

静電塗装技術を用いた樹脂セパレータレス リチウムイオン電池の基礎開発

Feasibility study of resin separator-less LIB using electrostatic coating technique

金子亮介* 向井 寛* 船引厚志* 佐々木 丈*

Ryosuke Kaneko Hiroshi Mukai Atsushi Funabiki Takeshi Sasaki

Abstract

Resin separator-less cell with inorganic insulation layer only on the positive electrode surface was prepared by using electrostatic coating technique. This cell conducted the charge test without voltage drop even when metal foreign substance existed on positive electrode, indicating high endurance for metal contamination. In addition, this cell showed better discharge performance at high current as compared with conventional cell with resin separator film and the insulating performance was maintained at higher temperature than resin separator, indicating that the prepared separator-less Li-ion cell could contribute to enhance safety performance at abuse condition such as internal short-circuit or heating.

Key words: Lithium-ion battery, Separator-less, Electrostatic coating method

1 はじめに

近年、電動車の普及に伴い、その駆動電源として用いられているリチウムイオン電池には高い信頼性が求められている。一方、電極間の絶縁性を確保するために樹脂セパレータを用いる場合、電極間の適切な位置に樹脂セパレータを配置させる必要があり、工程が煩雑になる。そのため、樹脂セパレータを不要とする代わりに、電極表面に絶縁層を形成させて電極間の絶縁性を確保する樹脂セパレータレス電池が報告されている^{1,2,3}。

我々は絶縁層の製造技術として、従来とは異なる新

しい手法である静電塗装技術に注目した。この手法は安価で製造性に優れた手法であり、カラー鋼板の塗装などに適用されている。静電塗装技術は Fig. 1 に示すとおり、粉粒体の塗料に電荷を与えて、静電引力により塗料を被塗装物に付着させる技術であり、原理上、被塗装物の表面だけでなく、端部への塗装も期待できる。そのため、電池組立前の正極上にこの技術を応用して絶縁層を形成させることで、Fig. 2 のように破線赤枠部に示す端部も含めて正極全面を均一に絶縁保護することができ、負極上に絶縁層を形成させることなく、正極端部の露出に伴う短絡の抑制が期待できる。また、従来の樹脂セパレータレス電池では、おもに負極上もしくは正負極上に絶縁層が形成されており、電池内に金属異物が混入した場合、充電時に金属異物が

* LIB 技術開発センター 第一技術部

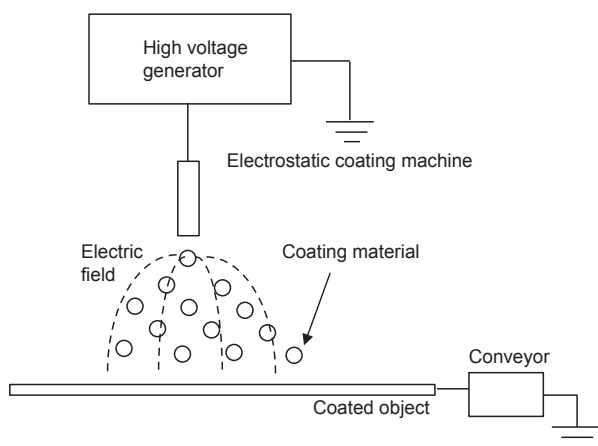


図1 静電塗装技術の原理
Fig.1 Principle of electrostatic coating technique.

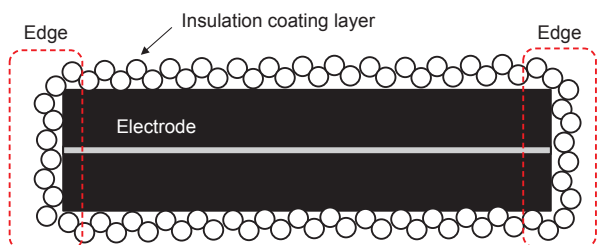


図2 静電塗装による絶縁層形成後の電極断面の模式図
Fig.2 Schematic picture of cross-sectional surface of electrode after insulation coating by electrostatic coating method.

電気化学的に溶解し、負極上で還元されて析出することで、正負極間の短絡が発生する可能性がある。一方、正極上のみには絶縁層を形成させたセパレータレス電池では、金属異物は絶縁層により正極合剤層と接触せず、かつ卑な電位である負極と接触するため、金属異物の電気化学的な溶解およびそれにとまなう短絡を抑制する効果が期待できる。

本報告では、この静電塗装技術を用いて正極上に絶縁層を形成したセパレータレス電池を作製し、金属異物の溶解抑制効果、充放電性能、および高温下におけ

る絶縁性の影響を調査した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 正極上の絶縁塗工および絶縁層の分析

正極上への絶縁塗工は、無機絶縁粒子および結着剤粒子を混合した粉粒体を、あらかじめ電池組立時の寸法に打ち抜いた正極上に静電塗装することによって、膜厚 25 μm 程度の絶縁層を形成した。その後、マイクロスコプを用いて正極端部の断面を観察した。また、静電塗装により絶縁層を形成したアルミニウム箔を作製し、水銀圧入法による細孔分布測定装置を用いて絶縁層の空孔率を調査した。

2.2 電池作製

正極は、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) (NCM) 活物質、炭素系導電剤、および結着剤を混合したペーストを、アルミニウム箔上に塗布・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。負極は、炭素材料である活物質および結着剤を混合したペーストを、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 25 μm 程度の厚さを有するポリオレフィン製の微多孔性セパレータを Table 1 に示すとおりに組み合わせ、アルミラミネートフィルムの外装体に挿入した。その後、 1.0 mol dm^{-3} の LiPF_6 を含むエチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、およびエチルメチルカーボネート (EMC) を混合した電解液を注入して密封し、試験電池を作製した。

2.3 初回充電試験

各試験電池について、短絡有無の調査を目的として、以下の条件にて充電をおこなった。

充電：25℃、1/3 CmA にて定電流充電し、充電時間が 1 h となるまで保持。

2.4 各率放電試験

各試験電池について、以下の条件にて充放電をおこなった。

充電：25℃、0.2 CmA にて定電流充電し、4.25 V に

表1 試験電池の構成
Table 1 Configuration of test cells.

	Conventional cell	Separator-less cell using electrostatic coating
Positive electrode	NCM	NCM
Negative electrode	Carbon	Carbon
Polyolefin membrane as separator	Applicable	Not applicable
Insulation layer on positive electrode	Not applicable	Applicable

到達後、定電圧にて充電時間が合計 7 h となるまで保持。

放電：25℃, 0.2, 1, 2, 3 および 4 CmA にて 2.75 V まで定電流放電。

2.5 金属異物溶解試験

2.1 項にて試験電池を組み立てる際に、2 × 2 mm の寸法に切り出した銅箔を正極上に配置した状態で、各部材を組み合わせた。この電池について、以下の条件にて充電をおこなった。

充電：25℃, 1/3 CmA にて定電流充電し、充電時間が 1 h となるまで保持。

休止：25℃, 10 min

2.6 内部短絡を模擬した局所加熱試験

450℃に加熱したはんだごての先端を、2.2 項で示した樹脂セパレータもしくは静電塗装により形成した絶縁層に 5 sec 接触させた後、形成した穴の面積を測定した。はんだごては R0.3 mm の先端を有する円錐形状のものを用いた。

2.7 加熱試験

Table 1 のとおり電極および樹脂セパレータを組み合わせ、アルミラミネートフィルムの外装体に挿入した後、EC, PC, および EMC を混合した溶媒を注入して密封し、2 種の試験サンプルを作製した。これらの

サンプルを 160℃まで段階的に昇温しながら、インピーダンス測定システムを用いて、各温度での交流 (AC: Alternating current) 抵抗 (1 kHz) を測定した。加熱温度を 25, 40, 60, 80, 100℃, および 100 ~ 160℃では 10℃ごととし、加熱時間を 20 min とした。

3 結果と考察

3.1 絶縁層の分析

静電塗装により絶縁層を形成した正極の端面および断面の観察像を Fig. 3 に示す。Fig. 3 (a) より正極を打ち抜いたときに発生したバリが絶縁塗工により絶縁保護できており、Fig. 3 (b) より破線赤枠部で示した端部にも絶縁層を形成できていることを確認した。また、絶縁塗工層の空孔率を測定した結果、空孔率は 58% であった。一般的に使用されている樹脂セパレータの空孔率は 30 ~ 50% 程度であることから、静電塗装技術により、樹脂セパレータと比べて空孔率の高い絶縁層を形成できることがわかった⁴。

3.2 電池の性能評価

初回充電試験時の電池の電圧推移を Fig. 4 に示す。セパレータレス電池は試験時に短絡することなく、従来電池と同等の電圧推移であった。Fig. 3 に示すよう

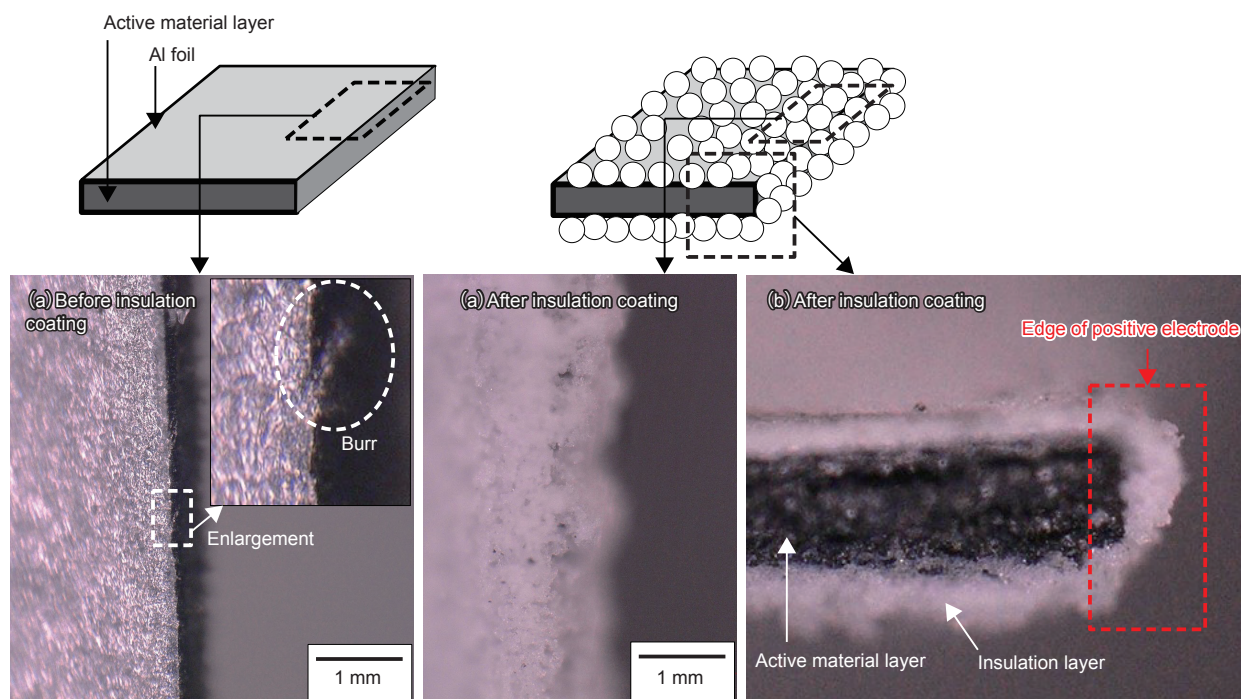


図3 (a)絶縁塗工前後の正極端部表面および (b)絶縁塗工後の正極端部断面の観察像

Fig. 3 Microscope image of (a) surface of positive electrode edge before and after insulation coating and (b) cross-sectional surface of positive electrode edge after insulation coating.

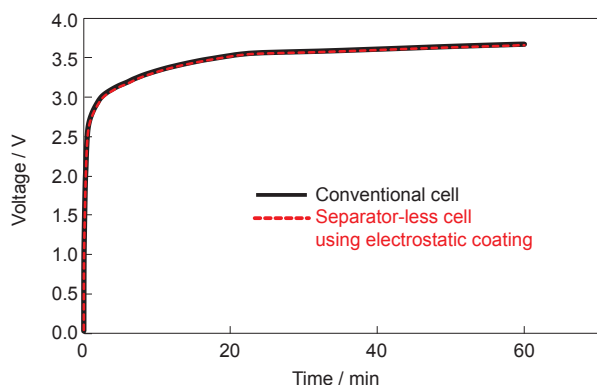


図4 初回充電試験時の電池の電圧推移
Fig. 4 Cell voltage during first charge test.

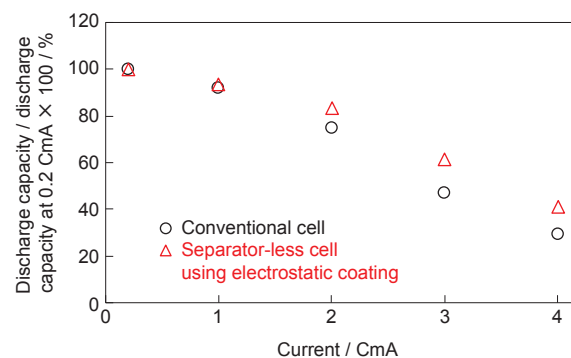


図5 試験電池の25°Cにおける各率放電性能
Fig. 5 Various rate discharge performances of test cells at 25°C.

に、正極全面を十分に絶縁保護できているため、正負極間の絶縁を維持することができ、試験時の短絡を抑制できたと考えられる。また、これらの電池の各率放電試験結果を Fig. 5 に示す。セパレータレス電池の高率放電性能は従来電池と比べて優れる結果となった。これは3.1項で述べたように、静電塗装により形成した絶縁層の空孔率が樹脂セパレータと比べて高いことに起因すると考えられる。次に、金属異物溶解試験の結果を Fig. 6 に示す。従来電池では充電初期の段階で著しく電圧が低下した。これは、従来電池では正極上に配置した銅箔が貴な電位によって溶解し、負極上で還元されて析出することで、正負極間の短絡が発生したためであると考えられる。一方、セパレータレス電池では充電時の電圧低下は発生しなかった。これは、正極上の絶縁層により銅箔と正極合剤層とが直接接触しなくなったことで、銅箔に貴な電位が印加されなくなり、銅箔の溶解が抑制されたためであると考えられる。このように、正極上に絶縁層を形成したセパレータレス電池では、電池組立時などで正極上に金属異物が混入しても、その溶解を抑制する効果があることがわかった。

3.3 電池の熱安定性への影響

内部短絡を模擬した局所加熱試験の結果を Fig. 7 および Table 2 に示す。局所加熱後の穴の大きさはサンプル間で異なり、樹脂セパレータを局所加熱したときに形成した穴の直径は約 1.1 mm であったのに対して、正極上の絶縁層に形成した穴の直径は約 0.5 mm であった。このことから、電池内部で局所的な短絡が発生した場合でも、セパレータレス電池は従来電池と比べて短絡時の発熱に伴う短絡面積の増加率が小さくなり、電池の熱安定性を向上できる可能性が示唆され

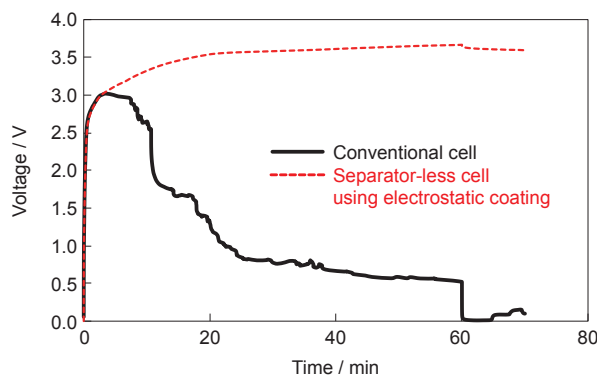


図6 銅箔 (2×2 mm 寸法) を正極上に導入した試験電池の充電時の電圧推移
Fig. 6 Voltage of test cell with copper foil (2×2 mm size) on positive electrode during charge.

表2 局所加熱により形成した穴の直径
Table 2 Hole diameter created by local heating.

	Resin separator	Insulation layer
Hole diameter / mm	1.1	0.5

た。次に加熱試験の結果を Fig. 8 に示す。従来電池の仕様では 140°C にて AC 抵抗が急激に低下した。これは、樹脂セパレータの熱収縮により正負極間の短絡が発生したためであると考えられる。一方、セパレータレス電池の仕様では 160°C まで昇温しても AC 抵抗の急激な低下は発生しなかった。このことから、セパレータレス電池では樹脂セパレータの熱収縮がそもそも発生しないため、電池が過度に加熱された場合でも正負極間の良好な絶縁維持が期待できる。

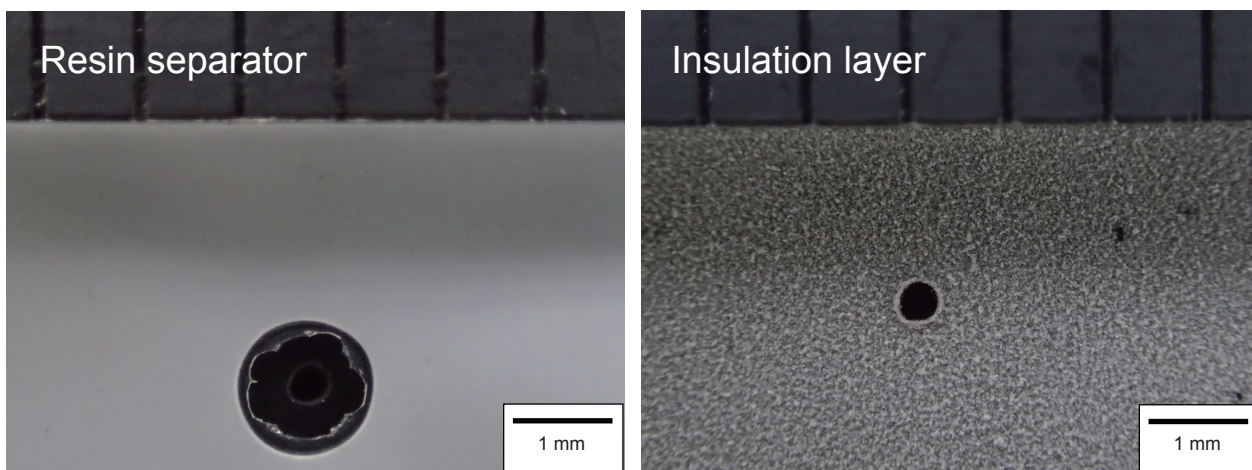


図7 局所加熱試験後のサンプルの外観
Fig.7 Photo of the samples after local heating.

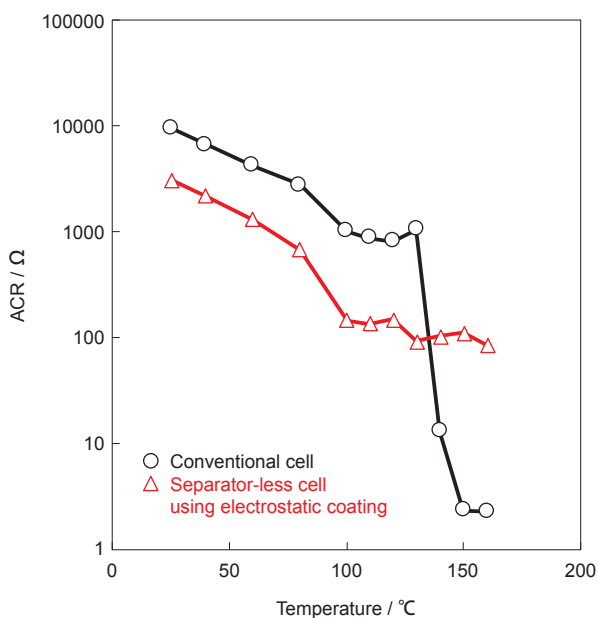


図8 試験サンプルの各加熱温度におけるAC抵抗
Fig.8 AC resistance of test sample at each temperature.

4 おわりに

静電塗装技術を用いることにより、バリを有する端部を含めて電極全面を均一に絶縁保護することができ、正極上のみ絶縁層を形成したセパレータレス電池を作製した。この電池は、正極上に金属異物を混入させても、充電時の電池電圧の低下は発生しなかったことから、金属異物に対する絶縁耐性に優れることがわかった。これは、正極上のみ絶縁層が形成されて

いることで、金属異物の電気化学的な溶解およびそれにとまなう短絡が抑制されたためであると考えられる。また、樹脂セパレータをもちいた従来の電池と比べて、高率放電性能に優れ、電池の熱安定性の向上にも寄与しうることがわかった。

5 謝辞

樹脂セパレータレスリチウムイオン電池に用いている極板への静電塗装技術は、日鉄エンジニアリング株式会社殿との共同開発により得られた成果によるものである。本開発において、ともに開発していただいた日鉄エンジニアリング製鉄プラント事業部関係者各位に謝意を表す。

参考文献

- 吉田 登, 乙幡 牧宏, 萬久 俊彦, 井上 和彦, 宇津木 功二, 第58回電池討論会講演要旨集, 3I21, p.589 (2017).
- 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 スマートコミュニティ部, 「リチウムイオン電池応用・実用化先端技術開発事業」事業原簿【公開】
<https://www.nedo.go.jp/content/100873514.pdf>
- 株式会社 東芝 ニュースリリース「セパレータを用いない新構造を採用したリチウムイオン二次電池を開発」
https://www.toshiba.co.jp/about/press/2018_06/pr_j0401.htm
- P. Arora, Z. (John) Zhang, Chem. Rev., 104, 4419-4462 (2004)