

表面処理を施したアルミニウム集電体と電極合材との接触抵抗の発現要因

加藤 直貴 (山形大学 大学院理工学研究科, twr36022@st.yamagata-u.ac.jp)
 小野寺 伸也 (山形大学 大学院理工学研究科, tyt73646@st.yamagata-u.ac.jp)
 伊藤 知之 (山形大学 大学院理工学研究科, twy67966@st.yamagata-u.ac.jp)
 伊藤 智博 (山形大学 大学院理工学研究科, tomohiro@yz.yamagata-u.ac.jp)
 立花 和宏 (山形大学 大学院理工学研究科, h9rbvq3x@yz.yamagata-u.ac.jp)
 仁科 辰夫 (山形大学 大学院理工学研究科, nishina@yz.yamagata-u.ac.jp)

Inducing factors for contact resistance between surface treated aluminum current collectors and electrode composites

Naoki Kato (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Shinya Onodera (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Tomoyuki Ito (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Tomohiro Ito (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Kazuhiro Tachibana (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Tatsuo Nishina (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)

要約

アルミニウム集電体と電極合材の接触抵抗は、電極合材に含まれる活物質の電気感受率とともに増加する。そこで活物質表面電荷の影響を減少させるため、アルミニウム集電体の表面処理として粗面化による物理的アプローチと相互拡散層の形成による化学的アプローチを試みた。その結果、特に相互拡散層の形成による静電遮蔽が接触抵抗低減に著しい効果を見出した。

キーワード

アノード酸化, アルミニウム, 表面処理, 集電体, 接触抵抗

含まれる材料の分散状態ばかりでなくアルミニウム集電体の表面状態によっても大きく変化する。

本研究では表面処理が集電体と電極合材との接触抵抗 R_c をどう低減させるか調べることを目的とする。

1. 緒言

リチウムイオン二次電池の内部抵抗は正極合材とアルミニウム集電体との接触抵抗 R_c 、溶液抵抗 R_s 、反応抵抗 R_f に分けられる。接触抵抗 R_c は、溶液抵抗 R_s の次に電池のレート特性を左右する支配的因子である。活物質を含む合材とそうでない合材ではアルミニウム集電体と電極合材との接触抵抗 R_c が大きく異なる (Onodera et al. (submitted))。本田らはその現象を活物質接触による空乏層 (空間電荷層) の形成で説明している (Honda et al., 2012; 2014)。小野寺らはアルミニウム集電体をアノード酸化して酸化皮膜 Al_2O_3 の厚さ d と、合材とアルミニウム集電体間の接触抵抗 R_c の関係を調べた。その結果、接触抵抗 R_c は酸化皮膜の厚さ d に対して直線的に増加し、式(1)で表されると述べている。

$$R_c = \rho(d + d_0) \quad (1)$$

ここで ρ は電気抵抗率($\Omega \cdot m$)である。さらに合材成分 i の電気感受率を χ_{ei} 、寄与率を c_i としたとき接触抵抗は式(2)で表されると述べている。

$$R_c = \left(\rho_0 \sum_i c_i \chi_{ei} + \rho_0' \right) (d + d_0) \quad (2)$$

ここで電気感受率 χ_{ei} は物性値であり、比誘電率 ϵ から1を減じて求められるが、寄与率 c_i は、電極合材の組成、合材に

2. 実験

2.1 アルミニウム箔

表1に示すように、表面処理の異なるアルミニウム箔を準備した。a箔は粗面化処理を施したポアを設けた箔である。またアルミニウム箔に相互拡散層を施したb箔を準備した。サニメント手袋をしてアルミニウム箔をカッティングボードの上でカッターと1 mm目盛りの定規を用いて図1(a)に示す旗形に切り取り、アルミニウム箔旗型電極とした。電極面積 S は 100 mm^2 とした。アルミニウムの前処理にはアルカリ脱脂あるいは何も行なわなかった。アルカリ脱脂は 1 M ($= \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)のNaOH水溶液に60 s、イオン交換水に10 s、 1 M の硝酸に30 s、イオン交換水に10 s浸した。

表1：アルミニウム箔の表面処理の種類

アルミニウム箔の種類	表面処理の種類
未処理箔	表面処理無し
a箔	粗面化(大)
b箔	相互拡散層(厚)

2.2 合材電極の作成

電極合材スラリーを以下の通り準備した。ディスクカップ (アズワン, 10 mL) に 1 g のマンガン酸リチウム (平均粒子径 25 μm 、三井金属株式会社製、以下 LiMn_2O_4)、0.03 g の炭素アセチレンブラック (一次粒子径 30 nm、ストラクチャー 0.1 μm 、AB)、0.12 g の 8 wt% ポリフッ化ビニリデン (PVDF KF7208) ・ N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液、1.6 g の NMP を加えた。ペンシルミキサー (D・x, アズワン) で 1 分間攪拌してスラリーを作成した。

アルミニウム箔旗型電極を電極合材スラリーに浸漬し塗工した。乾燥機 (真空定温乾燥機 ADP-21, ヤマト) と油回転式真空ポンプ (PASCAL 2015SD, アルカテル) を用いて 80 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分乾燥を行い、その後真空引きし 160 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間乾燥し、合材電極を作成した。

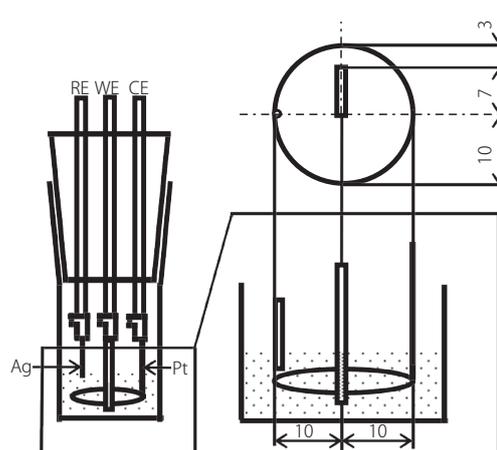


図2：電解セルの概略図

2.3 電解液

0.3M アジピン酸アンモニウム水溶液 (0.3 M AA aq) として、1 g のアジピン酸アンモニウムを 20 g のイオン交換水に溶かした。イオン交換水の導電率 k_s は 0.05 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。有機電解液として、1 M の四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウム/炭酸プロピレン溶液 (1M TEA BF_4/PC 溶液) を使用した。1 M TEA BF_4/PC 溶液の導電率 k_s は 13 mS/cm である (Alan et al., 1999)。

2.4 アルミニウム箔旗型電極の化成処理

アルミニウム旗型電極に酸化アルミニウムの皮膜を作成する化成処理は電流規制モードで行った。図 1(b) に示すように、アルミニウム旗型電極は対極である白金電極の中央に位置するように組み立てた。さらに図 2 に示すように、電解液である 0.3 M アジピン酸アンモニウム水溶液をトルビーカーに入れて、テフロンキャップで電極を固定して蓋をして、電池式 $\text{Al} \mid 0.3\text{M AA aq} \mid \text{Pt}$ の化成処理セルを組み立てた。ガルバノスタット (HA-151, 北斗電工) を使用して、目標電圧 V まで、化成セルに電流 $I = +0.1 \text{ mA}$ を通電した。目標電圧 V は酸化アルミニウムの皮膜厚み d が 1.4 nm、4.2 nm、5.6 nm、7.0 nm に対応する 1V、3V、4V、5V とした。

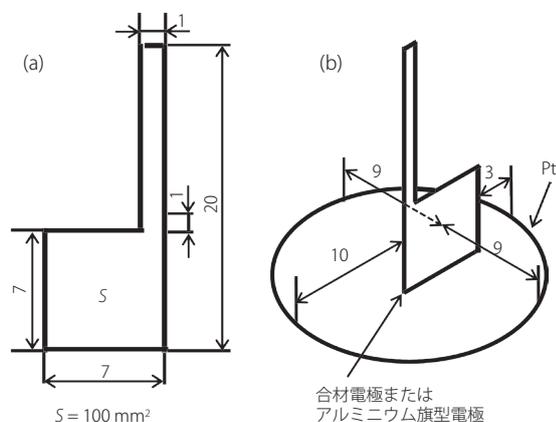


図1：アルミニウム旗型電極の形とセルの電極位置

2.5 サイクリックボルタモグラムによる拡面倍率 G_1 の測定

拡面倍率 G_1 の測定にはサイクリックボルタメトリーで得られた電流 I を用いて算出した。作用極にアルミニウム旗型電極、参照極に銀、対極に白金、電解液に 0.3M アジピン酸アンモニウム水溶液を用いて 2.4 のアルミニウム箔旗型電極の化成処理と同様の手順で電池式 $\text{Al} \mid 0.3\text{M AA aq} \mid \text{Pt vs. Ag}$ の CV セルを組み立てた。ポテンショスタット (HA-151, 北斗電工) とファンクションジェネレータ (HB-111, 北斗電工) を使って、CV セルに電位 E が OCV から +5V まで掃引速度 $v = 0.1 \text{ V/s}$ でアノード掃引した。さらに、電位 $E = 5 \text{ V}$ で折り返し、電位 $E = -1.5 \text{ V}$ まで掃引速度 $v = -0.1 \text{ V/s}$ でカソード掃引した。電位掃引と同時に、XY-レコーダ (WX1200, GRAPHTEC) を使用して電流 I を記録した。それぞれのアルミニウム旗型電極において、アノード掃引時の電位 $E = 1.5 \text{ V}$ になったときの電流 I を読み取った。未処理箔のアルミニウム旗型電極の電流を I_0 、未処理箔以外の電流 I を I とし、式 (3) に代入して拡面倍率 G_1 を算出した。

$$G_1 = I / I_0 \quad (3)$$

2.6 静電容量による拡面倍率の測定

拡面倍率 G_c はアジピン酸アンモニウム水溶液中でアルミニウム箔の静電容量 C から算出した。作用極にアルミニウム箔旗型電極を、対極にステンレスビーカー (内径 54 mm) を用いて、電池式 $\text{Al} \mid 0.3\text{M AA aq} \mid \text{SUS}$ の静電容量セルを作成した。静電容量 C の測定には LCR メーター (ZM2355, NF 回路設計ブロック) を使用した。オシロスコープ (54622A, Agilent) を使用してバイアス電圧 V_b と電圧振幅 V_a を確認しながら静電容量 C を測定した。測定条件は周波数 $f_c = 220 \text{ Hz}$ 、電圧振幅 $V_a = 500 \text{ mV}_{\text{pp}}$ 、バイアス電圧 $V_b = 2 \text{ V}$ であった。LCR メーター固有の設定パラメーターは、CKT = オートシリアル、スピード = MID2 であった。未処理箔のアルミニウム旗型電極の静電容量を C_0 、未処理箔以外の旗型電極の静電容量を C とし、式 (4) に代入して拡面倍率 G_c を算出した。

$$G_c = C / C_0 \quad (4)$$

2.7 接触抵抗の測定

接触抵抗 R_c の測定には本田らが提案したクロノポテンシオメトリーを用いた(本田他, 2013; Honda et al., 2014)。作用極に合材電極、参照極に銀、対極に白金、電解液に1 M TEA BF₄/PC溶液を用いて2.4のアルミニウム箔旗型電極の化成処理と同様の手順で電池式 Al | 電極合材 | 1M TEA BF₄/PC溶液 | Pt vs. AgのCPセルを組み立てた。CPセルに、ガルバノスタット(2020, 東方技研)とファンクションジェネレータ(WH1945B, NF回路設計ブロック)を使用して、周波数 $f_{cp} = 0.1$ Hz、 $I_c = 2.0$ mA_{p-p}の矩形波電流を印加し、電位応答をXY-レコーダに記録した。電流反転時の直線的に降下した電位差 ΔE を印加電流 $I_c = 2.0$ mA_{p-p}で割り、内部抵抗 R_i を算出した。印加電流 I_c は20 μ A_{p-p}、200 μ A_{p-p}、2 mA_{p-p}で測定し、内部抵抗 R_i の算出には $I_c = 2$ mA_{p-p}の電位差 ΔE を使用した。

溶液抵抗 R_s は、交流インピーダンス法により高周波側の実軸切片を読み取り、溶液抵抗 R_s を算出した。式(5)に示すように内部抵抗 R_i から溶液抵抗 R_s を引き、電極面積 S を乗算し、接触抵抗 R_c を算出した。

$$R_c = (R_i - R_s) \times S \quad (5)$$

3. 結果と考察

3.1 拡面倍率の測定

図3に示した前処理の異なるアルミニウムの0.3 M アジピン酸アンモニウム水溶液中でのサイクリックボルタモグラムを示す。図3(a)に示すようにアルカリ脱脂をした未処理箔をアノード掃引した場合には+0.25 mAの電流 I が流れた。このことから電位反転までに生成する皮膜は電流効率100%を仮定すると電気量 q に換算して13 mCであり、皮膜の厚み d は5.5 nmであると推定される。図3(b)に示すようにアルカリ脱脂をしたa箔においてアノード掃引した場合には+0.70 mAの電流が流れた。a箔の電流値は未処理箔に対して3倍であり、そのまま拡面倍率 G_1 を示していると考えられる。図3(c)に示すようにa箔においては0 V付近から急激な電流上昇が見られ、電位 $E = 1.5$ Vで電流 $I = 3.0$ mAを示した。図3(d)に示すようにアルカリ脱脂をしたb箔においてアノード掃引した場合には0 Vで電流 I が流れ始め、0.5 Vから1.5 Vにおいて+0.50 mAの平坦部が見られ、2 V付近で急激に電

流 I が流れ、2.3 Vで+16 mA、2.5 Vで+13 mA、2.8 Vで+18 mAの電流 I が流れ、下降していった。3.5 Vから5 Vにかけて+1 mAの平坦部が見られた。図3(e)に示すようにb箔においてアノード掃引した場合には電位 V が2 V~3 Vで+18 mAの電流 I が流れた。未処理箔に対して70倍近い電流 I が流れた。

酸化アルミニウムの生成反応式を式(6)に示す(小沢, 1990)。



酸化アルミニウムのアノダイジングレシオ a は1.36 nm/Vであり(立花他, 2001)、掃引速度 $v = 0.1$ V/s、電極面積 $S = 100$ mm²、酸化アルミニウムの密度 $\delta = 3100$ kg/m³(立花他, 2001)、酸化アルミニウムの式量 $m = 101.96$ g/mol、ファラデー定数 $F = 96485$ C/molとして、式(7)に代入すると、拡面倍率が1の電流値が求まり、電流 $I = 0.24$ mAに相当する。

$$I = a \times v \times S \times \delta \div m \times F \times 6 \quad (7)$$

未処理箔の電流 I が0.18 mAであり、旗型に切り出し時の誤差を考慮し、電極の縦と横の長さが 7 ± 0.5 mmであると仮定すると、電極面積 S が86~120 mm²になり、理論電流 I は0.21~0.28 mAになる。未処理箔の電流 $I = 0.18$ mAは実験事実として妥当な値であり、未処理箔の拡面倍率 G を1として計算するのが妥当であると判断した。

表2にアルミニウムの静電容量 C と拡面倍率 G を示す。電流から求めた拡面倍率 G_1 は、電位 $E = 1.5$ Vの電流 I から算出した。静電容量 C から求めた拡面倍率 G_2 は、a箔が33、b箔が4.5であり、電流から求めた拡面倍率 G_1 はa箔が10、b箔が1~2であった。a箔は粗面化処理によってアルミニウム箔の表面が多孔質化して拡面倍率 G が増加している。一方、b箔は拡面倍率 G_1 が1~2であった。

図4に前処理の異なるアルミニウム表面のSEM写真を示す。図4(a)に示すように、原箔、b箔の5000倍に拡大した表面形状を観察したところ、ポアは見当たらなかった。一方、図4(b)に示すようにa箔の5000倍に拡大した表面形状を観察したところ、大きさが数百nmから数 μ mのポアがまだらに存

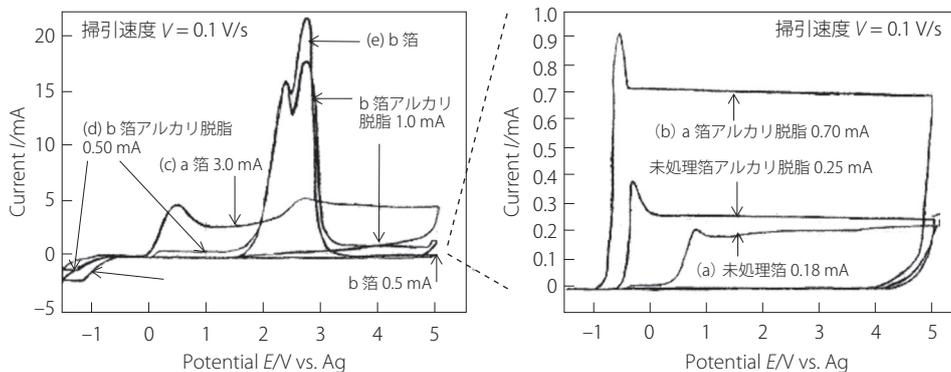


図3：前処理の異なるアルミニウムのボルタモグラム

表 2：アルミニウムの静電容量Cと拡面倍率G

アルミニウムの種類	静電容量C/ μF	静電容量による拡面倍率 G_c	電流から求めた拡面倍率 G_i
未処理箔	1.0	1.0	1.0
a箔	33	33	10
b箔	4.5	4.5	1.5 \pm 0.5
未処理箔アルカリ脱脂	2.2	2.2	1.4
a箔アルカリ脱脂	6.5	6.5	3.9
b箔アルカリ脱脂	10	10	4.2 \pm 1.4

注：* G_i は電位 $E = 1.5\text{ V}$ の電流 I を用いて算出した。

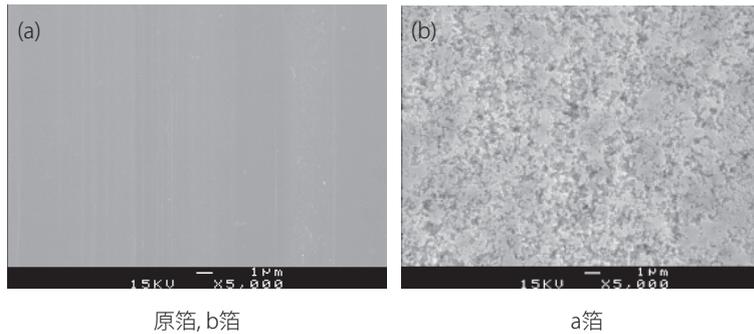


図 4：表面処理の異なるアルミニウム箔のSEM写真

在していた。これは活物質の粒径より小さく、炭素材料の粒径より大きい。

3.2 接触抵抗の測定

図 5(a)に未処理箔のセルのクロノポテンシオグラムを示す。定常状態にするために、事前に電流 $I = +1\text{ mA}$ 、5秒後に $I = -1\text{ mA}$ さらに5秒後に $I = +1\text{ mA}$ の電流を流す操作を数十秒間繰り返した。時刻 $t = 0$ 秒として、電流 $I = +1\text{ mA}$ を流すと電位 E が -2.3 から急激に上昇し 0.1 秒後に $+0.7\text{ V}$ になった。その後、 0.6 秒まで弓なりに電位 E が上昇し、 1.3 V になった。さらに、 3 秒後には、 2.0 V まで上昇し、 5 秒後には、ほぼ横ばいで上昇し電位 E は、 2.2 V になった。 5 秒後に、電流の向きを反転して電流 $I = -1\text{ mA}$ に流したところ、電位 E は -0.4 V であった。弓なりに電位 E が減少して、 10 秒後には -2.3 V になった。 10 秒後に電流を反転させ、 $I = +1\text{ mA}$ とすると、電位 E は $+0.8\text{ V}$ に上昇した。内部抵抗 R_i は、 1 mA か

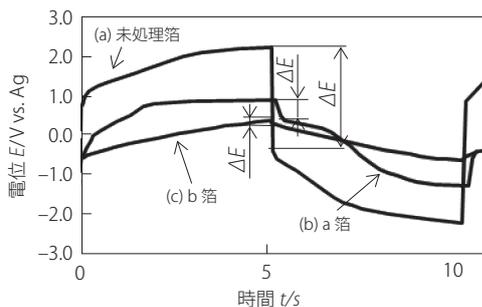


図 5：クロノポテンシオグラム

ら -1 mA に電流を切り替えたときの電位差 $\Delta E = 2.6\text{ V}$ を印加した電流振幅 2 mA_{p-p} で割って求め、 $1.3\text{ k}\Omega$ となった。交流インピーダンス法より溶液抵抗 R_s を算出したところ $20\ \Omega$ であった。溶液抵抗 $R_s = 20\ \Omega$ 、電極面積 $S = 100\text{ mm}^2$ として、式(5)に代入し、接触抵抗 R_c を計算すると $130\text{ m}\Omega\text{m}^2$ となった。

図 5(b)に示すようにa箔のセルのクロノポテンシオグラムを示す。a箔も同様に数十秒間電流の切り替えを繰り返し、定常状態にしたのちの時刻を時間 $t = 0$ 秒として、測定した。電流 $I = +1\text{ mA}$ を流すと電位 E が急激に上昇し、 0.1 秒後に電位 E は -0.5 V になった。さらに電位 E は上昇し、 0.5 秒後に電位 E は $+0.2\text{ V}$ になった。 2 秒後、電位 E は 0.75 V になり、その後弓なりに上昇し、 5 秒後に、電位 E は、 0.95 V になった。 5 秒後に、電流の向きを反転して電流 $I = -1\text{ mA}$ に流したところ、電位 E は急激に減少し $+0.45\text{ V}$ であった。 6.5 秒後に電位 E は 0 V になり、 7.5 秒後には -0.75 V であった。その後弓なりに減少し 10 秒後には電位 E は -1.3 V であった。 10 秒後に電流 I を反転させ、 $I = +1\text{ mA}$ とすると、電位 E は -0.45 V に上昇した。内部抵抗 R_i は、 1 mA から -1 mA に電流を切り替えたときの電位差 $\Delta E_b = 0.50\text{ V}$ を印加した電流振幅 2 mA_{p-p} で割って内部抵抗 R_i を求め、 $250\ \Omega$ となった。溶液抵抗 $R_s = 20\ \Omega$ 、電極面積 $S = 100\text{ mm}^2$ として、式(5)に代入して、接触抵抗 R_c を求めたところ $23\text{ m}\Omega\text{m}^2$ となった。

図 5(c)に示すようにb箔のセルのクロノポテンシオグラムを示す。b箔も同様に数十秒間電流の切り替えを繰り返し、定常状態にしたのちの時刻を時間 $t = 0$ 秒として、測定した。電流 $I = +1\text{ mA}$ を流すと電位 E が弓なりに上昇し、 5 秒後に、電位 E は、 0.38 V になった。 5 秒後に、電流の向きを反転して

電流 $I = -1$ mA に流したところ、電位は急激に減少し +0.28 V であった。反転後、電位 E は、弓なりに減少し 10 秒後には、-0.63 V になった。10 秒後に電流 I を反転させ、 $I = +1$ mA とすると、電位 E は -0.58 V に上昇した。内部抵抗 R_i は、1 mA から -1 mA に電流を切り替えたときの電位差 $\Delta E = 0.10$ V を印加した電流振幅 2 mA_{pp} で割って内部抵抗 R_i を求め、 50Ω となった。溶液抵抗 $R_s = 20 \Omega$ 、電極面積 $S = 100 \text{ mm}^2$ として、式 (5) に代入して、接触抵抗 R_c を求めたところ $3 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ となった。

表 2 に示した静電容量から拡面倍率 G_c と接触抵抗 R_c を比較すると、a 箔の拡面倍率 G_c は 33 倍であるのに対し、接触抵抗 R_c は、33 分の 1 にはならなかった。ゆえに、拡面倍率 G_c すなわち合材と集電体の接触面積を増加しても接触抵抗 R_c の軽減には寄与しない。接触抵抗 R_c は拡面倍率 G_c では説明できない。

3.3 皮膜厚さと接触抵抗・抵抗率

図 6 に、縦軸に接触抵抗 R_c 、横軸に皮膜厚さ d をとった表面処理の違いによる接触抵抗 R_c の関係を示す。図 6(a) に示すように、未処理箔はアルミニウムの皮膜厚さ d が 0 nm のとき、接触抵抗 R_c は $190 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ を示した。皮膜厚さ d が増加するに従って接触抵抗 R_c も増加し、 $d = 7$ nm のとき、接触抵抗 R_c は $530 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ であった。図 6(b) に示すように、a 箔はアルミニウムの皮膜厚さ d が 0 nm のとき、接触抵抗 R_c は $35 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ を示した。皮膜厚さ d が 0 ~ 4.2 nm まで、接触抵抗 $R_c = 20 \sim 30 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ を示したが、 $d = 5.6$ nm から接触抵抗 R_c が急激に増加し、 $d = 7$ nm のときの接触抵抗 R_c は $310 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ を示した。図 6(c) に示すように、b 箔はアルミニウムの皮膜厚さ d が 0 nm のとき、接触抵抗 R_c は $3 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ を示した。皮膜厚さ d と接触抵抗 R_c には比例の関係があり、 $d = 7$ nm のとき、接触抵

抗 R_c は $29 \text{ m}\Omega\text{m}^2$ を示した。

小野寺らは純度 99.99 % のアルミニウムと、マンガン酸リチウムと炭素導電助材の接触抵抗 R_c は式 (8) で示され、抵抗率 ρ は皮膜厚さ d と接触抵抗 R_c の傾きから求められると述べている (Onodera et al., submitted)。

$$R_c = \rho (d + d_0) \quad (8)$$

$$\rho_{d_0} = 80 \text{ m}\Omega\text{m}^2$$

図 6 (a) から未処理箔の抵抗率 ρ は $48 \text{ M}\Omega\text{m}$ であり、図 6 (b) から a 箔の抵抗率 ρ は $40 \text{ M}\Omega\text{m}$ 、図 6 (c) から b 箔の抵抗率 ρ は $4.3 \text{ M}\Omega\text{m}$ であった。図 6 (d) ~ (f) に示すアルカリ脱脂をした未処理箔、a 箔、b 箔の近似曲線はフリーハンドによる推定である。

表 3 にアルミニウム集電体の種類と抵抗率 ρ の関係を示す。未処理箔の抵抗率 ρ は $48 \text{ M}\Omega\text{m}$ 、a 箔は $40 \text{ M}\Omega\text{m}$ 、b 箔は $4.3 \text{ M}\Omega\text{m}$ であった。アルカリ脱脂をした未処理箔、a 箔、b 箔の抵抗率 ρ はそれぞれ $150 \text{ M}\Omega\text{m}$ 、 $68 \text{ M}\Omega\text{m}$ 、 $27 \text{ M}\Omega\text{m}$ であった。相互拡散層がない未処理箔と a 箔の抵抗率 ρ と比較して、相互拡散層がある b 箔では抵抗率 ρ が 10 分の 1 になっている。小野寺らの報告によるアルミニウム箔の酸化皮膜の抵抗率 ρ は $110 \text{ M}\Omega\text{m}$ であり (Onodera et al., submitted)、b 箔の抵抗率 ρ はアルミニウム箔表面の相互拡散層の寄与により抵抗率 ρ が大幅に軽減されている。

表 3：アルミニウム集電体の種類と抵抗率の関係

アルミニウム集電体の種類	接触抵抗 $R_c / \text{m}\Omega\text{m}^2$	抵抗率 $\rho / \text{M}\Omega\text{m}$
未処理箔	130 ~ 260	48
a 箔	23 ~ 46	40
b 箔	3	4.3
未処理箔アルカリ脱脂	140	150
a 箔アルカリ脱脂	10 ~ 31	68
b 箔アルカリ脱脂	6	27

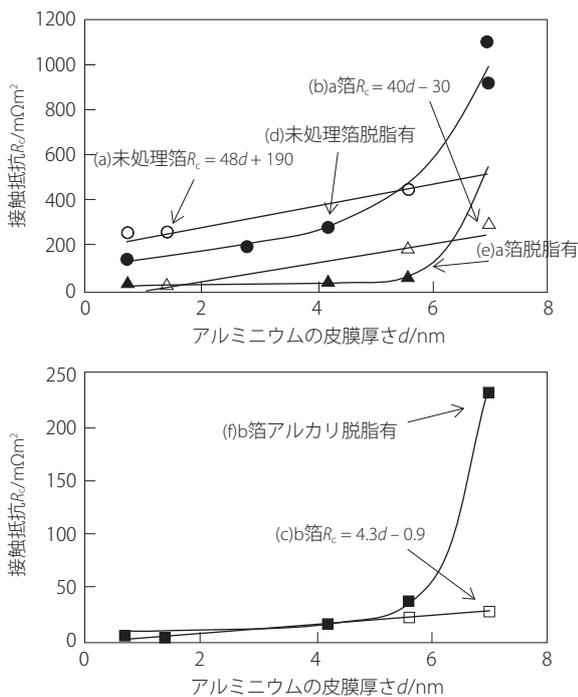


図 6：表面処理の違いによる皮膜厚さ d と接触抵抗 R_c

表面処理には寄与率 c を変化させる処理として形状を変化させる処理がある。その一つが粗面化処理であり、粗面化処理を施した a 箔は未処理箔と比較して抵抗率 ρ は大幅な違いがないが、接触抵抗 R_c は 5 分の 1 になっている。

$$R_c = \left(\rho_0 \sum_i c_i \chi_{ei} + \rho_0' \right) (d + d_0) \quad (9)$$

$$\sum_i c_i = 1$$

図 7 にアルミニウム集電体と合材の接触モデルを示す。それぞれ 図 7 (a) はアルミニウム集電体と電解液が接しているモデル、図 7 (b) はアルミニウム集電体と炭素材料が接しているモデル、図 7 (c) はアルミニウム集電体と活物質と炭素材料を含む合材が接しているモデル、図 7 (d) は図 7 (c) のアルミニウム集電体に炭素アンダーコートをしたモデル、図 7 (e) は図 7 (c) の活物質をカーボンナノチューブで覆ったモデル、図 7 (f) は図 7 (c) のアルミニウム集電体に相互拡散層を設けたモデル、図

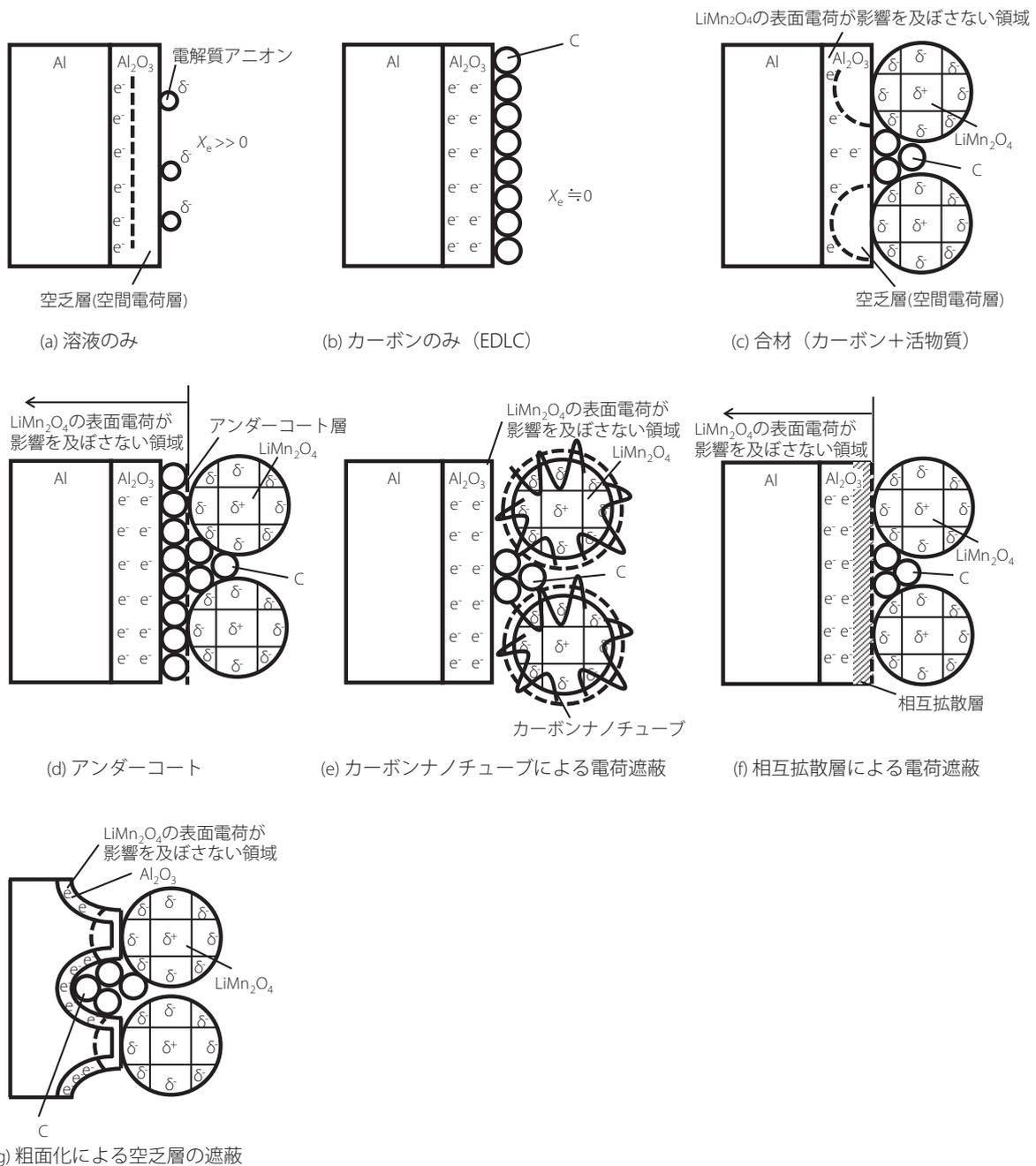


図7：アルミニウム集電体と接触モデル

注：Cは炭素材料を示している。

7 (g)は図 7 (c)のアルミニウム集電体を粗面化したモデルである。

図 7 (a)はアルミニウム集電体と電解液が接しているモデルである。アルミニウム集電体の上には不働態皮膜が形成している。図中では酸化アルミニウムで示されているが、実際のリチウム電池ではフッ化アルミニウムを主とした不働態皮膜と考えられている (金子他, 2010; 遠山他, 2014) アノード酸化による不働態皮膜はそれほど完全な結晶ではなく (金子他, 2010)、アニオン欠損型の不定比化合物半導体となっていると考えられる。しかしながら電解液に含まれる酸化物イオンやフッ化物イオンなどのアニオンが吸着していると考えられる (金子

他, 2010)。アニオンは電荷を持って配向吸着するため、その電気感受率 χ_e は極めて大きく、そのアニオンの電荷によって形成される空乏層 (空間電荷層) によって不働態皮膜中のキャリアは表面から押しやられて不働態皮膜は絶縁体として観察され、かつ電解液は電子絶縁体であるので、界面抵抗は極めて大きくなると考えられる。このような状態は式(9)におけるアニオンの電気感受率 χ_e の寄与率 c が100%である状態と解釈される。

図 7 (b)はアルミニウム集電体と炭素材料が接しているモデルである。炭素材料は極性がなく、その中でもアセチレンブラックは官能基が少なく (和田, 2012)、その電気感受率 χ_e はほぼ

0と考えられる。しかも炭素材料は電子導電性なので非常に小さい接触抵抗 R_c となると考えられる。このような状態は式(9)における炭素材料の電気感受率 χ_e が0であり、かつその寄与率 c が100%である状態と解釈される。

図7(c)はアルミニウム集電体と活物質と炭素材料を含む合材が接しているモデルである。合材中に含まれる活物質はイオン結合を持ち、その表面にある電荷から極性があると考えられる。その表面電荷によって不働態皮膜中のキャリアは表面から押しやられて海島状の空間電荷層が形成されるため、図7(b)に較べて不働態皮膜中のキャリアが減少し接触抵抗 R_c が大きくなると考えられる。表面電荷の多い活物質すなわち見かけの比誘電率 ϵ が大きな表面を持つ活物質を使うと接触抵抗 R_c が大きくなるのはこのためと考えられる。従ってこの活物質の表面電荷が不働態皮膜に及ぼす効果を遮蔽することで接触抵抗 R_c を小さくできると考えられる。活物質の表面電荷が不働態皮膜に及ぼす効果を遮蔽する手段としては、図7(d)のようにアルミニウム集電体に炭素アンダーコートを実施、図7(e)のように活物質をカーボンナノチューブで被覆する、図7(f)のようにアルミニウム集電体に相互拡散層を設けるなどの手段がある。このようにして活物質の表面電荷が不働態皮膜に及ぼす効果を遮蔽した場合、活物質の電気感受率 χ_e の寄与率 c が0%である状態と解釈される。

図7(d)は図7(c)のアルミニウム集電体に炭素アンダーコートを実施したモデルである。アルミニウム集電体に炭素アンダーコートを実施することによって活物質の表面電荷が不働態皮膜に及ぼす効果は遮蔽され、結果として図7(b)と同程度まで接触抵抗 R_c を小さくできると考えられる。この効果は見かけの比誘電率 ϵ が大きな活物質ほど大きいと考えられる。

図7(e)は図7(c)の活物質をカーボンナノチューブで被覆したモデルである。合材にカーボンナノチューブをうまく分散することで活物質の表面電荷が不働態皮膜に及ぼす効果は遮蔽され、結果として図7(b)と同程度まで接触抵抗 R_c を小さくできると考えられる。

図7(f)は図7(c)のアルミニウム集電体に相互拡散層を設けたモデルである。アルミニウム集電体の不働態皮膜の表面に電子導電層を設けることで活物質の表面電荷が不働態皮膜に及ぼす効果は遮蔽され、結果として図7(b)と同程度まで接触抵抗 R_c を小さくできると考えられる。このような不働態皮膜では図3に示すように電解液に電子電流が流れるため、低い電位で電子電流が流れる場合は電解液の劣化も懸念する必要がある。

図7(g)は図7(c)のアルミニウム集電体を粗面化したモデルである。炭素材料は活物質材料に較べて粒径が小さいのでポアサイズを適切に制御することで、活物質による空間電荷層の形成を局所的に制限することが可能になると考えられる。その結果、図7(c)より接触抵抗 R_c を小さくできると考えられる。このような状態は活物質の電気感受率 χ_e の寄与率 c を100%より小さい状態と解釈される。なおアルミニウム集電体を粗面化しても、電極を通過する電流 I の経路、すなわち電気力線の分布は変化しないため電流密度 j は変化しない。よって接触抵抗 R_c が低減できる主たる理由は電極面積 S が増大することにより電流密度 j が小さくなることよりは活物質によ

る空間電荷層の形成を局所的に制限したことによるものであると考えられる。

工業的な利用には、アンダーコートでは二度塗による工程および人件費、カーボンナノチューブによる電荷遮蔽では、カーボンナノ材料の価格、相互拡散相による電荷遮蔽では、アルミニウム集電体箔の価格による製造コストの増加が懸念される。これら3つの手法のトレードオフが急速充放電可能なリチウム2次電池の開発のキーとなる。

4. 結論

アルミニウム集電体の表面処理には粗面化などの物理的アプローチと相互拡散層の形成などの化学的アプローチがあるが、そのいずれも接触抵抗低減に効果が認められる。そしてそのいずれも空間電荷層の形成によって説明できるが、接触抵抗低減には相互拡散層の形成などの化学的アプローチの方がはるかに効果的に作用する。

引用文献

- Alan, B. M. and Ein-Eli, Y. (1999). Nonaqueous electrolyte for electrical storage devices, US005965054A.
- Honda, C., Onodera, S., Tachibana, K., Nishina, T. (2012). The effect of the active material of lithium battery to the contact resistance between carbon and aluminum current, PRiME 2012 – Joint International Meeting Honolulu, Hawaii, 222nd Meeting of ECS-The Electrochemical Society, 2012 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan (ECSJ), Abstract #1097.
- Honda, C., Kikuchi, S., Ito, T., Onodera, S., Nagai, A., Ito, T., Tachibana, K. and Nishina, T. (2014). Evaluation of contact resistance of aluminum current collector surfaces for energy storage systems. *Electrochemistry*, Vol. 72, No. 5, 328-330.
- 本田千秋・立花和宏・仁科辰夫 (2013). リチウムイオン二次電池の電極塗工時に用いるバインダーの種類がアルミニウム集電体と合材の接触抵抗に及ぼす影響. 第54回電池討論会予稿集, 185.
- 金子郁枝・柳沼雅章・遠藤淳一・立花和宏・遠藤孝志・仁科辰夫・村山勉 (2010). アルミニウムの表面酸化皮膜が有機電解液中でのアノード酸化に及ぼす効果. 表面技術, Vol. 61, No. 4, 330-333.
- 小沢昭弥監修 (1990). 現代の電気化学. 新星社.
- Onodera, S., Kato, N., Ito, T., Ito, T., Tachibana, K. and Nishina, T. (2014). Effect of degree of dispersion of positive electrode containing carbon nanotubes with same composition on contact resistance of lithium ion secondary battery. *Electrochemistry*, (submitted).
- 立花和宏・佐藤幸裕・仁科辰夫・遠藤孝志・松木健三・小野幸子 (2001). リチウム電池駆動用電解液中におけるアルミニウムの不働態化 (1). 皮膜生成機構, *Electrochemistry*, Vol. 69, No. 9, 670-680.
- 遠山達哉・高橋心・藤枝正・高橋良幸・木村尚貴・青柳拓也 (2014). 全固体リチウムイオン二次電池, WO 2014068777

A1.

和田徹也 (2012). 二次電池導電助剤としてのカーボン材料設計. 粉碎, No. 55, 58-62.

(受稿：2014年12月11日 受理：2014年12月16日)