

# 機能性フィラーをもちいたアンダーコートによる リチウムイオン電池の安全化技術の開発

## Development of Safety Technology for Li-ion Batteries by Undercoat Layer Containing Functional Filler

飯 塚 明日香\* 梅 村 真 利\* 鋤 納 功 治\*\*  
向 井 寛\* 佐々木 丈\*

Asuka Iizuka Masatoshi Umemura Koji Sukino  
Hiroshi Mukai Takeshi Sasaki

### Abstract

The electroconductive layer between an active material composite and a current collector, so called “Undercoat layer”, is one of the well-known safety technologies for Li-ion batteries. When overcharge occurred, the binder or the additive in the undercoat layer expands with heat generation and its layer becomes higher resistance. As the results, it keeps the Li-ion battery safe by interrupting the charging current. However, in the case that internal short circuit occurred, the binder or the additive around the short circuit area disappears due to higher temperature than overcharge occurred, and it makes safety shutdown more difficult.

Here, we have developed a new undercoat layer contains both the inorganic compound that shows heat resistance and the other inorganic compound that pyrolyzes at 100–800°C. The thermal decomposition makes high resistance of electrodes and the high heat resistance maintains the shape of the undercoat layer. In additions, we conducted nail penetration test and thermal propagation test by using Li-ion battery cells with and without the undercoat layer. Consequently, we confirmed the safety enhancement by the undercoat layer.

*Key words* : Li-ion battery, Undercoat layer, Cell safety technology, Internal short circuit

## 1 はじめに

世界的なカーボンニュートラルの実現への取り組みを受け、電気自動車（BEV）をはじめとする電動車の需要は急拡大の局面にある。その駆動電源である次世代の高容量リチウムイオン電池への要求として、高エ

ネルギー密度化と高い安全性の両立が求められている。リチウムイオン電池の製品安全に対する重要性が高まる中、とりわけ「内部短絡」に対する安全性向上は電池メーカーとして最重要事項のひとつであり、当社では高安全化技術の開発に取り組んでいる。

リチウムイオン電池の安全化を目的として、不安全事故の発生時に電流を遮断する機能を有する技術<sup>1</sup>が開発されている。集電体と電極合剤との間に配置された導電層（以下、アンダーコート）による安全化技術

\* LIB 技術開発センター 第一開発部

\*\* LIB 技術開発センター 技術企画部

もその一つである。アンダーコートは、一般的に導電助剤と結着剤に加え、安全化を目的とした様々な添加剤から構成される。電池が通常使用される際には、アンダーコート中の導電助剤によって電気伝導性を担保する。一方、過充電が発生した場合には、温度上昇をトリガーとした結着剤<sup>2</sup>やマイクロカプセル<sup>3</sup>の熱膨張、また、電圧上昇をトリガーとした導電性ポリマーの非伝導化<sup>4,5</sup>などによって、アンダーコートが高抵抗化し、集電体と電極合剤間の電流を遮断する。これにより、電池を安全に機能停止させることができる。しかしながら、内部短絡が発生した場合には、局所的に電池内部の短絡部が発熱し、その温度は過充電の場合（100～200℃程度）と比べてかなり高温となる。このとき、従来のアンダーコート技術では高抵抗化のための結着剤や添加剤の消失により、安全な機能停止が難しいという課題があった。

そこで、熱分解性の無機絶縁粒子と、高耐熱性の無機絶縁粒子との混合物（以下、機能性フィラー）を適用した、新規アンダーコート技術を開発した。フィラーの熱分解に伴ってガス発生することにより、導電パスを効果的に切断してアンダーコートを高抵抗化させる狙いがある。さらに、熱分解しない高耐熱性のフィラーにより、高温下でもアンダーコートの形状を保持する効果が期待される。これらの機能性フィラーの効果によって、従来のアンダーコートが機能する温度域よりも高温にさらされる不安全事故に対しても安全化効果が期待される。

この新規アンダーコート技術を適用した電池をもちいて、内部短絡を模擬した釘刺し試験、および単セルが熱暴走した場合の電池システムとしての安全性評価を模擬した類焼試験を実施した。また、安全化メカニズム解析として、種々の基礎試験を実施した。

## 2 試験手法

### 2.1 アンダーコート箔の作製

集電体と正極合剤層の間にアンダーコートを配置するため、熱分解性の無機絶縁粒子、耐熱性の無機絶縁粒子、導電助剤、および結着剤を混合したスラリーを、グラビアコーターをもちいてアルミニウム箔の両面に塗工・乾燥した。なお、熱分解性の無機絶縁粒子は100℃以上800℃以下で熱分解する特徴を有する。また、耐熱性の無機絶縁粒子は1000℃以上の耐熱性を有する。

### 2.2 試験電池作製

正極は、ハイニッケル系の $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x + y + z = 1$ ) (NCM) 活物質、導電助剤、および結着剤を混合したスラリーを、前記したアンダーコート箔または比較のために通常のアルミニウム箔の両面に塗布・乾燥したのち、プレス機をもちいて厚さ調整することによって作製した。負極は、炭素材料である活物質および結着剤を混合したスラリーを、銅箔上に塗布・乾燥したのち、プレス機をもちいて厚さ調整することによって作製した。これらの正極、負極、およびポリオレフィン製の微多孔性セパレータを組み合わせ、外装体に挿入した。その後、電解液を注入して密封し、定格容量60 Ah級の試験電池を作製した。なお、プレス後の正極板の断面観察をおこない、アンダーコート層の厚さおよび形態を観察した。

### 2.3 釘刺し試験

内部短絡を模擬するため、満充電状態のセルに対し、速度0.01 mm/secで釘刺し試験を実施した。アンダーコート箔の有無によって熱暴走に至るまでの時間を比較するため、熱暴走が起り得る釘径および先端角を採用した。

### 2.4 類焼試験

実際の電池モジュールを模擬するため、2個のセルの間に3 mm厚さのマイカ（雲母）製の耐熱板を挟んだ模擬モジュールを準備した。模擬モジュールのセルはいずれも満充電状態、セル温度を45℃として室温中で試験を実施した。2セルのうち1セルをトリガーセルとし、トリガーセルに対し、速度25 mm/sec、深度30 mmの条件で釘刺し試験を実施して熱暴走させた。その際に隣接セルの挙動を観察した。

### 2.5 釘刺し試験後の断面観察

釘刺し試験時にアンダーコート層が高抵抗化しているか確認するため、試験後の断面観察をおこなった。熱暴走しない条件で釘刺し試験を実施し、試験後のセルを樹脂包埋し、断面を研磨し加工した。この試験片について、断面分析による導電性観察を実施した。

### 2.6 簡易対向セルをもちいた昇温 AC 抵抗測定

昇温時の正極板の高抵抗化を確認するため、片面正極板2枚をもちいて、合剤層同士が対向するように配置し、電解液を入れて封口し、簡易的な対向セルを作製した。25℃～140℃まで段階的に昇温し、正極-正極間の1000 HzのAC抵抗を測定した。

### 2.7 正極板の貫通抵抗測定

2.6よりもさらに高温での正極板の高抵抗化を確認するため、正極板のみを300℃または400℃で1時

間加熱した。加熱前または加熱後の正極板を、 $\phi 20$  mmのプローブで挟み、10 MPa印可した状態で1000 HzのAC抵抗を測定した。

### 2.8 レート性能確認試験

25℃にて放電電流値を変えたサイクル試験を3サイクル実施した。ここで、放電電流の単位としてCレートを採用し、電池の理論容量を1時間で完全放電させる電流の大きさを1 CAと定義する。1サイクル目は0.2 CA放電を実施した。2サイクル目は1/3 CA後に0.02 CA、および0.05 CAと計3段階の放電をおこなった。0.02 CAおよび0.05 CAでの放電容量は、それ以前の放電容量の足し合わせによって算出した。3サイクル目は1 CA放電を実施した。

### 2.9 45℃保存試験

満充電状態、45℃で保存試験を実施した。30日保存ごとに、25℃で容量確認サイクル試験およびAC抵抗測定を実施した。

## 3 試験結果

### 3.1 正極板の断面観察

プレス後の正極板の断面観察をおこなった結果をFig. 1に示す。正極板をプレスした後のアンダーコー

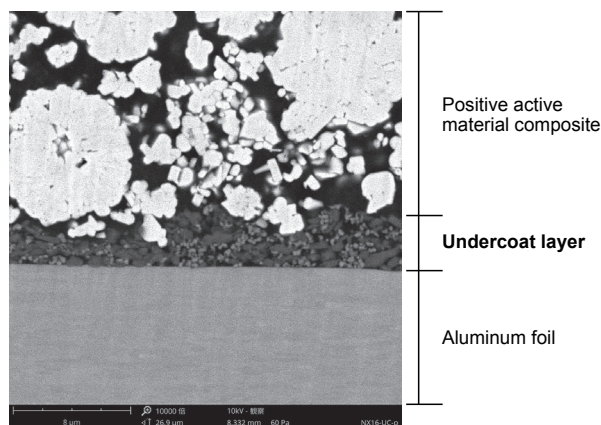


図1 アンダーコート適用した正極板の断面観察  
Fig. 1 Cross-sectional image of positive electrode including undercoat layer.

表1 釘刺し試験による熱暴走までの時間と短絡面積比

Table 1 Time to thermal runaway of nail penetration test and short-circuit area ratio.

	Time to thermal runaway / sec			Short-circuit area ratio
	Cell 1	Cell 2	Average	
Aluminum foil	463.4	452.6	458.0	1
with Undercoat layer	965.6	1053.2	1009.4	5.383

ト層の厚さは片面約3  $\mu$ mであり、両面に均一に塗工されていることがわかった。

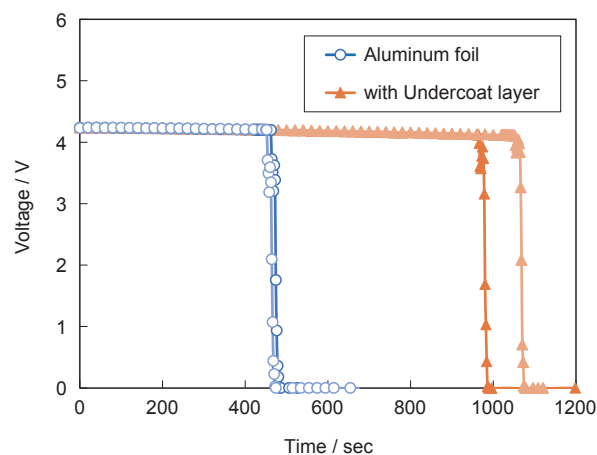
### 3.2 釘刺し試験

内部短絡を模擬した釘刺し試験時の電圧挙動をFig. 2に示す。釘が最外周負極に接触した時点（図中に示す0秒）とした。通常のアリミニウム箔をもちいたセルは釘刺し開始から約500秒で電圧が急落し熱暴走に至ったのに対し、アンダーコート箔をもちいたセルは釘刺し開始から約1000秒で熱暴走に至った。アンダーコートの適用により、熱暴走に対する遅延効果が認められた。

また、Table 1に釘刺し速度から計算した熱暴走発生時の釘刺し深度と、釘径および先端角から短絡面積を算出した結果を示す。アンダーコートの適用により、短絡面積比で5.4倍の内部短絡耐性が得られることが示された。短絡面積比の結果から、釘刺し試験のみならず衝突や圧壊等により、セパレータが破断して正極と負極とが接触する内部短絡が発生した場合であっても、アンダーコートにより安全性が向上すると推測される。

### 3.3 類焼試験

類焼を模擬した試験について、釘刺しにより熱暴走



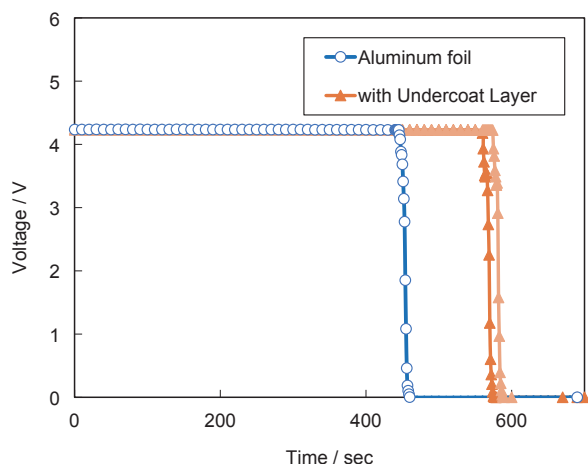
※ 0 sec is determined by the time when the nail touches to the outermost negative electrode.

図2 釘刺し試験の電圧プロファイル  
Fig. 2 Voltage profile of nail penetration test.



させるトリガーセルの熱暴走開始時点をも0秒としたときの隣接セルの電圧挙動を Fig. 3 に示す。通常のアルミニウム箔をもちいたセルは、トリガーセルの熱暴走開始後、約 450 秒で電圧が急落して熱暴走に至ったのに対し、アンダーコート箔をもちいたセルは約 600 秒で熱暴走に至った。釘刺し試験の結果と同様に、類焼試験でも熱暴走に対する遅延効果が認められた。

しかしながら、釘刺し試験結果と比べて熱暴走に至るまでの時間差が小さかった。これは、電池の熱暴走



※ 0 sec is determined by the time when the trigger cell thermal runaway.

図3 類焼試験の電圧プロファイル  
Fig. 3 Voltage profile of propagation test.

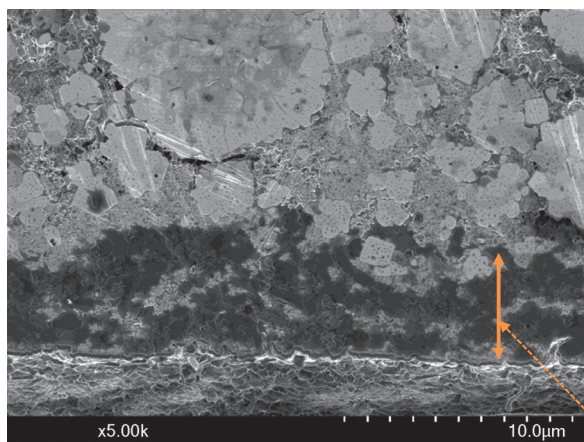
が主に正極の熱分解によって発現することに起因すると思われる。すなわち、内部短絡を模擬した釘刺し試験では、局所的な短絡および発熱が起り、短絡箇所近傍のアンダーコート層が機能して電流を遮断することで正極の発熱を抑制すると推定される。一方、類焼試験ではトリガーセルに隣接する面全体が加熱されるため、アンダーコート層によって電流遮断がなされたとしても、トリガーセルによって加熱が継続されて隣接セル全体が高温となり熱暴走に至ると考えられる。

### 3.4 釘刺し試験後の断面観察

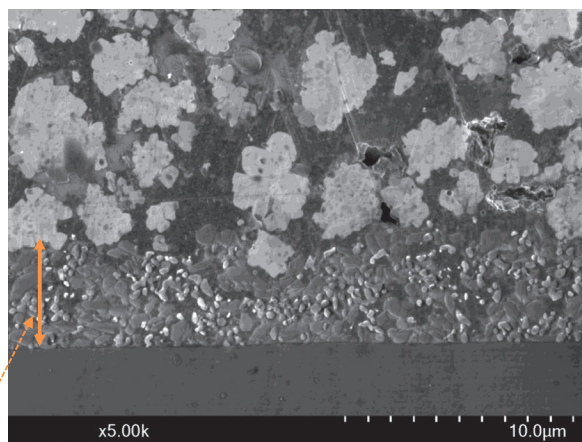
3.2 および 3.3 の安全性試験の結果を踏まえて、アンダーコートの安全化メカニズム確認のため、アンダーコート層の抵抗を調査した。短絡によって温度が上昇していると推察される釘近傍と、温度変化が小さいセル端部とについて、アンダーコート層を含む正極断面像を Fig. 4 に示す。この断面像は導電性を示すコントラストとなっており、同一もしくは類似した組成中で、導電性が低いほど暗く観察される。Fig. 4(b) に示す端部のアンダーコート層と比べて、Fig. 4(a) に示す釘近傍のアンダーコート層は暗く観察されていることから、端部よりも釘近傍のほうがアンダーコート層の抵抗が上昇したことがわかった。また、釘刺し試験後であってもアンダーコート層の形状は保たれていた。

これらの結果から、内部短絡時に温度上昇が起こった場合にアンダーコートの抵抗が上昇し、かつ形状が

(a) near the nail



(b) cell edge (away from the nail)



Undercoat layer

※ The darker in these images, the lower conductivity.

図4 釘刺し試験後の断面観察 (a) 釘近傍 (b) セル端部

Fig. 4 Cross-sectional images of positive electrode after nail penetration test (a) near the nail (b) cell edge (away from the nail).

保たれることにより、電池の安全化に寄与すると考えられる。温度による抵抗変化をさらに詳細に調査するため、3.5および3.6の試験を実施した。

### 3.5 簡易対向セルをもちいた昇温 AC 抵抗測定

昇温 AC 抵抗の測定結果を Fig. 5 に示す。100℃近傍より抵抗増加が開始され、温度が上がるにつれて抵抗が増加し、140℃でも高抵抗が維持されていることがわかった。これは、従来のアンダーコートでもみられるアンダーコート層中の結着剤の膨潤による抵抗上昇と考えられる。電解液を封入した本試験手法では、これ以上の温度域での試験が難しいため、熱分解フィラーの効果は 3.6 に示す試験手法にて確認した。

### 3.6 正極板の貫通抵抗測定

アンダーコートの機能性フィラーによる高温での高抵抗化の程度を確認するため、正極板のみを加熱して貫通抵抗を測定した結果を Fig. 6 に示す。400℃加熱後の正極板の貫通抵抗の増加率を比較すると、通常のアリウム箔をもちいた正極板の抵抗が 900% 増であったのに対し、アンダーコート箔をもちいた正極板の抵抗は 3700% 増となることが確認された。このことから、アンダーコートの効果によって電池内部で局所的な短絡などが発生し高温となった場合に、正極板の厚み方向に大きな抵抗上昇が起こることがわかった。

3.4 から 3.6 までのメカニズム解析結果をまとめると、内部短絡などによって局所的な発熱がおきた場合に、140℃前後まではアンダーコート層中の結着剤の膨潤によって正極板の抵抗が上昇する。さらに、

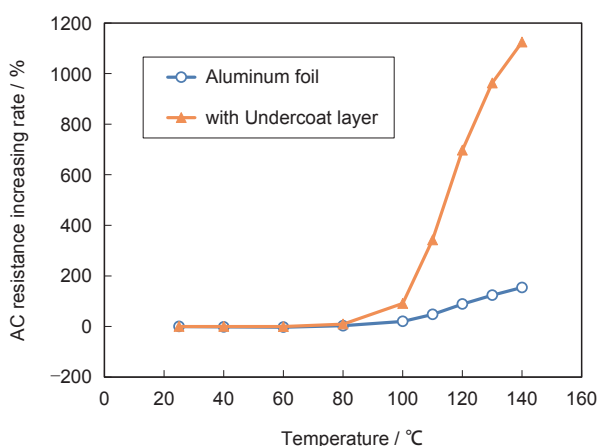


図5 電解液入り簡易対向セルをもちいた正極の AC 抵抗増加率

Fig. 5 AC resistance increasing rate of positive electrodes with electrolyte.

400℃前後では機能性フィラーの熱分解効果によって正極板の抵抗が上昇する。また、機能性フィラーの耐熱効果によって、さらに高温となった場合にアンダーコートの形状を保持することにより、正極の高抵抗を維持すると推察される。これらの新規アンダーコートの適用効果により、電池の不安全事象発生時に正極 - 負極間での電流を遮断、ないしは緩やかに放電することができ、電池の安全化に寄与すると考えられる。

### 3.7 レート性能確認試験

放電電流値を 0.02 CA から 1 CA まで変えた場合に、0.2 CA 放電容量を基準とした容量維持率を Fig. 7 に示す。アンダーコートの有無によって、レート性能に

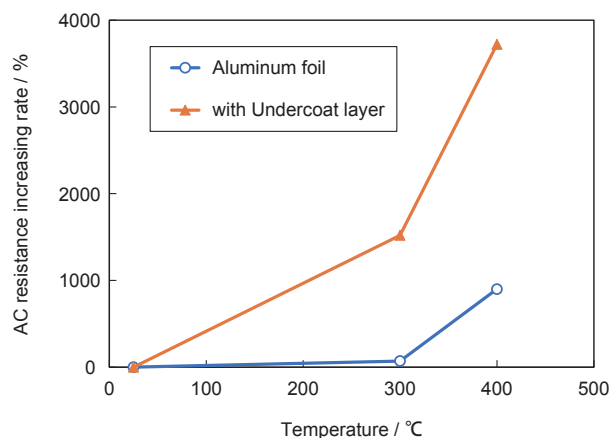


図6 300℃または400℃で加熱後の正極板の AC 抵抗増加率

Fig. 6 AC resistance increasing rate of positive electrode after heating at 300℃ or 400℃ .

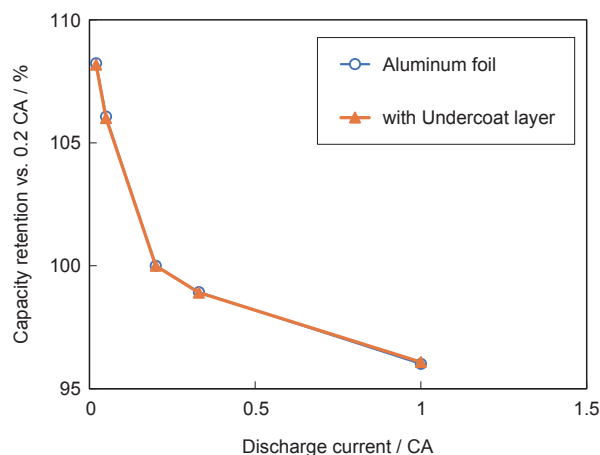


図7 25℃レート試験における 0.2 CA 比容量維持率

Fig. 7 Capacity retention vs. 0.2 CA of different discharge current test at 25°C .

差は見られなかった。

### 3.8 寿命評価 (45°C保存試験)

アンダーコートの有無による電池の寿命性能への影響を調査するため、保存試験を実施した。容量維持率およびAC抵抗増加率をFig. 8に示す。720日保存時点でのAC抵抗増加率は、アンダーコート箔をもちいたセルのほうが通常のアルミニウム箔をもちいた電池よりも大きかった。この抵抗増加はアンダーコート層中の結着剤の膨潤が起きているためと考えられる。容量維持率は、アンダーコートの有無による有意な差は見られなかった。これらのことから、アンダーコートの適用によりセルの抵抗はやや高くなるものの、容量に影響するほどではないことが示された。

## 4 おわりに

機能性フィラーをもちいた新規アンダーコート技術の適用により、内部短絡および隣接セルの類焼が発生した際の熱暴走に対する遅延効果を確認した。このアンダーコート層は、高温下で正極板の垂直方向に対して抵抗を上昇させ、さらに不安全事故発生時にも形状を保持する効果があることがわかった。内部短絡や類焼などの不安全事故発生時には、セパレータの収縮や破断が発生し、正極と負極とが電池内部で直接接触する箇所があることが想定される。このとき、アンダーコートによって正極を抵抗上昇させ、電流を遮断ない

しは緩やかに放電することにより、熱暴走を抑制すると考えられる。

実際の製品化の検討にあたっては、アンダーコート適用によるコスト増と、電池の安全性向上の程度とのバランスをとることが必要となる。現在開発中の他の安全化処方の選択肢も踏まえ、安全性・コスト・電池性能の要求が満たせる製品開発を進める所存である。

## 参考文献

1. Chombo. P. V, and Laoonual. Y, *J. Power Sources*, **478**, 228649 (2020).
2. 株式会社GSユアサ. 宮崎 明彦, 森 澄男, 山福太郎, 手嶋 稔. 蓄電素子用の電極体、及び蓄電素子. 特許第5975347号. 2016-08-23.
3. 三井化学株式会社. 山本 伸司, 遠藤 裕理, 中島 淳. マイクロカプセルを含むアンダーコート層を備えた正極及びリチウムイオン二次電池. 特許第6960526号. 2021-11-05.
4. Beletskii. E. v, Fedorova. A. A, Lukyanov. D. A, Kalnin. A. Y, Ershov. V. A, Danilov. S. E, Spiridonova. D. v, Alekseeva. E. v, and Levin. O. v, *J. Power Sources*, **490**, 229548 (2021).
5. Fedorova. A. A, Anishchenko. D. v, Beletskii. E. v, Kalnin. A. Y, and Levin. O. v, *J. Power Sources*, **510**, 230392 (2021).

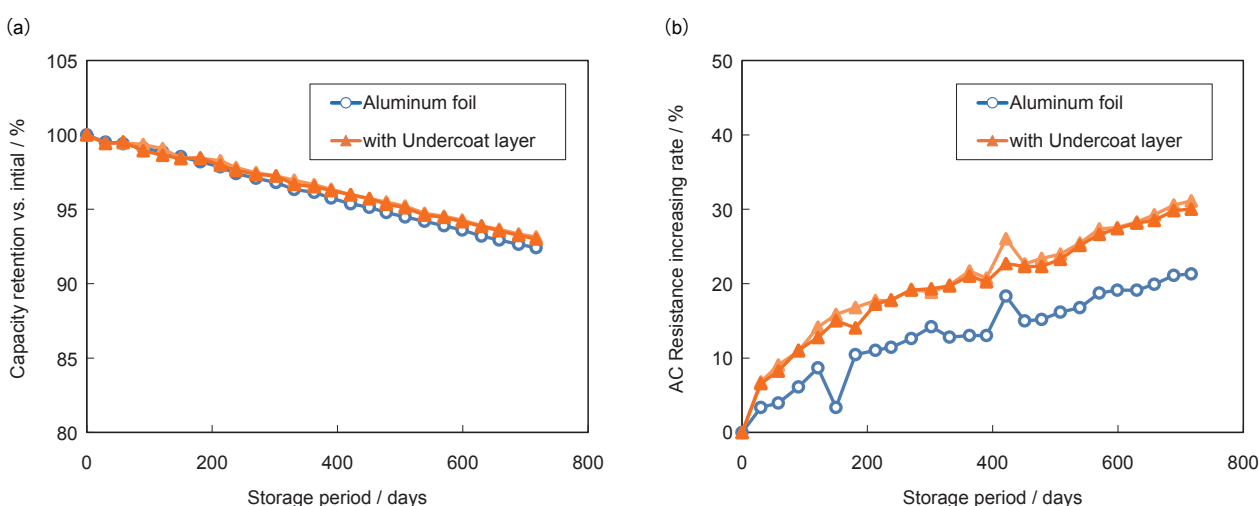


図8 45°C保管試験における (a) 初期容量を基準とした容量維持率 (b) AC抵抗増加率

Fig. 8 Storage test at 45°C (a) Capacity retention vs. initial capacity (b) AC resistance increasing rate.