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

津田 喬史,^a 安東 信雄,^b 郡司 貴雄,^a 田邊 豊和,^{a,b} 金子 信悟,^{b,c}
板垣 薫,^d 柚 直彦,^d 中村 奨,^e 松本 太^{a,b,*}

^a 神奈川大学工学部 (〒221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

^b 神奈川大学新型電池オープンラボ (〒221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

^c 神奈川大学工学研究所 (〒221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

^d 株式会社ワイヤード (〒959-1152 新潟県三条市一ツ屋敷新田 1628 番地)

^e 長岡工業高等専門学校 電気電子工学科 (〒959-1152 新潟県長岡市西片貝 888 番地)

Improvement of Rate Performance of LiFePO₄ Cathode with Porous LiFePO₄/Activated Carbon Hybrid Electrode Structure

Takashi TSUDA,^a Nobuo ANDO,^b Takao GUNJI,^a Toyokazu TANABE,^{a,b} Shingo KANEKO,^{b,c}
Kaoru ITAGAKI,^d Naohiko SOMA,^d Susumu NAKAMURA,^e and Futoshi MATSUMOTO^{a,b,*}

^a Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University,
3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa 221-8686, Japan

^b Open Laboratory for New Energy Materials and Batteries, Kanagawa University,
3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa 221-8686, Japan

^c Research Institute for Engineering, Kanagawa University,
3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa 221-8686, Japan

^d Wired Co., Ltd., 1628 Hitotsuyashiki shinden, Sanjo, Niigata 959-1152, Japan

^e Department of Electrical and Electronic Systems Engineering, National Institute of Technology, Nagaoka College,
888 Nishikatai, Nagaoka, Niigata 940-8532, Japan

* Corresponding author: fmatsumoto@kanagawa-u.ac.jp

ABSTRACT

After preparing LiFePO₄ (LFP) and activated carbon (AC) layers on each face of an aluminum current collector, through-holes with the pore diameter of 22 μm and opening rate of 0.5% were formed on the electrode. A half cell was fabricated with the electrode and two lithium (Li) metal electrodes. The half-cell exhibited much improvement of rate performance. Because the LFP/AC electrode having no through holes and LFP electrode did not exhibit the improvement, it was considered that energy and Li⁺ transfer occurred between LFP and AC layers, and Li⁺ passed through the holes from AC to LFP.

© The Electrochemical Society of Japan, All rights reserved.

Keywords : Porous Electrode, LiFePO₄, Li Ion Battery, Rate Performance

1. 緒 言

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。一方で、LIB の正極材料とキャパシタの正極材料である活性炭 (AC) を正極集電箔上に塗工することによって高エネルギー密度と高出力密度の両方の要求を満たそうとする試みがいくつか報告されている^{1,2}。その中で、安東らは、穴あきアルミニウム (Al) 集電箔の片面に LiCoO₂ などの LIB の正極活物質層を、もう一方の片面に 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 が放電反応に関与し、放電反応の途中において高容量を有する LiCoO₂ などの材料から AC 側へ、電子およびリチウムイオン (Li⁺) の移動によって、継ぎ足し充電が起こり、このハイブリッド正極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報告している³。この電極に必要な因子は、AC 層から LiCoO₂ などの層への電子移動に伴って Li⁺ イオンも AC 層から LiCoO₂ などの層に移動しなければならず、電極 (集電箔) に穴があいていることが必要である (Fig. 1)。安東らは、穴あき集電箔としてエキスパンドメタルを用いている。現在の市販されているエキスパンドメタル・パンチングメタルのサイズは、開口径 350 μm 以上、開口率 10% 以上である。

我々は前報において、ピコ秒レーザーを用いて開口径 5–20 μm、開口率 0.5–10% の穴あき集電箔が作製できることを報告し、その集電箔を用いてグラファイト電極による積層型電極を作製し、垂直ドープ試験を行ったところ、開口率 1%、開口径 5 μm が最も速く積層型電極へ Li⁺ イオンがドープされることを報告している⁴。この結果は、これらの条件において最も速く穴を通して Li⁺ イオンが次の

Figure 1. (Color online) Schematic drawing of discharge/open circuit process of LFP/AC hybrid cathode.

電極（穴あき集電箔の裏面に形成された電極）へ拡散し、ブレードができることを示している。さらに、前報では、パンチングメタルで用いられるような、大きな開口径を有する穴あき集電箔でブレードの実験を行った結果、集電箔上の穴と穴の距離が Li^+ イオンの拡散距離に比べて大きくなると、 Li^+ イオンのドーブに時間が掛かるようになる結果が得られている。このことから、穴あき集電箔を用いた電極の片面からもう一方の電極面の隅々まで Li^+ イオンが拡散して反応が素早く完了するためには、集電箔に開ける穴と穴の間の距離をなるべく小さくするデザインが必要である。つまり、表面、裏面の電極層を隔てる集電箔はセパレータと同じ役割を担っており、できるだけ小さく、穴と穴の間隔の狭いものが良いと考えられる。このことから、開口率0.5–1%、開口径5–20 μm の開口条件を容易に作製可能なレーザーでの集電箔穴あけ技術が有効であると推測した。我々がレーザーを用いて作製できる穴あき集電箔の開口径は従来のパンチング、ケミカルエッチング法で作られたものより圧倒的に小さいことから、本研究では、安東らが提案したハイブリッド正極の概念を推し進め、塗工電極を作製した後、レーザーでハイブリッド電極上に小さな開口径を有する貫通穴を開けた電極を用いて、その電極の放電特性を検討した。穴あき集電箔への塗工は塗料抜けなどの問題があり、精度よく両面に塗工するのは困難であったが、穴のない集電箔への塗工は容易であり、製造プロセスとしても有利な方法と思われる。更にハイブリッド電極に穴を開けることにより、貫通穴を塞ぐ電極層が無いことから、電極間の Li^+ イオンの移動をよりスムーズにすることができる。また、開口率の小さい条件でも Li^+ イオンの移動をス

ムーズにすることができたことにより、集電箔上に固定する電極活物質の量を極力減らさない形で電極の作製が可能であり（従来のパンチングメタルの場合、開口率は10%以上なので、電極箔に固定される電極活物質の量が10%程度減少してしまう）、電極の単位面積あたりの放電容量を減らさずに電極が作製できる特徴を有する。この特徴は、従来の穴あき集電箔では達成できない条件である。このような電極作製条件で作ったハイブリッド電極においても、高エネルギー密度と高出力密度の両方の要求を満たす性能が発揮されることが確認された。

2. 実験

2.1 ハイブリッド正極の作製

始めに、リチウム二次電池用Al集電箔（厚さ10 μm ）を用いて表面に LiFePO_4 層を、裏面にAC層を作製した。 LiFePO_4 （LFP, MCC-LR, 三井造船製）、アセチレンブラック（AB, デンカブラック, 電気化学工業製）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF, KF9130, クレハ製）、AC（白鷺TC-2, 大阪ガスケミカル製）、ケッチェンブラック（KB, ECP-600JD, ライオン製）、カルボキシメチルセルロース（CMC, cat.#6139, Polysciences製）、スチレン-ブタジエンゴム（S2910(J)-1, JSR製）を用いた。LFP層、AC層の作製における混合比（重量比）は以下のものである。LFP: AB:PVdF = 86:7:7, AC:KB:CMC:SBR = 80:10:5:5。Al集電箔の表面に100 μm ギャップのドクターブレードを用いて始めにLFPスラリーを塗工し、乾燥（真空乾燥によって80°Cで1時間）することでLFP層を形成し、その後、その塗工された集電箔を裏返してACスラリーを塗工・乾燥（真空乾燥によって100°Cで3時間）することでAC層をもう片面に形成した。ハイブリッド正極への穴あけは、参考文献4に示してある光学系を用いて行った。ポリゴンミラー（多面鏡, 自作）を高速で回転させ、ピコ秒レーザー（HyperRapid25, LUMERA製）から出たレーザーを分岐して、LFP/ACを塗工した電極箔に照射した。ピコ秒レーザーの出力を調整することによって、電極の100 mm × 150 mmの範囲に開口率0.5%、平均開口径22 μm （開口径はすべて $22 \pm 1 \mu\text{m}$ ）の大きさの穴をあけた（Fig. 2）。レーザーの入射側と出射側での開口径の大きな違いは見られなかったが、入射側のAC層にはレーザー光の入射によるAC層の大きな窪みが見られた。

2.2 ハイブリッド正極の充放電試験

穴あけ正極箔を電極のサイズに打ち抜いて、評価用電極とした。Figure 1に示した電極の配置でLi金属箔2枚と組み合わせて、ラミネートパックを用いて電池（10 cm × 10 cm）を作製した。電解液には、ピュアライト（宇部興産製、1 M LiPF_6 （EC:DMC = 1:2(v/v)）を使用し、セパレータには、ポリオレフィン系の微多孔質フィルムHipore™（厚さ25 μm , 旭化成製）を用いた。0.1–50 Cの電流値を用いて放電反応を行い、上限、下限電圧をそれぞれ3.5, 2.0 V (vs. Li/Li^+)として、充放電装置（Model BTS2004, ナガノ製）を用いて充放電容量を評価した。 LiFePO_4 の容量を150 mAh g^{-1} , ACの容量を60 mAh g^{-1} とした。また、本研究に用いた電極の目付量は、LFP 2.2 mg cm^{-2} , AC 1.1 mg cm^{-2} である。LFP/AC電極からの

Figure 2. Surface SEM images of prepared LFP/AC electrode. (A) AC layer, a view from the plane of incidence of a laser, (B) LFP layer, a view from the plane of emission of a laser.

予想される容量は、LFPとACの重さを考慮することによって計算し、その見積もられた容量 (120 mAh g^{-1}) を用いて電流密度 (Cレート) を計算した。

3. 結果と考察

Figure 3 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 (20 mAh g^{-1}) だけが取り出された後、放電を止め、5 min 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 20 C 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 0.1 C で 1 回だけ放電を行った。5 min 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で 100 mAh g^{-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、 40 mAh g^{-1} 程度であった。すべての電極において、最後に 0.1 C で放電を行うと容量は (A, B) の場合 120 mAh g^{-1} 、(C) の場合 150 mAh g^{-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できた。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、50 C の条件で放電を繰り返しても 0.1 C 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。

Figure 3. 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 20 mAh g^{-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.

Figure 4. Discharge curves obtained at 0.1 (a), 0.5 (b), 1 (c), 2 (d), 5 (e) and 10 (f) C-rate with 0.5% (opening rate) LFP/AC (A), 0% (opening rate) LFP/AC (B) and LFP (C) electrodes. (D) Discharge retention vs. C-rate in 0.5% (opening rate) LFP/AC (●), 0% (opening rate) LFP/AC (■) and LFP (▲) electrodes.

次に急速放電の間に休止状態を取らずに、様々な電流レートでの放電試験結果を開口率 0.5 (A) および 0 (B) % を有する電極、片面に LFP を塗工した電極 (C) で検討した結果を Fig. 4 に示す。放電曲線はレートが大きくなるにしたがって、曲線の傾きが大きくなる傾向は、穴あき・穴なし LFP/AC 電極、片面 LFP 塗工電極において同様に観察されるが、明らかに穴がある電極 (A) の場合は、他の電極 (B, C) に較べて高いレートにおいても放電容量が保持されている。Figure 4 の休止を取らずに放電を行った場合においても、Fig. 3 の休止を挟んで高レートで放電を行った場合と同様に、開口率 0.5% の LFP/AC ハイブリッド正極において最も容量保持率が高い結果となった。このことから、放電中においても穴を通して Li^+ イオンが移動し、同時に AC から LFP に電子が移動することで、

LFPからACに継ぎ足し充電が起こっていると考察ができる。穴のないLFP/AC電極で片面LFP塗工電極より性能が低い理由については、現在、検討中であるが、本測定系は、LFP正極/Li負極の電池とAC正極/Li負極の電池を並列接続したものと同一メカニズムと考えられる。LFP電極側とAC電極側で容量が極端に違っている場合、放電が進むに従って、それぞれの電圧に差が生じ、低い電圧の電池に対し、高い電圧の電池が充電する方向に電流が流れるため、両面とも均一なLFP電極の場合に比べてすぐに放電のカットオフ電位に到達してしまう。つまり、はじめにAC側の放電が始まるが、容量の小さいACの電池電圧が低下した場合、LFPの電池がACの電池を充電する方向に電流が流れるため、LFPの電池には更に大きな電流が分担されLFPの容量を取り出せなくなると考えられる。この傾向は、用いるレートが大きくなるとより強くなり、5Cにおいては、予想される容量の10%程度しか取り出せなくなっている。電極に穴が空いていると、負極は関与せずにLi⁺イオンおよび電子が正極間を移動するため、LFP電極とAC電極の間で高速に電極電位の均一性が取れるため、理論容量に近い放電容量が得られると考えられる。更に、穴あき集電箔を用いた場合、電極はセパレータ側の対極Liと対向しているだけでなく、集電箔を隔てた反対側の対極Liとも対向していることとなるため、対向面積は穴のない集電箔を用いた場合の2倍となり、内部抵抗も小さくなる効果も含まれると考える。

4. まとめ

LFP層とAC層をAl集電箔の片面それぞれに形成させ、その後、レーザーで貫通穴をあけることによって作製した電極は、従来の穴のない電極に比べて、高電流密度で

の放電容量の減少が少なく、高い放電容量保持率を示すことが明らかになった。この結果から電極の表面にあけた穴を通してLi⁺イオンが移動し、同時にAC層からLFP層への電子移動が起こり、LFPがACに継ぎ足し充電をしていることが考察できた。実験を始める前には、放電を途中で止め、電子およびイオン移動を起こさせることで、AC層にLFP層から継ぎ足し充電が起こり、ハイブリッド正極の機能が発揮できると考えていたが、電子・イオン移動は比較的速く、従来のLIBの研究で用いられる、休止を取らずに高電流密度での1度の放電操作におけるレート試験結果においても、10Cで90 mA h g⁻¹の放電容量が得られることから実用的にも電池の高出力化のための有効な方法であることが示された。この結果は安東らがエキスパンドメタルを用いた電極では報告していないことから、我々の穴のデザインおよび電極への貫通穴の作製において、休止なしでも高い電流密度で高放電容量を示したと考えられる。本研究では、従来用いられてきたパンチングメタル・エキスパンドメタルなどの集電箔を用いた検討を行っておらず、今後は、より詳細な比較検討が必要であり、その結果からレーザーを用いた穴あき電極の有効性がより明らかになると考える。また、穴あき電極のレート特性のさらなる向上には穴のデザインの最適化が必要である。

文 献

1. A. Varzi, C. Ramirez-Castro, A. Balducci, and S. Passerini, *J. Power Sources*, **273**, 1016 (2015).
2. N. Böckenfeld, T. Placke, M. Winter, S. Passerini, and A. Balducci, *Electrochim. Acta*, **76**, 130 (2012).
3. N. Ando and K. Kojima, Japan Patent 5091573. [in Japanese]
4. T. Tsuda, Y. Inami, Y. Nakamura, F. Ando, Y. Mochizuki, T. Gunji, T. Tanabe, S. Kaneko, K. Itagaki, N. Soma, and F. Matsumoto, *Electrochemistry*, **85**, 186 (2017). [in Japanese]