

“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 (4)”

松本 太¹・池原 飛之²・郡司貴雄³・大坂武男⁴
 ・長澤 浩⁵・入井友海太⁶・安東信雄⁷

“Development of Novel Battery towards New Low Carbon Energy Society (4)”

Futoshi MATSUMOTO¹・Takayuki IKAHARA²・Takao GUNJI³
 ・Takeo OHSAKA⁴・Hiroshi NAGASAWA⁵・Yuuta IRII⁶・Nobuo ANDO⁷

1. 緒言

本プロジェクトは、次世代の新型電池の開発に焦点を当て、産学連携のもとに行われているプロジェクトである。今年度は、産学連携研究で得られたリチウムイオン電池に関する二つの研究成果を報告する。

2. 研究結果紹介

2. 1. 水系バインダー適用のためのコーティングおよびCO₂処理によるリチウムイオン電池用LiNi_xCo_yAl_{1-x-y}O₂正極材料表面への耐水性の付与

リチウムイオン二次電池を構成する要素の一つである正極は、主に正極材料、導電助剤とこれらを結着するバインダーによって構成されている。現在は有機溶剤に分散させるバインダーが広く用いられているが、用いている溶剤が人体に有害なため、水を分散剤として用いた水系バインダーへの移行が望まれている。しかし正極材料が水に接触すると、金属イオンの溶出による電池容量低下の問題が生じてしまう。これまでの研究により正極材料表面へのTiO_xコーティングによる容量の保持性の向上を報告してきているが、耐水性自体はまだ不十分であった。本研究ではTiO_xコーティングに

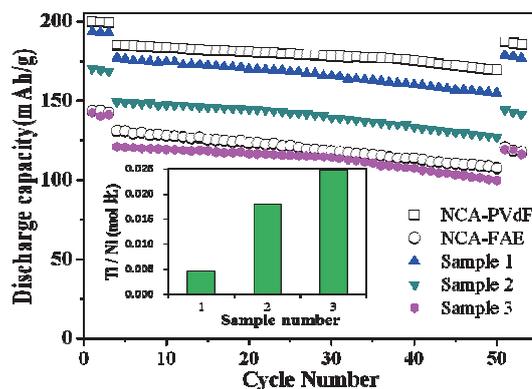


Fig.1 各TiO_x-NCA サンプルのTi含有量と充放電特性

加え水系バインダースラリーにCO₂処理を施すことにより、さらなる耐水性の付与と正極の容量保持性の向上を目的とした。

転動流動コーティング乾燥機 MP-micro を使い、条件を変えてTiO_xコーティングを行った。さらにpH上昇抑制のため、TiO_x-NCA電極スラリーに対し20分間CO₂処理を行い、合成した正極材のサイクル特性およびレート特性を比較した。物性評価としてXRDやSEMを用いて電極表面と正極材料粒子形状の変化を観察した。またXRF測定により金属イオンの溶出の違いを測定し、水系バインダーによる正極材料への影響を評価した。

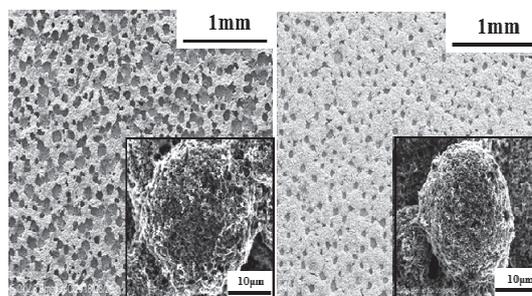


Fig.2 TiO_x-NCA(左)とCO₂処理後(右)の電極表面と正極粒子SEM像

*1: 教授 神奈川県工学部物質生命化学科
 Professor, Dept. of Material and Life Chemistry, Kanagawa University

2: 教授 神奈川県工学部物質生命化学科
 Professor, Dept. of Material and Life Chemistry, Kanagawa University

3: 特別助教 神奈川県工学部物質生命化学科
 Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry, Kanagawa University

4: 客員教授 神奈川県工学部工学研究所
 Visiting Professor Research Institute for Engineering, Kanagawa University

5: 客員教授 神奈川県工学部工学研究所
 Visiting Professor Research Institute for Engineering, Kanagawa University

6: 客員研究員 神奈川県工学部工学研究所
 Researcher Research Institute for Engineering, Kanagawa University

7: 客員研究員 神奈川県工学部工学研究所
 Researcher Research Institute for Engineering, Kanagawa University

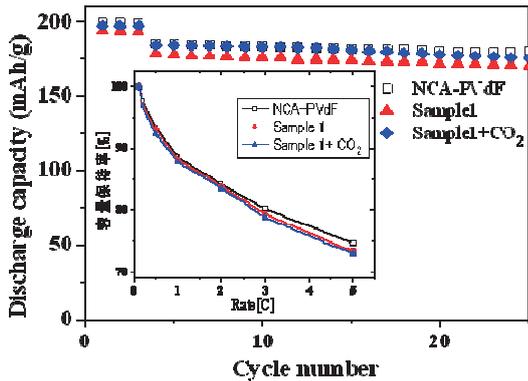


Fig.3 TiO_x コーティングおよび CO₂ 処理によるサイクル、レート特性比較

Fig.1 に検討を行ったサンプルの XRF 測定と充放電試験の結果を示す。Ti 含有量が適度に少ないサンプルの場合、ある程度の耐水性が付与され充放電における正極材料への Li⁺イオンの脱挿入が阻害されずに高容量を示した。しかし完全にコートされていないので、正極材料の水への接触による Li⁺イオン溶出と pH 上昇は完全には抑制できず、SEM を用いて電極表面を観察した結果、Fig.2 に示すように水素ガス発生により正極膜表面にクレターが生成してしまっている。この電極スラリーに対し CO₂ 処理を施し XRD 測定を行った結果、pH 上昇の要因であった LiOH が CO₂ と反応し、Li₂CO₃ が生成されたことが確認され、この Li₂CO₃ がコート層となって塗工後の電極表面も処理前と比較しクレター生成が抑制されていることが確認された。また、充放電試験の結果 (Fig.3) では、TiO_x コーティングのみの場合よりも CO₂ 処理を施した電極の方が放電容量が向上し、PVdF を用いた電極と同程度のサイクル特性、レート特性を有することが確認された。

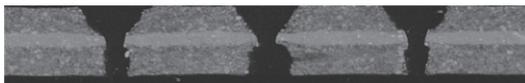
2. 2. リチウムイオン電池における穴あけ・厚塗り電極による電池エネルギー密度の向上および電気化学インピーダンス法による促進機構の検討

近年、世界中で普及しつつある電気自動車への大型リチウムイオン電池の搭載において、更なるエネルギー密度の向上

穴なし電極



穴あき貫通電極



穴あき非貫通電極

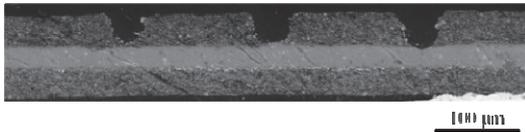


Fig.4 各厚塗り電極の断面 SEM 像

が求められる。しかし、電極一枚当たりの電極活物質質量を増加させると出力特性が低下する。一方で、我々の研究グループではレーザーを電極に照射し穴あき電極を作製することで出力特性が向上する報告をしている。本研究では、電極一枚当たりの電極活物質質量を増加させた厚塗り電極に対し上記の穴あけ加工を施し、出力特性とエネルギー密度の向上を両立する電池の開発について検討し、電気化学インピーダンス法により促進機構を解析した。

正極活物質 LiFePO₄ : Acetylene Black (AB) : ポリフッ化ビ

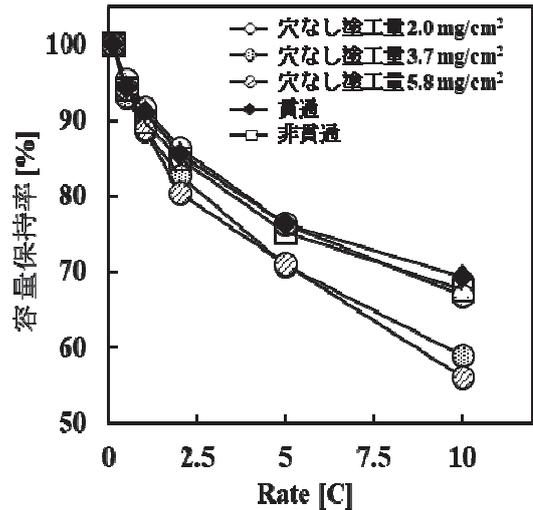


Fig.5 各厚塗り電極と穴なし標準・中間電極におけるレート試験におけるレート試験結果

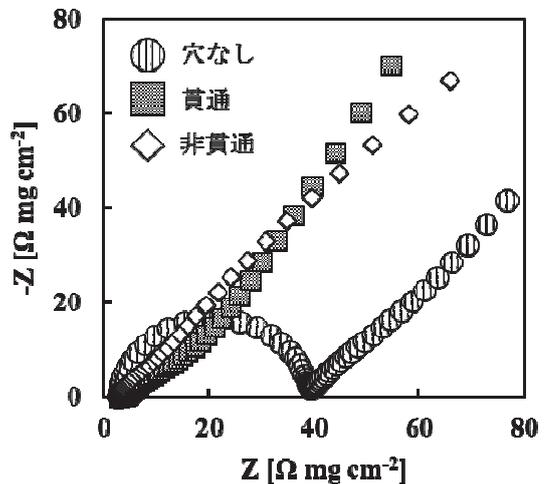


Fig.6 各厚塗り電極におけるインピーダンス

ニリデン (PVdF) = 86 : 7 : 7 の重量割合で Al 集電体に両面塗工し、電極を作製した。ピコ秒パルスレーザーを用いて開口率 1% 及び開口径 20 μm となるように貫通・非貫通加工を施した。各電極を用いてラミネート電池を作製し、レート試験を行った。電池の評価は、各 C レートにおけるレート試験結果から容量保持率を算出し、電池性能を比較した。

Fig.4 に従来の厚さの約 3 倍程度活物質を塗工した厚塗り

電極（電極目付量 5.8 mg/cm^2 ）における穴なし、貫通、非貫通電極の断面 SEM 像を示す。貫通電極においてレーザーの入射方向からテーパ状に穴が形成されていることが観察できる。また、非貫通電極では活物質層のみに穴が開き、集電体には穴が開いていない事を観察した。Fig.5 に電極におけるレート試験結果を示す。穴なし電極において、塗工量の増加と共にレート性能の低下が見られた。穴あき電極では塗工量によるレート性能の違いは見られなかった。貫通加工した電極では 10C において約 69%の容量保持率を示し、穴あき加工によるレート性能の向上を確認し、電極の高エネルギー密度化を達成することが出来た。Fig.6 において各厚塗り電極におけるインピーダンスを示す。ナイキストプロットにおける内部抵抗を表す円弧の大きさにおいて、穴なし電極よりも穴あき貫通電極及び穴あき非貫通電極では円弧が著しく小さくなっていることが観測できた。このことから、電極に対して穴あき加工を施すことは、電池の内部抵抗を軽減させ、充放電反応速度の低下を抑制できることが確認できた。

Electrochimica Acta, 298, 827-834 (2019).

3. 終わりに

本研究において正極材料のコーティング及び電池用電極に穴をあけることにより、従来に比べて大きく性能が向上することを明らかにすることができた。今後は、この性能の長期維持ができるかどうかの確認を行っていく予定である。また、穴あき電極においては、電極近傍での Li^+ イオンの移動が性能の向上を導いていると考えられる。 Li^+ イオンの移動の特徴を明らかにすることにより、さらなる性能の向上を導けるようなデザイン開発を行っていきたいと考えている。

4. 発表論文

(1) Takashi 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 LiFePO_4 cathodes/ graphite anodes having porous electrode structures fabricated with a pico-second pulsed laser, *Electrochimica Acta*, 291, 267-277 (2018).

(2) Takashi 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 LiFePO_4 cathodes by forming micrometer-sized through-holed electrode structures with a pico-second pulsed laser, *Electrochimica Acta*, 296, 27-38 (2018).

(3) Takashi 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 LiFePO_4 Cathode with Through-Holed LiFePO_4 /Activated Carbon Hybrid Electrode Structure Fabricated with a Pico-second Pulsed Laser,