

# 水性ペースト式リン酸鉄系リチウムイオン電池の研究 2

## Study of lithium iron phosphate cathode prepared by aqueous paste process for lithium ion battery 2

阿部 英俊<sup>\*1</sup>  
Hidetoshi Abe

鈴木 智統<sup>\*1</sup>  
Tomonori Suzuki

江黒 高志<sup>\*1</sup>  
Takashi Eguro

金村 聖志<sup>\*2</sup>  
Kiyoshi Kanamura

獨古 薫<sup>\*3</sup>  
Kaoru Dokko

斉藤 光正<sup>\*4</sup>  
Mitumasa Saito

### Abstract

Recently, lithium ion battery with iron phosphate cathode having high temperature stability for safety has been extensively studied. In this study, the practical lithium iron phosphate electrode with aqueous paste process has been established through optimization of particle morphology, solid content of paste, and mixing conditions. The laminate type 3Ah Li-ion cell with developed electrodes has been confirmed to be realized excellent high-rate discharge performance and cycle life (more than 1000th) by the evaluation test.

### 1. はじめに

近年、ハイブリッド自動車や産業機器用電源として、中大容量のリチウムイオン電池の開発が盛んになっている。一方、電池の大型化に伴い、蓄えられるエネルギー量は増大しており、電池には、より高い安全性が求められている。

安全性を高めるアプローチとして、①オリビン型リン酸鉄リチウムやスピネル型マンガン酸リチウム等の酸素を発生し難い正極活物質を用いて熱暴走時の発火破裂を防止する、②電解液にフッ素系材料の添加やイオン液体等を用いて難燃化することにより、熱暴走が起きても引火や破裂を防止する、③PTC素子や保護回路またはシャットダウン効果を持つセパレータの使用により熱暴走を予防する等の検討が行なわれている。

我々は熱暴走自体の防止効果が高いオリビン型リン酸鉄リチウムについてその電極挙動を調査してきた。また、電極作製時の環境負荷低減を考慮して、

従来から使われている有機溶媒を使用しない水性ペーストによる電極化を試みた<sup>1)</sup>。

活物質となるリン酸鉄リチウムは、他の活物質材料と比較して導電性が低いため、高率放電を要求する用途には改善が必要である。加えて、ペースト作製時に高い表面張力を有する水を分散媒として使用するので、有機溶媒の場合と較べてペーストの均一分散が難しく、電極内部（活物質粒子間および粒子-集電体間）の集電効率の低下が予想された。

このため、①分散性が良いリン酸鉄リチウムナノ粒子の開発、②適正な分散技術の開発、③配合する導電剤、結着剤の最適化、④導電性の高いリン酸鉄リチウム粒子の開発（粒子素材の改良）、⑤水性ペーストとアルミニウム集電体との界面反応の解明と導電性を確保できる耐食技術の開発に取り組んできた<sup>2)</sup>。

これまでの成果として、水性ペースト式リン酸鉄リチウム正極の電極化技術を確立し、同技術を使用したリチウムイオン電池を試作した。また、特性（容量、放電性能、寿命、エネルギー密度等）評価を行い、優れた電池性能を有することを実証した。

今回は、水性ペーストの調製技術と、これを用いて作製した小型セル（3Ah）の評価について報告する。

\*1 技術開発本部

\*2 首都大学東京 都市環境学部

\*3 横浜国立大学 大学院工学研究院

\*4 住友大阪セメント株式会社 新規技術研究所

## 2. 水性ペーストの調製技術の開発

### 2.1 実験

#### 2.1.1 電極実用化への課題

これまでの検討結果から、水性ペースト調製時の条件（材料、分散方法等）は、塗工後の電極内の粒子配置に変化を与え、率別充放電特性やサイクル寿命特性等に大きな影響を与えることが判明している。特に、リン酸鉄リチウムのナノ粒子を用いた場合は、ビーズミル等のメディア分散法を採用することにより、高い均一分散性による良好な結果が得られた。

今回はこのリン酸鉄リチウムを正極に使い、負極には黒鉛を用いて小型リチウムイオンセルを作製しその評価を行なうことにした。負極との適正な容量比を得るため、正極はこれまでの検討と比較して、活物質の塗膜厚さを二倍以上にする必要があった。

まず、前回と同様な方法と材料を用いて、水性ペーストを調製し、これを厚み 20 $\mu$ m のアルミニウム箔にフィルムアプリーケータで塗布した。前回は、固形分の塗工量を 50g/m<sup>2</sup> としたが、今回は 100g/m<sup>2</sup> とした。塗布後、100℃の温風乾燥機中で 10 分間乾燥したが、乾燥後の電極は塗膜に無数のクラックを生じ、容易に脱落してしまった。これは塗工厚みが増したために、乾燥時の体積変化（塗膜の収縮）が大きく、これに伴う塗膜の結合力が限界を超えたためと推定している。この現象は有機溶媒系ペーストでは観察されないため、水性ペーストに特有の問題と考えられ、水性ペースト式リン酸鉄リチウム正極実用化の大きな課題と言える。

#### 2.1.2 水性ペースト式正極の作製

前述の課題を解決するため、リン酸鉄リチウム粒子形状、ペースト中の水分量、および分散方法について検討した。

リン酸鉄リチウムの製法を変更し、形状を変化させた炭素被覆粒子を作製した。乾燥時の体積変化を抑制するため、水分量の少ないペーストを調製した。分散方法は、均一分散性を維持しつつ高度な粒子制御ができる新たな技術を採用した。図1にペースト調製フローチャートを示す。比較のために、同じ材

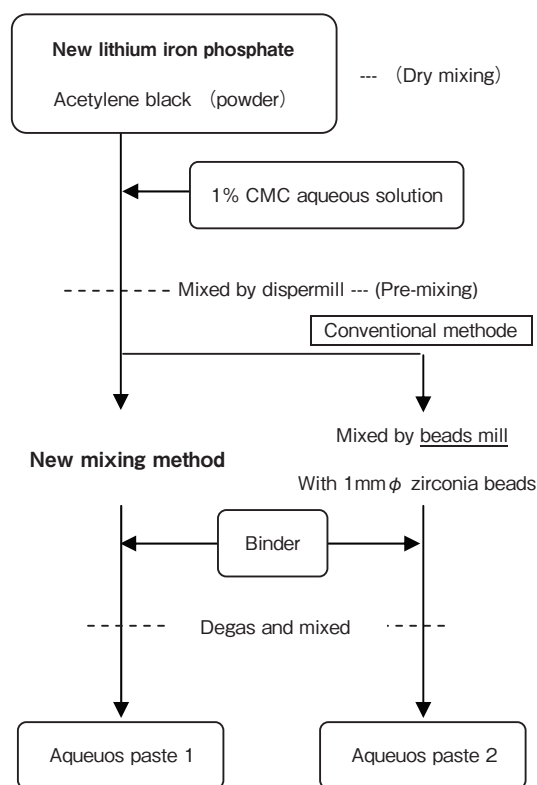


図1 新しい水性ペースト調製フローチャート  
Fig.1 Flowchart of new aqueous paste preparing

料を用いて従来のメディア分散法でも作製した。バインダは日本ゼオン(株)製の水性バインダを用い、これ以外の材料（導電剤、増粘剤）は、前回と同じ物を用いた<sup>2)</sup>。

電極の塗工と乾燥は前項と同じ条件、各電極は乾燥後にロールプレスで所定の厚みまで圧延した後、直径20mmの円盤状に打ち抜き、評価用電極とした。

#### 2.1.3 正極の特性評価

評価用電極のC値<sup>\*5</sup>は電極当りの活物質質量から算出した。

評価用電極を作用極とし、電解液はエチレンカーボネート（EC）を主成分とする混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を電解質として溶解させたもの、対極及び参照極にはリチウム金属、セパレータには多孔質ポリエチレン膜を用い、ポリプロ

\*5 充放電率を表す場合、電池の容量をAh（アンペアアワー）で表したときの数値（C）の倍数で表すが、本稿の電極試験ではC値に理論容量の値を用いた。

表 1 充放電特性の評価条件  
Table 1 Conditions of characterization test

Cycle Number	Test purpose	Test conditions	
		Charge	Discharge
1	First charge and discharge	0.1CA, 4.15V CC-CV For 15hours	0.1CA CC 2.0V Cut off
2~5	Activation	0.2CA, 4.15V CC-CV For 5hours	0.2CA CC 2.0V Cut off
6	Capacity test 1 0.2CA	0.5CA, 4.15V CC-CV For 3hours	0.2CA CC 2.0V Cut off
7	Capacity test 2 0.5CA	0.5CA, 4.15V CC-CV For 3hours	0.5CA CC 2.0V Cut off
8	Capacity test 3 1.0CA	0.5CA, 4.15V CC-CV For 3hours	1.0CA CC 2.0V Cut off
9	Capacity test 4 2.0CA	0.5CA, 4.15V CC-CV For 3hours	2.0CA CC 2.0V Cut off
10~29	Cycle life test	0.5CA, 4.15V CC-CV For 3hours	0.5CA CC 2.0V Cut off

ピレン製電槽を用いた三電極式セルを作製し、電気化学的評価を行った。表 1 に充放電試験条件を示した。試験環境温度は 25℃±3℃とした。

**2.1.4 充放電サイクル前後のアルミニウム集電体の表面形状変化の観察**

表 1 に示した条件で充放電を 29 サイクル実施した後、セルを解体して正極を取り出し、洗浄、乾燥した。次に、塗膜層を濃硫酸脱膜法により除去し、アルミニウム集電体表面を露出させて観察試料とした。同様に、プレス後の未使用電極から比較用試料を取り出し、集電体表面の腐蝕等による形態変化を走査電子顕微鏡 (JEOL JSM-5310LV、以下 SEM) で観察した。

**2.2 結果**

**2.2.1 新製法による水性ペースト式正極**

新製法では乾燥後、あるいはプレス後のいずれにおいても、クラックの発生が見られず、良好な電極が得られることを確認した。従来法については、新製法と同じ乾燥条件ではクラックが発生する傾向があったので、乾燥条件を 50℃で 40 分に変更してクラックの発生を抑制した。

粒子形状や水分量の変更のみでは、十分なクラック抑制効果は得られなかったが、分散法の違いにより、クラック抑制に差が生じることが確認された。

**2.2.2 正極の特性評価**

図 2 に各電極の率別放電結果を示した (表 1 の 6 から 9 サイクルに示した条件)。試験の結果、各電極の放電容量に大きな差はなかったが、分極特性は、新製法の方が良好で、電極抵抗が小さくなっていることが確認された。

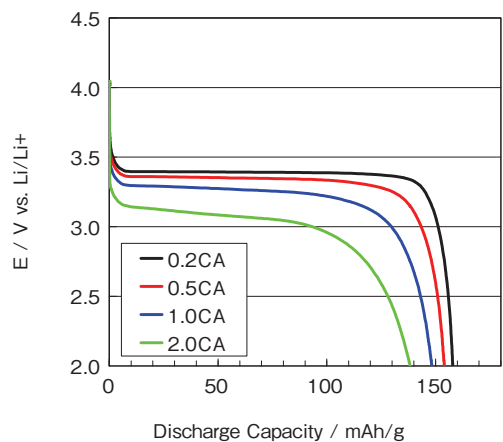
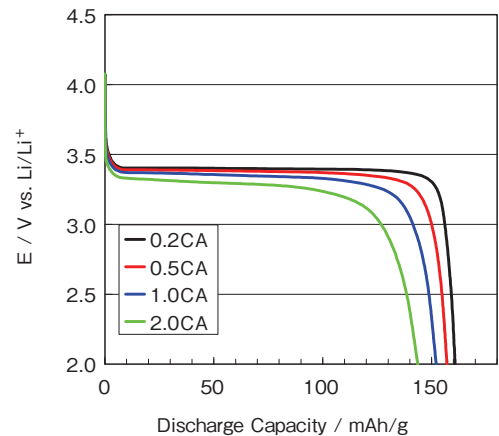


図 2 各電極の率別放電特性  
Fig.2 Discharge rate characteristics for two types of paste preparation

図 3 には 10 サイクルから 29 サイクルに実施した充放電サイクル試験時の容量推移、図 4 は 11 サイクル、20 サイクル、及び 29 サイクルの 0.5CA 充放電特性を示した。

サイクル試験における放電容量推移は、新製法では放電容量の低下が見られないのに対し、従来法は漸減した。また、新製法はサイクル数による放電特

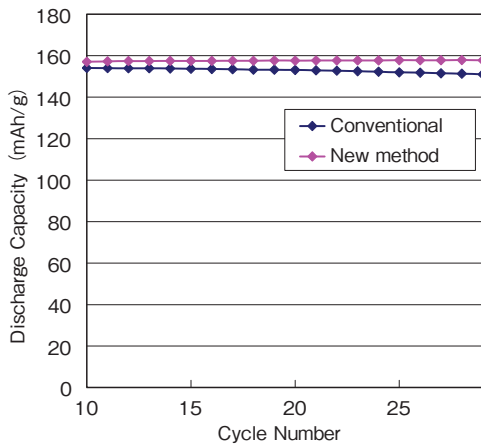


図3 サイクルによる放電容量変化  
Fig.3 Change of discharge capacity during cycling for two types of paste preparation

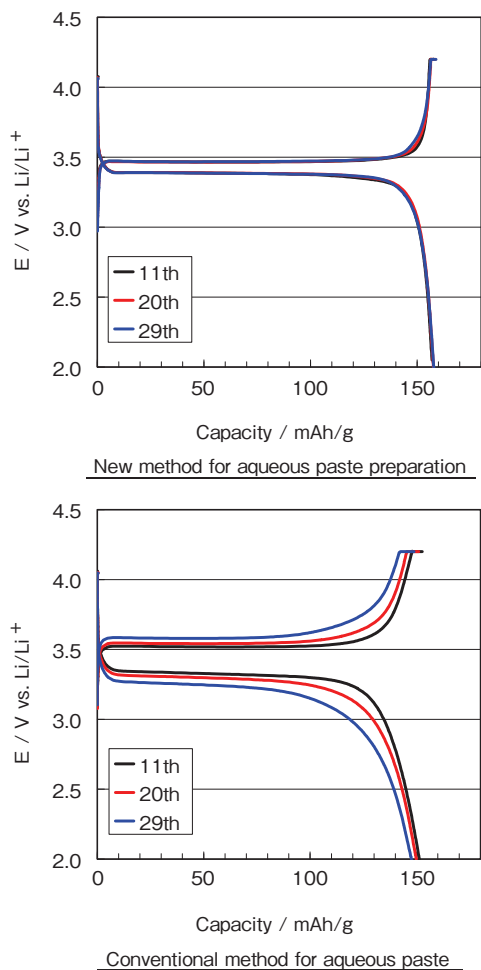


図4 各電極のサイクル (11<sup>th</sup>, 20<sup>th</sup>, 29<sup>th</sup>) における0.5CA 充放電特性  
Fig.4 Charge and discharge (0.5CA) characteristics for two types of paste preparation at 11<sup>th</sup>, 20<sup>th</sup>, and 29<sup>th</sup>

性的変化が見られなかったのに対し、従来法はサイクル数が増えるに伴い、分極増大が確認された。

### 2.2.3 充放電サイクル前後のアルミニウム集電体表面変化について

図5は新製法電極（プレス後）の未使用時、及び充放電サイクル試験後のアルミニウム集電体表面に関するSEM写真を示した。

観察の結果、今回の電極評価条件ではアルミニウム集電体表面の変化は見られず、腐食等は生じていないことが確認された。

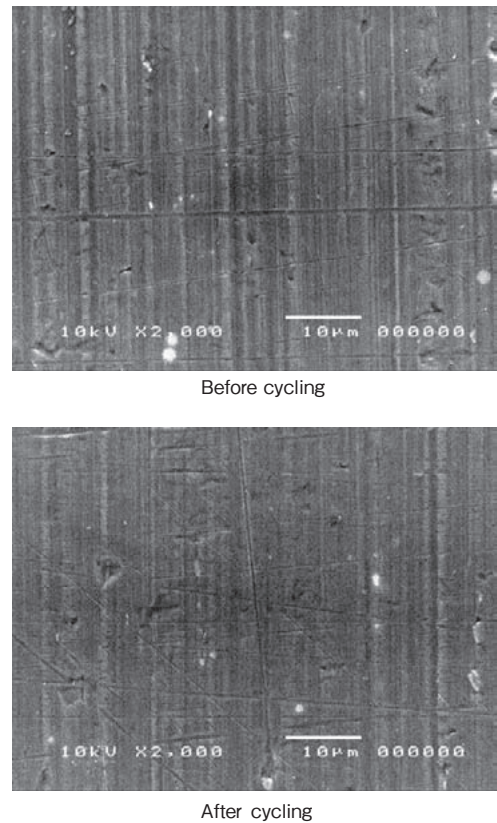


図5 サイクル前後におけるアルミニウム集電体表面のSEM写真  
Fig.5 SEM photos of Al current collector at before and after cycling

## 3. 小型セルの試作・評価

### 3.1 実験

新製法の水性ペーストを用いた正極、黒鉛系負極と多孔質ポリエチレン膜をセパレータとして極板群を形成し、アルミニウムラミネートフィルムでパ



ッキングした容量 3Ah のセルを作製した。電解液はエチレンカーボネート (EC) を主成分とする混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム (LiPF<sub>6</sub>) を電解質として溶解させたものを用いた。電池構成を表 2 にまとめ、図 6 にセルの外観写真を示した。

セルは初回充放電後、0.2CA の電流で、充電は 3.6V に達するまで行なってから定電圧充電を合計 7 時間、放電は 2.0V までの 5 サイクルを初期活性化として実施した。環境温度は 25℃ ± 3℃ とした。

その後、率別放電試験として、0.2CA から 10CA までの放電を実施した。充電条件は初期活性化と同一とした。

次に、サイクル寿命試験は、1.0CA の定電流充電を 3.6V まで行なってから 3.6V の定電圧充電を電流が 0.05CA になるまで行い、その後、1CA の定電流放電を 2.0V まで (100%DOD<sup>\*6</sup>) 行うこととした。

表 2 電池構成  
Table2 Cell composition

Designed capacity	3.0Ah
Cathode	LiFePO <sub>4</sub> electrode with new method
Anode	Graphite
Separator	Porous polyethylene membrane
Electrolyte	EC + solvents mixture + LiPF <sub>6</sub>
Wrapping	Al laminated film
Cell dimensions	180mm × 155mm × 3 mm



図 6 3Ah セルの外観写真  
Fig.6 Photo of 3Ah cell

### 3.2 結果

図 7 に率別放電試験の結果を示した。

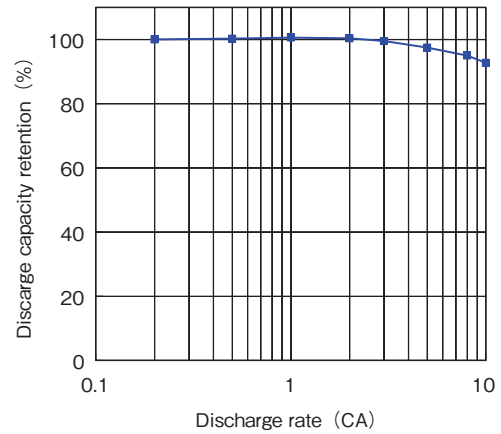


図 7 率別放電試験の結果  
Fig.7 Result of discharge rate tests

2CA 放電までは容量低下がなく、10CA 放電でも 0.2CA 放電と比較して 90% 以上の容量維持率を示した。エネルギー密度は 97Wh / kg であった。

図 8 に充放電サイクル試験時の放電容量推移、図 9 (9-1 : 25℃、9-2 : 45℃) には、各温度での 2、500、1000 サイクル時の充放電曲線を示した。放電容量維持率 (1CA) は 1000 サイクルで、90% (25℃)、85% (45℃) を示し、充放電サイクル特性に優れたセルであることが確認された。また、充放電サイクル数の増加に伴い、充放電容量は低下するが、内部

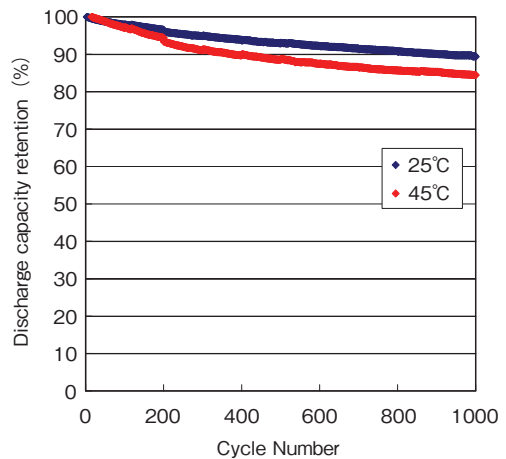


図 8 充放電サイクル寿命試験時の放電容量推移  
Fig.8 Change of discharge capacity retention during cycling

\*6 DOD (Depth of discharge) : 放電深度

抵抗増大に起因する充放電プラトー電圧の変化は見られない。これらのセルは未だ寿命に達しておらず、引き続き評価中である。

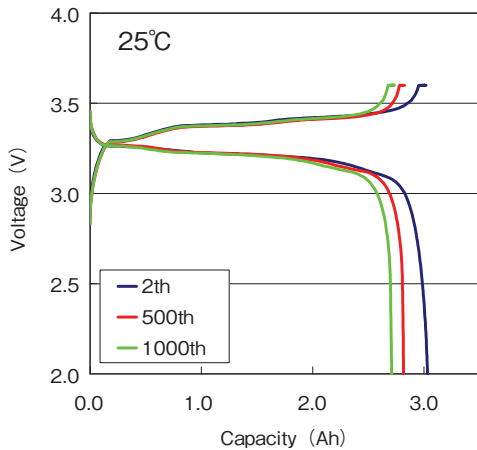


図 9-1 各サイクルにおける充放電曲線の比較  
Fig9-1 Comparison of 1CA charge and discharge characteristics at various cycle at 25°C cycle life test

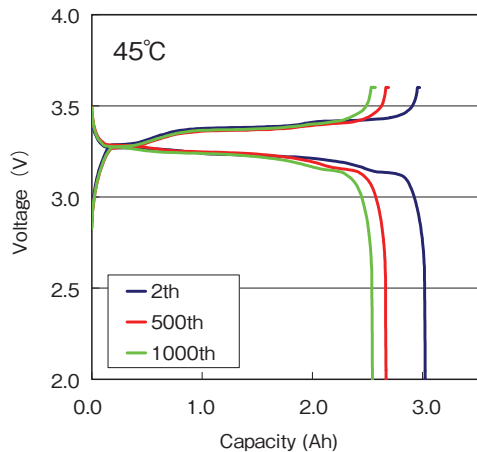


図 9-2 各サイクルにおける充放電曲線の比較  
Fig9-2 Comparison of 1CA charge and discharge characteristics at various cycle at 45°C cycle life test

#### 4. 考察

リン酸鉄リチウムの粒子形状、ペースト中の水分量、分散方法の見直しにより、乾燥時のクラック発生を抑制できる実用的な水性ペースト式リン酸鉄リチウム正極を得ることができた。これは、乾燥時の体積減少（塗膜の収縮）を抑制できたと同時に活物

質粒子－導電剤－バインダ等の最適配置を成すことができたためと推定される。

電極性能に対しては、特に分散方法が大きな影響を及ぼし、その改良によって電極の初期分極特性及びサイクルによる分極増大の抑制に大きな効果があった。これは、活物質と導電剤配置の適正化によって、集電性、構造維持性、及び電解液拡散性が改善されたためであると思われる。

3Ahセルに関しては、良好な高率放電特性と充放電サイクル寿命特性を持つことが確認できた。特に充放電サイクル増加に伴う分極増大が見られないことから、長期にわたる出力特性の安定性が期待される。しかし、高温（45°C）での充放電サイクル寿命試験では容量低下が低温（25°C）と比較して大きく、用途を考慮した場合、高温でのフロート充電特性や放置特性等を評価検討する必要がある。

今後は更なるセルの特性向上を目指し、今回開発した水性ペースト式リン酸鉄リチウム正極の他に、負極や電解液等の電池材料、部品や構成等も見直していく予定である。

#### 5. まとめ

- ・正極の新製法開発により、塗工後のペースト乾燥時のクラック発生を抑制した実用的な水性ペースト式リン酸鉄リチウム正極を作製することができた。
- ・本研究で得られた水性ペースト式リン酸鉄リチウム正極を用いた3Ahセルは良好な高率放電特性（10CA）と充放電サイクル寿命特性（1000サイクル以上）を持つことを確認した。
- ・リン酸鉄リチウム水性ペーストによるアルミニウム集電体腐食は、正極作製時および充放電サイクルでは殆どないことを確認した。

本研究の成果を基に、寿命、コスト、量産技術などの課題を解決し、実用化を目指してゆく。

#### 6. 謝辞

本研究は科学技術振興機構の革新技術開発研究事業より委託を受け実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

(参考文献)

- 1) 阿部英俊, 鈴木智統, 江黒高志, 金村聖志, 獨古薫, 齊藤光正, FB テクニカルニュース, No.63, p38-43, (2007)
- 2) 鈴木智統, 阿部英俊, 江黒高志, 金村聖志, 獨古薫, 齊藤光正, 第 48 回電池討論会要旨集, p64-65, (2007)