

“新たな低炭素エネルギー社会に対応した新型電池の開発(2)”

松本 太¹・池原 飛之²・田邊 豊和³・片岡 利介⁴・大坂 武男⁵・長澤 浩⁶・持田 由幸⁷・入井 友海太⁸

“Development of Novel Battery towards New Low Carbon Energy Society (2)”

Futoshi MATSUMOTO¹・Takayuki IKEHARA²・Toyokazu TANABE³・Toshiyuki KATAOKA⁴・Takeo OHSAKA⁵・
Hiroshi NAGASAWA⁶・Yoshiyuki MOCHIDA⁷・Yuuta IRII⁸

1. 緒言

本プロジェクトでは、学内外の電池に関する専門家を機能的に集約し、次世代のエネルギー社会に対応した新型電池に関する研究を行っている。本プロジェクトの特徴は、積極的に企業との研究を進めることで、双方の専門性を生かした研究開発である。このような状況の中で、平成29年度「ベンチャー企業等による新エネルギー技術革新支援事業」フェーズA，“高速クロノポテンショグラムを用いたリチウム二次電池劣化度の機械学習的評価法の開発”，フェーズB，“電極の三次元化やリチウムイオンドーピング技術に向けた連続レーザー穿孔装置の開発”の研究を精力的に行ってきた。

2. 研究結果紹介

本文ではその中の，“電極の三次元化やリチウムイオンドーピング技術に向けた連続レーザー穿孔装置の開発”において、得られた2件の結果を簡単に報告する。

2.1 穴あき集電箔を用いたリチウムイオンプレドープの促進

リチウムイオンキャパシタ (LIC) においては炭素系負極へのLi⁺イオンプレドープにより負極の電位を下げることで正極との電位差が大きくなり、より高電圧かつ高エネルギーな蓄電デバイスと

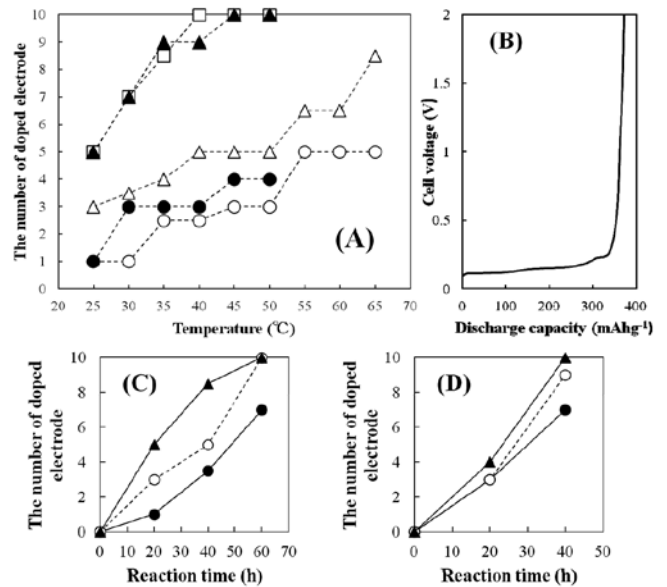


Fig. 1 (A) Dependence of the number of doped electrode in the graphite/porous Cu current collector (average pore diameter: 20 μ m) anodes, which were laminated, after pre-doping reaction for 20 (○, ●), 40 (△, ▲) and 60 (□) h on the reaction temperature. The opening rates of pore on the Cu current collectors are 1 (○, △, □) and 4 (●, ▲) % .(B) : a discharge curve of pre-doped graphite/porous Cu current collector (1% opening rate, 40 h pre-doping reaction) electrode at 8th from Li metal at 65°C. (C) and (D): The number of doped electrode vs. reaction time for the opening rate of 1 (C) and 4 (D) % at 30 (●, ○) and 65 (▲, △)°C in the case of (C), and 30 (●, ○), 40 (○, △) and 50 (▲, △) °C in the case of (D).

なっている。LICの作製には負極へのLi⁺プレドープが必要となる。プレドープにおいては穴あき集電体を用いた垂直ドープ法が用いられている。我々は、レーザーを用いて細孔を規則的に空ける穴あき集電箔の作製方法を開発した。これらの開口条件で作製した穴あき集電箔を用いてLi⁺イオンのプレドープ反応速度を比較し、穴あき集電箔の有効性について検討を行った。Cu集電箔には、厚さ10 μ m、幅220mmのリチウム二次電池用Cu集電箔を用いた。Cu集電箔の100mm×150mmの範囲に開口率1, 2.5, 4%, 開口径3–50 μ mの大きさの穴をあけた。穴あきCu集電箔の表面に200 μ mギャップのドクターブレードを用いてGraphite (Gra)スラリーを塗布した。

- 1 : 教授 神奈川大学工学部物質生命化学科
Professor, Dept. of Material and Life Chemistry, Kanagawa University
2 : 教授 神奈川大学工学部物質生命化学科
Professor, Dept. of Material and Life Chemistry, Kanagawa University
3 : 助教 神奈川大学工学部物質生命化学科
Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry, Kanagawa University
4 : 助教 神奈川大学工学部物質生命化学科 Assistant Professor,
Dept. of Material and Life Chemistry, Kanagawa University
5 : 客員教授 神奈川大学工学研究所
Visiting Professor, Research Institute for Engineering, Kanagawa University
6 : 客員教授 神奈川大学工学研究所
Visiting Professor, Research Institute for Engineering, Kanagawa University
7 : 客員研究員 神奈川大学工学研究所
Visiting Researcher, Research Institute for Engineering, Kanagawa University
8 : 客員研究員 神奈川大学工学研究所
Visiting Researcher, Research Institute for Engineering, Kanagawa University

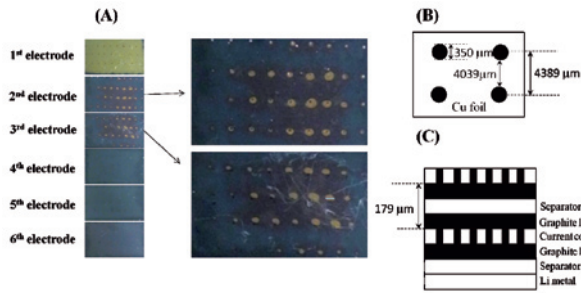


Fig. 2 (A) Micrographs of graphite/porous Cu current collector electrodes (average pore diameter: $350\mu\text{m}$, opening rate 0.5%) pre-doped for 40 h at 25°C . Schematic descriptions of (B) pore design on the Cu current collector and (C) cell design in the laminated cell.

塗布された集電箔を真空乾燥機によって 80°C で1時間乾燥させた。同様に裏面にもスラリーを塗布し、真空乾燥を行った。

反応温度とドーピング速度との関係を明らかにするために、 25 から 65°C の反応温度においてプレドーピング反応速度を評価した (Fig. 1)。反応温度を上げるとドーピングする枚数が増えていることからドーピング速度が大きくなっていることが分かる (A)。 65°C の高温度でのプレドーピング反応 (B) においても、電気化学的にフル充電した Gra 電極の放電曲線と同様な3つの平坦部が観察される曲線になっており、高い温度での反応も問題なく Li^+ イオンのドーピングができていないことが確認できる。Fig. 1-(A)の結果から反応速度を求めるために、開口率1および4%について各反応温度で反応時間に対するドーピングできた電極の枚数をプロットした結果を Fig. 1-(C) および(D)に示す。これらのプロットの傾きがドーピング速度を示している。Fig. 1-(C)の開口率1%の場合においては、反応温度が高くなると反応速度も大きくなることが分かる。 50°C の反応温度において開口率1%の場合の反応速度は、 0.17 枚 (電極)/h であり、 25°C の 0.08 枚 (電極)/hの2倍になっている。一方、Fig. 1-(D)の開口率4%の場合には、反応温度に対する速度変化が非常に小さいことがわかる。このような開口率が大きい場合に、温度の上昇による反応の促進効果が少ないことを考えると、積層 Gra 電極におけるドーピング反応は、細孔内のイオンの移動が律速段階であると結論できる。また、従来の方法で作成できる最小の開口径でドーピング実験を行ったところ (Fig. 2)、ドーピングは1枚目の電極しか進まず、本研究で作製した数十マイクロメートルの開口径がドーピング速度を向上させる重要な因子であることが明らかとなった。

2.2 穴あき集電箔を用いたエネルギー移動型新型電池の開発

近年、蓄電デバイスは、高エネルギー密度と高出力密度の両方の特性の向上が要求されている。しかしながら、既存のリチウムイオン二次電池 (LIB) やキャパシタにおいては、LIBでは、エネルギー密度は高いものの出力密度が低いという問題があり、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタでは、出力密度は高いもののエネルギー密度が低いという課題が残っている。エネルギー密度と出力密度の両方を向上させるために新たな材料の開発が試みられているが、これまでのところ両方の要求を満たす材料は開発されていない。我々はピコ秒レーザーを用いた穴あき技術を確立したため、次に、穴あきアルミニウム (Al) 集電箔の片面に LiCoO_2 など

の層を、もう一方の片面に活性炭 (AC) の層を形成させたハイブリッド電極において、高電流密度での放電においては高出力特性を有する AC が放電反応において機能し、放電反応の途中において高容量を有する LiCoO_2 などの材料から AC 側へエネルギー移動が起こり、このハイブリッド正極材料は高エネルギー密度と高出力密度の両方の要求を満たすことができると考えた。この電極に必要な因子は、エネルギー移動 (電子移動) に伴って Li^+ イオンも AC 層から LiCoO_2 などの層に移動しなければならず、集電箔に穴があいていることが必要である。我々はこれまでに、ピコ秒レーザーを用いて開口率1–10%、開口径 $5\text{--}20\mu\text{m}$ の穴あき集電箔が作製できることを報告している。本研究では、LIB 正極材料/AC ハイブリッド正極に直接穴を開け (Fig. 3)、エネルギー移動型のハイブリッド正極の出力特性を検討することによって、エネルギー移動型の機構によってどれほど高エネルギー密度と高出力密度の両方の要求を満たす正極が作製できるかについての基礎的検討を行うことを目的とした (Fig. 4)。

Fig. 5に平均開口径 $22\mu\text{m}$ 、開口率0.5(A)および0(B)%のLFP/ACハイブリッド正極、片面塗工LFP電極(C)の急速放電/休止サイクル

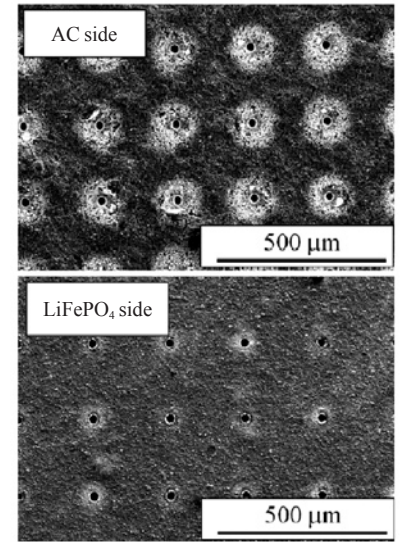


Fig. 3 SEM images of $\text{LiFePO}_4/\text{AC}$ cathodes.

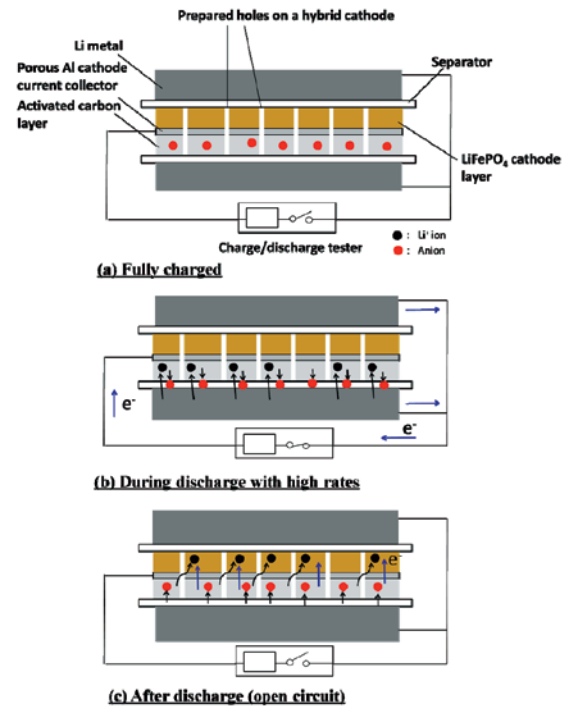


Fig. 4 Schematic drawing of discharge/open circuit process of LFP/AC hybrid cathode.

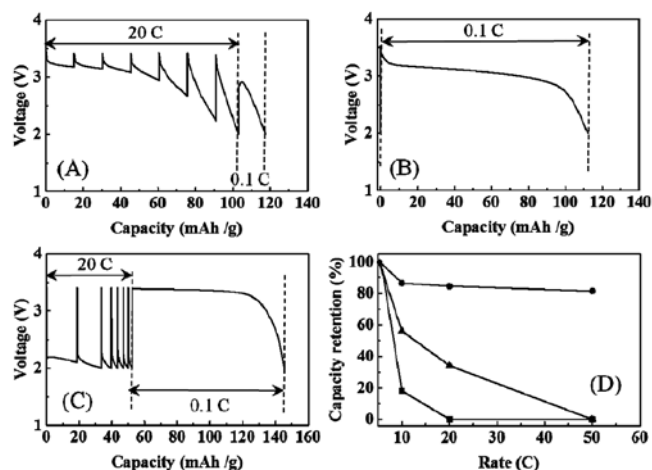


Fig. 5 Discharge curves of LFP/AC electrodes with 0.5 (A) and 0 % (B) of the opening rate of hole and $22\mu\text{m}$ of average hole diameter, and LFP electrode (C) at 20 C, where the discharge of 20mAhg^{-1} was repeated by 7 times and then the cells were finally discharged at 0.1 C, and the open circuit time (5 min) was inserted between discharge processes. (D) Total discharge capacity observed after 7 times-discharge/open circuit processes vs. the discharge rate. ● : LFP/AC electrode with 0.5 % of the opening rate, ▲ : LFP/AC electrode with 0 % of the opening rate, ■ : LFP electrode.

ルにおける放電曲線とレート特性(D)を示す。放電は、電極に固定されたACが示す容量 (20mAhg^{-1}) だけが取り出された後、放電を止め、5minの一定時間を置くことで、電子とリチウムイオンの移動が起こる休止時間を取った。(A-C)では各正極において20C放電、休止を7回繰り返す放電過程を行っている。その後、すべての容量を放電させるために0.1Cで1回だけ放電を行った。5minの休止時間を置いた場合、穴あき電極(A)では、7回の放電の繰り返して 100mAhg^{-1} 付近まで放電容量を取り出せたが、穴がない電極(B)では放電を繰り返しても放電容量を全く取り出せなかった。片面LFP塗工の電極(C)では、 50mAhg^{-1} 程度であった。すべての電極において、最後に0.1Cで放電を行うと容量は(A, B)の場合 120mAhg^{-1} 付近まで、(C)の場合 150mAhg^{-1} 付近であり、理論容量の近くまで容量が到達できており、電極自体の性能の低下はほとんど無いことも確認した。急速放電を休止を挟んで7回繰り返す実験において、放電に用いる電流値(放電レート)を変えて、最終的に到達する放電容量を検討した実験結果を用いて、放電レートに対して到達放電容量をプロットした場合(D)、穴あき電極において最も高い放電容量を示しており、50Cの条件で放電を繰り返しても0.1Cの条件で放電したときに得られる容量の83%の放電容量を保持している。片面LFP塗工の電極の結果とも優位な差が見られ、穴あきLFP/ACハイブリッド正極を用いる有効性が示された。

3. 終わりに

これまでのLIBの出力特性の研究において、材料の開発は数多く行われているが、出力特性が高い正極は開発できていない状態であり、材料開発には高いハードルがある。一方で、電池内の構造を工夫することによって出力特性を改善しようとする研究はこれまで

ほとんど行われていない。少ない中で、我々と同様の考えに基づきLIBと電気二重層キャパシタとの正極集電体を互いに接続するとともに、LIBと電気二重層キャパシタとの負極集電体を互いに接続するようにした蓄電デバイスが提案しているが、この場合、互いに接続された電極間における電位のずれを解消することが困難であることから、LIBや電気二重層キャパシタの過放電や過充電を招いてしまう恐れがある。また、1つの集電体に対して活性炭等を含む合材とLiCoO₂等を含む合材とを二層塗工する、あるいは1つの集電体に対して活性炭とLiCoO₂とを混合した合材を塗工するようにした蓄電デバイスが考えられるが、LiCoO₂とACが接触しているとLiCoO₂の電子伝導性の低さによって、ACの高出力特性が発揮できなくなる。よって、本研究で提案した、集電体の片面ずつにLiCoO₂とAC層を設けることは非常に有効な方法であると考えられる。また、LiCoO₂などのLIBの高容量正極からACへのエネルギー移動は、Li⁺イオンのAC側からLiCoO₂などのLIBの高容量正極への移動を必要とすることから、電極に微細な穴が空いていることは必須条件である。レーザーで穴を開ける方法により、従来の方法では到達できなかった数ミクロンの径を有する穴のデザインが可能になり、デザインによってはリチウムイオンの拡散がそれほど阻害されない構造をこれらの電極を用いて実現できることが明らかとなった。これらの研究を進め、穴空きの有効性を示すことによって、将来的には穴あき工程が電池作製の工程にインライン化することになると期待できる。

4. 発表論文

- 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⁺イオンブレード速度との関係, *Electrochemistry*, 85 (4) 186-194 (2017).
- 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*, 86 (1) 10-18 (2018).
- Takashi 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*, Electrochemical Society, Inc., 80 (10) 1391-1397 (2017).