PTC 機能を有するリチウム二次電池用正極の開発

吉瀬万希子*, 吉岡 省二, 濱野 浩司, 西村 隆, 漆畑 広明, 吉安 一

三菱電機株式会社先端技術総合研究所 (〒661-8661 尼崎市塚口本町 8-1-1)

Development of PTC Functional Cathode for Lithium Rechargeable Batteries

Makiko KISE,* Shoji YOSHIOKA, Kouji HAMANO, Takashi NISHIMURA,
Hiroaki URUSHIBATA, and Hajimu YOSHIYASU

Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corporation, (8-1-1, Tsukaguchi-Honmachi, Amagasaki, Hyogo 661-8661, Japan)

Received March 31, 2004 ; Accepted May 30, 2004

A new concept cathode is proposed to improve the safety of lithium rechargeable batteries. The cathode contains the Positive Temperature Coefficient (PTC) compound that can drastically increase resistivity at more than a specified temperature. A carbon black/polyethylene composite was selected for the PTC compound, because its resistivity increases at the melting point of polyethylene, since it expands and cuts off the conductive network of the carbon black. The PTC cathode containing the PTC compound was fabricated and its temperature dependence of resistivity was evaluated. The resistivity of PTC cathodes increases by several tens of times at 130-140°C, which is the melting point of polyethylene. In lithium rechargeable batteries using this cathode, a level nearly reaching the rated capacity is obtained at 1 C discharge current. The discharge properties of cells using PTC cathode depend on the porosity, the heat treatment, and the PTC compound ratio of the PTC cathodes. Moreover, the cell voltage using the PTC cathode dropped at 138°C under 3 C discharge condition, the same point at which the resistivity of the PTC cathode drastically increases. These results suggest that the PTC cathodes will improve the safety of lithium rechargeable batteries.

Key Words : Positive Temperature Coefficient, Safety, Lithium Rechargeable Battery

1 緒 言

リチウム二次電池は、高い放電電圧を有し高エネルギー密度化が実現可能であるため、携帯機器用小型電源のみならずハイブリッド自動車や燃料電池自動車など次世代電気自動車用の大型電源としての開発も進められている¹⁻⁴⁾。

このような電池の大型化、高エネルギー密度化に伴い安全性に対する対策がますます重要になってきている。現状のリチウム二次電池では、電池の外装部に温度ヒューズ等の保護素子を設けるといった安全策がとられているが、大型機器用電源として使用する場合には電池の大型化に伴い電池中心部の放熱性能が低下するため、電池中心部は外周部に比べて高温になりやすい。その結果、異常動作により電池温度が過度に上昇した際に、外周部に設置した温度ヒューズ作動時には、電池内部はさらに高温になっている場合がある。このため電池が不安全状態に達している場合もあり、電池の大型化における安全性の向上は重要な開発課題になっている。

このリチウム二次電池の安全性を向上させるコンセプトとして、従来の電池外装部に温度ヒューズ等の安全機構を設ける方法ではなく、電極自体に安全機能を付与する方法を考えた。Fig. 1 に本コンセプトの概念図を示す。温度上昇に対する安全機能実現のため、特定の温度域で電子抵抗が急激に増加する PTC (Positive Temperature Coefficient) 機能を有

Fig. 1 Schematic representation of proposed cathode.

する材料を導電材として正極中に複合化している。この PTC 材料の抵抗増大機能により、異常動作等における温度上昇の際に電極内部の集電能を低下させ、発熱を抑制することにより電池の安全性を確保することが本開発のコンセプトである。従って、外部短絡のみならず内部短絡により電池が発熱した場合においても、正極自体の電子抵抗増加により電池反応が抑制され電流を減衰させ、電池の安全性を確保することが可能になると考えられる。

本報では、以上を示したコンセプトの有効性を検証するた

めに、PTC 機能を有する材料を活物質層中に複合化した正極を作製して、その電気特性を評価した。またこの正極を用いたリチウム二次電池を作製し、その電池の放電特性及び上記安全機能に対する基礎評価を行った結果について報告する。

2 実験

本報告において使用した試料の構成及び評価項目を Fig. 2 に示す。また、以下にこれらの作製及び評価方法を述べる。

2.1 PTC 材料の作製

PTC 材料には電気化学的安定性及び抵抗率の観点からポリマーにカーボン粒子を分散させたカーボンブラック/ポリマー複合系を選択した。Fig. 3 に本報で使用した PTC 材料の PTC 機能による抵抗増大のメカニズムを示す。材料温度がポリマーの融点以上に上昇した場合、ポリマーの相転移に伴う体積膨張によってカーボン粒子の導電ネットワークが分断され、抵抗率が非線形に増大する現象 (PTC 特性) が発現する。

PTC 特性の発現温度はポリマーの相転移温度 (主に融点) に依存している。また、PTC 材料の常温における抵抗率や抵抗変化の大きさはポリマーの結晶化度と相関があり、結晶化度が高いほど常温における抵抗率は低く、抵抗変化も大きい傾向がある^{5, 6)}。PTC 特性の発現温度は、通常電池を使用する温度範囲や電池材料の安全な温度範囲を考慮すると 100~150℃ が好ましいと考えられ、また抵抗変化は大きい程安全性は高まると考えられる。これらの条件を鑑み、PTC 材料のポリマーとしては高密度ポリエチレンを選定した。

Fig. 2 Sample preparation and evaluation items.

Fig. 3 The mechanism of increase in resistivity.

高密度ポリエチレン (融点 136℃) 37 wt%, 及びカーボンブラック (ランプブラック) 63 wt% を混練容器に投入し、混練した。混練終了後、生成物をローラーに通し冷却、切断して直径約 2 mm のペレット (PTC ペレット) を得た。この PTC ペレットを粗粉碎した後、さらに微粉碎して、平均粒径が 110 μm 、45 μm 、20 μm 、15 μm の粉末 (PTC 粉末材料) に加工した。

2.2 電気特性評価用試料の作製及び評価

2.2.1 PTC 板材 PTC 板材は、PTC ペレットを加熱溶融し、プレスして厚さ約 2 mm の板状に加工した後、10 mm $\times$ 10 mm の大きさに切断して PTC 特性評価用試料とした。

2.2.2 PTC 圧粉体 リチウム二次電池の正極は、通常多孔体であり PTC 粉末材料を正極中に複合する場合においても周辺には空隙が存在する。このような多孔体中における PTC 粉末材料の導電ネットワークを模擬する試料として、以下の方法により PTC 圧粉体を作製した。上記 PTC 粉末を $2 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ でプレスし、直径 1.33 cm、厚さ 3 mm の円盤状試料とした。

2.2.3 正極模擬圧粉体 正極活物質、PTC 粉末材料、バインダーから構成される正極の抵抗率を簡易的に評価するため、次に示す方法で正極模擬圧粉体を作製し、抵抗率を測定した。粒径の異なる PTC 粉末材料について、 LiCoO_2 (平均粒径 7.5 μm) : PTC 粉末材料 : PTFE = 91 : 6 : 3 の重量比で混合し、 $2 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ でプレスして圧粉体を作製した。この圧粉体について気孔率及び抵抗率の PTC 粉末材料粒径依存性を評価した。

2.2.4 PTC 正極 PTC 粉末材料、 LiCoO_2 (平均粒径 7.5 μm)、ホリフッ化ビニリデン (PVdF) を N メチル-2 ピロリドン (NMP) 中で混合した後、アルミニウム箔上に塗布、乾燥して、プレスを行い気孔率を調整し、PTC 正極とした。また、PTC 材料の代わりに黒鉛 (平均粒径 3.3 μm) を用いた正極を上記と同様の方法で作製し、リファレンス正極とした。

2.2.5 PTC 特性評価 作製した PTC 板材及び PTC 材料圧粉体、PTC 正極について抵抗率の温度依存性 (PTC 特性) を評価した。上記により作製した試料の両面に金属箔をそれぞれ熱融着して、ヒーターを内蔵した金属板電極で試料の両端をはさんで加熱し、測定した各温度における電気抵抗値から抵抗率を算出した。

2.3 電池の作製と特性評価

2.3.1 電極の作製 正極は 2.2.4 で作製した PTC 正極を使用した。負極は、PVdF の NMP 溶液に負極活物質である球晶カーボン粉末を加え混合して、負極活物質ペーストを作製した。このペーストを銅箔上に塗布、乾燥した後プレスを行い負極を作製した。

2.3.2 電池の作製 作製した正極、負極の集電部にそれぞれ集電端子を溶接した後、負極と正極の間にポリプロピレン製セパレータ (厚さ 25 μm) をはさんで電池体とし、これをアルミラミネートフィルム製の袋の中に入れ、電解液を注入して電池とした。なお、電解液はエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に 6 フッ化リン酸リチウムを 1.0 mol/dm³ 溶解したものを使用した。

2.3.3 電池特性評価及び安全性基礎評価 放電特性は、20℃ の環境下において電池を設計容量に対して 1/4 C

で4時間定電流充電を行い、1/4 C、1/2 C、1 C、1.5 C 及び2 Cで下限電圧2.75 Vまで放電させた条件下で評価した。また、安全性基礎評価として実施した電池昇温時の放電電圧測定は、作製した電池を1.2 Cで4.1 Vまで室温で充電した後、オープン中で110~160℃に加熱しながら3 Cにて放電を行い、電池電圧を測定した。

3 結果及び考察

3.1 電気特性評価

3.1.1 PTC 板材及びPTC 圧粉体 作製したPTC 板材及びPTC 圧粉体の抵抗率の温度依存性を Fig. 4 に示す。PTC 板材では50℃付近における抵抗率（初期抵抗率）が0.1 Ωcm 程度であり、黒鉛単体の抵抗率と比較して3桁程度高かった。また、PTC 圧粉体の初期抵抗率は0.4 Ωcm と板材に比べて若干高かった。一方、いずれの試料も130℃付近でPTC 特性が発現して抵抗率が2桁以上増加しており、その変化率は同程度であることがわかった。さらに圧粉体では抵抗率が増加した後で1桁以上減少している。これは圧粉体内部に存在する空隙がPTC 特性発現に伴うポリエチレンの融解により閉塞し、圧粉体が板状化したためPTC 粉末材料の接触抵抗が減少して抵抗率が下がったことが原因であると考えられる。以上の結果より、内部に空隙を含むPTC 圧粉体においても、板材と同様に2桁以上の抵抗率増加を示すことがわかった。

3.1.2 正極模擬圧粉体 2.2.3で作製した正極模擬圧粉体について抵抗率及び気孔率のPTC 粉末材料粒径依存性を評価した結果を Fig. 5 に示す。ここで気孔率(%)は以下の式により定義される⁷⁾。

$$\varepsilon = (1 - (d/D)) \times 100 \quad (1)$$

ε : 気孔率(%), d : 活物質層の高密度 (g/cm^3), D : 活物質層の真密度 (g/cm^3)

Fig. 5 より PTC 粉末材料の粒径が小さいほど正極の気孔率は小さく、抵抗率は低くなることがわかる。一般に正極の電子導電性は、導電材粒子間のネットワークが発達することにより向上することが知られている。従って PTC 粉末材料を含む正極は、PTC 粉末材料の粒径が小さくなる程単位体積中に存在する粒子数が多くなるため、正極の導電性は高くなり、抵抗率は減少すると考えられる。一方気孔率は、PTC

Fig. 4 Temperature dependence of resistivity for PTC samples.

粉末材料の粒径が小さい程粒子充填密度が増加するため、減少すると考えられる。従って、PTC 正極の抵抗率を低くするためには PTC 粉末材料の粒径をできるだけ小さくすることが必要であることがわかる。以上の結果より、正極作製には最も粒径が小さい約 15 μm の PTC 粉末材料が有効であると判断される。

3.1.3 PTC 正極 PTC 粉末材料を複合化した正極について、抵抗率の温度依存性を評価した。LiCoO₂:PTC 粉末材料:PVdF=91:6:3の重量比で作製した PTC-6 wt% 正極及び、LiCoO₂:黒鉛:PVdF=91:6:3の重量比で作製したリファレンス正極について評価を行った結果を Fig. 6 に示す。

リファレンス正極の抵抗率は温度上昇時でもほぼ一定値となったが、PTC-6 wt%正極は PTC 材料の融点である 130~140℃で抵抗率が急激に変化し、最大約2桁増加した。これより PTC 材料を複合化した正極は PTC 特性が発現することが明らかになった。

3.2 PTC 正極の設計及び作製プロセスの検討

前項より PTC 粉末材料を複合化した正極は PTC 機能を有することが確認された。本項では PTC 正極において電池特性に影響を及ぼすと考えられる項目について正極作製プロセスの検討及び最適化を行った。

3.2.1 気孔率依存性 Fig. 7 に LiCoO₂:PTC 粉末材料:PVdF=85:12:3の重量比で作製した正極 (PTC-12 wt

Fig. 5 Dependence of resistivity and porosity on particle size for PTC cathode.

Fig. 6 Temperature dependence of resistivity for reference and PTC cathodes.

Fig. 7 Dependence of resistivity on porosity for PTC cathodes.

Fig. 8 Dependence of capacity retention on cathode porosity for cells using PTC cathodes.

%正極)について抵抗率の気孔率依存性を示す。正極の気孔率が高いほど抵抗率は高く、気孔率25%の正極に対して60%の正極の抵抗率は3桁以上高かった。活物質層中の集電能を高めるためには、その抵抗率をより低くすることが必要であることから、気孔率をより低くすることが必要であると考えられる。

PTC-12 wt%正極を使用した電池について、2 C 放電時における容量保持率の正極気孔率依存性を Fig. 8 に示す。使用した正極は室温下でプレスを行った後125℃で熱処理を行った。また、容量保持率は各電池の1/4 C 放電における放電容量を100%として規格化した値である。Fig. 8において、気孔率が28%以下の正極を用いた電池では気孔率の増加に伴い容量保持率は増加した。正極気孔率がさらに増加すると容量保持率は減少し、正極気孔率37%以上の電池では容量保持率は0に近い値となった。この様な傾向は電池の内部抵抗に起因していると推察され、以下により説明ができる。正極気孔率が28%以下の電池では、気孔率の増加に伴って電解液量の増加によるイオン抵抗の減少により、容量保持率が増加したものと考えられる。一方、気孔率がさらに増加すると、正極の抵抗率の増大による影響が顕著になり、容量が減少したものと考えられる。以上の結果より、PTC 正極の気孔率は28%程度に設計することが適切であることがわかる。

3. 2. 2 熱処理温度依存性 Fig. 9 に、気孔率を約28%に調整した PTC-6 wt%正極を使用した電池に関して、プレ

Fig. 9 Discharge curves of cells using PTC cathodes heat-treated at (a) 125℃, (b) 150℃, and (c) 200℃ under 1 C discharge condition.

Fig. 10 Temperature dependence of resistivity for reference and PTC cathodes.

ス後の熱処理をそれぞれ125℃、150℃、200℃で行ったものについて1 C 放電時における放電曲線を示す。125℃で熱処理を行った電池の電圧は放電電圧が高くほぼ所定の設計容量が得られたが、150℃、200℃と熱処理温度が高くなるほど放電電圧は低く放電容量は低下した。150℃はPTC材料中のポリエチレンの融点以上、200℃はポリエチレン及びPVdFの融点以上の温度であることから、熱処理温度上昇に伴う放電電圧低下や放電容量減少の原因は、軟化、融解したPTC粉末材料やPVdFによって活物質層中の空孔が閉塞したり、活物質表面が被覆されてイオン移動が阻害された可能性が考えられる。以上の結果より熱処理温度は125℃が適切と判断される。

3. 2. 3 PTC 材料含有比率依存性 前項までの条件で気孔率及び熱処理温度を調整したリファレンス正極、PTC-6 wt%正極、及びPTC-12 wt%正極について、抵抗率の温度依存性を Fig. 10 に示す。PTC 正極はいずれも130~140℃で1~2桁の抵抗率増加が認められた。またリファレンス正極の初期抵抗率は約50 Ωcmであるが、PTC 正極はいずれもこれより高く、PTC 材料含有比率の多いPTC-12 wt%正極の方が低い値を示した。電極抵抗率が低いほど活物質層中の集電能は高いと考えられることから、PTC 粉末材料の含有比率の高い正極が電極として望ましいと判断される。

3. 3 電池特性評価

3. 3. 1 放電特性

Fig. 10 の各正極を使用した電池に

Fig. 11 Dependence of capacity retention on discharge rate for cells using reference and PTC cathodes.

Fig. 12 Dependence of polarization voltage on discharge rate for cells using reference and PTC cathodes.

Fig. 13 SEM photographs of (a) Graphite-6 wt%, (b) PTC-6 wt%, and (c) PTC-12 wt% cathodes.

ついて、各放電レートに対する容量保持率（負荷率特性）を Fig. 11 に示す。リファレンス正極を用いた電池と比較して、PTC 正極を用いた電池の容量保持率は放電レートが 1.5 C 以上では急激に低下している。一方、PTC-6 wt% 正極を用いた電池に比べて PTC-12 wt% 正極を用いた電池の方が容量保持率はより高い値となった。

次に Fig. 11 の各電池について放電レートに対する分極電圧の測定結果を Fig. 12 に示す。なお、分極電圧は (2) 式により定義している。

$$\text{分極電圧 (mV)} = \text{開回路電圧 (mV)} - \text{放電電圧 (mV)} \quad (2)$$

ここで開回路電圧及び放電電圧はいずれも、各レートで放電した際に満充電時から容量の 1/3 を放電した状態における値を使用した。いずれの電池も放電レートの増加に伴い分極電圧が増加しており、PTC 正極を用いた電池はこの傾向が顕著であった。また、リファレンス正極を使用した電池の分極

電圧は放電レートにほぼ比例して増加しているのに対して、PTC 正極を用いた電池の分極電圧は非線形に増大する傾向があり、この傾向は PTC 材料含有比率の低い 6 wt% 正極を用いた電池において顕著であった。

このような放電特性の傾向を解釈するために、リファレンス正極及び PTC 正極の内部構造の電子顕微鏡観察を行った結果を Fig. 13 に示す。リファレンス正極は鱗片状の黒鉛が活物質の周辺に多く存在しているが、PTC-6 wt% 及び PTC-12 wt% の正極は導電を担う PTC 粉末材料の粒径が大きいいため、活物質との接触部分が少ない状態であることがわかる。これより PTC 粉末材料を複合化した正極は活物質表面及び集電体表面における集電能がリファレンス正極よりも低いことが推測され、電池構成材料のオーム抵抗のみならず、過電圧が大きくなっていると考えられる。従って、PTC 正極を使用した電池の特性を向上させるためには、PTC 粉末材料の作製及び粉碎方法を検討し、粒径をさらに微細化することが必要である。また、PTC-6 wt% 正極を使用した電池に比

べて、PTC-12 wt%正極を使用した電池は分極電圧が低く、負荷特性が良い結果となっている。これは、PTC-12 wt%正極ではPTC材料含有比率が高く、正極の初期抵抗率が低いいため、正極の集電能が高くなっている結果であると考えられる。

3.3.2 安全性機能基礎評価 PTC機能の発現が電池の安全性に対して有効であるかどうかを検証するために、電池を昇温させながら一定放電レートで放電した時の電池電圧を測定して、放電電圧の温度依存性評価を行った。

リファレンス正極、PTC-12 wt%正極を用いた電池の3 C放電時における電池電圧の温度依存性試験結果をFig. 14に示す。リファレンス正極を用いた電池の電圧は昇温に伴い徐々に低下したが、これは3 C放電に伴う通常の電圧降下であり、温度上昇に伴う電池電圧の大きな変化は認められなかった。一方、PTC-12 wt%正極を用いた電池は電池温度が138℃付近で電圧が0 V近くまで急降下した。この温度は電極抵抗率が非線形に増加した温度とほぼ一致していることから (Fig. 10), PTC機能の発現により正極の電子抵抗が急激に増加した結果、正極活物質粒子が電子的に隔離されて正極内部の分極が急増し、電極反応が遮断されて電池電圧が急降下したと考えられる。

以上の結果より、PTC粉末材料を複合した正極を使用した電池は、温度上昇により電極反応が遮断され、電池機能を喪失することが確認されたことから、本構成の電池は、異常時に電池温度が過度に上昇した時でも安全性を確保する機能を有すると考えられる。

4 結論

電池温度が異常上昇した際に、電池の分極を急激に増大させて電極反応を遮断し、安全性を確保する機能を有する新しいコンセプトの正極を提案し、この正極及び正極を用いた電池の特性、ならびに安全性機能を評価した結果、以下の知見を得た。

高密度ポリエチレンとカーボンブラックから構成されるPTC粉末材料を複合化した正極について抵抗率の温度依存性を測定した結果、130~140℃で最大2桁の抵抗率増加を確認した。

また、この正極を使用したリチウム二次電池の電池特性の評価を行った結果、1 Cの放電条件において所定の設計容量が得られたが、放電レートが1.5 C以上になると放電容量が急激に低下した。これはPTC粉末材料の粒径が大きく集電が不十分であることが原因であると考えられるため、PTC粉末材料をさらに微細化して正極の集電能を改善することにより特性向上が期待できる。

さらに、電池の安全性基礎評価のために、PTC 12 wt%を

Fig. 14 Discharge voltage profiles of each cell using Graphite-6 wt% cathode and PTC-12 wt% cathode under 3 C current.

含む正極を使用した電池について3 C放電時における電池電圧の温度依存性を評価した結果、138℃付近で電圧が急降下した。これは、PTC機能の発現によってPTC粉末材料の抵抗率が急激に増加し、活物質層内の集電能が低下して分極が増加したためであると考えられる。

以上より、PTC粉末材料を複合化した正極を使用した電池は電池温度が異常上昇した際に安全性を確保する機能を有することが明らかとなった。本論文で記した新しい知見はリチウム二次電池の安全性能の向上に有効であることが判った。

謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) による委託により実施した。

文献

- 1) M. Takehara, R. Ebara, N. Nanbu, M. Ue, and Y. Sasaki, *Electrochemistry*, **71**, 1172 (2003).
- 2) M. Morita, T. Kawasaki, N. Yoshimoto, and M. Ishikawa, *Electrochemistry*, **71**, 1067 (2003).
- 3) C. Capiglia, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **119-121**, 826 (2003).
- 4) M. Broussely, Ph. Blanchard, Ph. Biensan, J. P. Planchat, K. Nechev, and R. J. Staniewicz, *J. Power Sources*, **119-121**, 859 (2003).
- 5) L. A. Utracki, 西 敏夫訳, ポリマーアロイとポリマーブレンド, 東京化学同人, 63 (1991).
- 6) P. J. Mather and K. M. Thomas, *J. Materials Sci.*, **32**, 1171 (1997).
- 7) 粉体工学の基礎, 日刊工業新聞社, p. 376 (1992).