

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630441

研究課題名(和文) 電極インク内対流制御による高容量化リチウムイオン二次電池炭素負極構造の開発

研究課題名(英文) Development of optimal porous electrode by controlling particle convection in wet layer for high capacity lithium ion battery

研究代表者

井上 元 (INOUE, Gen)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40336003

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン二次電池の更なる高容量化のために厚層電極の実現が望まれているが、現状では空隙内のリチウムイオン輸送が律速因子となっている。そこで厚み方向へのマクロ空隙の付与が物質輸送促進に有効であると考え、本研究ではその作製手法として、電極インク塗布後の部分的な伝導加熱により対流を促進し垂直配向したマクロ孔を形成する手法を考案した。種々の材料とその形状、また種々の塗布条件、乾燥条件において、構造との相関を把握し、また乾燥過程における構造形成の直接観察も行った。本研究により本手法の可能性を確認し、また今後の研究課題も得ることができた。

研究成果の概要(英文)：In order to increase the capacity of lithium ion secondary battery, increasing thickness of electrode layer is expected. However, it is difficult because the ion transfer in the direction of through-plane is dominant factor in actual cell. From this point, foaming vertical oriented macro-pores is effective to increase the mass transport in porous electrode. In this study, as one of the approach, the method to foam macro-pore by controlling particle convection distribution with dispersed heat conduction plate in drying process of wet electrode layer was proposed. The relationships between porous structure and material, shape and drying condition were evaluated. Moreover the situation of structure forming was observed directly. From these results the possibility of this approach was confirmed.

研究分野：移動現象

キーワード：電極 多孔質体 物質輸送 熱輸送 塗布 乾燥

1. 研究開始当初の背景

近年急激な普及拡大が進む太陽光発電や風力発電等の再生可能エネルギーのストレージデバイスとして、また分散型エネルギーシステム、エネルギーセキュリティの基盤技術として、そして自動車等の輸送システム用途として、各種二次電池の重要性は増している。出力密度やエネルギー密度の向上と低コスト化の観点でリチウムイオン二次電池(LiB)の更なる性能向上や、空気電池、全固体電池などの各種次世代電池の研究開発が進められているが、中でも高速充放電特性(高レート特性)の改善のためには、従来の民生用電子機器用電池とは異なり、イオン・電子の速度論に基づく新たな電極層の設計が求められている。図1にLiBの概要を示す。LiBにおいて現状高レートになると活物質および電解液中のLi⁺の輸送過程が律速となり、内部抵抗(不可逆損失)の増大に繋がる問題がある。また1セル当たりの体積および重量エネルギー密度を増加するためには、電気容量に直接寄与する電極層(図2)のみの厚肉化が有効である。しかしながら多孔質電極層において厚さ方向のイオンや電子の輸送抵抗により速度性能は大きく低下し、厚肉化には限界がある。現状ではイオン輸送が律速と考えられており、拡散距離の短い表面部分(セパレータ側)で多くのイオンが反応し、より深部の電極が有効利用されない問題がある。近年このような高出力化に向けての試みとして実多孔質電極の輸送抵抗評価が進められており、in-situのLiイオン濃度分布の観察や数値シミュレーション等により、多孔質構造と物質輸送性能の相関が明らかになりつつある。例えば電極層の乾燥プロセスにおいて、乾燥速度による物質輸送性能の差異が確認されており、その原因として構成材料である樹脂性バインダーや導電助剤であるカーボンブラックの偏析(特に表層付近)が報告されている。このように物質輸送性能向上のためには電極構造のさらなる最適化が求められている。

本研究者は厚み方向への物質輸送性能の向上により、この限界を打開できると考え、同じ粒子堆積層型の蓄電デバイスである電気二重層キャパシタ(EDLC: Electric Double-Layer Capacitor)において、粒子状の電極材料の堆積によって自然形成される粒子間細孔とは別に、厚み方向にマクロ細孔を設けた構造化電極を提案した。これによりイオン輸送経路となる電解液のネットワークを発達させ厚い電極層においても深部までの積極利用を図り、通常セルよりも約1.5倍の高容量化に成功した。また数値シミュレーションにおいてもその優位性を明らかにした。しかしながら本構造作製には集電箔への電極インクの塗布乾燥に加えてマクロ細孔の加工工程(機械加工)が別途必要となり、実プロセスへの適用は難しい。

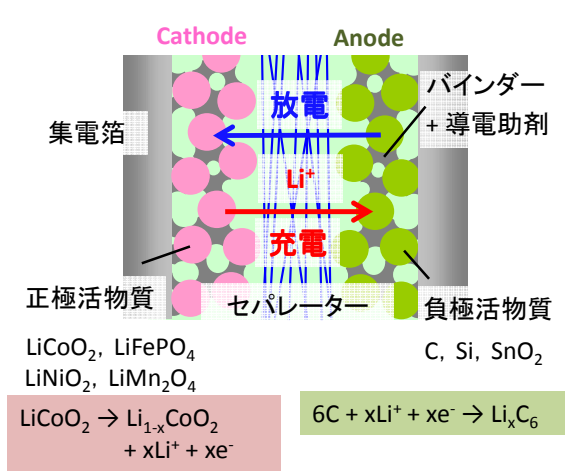


図1 リチウムイオン二次電池の充放電機構

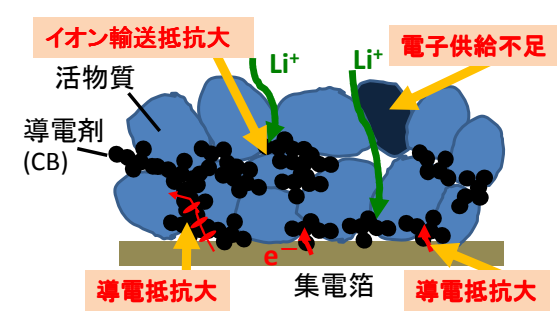
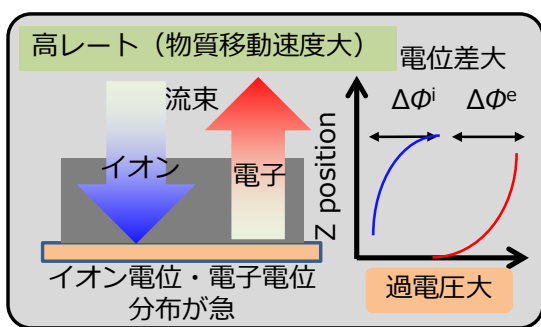


図2 多孔質電極層内部の物質輸送

2. 研究目的

本研究者は加熱条件を工夫することにより、乾燥前の電極インク層内部に循環流を発生させ、これにより電極粒子の積極的な偏析を図ることで、厚み方向へのマクロ細孔を形成することが可能ではないかと考えた。平板を均一に加熱しても、気液界面部の温度ゆらぎに起因して面方向に温度分布が生じ、その温度差が表面張力差となり、マランゴニ効果により厚み方向への対流が発生する。この現象はベナール・マランゴニ対流として知られているが、本研究のように電極インクの塗布工程においては、電極材粒子を含む濃厚溶液のため、また乾燥速度が速いため、本対流が自然発生するとは考えにくい。そこで図3に示すように集電箔下部面にドット状に加熱面を形成する分散型加熱板を設置し、電極イ

ンク内部にも熱対流を誘発可能な面内温度差を発生させる。通常集電箔は $50\mu\text{m}$ と薄く、その下部の加熱点分布が上部の電極インク内部にも伝播すると期待できる。さらに溶媒や界面活性剤濃度および周囲の湿度環境を制御し、蒸発界面の進展速度と内部対流速度の比、また粒子同士の拡散凝集速度との比を適切に管理することにより、マクロ細孔の形成を予測できると考えた。LIB 内部の物質輸送速度の観点から、電極材料の塗布乾燥プロセスにおいて、あえて不均一構造を積極的に促進させる技術は全く例が無く、通常理想的とされる均一化電極構造の物質輸送限界の克服にも寄与し、また従来の電極作製プロセスの基本フローを変更せずに、マクロ細孔構造を自己形成する革新的な電極インクの塗工乾燥手法であると考えた。以上より本研究の目的を以下に示す。

- ・上記手法の有効性を検証し実際に作製する。また電極構造・電池性能と塗布条件、乾燥条件の相関を明らかにする。
 - ・乾燥プロセスにおける構造形成過程の動的挙動観察手法を検討する。
- これら各項目について研究を行った。

電極層作製の基本プロセス

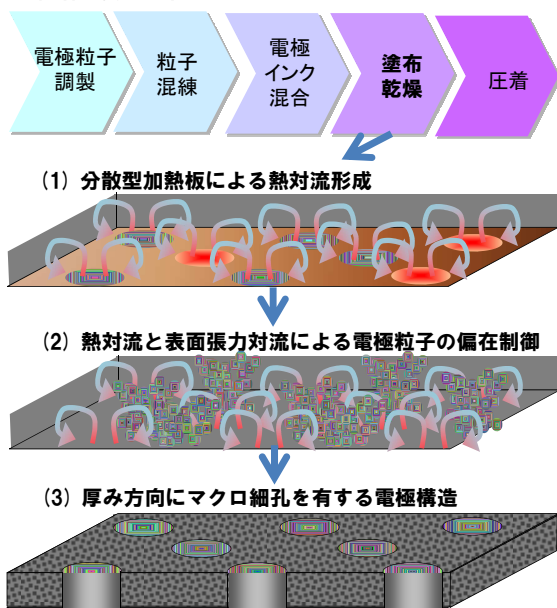


図3 ドット加熱法による細孔形成のコンセプト

3. 研究の方法

3-1 ドット加熱法によるマクロ細孔電極の作製

本研究では当初実際の二次電池と同一の材料、粒子サイズ、混合比、溶媒条件、基材、塗布厚みで進めたが、再現性のある構造を得ることが困難であったため、まずはドット加熱法の可能性検討から進めるために、実際の二次電池用の電極作製とは異なる条件で電極を作製した。粒子の浮遊性を高め、対流を

発達させ、また下部面の熱伝導を限定的にするために、平均粒径 500nm ほど（実際に用いられる黒鉛粒子のおよそ $1/20$ ）のカーボンブラックを用い、増粘剤や結着材を用いず、加熱点をドット状に分散させるために、熱伝導性の高い金属箔ではなく厚み $100\mu\text{m}$ のシリコンシートを用いた。なおカーボンブラック (CB) はその表面官能基により撥水性を有し、水溶媒系への分散が困難であるため、カーボンブラックに大気圧プラズマ処理を施し、表面性状の改質を施し水溶媒系へも分散が可能な材料を用いた。図4で示すように予め 60°C に加温した CB 分散水溶液をプレートヒーター、熱伝導基材、シリコンシートの順に重ねたシートの上に滴下し、ヒーターを 60°C に制御して加熱し成膜した。今回熱伝導基材として、図5に示す太陽金網製のシールドシートを用いた。厚み $80\mu\text{m}$ のシリコンゴムに直径 0.11mm のモネル線が厚み方向に（垂直方向に）配向した材料である。図からも規則配列していることがわかり、このような垂直方向への熱伝導性を有する異方性材料を用いることでマクロ細孔の形成を試みた。

3-2 全焦点顕微鏡による粒子堆積層形成過程の直接観察

本研究手法による電極構造の形成機構の解明のために塗布状態からの乾燥過程を直接観察する手法を検討した。なお一般的な電極層は粒子直径 $10\mu\text{m}$ 程度であり、また厚みは乾燥時で $80\mu\text{m}$ 程度であるが、塗布直後は溶媒を含むためその3倍近い厚みとなる。したがってこのような焦点深度が継時的に変化し、かつ立体構造を有するものを、共焦点レーザー顕微鏡のように画像取得に時間を要する手法で連続的に観察することは困難である。そこで本研究者は光学顕微鏡にハイスピードカメラとピエゾ素子を組み合わせた全焦点顕微鏡による観察を試みた。図6にその構成を示す。対物レンズを高さ方向に変えながら高速スキャンし、その焦点画像をその場合合成して観察する手法である。

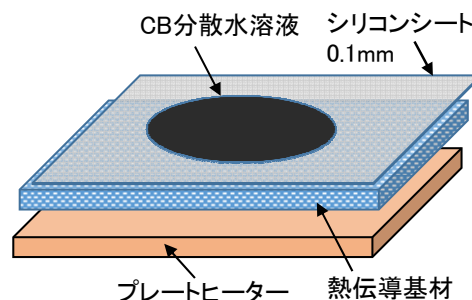


図4 マクロ細孔電極作製方法

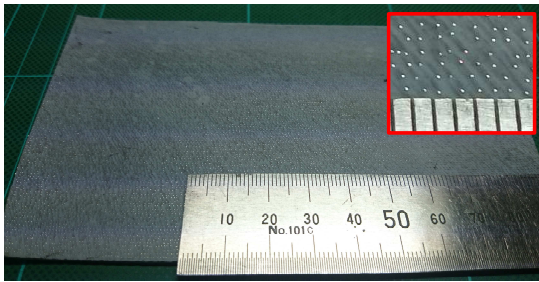


図5 ドット状加熱用熱伝導基材
(モネル線配向シリコンゴムシート)

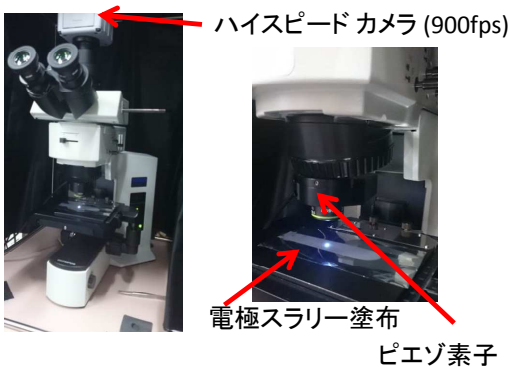


図6 全焦点顕微鏡システム

4. 研究成果

4-1 ドット加熱法によるマクロ細孔電極の作製

図7に作製した電極の透過光によるデジタルマイクروسコープの観察結果を示す。図より熱伝導繊維の規則配列と同じ濃淡模様が確認でき、本手法による電極構造制御の可能性を示唆するものである。しかしながら図中暗部は透過光が弱く粒子密度が高いことを示しており、すなわち当初の目的であったマクロ細孔の発達には至らなかった。一方でドット状熱伝導基材が無い場合は、多く確認できなかった。微小なクラックがいくつも確認でき、つまり本手法により粒子密度の高いか所が点在することによって、他の部分において粒子密度が低くなり、また粒子間の結着性も低くなり、クラック状の空隙が形成されたと思われる。

4-2 全焦点顕微鏡による粒子堆積層形成過程の直接観察

図8にその事前検討としてコバルト酸リチウム (LCO) 正極層の塗布乾燥過程の観察結果を示す。溶媒は NMP でバインダーとして PVdF、導電助剤として CB を含む。図のように乾燥過程が各段階を経て進行していることを明らかにし、その際に粒子集積やバインダー偏析が確認でき、本手法が乾燥過程における機構解明に非常に有効であることがわかった。本手法を用いて次にドット状熱伝導基材による電極構造の形成過程を観察した。図9にカーボン材料を用いた電極にお

けるドット状加熱乾燥操作の影響を示す。左の図のように透明なシリコンフィルム越しに熱伝導基材のモネル線を確認し、視野を固定したあと、予め 60°C に加温した CB 分散水溶液を滴下し、ヒーターを 60°C に制御して加熱し成膜した。なお図8のような粒径サイズが大きい場合は途中過程を観察可能であるが、今回は光学顕微鏡で検出できる限界以下であったため、乾燥後の最終形状との比較を行った。図に示すように熱伝導線とほぼ同じ位置で大きな細孔が形成されていることが確認できる。4-1 では粒子が集積したが、本観察条件では細孔が形成された。同じ材料で同じスラリー条件にも関わらず異なる形状が形成された原因として温度場の安定制御が考えられる。今後は種々の観察条件によりその機構解明を行う必要がある。なお LCO の場合で一部マクロ細孔の形成を確認している。

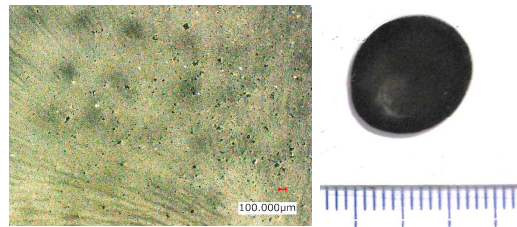


図7 作製した電極層の表面画像 (透過光)

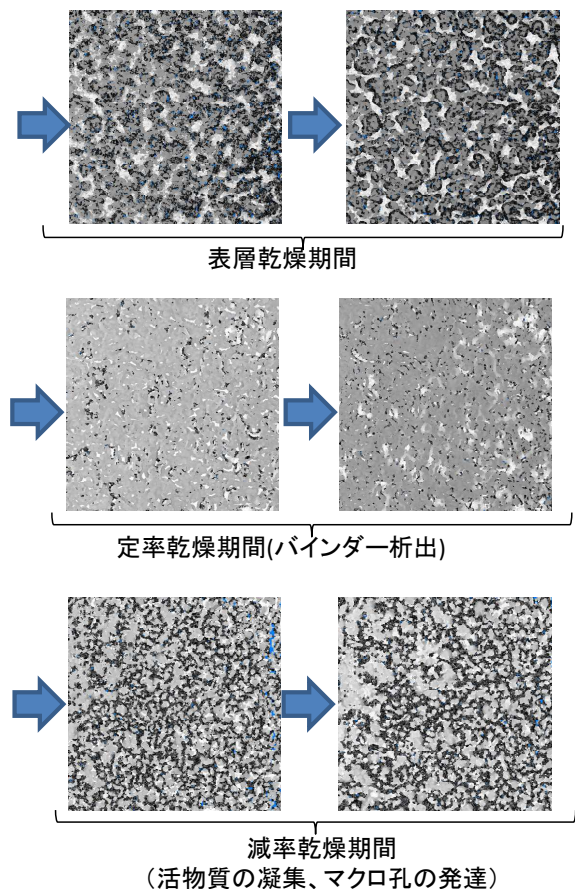


図8 コバルト酸リチウム正極層の塗布乾燥過程の直接観察
(同一位置での時間変化観察)

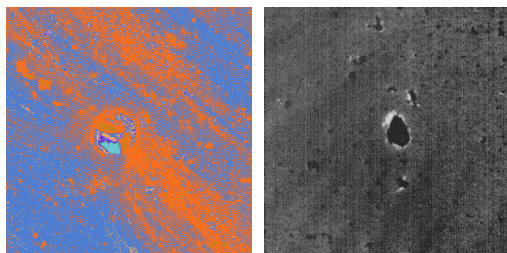


図9 カーボン材料を用いた電極における
ドット状加熱乾燥操作の影響（左）塗布前の
熱伝導基材，（右）塗布乾燥後の形状
（位置変更なし）

本手法の課題として以下が挙げられる。

- 粒子（活物質）の流動性を上げるために
ナノ粒子化する必要がある。
- 一般的な集電箔では熱伝導性が高く，ド
ット状の加熱をしても面内で一様な温
度分布を形成しやすい。したがって樹脂
状基材に塗布し電極を作製したのち転
写する必要がある。
- 乾燥前の塗布厚さが厚いと対流が生じ
にくいため適度に薄層化する必要があ
る。
- 粒子流動のための粘度，密度，表面張力
などの制御が必要であり塗布インクも
前処理として加温する必要がある。

当初の厚膜電極を対象にした物質輸送性能
の改善の目的と一致しない部分があり，今後
は更なる条件探索や作製手法の改善により
通常の電池材料や構造でも作製する手法を
検討する必要がある。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕（計 1 件）

- ① G. Inoue, J. Ikishima, S. Baba, H. Ohtsu, M. Kawase” Evaluation of Structural Properties of Porous Electrode in Fuel Cell and Secondary Battery by Collaboration between Simulation and Observation ” 6th International Conference on Porous Media, 2014年5月28日, ミルウォーキー 米国

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上 元 (INOUE GEN)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40336003

(2) 研究分担者

河瀬 元明 (KAWASE MOTOAKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60231271