

蓄電デバイスの高性能化に寄与する新しい集電体「アルミセルメット®」の開発

西村 淳一*・奥野 一樹・木村 弘太郎
後藤 健吾・境田 英彰・細江 晃久
吉川 竜一

Development of new current collector “Aluminum-Celmet™” which contributes to improvement of various properties of electric storage devices — by Junichi Nishimura, Kazuki Okuno, Koutaro Kimura, Kengo Goto, Hideaki Sakaida, Akihisa Hosoe and Ryuichi Yoshikawa — The authors have developed a novel porous metal “Aluminum-Celmet™” that is suitable for the cathode current collector of lithium ion batteries and other rechargeable batteries operated by high voltage. Aluminum-Celmet™ features a high porosity up to 98%, large relative surface area, unique three-dimensional structure, and high corrosion resistance. In a demonstration test, the lithium ion battery using Aluminum-Celmet™ for its cathode current collector showed improved battery capacity, discharge property and cycle life as compared to the conventional lithium ion battery.

Keywords: porous metal, aluminium, lithium ion battery

1. 緒 言

近年の地球環境問題への意識の高まりや、3/11 東日本大震災及び原発事故に伴う電力逼迫状況を受けて、現在、蓄電池に大きな注目が集まっており、その市場は急速に拡大しつつある。走る蓄電池とも言われる、電気自動車やハイブリッド電気自動車の電源としては、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池などが使用されており、中でも、最近、特に需要を伸ばしているハイブリッド電気自動車の車種には、ニッケル水素電池が主に搭載されている。

ニッケル水素電池の正極集電体^{*1}には、ニッケル多孔体であるセルメット[®]が主に使用されており、これが電池の高容量化^{*2}、高出力化^{*3}に大きく貢献している。一方で、今後、ハイブリッド電気自動車及び電気自動車に搭載される電池としては、現在主流のニッケル水素電池から、より高エネルギー密度化が可能なりチウムイオン電池に置き換わっていくことが予想されている。リチウムイオン電池は、正極活物質^{*4}にコバルト酸リチウムなどのリチウム遷移金属酸化物を、負極活物質にグラファイトなどの炭素を用いることで、ニッケル水素電池の定格電圧 1.2V に比べて、遙かに高い 3.7V 程度の定格電圧を有し、高エネルギー密度化に寄与している。

さらに、2008 年の NEDO 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発で示されたエネルギー密度の目標値は、現行のリチウムイオン電池水準の約 5 倍、500Wh/kg という、とてつもなく高い値であり、それを達成すべく、企業、大学、その他研究機関では、活発な研究開発が進められている。

今回、我々の開発したアルミセルメット[®]は、高い気孔率（最大 98%）と、独特な 3 次元網目状構造という特長を有するアルミニウム多孔体であり、リチウムイオン電池を始

め、キャパシタや当社で独自開発した熔融塩電池等の正極集電体として好適に用いられ、これら電池の高性能化に貢献することが期待される。アルミセルメット[®]の適用による電池の高性能化の考え方は以下の通りである。

現在、上記電池の正極集電体にはアルミニウム箔が一般に用いられているが、これに替えてアルミセルメット[®]を適用することで、その特長である高い気孔率（最大 98%）のために、正極活物質の充填密度を極限まで向上することができ、電池の高容量化が期待できる。また、もう一つの特長である三次元網目状構造、すなわちセルと呼ばれる球状の空孔内に活物質を保持し、その周囲を網目状のアルミニウム骨格が覆うことによって、全ての活物質からの均一な集電が可能となり、電池の高出力化が期待できる。

今回、我々は、アルミセルメット[®]をリチウムイオン電池の正極集電体に用いることで、実際に電池の各種特性が向上することを確認したので、その詳細を報告する。

2. 実験方法

2-1 アルミセルメット[®]の作製 連続気泡を有する発泡樹脂に導電化処理を行った後、当社独自プロセスにて所定量のアルミニウムを付与、次いで発泡樹脂を除去することで、アルミセルメット[®]を作製した。

2-2 耐電解液性の評価 アルミセルメット[®]のリチウムイオン電池中における耐電解液特性は CV (Cyclic Voltammetry)^{*5}測定によって評価を行った。電解液は、リチウムイオン電池で一般に用いられるものとして、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC)

を1：1の体積組成比で混合した溶媒に、電解質として六フッ化リン酸リチウム (LiPF6) を1mol/L溶解したものを使用した。この電解液に、作用極として5mm×5mmのアルミセルメット®を、対極として10mm×10mmのリチウム金属箔を、参照極としてリチウム金属箔を浸漬した後、リチウムイオン電池中で正極に印加される電圧範囲を含む2～5V (vs.Li+/Li) の範囲を、5mV/sの速度で電位掃引し、各電位における電流値を測定した。

2-3 電池特性の評価

2-3-1 アルミセルメット®を用いたリチウムイオン電池の作製

正極活物質であるコバルト酸リチウム (LiCoO₂) 90wt%と、導電剤であるアセチレンブラック (AB) 5wt%と、バインダであるポリフッ化ビニリデン (PVDF) 5wt%をN-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶解、混合して正極スラリーを作製した。次に、同スラリーを正極集電体となる厚さ1mmのアルミセルメット®に充填、乾燥した後に、所望の厚みになるようにロール圧延することで、アルミセルメット®を用いた正極を作製した。比較として、上記と同様の正極スラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔に塗布、乾燥した後に、所望の厚みになるようにロール圧延することで、アルミ箔を用いた正極を作製した。

負極は、放電特性評価にはニッケルメッシュにリチウム箔を貼り合わせたものを、サイクル特性^{※6}評価には黒鉛を使用した。なお、電極サイズは正負極ともに30mm×30mmとした。

電解液には、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) を1：1の体積組成比で混合した溶媒に、電解質として六フッ化リン酸リチウム (LiPF6) を1mol/L溶解したものを使用した。

セパレータには厚み25μmのポリプロピレン微多孔膜を使用した。

最後に、正極、セパレータ、負極、各1枚を積層したものをアルミラミネートに挿入し、電解液を注液したものを評価用セルとした。

2-3-2 アルミセルメット®を用いたリチウムイオン電池の放電特性評価

2-3-1で作製した単セル電池の放電特性評価条件は以下の通りである。充電は1/8Cで4.2Vまで定電流充電を行い (CC充電)、4.2Vの定電圧で30分保持し、5分休止した後、放電は1/8C～5Cで2.5Vまで定電流放電を行い (CC放電)、放電レートに応じた容量を評価した。

2-3-3 アルミセルメット®を用いたリチウムイオン電池のサイクル特性評価

2-3-1で作製した単セルのサイクル試験条件は以下の通りである。加速のために60℃雰囲気下で、充電は2Cで4.1Vまで定電流充電 (CC充電) を行い、4.1Vの定電圧で30分保持し、5分休止後、放電は2Cで3.0Vまで定電流放電 (CC放電) するというサイクルを繰り返し、サイクル毎の放電容量を評価した。

3. 結果と考察

3-1 アルミセルメット®の基礎特性

開発したアルミセルメット®の代表的な仕様と物性を表1に示す。アルミセルメット®は、材質がニッケルであるセルメット®と比較して、比重が約1/3と軽量であり、電気抵抗率も約1/2と高い導電性を示し、集電体として好適であると言える。

表1 アルミセルメット®の代表的な物性値

項目	特性値
気孔率 [%]	95
平均孔径 [μm]	550
比表面積 [m ² /m ³]	5600
厚み [mm]	1.0
金属目付量 [g/m ²]	140
引張強さ [MPa]	0.5
電気抵抗率 [Ω・m]	3.0 × 10 ⁻⁶

次に、アルミセルメット®の耐電解液特性を図1に示す。リチウムイオン電池中において、アルミセルメット®を含む正極に印加される電圧範囲を含む2～5V (vs.Li+/Li) の範囲で電流は流れていないことから、アルミセルメット®はリチウムイオン電池の正極集電体として使用できると言える。

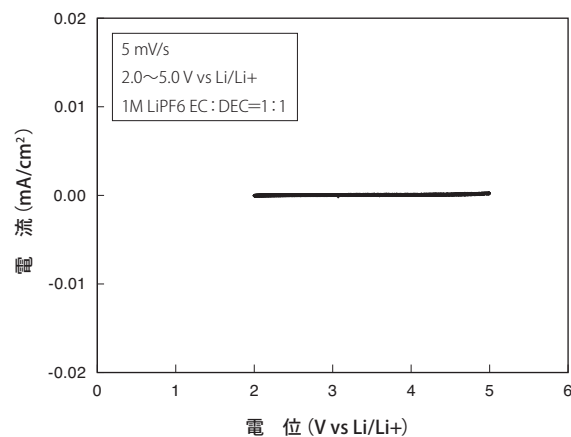


図1 アルミセルメット®の耐電解液特性

3-2 アルミセルメット®を用いたリチウムイオン電池の放電特性

表2にアルミセルメット®を用いたリチウムイオン電池の放電特性評価用単セル仕様を、図2にその評価結果を示す。正極集電体として、アルミ箔に替えてアルミセルメット®を用いることで、正極厚みを120μmから400μmまで厚く作製することが可能になり、その結果、厚み増加分の容量が向上することを確認した。このことか

表2 放電特性評価用の単セル仕様

正極	集電体	アルミセルメット®電極			アルミ箔電極
	合 剤	LiCoO ₂ :AB:PVDF=90:5:5 (NMP50wt%)			
	厚み [μm]	400	160	110	120 (内Al箔20μm)
	容量 [mAh/cm ²]	10	4.6	2.5	2.5
負 極	Li				
セル構成	片面				
電解液	1M LiPF ₆ (EC:DEC=1:1)				

た。これは、アルミセルメット®のセル内に活物質が保持され、その周囲を網目状のアルミニウム骨格で覆うことで、全ての活物質から均一に集電するとともに、アルミ箔に比べて、集電体と活物質との接触面積が大きく、その界面抵抗が低下したためと考えられる。

3-2 アルミセルメット®を用いたリチウムイオン電池のサイクル特性 アルミセルメット®を用いたリチウムイオン電池の加速寿命試験として、60℃におけるサイクル特性評価用単セル仕様を表3に、サイクル毎の放電容量変化を図4、図5に示す。アルミセルメット®を用いた電池は、

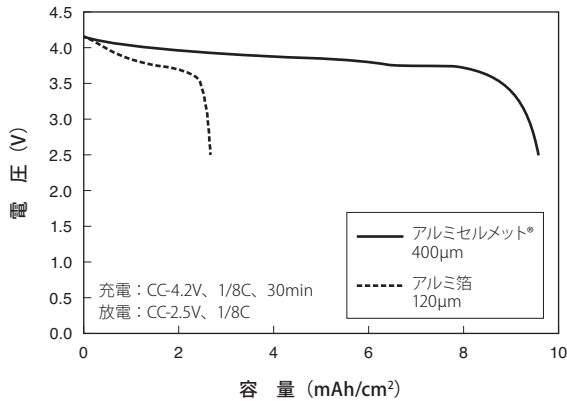


図2 アルミセルメット®を用いたリチウムイオン電池の1/8C放電特性

ら、厚み増加分の活物質を全て使用できていると言える。次に、アルミセルメット®を正極集電体に使用し、その厚みを振って作製した単セル電池のレート特性評価結果を図3に示す。同一容量(厚み)で比較すると、アルミセルメット®を用いた電池の方がアルミ箔のそれよりも優れていることが判った。また、アルミセルメット®正極の厚みを大きくするほど、高放電電流密度における容量維持率は低下傾向にあるものの、アルミ箔を用いた電池と比較しても、放電電流密度によらず高い容量を維持できることが判

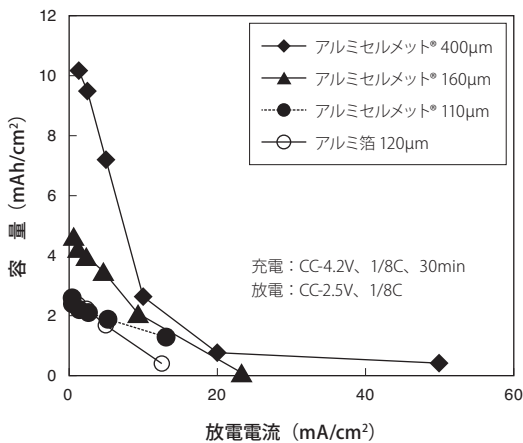


図3 アルミセルメット®を用いたリチウムイオン電池のレート特性

表3 サイクル特性評価用の単セル仕様

正極	集電体	アルミセルメット®電極	アルミ箔電極
	合 剤	LiCoO ₂ :AB:PVDF=90:5:5 (NMP50wt%)	
	厚み [μm]	330	110 (内Al箔15μm)
	容量 [mAh/cm ²]	5.5	3.0
負 極	C負極 (3.2mAh/cm ²)		
NP比	2.2		
セル構成	両 面		
電解液	1M LiPF ₆ (EC:DEC=1:1)		

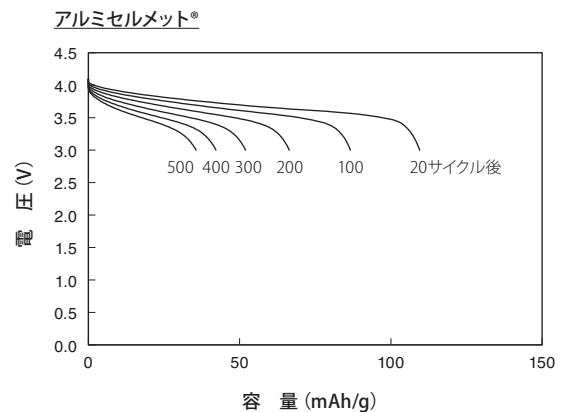
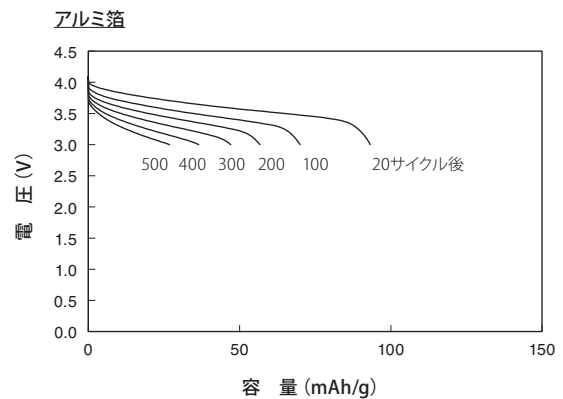


図4 アルミセルメット®を用いたリチウムイオン電池の60℃サイクル毎の放電容量変化

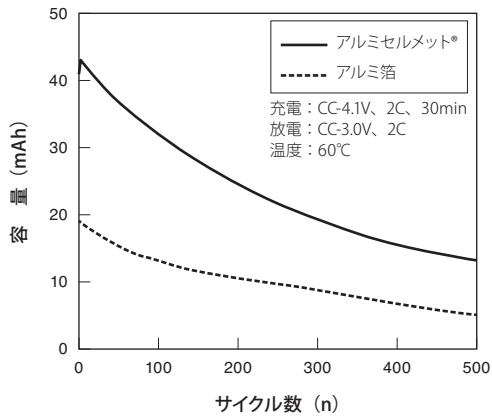


図5 アルミセルメット®を用いたリチウムイオン電池の60°Cサイクル特性

図4に示すように、アルミ箔のそれに比べて放電開始直後のIR損が小さく、サイクル数増加に伴う抵抗上昇が抑制されていることが判る。また、500サイクル後の容量は、60°C 2C充放電という過酷な条件での評価のために、いずれも初期容量の約30%まで低下しているものの、アルミセルメット®を用いた電池はアルミ箔のものに比べて、500サイクルまで終始高容量を維持していることが判った。

次に、サイクル試験後の電池を解体し、取り出した正極と負極にリチウム金属を用いて、再度作製した単セルの仕様を表4に、その放電容量を評価した結果を図6に示す。サイクル試験後のアルミ箔正極を用いて作製した電池の容量は、初期容量の約50%まで低下しているのに対して、アルミセルメット®正極のものは、サイクル試験後も初期容量とほぼ同じ容量を維持していることが判った。つまり、アルミセルメット®を用いた電池のサイクル試験に伴う容量低下は、主に負極の劣化によるもので、アルミセルメット®正極はほとんど劣化していないと言える。このメカニズムとして、アルミ箔正極は充放電サイクルに伴う活物質の膨張、収縮によって、アルミ箔から一部の活物質が脱落するとともに、局所的な電流集中により一部の活物質が劣化したために、大幅に容量低下したものと考えられる。これに対して、アルミセルメット®を正極集電体に適用すると、セ

ル内に活物質が保持されて脱落しにくくなり、さらに活物質の周囲を網目状のアルミニウム骨格で覆うことで、全ての活物質から均一に集電されて、局所的な電流集中による活物質の劣化が抑制された結果、サイクル試験後も初期容量とほぼ同じ容量を維持していたものと考えられる。

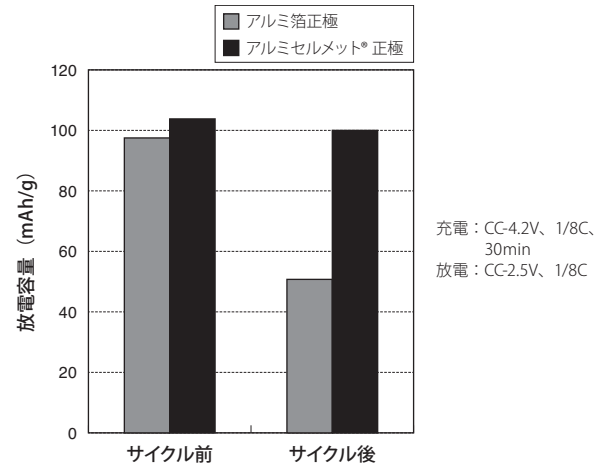


図6 アルミセルメット®を用いたリチウムイオン電池の60°Cサイクル試験前後における放電容量変化

4. 結 言

リチウムイオン二次電池などの作動電圧の高い二次電池の好適な正極集電体としてアルミセルメット®を開発した。アルミセルメット®は、リチウムイオン二次電池中で十分な耐食性を有し、その特長の一つである高気孔率（最大98%）による活物質の充填密度向上効果によって電池の高容量化に貢献し、また、別の特長である三次元網目状構造による比表面積向上、活物質保持性向上効果によって、電池の高出力化、長寿命化に貢献できることを実証した。また、今回の結果から、アルミセルメット®はリチウムイオン電池以外のキャパシタ、熔融塩電池への適用も期待できる。

用語集

※1 集電体

電池において、電気を取り出すための材料のこと。一般に、リチウムイオン電池の正極集電体にはアルミニウム箔が、負極集電体には銅箔が用いられる。

※2 容量

電池性能の指標の一つで、電池に蓄えられる電力量を表す。電気自動車用途で考えると、容量が大きいほど、1回の充電での航続可能距離が長くなる。

表4 60°Cサイクル試験後の放電容量評価用単セル仕様

		アルミセルメット®電極	アルミ箔電極
正極	集電体	アルミセルメット®電極	アルミ箔電極
	合 剤	LiCoO ₂ :AB:PVDF=90:5:5 (NMP50wt%)	
	厚み [μm]	330	110 (内Al箔15μm)
	容量 [mAh/cm ²]	5.5	3.0
負 極	Li		
セル構成	片面		
電解液	1M LiPF ₆ (EC:DEC=1:1)		

※3 出力

電池性能の指標の一つで、出力が高いほど、瞬時に大電流を取り出せる。電気自動車用途で考えると、出力が高いほど、発進（加速）性能に優れる。

※4 活物質

電池において、電気をためる物質のこと。一般に、リチウムイオン電池の正極活物質にはコバルト酸リチウム等のリチウム遷移金属酸化物が、負極活物質にはグラファイト等の炭素が用いられる。

※5 CV (Cyclic Voltammetry)

サイクリックボルタンメトリーとは、電気化学の分野において、最も基本的であり多用される測定法である。電極電位を直線的に掃引し、応答電流を測定する。

※6 サイクル特性

電池性能の指標の一つで、電池の寿命を表す。サイクル特性が良好な電池では、充放電の繰り返しによる容量低下等の劣化が小さく、長寿命である。

参 考 文 献

- (1) 稲澤信二、真嶋正利 他、SEIテクニカルレビュー第177号、14 (2010)
 - (2) 本多正明、まてりあ、38、471 (1999)
 - (3) 谷川太志、五味川香 他、Matsushita Technical Journal vol.44, no.4 (August 1998)
-

執 筆 者

西村 淳一*：エレクトロニクス・材料研究所 主査



奥野 一樹：エレクトロニクス・材料研究所

木村弘太郎：エレクトロニクス・材料研究所

後藤 健吾：エレクトロニクス・材料研究所

境田 英彰：エレクトロニクス・材料研究所

細江 晃久：エレクトロニクス・材料研究所 主席

吉川 竜一：富山住友電工(株) 主幹

*主執筆者