

# リチウムイオン電池の電池特性に及ぼす多孔質電極の空隙構造の影響

(LIBTEC) ○澤田 大輔, 森田 好洋, 西村 大, 笹川 貴子, 尾形 大輔\*, 江田 信夫

## Influence of the porous electrode structure on performance of lithium ion battery

Daisuke Sawada, Yoshihiro Morita, Dai Nishimura, Takako Sasakawa, Daisuke Ogata\*, and Nobuo Eda

Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Center (LIBTEC), 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

The porous electrode has some structural properties which affect performance of lithium ion battery, such as porosity, tortuosity, thickness, and so on. We have investigated the rate performance of lithium ion batteries, with varied density (*i.e.* porosity) and thickness of positive and negative electrodes. From analysis of the ion conductivity and structural analysis, high rate performance is strongly influenced by the porosity of positive electrode and the thickness of negative electrode.

### 1. 緒言

リチウムイオン電池の電極における導電ネットワークは、電子伝導とイオン伝導の両方から形成されているが、リチウムイオン電池系の多孔質電極では反応場におけるリチウムイオンの枯渇が電池特性に寄与していることがこれまでに多数報告されている<sup>1-4)</sup>。即ち多孔質電極においては“合剤層内の空隙の状態”が、リチウムイオンの反応場への供給に大きく寄与する。本研究では多孔質電極の空隙構造に寄与する、電極の作製プロセスで制御可能な合剤密度(空隙率)・合剤厚みの因子に着目し、これらが電池特性に与える影響について検討を行った。

### 2. 実験方法

正極電極は三元系活物質、アセチレンブラック、グラファイト、PVdF バインダーから構成し、負極電極は黒鉛、SBR、CMC から構成した多孔質電極を用いた。電極は乾燥後プレス機により設計空隙率が 15~50%の範囲内で合剤密度を変化させた。各密度の正極・負極、及び Li 参照極を組み合わせて、単層ラミネート三極セルを作製した。電解液は 1M LiPF<sub>6</sub>、EC/EMC=1/3 vol 比を用いた。作製した電池はレート特性にて評価を行った。またそれぞれの密度の電極は、電子・イオンの伝導率の測定、電極の空隙分析を行い、得られた電池特性の結果と合わせ評価を行った。

### 3. 結果と考察

正・負極の合剤密度を変化させた電池で実施したレート試験において、低レートでは密度の違いによる影響は見られなかったが、レートを上げると 2C~3C 程度で発現する容量に差異が見られた。高レートではリチウムイオンの拡散の速さや距離が空隙構造の違いにより影響を受ける。Fig.1 は空隙率(合剤密度)を変化させた場合の 3C (9.8 mA/cm<sup>2</sup>) における放電容量の違いを示す。

Fig.1 に示すように正極と負極とで傾向が異なる。正極は空隙率低下に伴いレート特性が悪化したが、負極は空隙率低下に伴いある領域まではレート特性は向上した。この正極、負極による挙動の違いは、圧密化に伴う空隙(空隙径、合剤厚み等)の変化もしくは空隙の大きさの違いに起因することが、種々の評価より推定された。

空隙構造の分析より、本電池系では正極の空隙は負極の空隙に比べ細い構造をしていることから、圧密化に伴う空隙構造の変化の影響を受けやすい。Fig. 2 に正・負極の空隙率(合剤密度)を変化させた場合のそれぞれの電極のイオン伝導率の変化を示す。どちらの電極も圧密化に伴い空隙量の減少、空隙の細分化によりイオン伝導が阻害されるため、イオン伝導率は低下している。しかしイオン伝導率の変化量に着目すると、正極の方が負極より大きいことが分かる。

一方、負極の空隙構造はそれほど細かくないが、空隙率を変化させた場合の電極厚みの変化量は大きい。このため厚み変化によるイオンの拡散距離の減少量も大きくなることから、圧密化により特性が向上したものと考えられる。しかし、負極の空隙率が 14%程度まで減少すると、特性は大きく悪化した (Fig. 2)。これは空隙分析の結果から負極の空隙サイズが正極と同等になるため、空隙細分化による寄与が大きくなるためであると推定される。

### 謝辞

本研究は NEDO「次世代蓄電池材料評価技術開発」の助成を受けて行われたものであり、関係各位に深く感謝致します。電極の各種分析は、株式会社 住化分析センターにご協力頂いた。関係各位に感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) M. Doyle, J. Newman, A. S. Gozdz, C. N. Schmutz, and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1890 (1996).
- 2) K. Sawai and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A66 (2003).
- 3) H. Zheng, L. Tan, G. Liu, X. Song, and V. S. Battaglia, *J. Power Sources*, **208**, 52 (2012).
- 4) 勝山 裕大, 尾形 大輔, 澤田 大輔, 吉田 明美, 森本 孝, 江田 信夫, 第 53 回 電池討論会講演要旨集, **3D27**, 272, (2012).

\* 現在の所属: 東レ株式会社

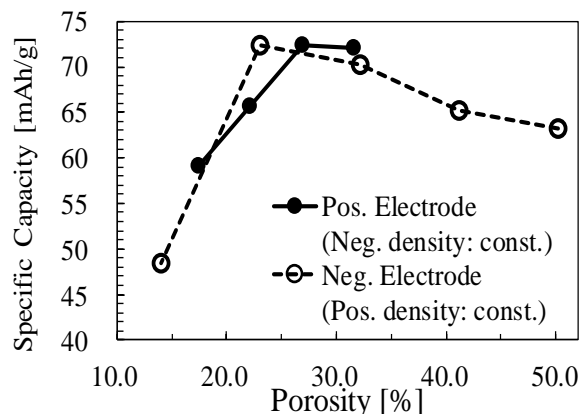


Fig. 1 Effect of the porosity on discharge capacity at 3C.

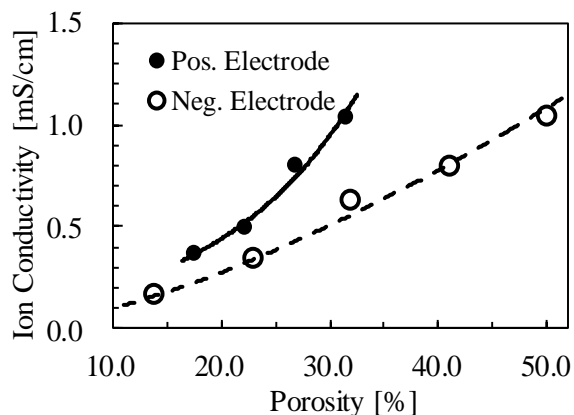


Fig. 2 Ion conductivity as a function of the porosity