ イオン拡散抵抗がわずかに増加したためだと考えられる。穴あき電極の放電レート5Cでの放電反応中におけるSOD分布をFig. 112に示す。屈曲度を電極全体において低下させた場合では、電極のSOD分布は穴なし電極と比べると均一に反応が進行していく様子を観測されていた。今回の穴あき電極では開口部以外の領域では穴なし電極と同様に放電反応に伴った勾配のあるSOC分布が得られていることが観測できた。つまり、屈曲度の高い領域と低い領域を伴った実際の穴あき電極に近い放電反応がシミュレーション上でも行うことができた。開口径を変化させた場合でも同様な放電反応が進行している様子を観測することができた。このような電極の穴あき開口部における反応性の変化はこれまでの種々の解析でも得られており [14]、このことから、低下した屈曲度を穴あき電極開口部に適用した構造モデルでも容量保持率が向上することが明らかとなった。

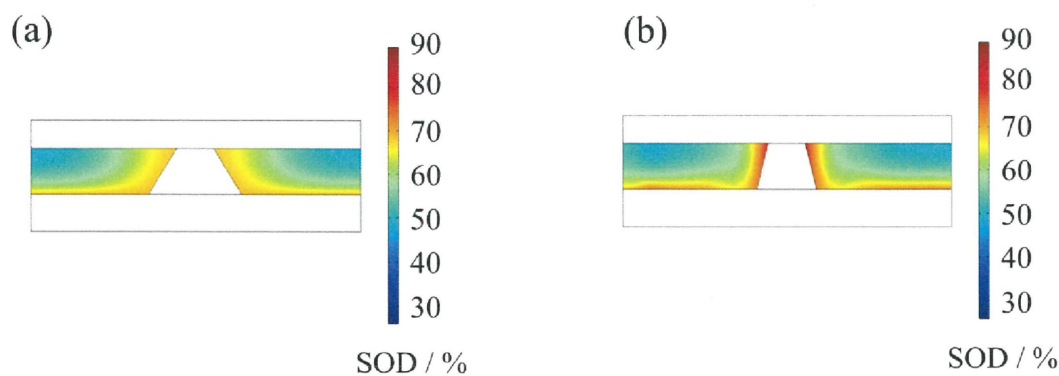


Fig. 112. Simulated SOD distribution of the cells with the through-holed LFP electrode at 5C. Hole diameter: 20 (a) and 300 (b) μm ,

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

電極の構造に関して充放電容量保持率が影響する因子として、電極活物質層の膜厚が関係している。電極の膜厚が十分に薄い場合だと、電極活物質における Li^+ イオン拡

散抵抗は充放電反応を阻害せず、電極本来の充放電容量を得ることが可能である。一方で、電極の膜厚が増加した場合、セパレーターを介して Li^+ イオンが対極へと移動するためには薄い電極よりも Li^+ イオンが移動する距離が増加する。したがって、 Li^+ イオン拡散抵抗が増大して高レート下における充放電容量保持率は低下してしまうことが考えられる。これまでの検討において、穴あき開口部を設けることによって膜厚が増加した電極でも放電容量保持率の低下が抑制されていることが観測できている。今回、膜厚を増加させた電極構造モデルを作製し、電極の膜厚が増加した際における穴あき加工の有効性について検討した。電極の膜厚を増加させた穴あき加工電極の模式図をFig. 113に示す。これまでの電極膜厚が $25\ \mu\text{m}$ であったのに対し、厚膜化させた電極では二倍の電極膜厚となるように設定した。電極を厚膜化させた場合における穴あき電極のレート試験における放電曲線をFig. 114に示す。今回の電極においても、穴あき電極に関しては屈曲度を曲線的に変更させた条件を用いて解析を行った。低レートでは各電極において大きな差異は観測されなかった。一方で、厚膜化した穴なし電極では放電レート $5\ \text{C}$ 付近で大きくSODが低下する様子が観測された。また、厚膜

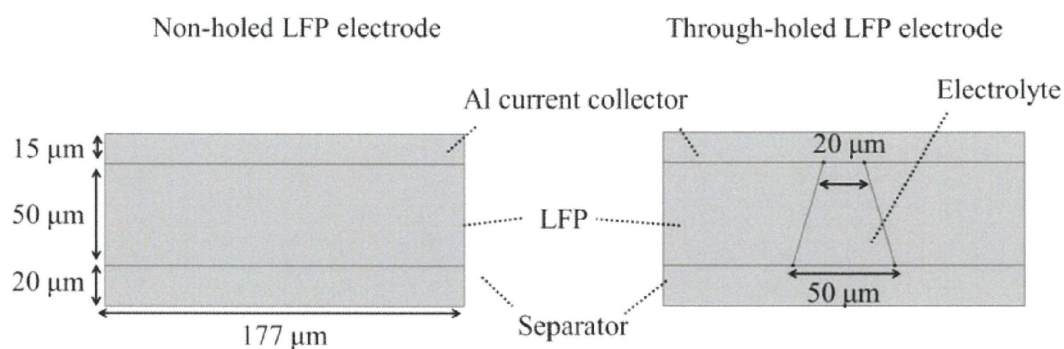


Fig. 113. Schematic of the non-holed LFP electrode and the through-holed LFP electrode on COMSOL Multiphysics.

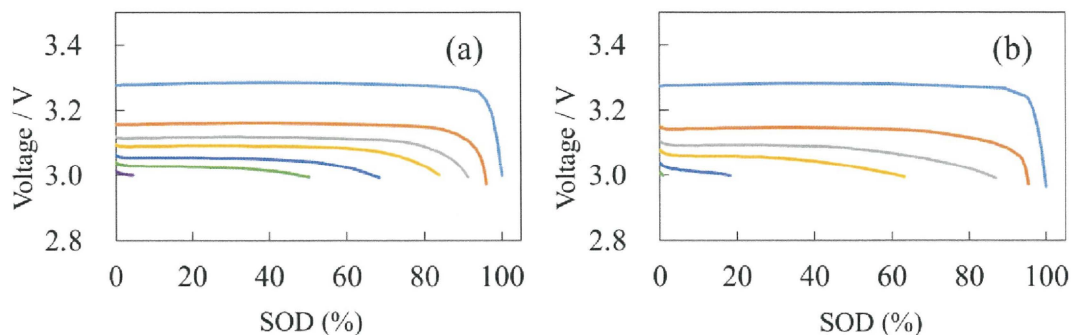


Fig. 114. Simulated discharge curves of the cells with the non-holed LFP electrode (a) and the through-holed LFP electrode (b) on COMSOL Multiphysics. Discharge rate: 0.1(—), 1(—), 2(—), 3(—), 5(—), 7(—) and 10(—) C. The thickness of LFP layers: 50 μm .

化された電極において、穴あき及び穴なし電極どちらにおいても放電レート10 Cにおいて大きくSODが低下することが分かった。放電容量保持率をまとめた結果をFig. 115に示す。高レート放電下において、各電極の放電容量保持率は厚膜化されたことによって実際の電極と同様に大きく低下していることが明らかとなった [15, 16]。穴なし電極に着目してみると、放電レート5 Cにおける容量保持率は、電極膜厚が25 μm の場合70%程度得られているが、厚膜化した場合20%以下となっていることが観測できた。これは、先述したように、厚膜化されたことによって電極中の Li^+ イオン拡散抵抗が増大したため、放電容量保持率が低下したと考えられる。厚膜化した穴なし電極では放電レートが7 Cにおいてほとんど放電容量が得られずに、規定電圧に到達していることが観測された。一方で、厚膜化した穴あき電極では放電レートが高くなっても放電容量保持率の低下が抑制されていることが観測できた。電極に穴あき加工を施したことによって反応表面積が増加し、さらにレーザー照射の影響によって開口部における屈曲度が大きく低下したことが要因であると考えられる。放電レート7 Cにおいて厚膜化した穴なし電極の放電容量保持率はほぼ0%だったのに対して、厚膜化させた穴あき電極では60%と大きく容量保持率が向上している結果を得ることができ

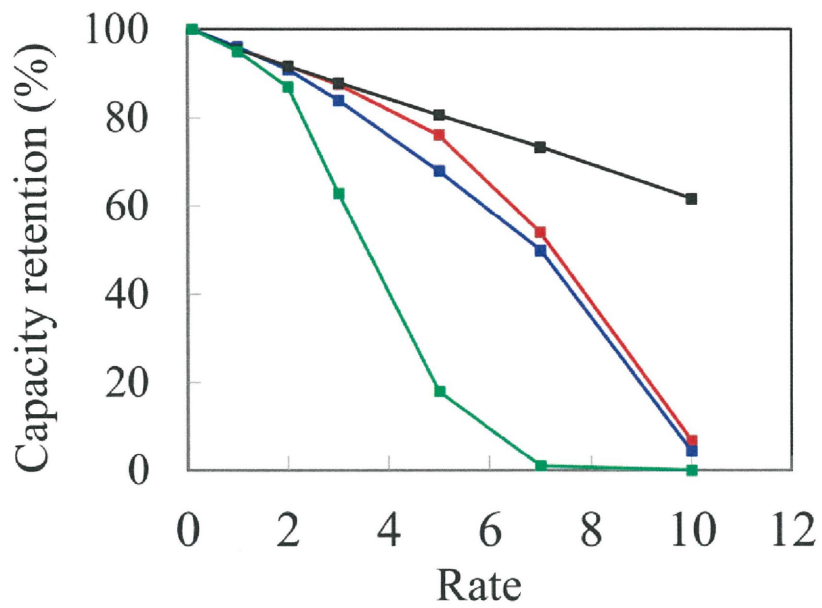


Fig. 115. Discharge capacity retention vs. C-rate in through-holed LFP cathodes having the layer thickness of 25(■) and 50(■) μm and non-holed LFP cathodes having the layer thickness of 25(■) and 50(■) μm

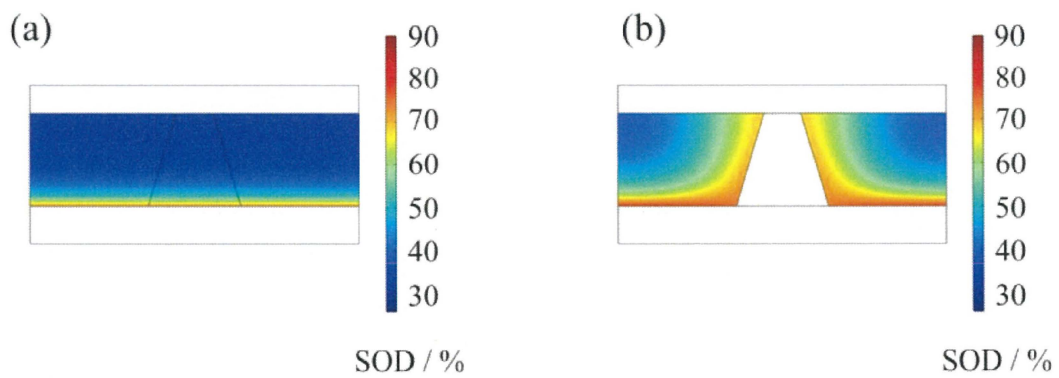


Fig. 116. Simulated SOD distribution of the cells with the LFP electrodes at 5 C. (a): the through-holed LFP electrode. (b): non-holed LFP electrode.

た。放電レート5 Cにおける放電50%完了状態の各電極のSOD分布をFig. 116に示す。これまでに得られた結果と同様に、穴なし電極ではSODの分布は二次元平面的に電極内にて広がっている様子が確認できる。一方で、穴あき加工された電極では穴の側面からも放電反応が進行していく様子を観測することができた。

7.5 各電極の屈曲度の測定

各電極を用いた電池のシミュレーションにおけるレート試験結果から、穴あき電極の開口部において Li^+ イオン拡散経路が存在し、また電極の屈曲度が低下していることが充放電反応を促進させていることが示唆された。このことから、実際の穴あき及び穴なしLFP電極の屈曲度を求めることを試みた。各電極を対向させた時の模式図をFig. 117に示す。セパレーターを介して電極が配置されており、電極の大きさは 2 cm^2 であり、厚さは約 $30\text{ }\mu\text{m}$ のものを用いた。同様なインピーダンス試験を行った場合における得られるナイキストプロットの模式図Fig. 118に示す。電解液に溶解させた過塩素酸テトラブチルアンモニウム濃度は小さければ小さいほどイオン抵抗に起因した低周波領域のスパイクが得られることが報告されている。つまりイオン導電率がイオン抵抗と相関性があることがわかる。また、電極に対する圧力が大きければ大きいほど

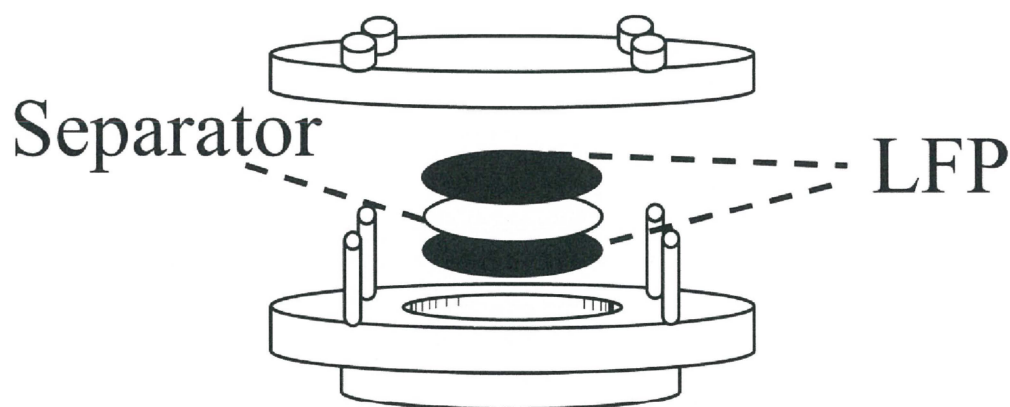
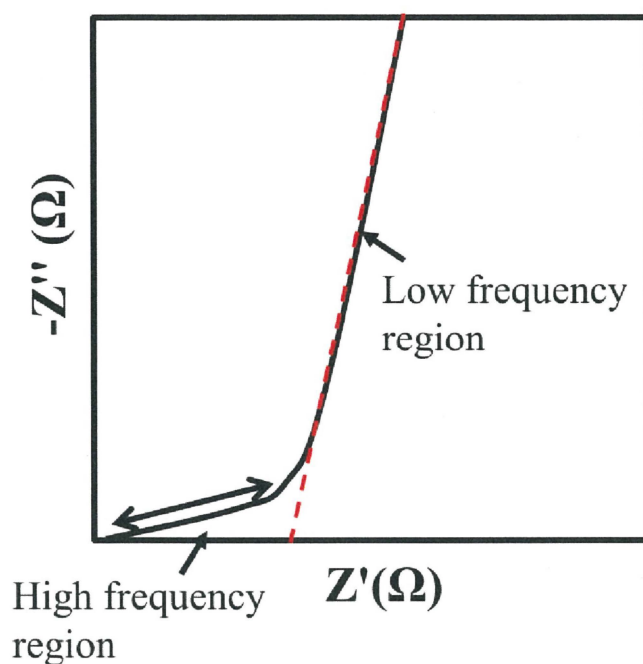
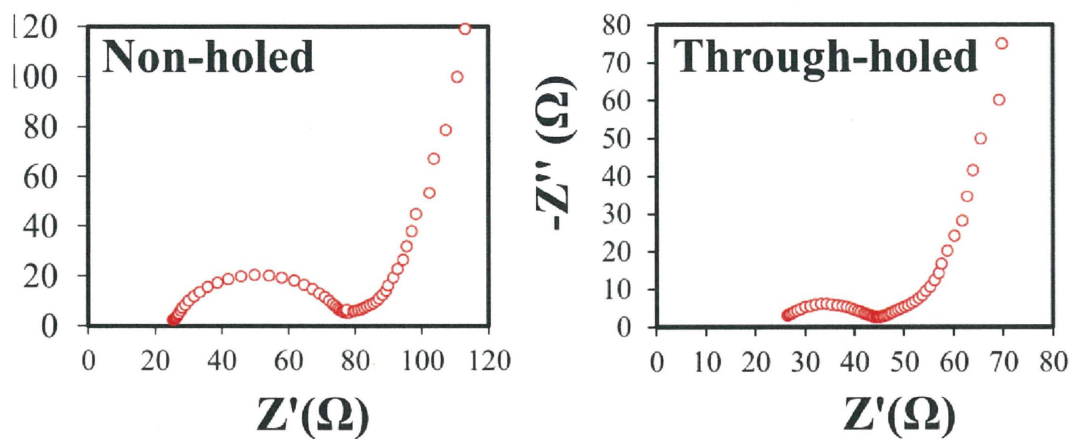


Fig. 117. Schematic of the symmetric cell with LFP electrodes.



18. Schematic of nyquist plot obtained from the cell with tetrabutyl ammonium orate solution.



19. Nyquist plot obtained from the cell with non-holed and through-holed LFP electrodes.

と集電体の接触抵抗を減らすことができ、イオン抵抗を抽出することが容易と低周波領域から横軸の切片における値を3倍したものがおよそそのイオン抵抗とすることができる [5, 6]。こうして得られたイオン抵抗とイオン導電率を持ちい

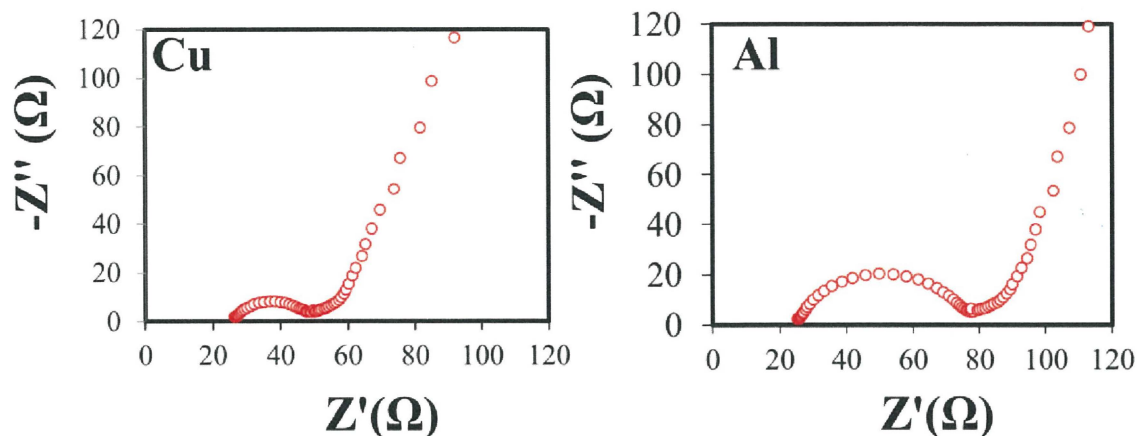


Fig. 120. Nyquist plot obtained from the cell with non-holed LFP electrodes using Cu and Al current collector.

ることで屈曲度を算出することが可能となる。各電極を用いたインピーダンス試験結果をFig. 119に示す。穴なし電極及び穴あき電極では形状的に同様なスペクトルであることが観測できた。各電極共に円弧があるのが観測できたがこれは電極活物質と集電体と接触抵抗であることが考えられる。円弧を含めても穴あき電極の内部抵抗値は穴なし電極と比べて小さいことが観測できた。これはこれまでのリチウム塩を用いたインピーダンス試験と同様な傾向であった。低周波領域から横軸に切片を引いた場合において、穴なし電極と穴あき電極のイオン抵抗を算出するとそれぞれ168および78 Ω であった。これを用いて屈曲度を算出した結果、穴なし電極及び穴あき電極の屈曲度は7.7及び4.1であった。このことから、レーザーを照射されたことによって、穴あき電極の屈曲度は全体的に減少していることが示唆された。今回の測定法では接触抵抗が円弧として表れてしまい、正確な屈曲度が測定できなかったが、それでも穴あき電極の屈曲度における穴なし電極との差異を確認することができた。接触抵抗を減らす試みとして、集電体をアルミではなく銅にすることで接触抵抗が減らせることが報告されている。穴なし電極における銅集電体を用いた場合における効果について検討した結果をFig. 120に示す。アルミ集電体を用いた穴なし電極と比較すると銅集電体

を用いた場合ナイキストプロットの円弧が小さくなっていることが確認できる。つまり、穴なし電極における活物質と集電体との接触抵抗が減少していることが考えられる。しかし、銅集電体を用いても完全に接触抵抗を無くすことはできなかった。これは、LFP活物質が高い接触抵抗を有しているためこのような結果となったことが考えられる。今後は別の方法による屈曲度の測定も必要であると考えられる。

7.5 総括

3次元非貫通集電体を用いた電池を作製し、レート試験による電気化学特性評価を行った。高レート時における容量保持率はピコ秒パルスレーザーを用いて作製された穴あき貫通電極と同様な結果を示した。穴あき加工によって集電体構造を3D化することだけでなく、凹凸をつけることによって同様な成果が得られるということが分かった。大きな凹凸であるほど容量保持率の向上が顕著であったことから従来の電極よりも電極活物質層と集電体の接触が増加し、容量保持率が向上したと考えられる。接触面積をより向上させる方法に関して、穴あき加工を行うことが考えられるが、3次元非貫通集電体に対してさらに穴あき加工を施してもあまり差異が見受けられなかったため低温下といった電池を作動させるうえで過酷な条件にした場合こういった挙動となるかが重要であると推測する。もし穴あき加工を3次元非貫通集電体に施した場合、より低温でも安定して作動することができれば、穴あき加工による3次元化を電極に施すことの有効性を確認することができる。3次元非貫通集電体と比べて穴あき加工を施した電極はより立方的に3次元化されていることになっており、電解液の移動といった事象に関してより優位性があると考えられる。

これまでの結果を基にCOMSOL Multiphysicsを用いて穴あき電極を用いた場合の充放電挙動を解析した。穴なし、穴あり各電極の放電容量保持率において実際の電池を用いた場合と同様に穴あき電極のほうが優れていることが分かった。電極のSOC分布では穴あき電極の開口部において放電反応が進行していることを観測した。また、電極表面でのSOC勾配が大きいのは実際の電池を用いた解析において得られた推察を支持していた [17, 18]。また、屈曲度を電極全体ではなく、曲線的に推移させた場合でも穴あき電極の放電容量保持率は穴なし電極よりも優れていることが観測できた。屈曲度が容量保持率向上に関して重要な因子であると考えられる。穴なし電極の屈曲度を低下させた場合、同様なことが起きると考えられるが、穴あき加工電極はより電

解液との接触を持つことから、屈曲度を変更したとしても穴あき加工電極の方がシミュレーション上でも優れていると考えられる。また、電極の開口部を大きくした場合放電容量保持率が開口部が小さい場合よりも低下することが得られた。さらに、電極の膜厚を増加させた場合穴あき電極のほうが穴なしよりも放電容量保持率の低下を抑制できた。COMSOL Multiphysicsの特徴の一つとして、実際の電池を用いなくとも擬似的に種々のパラメーターを用いた充放電試験が可能であり、今後は実際の電池で得られるインピーダンス測定の結果を含めて [19, 20]、電池を二次元的な解析から三次元的な解析へと拡張してさらに充放電プロセスの検討を進める必要がある。

References

- [1] N. Böckenfeld, R.S. Kühnel, S. Passerini, M. Winter, A. Balducci, Composite LiFePO₄/AC high rate performance electrodes for Li-ion capacitors, *J. Power Sources*, 196 (2011) 4136-4142.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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 (2020) 013506.
- [5] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehl, W.A. Wall, H.A. Gasteiger, Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2016) A1373-A1387.
- [6] L. Cai, R.E. White, Mathematical modeling of a lithium ion battery with thermal effects in COMSOL Inc. Multiphysics (MP) software, *J. Power Sources*, 196 (2011) 5985-5989.
- [7] F. Pouraghajan, H. Knight, M. Wray, B. Mazzeo, R. Subbaraman, J. Christensen, D. Wheeler, Quantifying Tortuosity of Porous Li-Ion Battery Electrodes: Comparing Polarization-Interrupt and Blocking-Electrolyte Methods, *J. Electrochem. Soc.*, 165 (2018) A2644-A2653.
- [8] B. Suthar, J. Landesfeind, A. Eldiven, H. A. Gasteiger, Method to Determine the In-Plane Tortuosity of Porous Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 165 (2018) A2008-A2018.
- [9] I. V. Thorat, D. E. Stephenson, N. A. Zachariasa, K. Zaghbib, J. N. Harba, D. R. Wheelera, Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials, *J. Power Sources* 188 (2009) 592-600.
- [10] N. Yang, X. Zhang, B. Shang, G. Li, Unbalanced discharging and aging due to temperature differences

- among the cells in a lithium-ion battery pack with parallel combination, *J. Power Sources* 306 (2016) 733-741.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] W. Pfleging, P. Gotcu, Femtosecond laser processing of thick film cathodes and its impact on lithium-ion diffusion kinetics, *Appl. Sci.*, 9 (2019) 3588.
- [14] P. Smyrek, J. Pröll, H.J. Seifert, W. Pfleging, Laser-induced breakdown spectroscopy of laser-structured Li(NiMnCo)O₂ electrodes for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2015) A19-A26.
- [15] M. Singh, J. Kaiser, H. Hahn, Thick electrodes for high energy lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) A1196-A1201.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] R. Scipioni, P.S. Jørgensen, C. Graves, J. Hjelm, S.H. Jensen, A physically-based equivalent circuit model for the impedance of a LiFePO₄/graphite 26650 cylindrical cell, *J. Electrochem. Soc.*, 164 (2017) A2017-A2030.
- [20] 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.

Chapter 8

穴あきグラファイト電極積層セルのLi⁺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

穴あき加工を施したグラファイト電極のSEM像をFig. 121に示す。グラファイト電極に対して開口径を10~50 μm 変化させた場合、より細かい開口径でも貫通孔が設けられていることが観察できた。これまでの電極と同様に、開口径を大きくしてもクレータ状の穴が形成されていることが確認できた。より詳しく電極状態を観察するために断面SEM観察を行った結果をFig. 122に示す。表面SEM観察で得られた知見と同様に、入射面におけるグラファイト層はクレータ状になっていることが確認できた。この穴あきグラファイト電極に対するレーザー照射による化学的な影響を評価するために、顕微ラマン分光法を用いた顕微ラマン分光法における結果をFig. 123に示す。ラマン分光装置を用いて開口部付近と未開口部付近、そしてグラファイト粉末を測定した場合、同様なスペクトルが得られていることが観測できた。グラファイト粉末のスペクトルにおいて、1590付近と1350 cm^{-1} 付近にピークが存在している [1]。これらはそれぞれグラファイトの構造及び欠陥構造に起因するピークであり、Gバンド及びDバンドとして評価することができる。このGバンド/Dバンドはグラファイト粉末において4:1であった。この割合は穴あきグラファイト電極の未開口部及び開口部でも同様な割合であることが分かった。つまり、グラファイト粉末と異なるバンド比であるならば化学的な影響を受けたことが考えられるが、今回の結果の場合、レーザー照射によるバンド比の変化はないことがわかる。このことから、レーザー照射による化学的な変化は生じていないことが示唆された。XPSの測定結果をFig. 124に示す。穴あき電極のスペクトルと穴なし電極のスペクトルを比較した所、どちらの電極においてもグラファイトに起因するC-CピークとC-Oピークが観測された [2]。観測されたスペ

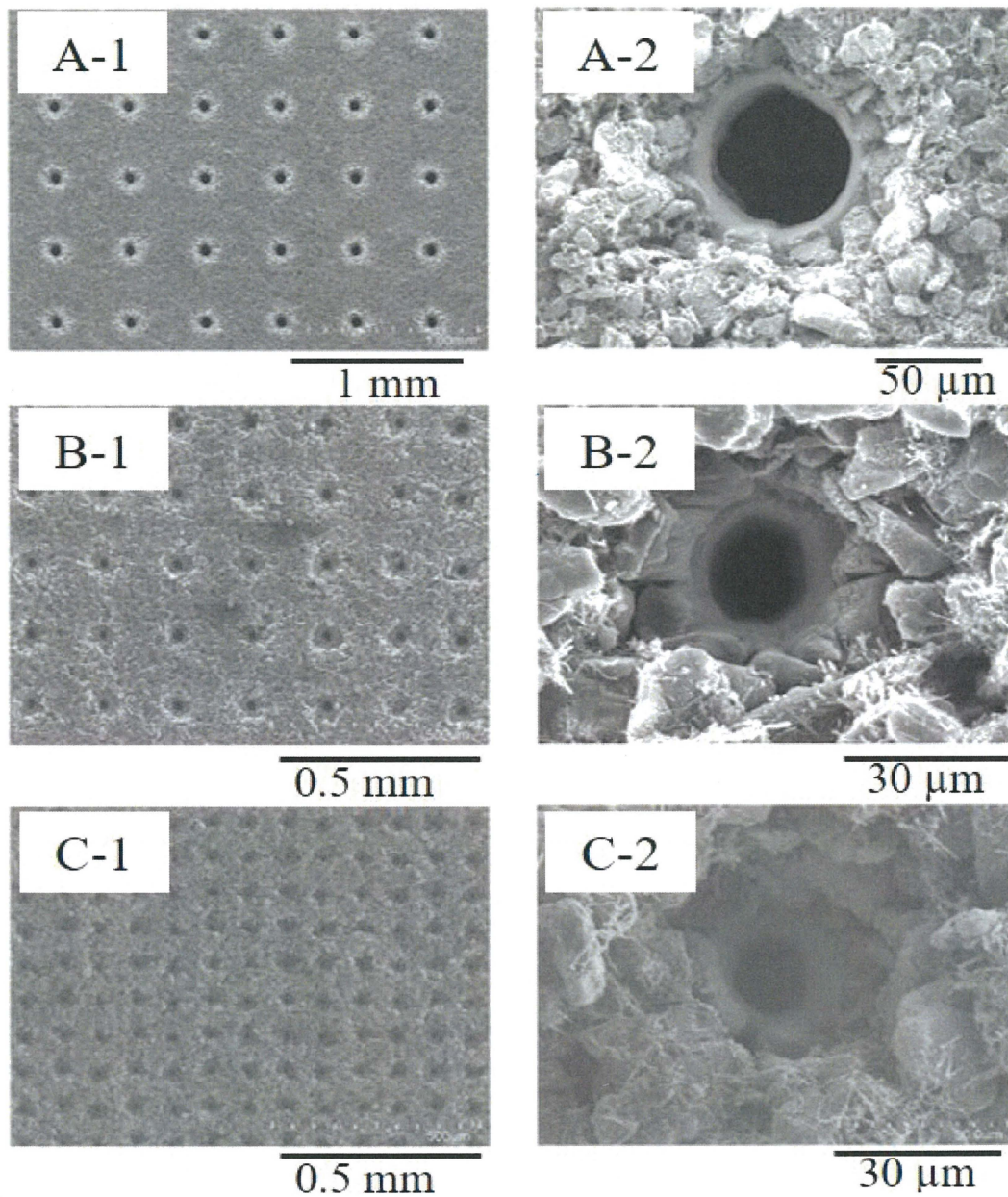


Fig. 121. SEM images (1: low magnification, 2: high magnification) of prepared porous graphite electrodes in a view from the plane of the incident laser. The opening rate of hole on the electrode: 1%. The average hole sizes were (A) 50, (B) 20 and (C) 10 μm.

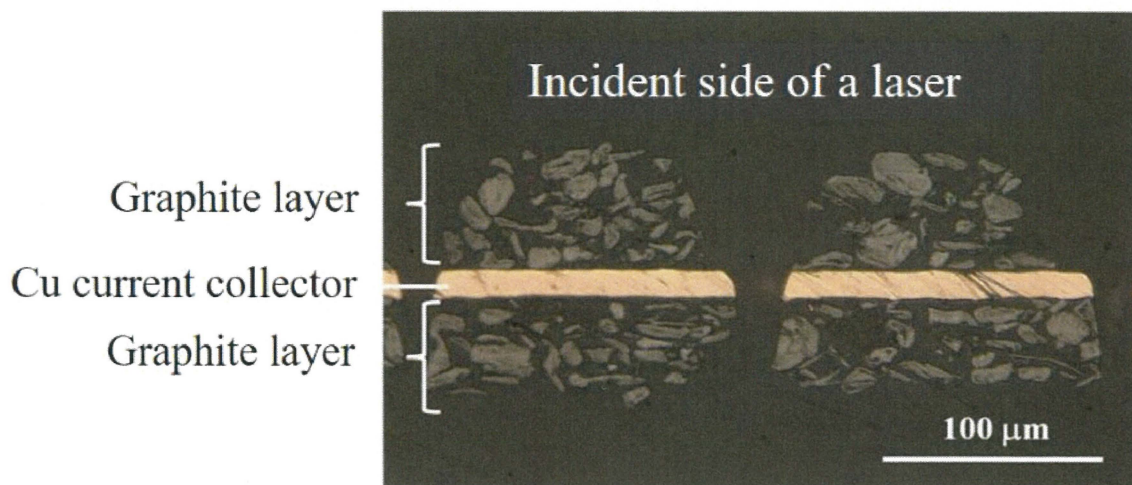


Fig. 122. Cross-sectional SEM image of porous graphite anode electrode (opening rate of hole on the electrode: 1%, hole size: 20 μm).

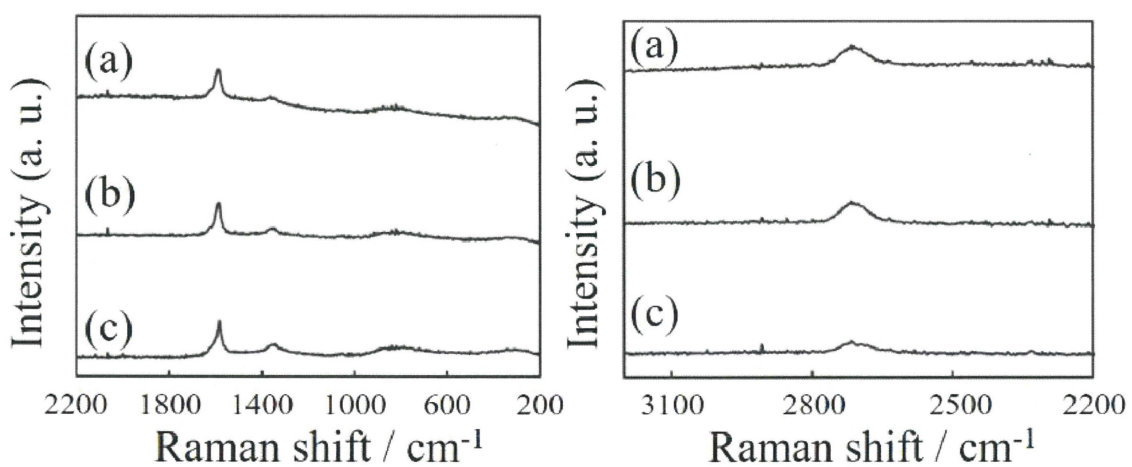


Fig. 123. Raman spectra of (a) graphite near the hole on the graphite electrode (opening rate of hole on the electrode: 1%, hole size: 50 μm), (b) graphite deposited on the Cu current collector and (c) graphite powder.

クトルについて、レーザーが照射された場合新たなピークが観測される可能性もあったが穴あり電極において新たなピークは検出されなかった。このことからラマン分光法においても得られた傾向と同様にレーザーによる電極の化学的な変化は起きていないことが示唆された。

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

作製されたグラファイト電極を用いたLICセルを簡略化させた [3-5]自作セルのプレドープ試験結果をFig. 125に示す。集電体に穴を開けた場合とグラファイトを塗布してから穴あき加工を行った場合を比較している。開口径を小さくした場合穴の数は増加し、開口径が小さくなるほどプレドープされたグラファイト電極の枚数は増加していることが観測できた。つまり、穴を小さくすることでプレドープ速度は向上していることが観測できた。また、集電体に穴を開けた後グラファイトを塗布した結果よりも、グラファイトを塗布した後穴あき加工を施した場合の方がプレドープされたグラファイト電極の枚数は増加しており事が観測された。電極の枚数として比較した場合、40時間プレドープを行った場合だと開口径20 μm のとき穴あきグラファイト電極は全ての電極(10枚)がプレドープされていたのに対し、穴あき集電体を用いると5枚程度であることが観測された。この結果は穴の開いた電極の構造に起因していると考えられる。穴あきグラファイト電極では塗布した後にレーザーを照射しているため最終的に穴の開いた電極となっているが、穴あき集電体だと穴の開いた場所に対してグラファイト粒子が入り込んだ状態となっていると考えられる。穴に存在するグラファイト粒子は、プレドープ反応が進行した際に Li^+ イオンの拡散を阻害し積層された電極において穴あきグラファイト電極と比較するとプレドープ反応速度を低下させている可能性がある。積層枚数が10枚であるのであれば、10枚に相当する Li^+ イオンの拡散抵抗が生じていることになり、その結果として穴あきグラファイト電極の方が優れたプ

レドープ速度を示したのではないかと考えられる。プレドープは進行具合によって性能も変化することから、[6, 7]全体に均一に反応が進行する電極状態の方がより適切な状態であると考えられる。つまり、電極の構造をよりLi⁺イオン拡散に適した状態にすることでプレドープ速度が向上することが得られた。

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

上記の結果を基に、開口径を20 μmそして開口率を1%とした穴あきグラファイト電極におけるプレドープ試験の反応温度依存性をFig. 126に示す。温度を25から65 °Cにおいて各規定時間ごとにプレドープ反応を行った結果、穴あきグラファイト電極は反応20時間において反応温度を55 °Cとした場合、すべての電極がプレドープされている結果を得ることができた。プレドープ反応は温度が上昇した結果反応速度が向上したことが考えられる。これ以上の温度で行ったプレドープ試験を行った場合、より反応速度が向上し、さらにプレドープされる枚数が少ない時間で行うことができると考えられるが、これ以上の温度の場合、電解液の蒸発や分解も考慮しなければならない有機系電解液が分解するとリチウム塩が残ってしまい、反応を阻害することが考えられる。そのため、電解液は今回試験した温度範囲で用いることが最適である。穴あき

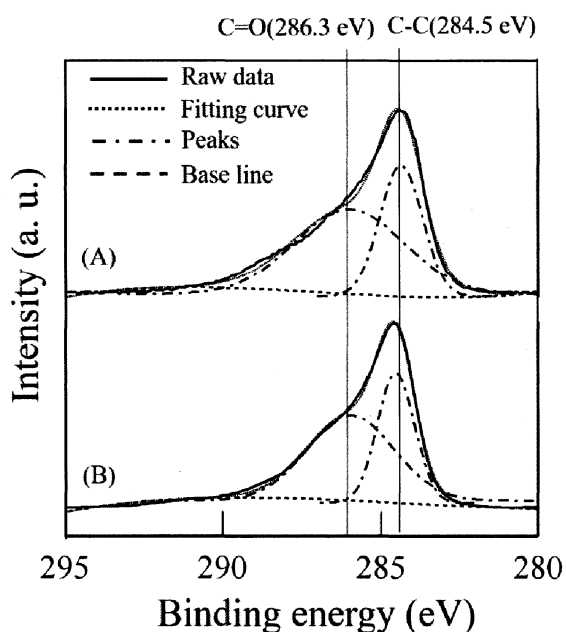


Fig. 124. XPS spectra of (A) graphite layer having the hole on the graphite electrode (opening rate of hole on the electrode: 1%, hole size: 50 μm) and (B) non-porous graphite deposited on the Cu current collector.

集電体にグラファイトを塗布した結果だと室温以上でもすべての電極にプレドープされた結果を得ることができたが、反応時間を60時間以上費やさなければなら

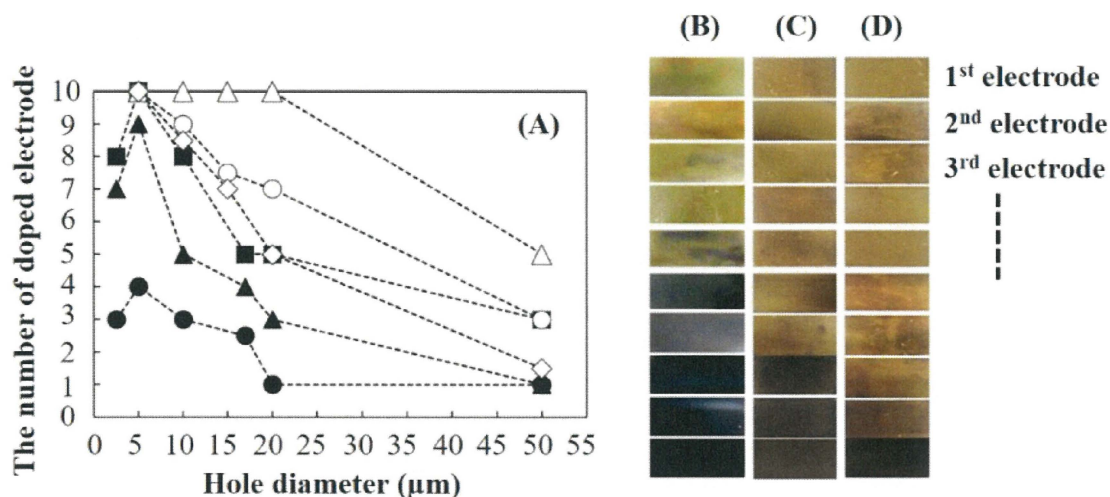


Fig. 125. (A) Dependence of the number of doped electrode in the porous graphite (◇, ○, △) and graphite/porous Cu current collector (●, ▲, ■) anodes, which were laminated, after pre-doping reaction for 15 (◇), 20 (○, ●), 40 (△, ▲) and 60 (■) h on the average hole diameter on graphite layer and current collector. The opening rate of holes on the graphite and Cu current collectors are 1%. Micrographs of porous graphite electrodes (average hole diameter: 20 (B), 15 (C) and 10 (D) μm, opening rate: 1%) doped for 15 h at 25 °C.

ず、プレドープに時間がかかる結果となった。また、反応時間を60時間以下にした場合では反応温度を高めてもすべての電極にプレドープされていないことがわかった。穴あきグラファイト電極と比較すると穴あき集電体を用いた場合のほうが開口径依存性での試験結果と同様にプレドープ反応は低下している結果となった。つまり、反応温度におけるプレドープ反応速度においても電極の構造が重要であることがわかり、電極に穴をあけた状態で用いることが重要であることが示唆された。

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

穴あきグラファイト電極の反応速度をより詳しく調べるために、グラファイト電極に対してプレドープが行われているときの充電容量の経時変化を調べた。電極の積層状

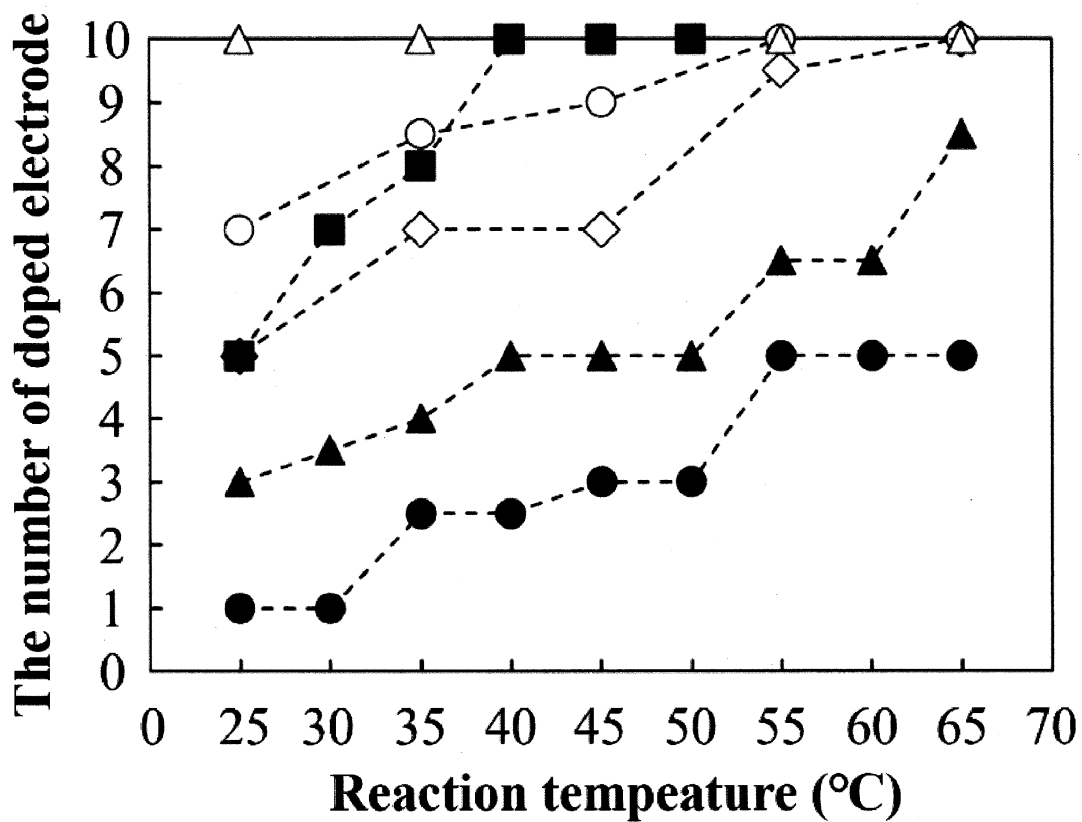


Fig. 126. Dependence of the number of doped electrode in the porous graphite (◇, ○, △) and graphite/porous Cu current collector (●, ▲, ■) anodes (average hole diameter on graphite layer and current collector: 20 μm), which were laminated, after pre-doping reaction for 15 (◇), 20 (○, ●), 40 (△, ▲) and 60 (■) h on the reaction temperature. The opening rate of holes on the graphite and Cu current collectors are 1%.

態の模式図と電極の充電容量の経時変化をFig. 127に示す。この電極においてLi金属と片面グラファイト電極を一枚のセパレーターを介して場合、六枚のセパレーターを介して充電させた場合を比較するとほぼ同様な充電曲線であることが得られた。充電初期から400mAh g⁻¹付近にかけて直線的に充電容量は増加していることが観測できる。一方でそれ以降では急激に充電反応が進行しない結果となった。充電の容量がグラファイト理論容量(400mAh g⁻¹)を越えて充電されたことを考察すると、過剰の電気量はSEI形成に費やされたためだと考察した。また、電極反応は経過時間の1/2乗に比例し

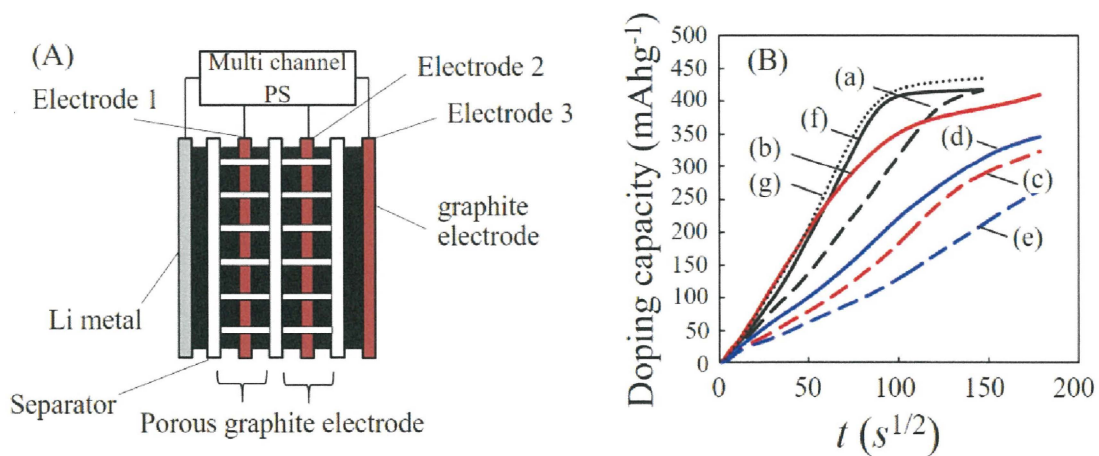


Fig. 127. (A) Schematic description of a cell used in the doping reaction and (B) doping capacity (sum of coulomb followed since graph electrodes and a Li metal were contacted) vs. $t^{1/2}$. The cell was constructed with two porous graph electrodes (electrode 1 and 2), a non-porous graph electrode (electrode 3) and a Li metal. (a): the capacity vs. $t^{1/2}$ at the electrode 3 when the electrode 3 and Li metal were electrically contacted to start doping reaction, (b) and (c): the capacity vs. $t^{1/2}$ at the electrode 1 (b) and electrode 3 (c) when the electrode 1, 3 and Li metal were electrically contacted, (d) and (e): the capacity vs. $t^{1/2}$ at the electrode 2 (d) and electrode 3 (e) when the electrode 2, 3 and Li metal were electrically contacted. (f), (g): cells were constructed with a non-porous graph electrode, a Li metal and separators. In (f) and (g), one and six separators were used between a non-porous graph electrode and Li metal, respectively.

ていることから、電極反応によるLi⁺イオン拡散は一次元的であると推測される [8]。また、この一次元拡散は今後の検討においても同様な傾向が得られた。この一次元拡散と経過時間における積層された電極の充電容量の変化を観測し、プレドープ反応の挙動を考察するために穴あきグラファイト両面電極を先ほどの片面電極とLi金属との間に挿入した。まず、先ほどと同様にLi金属と片面グラファイト電極を短絡させた場合の充電容量の経時変化において、先ほどよりも充電速度は低下していることが観測された。これは充電反応がセパレーターのみだとスムーズに行われるのに対して、穴あきグラファイト電極が反応を阻害していたことが考えられる。しかし、開口部を介してLi⁺イオン拡散することができたためもし挿入されたグラファイト電極に穴が開いていない場合だと反応がうまく進行せず、穴あきグラファイト電極よりも反応速

度が低下していた可能性がある。次に、挿入された二枚の穴あきグラファイト電極の内、Li金属に近い電極(Electrode 1)の端子と片面グラファイト電極の端子をLi金属の端子を短絡させた場合、(c)のドーピング反応はこれまでよりもさらに反応速度は低下している様子が観測された。一方で(b)の電極は(c)よりもドーピング反応は素早く進行した。二つのグラファイト電極もまた経過時間の1/2乗に比例していることから、電極反応によるLi⁺イオン拡散は一次元的であると推測される。(b)の電極の充電容量がグラファイトの理論容量に差し掛かったとき、反応が急速に緩やかになり、充電反応における傾きが小さくなっていることが分かった。この挙動に合わせて、(c)の反応速度が向上していることが観測できる。つまり、(b)の充電容量がほぼ100%に到達するとそれまで費やされていたドーピング反応が(c)に費やされるようになりこのような傾向となったと考えられる。この電極反応の結果はLi金属から最も遠い片面グラファイト電極と穴あきグラファイト電極(Electrode 2)をLi金属と短絡させた場合においても同様な傾向が得られている(d, e)。この条件においても電極反応は経過時間の1/2乗に比例していることから、電極反応によるLi⁺イオン拡散は一次元的であると推測される。穴あきグラファイト電極と片面グラファイト電極を短絡させた場合、条件的に(b, c)と(d, e)の充電容量変化は同様な傾向ではあるものの、異なる傾きが得られている。傾きが異なる結果となる原因を突き止めるには積層枚数の変更といった更なる検討が必要である。結果として、どの条件においても穴を介してドーピング反応は進行していることを観測できた。今後は三次元化された電極における複雑化したドーピング反応について検討する必要がある。

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⁺イオンの移動挙動

電極の充電挙動を観測することで、Li⁺イオン拡散に対する穴あき電極の影響について調べることができた。より拡散抵抗を調べるためにインピーダンス試験を行った結果をFig. 128に示す。今回の評価用電極は予めほぼ理論容量の100%近くまでプレドープしたグラファイト電極を用いた [9]。種々の条件に対してそれぞれ等価回路を用いた。溶液に対する抵抗、SEIにおけるLi⁺イオン移動抵抗そして電荷移動抵抗をそれぞれ R_1 、 R_2 そして R_3 としてフィッティングを行った。また、穴あきグラファイト電極を用いる際には穴を介して移動したLi⁺イオン移動抵抗を R_4 として加えた等価回路を用いた。まず評価用電極にセパレーターを挿入した場合の電極抵抗について検討した結果(A)、セパレーターの枚数に応じて円弧の横軸切片の数値が増大した。これは、セパレーターに含まれる溶液が抵抗となっていると考えられ、溶液抵抗がセパレーターの枚数と相関性があることを示唆している。円弧の横軸切片の数値と比較すると、円弧自体の数値は大きく増加しておらず、セパレーターの枚数の増加に相関性は見受けられなかった。つまり横軸切片の数値が増加したのはセパレーターの溶液抵抗に起因したものであると位置づけることができる。この結果を踏まえて、二枚のセパレーターで各開口径を有する穴あきグラファイト電極を挟み込み、それをさらに評価用電極で挟んだインピーダンス試験用セルの内部抵抗を検討した。開口径が大きくなれば大きくなるほど円弧の直径は増加した一方で、先ほどのような横軸切片の変化は観測されなかった。つまり横軸切片が変わらなかったことは、溶液抵抗が各条件に関してほぼ同等であったことを示唆している。各条件において、電極面積や厚み等の穴の大きさ以外の要素は変更していないため、開口径に応じて円弧の直径が増大したのは、穴に起因した内部抵抗が関係しているものと推測される。電極の開口径に依存してLi⁺イオン拡散抵抗が増大したことが考えられ、穴を介したLi⁺イオン移動抵抗を考慮した等価

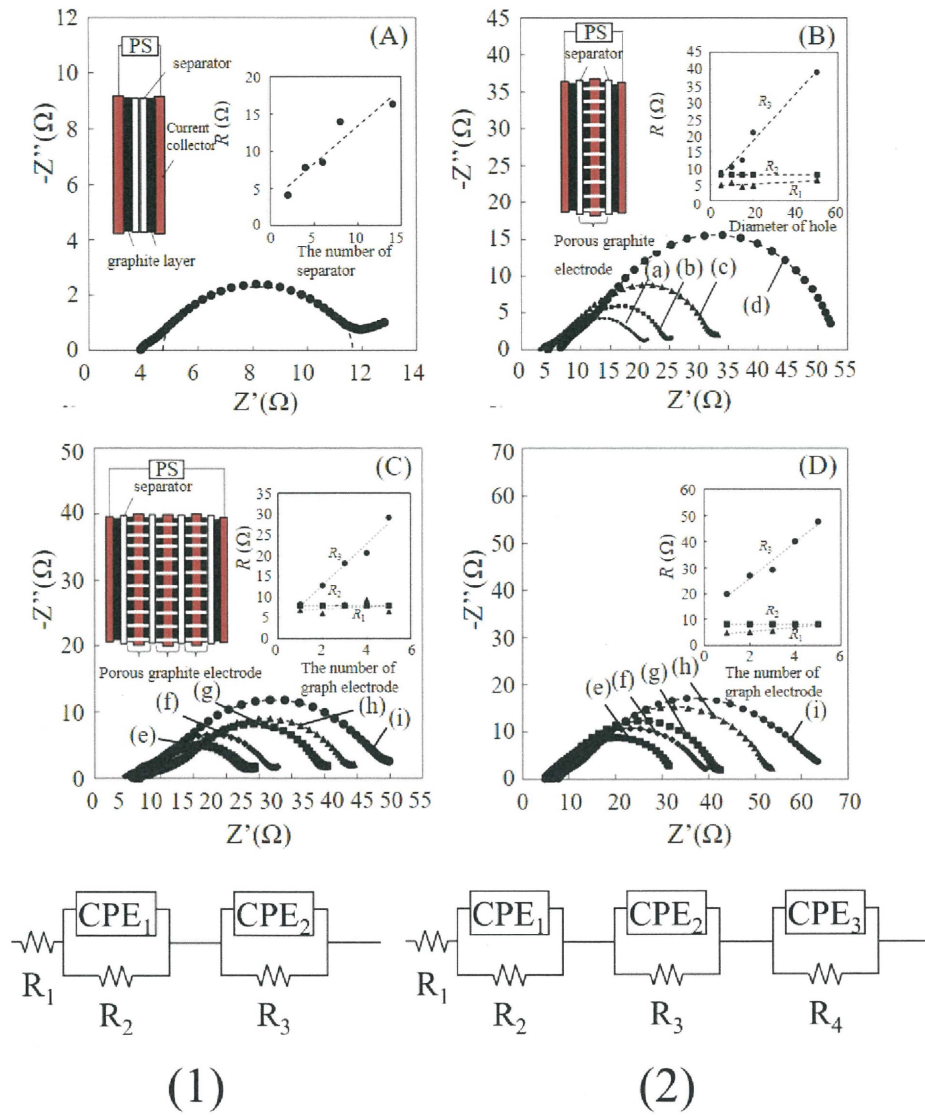


Fig. 128. Nyquist plots obtained with the cells: (A) doped graphite electrode/separator/doped graphite electrode, (B) doped graphite electrode/separator/porous graphite electrode/separator/doped graphite electrode, (C) and (D) doped graphite electrode/separator/porous graphite electrode/separator/porous graphite electrode/separator/.../doped graphite electrode, average hole diameter: 10 (C), 20 (D) μm . (B) average hole diameter: 5 (a), 10 (b), 20 (c), 50 (d) μm . The number of porous graphite electrodes between doped graphite electrodes in (C) and (D): 1 (e), 2 (f), 3 (g), 4 (h) and 5 (i). Equivalent circuits: (1) for a cell of (A), (2) for cells of (B–D).

Table 12. Equivalent circuit elements from EIS fitting with the impedance data shown in Fig. 128(B).

Diameter of hole (μm)	$R_1(\Omega)$	$R_2(\Omega)$	CPE_1		$R_3(\Omega)$	CPE_2		$R_4(\Omega)$	CPE_3	
			$T(Fs^{(p-1)})$	p		$T(Fs^{(p-1)})$	p		$T(Fs^{(p-1)})$	p
5	4.2	1.2	0.000045	0.80	8.0	0.0011	0.63	8.1	0.0028	0.56
10	4.4	1.2	0.000045	0.80	8.0	0.0011	0.63	13	0.0028	0.51
20	4.4	1.2	0.000045	0.80	8.0	0.0013	0.59	20	0.00065	0.78
50	5.9	1.2	0.000045	0.80	8.0	0.0011	0.57	39	0.00054	0.83

回路を用いて解析した結果をTable 12に示す。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。このときのCPEにおけるCPE指数TとPは以下の式で表される [10, 11]。

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

開口径の増大に応じて R_4 の数値が増大しているフィッティング結果を得ることができた。このことから開口径が小さくなるほど反応速度が向上した結果とインピーダンス試験の結果は同様な傾向であることが考えられる。そして、挿入された開口径が10 または20 μm である穴あきグラファイト電極を積層してさらに評価用電極で挟んだインピーダンス試験用セルの内部抵抗を検討した結果、電極の枚数に応じて円弧の直径が増大することが得られた。挿入された開口径が10 μm である穴あきグラファイト電極の枚数を増加した場合、円弧の直径が増加することは評価用電極に挟み込まれた Li^+ イオン拡散経路の抵抗が増加していることに起因していると考えられる。つまり先ほどの開口径を大きくした場合と同様に、穴を介した電極間の Li^+ イオン拡散に由来した抵抗であると考え、等価回路を用いてフィッティングを行った結果、 R_4 の数値が増大しているフィッティング結果を得ることができた。この結果を踏まえて挿入された開口径が20 μm である穴あきグラファイト電極を用いた結果と比較すると、円弧の直径は開口径が20 μm にした場合の方が大きかった。これは、電極の Li^+ イオン拡散抵抗において、開口径が大きくなったことにより穴の数が相対的に減少し、評価用電極間における穴を介した Li^+ イオン拡散は開口径が小さい場合よりも移動しなければならな

くなったことに起因していると考えられる。また、電極の枚数が増加した時の R_4 の増加する傾きは開口径が大きい20 μm の方が大きかった。多孔質電極を評価電極に挟んで測定した場合、潰れた円弧が得られることが報告されている [12]。また、ゲル電解質中等でも Li^+ イオン拡散は観測できることから [13]、高分子内で形成された組織を移動する際に Li^+ イオン移動は直線的ではなく経路に沿った移動が起きていると考えられる。つまり、電極の積層枚数の増加に比例して迂回するような拡散が起これば、穴に由来した抵抗 R_4 は増加するが、枚数が増加すれば開口径の影響がより強く出やすいことが要因として考えられる。これらのことから、電極中の溶液抵抗や穴を介した Li^+ イオン拡散抵抗はインピーダンス試験の結果から得ることができた。プレドープ試験では開口径が小さく、無数に空いていることがプレドープ反応中において重要であるという結果が観測されたがインピーダンス試験でも穴の影響に由来した移動抵抗を捉えることができ、プレドープ反応試験と同様な傾向を得ることができた。

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

開口径は20 μm 及び開口率は1%となるように穴あき加工を施した。穴あきグラファイト電極を積層させてLi金属とプレドープ反応を進行させたときの穴あきグラファイト電極の充電状態をFig. 129に示す。Li金属に近い穴あきグラファイト電極の充電挙動とLi金属から遠いグラファイト電極の充電挙動では二層でも違いがあるのが確認できた。実線で示されているLi金属から近い電極よりも点線で示されるLi金属から遠い電極の方が充電する速度が遅いことが観測された。また、時間における1/2乗に対して直線的に充電反応が理論容量付近まで進行していることから一次元的に Li^+ イオン拡散が進行していることが分かった [3]。そして、理論容量付近まで充電容量が達すると急激に傾きが小さくなることが得られた。結果的に、充電容量は理論容量である372 mAh g^{-1} よりも越えており、理論容量よりも越えた充電容量はSEI形成に費やされ

たことが考えられる。Li金属に近い穴あきグラファイト電極は遠い穴あき電極よりも充電されやすいため、充電容量の傾きが大きかったと考えられる。このことから、SEI形成において初期充電の一部が費やされて形成しており、Li金属との距離によって充電反応速度が変化することが分かった。また、今回の充電は12時間程度であったが、それよりも充電を行ってもほとんど充電されなかった。しかし、より長時間充電反応を行うことでSEIに由来するリチウム副生成物が化学反応によって変化し、場合によってはLi金属に由来したデンドライトを形成する可能性が考えられる。電極に対する

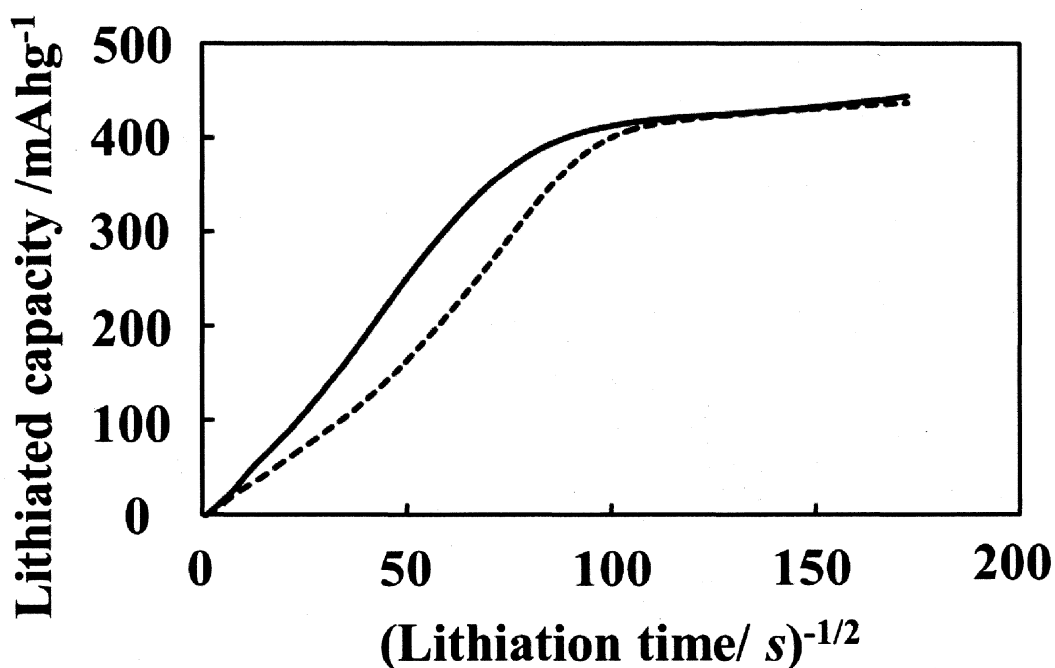


Fig. 129. Time courses of pre-lithiated charge flowing at graphite 1 (solid line) and 2 (dotted line) anodes during the lithiation process.

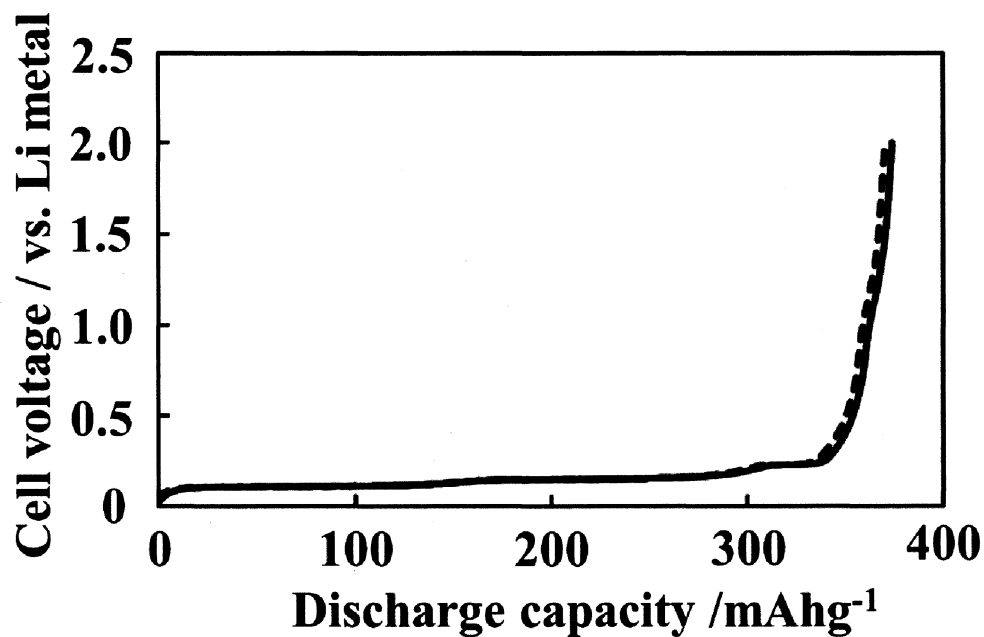


Fig. 130 Discharge voltage curves of pre-lithiated graphite 1 (solid line) and 2 (dotted line) anodes with a constant current (0.1 C) in the half cell with Li metal.

過充電によるデンドライト生成は電池の短絡を招き、場合によっては発火及び発熱をもたらすため注意する必要がある。プレドープによる充電反応後ではデンドライトは観測されなかったがSEI形成後に電気容量が得られた場合過充電によるデンドライトが形成されている可能性があるため注意する必要がある。充電された電極を用いて放電させた結果をFig. 130に示す。得られた充電容量はグラファイトの理論容量を超えていたが、放電させるとグラファイトの理論容量程度の放電容量が得られた。実際の放電容量は初期サイクルということも踏まえると理論容量を越えて放電できるかもしれない可能性が多分にあるがほぼ思惑通りの理論容量に近い放電曲線及び放電容量が得られた。充電された電極に対してXPSを測定した結果をFig. 131に示す。Li金属から遠いグラファイト電極と近いグラファイト電極どちらにおいても同様なXPSスペクトルを得ることができた。Li1s軌道において充電されていないグラファイト電極と比較すると挿入されたLi⁺イオンに由来するピークが観測された。また得られたピー

クは一つであり、ピークの位置は55 eV程度であったことから、Li金属ではないことが考えられる。プレドープ後のグラファイト電極を観察してもLi金属のような化合物は確認されなかったことから、二枚のグラファイト電極で得られたLi⁺イオンに由来するピークはSEI形成においてできたフッ化リチウムや炭酸リチウムに由来するものであることが考えられる。炭素領域にも比較を行ったが、Liの領域で得られた結果と同様に、充電方法が異なってもほぼ同様のスペクトルを観測できた。最も高い284 eV付近のピークはグラファイトに由来すると考えられる。LiC₆のピークも存在することが考えられるが、今回の測定では該当するピークを得ることができなかった。測定の際に大気暴露してしまうことから、表面層において分解してしまったことが考えられる。次に、比較として定電流充電で充電させたグラファイト電極のXPSスペクトルをFig. 132に示す。充電されていない電極と比較すると、それぞれの方法で充電されたことによってスペクトルがブロード化した傾向が得られた。これは電極表面のSEIによってC-C結合だけでなくC=O結合といった結合も存在していることに起因していると考えられる。そしてプレドープした電極とスペクトルを比較してもあまり大きな差異は観測されなかった。つまり、プレドープ反応では定電流充電と比べると大きな電流が流れることからよりLi金属の生成といった差異がXPSのスペクトルから観測されることが考えられたが、今回の結果においては同様なスペクトルであり、同様な組成でSEIが形成していることが考えられる。これらのことから、プレドープ反応で得られたグラファイト電極に対してXPSにおいてもSEIが存在していることが確認でき、副生成物が主なスペクトルのピークとして存在していることが観測できる。また、プレドープ充電により形成されたSEIは定電流充電で得られたXPSと同様な傾向であり、Li金属等は析出していないことが示唆された。実際の電極に対するプレドープでは完全に充電しなくとも不可逆容量の低減ができることもあり [14, 15]、さらに今回はグラファイト電極を用いたが、正極材料に対するドーピングも報告されているため [16]、

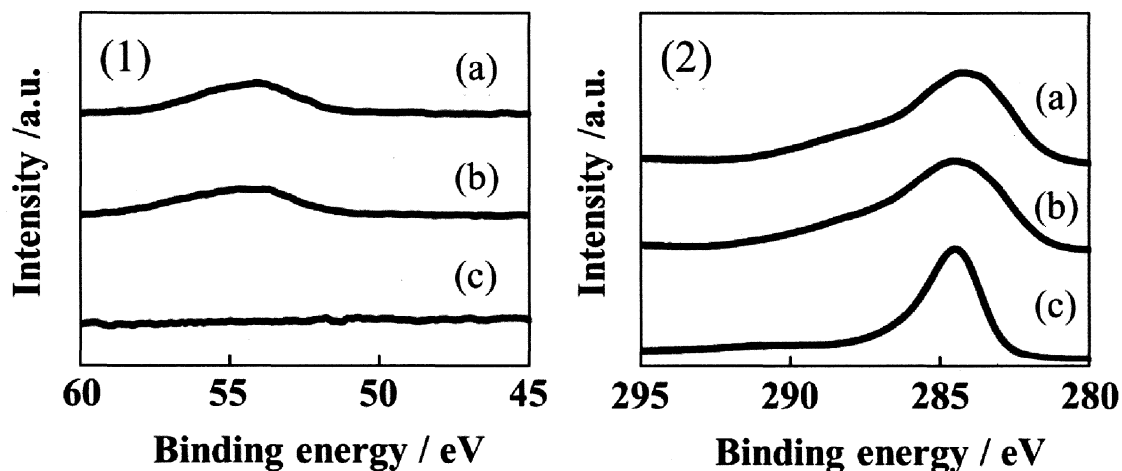


Fig. 131. XPS spectrum of pre-lithiated graphite 1 (a) and 2 (b) electrodes and pristine graphite (c) in the Li (1) and C 1s (2) regions.

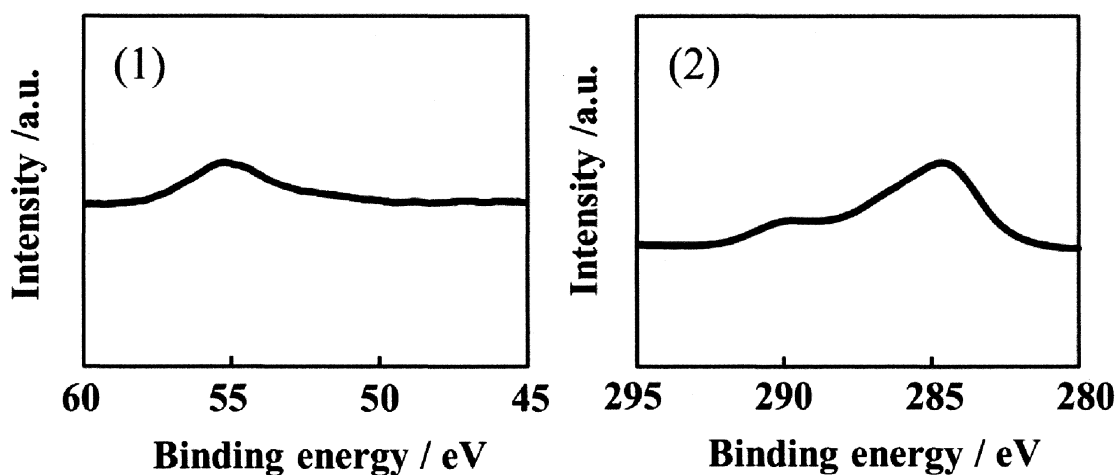


Fig. 132. XPS spectrum of an electrochemically lithiated graphite electrode in the Li (1) and C 1s (2) regions.

これらの各電極の充電状態を変更した場合におけるXPSスペクトル変化も検討する必要がある。

8.7 Li⁺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

積層された穴あきLFP及び穴あきグラファイト電極に対してグラファイト電極にプレドープを行った時におけるLFP電極への影響を調べるために作製したセルの模式図

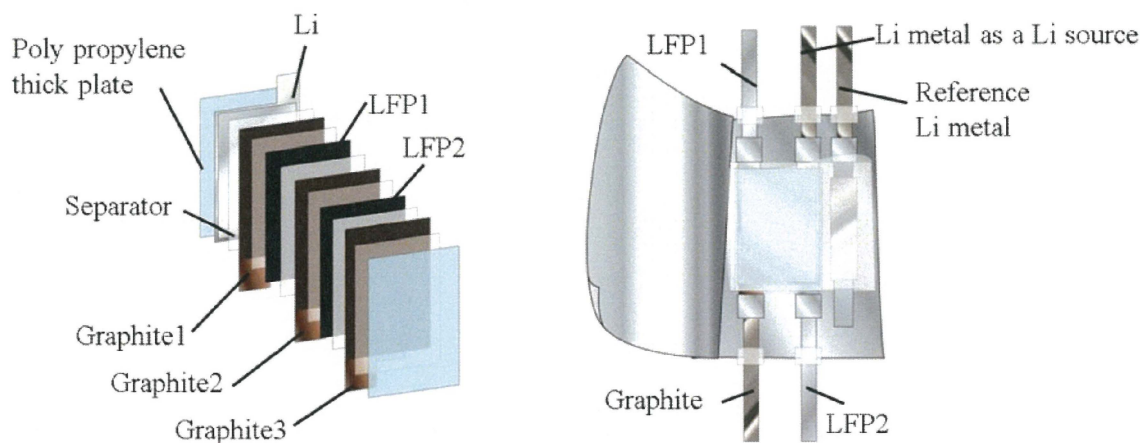


Fig. 133. Schematic of a cell in the pre-lithiation reaction with porous graphite, LFP electrodes and Li metal. (A) Electrode assembly, (B) laminated packaging design. The connectors of three graphite electrodes (graphite 1-3) were assembled in (B).

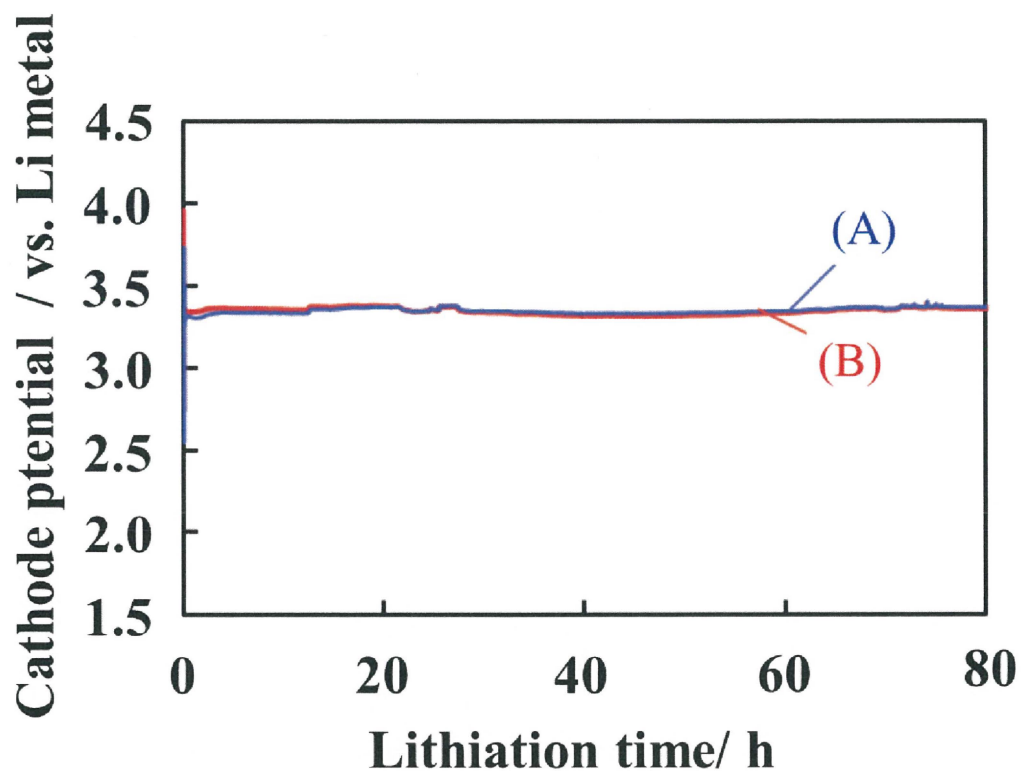


Fig. 134. Time course of electrode potentials of the cathodes inserted between anodes during lithiation. (A) LFP 1 and (B) LFP 2 electrodes shown in Fig. 131.

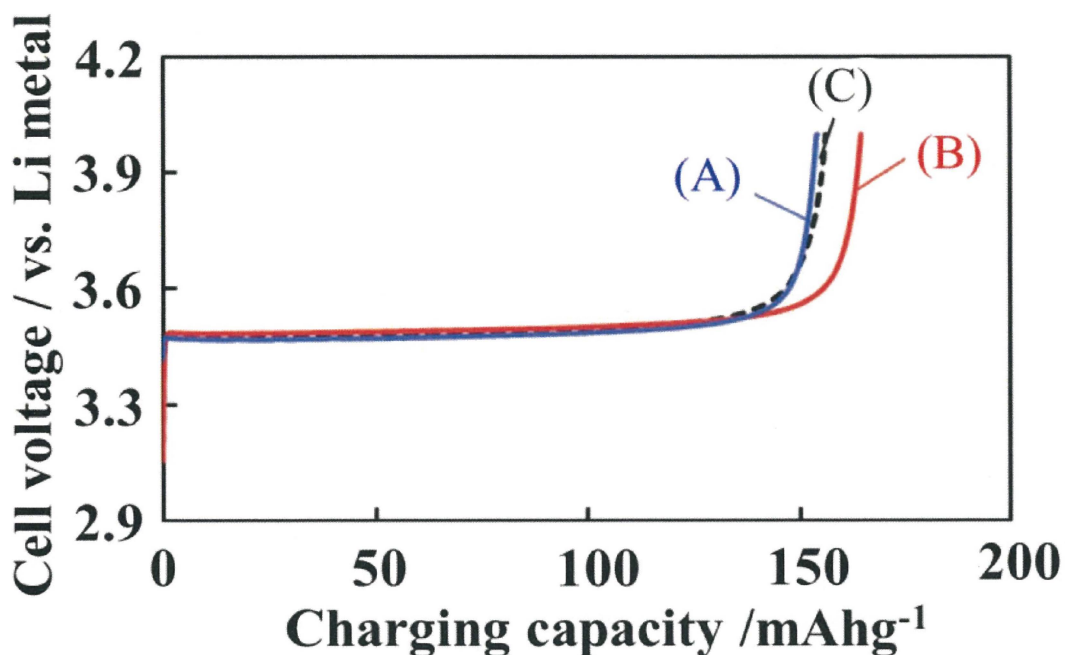


Fig. 135. Charging voltage curves of LFP electrodes. (A) LFP 1 and (B) LFP 2 electrodes were subjected to pre-lithiation in a cell before the charging experiment. (C) A fresh LFP electrode that was not charged or over-discharged before this charging process.

をFig. 133に示す。穴あきグラファイト電極とLi金属を短絡させている際に、LFP電極と参照用Li金属を接続させて電位変化が起こっているのか検討した [17, 18]。LFP電極の電位変化をFig. 134に示す。LFP電極は穴あきグラファイト電極とLi金属を短絡させた瞬間にのみ大きな電位変化が起きていることが観測されたが、以後80時間以上の短絡において開回路電圧の大きな変化は観測されなかった。二枚のLFP電極において、電位に差異が観られずに同様な電位の挙動が観測できた。このことから、穴あきグラファイト電極とLi金属が短絡している際にLFPへの影響が起きていないと考えられる。二枚のLFP電極の電位にもし差異があった場合、どちらかの電極に電流が流れてLi金属の析出や充放電容量の変化などが起きることが考えられる。このLFP電極を取り出して、Li金属と対向させることにより充電容量に変化がないか調べた。電極の充電曲線をFig. 135に示す。上記に用いられた二つのLFP電極と比較するために、上記の操作

を行わず作製したLFP電極の充電曲線と比較するとすべての電極においてLFPの実効容量である 150 mAh g^{-1} に到達していることが観測できた。プレドープ反応中に存在していたLFP電極の充電反応において、もし実行容量よりも大幅に充電容量が得られた場合、LFP電極内にプレドープ充電反応による何らかの変化もしくは作用があることが考えられる。しかし、各電極の実行容量と通常のLFP電極で得られた実行容量を比較しても大きな変化がないことが観測できていることから、LFP電極にたいしてプレドープ反応は関与しておらず、穴を介して穴あきグラファイト電極へ Li^+ イオンが拡散していることが示唆された。

8.8 総括

ピコ秒パルスレーザーを用いて作製された穴あきグラファイト電極のSEM観察において、レーザー照射後にはクレーター状の開口部が形成されていることを観察できた。レーザー照射後の化学的な組成変化及び官能基の吸着が起きているかどうかを検討するために、顕微ラマン分光装置を用いて測定を行った結果、レーザーが照射されていないグラファイト粉末と同様なスペクトルを観測した。このことから、クレーター付近に存在するグラファイトはレーザーの照射による化学的変化は生じていないことが観測された。この結果を踏まえて、プレドープ反応における穴あきグラファイト電極の開口径依存性や反応温度依存性を検討した。穴あきグラファイト電極のプレドープ速度は開口径が小さい程速やかに反応が進行していることが明らかとなった。また、温度が高ければプレドープ速度も促進されていることが得られた。上記の試験において電極構造が異なる二つの電極を検討した結果、穴が貫通して存在する穴あきグラファイト電極を用いた結果の方が優れたプレドープ反応速度を示した。穴あき集電体にグラファイトを塗布した場合だと穴がグラファイト粒子でふさがれた状態となるため、電極活物質を塗布した後に穴あき加工を施した場合の方がしっかりと貫通孔を形成しており、 Li^+ イオンの拡散が容易であると考えられる。電極構造の違いやプレドープ手法によって反応速度は変わるため [19]、構造による差異がプレドープ試験結果に影響を及ぼしたと考えることができる。そしてLi金属とグラファイト電極を短絡させたときの充電容量の変化について観測した結果、充電反応中における充電容量の推移は直線的であったことから穴を介して Li^+ イオンは一次元的にプレドープ反応は進行していることが示唆された。穴あきグラファイト電極を用いたインピーダンス試験ではプレドープ試験で得られた結果を支持する傾向が観測できた。穴あき加工における開口径をより小さくすることで内部抵抗値が小さくなる傾向が得られた。穴あき加工されたグラファイト電極を積層させた場合、開口径が小さいほうがより穴を介

して移動するLi⁺イオン拡散抵抗が低下している挙動を等価回路を用いたナイキストプロットの解析において得ることができた。グラファイト電極に対してプレドープ反応を行った結果、対極であるLi金属との距離が遠くなるほど反応速度は低下していることが分かった。Li金属から遠い電極へ如何にプレドープ反応を進行させるためには、穴あきグラファイト電極の開口条件をより適切にすることが必要である。例えば、より開口径を小さくしてLi⁺イオン拡散抵抗を小さくすることができればよりLi金属との距離に依存せずに反応が進行していくと考えられる。プレドープ反応によって充電されているグラファイト電極のXPSスペクトルは定電流充電で充電させたものと同様なスペクトルであることが観測できた。また、グラファイト電極とLi金属の間に挿入されたLFP電極は、実効容量と同様の充電容量を示したことから、プレドープ反応に影響されないことが得られた。

今後は電極における化学的な状態や穴あき電極のLi⁺イオン拡散をより検討する必要がある。また、Siといったグラファイトよりも高容量な材料に関してもプレドープする検討は報告されており [20]、今回の手法が有効かどうか検討する必要がある。また、レーザーであけられる開口径はナノオーダーで制御することは現在不可能であるが、今後検討していくことでより緻密な穴を空けることができる可能性がある。ナノオーダーであれば電極にさらに緻密に穴を空けることが可能であるため、レーザーの開発も必要である。

References

- [1] A. C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and non-adiabatic effects, *Solid State Commun.*, 143 (2007) 47-57.
- [2] K. W. D. K. Chandrasiri, C. C. Nguyen, Y. Zhang, B. S. Parimalam, and B. L. Lucht, Systematic investigation of alkali metal ions as additives for graphite anode in propylene carbonate based electrolytes, *Electrochim. Acta*, 250 (2017) 285-291.
- [3] N. Ando, M. Yamaguchi, H. Kinoshita, and S. Yada, J.P.3485935 (U.S.P.6461769).
- [4] N. Ando, M. Yamaguchi, and Y. Hato, J.P.4126157 (U.S.P.6740454).
- [5] N. Ando and M. Taguchi, Lithium ion capacitor, *Electrochemistry*, 77 (2009) 477-480.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] F. C. Anson, Innovations in the study of adsorbed reactants by chronocoulometry, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 54-57.
- [9] C. Wang, A. J. Appleby, and F. E. Little, Charge–discharge stability of graphite anodes for lithium-ion batteries, *J. Electroanal. Chem.*, 497 (2001) 33-46.
- [10] C.-H. Kim, S.-I. Pyun, and J.-H. Kim, An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations, *Electrochim. Acta*, 48, 3455 (2003).
- [11] J.-B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pebere, and B. Tribollet, CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 51, 1473 (2006).
- [12] T. Fukutsuka, K. Koyamada, S. Maruyama, K. Miyazaki, and T. Abe, Ion transport in organic electrolyte solution through the pore channels of anodic nanoporous alumina membranes, *Electrochim.*

Acta, 199, 380 (2016).

[13] H. Amiri and M. Mohsennia, Impedance study of PVA/PEG/LiClO₄/TiO₂ nanocomposite solid polymer blend electrolyte, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 28, 4586 (2017).

[14] M. W. Forney, M. J. Ganter, J. W. Staub, R. D. Ridgley, and B. J. Landi, Prelithiation of silicon-carbon nanotube anodes for lithium ion batteries by stabilized lithium metal powder (SLMP[®]), *Nano Lett.*, 13 (2013) 4158-4163.

[15] L. Hu, K. Amine, and Z. Zhang, *Electrochem. Commun.*, Fluorinated electrolytes for 5-V Li-ion chemistry: Dramatic enhancement of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/graphite cell performance by a lithium reservoir, 44 (2014) 34-37.

[16] D. Jang, K. Palanisamy, Y. Kim, W.-S. Yoon, Structural and electrochemical properties of doped LiFe_{0.48}Mn_{0.48}Mg_{0.04}PO₄ as cathode material for lithium ion batteries, *J. Electrochem. Sci. & Tech.*, 4 (2013) 102-107.

[17] Y. Koizumi, N. Shida, M. Ohira, H. Nishiyama, I. Tomita, and S. Inagi, Electropolymerization on wireless electrodes towards conducting polymer microfibre networks, *Nat. Commun.*, 7 (2016) 10404.

[18] Y. Hoshi, Y. Narita, K. Honda, T. Ohtaki, I. Shitanda, and M. Itagaki, Optimization of reference electrode position in a three-electrode cell for impedance measurements in lithium-ion rechargeable battery by finite element method, *J. Power Sources*, 288 (2015) 168-175.

[19] 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.

[20] 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.

Chapter 9

全体の総括および今後の展望

穴あき加工を施した電極を用いた電池は従来の電極よりも優れた電気化学特性を示した。ピコ秒のパルスレーザーを用いて作製された穴あき LFP およびグラファイト電極は開口面積と穴径はそれぞれ 1%、20 μm で、電極上のクレーター状の穴が観察された。レート性能試験では、穴あき貫通 LFP/グラファイト電極を用いた電池の放電容量保持率は、非貫通電極と穴あき集電体を用いた電極を用いた電池よりも高い放電容量を示した。異なる厚さの穴あき貫通 LFP 電極と非貫通 LFP 電極でも同様な容量保持率の向上が観測できた。厚塗り電極でより顕著な出力特性の向上が得られることがわかり、また集電体の両側に異なる量の活物質を塗布したアンバランス LFP / LFP 電極に対しても有効な手法であることが分かった。穴なし電極とは異なり、穴あき貫通 LFP 電極と非貫通 LFP 電極に形成された穴の側壁において、 Li^+ イオン拡散経路が存在することが出力特性の向上に寄与したことが示唆された。これは EIS 測定により、穴あき LFP/グラファイト電極を用いた電池の電荷移動に関する内部抵抗が非貫通電極と穴あき集電体を用いた電極を用いた電池と比較して減少していることが明らかになったことから支持されている。また、穴あき貫通および非貫通ハイブリッド LFP/AC 電極（開口率：約 0.5~0.6%、孔径：20 μm ）を用いて電池性能評価を行った結果、AC 層の高出力特性の寄与は穴あき加工した電極の開口部におけるエネルギー移動がもたらされていたことが分かった。エネルギー移動は開口率を固定した場合、開口径を大きくすると低下していたことから LFP と AC 間のエネルギー移動量を増加させるためにはより小さな開口径を電極上に形成することが重要であることが示唆された。3次元非貫通集電体を用いることでもレート試験による電気化学特性の向上したため、穴あき加工によって集電体構造を 3D 化することだけでなく、凹凸をつけ

ることによって同様な成果が得られるということが分かった。そして COMSOL Multiphysics を用いて穴あき電極の充放電挙動を解析した結果、実際の電池で得られた推察通りシミュレーションでも穴あき電極の開口部において放電反応が進行していた。電極の充放電反応の促進は開口部における充放電反応だけでなく、開口部付近の屈曲度がレーザーの照射によって減少したことが要因であることが解析結果から示唆された。つまり、屈曲度が減少したことによって Li⁺イオン拡散が促進されたため、高レート試験における放電反応容量保持率の低下が抑制されたのではないかと考えられる。また、開口率を固定し開口径を大きくした場合、開口径が小さい場合よりも放電容量保持率が低下していた。また、電極膜厚を増加させた場合、高レート下における放電容量保持率は低下することが考えられるが、シミュレーションにおいても同様な傾向が得られた。さらに、実験結果と同様に、電極膜厚を増大させた穴あき電極では高レート下における放電反応容量保持率の低下が抑制されていることが解析結果から得られた。このことからシミュレート上でも厚膜化した電極における高速充放電特性の低下に対して穴あき加工を施すことの有効性を確認することができた。今回の電極では通常の電極に対しておよそ2倍程度の電極膜厚で解析を行ったが、より大型機器に対する LIBs の使用を鑑みるとさらに厚膜化した電極に対してもどのような解析結果となるか検討する必要がある。また、今回は SOD 分布を中心に充放電中の電極に対する解析を検討したが、電極反応で発生した熱や電極中に流れる電流の流れ方といったことも解析することが可能である。このことから、より穴あき加工を施した電極に対してより多角的に調べる必要がある。

穴あきグラファイト電極を用いたプレドープ反応試験では、開口径が小さくなるほどプレドープ反応がより進行した。また、反応温度が高ければ高ほど反応速度が向上した。今回試験における環境温度は電解液が分解しない程度まで上昇させたことから、プレドープ反応をさらに進行しやすくするためには電極の開口部をより小さくする

必要があると考えられる。また、インピーダンス試験結果から、内部抵抗が開口径に依存しており、開口径が小さければ小さいほど Li^+ イオン拡散抵抗に起因する内部抵抗が減少していることが得られた。このことからはの影響を調べることができた。グラファイト電極におけるプレドープ反応について種々の開口条件において検討したが、今後はより電極内部のプレドープ反応メカニズムについて検討する必要がある。COMSOL Multiphysics では定電位充電反応をモデルにした解析も行うことができることから、種々の開口条件をシミュレーションモデル上にて構築し、プレドープ反応中における Li^+ イオンの拡散挙動や SEI に対する影響について検討することがより適切な開口条件を見つけるうえで重要であると考えられる [1-3]。

今後の穴あき電極に対する課題として、これまでの総括で述べてきた検討課題に加え、全体的な見地で鑑みると如何に得られた結果をデータベース化するかといったことが考えられる。電池材料の粒子形状[4-6]や、電圧範囲、電極膜厚によって通常の電極ですら性能が増減するため、電極構造は新たな要素となり、比較することが難しいケースもあり得る。3D 化された構造を電極上に作るための電極に対するアプローチも様々な方法が考えられ、今回のピコ秒レーザーによる開口方法も手法の一つに過ぎない [7, 8]。3D 電極構造を作る上での定式化された方法はまだ確立されていないため、更なる電極構造の最適化のためにこのような問題を解決するにはどうしたらいいかを考える必要がある。また近年では不燃性であり、発火の危険性のない固体電解質が注目されている。今後、電池に固体電解質が用いられることが多くなった場合、穴あき電極を用いた場合どのような電池性能になるのかも検討しなければならない。穴あき電極における開口部の活物質と固体電解質がうまく接触することができれば、不燃性であり、高速充放電が可能な電池が開発できる可能性がある。固体電解質と穴あき電極を組み合わせた電池の模式図を Fig. 136 に示す。実際の固体電解質における反応界面は大きい接触抵抗を持つため、開口部が存在する穴あき電極では反応界面接触抵

抗が増大することが考えられる。固体電解質と穴あき電極がうまく接触できなかった場合、穴なし電極よりも穴あき電極のほうが電池性能が低下することが考えられる。そのため、如何に開口部での接触抵抗を抑制するために、固体電解質と穴あき電極を集電体上に塗布するかが重

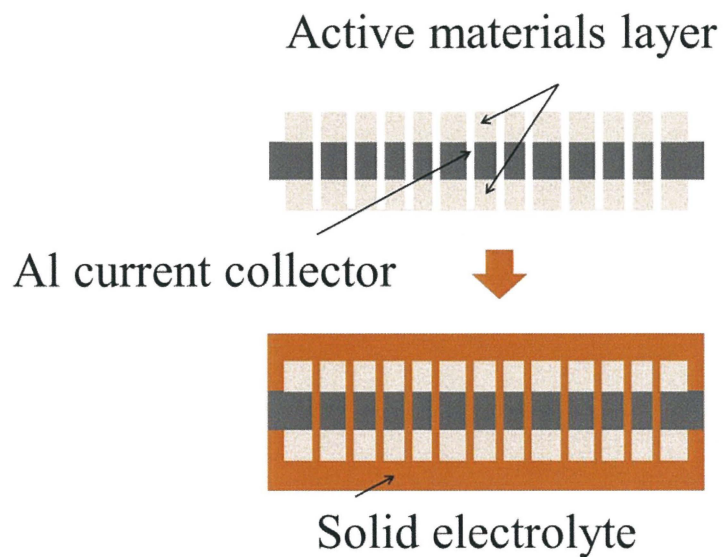


Fig. 136. Schematic of porous electrodes using solid electrolytes.

要となる。例えば、形状をある程度フレキシブルに変更することのできるポリマー固体電解質を用いることで接触抵抗を軽減させることができることが考えられる。ポリマー固体電解質の濃度を薄くすることでより電極開口部のみならず電極内部まで固体電解質を浸透させることができれば、穴あき電極の高速充放電特性に対する有効性を発揮させることが可能になるかもしれない。

また、穴あき電極の構造上の特徴を生かした場合、積層電極の劣化に対して効果的であると考えられる。積層された電極において一部の電極が劣化した場合、一部の電極の劣化に合わせて全体の電池容量が低下することが考えられる。穴なし電極を用いた場合における積層電池の模式図を Fig. 137 に示す。一部の穴あき電極が劣化したとしても、穴を介して Li^+ イオンが移動できることから劣化した電極と対向していた電極が異なる電極とも反応することができると考えられる。つまり、穴なし電極では劣

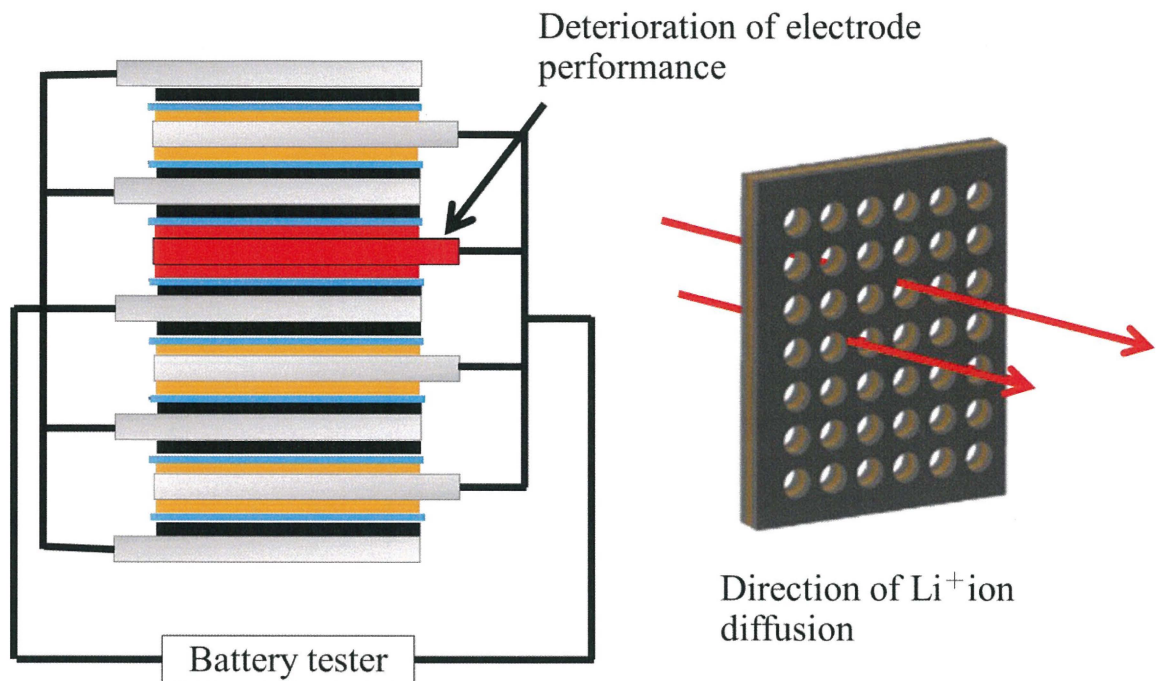


Fig. 137. Li⁺ ion diffusion of laminated cell with porous electrodes.

化した電極によって充放電反応が妨げられてしまい電池容量が低下することが考えられるが、三次元的な電極構造を有する穴あき電極ではこのようなことを軽減できると考えられる。このような穴を介した充放電挙動が起きるのかどうか検証するために、積層された電極の中で一枚活物質を塗布していない集電体のみの箔を挿入し、穴あき電極と穴なし電極で充放電容量や高速充放電反応における差異を検討することが必要であると考えられる。穴あき電極を用いた場合において、エネルギー密度の低下を抑制できれば更なるリチウムイオン電池の長寿命化をもたらすことができると考えられる。また、LFP/AC 電極を用いたエネルギー移動型電池の検討において、穴の大きさがエネルギー移動に影響を及ぼしている様子を確認することができたが、この積層電池に用いる穴あき電極においても穴の大きさを変更した場合における電池容量への穴の大きさも影響も検討する必要がある。同じ開口率であれば穴が大きければ大

Direction of gas diffusion in the porous electrode

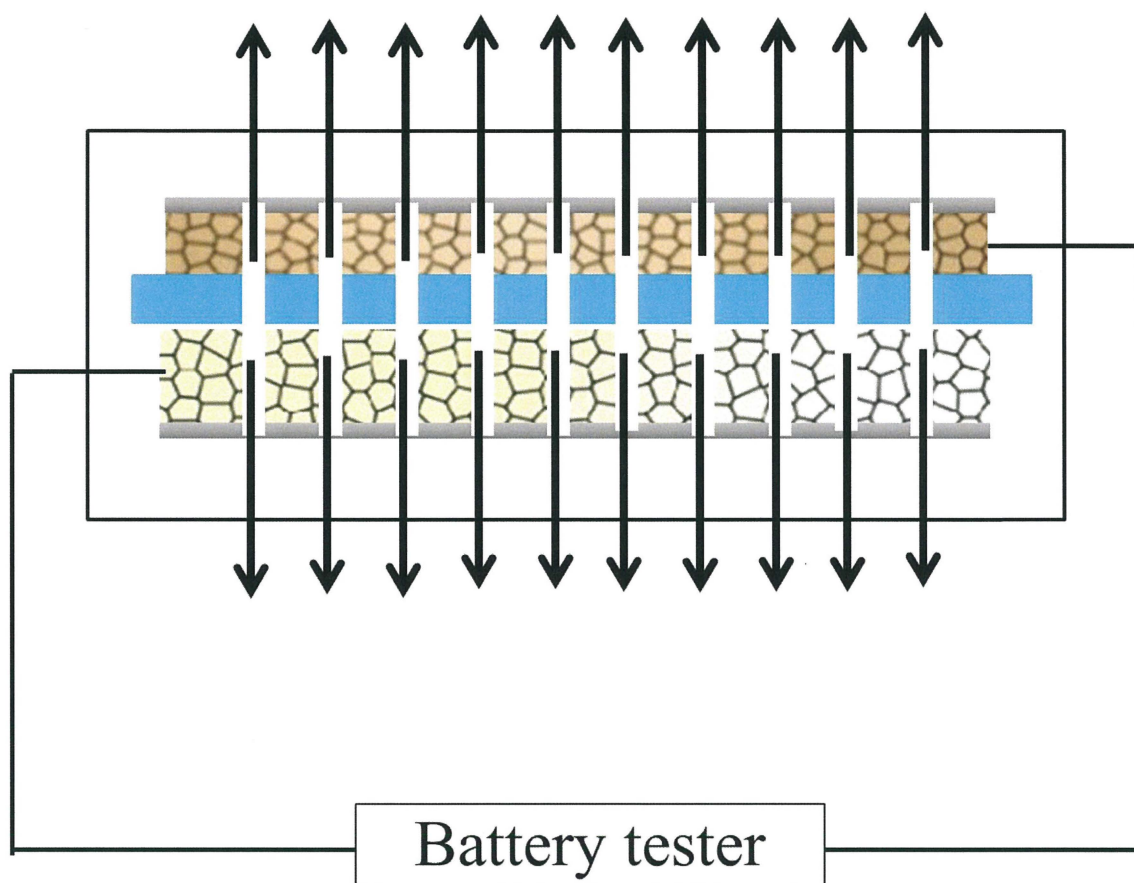


Fig. 138. Effect of porous electrodes in the case of gas generation.

きいほど電極あたりにおける穴の数は減少する。積層電池において穴の数が少なくなればさらに Li^+ イオンの移動に関して影響が出ることが考えられる。このことから、開口径又は開口率を変化させたときにおける積層された穴あき電極の充放電容量の比較検討が必要だと考えられる。

また、充放電中において反応副生成物であるエチレンといった有機系ガスが発生するがこのガスが発生付近に留まると電極の反応を阻害することが考えられる。一方で、

穴あき電極では電極の開口部から発生領域から移動することができるため容易に電極反応界面の減少を抑制できると考えられる。穴あき電極と副生成ガスの模式図を Fig. 138 に示す。通常の積層セル等では反応をより促進させるために電解液を注入した後に真空引きしているが、電極表面層で発生したガスは真空引きした電極とセパレーターの間に留まってしまうが、模式図のように三次元的な電極構造では穴を介してガスが移動できる。その結果、ガスの発生に伴う電池容量の低下といったことを防ぐことができ、充放電反応が容易に進行できると考えられる。さらに、穴あき電極の三次元構造を活かした特性として、低温度領域に対する有効性が挙げられる。今回の研究結果において、低温下でのレート試験において穴あき電極は優れた放電容量保持率を示している。この検討結果から、低温でも Li^+ イオン拡散が穴なし電極よりも進行するため穴あき電極は優れた放電容量保持率を示したことが考えられる。この結果を踏まえて、電極を積層させた電池を作製し、電池の片側を冷却し、もう片側を昇温させた条件における充放電反応試験を穴なし及び穴あき電極で比較することで環境温度に対する穴あき電極の有効性について検討できる。温度試験における穴あき電極の模式図を Fig.139 に示す。実際に大型機器に搭載された電池では大型機器の運転による熱が電池に影響を及ぼすことが考えられる。この時電池の一部分のみ温度上昇した場合、電池内部温度のアンバランス化によって充放電容量が低下することが考えられる。また、高温個所と比べると低温箇所で充放電された電極はリチウムデンドライトの析出及びそれに伴う短絡が起り、電池の熱暴走、発火が起きる恐れもある。温度を如何に均一にするかは安定した電池運用のためには重要な要素の一つである。穴あき電極では先述の副生成ガスと同様にこれらの温度勾配を軽減できると考えられる。穴あき電極を積層させた場合、電池の一部分が低温になったとしても穴なし電極と比べると電解液の拡散は容易であることが考えられる。つまり低温の電解液は充放電反応に伴って高温側に移動し、結果として全体的な温度分布は穴なし電極を積層した場

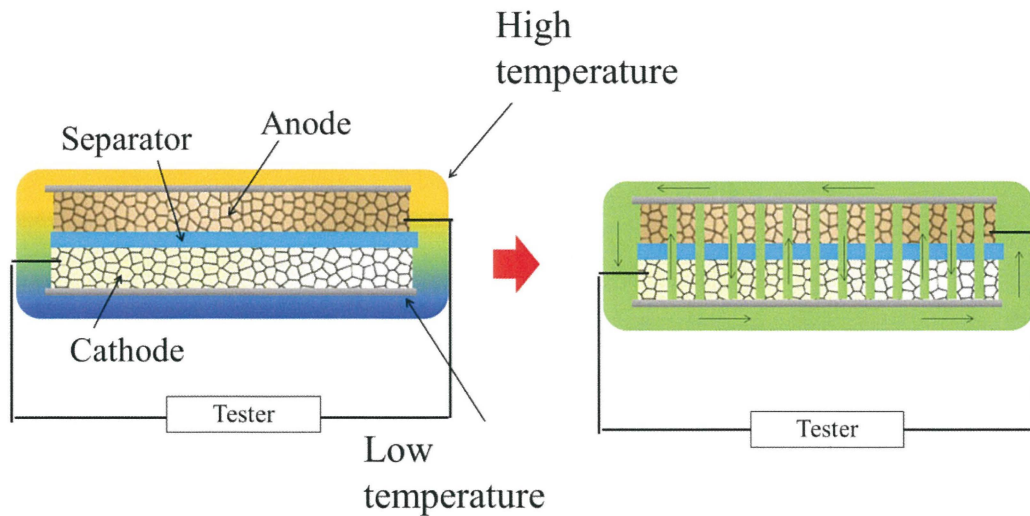


Fig. 139. Temperature changes in the cell with porous electrodes.

合よりも均一化することが考えられる。この推測から、穴あき電極を用いることによって電池の安全性を高めることができると考えられる。

今回の研究において、LFP を中心に検討したが、今後は異なる正極材料に対する検討も必要である。NMC は LFP よりも高容量であり、LFP と同等の電極性能を持つ。NMC よりも LFP の方が元素材料が安価であることを踏まえても、NMC は需要を持つと考えられる。この時にレーザーの影響等はいまだわからない点も多い。このことから、NMC だけでなく LCO にといた他の正極材料に対するレーザー照射の影響を調べることも必要であることが考えられる。これまでもこのような NMC や LCO の電極を三次元加工した検討結果が報告されているものの、さらに体系化することが必要であると考えられる。解析シミュレーションにおいても同様であり、今回は LFP を中心に穴あき加工の影響について検討したがより種々の正極材料を検討することが重要であると考えられる。

References

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Z. Chen, B. Du, M. Xu, H. Zhu, L. Li, W. Wang, Polyacene coated carbon/LiFePO₄ cathode for Li ion batteries: understanding the stabilized double coating structure and enhanced lithium ion diffusion kinetics, *Electrochim. Acta*, 109 (2013) 262-268.
- [5] 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/AlPO₄ hybrid coating, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014).
- [6] J. Yao, F. Wu, X. Qiu, N. Li, Y. Su, Effect of CeO₂-coating on the electrochemical performances of LiFePO₄/C cathode material, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 5587-5592.
- [7] 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.
- [8] 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.

研究業績

学術論文

- [1] T. Tsuda, Nobuo Ando, Kazuki Matsubara, Toyokazu Tanabe, Kaoru Itagaki, Naohiko Soma, Susumu Nakamura, Narumi Hayashi, Takao Gunji, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, "Improvement of high-rate charging/discharging performance of a lithium ion battery composed of laminated LiFePO₄ cathodes/graphite anodes having porous electrode structure fabricated with a pico-second pulsed laser", *Electrochimica Acta*, **291**, 267-277 (2018).
- [2] T. Tsuda, Nobuo Ando, Susumu Nakamura, Yuuta Ishihara, Narumi Hayashi, Naohiko Soma, Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, "Improvement of high-rate discharging performance of LiFePO₄ cathodes by forming micrometer-sized through-holed electrode structures with a pico-second pulsed laser", *Electrochimica Acta*, **296**, 27-38 (2019).
- [3] T. Tsuda, Nobuo Ando, Tomohiro Utaka, Kenji Kojima, Susumu Nakamura, Narumi Hayashi, Naohiko Soma, Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, "Improvement of High-Rate Performance of LiFePO₄ Cathode with Through-Holed LiFePO₄/Activated Carbon Hybrid Electrode Structure Fabricated with a Pico-second Pulsed Laser", *Electrochimica Acta*, **298**, 827-834 (2019).

参考論文

- [4] T. Tsuda, Yuta Ishihara, Tatsuya Watanabe, Nobuo Ando, Takao Gunji, Naohiko Soma, Susumu Nakamura, Narumi Hayashi, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, "An Improved High-rate Discharging Performance of "Unbalanced" LiFePO₄ Cathodes with Different LiFePO₄ Loadings by a Grid-patterned Micrometer Size-holed Electrode Structuring", *Electrochemistry*, **87(6)**, 370-378 (2019).
- [5] 津田喬史, 安東信雄, 郡司貴雄, 田邊豊和, 金子信悟, 板垣薫, 柚直彦, 中村奨, 松本太, "穴あき LiFePO₄/活性炭ハイブリッド電極構造による LiFePO₄ 正極の高出力化", *Electrochemistry*, **85** (2017) 447-450.
- [6] 津田喬史, 井波祐貴, 中村亮介, 安藤風馬, 望月康正, 郡司貴雄, 田邊豊和, 金子信悟, 板垣薫, 柚直彦, 松本太, "積層型グラファイト/穴あき集電箔負極における集電箔上の開口条件および反応温度と Li⁺イオンプレドープ速度の関係", *Electrochemistry*, **85** (2017) 186-194.
- [7] 津田喬史, 安東信雄, 三橋直人, 田邊豊和, 板垣薫, 柚直彦, 中村奨, 林成実, 松本太, "穴あきグラファイト電極積層セルの Li⁺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の関係", *Electrochemistry*, **86**, 10-18 (2018).
- [8] T. Tsuda, Nobuo Ando, Naoto Mitsuhashi, Toyokazu Tanabe, Kaoru Itagaki, Naohiko Soma, Susumu Nakamura, Narumi Hayashi, Futoshi Matsumoto, "Fabrication of Porous Graphite Anodes with Pico-Second Pulse Laser and Enhancement of Pre-Doping of Li⁺ Ions to Laminated Graphite Anodes with Micrometre-Sized Holes Formed on the Porous Graphite Anodes", *ECS Transactions*, **77(11)** (2017)1897-1903.

[9] T. Tsuda, Nobuo Ando, Naoto Mitsuhashi, Toyokazu Tanabe, Kaoru Itagaki, Naohiko Soma, Susumu Nakamura, Narumi Hayashi, Futoshi Matsumoto, "Fabrication of Porous Electrode with Pico-Second Pulse Laser and Improvement of Rate Performance of Porous Graphite Anode and LiFePO₄ Cathode", *ECS Transactions*, 80(10) (2017) 1391.

[10] T. Tsuda, Nobuo Ando, Yusuke Haruki, Toyokazu Tanabe, Takao Gunji, Kaoru Itagaki, Naohiko Soma, Susumu Nakamura, Narumi Hayashi, Futoshi Matsumoto, "Study on Li Metal Deposition, SEI Formation on Anodes and Cathode Potential Change during the Pre-Lithiation Process in a Cell Prepared with Laminated Porous Anodes and Cathodes", *ECS Transactions*, 85(13) (2018) 1507-1515.

[11] 津田喬史, 松本太, 中村奨, 「リチウムイオン電池における高容量化・高電圧化技術と安全対策」, 第二章第七節 穴あき加工 LiFePO₄/活性炭電極を用いた LIB の高出力化, 技術情報協会編 (2018) 65-70.

学会発表(口頭発表)

[12]○津田喬史, 松本太, 井波祐貴, 中村亮介, 安藤風馬, 望月康正, 郡司貴雄, 田邊豊和, 金子信悟, 板垣薫, 柚直彦 「Li イオンキャパシタ用電極作製のための穴あき集電銅箔を用いた Li ドープ反応の高速化および穴あき集電箔のリチウムイオン二次電池への適用」電気化学会第 84 回大会, 東京, 3 月 (2017).

[13]○津田喬史, 安東信雄, 三橋直人, 中村奨, 板垣薫, 柚直彦, 林成実, 松本太 「積層型穴あきグラフアイト電極における電極上の開口条件および反応温度と Li⁺イオンプレドープ速度との関係」電気化学会秋季大会, 長崎, 9 月 (2017).

[14]○津田喬史, 安東信雄, 松原一樹, 中村奨, 田邊豊和, 板垣薫, 柚直彦, 林成実, 松本太 「ピコ秒レーザーを用いて作製された穴あき電極のリチウムイオン二次電池への適用及び高出力化」電気化学会第 85 回大会, 東京, 3 月 (2018).

[15]○津田喬史, 安東信雄, 石原悠太, 中村奨, 板垣薫, 柚直彦, 林成実, 郡司貴雄, 大坂武男, 松本太 「ピコ秒レーザーを用いて作製された穴あき厚塗り LiFePO₄ 電極の出力特性及び充放電メカニズムの検討」電気化学会第 86 回大会, 京都, 3 月 (2019).

学会発表(ポスター発表)

[16]○T. Tsuda, Fuma Ando, Yasumasa Mochizuki, Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Takeo Ohsaka, Kaoru Itagaki, Naohiko Soma, Futoshi Matsumoto, "Fabrication of Porous Current Collectors for Li Ion Capacitor with Pico-Second Pulse Laser and Acceleration of Li⁺ Ion Pre-Doping Reaction to Laminated Graphite/Porous Current Collector Anodes", ECS 231st Meeting, New Orleans, USA, June. 2017.

[17]○T. Tsuda, Nobuo Ando, Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Kaoru Itagaki, Naohiko Soma, Susumu Nakamura, Futoshi Matsumoto, "Improvement of Rate Performance of LiFePO₄ Cathode with Porous LiFePO₄/Activated Carbon Hybrid Electrode Structure", ECS 232nd Meeting, Washington D.C.,

USA, Oct. 2017.

[18] ○T. Tsuda, Nobuo Ando, N. Mitsuhashi, Kaoru Itagaki, Naohiko Soma, Susumu Nakamura, N. Hayashi, Futoshi Matsumoto, “Fabrication of Porous Electrodes with a Picosecond Pulsed Laser and Improvement of the Rate Performance of a Porous Graphite Anode, LiFePO₄ and LiFePO₄/Activated Carbon cathodes”, ISE 22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Tokyo, Japan, April. 2018.

[19] ○津田喬史, 安東信雄, 田邊豊和, 中村奨, 板垣薫, 柚直彦, 林成実, 松本太「穴あき LiFePO₄ / 活性炭ハイブリッド電極構造による LiFePO₄ 正極の高出力化」日本化学会第 7 回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 10 月 (2017).

[20] ○津田喬史, 板垣薫, 柚直彦, 林成実, 松本太「穴あき LiFePO₄ / 活性炭ハイブリッド電極構造による LiFePO₄ 正極の高出力化」平成 29 年度 神奈川県ものづくり技術交流会, 神奈川, 11 月 (2017).

[21] ○津田喬史, 安東信雄, 板垣薫, 中村奨, 柚直彦, 林成実, 松本太「ピコ秒レーザーを用いて作製された穴あき加工電極の作製及びリチウムイオン電池への適用」平成 30 年度 神奈川県ものづくり技術交流会, 神奈川, 11 月 (2018).

[22] ○津田喬史, 安東信雄, 一色晃太, 中村奨, 田邊豊和, 板垣薫, 柚直彦, 林成実, 松本太「ピコ秒レーザーを用いて作製された穴あき電極のリチウムイオン二次電池への適用及び高出力化」電気化学会第 85 回大会, 東京, 3 月 (2018),

[23] ○津田喬史, 安東信雄, 板垣薫, 中村奨, 柚直彦, 林成実, 松本太「ピコ秒レーザーを用いて作製された穴あき LiFePO₄ / 活性炭ハイブリッド電極構造の出力特性及び充放電メカニズムの検討」令和元年度 神奈川県ものづくり技術交流会, 神奈川, 11 月 (2019).

助成金及び受賞

[24] 津田喬史, 公益財団法人加藤科学振興会平成 29 年度研究奨励金.

[25] 津田喬史, 公益財団法人戸部眞紀財団平成 29 年度研究奨励金.

[26] 津田喬史, 公益財団法人戸部眞紀財団平成 30 年度研究奨励金.

[27] 津田喬史, 公益財団法人電気化学会平成 30 年度若手研究者の国際交流支援(国際会議参加費)助成.

[28] 津田喬史, 平成 30 年度神奈川大学大学院研究助成.

[29] 津田喬史, 公益財団法人立石科学技術振興財団 2017 年度後期国際交流(国際会議参加費)助成.

[30] 津田喬史, 公益財団法人立石科学技術振興財団 2019 年度研究助成(研究領域 C).

[31] 津田喬史, 公益財団法人横浜学術教育振興財団 平成 29 年度海外学会費助成.

[32] 津田喬史, 独立行政法人日本学術振興会 平成 31 年度特別研究員(DC2).

[33] 津田喬史, 独立行政法人日本学術振興会 平成 31 年度特別研究員奨励費(2019).

[34] 津田喬史, 神奈川県ものづくり技術交流会 2019 年度 Innovation hub ポスター賞.

Acknowledgements

研究の過程を通してコメントと提案をくださった松本太教授に心から感謝します。また、郡司貴雄助教の貴重なコメントと温かい励ましに感謝を申し上げます。

博士課程の研究と研究を継続的にサポートしてくださった大坂武男名誉教授には深く感謝を申し上げます。また、分析機器の使用に関して萩原教務技術職員と金子教務技術職員に御礼申し上げます。

多孔質電極の製作と評価を支援してくださった中村奨教授、杣直彦氏、板垣薫氏、林成美博士に深く感謝申し上げます。

COMSOL Multiphysics を用いた解析に関しましてみずほ情報総研株式会社茂木春樹様及び大澤康彦様に深く感謝を申し上げます。

私の実験を助けてくれた同僚に心から感謝します。

また、家族の精神的なサポートと温かい励ましに感謝します。最後に、論文を完成させることを可能にした JSPS の財政的支援に感謝します。