リチウムイオン電池の大型化に向けた電池技術の検討

真嶋 正利^{a*}, 氏家 諭^b, 矢ヶ崎えり子^b, 稲澤 信二^a, 宮崎 健史^a

^a住友電気工業(株)大阪研究所 (〒554-0024 大阪市此花区島屋 1-1-3)

^b関西電力(株)総合技術研究所 (〒661-0974 尼崎市若王寺 3-11-20)

Examination on Battery Technology for Scale-up of a Lithium Ion Battery

Masatoshi MAJIMA,^a Satoshi UJIIE,^b Eriko YAGASAKI,^b
Shinji INAZAWA,^a and Kenji MIYAZAKI^a

^aSumitomo Electric Industries, Ltd. Osaka R&D Lab. (1-1-3 Shimaya, Konohana-ku, Osaka 554-0024, Japan)

^bThe Kansai Electric Power Company Inc. Technical Research Center (3-11-20 Nakoji, Amagasaki, Hyogo 661-0974 Japan)

Received August 25, 1999; Accepted December 7, 1999

To develop battery technology for a large-sized lithium ion battery, particle size of electrode active material, compression of electrodes, drying conditions of electrodes, and electrolyte identities were examined using a coin-cell, and the treatment of the lower edge of electrodes, electrode size, adhesion of electrode active material and current collector, and impregnation condition of electrolytes, were studied using single cells. The followings are particularly important findings obtained in this study. (1) Residual pyrrolidone caused an increase in water content, and thus, drying of electrodes is important in large-sized batteries. (2) Adhesion of electrode active material and current collector can be improved by either increasing the thickness of the current collector or by using an accurate-sized frame during the compression step of electrodes. (3) Both sides of the lower edge of the electrode were covered by precipitates of the Li dendrite during charge-discharge of the battery, and this precipitation was greatly inhibited by applying paste consisting of 75% natural graphite and 25% PVdF at the edge of the anode. (4) Impregnation of electrolytes to large-sized batteries is very difficult compared to that in small ones, since the uniform contact between electrolytes and electrodes requires a longer time. (5) Sealing of the battery case using a viton o-ring can efficiently avoid the mixing of water inside the battery and the evaporation of solvent outside the battery.

Key Words : Lithium Ion Battery, Large-scale, Power Storage

1 緒言

前報¹⁾で述べたように電力需要家サイドの電力貯蔵電池として著者らは1 kWh級の大型リチウムイオン電池の開発研究を行っているが、このような研究の進展により長寿命電池が開発され実用化されるようになれば、電力の負荷平準化への寄与が期待できる点で強い関心もたれる²⁾。リチウムイオン電池の電池反応機構については、これまでに多くの研究者により研究され、多数の報告例があるが³⁻⁵⁾、リチウムイオン電池の大型化に関する要素技術の報告例は少ない⁶⁻⁷⁾。特に電極サイズの増大にともなう電池反応の均一性や電解液の適切な含浸条件など電池の大型化に際して明らかにしておかなければならない要素技術は決して少なくない。

そこで本研究ではリチウムイオン電池の大型化を目的とした電池技術に関する検討を行った。すなわち基礎的な材料評価にはコイン電池を用い、活物質粒径、圧縮率、乾燥条件や電解液の種類を比較試験した。また電池大型化の基礎検討には単セルを用い、負極エッジ部の処理、電極サイズ、活物質と集電体の密着性、電解液の含浸条件などを比較試験した。

本報告は電池の大型化に際して問題となる検討項目を電極、電解液、容器の電池部材ごとに取りまとめたものである。これらの問題点の中には必ずしも大型電池でなくても問題となる項目もあることは当然である。

2 試験方法

2.1 電極作製法

2.1.1 正極 正極活物質としては日本化学工業製のLiCoO₂を、導電助剤としてはLonza製で平均粒径約0.6 μmの炭素粉末を、また結着剤としてはAujimont製のPVdF粉末を、さらにペーストを得るための溶剤は双葉化学製の試薬特級N-メチル-2-ピロリドンをそれぞれ用いた。正極活物質は粒径の検討を行った試験以外では、特に断らない限り平均粒径6.5 μmのものをを用いた。

正極活物質：導電助剤：結着剤：溶剤を重量比で10：1：1：5.5の割合で混合し、これを高純度窒素雰囲気下で約1時間混練した。得られたペーストはサンク製の電極塗工機により、厚さ約20 μmのアルミ箔の両面にドクターブレード法

で塗工した。乾燥条件を検討する際にペーストの塗工条件を一部変更したが、特に断らない限り、電極乾燥後の集電体を除く厚みが270 μm 、重量が0.03 g/cm^2 となるようにペーストの塗工を実施した。電極塗工機ではドクターブレードにより箔に塗られたペーストが直ちに150 $^{\circ}\text{C}$ の乾燥雰囲気（約2分間通過するよう設計されており、ここでほとんどの溶剤を揮散させ、一次乾燥とした。乾燥炉通過後は、電極を巻き取って恒温槽中に移し、150 $^{\circ}\text{C}$ で4日間の真空乾燥（二次乾燥）により残留溶剤と水分を除去した。二次乾燥後は、電極圧縮率の検討を実施した試験以外では特に断らない限り、金属箔の厚みを除いた活物質層の厚みに対して約80%の厚みとなるよう、サンク製ロールプレス機で電極の圧縮を行った。電極を必要なサイズに切り出した後、150 $^{\circ}\text{C}$ で4日間の三次乾燥を常圧乾燥法で行い、電池試作に使用した。

2.1.2 負極 負極活物質としては関西熱化学製の天然黒鉛を、結着剤としてはAujimont製のPVdF粉末を、ペーストを得るための溶剤は双葉化学製の試薬特級N-メチル-2-ピロリドン（NMP）をそれぞれ用いた。負極活物質は粒径の検討を行った試験のように、特に断らない限り平均粒径12.0 μm のものを使用した。負極活物質と結着剤と溶剤を重量比で10:2:10の割合で混合し、これを高純度窒素雰囲気下で約1時間混練した。得られたペーストはサンク製の電極塗工機により、厚さ約20 μm の銅箔両面にドクターブレード法で塗工した。電極圧縮率、集電体厚み、乾燥条件およびエッジ処理を検討する際に条件を一部変更したが、その他の場合には、電極乾燥後の集電体を除く厚みが280 μm 、重量が0.01 g/cm^2 となるようにペーストの塗工を実施した。金属箔の厚みを除いた活物質層の厚みに対して約60%の厚みとなるよう電極の圧縮を行ったことを除くと、以後の工程は正極と同様の操作で乾燥および切り出しを行って電池試験に供した。

2.2 コイン電池の作製

電極の活物質粒径、圧縮率、乾燥条件や電解液の種類に関する比較試験にコイン電池を用いた。コイン電池容器は、正極のアルミ製蓋容器、負極のステンレススチールSUS304製の底容器、ニッケル製のスペーサー、および蓋容器と底容器を絶縁するためのポリエチレン製ガスケットから成る。正極は中央部に直径1 mmの活物質層を取り除いた穴を設け、この箇所にスポット溶接機で蓋容器とアルミ箔を接合して固定した。なお、電極は円形であり、面積は中央部の穴を除いて1 cm^2 の面積になるよう設計した。負極は予めニッケルスペーサーと底容器をスポット溶接で固定した後、正極同様にして銅箔とニッケルスペーサーを接合して固定した。電極面積も正極と同じく1 cm^2 である。正負極の間に、厚み25 μm で正負極より若干大きめのポリプロピレンセパレーターを挿入し、ドライボックス中で電解液を約0.2 cc注液した。ドライボックスは内部がアルゴン雰囲気となっており、水分が0.01 ppm以下に管理されている。さらに電解液は三菱化学製で、1 mol dm^{-3} 濃度のLiPF₆を特に断らない限り、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の体積比で7:3に混合した溶媒に溶解したものを、電解液を注液後、ドライボックスに付属するサイドボックス中で660 Torrの圧力まで減圧状態にし、5分間の電解液含浸を行った。電解液含浸後、底容器の上に蓋容器を重ね、かしめ機で封して電池評価に供した。

2.3 単セルの作製

負極エッジ部の処理、電極サイズ、活物質と集電体の密着性、電解液の含浸条件に関する比較試験などにはFig. 1に示す単セルを用いた。単セルは正負極を所定のサイズに切り出し、セパレーターを介して対向させ、厚み3 mmのフッ素樹脂板で挟み、さらに厚み10 mmのSUS304製の板で外側から挟んでボルト締めにより固定した。ボルトの本数は電極サイズにより異なるが、電極に対して約3 kg/cm^2 の圧力がかかるようにトルクレンチにてボルト締めを行った。これをSUS304製で、内部がフッ素樹脂コートしてある底容器に挿入し、所定量の電解液をドライボックス中で注液後、バイトン製のO-リングを介して蓋を閉じ、蓋についている安全弁の口を利用して、内部を660 Torrの圧力に減圧し、所定時間保持した。なお、減圧時間は含浸時間の検討を行うまでの試験では48時間で、含浸時間の検討を行った後の試験では144時間とした。含浸終了後に蓋を開け、余剰電解液を除去した後、正負極端子と蓋端子を接続して試験電池とした。

2.4 電池の評価法

コイン電池および単セルの電池評価は北斗電工製のHJシリーズ充放電装置を用いた。特に断らない限り、電流密度0.4 mA/cm^2 で4時間の定電流充電を行い、同電流密度にて3.0 Vまで放電させるサイクルを繰り返した。なお、上限電圧は4.2 Vとし、充電終止電圧の上昇度を基に、電池の寿命評価を実施した。

2.5 セル抵抗の測定

セル抵抗の測定は定電流密度で充放電させた際の平均充放電電圧を測定し、式(1)の様に定義した。本研究において平均電圧は、30秒間隔でサンプリングしたデータを基に単純算術平均にて求めた。

$$R = (V_{\text{charge}} - V_{\text{discharge}}) / 2I \quad (1)$$

ここで R :セル抵抗、 V_{charge} :平均充電電圧、 $V_{\text{discharge}}$:平均放電電圧、 I :充放電時の電流密度である。

3 比較試験結果と検討

3.1 電極

3.1.1 活物質の粒径 活物質粒径の評価は所定の粒径の活物質を用い、活物質質量、電極圧縮率、電極厚さ、電解液は全て2.1に述べた実験方法に従い共通の条件とした。コイン電池を用いて25 $^{\circ}\text{C}$ で0.4 mA/cm^2 の定電流密度で4 hの充電後、3.0 Vまで放電させるサイクルを繰り返し、この

Fig. 1 Schematic illustration of the large-scale single cell lithium ion battery.

時の充電時の終止電圧を測定した。Fig. 2 は試験結果を示す。図に示した正極粒径の検討では、最も小さい平均粒径の $4.5\ \mu\text{m}$ のものが、初期サイクルでは充電終止電圧が低い、サイクルに伴い加速的に劣化が大きくなる結果を得た。逆に大きい平均粒径の $10\ \mu\text{m}$ や $20\ \mu\text{m}$ のものでは、初期サイクルより比較的セル抵抗が大きく、その後小粒径のものに比べるとあるサイクルまではゆるやかでほぼ直線的な劣化傾向を示した。これに対し平均粒径 $6.5\ \mu\text{m}$ のものがサイクルに伴うセル抵抗の増加が最も小さいことが判明した。そこで、大型電池には平均粒径が $6.5\ \mu\text{m}$ の活物質を適用することとした。Fig. 2 の結果は電極活物質の粒径と電極の実効表面積の関係から説明できる。粒径が小さくなり、実効表面積が大きくなると、 Li^+ イオンの出入り口が多くなり、一定電流密度下では充電終止電圧が下がると考えられる。しかしながら、粒径を小さくすることによって悪影響が出てくることも予想される。すなわち、活物質が Li^+ イオンの挿入・脱離により劣化する様な場合、粒径が小なほど劣化のポイントが増すため、逆に充電終止電圧は上がるというものである。従って、活物質にはある適正な粒径の存在の可能性が示唆される。

一方、負極の天然黒鉛に関しても粒径 $6\sim 20\ \mu\text{m}$ のサンプルにて同様の試験を試みたが、正極ほど顕著な差異は認められなかったためここでは省略する。

3. 1. 2 電極の圧縮率 電極圧縮率の評価では活物質質量、電解液は全て 2. 1 に述べた実験方法に従い共通の条件とした。コイン電池を用いて 25°C で $0.4\ \text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で 4 h の充電後、 $3.0\ \text{V}$ まで放電させるサイクルを繰り返し、この時のセル抵抗を測定して、セル抵抗に及ぼす圧縮率の影響について検討した。正極圧縮率の実験では、初期活物質層の厚み $260\ \mu\text{m}$ に対して所定の割合で圧縮した電極を用い、この時の負極は活物質層厚みが $200\ \mu\text{m}$ のものを用いた。正極についての試験結果を Fig. 3 に示す。正極の場合、活物質の圧縮率が小さすぎると、活物質間の電気的な接触抵抗が大きく、また逆に圧縮しすぎると電解液がしみこむ空間が少なくなりすぎ、セル抵抗が大になって反応が妨害されることが推測される。図に明らかなように、正極については圧縮率 20% が最適と考えられる。

同様な測定を負極についても試みた。負極圧縮率の実験では、初期活物質層の厚み $280\ \mu\text{m}$ に対して所定の割合で圧縮した電極を用い、この時の正極は活物質層厚みが $200\ \mu\text{m}$ のものを用いた。負極の試験結果を Fig. 4 に示す。負極については圧縮率 40% が最適であった。これは負極活物質として

Fig. 2 Effect of the particle size of cathode active material on charge end voltage.

Fig. 3 Effect of bulk modulus of cathode on cell resistance-cycle number.

Fig. 4 Effects of bulk modulus of anode on cell resistance-cycle number.

用いた天然黒鉛の膨張が正極のそれに比して大であったことと関連すると考えている。一方、天然黒鉛は鱗片状であるため圧縮しすぎると粉末が等方的に並んで鏡面光沢を発生し、60% 圧縮した電極では充放電が不能となった。

3. 1. 3 電極の乾燥条件 大型電池の組立工程で特に留意しなければならない因子の一つとして水分含量の抑制がある。水分は電池寿命に大きな影響を与えられられるため、電極の乾燥について検討した。電極の乾燥は集電体箔に活物質合剤を塗工後に行い、所定温度で 24 h 真空乾燥した。電極調製時の活物質質量、厚み、圧縮率、および電池に使用した電解液は 2. 1 に示した条件に準じ、コイン電池を用いて 25°C で $0.4\ \text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で 4 h の充電後、 $3.0\ \text{V}$ まで放電させるサイクルを繰り返した。Fig. 5 は試験結果を示す。図に明らかなように、乾燥温度が高すぎても、また逆に低すぎても充電終止電圧は上昇し、電池の長寿命化には不利である。本試験条件下では 150°C が最も低い充電終止電圧を示す。電極の作製に当たっては、活物質とバインダーを混合した後ピロリドン溶剤でペースト化し、それを使用している。水分の除去という観点にたてば、電極乾燥温度が高いほど水分は蒸発し系外に去って有利と言うことになるだろうが、電極に用いるバインダーの融点が 177°C であり、 170°C で乾燥した場合には部分的な溶融が生起する事が考えられ、これが 170°C での充電終止電圧の上昇をもたらしたとも考えられる。一方、温度 142°C 前後でペースト中のバインダーの結晶粒径が最大となり、これが電池寿命に有利に働くという研究報告もあり⁸⁾、 150°C 近辺に最適乾燥温度が現れたのであろう。

さらに水のピロリドン溶剤に対する溶解度は極めて大であることから、電極中にピロリドンが残留すると、たとえ水分

Fig. 5 Effect of drying temperature of electrodes on charge end voltage.

を除去できてもその後の工程で外部からの水分混入量が多くなると考えられる。2.1に示した実験方法に従い5 cm角サイズの正極を調製後、150℃における乾燥時間を変えることで残留ピロリドン量の異なる2水準の正極を準備し、これを25℃、飽和蒸気圧下で所定時間放置して電極の水分増加量をカルフィッシャー法にて求めた。Fig. 6はこの電極水分量の経時変化を示したものであり、先の仮説の妥当性を立証する結果が得られたことになる。

3.1.4 負極活物質と集電体の接着性がセル抵抗に及ぼす影響

負極の集電体としては銅箔を使用しているが、負極活物質である天然黒鉛とバインダーの混練物の接着性に問題がある事が第2次試作電池の解体の結果明らかになった。接着性の評価はJIS規格(K5400)の剥離試験法を基に、交差角30度でX型にカッターナイフで電極へ切り込みを入れ、切り込み上にスコッチテープを張り付けた後、テープを剥がしてその外観を10点満点で評価した。接着性は電極圧縮時の圧縮方法に依存し、さらにこの接着性は充・放電に伴う電極の膨張・収縮によるセル抵抗の増加と密接な関連を持つと考えられた。そこで、銅箔の厚みを20 μmと40 μmの二段階に変化させ、他の電極作製条件は2.1と同様にして10 cm角の単セルを作製しセル抵抗-サイクル特性を評価した。なお、本試験における負極の圧縮率は40%であり、電池の試験温度は25℃で0.4 mA/cm²の定電流密度で4 hの充電後3.0 Vまで放電させるサイクルを繰り返した。測定結果をFig. 7に、銅箔の厚みを変えた場合の接着性評価結果をFig. 8に示す。Fig. 7に見られるように、銅箔の厚みを2倍

Fig. 6 Time variation of water content in electrodes with different residual pyrrolidone contents.

Fig. 7 Effect of thickness of copper foil used as an anode collector on cell resistance. Electrode size : 17 cm × 17 cm, Cu foil thickness : A 20 μm, B 40 μm.

Fig. 8 Effects of bulk modulus on the adhesion of electrode paste on current collector.

の40 μmにすることにより、セル抵抗は大幅に低下することが分かり、さらにFig. 8から40 μm銅箔適用時には接着性も向上することが明らかとなった。この知見に基づき、第3次試作では負極集電体として、厚さ40 μmの銅箔を使用することにした。ただし、その後の検討から、接着性の改善は、応力が発生し難いように厚み0.5 mmのTi板で電極を挟み込むという圧縮工程の改善によっても、Fig. 8に示したように銅箔厚みを増したと同様の効果が得られた。

3.1.5 負極エッジ部分の処理 第2次および第3次試作電池の解体結果から、負極のエッジ、特に負極の下部特に下部左右のエッジ部分にはデンドライト状の灰色析出物が異常に存在していることが分かった¹⁾。このようなLiの異常析出が観察された原因としては、電極エッジ部に電界が集中し、均一な反応が阻害されたことが推察される。エッジ部の電界集中を防ぐためには単位面積当たりの活物質量を減らすことが有効と考え、負極の下部および左右に天然黒鉛75 wt%, PVdF 25 wt%ヘピロリドン溶剤を混合して得たバインダー混入量の多い活物質ペーストで、幅約200 μm、厚み約100 μm程度に被覆することを試み、他の電極作製条件は2.1と同様にして10 cm角の単セルを作製しセル抵抗-サイクル特性を評価した。なお、本試験における負極の圧縮率は40%であり、電池の試験温度は25℃で0.4 mA/cm²の定電流密度で4 hの充電後3.0 Vまで放電させるサイクルを繰り返した。その結果、Fig. 9に示すように負極エッジ処理を

Fig. 9 Effects of edge treatment of the anode on cell resistance.

施した場合には、処理無しの場合に比べてサイクル数の増大に伴うセル抵抗の増大は遥かに緩徐になった。

3. 1. 6 電極サイズ 充・放電に際しての電極サイズの影響を調べる目的で、異なる電極面積の単セルを用いた電池評価を行った。電極作製条件は2.1と同様であり、電極に対して約3 kg/cm²の圧力がかかるようにして所定サイズの単セルを作製した。電極タブは上端部に3 cm角の正方形で取り出し、これをフッ素樹脂被覆導線へボルト留めにより結線した。電解液は1 mol dm⁻³ LiPF₆のEC/DEC (体積比7:3)を用いて660 Torr, 48 hの減圧下での含浸を行った。常圧復帰後、25℃で0.2 mA/cm²の定電流密度にて8 hの充電を行い、3.0 Vまで放電させるサイクルを繰り返した。Fig. 10は10サイクル目の充・放電曲線であるが、14 cm角サイズないし20 cm角サイズの単セルを用いた比較では、図に明らかなように、電極面積が大きくなるほど充電と放電の電圧差、すなわち単位面積当たりの抵抗が大きくなること分かる。

電極サイズの分極への影響は、①集電部の電圧降下、②電極活性物質層厚みの不均一性、③電極に加える外圧の不均一性、④電解液含浸量の不均一性などが考えられる。本試験では、充放電時の電流密度が0.2 mA/cm²で集電端子部への印加電流が高々80 mAであり①の影響は無視できるレベルであること、②および③は異なる電極サイズのセルについて共通の条件であることを考慮すると、④による影響が大きいと推定された。そこで電解液の含浸条件を3.2.2に示した様に適正化することとした。

Fig. 10 Influence of electrode size on charge-discharge voltage.

3. 2 電解液

3. 2. 1 電解質の種類ならびに溶媒組成 第1次試作で用いた電解液は1 mol dm⁻³ LiBF₄-EC/DECであったが、この種の電解液では電流効率が安定するまでに約20サイクルを要し、更に30サイクルになっても電流効率は98%に到達したに過ぎない。電解液を1 mol dm⁻³ LiPF₆-EC/DECに変えたところ、数サイクル後に電流効率は100%に達しその後も安定した効率を示すことが明らかになった。

電解質濃度は1 mol dm⁻³とし、それに用いる溶媒として負極に天然黒鉛を用いた市販電池ではECおよびDECを混合して用いることが多い⁹⁾。ECは誘電率が高く、LiPF₆をLi⁺とPF₆⁻に解離を起こしやすくする働きがある。ECは常温では固体であるので、低粘度溶媒であるDECを混ぜて使用することが必要となる。EC/DECのイオン伝導度はDECの体積混合率50%が最も高いことが知られており、市販電池ではこの組成の電解液が採用されることが多い。なるべく長寿命となるように溶媒組成を適正化するため、EC/DEC割合を変えて充電終止電圧-サイクル曲線を測定した。電極作製条件は2.1と同様にしてコイン電池を作製し、25℃で0.4 mA/cm²の定電流密度で4 hの充電後3.0 Vまで放電させるサイクルを繰り返し行い、このときの充電終止電圧を測定した。Fig. 11は測定結果を示す。図に明らかなように、電解液として1 mol dm⁻³ LiPF₆のEC/DEC溶液を用いた場合には、電池寿命の観点からはDEC含量30 vol%が最適であることが分かる。DEC 30 vol%以下では電解液の粘度が高くなりすぎるので、この結果を基に第2次試作ではDEC 30 vol%の条件を採用した。

3. 2. 2 電解液含浸条件の適正化 電極寸法については先に述べた通りであるが、本研究での測定結果は電極面積の増大に伴う電解液含浸量の不均一性の存在を示唆したものであった。そこで、電極寸法17 cm×17 cmの単セル電池を用いて電解液の含浸を660 Torrの減圧状態で24時間保持した後、正極および負極を縦、横方向にそれぞれ計9等分し、電解液成分をアセトンで抽出して各部分のLi量をICP (Inductively Coupled Plasma) 測定で定量分析した。測定結果はTable 1に示したように電極の両下左右端の部分にLiが比較的多く存在することが分かった。このようなLiの異常偏在が観察された原因としては、電解液の含浸が不完全であったことが推察された。

本研究においては、電解液の含浸は次のように行った。すなわち電極積層体を電池容器に入れた後、電解液を注入して

Fig. 11 Effects of mixing ratio DEC in EC/DEC solution on charge end voltage.

Table 1 Li content in impregnated electrolyte.

Part of the electrodes		Li content* (μg)
Upper	right	35.0
	middle	37.5
	left	32.0
Middle	right	40.0
	middle	45.0
	left	50.0
Lower	right	53.5
	middle	42.5
	left	50.5

*Li content was analyzed in the impregnated electrolyte after the extraction with acetone.

蓋を閉じ、660 Torr に容器内部を減圧状態にして、24 時間放置した。仮に電極系への電解液の含浸が不十分であれば、電極表面において不均質な反応が起こると考えられる。そこで、電極寸法がそれぞれ $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ および $17\text{ cm} \times 17\text{ cm}$ と異なる 2 種類の単セル電池を組立て、電解液を 660 Torr の弱減圧下で含浸時間を変えて電極系に含浸させ、この電池を用いて電流密度 0.15 mA/cm^2 の定電流条件で充放電を行い、10 サイクル目のセル抵抗値を測定した。

試験結果を Fig. 12 に示す。電極面積の小さい試料 B では、1 時間程度の含浸ですでに、系固有のセル抵抗値に近い値を示すのに対して、表面積の大きい試料 A では含浸時間の短い間は大きなセル抵抗値を示すが、100 時間の含浸ではほぼ試料 B のそれに近くなっている。電極面積 1 cm^2 のコイン電池のセル抵抗をこの電池系の固有セル抵抗であると仮定し、含浸時間 100 時間における試料 B のセル抵抗値と試料 A のそれが、固有セル抵抗値に到達する時間を A の外挿から求めると、144 時間となる。

電極系への電解液の含浸は、含浸を促進するための電池内圧力の影響を敏感に受けることが考えられる。そこで、寸法 $17\text{ cm} \times 17\text{ cm}$ の電極の単セルを用いて、含浸時間を 96 時間の一定とし、含浸時の圧力を変えて試験を行った。試験結果を Fig. 13 に示す。700 Torr から 360 Torr までの減圧条件下でセル抵抗は減圧の程度に伴ってわずかながら減少し、電池系固有のセル抵抗に近づく。しかし図に明らかなように 300 Torr 以下になると、セル抵抗は急激に増大する。本試験に用いた電解液は温度 297 K において約 300 Torr で沸騰

Fig. 12 Effect of impregnation time on cell resistance for the electrode systems using different electrode sizes. (impregnation pressure : 660 Torr) electrode size : A $17\text{ cm} \times 17\text{ cm}$, B $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$

Fig. 13 Effect of impregnation pressure on the cell resistance of a single cell using $17\text{ cm} \times 17\text{ cm}$ electrodes. (Impregnation time : 96 hrs)

することが著者らの予備検討で認められており、Fig. 13 の結果はこの事実と一致する。強度の減圧下で長時間含浸処理を行うと電極表面に気泡を生じ、その存在が均一な含浸を阻害して結果的にセル抵抗の増大に寄与する事も考えられる。

前述の Fig. 12 に示した電極 B では、電極面積はコイン電池に比べて大きい、それにも拘わらず含浸開始直後においてもすでにほぼ系固有のセル抵抗に近い値を示していることから推測して、コイン電池の含浸はほぼ瞬間的に進行することが考えられる。逆に Fig. 12 および Fig. 13 に示した結果から分かるように電極寸法が大きくなると、電解液の均一な含浸は極めて難しい操作であると考えられる。さらにその大型電極がラミネートされた大型電池では、あまり低すぎない適当な減圧条件下で、時間を十分長くかけて含浸する事が特に大切であると考えられる。

3. 3 容器材料および容器の耐シール性

リチウムイオン電池は容器外部からの混入水分と、内部の有機電解液の容器外部への揮散が性能低下に及ぼす影響が大きいと考えられる。そこで容器のシール性の検討を行うこととした。直径 10 cm、高さ 10 cm、厚み 1 cm の SUS304 製円筒型の底容器と直径 10 cm、厚み 1 cm の蓋を準備し、内部に 1 mol dm^{-3} LiPF_6 の EC/DEC (体積比 1 : 1) の電解液を 100 ml 入れた後、容器と蓋の間のシール材として、① バイトンゴム製の O-リング、② 金属平パッキン、③ PTFE テープの 3 種類をそれぞれ適用し、容器を 60°C 、20 日間飽和蒸気圧下で放置した。放置後、電解液中の水分量と EC/DEC 組成比率を測定した。その結果、Fig. 14 に示したよう

Fig. 14 Effects of sealing agent used on residual moisture and EC/DEC ratio in the battery.

に①のバイトン O-リングが水分および電解液の遮断性に優れることが分かったため、①を適用することとした。

4 結 言

リチウムイオン電池の大型化に向けた電池技術の開発を目的として、活物質粒径、圧縮率、電極乾燥条件や電解液の種類と比較検討にはコイン電池を、また負極エッジ部の処理、電極サイズ、活物質と集電体の接着性、電解液含浸条件などの大型化の検討には単セルを用いて試験を行い、適正值ならびに適正条件の決定を行った。得られた主な知見は次の通りである。

1. 電極

- (1) LiCoO_2 を正極活物質として用いた場合の適正粒径は $6.5 \mu\text{m}$ であるのに対し、負極活物質として用いた天然黒鉛では充電終止電圧に及ぼす粒子径の影響は小さい。
- (2) 適正電極圧縮率として正極 20%、負極 40% の値を見出した。
- (3) 電極の乾燥温度は 150°C が適当である。電極中の残留ピロリドンは乾燥工程後の水分混入を導くため、極力排除することが重要である。
- (4) 活物質と集電体の接着性はセル抵抗に影響を及ぼすが、この影響を小さくする為には負極集電体として用いた銅箔の厚さを増す、或いは応力発生防止用の板材で圧縮時に電極を挟み込んでよい。
- (5) 負極の特に下方のエッジ部に析出する Li デンドライトの生成を防ぐため天然黒鉛 75 wt%、PVdF 25 wt% にピロリドンを混合した活物質ペーストを塗布することが有効である。
- (6) 電極面積を大きくするほど単位面積当たりの抵抗が大きくなり、これは電解液含浸量の不均一性に影響されることが大である。

2. 電解液

- (1) EC/DEC に溶解調整した $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$ を電解質

として用いた電解液では EC : DEC の適正体積比は 7 : 3 であった。

- (2) 大型リチウムイオン電池に対する電解液の含浸は小型のそれより困難である。均一に電解液を含浸させるための適正条件として含浸圧 360 Torr で含浸時間 144 h が必要である。

3. 電池容器の耐シール性

電池容器の外部からの水分混入防止と有機溶媒の容器外部への揮発を抑制するにはバイトン O-リングが優れている。

文 献

- 1) 真嶋正利, 氏家 諭, 矢ヶ崎えり子, 稲澤信二, 宮崎健史, *Electrochemistry*, **68**, 174 (2000).
- 2) 田中祀捷, 岩堀 徹, 熊井一馬, 寺田信之, 横田 勤, 石原 薫, 竹井勝二, 池谷知彦, ロードコンディショナーの開発, 10 kWh 級ロードコンディショナーの可能性, 電力中央研究所報告, 総合報告 T16 (1990).
- 3) T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1862 (1993).
- 4) J. R. Dahn, U. von Sacken, and C. A. Michal, *Solid State Ionics*, **44**, 87 (1994).
- 5) J. N. Reimers and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2091 (1992).
- 6) M. Majima, K. Hanafusa, Y. Oka, G. Tanaka, H. Yoshida, E. Yagasaki, and T. Tada, *J. Power Sources*, **68**, 448 (1997).
- 7) M. Majima, S. Ujiie, E. Yagasaki, S. Inazawa, and K. Miyazaki, *J. Power Sources*, **81-82**, 877 (1999).
- 8) S. T. Mayer, H. C. Yoon, C. Bragg, and J. H. Lee, *13th Int. Semin. Prim. Second Battery Technol.*, Appl, 247 (1996).
- 9) 菅原秀一, 電池技術と材料・周辺技術, 電気化学セミナー, 71 (1996).