

原著論文

適用的実験計画法を利用した結晶搭載型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 電極における 高分離電極構造の探索

獅野和幸^{1,2}, 山田哲也^{3,4}, 新井義之^{2,3}, 手嶋勝弥^{3,4,*}

¹ 信州大学大学院 総合医理工学研究科 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

² 東レエンジニアリング株式会社 開発部門 520-0842 滋賀県大津市園山 1-1-1

³ 信州大学先鋭材料研究所 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

⁴ 信州大学工学部物質化学科 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

Adaptive Design of Experiments Approach to Development of New Electrode Structures with Load of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Crystals for Their High-Separability in Recycling Process

Kazuyuki SHISHINO^{1,2}, Tetsuya YAMADA^{3,4}, Yoshiyuki ARAI^{2,3}, Katsuya TESHIMA^{3,4,*}

¹ Graduate School of Medicine, Science and Technology, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

² Research & Development Div., Toray Engineering Co., Ltd., 1-1, Sonoyama 1-chome, Otsu, Shiga 520-0842, Japan

³ Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

⁴ Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

Received October 4, 2022; E-mail: teshima@shinshu-u.ac.jp

Abstract With the current demand for high-performance battery-operated devices, recyclable higher-energy-density batteries must be developed, and the electrode structural design is the key to achieving them. Therefore, in this study, moderate-capacity $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523) crystals were grown, and the effect of the crystalline-particle & secondary-particle loaded (dual-particle) electrode structure on the separability was verified using machine learning during recycling.

We predicted and proposed an electrode structure that exhibits a high separation rate when the auxiliary agent content is reduced from 10 to 4 wt% in the dual-crystal-loaded electrode. The proposed electrode exhibited a separation rate of 98 wt% and cycling characteristic of more than $140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ for 44 cycles at 1 C, which is more than double those of conventional electrodes.

Additionally, we utilized the dual-particle electrodes to develop an electrode-manufacturing process that can reduce the use of auxiliary agents, which pave the way for developing recyclable high-power batteries. The study findings will contribute to the development of next-generation recyclable high-performance batteries fabricated using various active materials to satisfy the increasing demand for high-performance battery-operated devices.

Key Words: LIB, Particle Mixture, Regression Model, Separation, Recycle

1. 序論

高機能デバイスの利用が進む現代において、リチウムイオンバッテリー (LIB) の高性能化が求められている。特に、高体積エネルギー密度と高出力密度を両立した LIB は、携帯電話、パソコン、自動車や将来に活用が進むと期待される IOT に必要な製品管理情報の通信デバイスのデータ保持電源やロボットの駆動電源などに必須のアイテムとなる。また、エネルギーデバイス普及に伴い、持続可能な生産消費形態を確保するために、リサイクルも課題の一つに挙げられる。LIB にはリチウム、ニッケルやコバルトなど、レアメタルあるいは産出国が限定される材料が含まれている。供給リスク回避のため、これらの素材を有効に循環する方法が熱望されている。LIB のリサイクル研究では、活物質や助剤などの複合電極構造を基準として多様な方法が提案されている。例えば、粉碎焼却法や機械式粉碎方法によるリサイクルが挙げられる。これらは真空加熱炉または不活性ガス環境下で、LIB の粉碎や分級(磁気分離含む)などを組み合わせ、電極由来の材料と筐体由来の材料に分け、活物質を微粒化できる[1, 2]。ただし、現在の工程では多くの時間とコストが掛かるため、LIB 材料のリサイクル普及が遅れている原因となっている。

LIB 用正極活物質の一つの $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) は、 x , y , z の比率に応じてさまざまな組成をもち、比較的高出力化できるため、盛んに研究されている[3-5]。高出力とリサイクルの両立に向けて、近年我々は結晶搭載型バインダフリー電極を見いだした[6]。ここではイオン液体を反応場および助剤源とすることで、活物質が単結晶化し、活物質-助剤が高度複合化した NCM523 電極を作製できている。この結果、従来電極と同等の高出力電池特性を示すとともに、水中での活物質 100% 剥離を実現した。このような優れた出力・リサイクル特性は、単結晶が単分散性をもつことで、助剤比率が低くても活物質-助剤間の高度複合化が可能となり、高速・高耐久性をもつ伝導経路を構築できた結果と言える。しかし、製造プロセスが複雑であり、電極製造タクトの長さも課題となる。より実現可能な電極構造として、低助剤比率・二粒子混合型が挙げられる。我々は、汎用される活物質(二次粒子型)に少量の微結晶粒子を添加した二粒子混合型の電極構造を作ることで、出力性能が向上することを見いだした[7]。これは、活物質粒子間の空隙に微結晶粒子を充填することで、強固な伝導経路が構築されたためと考える。今のところ電極内の助剤比率が 10 wt% と多いため、リサイクルには不向きで

あるが、電極構造を改良すれば高出力・リサイクルを両立できると期待する。二粒子混合型電極の改良の指針として、助剤比率の低減が必須と考えられるが、低助剤条件下で、高度に助剤が分散された、あるいは空隙を充填した二粒子混合型電極を作ることは容易ではない。これは、電極構成や製造プロセス内にさまざまなトレードオフ因子が存在することと関連する。例えば、助剤量はスラリー粘度やスラリー内の活物質分散性に、結晶粒子径は空隙充填性にそれぞれ関わる。電極における活物質分離性は、粒子間の密着面積と関連すると想定できるため、いずれも正の分離率寄与が考えられる。さらに、スラリー乾燥速度は電極均一性に関与するため、相関がより複雑となる。このため、単純に助剤添加量を減らすだけでは、必ずしも分離率向上に繋がらない。後述のように、今回想定する因子数は、活物質材料・助剤添加量・プロセス工程など11種類に及ぶ。仮に各因子を2水準ずつ考慮するだけでも、2048通りの実験条件の組み合わせとなる。このなかから最適値を見つけることは容易ではなく、実験数削減に有効と知られる実験計画法を用いても、その効果は限定的と考える[8]。

機械学習は、多次元問題を数理統計的に解くことができ、未来予測が可能のため、広い実験空間の中から適切な条件を短期間で探索できる。機械学習を用いれば、多次元にわたる電極製造パラメータを駆使し、分離率に優れる電極構造を効率的に見いだすことができると考えた。

本研究では、二粒子混合型電極において、低助剤比率・微結晶添加条件下で高い分離率を示す電極構造を発見すること、ならびにその電池性能を理解することを目的とした。具体的には、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523) を活物質に定めて、フラックス法により多様な結晶粒子を育成するとともに、製造プロセス内因子を変えてさまざまな電極を作製した。その分離率をもとに機械学習の一手法である多変量解析のモデルを作り、製造プロセス内因子を寄与可視化するとともに、適用の実験計画法を導入することで高分離率・高出力電極具現化の可能性を探った。今回、40回程度の少ない実験数にもかかわらず、プロセスと結晶粒子が及ぼす電極構造・電池特性・リサイクル性を評価できた。これらの結果をまとめて、電池出力とリサイクル両立に対し、二粒子混合型電極の電極構造に及ぼす結晶粒子の寄与を議論する。

2. 実験

2.1 結晶育成

NCM523 結晶の育成は過去文献を参考にして、フラックス法を用いた[7]。溶質には NiO (1.33 g : 純度 99 % 以上)、 Co_3O_4 (0.57 g : 純度 66~74 % 以上)、 MnO_2 (0.93 g : 純度 90 % 以上) および Li_2CO_3 (1.45 g : 純度 99 % 以上) を、フラックスには Li_3BO_3 (0.71 g : 純度 99 % 以上) を用いた。原料粉末はいずれも富士フイルム和光純薬(株)製であり、精製せずに使用した。また、市販の正極活物質には、宝泉(株)製の二次粒子型 NCM523 (NCM523-ME5E12D) を活用した。

上述の出発原料を乳鉢で15分間乾式混合した後に、マグネシアるつぼに入れ、チューブ炉 [KTF045N1, 光洋サーモシステム(株)] に設置した。0.5 L \cdot min $^{-1}$ の酸素雰囲気下で、昇温速度 600 °C \cdot h $^{-1}$ で 1000 °C まで加熱し、その温度で 3 h 保持した後、室温まで徐冷した。生成物を温水 (60 °C) 洗浄することで残存するフラックスを溶解除去し、目的結晶を単離した (NCM523-O と呼ぶ)。その後、NCM523-O をエタノール 10~20 mL と共にボールミル [Premium line P-7, フリッチュ・ジャパン(株)] に投入し、回転数 400 rpm で 4 h 粉砕した (NCM523-B と呼ぶ)。このほか、硫酸塩を出発原料にして NCM523 結

晶を育成した。君島らの論文を参考に、Ni, Co, Mn の硫酸塩を出発原料とし、NCM523 の前駆体 [NCM(OH)] を作製した[9]。得られた前駆体 3.36 g と Li_2CO_3 1.49 g および Li_3BO_3 0.15 g を混合し、NCM523-O と同様の加熱条件で NCM523 結晶を育成した (NCM523-H と呼ぶ)。

引き続き、得られた各結晶粒子をアニール処理した。元素分析結果に基づいて、Li : (Ni+Co+Mn) = 1.05 : 1.0 のモル比になるように Li_2CO_3 を添加した後、マグネシアるつぼに入れて、チューブ炉で酸素ガスを 0.5 L \cdot min $^{-1}$ 供給しながら、850°C の温度で 5h 加熱した。なお、加熱後のサンプルをアルゴン雰囲気下でアルミパウチして保管した。

2.2 各種材料測定

NCM523 の結晶形状観察には走査型電子顕微鏡 [SEM, JCM-5700, 日本電子(株)] を用い、加速電圧 15 kV で観察した。結晶相の同定には X 線回折 [XRD, SmartLab, (株)リガク] を用いた。CuK α 線 ($\lambda = 0.154$ nm) を使用し、45 kV, 200 mA で分析した。なお、 2θ 範囲 10~80°, スキャン速度 10°min $^{-1}$, 分解能 0.02° である。粒度分布測定には、レーザー回折式粒度分布計 [SALD-7100 nano, (株)島津製作所] を用いた。純水中で超音波 (32 kHz, 40 W) を試料に照射して分散させて測定した。Li, Ni, Mn, Co の元素組成を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析 [ICP, SPS5510, (株)日立ハイテクサイエンス] で評価した。各 NCM523 結晶 10 mg に 3 mL の塩酸 [35~37 %, 富士フイルム和光純薬(株)] を加え、180 °C のホットプレート上で加熱して試料を溶解させた。引き続き、純水 97 mL を添加して希釈した後、プラズマ照射し、0.75 L \cdot min $^{-1}$ の Ar ガスフロー下で溶液の組成を評価した。

2.3 電池測定

各 NCM523 の電池特性は、R2032 コイン型電池を用いて調査した。図 1 に、電極の製造プロセスを示す。また、各工程の条件変数を表 1 にまとめる。各変数を任意に変えることで、電極構造の異なる多様な電極を準備した。

製造プロセス

(1) スラリー製造 (2) 塗布 (4) プレス (5) 作製した電極

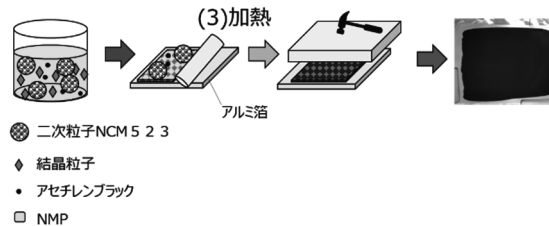


Fig.1 Schematic electrode-fabrication process through (1) preparation of slurry, (2) coating the slurry on Al foil as a current collector, (3) heating, (4) pressing the electrode. (5) shows the resultant electrode.

ステップ(1) : スラリー製造

NCM523, アセチレンブラックおよびポリフッ化ビニリデン (PVDF) の混合物に N-メチルピロリドン (NMP) を添加してスラリー化した。NCM523 は、市販粒子 (二次粒子型 NCM523) と結晶粒子 (NCM523-O,B,H) を 8 : 2 wt% の割合で混合した。混合比率は、文献で電極密度・高レート特性が向上した割合を踏襲した[7]。

ステップ(2) : 塗布

バーコーター [TC-3, 三井電気精機(株)] を使い、所定の塗布高さに設定して、9 mm \cdot sec $^{-1}$ の速度でスラリーをアルミ箔上に塗布した。

Table 1 Summary of factors of electrode-fabrication process as explanatory variables and electrode-separation rate as an objective variable. Their descriptive statistics are also shown.

変数	工程	項目	単位	最大	最小	平均	不偏分散
説明変数	(1)スラリー製造	二次粒子NCM523	g	0.48	0	0.28	0.05
		二次粒子径	μm	12.5	0	6.25	40.06
		結晶粒子	g	0.45	0	0.24	0.04
		結晶粒子径	μm	4.7	0	1.37	2.03
		アセチレンブラック	g	0.025	0	0.02	0.00
		PVDF	g	0.25	0.05	0.17	0.01
	(2)塗布	NMP	g	150	50	115.00	923.08
		塗布高さ	mil	5	2	3.60	2.09
	(3)加熱	NMP蒸発	°C	150	100	107.03	246.85
		PVDF焼結	°C	150	100	123.00	226.67
	(4)プレス	プレス圧	kN	100	50	75.00	641.03
目的変数		分離率	wt%	99	0	59.85	1513.77

ステップ(3)：加熱

スラリー塗布した電極を所定温度で加熱し、スラリー溶媒を蒸発させた。その後、所定温度で約 10 h 真空乾燥した。

ステップ(4)：プレス

アルミ箔-構成物間や構成物内の接合面積を増やすため、所定の圧力で電極を加圧処理した。

作製した電極[図 1(5)]を φ 14 mm に打ち抜き、コインセルに用いた。Ar を充填したグローブボックス中で、コインセルを組立てた。対極およびセパレータとして、金属 Li 箔およびポリプロピレンフィルム[セルガード#2400, 旭化成(株)]をそれぞれ使用した。電解液には、エチレンカーボネート(30 vol%)とジメチルカーボネート(70 vol%)の混合溶媒を含む 1 mol 濃度の LiPF₆ 溶液[LGB-00018, キンダ化学(株)]を使用した。電圧範囲を 2.8~4.3 V に設定し、ガルバノスタット/ポテンショスタット[HJ1005SD8, 北斗電工(株)]を用い、室温にて定電流モードで充放電試験を実施した。NCM523 の 1 C レート電池容量は Xiaobo らの研究[10]を参考に 190 mAh·g⁻¹ として、各 C レート電流を算出した。1 C の計算式(式 1)を以下に示す。

$$C = E_w \times S_c \times 190 \quad (\text{式 1})$$

ここで、E_wは電極重量(g)、S_cは活物質濃度(wt%)である。

2.4 電極分離

作製したコインセルを分解し、電極を取り出した。超音波照射装置を用い、取り出した電極中の構成物とアルミ箔の分離試験を実施した。電極を 10 mL NMP に浸漬し、37 kHz, 40 W で 3 min 超音波処理した。その後、電極を NMP 溶媒から取り出し、60 °C の恒温槽で 1 日乾燥した。超音波照射前後の重量変化比を分離率と定義し、以下の計算式(式 2)で算出した。なお、ここでの重量はアルミ箔を除いた。

$$\text{分離率(wt\%)} = \frac{(\text{初期重量} - \text{試験後重量})}{\text{初期重量}} \times 100 \quad (\text{式 2})$$

2.5 機械学習解析

本研究では、製造プロセス内因子(スラリー製造、塗布、加熱、プレス工程で実施する 11 条件)を説明変数とし、分離率を目的変数とした回帰モデルに基づき、ランダム生成した実験空間の中から、分離率の優れた実験条件を提案・実験する適応的実験計画を実施した。解析には Addinsoft 社の

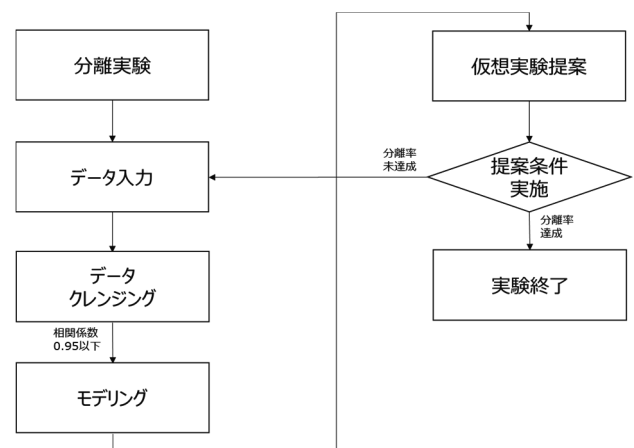


Fig.2 Flowchart of the adaptive design of experiments for electrode fabrication & separation in this study.

XLSTAT を用いた。図 2 に、機械学習解析のフローチャートを示すとともに、各工程を以下で説明する。

分離実験

2.4 で示した手順で電極分離を実施した。

データ入力

分離結果をもとに、説明変数・目的変数からなる学習用データセットを作成した。なお、初期学習データ数は 40 である。

データクレンジング

説明変数に対して相関分析を実施し、相関係数が 0.95 以上となる因子の組のうち、1 つを残した。これは説明変数同士の相関が高い場合に、説明変数間に生じる多重共線性に基づく、機械学習モデルの予測精度低下を避けるためである。

モデリング

慣例[11]~[13]に従って、データセットを 3 : 1 の割合で訓練データとテストデータにランダム分割した。訓練データを標準化したのち、式 3 に示す重回帰モデル F(X) を使って多変量回帰分析を実施した。

$$F(X) = \sum_{i=1}^n a_i X_i + a_0 \quad (\text{式 3})$$

ここで、X は説明変数の全要素(x₁, x₂, ..., x_N)、a₀ は切片、a_i は回帰係数、x_i は i 番目の説明変数に対応する。回帰モデルに対するテストデータの予測-実測プロットから、決定係数 R² を以下の式 4 から求めた。

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{式 4})$$

ここで、y_i は実験値、ŷ_i は予測値、ȳ は平均値である。次に、作成した回帰モデル(式 4) から分離率に対する製造プロセス内因子の寄与度を可視化した。まず、各説明変数の平均値 \bar{x}_i (i=1, 2, 3, ..., N) を求めた。次に、任意の i (i' とする) を 1 つ選び、x_i は最大・最小の範囲を、残りの x_i は平均値 \bar{x}_i を式 3 に代入し、説明変数 i' に対する分離率予測値を求めた。i' を変更することで、各説明変数に対する分離率予測値を全て求めた。

仮想実験提案

製造プロセス内因子を使い、結晶粒子を含めた既存条件の範囲内で仮想実験条件を 100 通りランダム作成した。なお、助剤(アセチレンブラック、PVDF)が導電性付与や活物質固定に必須と考え、下限値を 1 wt% に設定した(通常 5 wt%)。

作成した仮想実験条件を回帰モデルに代入して、分離率予測結果を出力した。この中で最も高い分離率を示す仮想実験条件を選抜した。なお、提案された実験条件のうち、結晶粒子径のような分散値をもつ因子に関し、条件に近いサンプルを用意して実験可能にした。

提案条件実施

選抜条件をもとに電極作製や分離実験を行い、分離率を求めた。分離率が最高値を更新しない場合は、実験結果を新たな学習データとみなし、データ入力から解析をやり直した。結晶粒子を含む条件で最高値を更新した時点で実験終了とした。なお、今回の実験では、一度の提案実験のみで最高値を更新できたため、やり直しは必要なかった。最後に、最高値を更新した電極の充放電試験を実施した。

3. 試験結果

3.1 フラックス育成した NCM523 結晶の結晶学的特性

今回想定する電極構造は、NCM523 の市販粒子(二次粒子型)と結晶粒子を構成因子とするため、結晶粒子の粒径が分離率や電池性能に相関する可能性を秘める。そこで、粒径の異なる 3 種類の結晶粒子(NCM523-O,B,H)を準備した。育成した結晶の XRD パターンを図 3 に示す。(a)~(c)は各結晶粒子、(d)は市販二次粒子型 NCM523 に対応する。比較のため、(e)に $\text{Li}(\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333})\text{O}_2$ (NCM111)の基準 XRD プロファイル(International Centre for Diffraction Data: ICDD 01-07-8071)を示す。(a)~(d)いずれのサンプルも基準回折線パターンと類似し、NCM 系の結晶構造をもつと同定した。次に、

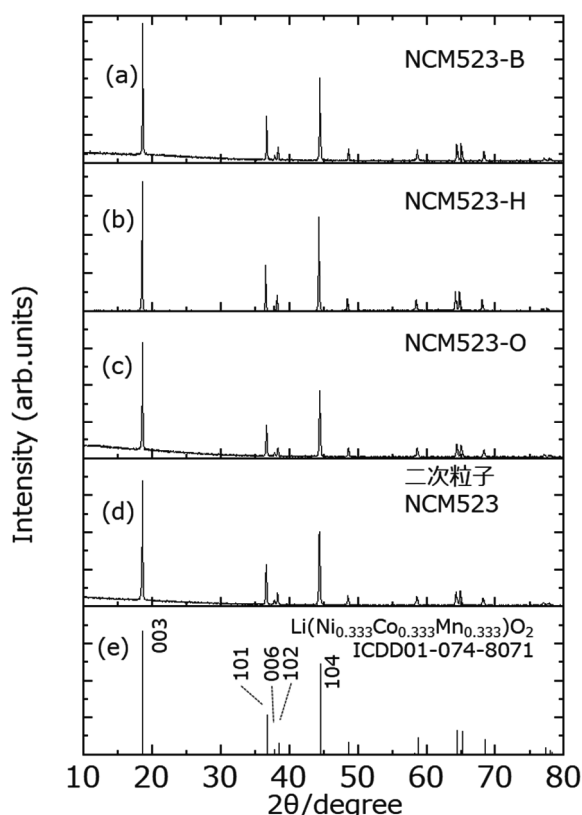


Fig.3 XRD patterns of (a) NCM523-B, (b) NCM523-H, (c) NCM523-O, (d) NCM523 secondary particle, and (e) reference data of NCM111 (ICDD 01-07-8071).

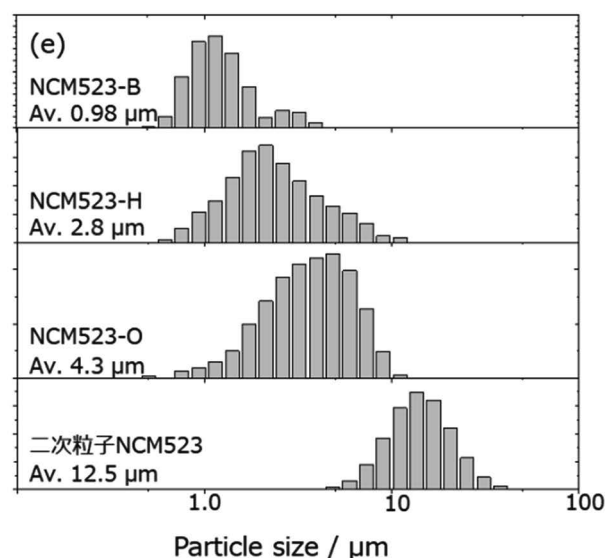
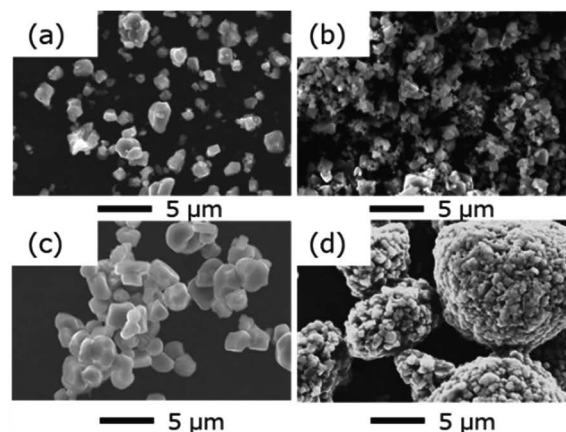


Fig.4 SEM image of (a) NCM523-B, (b) NCM523-H, (c) NCM523-O, (d) NCM523 secondary particle. (e) particle size distributions of them.

各粒子径を調べた。図 4(a)~(c)に、それぞれ NCM523-B, NCM523-H および NCM523-O の SEM 画像を示す。これら粒子は多面体の一次粒子結晶であり、図 4(d)に示す二次粒子型 NCM523 と異なり、凝集が比較的少なかった。図 4(e)に示す体積基準粒度分布からは、NCM 結晶の平均粒径がそれぞれ $0.98 \mu\text{m}$ (NCM523-B), $2.8 \mu\text{m}$ (NCM523-H), $4.3 \mu\text{m}$ (NCM523-O) となり、有意な差が見られた。なお、二次粒子型 NCM523 の平均粒径は $12.5 \mu\text{m}$ であり、結晶粒子は二次粒子の半分以下のサイズであった。二粒子混合型電極では、粒径比率が約 0.4 倍以下の時に、効果的に空間充填できることが試算されており [7], 今回作製した結晶粒子がその条件を概ね満たすことを確認した。そのため、結晶粒子径と分離率の相関解析に利用可能な粒子を準備できた。

3.2 回帰モデルの作成と寄与因子特定

製造プロセス内因子が分離率に及ぼす影響を統計的に分析した。全因子の記述統計量は先の表 1 のとおりである。多くの因子で高い分散値をもつため、比較的広い実験空間を作成できたとわかった。図 5 に、製造プロセス内因子の相関マップを示す。赤と青のコントラストが強いほど、正と負の相関

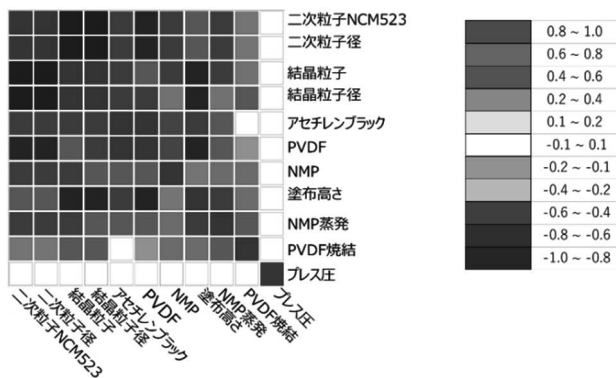


Fig.5 Correlation map of electrode-fabrication process as explanatory variables.

が高いことを示している。相関係数絶対値が 0.95 以上となる変数は、二次粒子型 NCM523、二次粒子径および結晶粒子の組合せであった。多重共線性回避のため、このうちの 2 変数(二次粒子径、結晶粒子)を説明変数から除いて解析を進めた。

相関分析の結果、残った 9 因子の説明変数(二次粒子型 NCM523、結晶粒子径、アセチレンブラック、PVDF、NMP、塗布高さ、NMP 蒸発、PVDF 焼結、プレス圧)を用いて、分離率を説明する回帰モデルを作成した。訓練とテストデータに対する予測-実測プロットを図 6 に示す。R²が 0.65 を超えたため、分離率に対し、一定の説明力のある回帰モデルを作成できたと考える。図 7 に、分離率の製造プロセス内因子に対する依存性を散布図で示す。分離率はいずれの変数とも一次相関する様子が確認された。また、相関の強さを表す傾きには相違が見られ、各変数の寄与度は異なることがわかった。寄与が大きい因子として、結晶粒子径、PVDF および焼結温度が挙げられ、これら因子が小さいほど分離率が向上する傾向を確認した。結晶粒子径は電極内空隙や粒界接触(接着)面積に寄与する。また、PVDF はアルミ箔や NCM523 粒子との接着効果に、焼結温度は助剤密着に関わるため、分離率にこれら因子が寄与することは理にかなっていると考える。

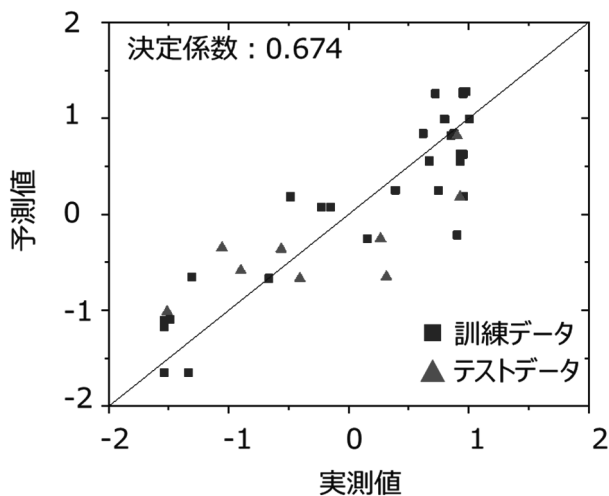


Fig.6 Predicted-actual plot for multiple regression analysis between electrode-separation rate and the electrode-fabrication process. Blue squares and red triangles indicate the value for training and test data, respectively.

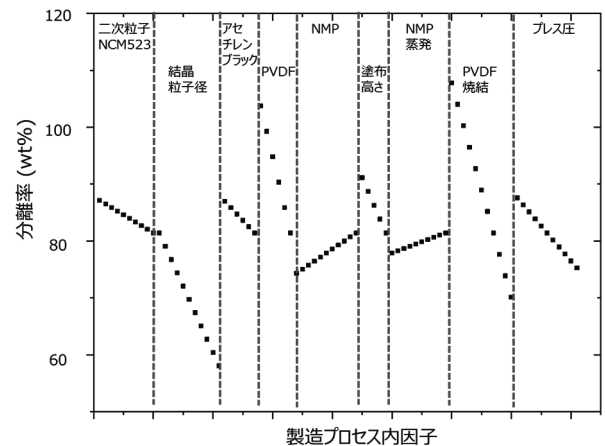


Fig.7 Dependence of separation rate on each factor in the electrode-fabrication process.

3.3 適用的実験計画による分離率向上の効果検証

作成した回帰モデルを用いて、仮想実験を実施した。図 8 に、仮想実験結果を示す。縦軸は分離率、横軸は仮想実験番号である。ランダム作成された実験条件を反映して、さまざまな予測結果が得られた。このうち、図中の赤丸で示す No.21 条件が最高の分離率を予測したため、この提案条件を含む、以下の 4 種類の電極を検討した。

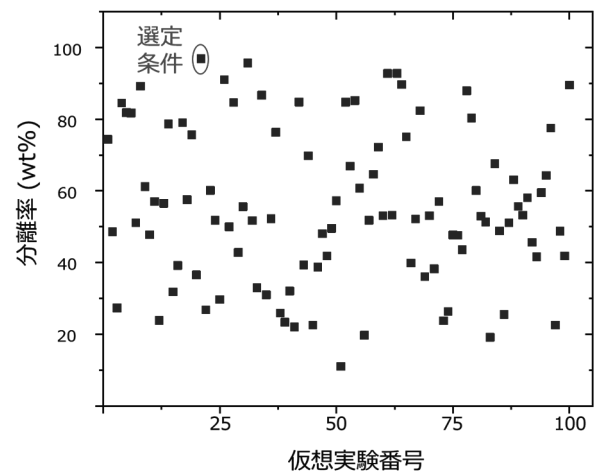


Fig.8 Predicted separation rates for 100-kinds of virtual experimental conditions estimated from multiple regression model.

- ・電極 A : NCM523 は二次粒子型のみを使用する。他の製造プロセス内因子は一般的な条件であり、これを基準条件と定義する。
- ・電極 B : NCM523 を、二次粒子型 NCM523 と NCM523-B が 8 : 2 wt%の割合になるように混合して使用する。その他の製造プロセス内因子は電極 A と同じとする。これを比較実験 1 と定義する。
- ・電極 C : NCM523 は電極 A と同様に二次粒子型のみとし、その他の製造プロセス因子を仮想実験条件 No.21 と同様にする。これを比較実験 2 と定義する。
- ・電極 D : 仮想実験条件 No.21 で作製する。

表 2 に、電極作製条件をまとめる。ここでは基準となる電極 A に加えて、結晶粒子径の効果を検証するために、電極 B と C を作製した。提案された電極 D は、アセチレンブラック

Table 2 Electrode-fabrication conditions & electrode-separation rates for electrodes A, B, C, and D.

変数	工程	項目	単位	電極A	電極B	電極C	電極D
				基準条件	比較実験 1	比較実験 2	No.21
説明変数	(1)スラリー製造	二次粒子NCM523	g	0.45	0.36	0.48	0.384
		二次粒子径	μm	12.5	12.5	12.5	12.5
		結晶粒子	g	0	0.09	0	0.096
		結晶粒子径	μm	0	0.98	0	0.98
		アセチレンブラック	g	0.025	0.025	0.01	0.01
		PVDF	g	0.025	0.025	0.01	0.01
	(2)塗布	NMP	g	375	375	190	190
		塗布高さ	mm	5	5	5	5
	(3)加熱	NMP蒸発	°C	100	100	100	100
		PVDF焼結	°C	120	120	100	100
(4)プレス	プレス圧	kN	50	50	50	50	
	分離率(予測値)	wt%	62.42	53.6	101.27	93.13	
目的変数	分離率(実測値)	wt%	70.96	54.43	94.33	98.27	

と PVDF がそれぞれ 2 wt% であり、従来の 5 wt% と比べて相当低く、結晶粒子搭載と助剤低減の両立が可能な電極構造であった。図 9 に、分離実験後の電極外観を示す。分離率は、電極 D (98 wt%) > 電極 C (94 wt%) > 電極 A (71 wt%) > 電極 B (54 wt%) の順であった。電極 B の分離率は電極 A よりも低く、結晶粒子径の負の相関を反映していた。一方、電極 D では最大の分離率を示した。この電極は、類似条件で結晶粒子を除いた電極 C と比べても分離率が高く、結晶粒子径が有限でも、分離率が向上した。多角的に製造内因子を最適化したことで、結晶粒子径の寄与よりも他因子の複合的寄与が上回ったと考える。なお、電極 A~D の作製条件を回帰モデルに代入することで得られる予測値は、実測値との誤差が 10% 以下であり、モデルが高精度であることもわかった。

3.4 高分離率を示す電極の電池評価

得られた電極の電極構造と電池性能を調べた。SEM を用いて各電極を表面観察した。電極 A からは、10 μm 程度の円形粒子の隙間に空隙が生じ、不定形固形物が偏在する様子が見られた [図 10(a)]。これらは、それぞれ二次粒子型 NCM523 と助剤であると考えられる。電極 B では、二次粒子の隙間に結晶粒子が入り込み、空隙が充填される様子が見られたものの、依然、不定形固形物の偏在が見られた [図 10(b)]。電極 C では電極 A に比べて粒子間の空隙が減少した [図 10(c)]。電極 D は電極 C と類似したが、粒子間の空隙が更に減少した [図

10(d)]。電極 C と D の空隙改善は、電極内の助剤比率減少と結晶粒子の効果的充填のためと考える。

次に、分離率が A と比べて向上した電極 C と D の高出力電池性能を評価した。図 11(a) に、0.05~5 C の範囲の放電レート特性を示す。0.05 C ではいずれも 165 mAh·g⁻¹ 以上の容量が得られた。C レートが増加するにしたがって、一様に容量が低下したものの、その低下率に有意な差は見られなかった。図 11(b) に、1 C での放電サイクル特性を示す。電極 A では初期容量が 153 mAh·g⁻¹ であり、これが 140 mAh·g⁻¹ (閾値容量) を下回るまでに 44 サイクルを要した。他の 2 つの電極では、初期容量は同等であったが、閾値容量を下回るまでのサイクル数は、電極 C が約 1.8 倍、電極 D が約 2.2 倍へと向上した。これらの結果は、低い助剤比率においても製造プロセス内因子の多次元最適化と結晶粒子搭載が高出力特性の向上に寄与することを示している。後者に関しては、過去文献 [7] の通り、結晶粒子による電極高密度化と助剤の分散性向上によると考えられ、電池特性における粒子混合の優位性を表している。

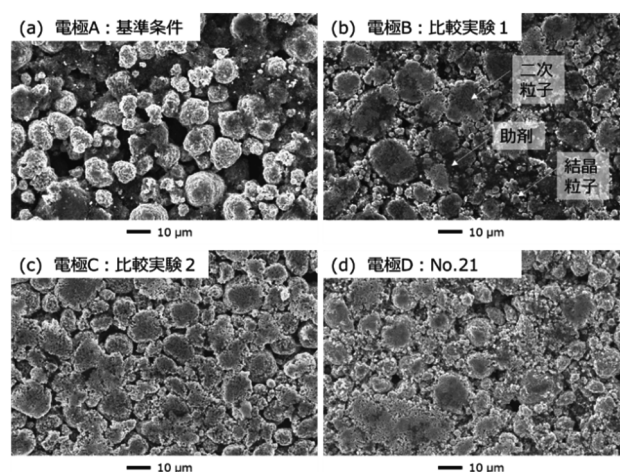


Fig.10 Surface SEM images of (a) electrode A, (b) electrode B, (c) electrode C, and (d) electrode D.

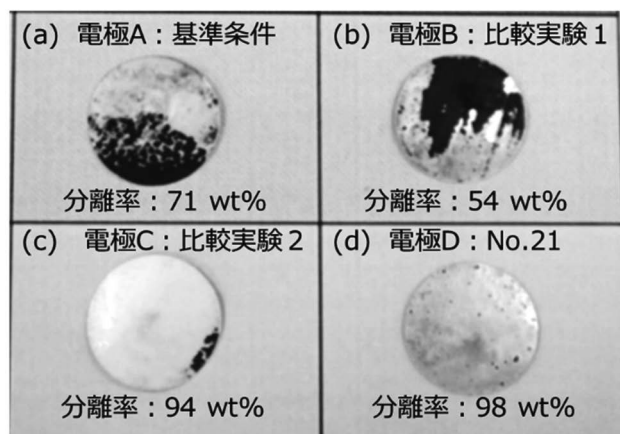


Fig.9 Appearance of electrodes after separation tests for (a) electrode A (Reference), (b) electrode B (Comparative sample 1), (c) electrode C (Comparative sample 2), (d) electrode D (No. 21 sample).

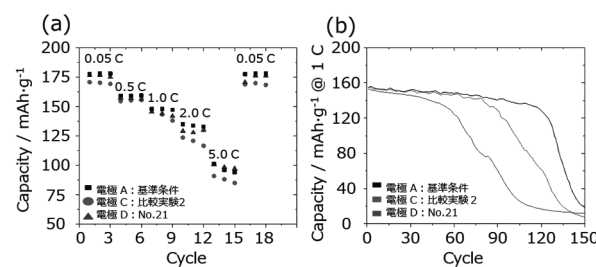


Fig.11 Battery characteristics of electrodes A, C, and D. (a) Rate performances, (b) cycle performances @ 1 C.

3.5 考察

従来と比べて助剤比率を下げたにもかかわらず、高分離性や高出力特性を両立する電極 D を作製できた。この電極における結晶粒子が及ぼす分離率と電池特性への役割を考える。

まず、分離率は、電極 C と D が共に高い値を示したことから、低い PVDF 比率が活物質と集電体間の接着力低減に支配的に寄与したと考える。3.2 の通り、結晶粒子搭載は分離率低下に効果を示す。しかし、低い助剤比率では、結晶粒子添加に伴う電極内の接触面積増加を賄うだけの PVDF がなく、

活物質と集電体を繋ぐ効果が相対的に低下し、分離率が増加したと考える。

次に、電池特性では、結晶粒子による電極空隙充填効果が認められた。この結果は、結晶粒子による電極内の接触表面積増加を意味し、二次粒子と結晶粒子を介した新たな伝導経路を構築でき、少ない助剤でも電池特性を維持できたためと考える。また、結晶粒子が作る伝導経路は、高レート発生時に頻発する粒子クラックの影響を受けにくいため、電極 D では高サイクル特性を示したのであろう。粒子混合による電極特性向上はすでに報告したとおりである [7]。

4. まとめ

本研究では、二粒子混合型電極製造プロセスの NCM523 電極構造、電池性能および分離率への影響を機械学習により調査した。この結果、結晶粒子径や PVDF 量が分離率に負の相関をもつ支配的寄与因子であることを明らかにした。次に、適用の実験計画法を用い、助剤低減かつ結晶粒子搭載条件下で、高い分離率を示す電極構造を予測・提案できた。この提案に基づき作製した電極は、分離率 98 wt% で、従来電極 ($>165 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}@0.05 \text{ C}$, $>140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}@44 \text{ サイクル}@1 \text{ C}$) と比べて同等のレート特性および 2 倍以上の高サイクル特性を示した。作製した電極は、導電助剤・結着剤が 2 wt% であり、助剤量が従来品 (それぞれ 5 wt%) よりも少ないにもかかわらず、優れた電池特性を発現した。電極内の助剤比率と伝導効率はトレードオフの関係があることは明らかであり、分離率や出力特性の高度な両立は難しい。実際、結晶粒子といった単一変数を考慮するだけでは、分離率や電極特性を同時に改善できなかった。今回、機械学習で電極をデザインすることで、わずか 40 回ほどの実験で、この課題を解決できた。

本研究では、結晶粒子の電極活用により、助剤低減が可能な電極製造プロセスを提案できた。高出力でリサイクル可能な電池開発の端緒を拓いたと考える。今回提案した電極構造とそれを導くプロセス最適化方法論は、他の NCM, LiCoO_2 , LiFePO_4 など、あらゆる活物質に適用できる。今後ますます求められる循環可能な高性能電池の開発に役立つ知見となると期待する。

謝辞

本研究の一部は、JST-OPERA (JPMJOP1843) の援助のもとに遂行された。記して謝意を表す。

References

- 1) J. J. Roy, S. Rarotra, V. Krikstolaityte, K. W. Zhuoran, Y. D. Cindy, X. Y. Tan, M. Carboni, D. Meyer, Q. Yan, M. Srinivasan, *Adv. Mater.* 34, 2103346 (2022).
- 2) S. Koyanaka, K. Horai, H. Kawai, S. Kato, J. Shibuta, N. Murayama, T. Oki, Y. Masuda, *Journal of MMIJ*. Vol.128, No.6, 232 - 240 (2012) [in Japanese].
- 3) X. Zhang, Y. Bian, S. Xu, E. Fan, Q. Xue, Y. Guan, F. Wu, L. Li, R. Chen. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 6, 5959 - 5968 (2018).
- 4) D. Becker, M. Börner, R. Nölle, M. Diehl, S. Klein, U. Rodehorst, R. Schmuck, M. Winter, T. Placke, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11, 18404 - 18414 (2019).
- 5) J. Yang, Y. Xia, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8, 1297 - 1308 (2016).
- 6) K. Shishino, T. Yamada, Y. Arai, K. Teshima, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 10, 12721-12729 (2022).
- 7) K. Shishino, T. Yamada, K. Fujisawa, M. Motoi, T. Hatakeyama, K. Teshima, *ACS Appl. Energy Mater.* 5, 2747 - 2757 (2022).
- 8) T. Kashiwamura, M. Shiratori, Q. Yu, I. Kohda, *Transactions of the Japan society of mechanical engineers. A*, 62, 601 (1996) [in Japanese].
- 9) T. Kimijima, N. Zettsu, K. Teshima, *Cryst. Growth Des.* 16, 2618 - 2623 (2016).
- 10) X. Jia, M. Yan, Z. Zhou, X. Chen, C. Yao, D. Li, D. Chen, Y. Chen, *Electrochimica Acta*. 254, 50 - 58 (2017).
- 11) Y. Yamaya, N. Kobayashi, A. Kimura, H. Tani, *IDRE Journal*, No. 312 (89 - 1), I_209 - I_224 (2021) [in Japanese].
- 12) A. A. Alnuaim, M. Zakariah, P. K. Shukla, A. Alhadlaq, W. A. Hatamleh, H. Tarazi, R. Sureshbabu, R. Ratna, *Journal of Healthcare Engineering*. Article ID 6005446, 12 pages (2022).
- 13) H. Huo, C. J. Bartel, T. He, A. Trewartha, A. Dunn, B. Ouyang, A. Jain, G. Ceder, *Chem. Mater.* 34, 7323 - 7336 (2022).