

## 水系電極スラリーを用いたリチウムイオン二次電池セルの開発

Development of Lithium-ion Secondary Battery Cell using Water-based Electrode Slurry

近藤 光央 大西 範幸

### Abstract

In recent years, electrification has been implemented in a wide range of vehicles due to aspects such as reducing the environmental impact and energy-related issues of the future. In the midst of this phenomenon, lithium-ion secondary batteries have been gaining attention thanks to their compact size and lighter weight.

Figure 1 shows the principle of a lithium-ion battery where lithium cobalt oxide (LiCoO<sub>2</sub>) is used as the positive electrode, and graphite (C) as the negative electrode. Lithium-ion batteries can charge and discharge when lithium ions move between cathode and anode.

Currently, the mainstream method is to use organic solvent for the cathode slurry (= coating) of lithium-ion secondary batteries, where polyvinylidene difluoride (hereinafter PVdF) is used as the binder to bond the materials, and N-Methyl-2-pyrrolidone (hereinafter NMP) is used as the solvent. With the anode, on the other hand, it is standard to use styrene-butadiene rubber (hereinafter SBR) – which is a water-based dispersion type binder – and to use water slurry as the solvent. The industrial use of NMP has been restricted in a variety of ways, and there is thus a need for a cathode manufacturing process that has less environmental impact. At Yamaha Motor we devised a method where the water-based dispersion type binder and water (hereinafter water-based slurry) are used as the binder-solvent for the cathode slurry instead of PVdF-NMP. As a result, we have achieved a lithium-ion secondary battery cell with ultra-low heat generation not seen previously, that has low environmental impact during the manufacturing process.

### 1 はじめに

近年、環境負荷の低減、将来のエネルギー問題等を背景として、様々な車両で電動化が進んでおり、使用するバッテリーには小型・軽量なことから、リチウムイオン二次電池が注目されている。

図1に正極活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO<sub>2</sub>)、負極活物質としてグラファイト (C) を用いたリチウムイオン電池の原理図を示す。リチウムイオン電池は、正極と負極の間をリチウムイオンが移動することで充電と放電を行うことができる。

現在、リチウムイオン二次電池の正極スラリー (=塗工液) は、有機溶媒を用いるものが主流となっており、材料を結着させるバインダとしてポリフッ化ビニリデン (以下、PVdF)、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン (以下、NMP) が用いられる。一方、負極については水系分散型バインダであるスチレン-ブタジエンゴム (以下、SBR)、および溶媒として水を用いたスラリーが主流となっている。そのような中で、NMPの工業的な利用はさまざまな形で制限されてきているため、環境負荷の少ない正極製造工程が求められている。当社では正極スラリーのバインダ-溶媒として、従来のPVdF-NMP系ではなく水系分散型バインダと水 (以下、水系スラリー) を用いる手法を検討した。その結果、従来にない超低発熱という特性を持つ、製造上の環境負荷が少ないリチウムイオン二次電池セルを実現させた。

### 2 開発のねらい

新規にリチウムイオン二次電池セルを開発するにあたり、下記3点を目標とした。達成手段として、水系スラリーを用いた電極の仕様検討を行った。

- ① 製造時の環境負荷を小さくする
- ② 製造コストを削減する
- ③ 従来方式 (PVdF-NMP系スラリー) と比較し同等以上の性能を確保する。

### 3 水系スラリーを用いた正極の特徴

#### 3-1. 環境負荷の低減

正極スラリーの溶媒として通常用いられるNMPの排出濃度は、表1のように管理されている<sup>[1]</sup>。法規制上のVOC排出濃度は80ppm以下であるが、最も厳しい日本産業衛生学会の勧告値では1ppm以下となっている。また、NMPには生殖毒性の報告があるため、排出規制がさらに厳しくなることが予想される。

以上のことから環境負荷の少ない正極製造方法として、スラリーの溶媒にNMPではなく水を用いる検討を行った。

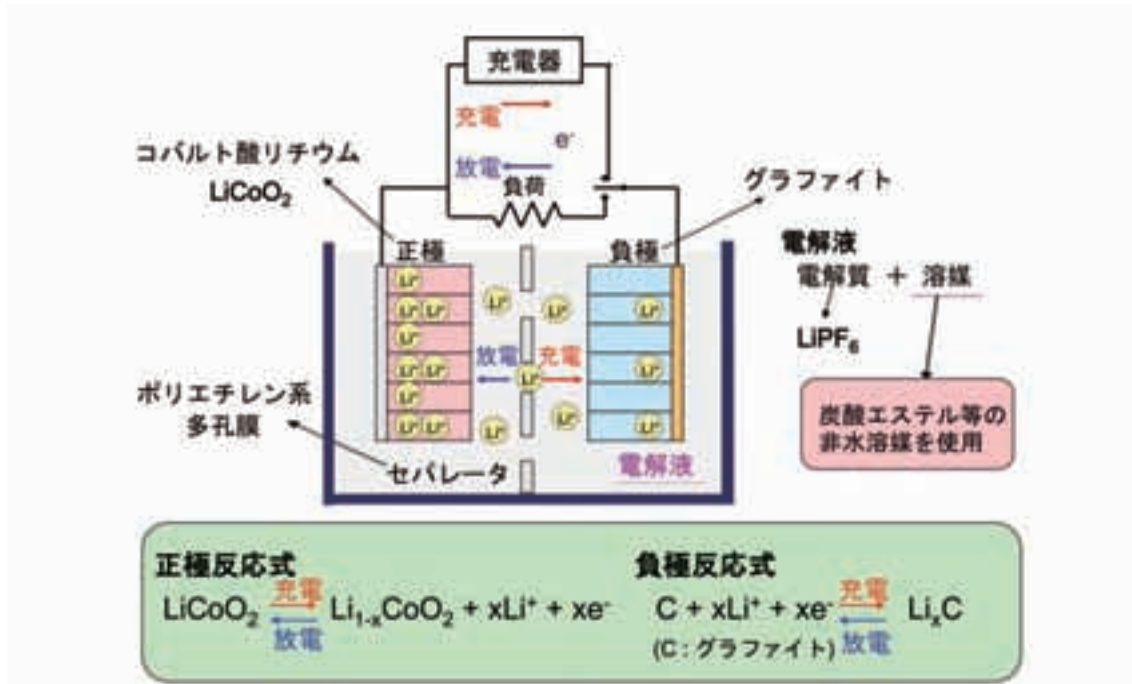


図1 リチウムイオン電池の原理図

表1 溶剤の許容濃度・VOC排出基準値等の比較<sup>[1]</sup>

物質名	厚生労働省 許容濃度		日本産業衛生学会 勧告値		ACGIH VOC排出 TLV	
	ppm	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	ppm	ppm
N-メチル-2-ピロリドン (NMP)		1	4		80	
塩化メチレン	50	50	170	50	400	
トリクロロエチレン	25	25	135	10	200	
トリメチルベンゼン		25	120	25	44	
n-ヘキサン	40	40	140	50	66	

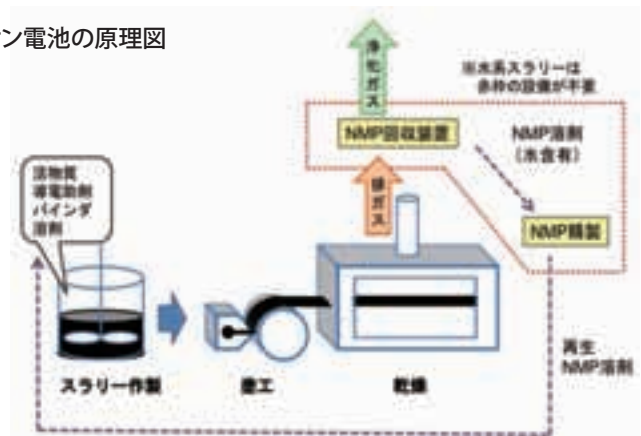


図2 電極製造工程の概略図

### 3-2. 製造コストの削減

電動車両原価において電池のコストが大きな割合を占めるため、電池のコストダウンが重要である。電極製造工程において製造上必須である溶媒にNMPを用いる場合、塗工～乾燥時に気化したNMPガスの回収装置、回収したNMPの精製が必要となる(図2)。その一方で、溶媒に水を用いた場合は、NMP回収装置の設備投資費やランニングコスト、回収したNMPの精製費が不要となることに加えて、非防爆仕様の電極製造設備となり、設備投資費が大幅に抑えられる。

このことからケースバイケースではあるが、電極製造時の溶媒を水にすることで10%以上のセル製造コストの削減が見込める。

### 3-3. 水系スラリー電極製造上の課題

従来のPVdF-NMP系スラリーを用いた正極と比較し、水系スラリーを用いた正極は電池の充放電性能、耐久性に優れるという報告がある<sup>[2][3]</sup>。環境面、性能面、コスト面で優れるとされる水系スラリーが正極において普及しない理由として、電極製造工程での技術難易度が高いことが考えられる。電極は、活物質、導電助剤、バインダ、溶媒からなるスラリーを塗工・乾燥することで形成されており、含有される導電助剤には、比表面積の大きい無定形炭素が用いられる。これらの炭素材料は、一般的に疎水性を持つため水中への均一な分散が難しく、製膜の難易度を高くする一因となっている。一方、PVdF-NMP系スラリーは、疎水性同士という意味で技術的難易度が低いものの、VOC規制など環境衛生上の問題がある。

## 4 水系スラリーでの正極作製結果

当社では、水系スラリーにマッチするよう電極製造工程を最適化した。図3に水系スラリー、図4にPVdF-NMP系スラリーを用いた正極のSEM像を示す。水系スラリーでも従来のPVdF-NMP系スラリーと同等以上の材料の分散状態が得られることが確認できた。

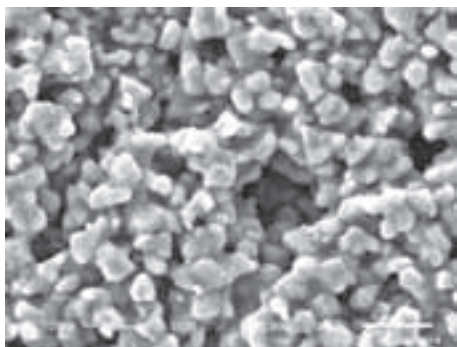


図3 水系スラリーを用いた正極のSEM像

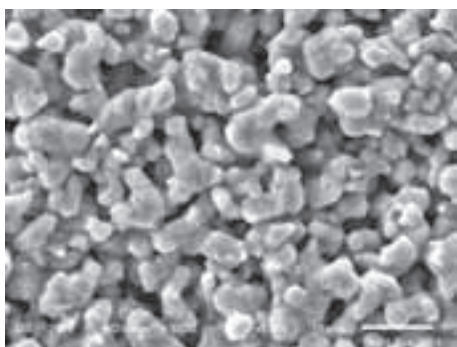


図4 PVdF-NMP系スラリーを用いた正極のSEM像

次に上記電極について実用に近い評価を実施するため、数Ah級のラミネートセルを作製し、評価を行った。

## 5 電池特性の評価結果

水系スラリーを用いた正極とPVdF-NMP系スラリーを用いた正極の電池特性を比較するため、正極活物質と導電助剤は同一で、バインダと溶剤のみが異なる正極を作製した。これらの正極を用いてラミネートセルを作製し、充放電特性評価を行った。なお、負極やその他部材は同一のものを用いた。

図5に25℃環境、図6に0℃環境での放電特性を示す。従来方式の正極にPVdF-NMP系スラリーを用いたセルよりも、赤線で示す水系スラリーを用いたセルの方が高い放電特性を示した。特に0℃環境での放電特性には大きな差が見られ、水系スラリーの優位性が確認できた。

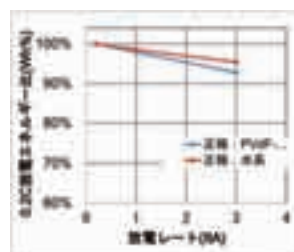


図5 25℃環境での放電特性の比較

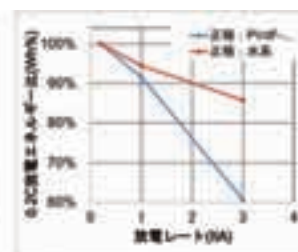


図6 0℃環境での放電特性の比較

図7に45℃環境3ItA放電での特性を示す。従来方式の正極にPVdF-NMP系スラリーを用いたセルでは、放電終了時に $\Delta T=6^{\circ}\text{C}$ の温度上昇となった。一方、水系スラリーを用いたセルの温度上昇は $\Delta T=3^{\circ}\text{C}$ となった。水系スラリーを用いる方が、温度上昇の小さい優れたセルであることが確認できた。

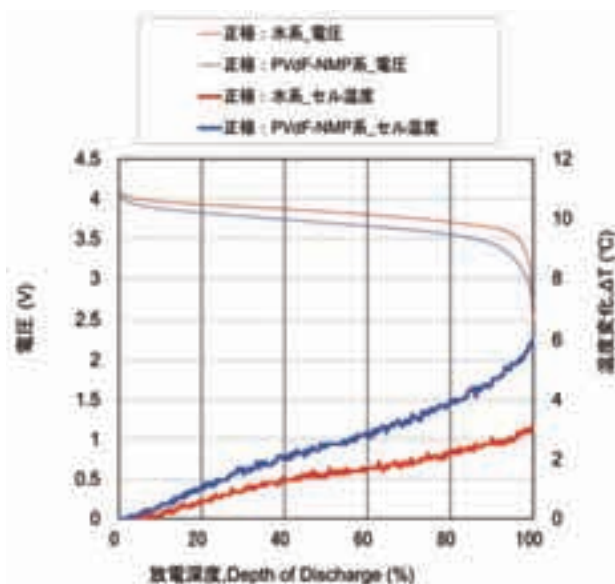


図7 45℃環境3ItA放電特性の比較

この結果より、正極にPVdF-NMP系スラリーを用いたセルと比較すると、水系スラリーを用いたセルの抵抗は約1/2であり、非常に抵抗が低くなったことがわかる。また、ジュールの法則から、発生する熱エネルギーは下式で計算できる。

$$\text{発熱量 } Q[\text{J}] = \text{抵抗 } R[\Omega] \times \text{電流 } I[\text{A}] \times \text{電流 } I[\text{A}] \times \text{時間 } t[\text{sec}]$$

評価した2種類のセルの電流容量[Ah]と評価した電流値[A]は同じである。つまり、上式における電流Iと時間tは等しく、抵抗Rがセルによって異なっている。正極に水系スラリーを用いたセルは、抵抗Rが従来方式の約1/2であるから発熱量Qも約1/2と見積もられる。従って、図7に示した評価結果を裏付ける計算結果が得られた。

また、図8に45℃環境での充放電サイクル試験の結果

を示す。正極に水系スラリーを用いたセルは高い容量維持率を示し、耐久性能は従来のPVdF-NMP系スラリーを用いたセルと同等以上であることが確認できた。

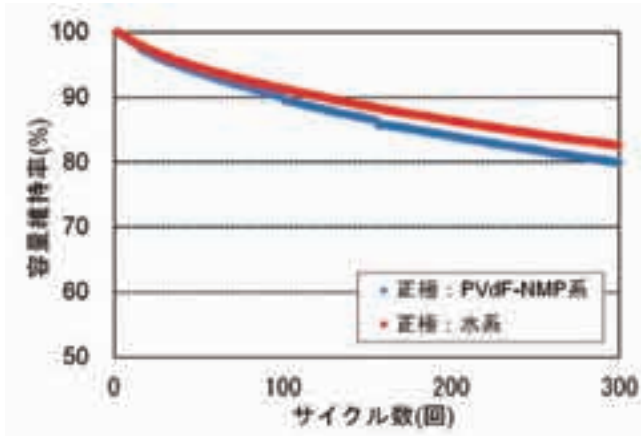


図8 45°C環境 充放電サイクル特性の比較 (充電1ItA-放電1ItA)

## 6 おわりに

今回、正極スラリーのバインダ・溶媒として従来のPVdF-NMP系ではなく、水系スラリーを用いる手法を検討した。その結果、正極・負極とも水系スラリーを用いた製造上の環境負荷が少ないリチウムイオン二次電池セルを開発できた。また、充放電特性も従来技術と同等以上の特性が得られたことに加えて、従来技術にはない超低発熱という優れた特性が得られた。

電池パックを車載する場合、搭載スペースに制約があることから小型・軽量なことが望まれるが、発熱量が大きいセルを用いた場合は、電池パックの内部に複雑な冷却機構が必要になるため、電池パックが大型化し体積・重量面で不利になる。一方、今回開発した超低発熱セルを電池パックに用いると、冷却機構を簡素化できる可能性が高く、電池パックが小型・軽量になることに加え、冷却機構に関する部品点数を削減できるため低コスト化にも貢献できると考えられる。

今後も高性能かつ低製造コストを実現するセルの研究を続け、環境・性能面において、多くのお客様に喜んでいただける商品の開発に繋げていきたいと考えている。

### ■参考文献

- [1] クロロカーボン衛生協会通信, 第4号 (2008)
- [2] 巨勢丈祐, 関満, 岩谷真男, 第52回電池討論会予稿集, 2E22(2011)
- [3] 鈴木智統, 安部英俊, 江黒高志, 金村聖志, 獨古薫, 齊藤光正, 第50回電池討論会予稿集, 2B20(2009)

[4] 近藤光央, 大西範幸, 高木栄好, 中村仁, 第53回電池討論会予稿集, 3C02(2012)

[5] 大西範幸, 近藤光央, 高木栄好, 張勅, 中村仁, 第54回電池討論会予稿集, 1B20(2013)

### ■著者



近藤 光央  
Mitsuo Kondo

技術本部  
研究開発統括部  
先進技術研究部



大西 範幸  
Noriyuki Ohnishi

技術本部  
研究開発統括部  
先進技術研究部