

レーザー加工穴あき電極を用いたリチウムイオン二次電池 の入出力特性とエネルギー密度の向上

神奈川大学 化学生命学部応用化学科
 工学研究科工学専攻応用化学領域
 松本 太

1. 電極に穴をあけることで高出力化

電気自動車などの電力源として注目されているリチウムイオン二次電池は、現在、高容量化、高出力化など、今後の益々増える使用要求に対応できる性能の向上が急務である。その中で、様々な材料開発が行われているが、穴あき電極による電池の高入出力化は従来のリチウムイオン電池の電極に穴をあけることで実現可能である。神奈川大学、長岡工業高等専門学校および株式会社ワイヤードの研究グループは、レーザー加工による電極への穴あけ加工技術を用いて、リチウムイオン二次電池の高出力化を実現した^{1,2)}。図1に示すピコ秒パルスレーザーを用いた光学系によって電極に1%の開口率（開口率とは、電極の幾何学的面積に対する開口している部分の総面積の割合である）で直径20 μmの穴をあけることで（図2）、従来の穴があいていない電極に比べ8倍以上の出力特性が得られることが明らかとなった。比較として、従来のように加工されていない集電箔に負極材料と正極材料をそれぞれ塗工した電極および集電箔にこれまで報告されている

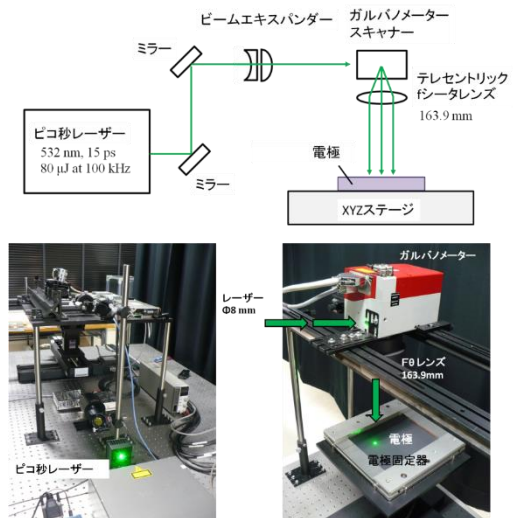


図1 レーザーによる電極の穴あけに用いられるレーザー光学系

ような開口率15-17%、開口径330-360 nmを持つものを用いて、その箔上に負極、正極材料を塗工した電極を用いた（図3）。従来、充放電容量は放電電流値が大きくなると急激にその値が減少するが、僅か1%の開口率で穴をあけた電極の場合、10 Cにおいても70%の放電容量保持率が保てること明らかとなった（図4）。これまで検討されてきている穴あき集電箔を用いた場合には、放電特性が悪くなっているが、この原因は、集電箔に穴が多くあいているために集電箔と負極・正極物質との電子伝導ルートが少なくなったためであると考えられる。このような電極に穴をあけることによる出力特性の改善は、図5に示すようにLi⁺イオンの負極、正

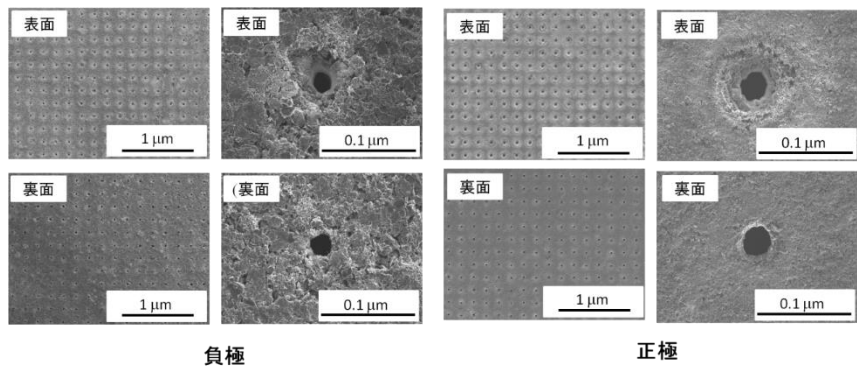


図2 レーザーによって穴をあけられた電極表面の電子顕微鏡像。表面からレーザーを入射。負極：グラファイト、正極：リン酸鉄リチウム(オリビン鉄, LiFePO₄)。

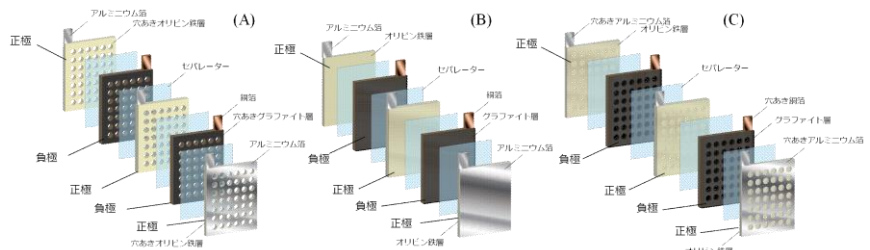


図3 検討に用いた3つの電極とセル構成の模式図

極層内部へのアクセスが電極にあいた穴を通して容易に行き来することができるためであると考えている^{3, 4)}。

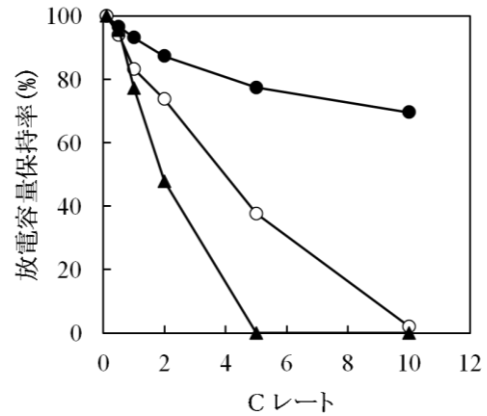
2. 電池の高エネルギー密度化

これまでリチウムイオン二次電池は、出力特性を保持するために負極・正極の層を薄くしてきた。電池の充放電容量を確保するため、電極は積層され、電池のスペース内には、電気を貯めることができない集電箔、セパレーターがその体積の一部を占めることで体積エネルギー密度は低くなる。体積エネルギー密度を向上させるためには、電極上の負極、正極層を厚くし、集電箔、セパレーターの枚数を減らすことが必要となる。穴あき電極は出力特性を大きく向上させることができるため、リチウムイオン二次電池での負極、正極の厚層電極の使用が可能になる(図6)。出力特性の試験結果は、従来、電極上の膜の厚さに非常に影響を受けていたが、穴あき電極の場合、膜厚を約3倍の厚さにしても出力特性は変化しない結果を示した(図7)。電極に非貫通穴をあけず、集電箔上の負極、正極の膜だけに穴をあけた場合にも同等の性能が出ていることから、出力特性を保持する役割は、集電体上にあけた穴であることがわかる。

3. ハイブリッド穴あき電極

さらなる出力特性の向上を目指し、キャパシタの電極の用いられる活性炭の高い出力特性に注目した。オリビン鉄層をアルミニウム集電箔の片面に塗工し、もう片面に活性炭層を塗工することによって、オリビン鉄/活性炭ハイブリッド正極を作製することを考えた⁵⁻⁷⁾。

オリビン鉄/活性炭ハイブリッド正極では、高電流密度での放電において高出力特性を有する活性炭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オリビン鉄側から活性炭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



▲: 穴あき集電箔を用いた電極(活物質層に穴は無し)、●: 穴あき電極、○: 従来の電極

図4 穴あき電極、穴あき集電箔を用いた電極および従来の穴がない電極における出力特性. 1Cレート: フル充電容量を1時間で完全に放電するために電流値を用いた場合、10C: 6分間で完全に放電するための電流値を用いた場合(60分/10=6分)

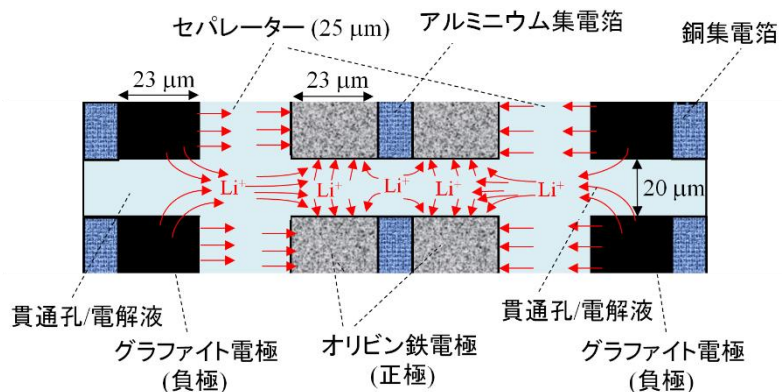


図5 穴あき電極におけるLi⁺イオン移動の促進を示す模式図

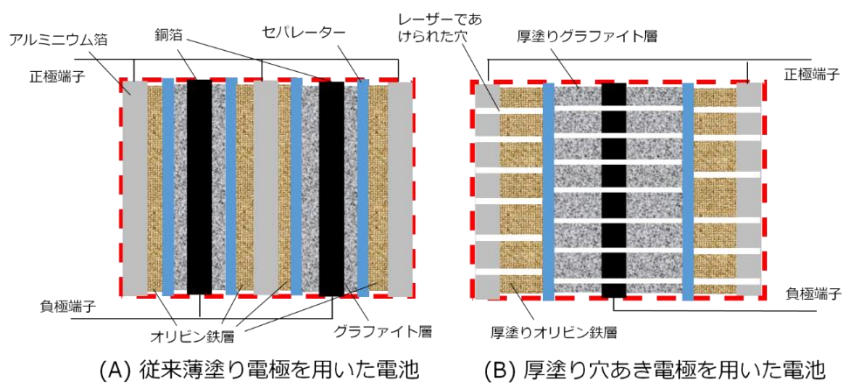


図6 厚塗り穴あき電極による体積エネルギー密度の向上の概念図

の要求を満たすことができる。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^+ イオンも活性炭側からオリビン鉄側に移動しなければならず、電極に穴があいていることが必要である（図8）。図9の放電試験では、電極に固定された活性炭が示す容量（ 20 mAhg^{-1} ）を 20C のレートで行い、その後、放電を止め、 5 min の一定時間を置くことで、電子と Li^+ イオンの移動を起こすように休止時間を取った。 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。穴あき電極では、7回の放電の繰り返して 100 mAhg^{-1} 付近まで放電容量を取り出せたが、穴がない電極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。片面オリビン鉄塗工の電極では、 50 mAhg^{-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、オリビン鉄/活性炭ハイブリッド正極の場合 120 mAhg^{-1} 付近まで、オリビン鉄正極の場合 150 mAhg^{-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ている。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結果、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おり、穴あきオリビン鉄/活性炭ハイブリッド正極を用いる有効性が示された。

4. 結言

電極にマイクロメートルサイズの穴を僅か1%で開けることにより、電池特性が大きく向上することを見出すことができた。電極にどのようなデザインで穴をあけるかを最適化することによって、より高性能な電池を開発することが期待でき、現在、リチウムイオンの物質移動などを考慮したシミュレーションにより穴の配列、サイズなどの最適条件を検討し

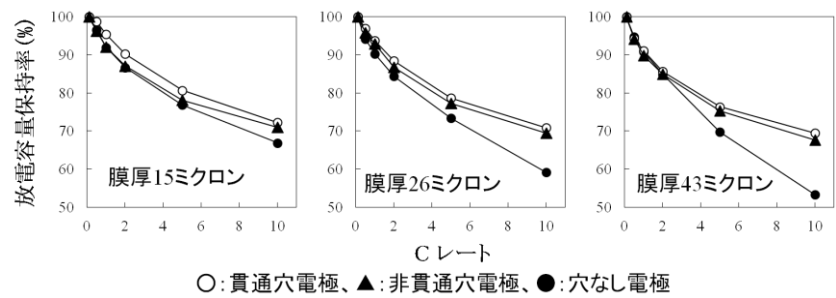


図7 正極層の厚さを変えたオリビン鉄正極における出力特性の評価結果. 膜厚は集電箔表面塗工されたオリビン鉄層の片面での厚さ.

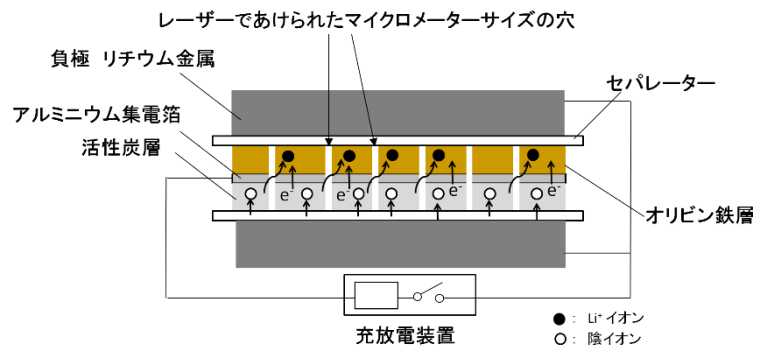


図8 エネルギー移動型ハイブリッド電池の模式図

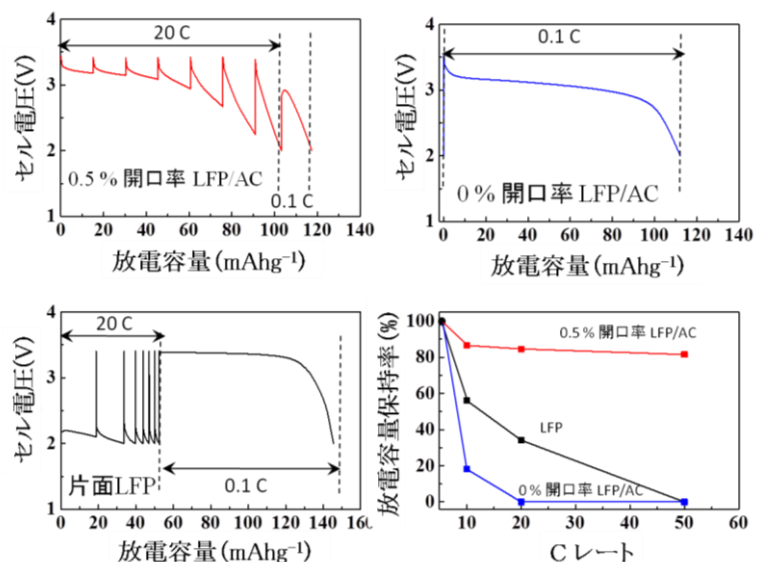


図9 オリビン鉄/活性炭ハイブリッド正極での 20C 放電における放電曲線 (20C の電流値を用いて 20 mAhg^{-1} の放電を7回繰り返す、その後、 0.1C で放電、 20 mAhg^{-1} の放電の間に 5 min 間の休止)および出力特性試験結果

より高性能な電池を開発することが期待でき、現在、リチウムイオンの物質移動などを考慮したシミュレーションにより穴の配列、サイズなどの最適条件を検討し

ている⁸⁾。

また、穴をあけることの効果は、この他にリチウムイオン二次電池のもう一つの問題である初期充電に見られる不可逆容量による電池容量の低下が軽減されることも確認されている。不可逆容量を軽減するためには、あらかじめ負極にリチウムイオンをプレドープしておく必要がある。現在のリチウムイオン二次電池では、電極が積層された形になっており、負極を一枚一枚プレドープした後に、一枚一枚と電極を積層していくことは電池の大量生産に適していない。穴あき電極を用いると電極を積層したままでプレドープを行えることから、生産効率が非常に高い製造工程が実現できる⁹⁻¹¹⁾。さらに、電池の稼働においては、熱が発生したり、ガスが発生したりする可能性がある。この場合、電池の危険性が高まるが、電極に穴があいている場合、熱やガスが穴を通して移動できるので、電池の中にこれらが局所的に存在することによる危険性を回避することができる利点もある。2030年には市販されるリチウムイオン二次電池において電極に穴があけられていることを目指して、今後、これらの電極の安全性試験などを検討していく予定である。詳細は総説に書かれているのでご参照いただきたい¹²⁻¹⁴⁾。

文献

- 1) T. Tsuda, N. Ando, K. Matsubara, T. Tanabe, K. Itagaki, N. Soma, S. Nakamura, N. Hayashi, T. Gunji, T. Ohsaka, F. Matsumoto, *Electrochimica Acta*, 291, 267-277 (2018).
- 2) M. Yamada, N. Soma, M. Tsuta, S. Nakamura, N. Ando, F. Matsumoto, *International Journal of Extreme Manufacturing*, 5, 035004 (2023).
- 3) T. Tsuda, N. Ando, S. Nakamura, Y. Ishihara, N. Hayashi, N. Soma, T. Gunji, T. Tanabe, T. Ohsaka, F. Matsumoto, *Electrochimica Acta*, 296, 27-38 (2018).
- 4) T. Tsuda, Y. Ishihara, T. Watanabe, N. Ando, T. Gunji, N. Soma, S. Nakamura, N. Hayashi, T. Ohsaka, F. Matsumoto, *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, *Electrochemistry*, 85(8),447-450 (2017).
- 6) T. Tsuda, N. Ando, T. Utaka, K. Kojima, S. Nakamura, N. Hayashi, N. Soma, T. Gunji, T. Tanabe, T. Ohsaka, F. Matsumoto, *Electrochimica Acta*, 298, 827-834 (2019).
- 7) M. Yamada, M. Fukunishi, N. Ando, S. Nakamura, N. Soma, F. Matsumoto, *ChemElectroChem*, e202300306 (2023).
- 8) M. Yamada, S. Harada, N. Ando, M. Tsuta, S. Nakamura, N. Soma, M. Fukunishi, F. Matsumoto, *Electrochimica Acta*, 460, 142636 (2023).
- 9) 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, *Electrochemistry*, 85(4) 186-194 (2017).
- 10) 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, *Electrochemistry*, 86(1) 10-18 (2018).
- 11) T. Watanabe, T. Tsuda, N. Ando, S. Nakamura, N. Hayashi, N. Soma, T. Gunji, T. Ohsaka, F. Matsumoto, *Electrochimica Acta*, 134848 (2019).
- 12) F. Matsumoto, M. Yamada, M. Tsuta, S. Nakamura, N. Ando, N. Soma, *International Journal of Extreme Manufacturing*, 5, 012001 (2023).
- 13) 松本 太, 柚 直彦, 中村 奨, 安東信雄, 福西美香, パルスレーザーを用いたエネルギー蓄電デバイスの高性能化, *Journal of The Ceramic Society of Japan*, 59 (2), 101-105 (2024).
- 14) 松本 太, 中村 奨, 柚 直彦, 渡辺 裕, 林 成実, 安東信雄, 郡司貴雄, レーザー加工穴あき電極によるリチウムイオン二次電池の高性能化, 特集『電池×レーザー応用～Li 電池/全固体 Li 電池を中心に』, 月刊 OPTRONICS 2020 年 11 月号, 467, 159-163(2020).

その他の関連文献

- T. Watanabe, T. Gunji, T. Tsuda, F. Ando, N. Ando, S. Nakamura, N. Hayashi, N. Soma, F. Matsumoto, Application of a Holed Cathode and Anode Prepared with a Picosecond Pulsed Laser to Lithium Ion Battery (2) ~ Analysis of the Structure of Holed Cathode Layers ~, *ECS Transactions, Electrochemical Society, Inc.*, 97,101-109 (2020).
- T. Watanabe, T. Gunji, K. Suzuki, N. Ando, S. Nakamura, N. Hayashi, N. Soma, F. Matsumoto, Application of a Holed Cathode and Anode Prepared with a Picosecond Pulsed Laser for Lithium Ion Batteries (1) ~ Performance of Holed Cathodes with Solid-State Electrolytes ~, *ECS Transactions, Electrochemical*

- Society, Inc., 97, 859-868 (2020).
- 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., 77(11),1897-1903 (2017).
 - Takashi Tsuda, Nobuo Ando, Naoto Mitsuhashi, Toyokazu Tanabe, Kaoru Itagaki, Naohiko Soma, Susumu Nakamura, Narumi Hayashi, Futoshi Matsumoto, Fabrication of Porous Electrodes with a Picosecond Pulsed Laser and Improvement of the Rate Performance of a Porous Graphite Anode and LiFePO_4 Cathode, ECS Transactions, Electrochemical Society, Inc., 80(10) 1391-1397 (2017).
 - Takashi 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, Electrochemical Society, Inc., 85(13) 1507-1515(2018).