

新しい負極活物質を使用したリチウムイオン電池の製作に関する研究

SASA, Yukino / USUDA, Shouji / YAMASAKI, Yuki / 山崎, 友紀 / 笹, 雪乃 / 臼田, 昭司 / HASUO, Shunji / 蓮尾, 俊治

(出版者 / Publisher)

法政大学多摩研究報告編集委員会

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学多摩研究報告 / Bulletin of Hosei University at Tama

(巻 / Volume)

38

(開始ページ / Start Page)

31

(終了ページ / End Page)

52

(発行年 / Year)

2023-10-30

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030407>

新しい負極活物質を使用したリチウムイオン電池の 製作に関する研究

臼田昭司¹⁾・笹 雪乃²⁾・山崎友紀³⁾・蓮尾俊治⁴⁾

Research on fabrication of lithium-ion batteries using new negative electrode active materials

Shouji USUDA, Yukino SASA, Yuki YAMASAKI and Shunji HASUO

緒言

リチウムイオン電池 (LIB) は、正極活物質に LiCoO_2 (コバルト酸リチウム) を、負極活物質に Graphite (グラファイト) を使用し、セパレータでサンドイッチし、ポーチ型のアルミニウムセル内に収納し、電解液で充満したのち完全密閉状態で仕上げている。

LIB は多くのアプリケーションとして、アミューズメントからゲーム機器、民生用から産業用、電力用蓄電装置まで幅広く使われている。そのなかにあつて電気自動車 (EV や PHV など) 用と電力用 (電力協調システムなど) については、耐熱性、急速充放電性能、電極材の体積膨張抑制などの電池としてパフォーマンスの向上と高い電池容量が望まれている。

この要望を満たすためには、従来の LiCoO_2 と Graphite を組み合わせた電池構成では限界があり、正負極の活物質の新規開発、改変やバインダーなどの補助剤の改良が必要になってくる。また、電解液の漏洩に起因する電池火災事故も多発していることから、水系の電池材料の組み合わせや電解液の固体化やゲル化、完全固体電池化が望まれている。

本研究は、特に、負極活物質とバインダーや増粘剤などの水系補助剤に着目し、これらを組み合わせた電池を作製し、従来の電池構成との比較評価を行うことを目的とした。

正極活物質は LiCoO_2 に固定し、メーカーから提供された品質が安定しバラツキが少ない LiCoO_2 が両面塗工された正極電極シートを使用した。

最初に、負極活物質として Graphite を使用し、アセチレンブラック (A.B.)、有機系バインダー、NMP を使用した従来タイプのスラリーと、水系補助剤を使用した水系タイプのスラリーを作製し、電池としての性能比較を行う。

次に、負極活物質として注目されている LTO、C-SiO を用いてスラリーから負極シートを作製し、従来の Graphite の場合と比較評価する。スラリー作製過程で、水系のバインダーや増粘剤、導電助剤として繊維型のカーボンナノチューブなどを組み合わせて攪拌使用する。

本研究では、スラリー作製時に有機系と異なる水系補助剤を使用した場合に、基本的な電池性能が得られるかどうかの実証も目的の一つと考えている。

これらの実証実験は、いわゆる“燃えない電池”への今後のアプローチの一つの手掛かりとなるもので

1) 法政大学大学院気候変動エネルギー政策研究所 特任研究員

2) モラブ阪神工業株式会社東京事業所

3) 法政大学経済学部 教授

4) I & T ニューマテリアルズ株式会社 代表取締役社長

ある。

1. 正負極活物質と補助剤

本研究に際し、リチウムイオン電池用に作製するスラリーに使用する正負極活物質とバインダーなどの補助剤を製造メーカーから提供された (表1)。この中には、開発途上にある材料や市場調査用にサンプル提供されているものもある。

正負活物質の作動電位 (放電ポテンシャル、V vs Li/Li⁺) と放電容量 (mAh/cc) の関係を図1に示す。

負極活物質として、新開発の Si 系負極活物質として、カーボン(C)をコートした一酸化ケイ素 C-SiO (SiO (Silicon Monoxide) は非晶質で絶縁体であり、導電性を得るために導電助剤として C をコートしている) のサンプル (平均粒度 5 μm) を得ることができた (図2)。カーボンをコートすることにより Li の吸蔵を増

やし電池容量のアップに繋げることと、負極の体積膨張や劣化を抑えることが期待されている。図1をみると、従来の負極活物質である Graphite (理論容量 372 mAh/cm³) に比較して、放電容量が 4-5 倍程度大きい (約 1500 mAh/cm³)。

LTO (チタン酸リチウム、Lithium Titanium Oxide、Li₄Ti₅O₁₂) は、結晶格子の構造やサイズを変化させることなく (Graphite の体積変化 10% に比較して 0.2% と少ない)、リチウムイオン (Li⁺) を吸蔵・放出できる材料として、また、サイクル特性に優れた負極活物質として注目されている。しかし、その作動電位が 1.55 (V vs. Li/Li⁺) と Graphite などの黒鉛系材料 (0.1 V vs. Li/Li⁺) と比べて低い電位を示し、その差が大きいので、エネルギー密度の観点からは不利となるが (結晶構造の特徴から充放電容量は 175mAh/cm³ が限界)、Li 金属の析出が少ないので、安全性に優れ、急速充

表1 スラリー用正負極活物質と補助剤

項目	型式	品名	重量	メーカー
正極活物質	NCA (503LP)	ニッケル酸リチウム	100 g	JFE ミネラル株式会社
負極活物質	LTO (SCT-1)	チタン酸リチウム	1 kg	新興化学工業株式会社
	C-SiO	C コート一酸化ケイ素	100 g	株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ
(負極活物質 Si 系)	ポリアミドイミド (PAI-1)	LIB 用ポリアミドイミド・バインダー	300 g	昭和電工マテリアルズ株式会社
	DREAMOND 100	LIB 用ポリイミド・バインダー	250 g	株式会社アイ・エス・ティ
バインダー	BM-451B	SBR ^{*1} 系水溶液	1 kg	日本ゼオン株式会社
	BA2001T	SBR 系水溶液 (CMC 含む) 単独使用	200 g	Eternal Materials Co., LTD.
	POLYSOL (LB-300)	スチレンアクリル酸エステル ^{*2} 水溶液	300 g	昭和電工株式会社
	Solef5130	フッ素樹脂	100 g	ソルベイ社
増粘剤	CMC ダイセル 2200	パウダー (水溶性高分子, 高粘度品)	100 g	ダイセルミライズ株式会社
	CMC-D	CMC 水溶液 (固形分 2%)	130 g	Eternal Materials Co., LTD.
導電助剤	VGCF-H	LIB 正負極用導電助剤 (繊維タイプ)	100 g	昭和電工パッケージング株式会社

*1SBR : Styrene-Butadien rubber の略

*2 スチレンアクリル酸エステル : Styrene acrylic ester

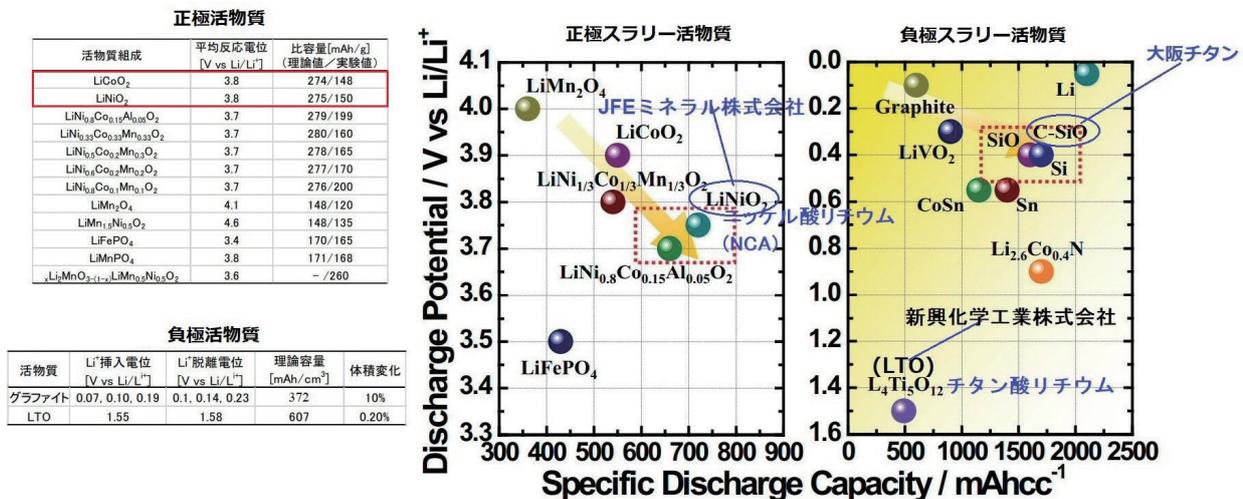


図1 正負極活物質の作動電位 (放電ポテンシャル) と放電容量の関係

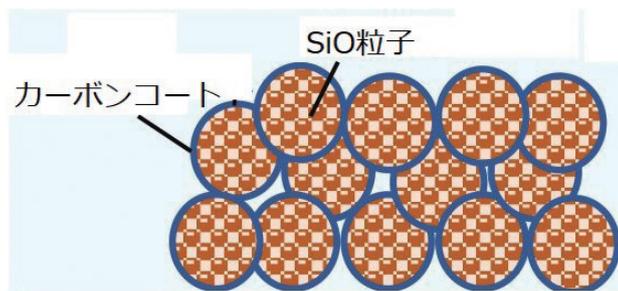


図2 負極活物質 C-SiO のイメージ

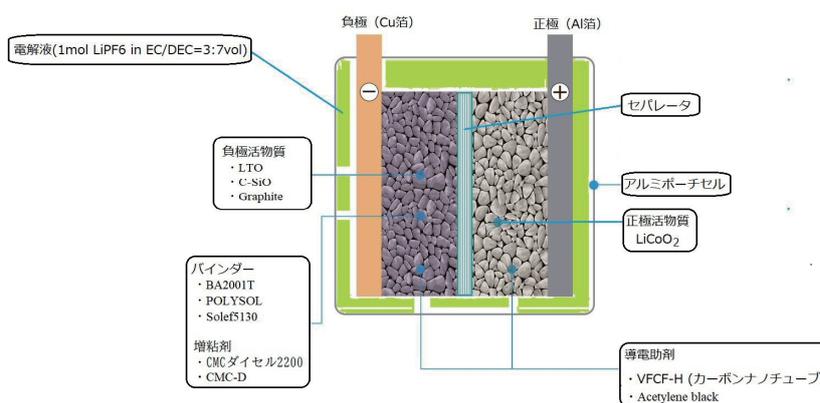


図3 本研究で作製する電池構成

放電が可能となる。

また、バインダーと増粘剤については、水系の種類のサンプルを得ることができた。導電助剤については、従来のアセチレンブラック (A.B.) と異なる繊維タイプ (カーボンナノチューブ) のものを得ることができた。スラリー調合時にこれらを組み合わせて負極シートを作製した。

本研究で使用した活物質と補助剤の電池構成を図3に示す。

本研究では、正負極シートの両方を作製すると、研究レベル (手作り) によるバラツキが多くなるので、正極シートについては、メーカーから提供された活物質 LiCoO_2 を両面コートされ、タブ付きリードが取り付けられた製品シートを使用した。メーカーからの提供品はバラツキが少なく一定の特性が保証されたものとして、一つの基準とする扱いをした。

そのため本研究では、正極シートは同じもの (上記メーカー提供品) を使用し、表1の負極活物質と補助剤を使用し、スラリーから負極シートのみを作製した。

表1の正極活物質である NCA は次年度の研究対象

とし、本研究では使用しなかった。

2. 正負極電極シートと電池組み立て

正極シートは、メーカーから提供された活物質 LiCoO_2 を両面コートした製品シートを使用した。本研究では、新しい活物質を使用した負極シートのみを作製した。

電池の組み立ては Winding (巻回) 方式を採用し (図4)、Winding 後の電極体をポーチ成型したアルミラミネートシートにセットし、熱圧着したポーチ型の電池セルを製作した。

提供された正極シートとセパレータの仕様を表2と図5に示す。

本研究で作製した負極電極シートは、集電体に銅箔 (厚み: $9 \mu\text{m}$) を用い、幅 22 mm × 長さ 290 mm 、タブ電極リードのスポット溶接部 10 mm に仕上げた (図6)。

Winding 後の電極体をアルミラミネートシートにセット、封止した状態を図7に示す。

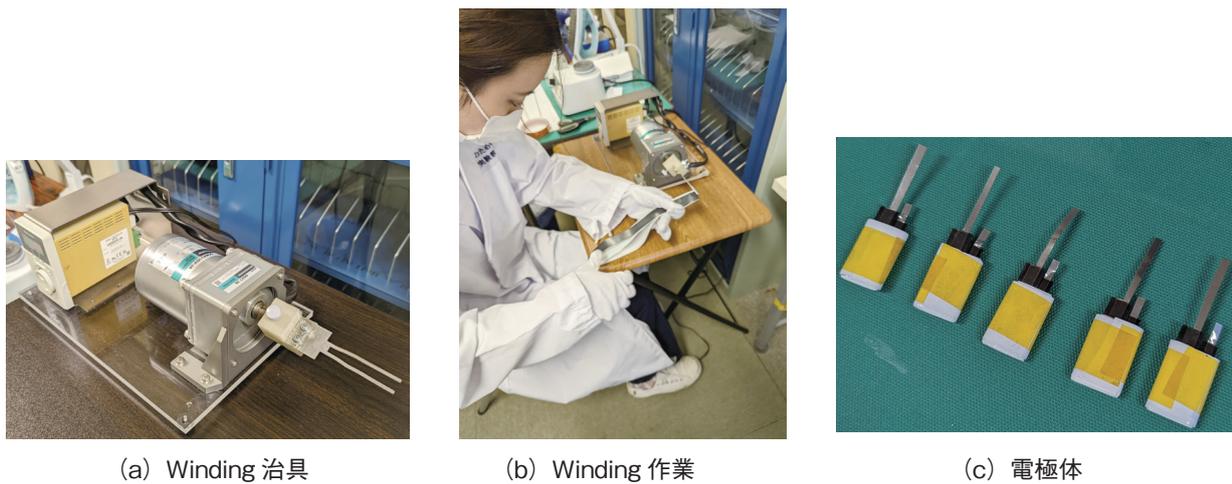


図4 Winding 治具と電極体

表2 正極シートとセパレータの仕様例

Material	Active material	Active layer thickness* [μm] (Double-sided coating)	Electrode density [g/cm^3]	Electrode capacity [mAh/cm^2]	Current collector	Length [mm]	Width [mm]
Positive electrode sheet	Lithium cobaltate	140	190	2.7	Aluminum [$16\mu\text{m}$]	335	22
Separator	Polyolefin	Microporous: $0.1\ \mu\text{m}$ less				840	26

*Total thickness



図5 正極シートとセパレータ

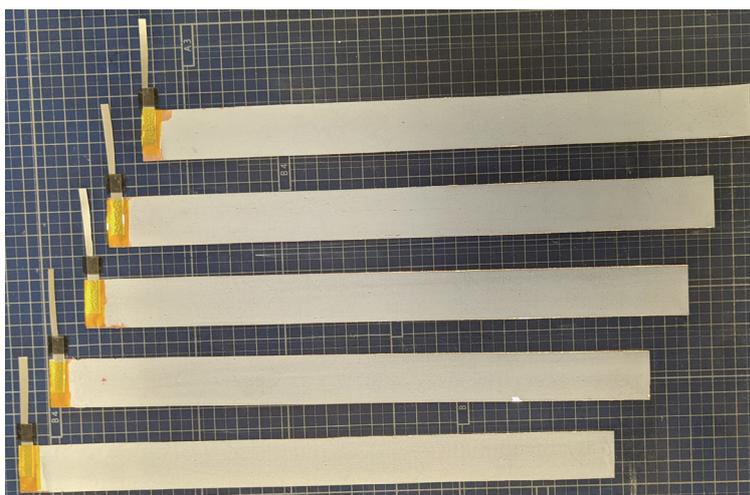


図6 作製した負極シート (両面塗工)



(a) 電極体をポーチセルにセット



(b) 熱圧着後のポーチセル

図7 Winding 後の電極体をアルミラミネートシートで封止

3. 攪拌機とスラリー作製工程

活物質と補助剤を混合攪拌してスラリーを作製する攪拌機として、自転公転式ミキサーとして遊星式攪拌機（プラネタリミキサー）が使用されている（図8（a））。本研究では、作製するスラリーの重量が20数グラム程度であるのと、小容量スラリーの作製の

可否を兼ねて、研究用のタッチミキサーを使用した（図8（b）、表3）。タッチミキサーで使用する攪拌容器は、PP製の透明容器（内径57Φ、高さ64mmH、容量105mL）を使用した。

本研究の電池製作のフローを工程1～工程10（図9～図20）に示す。工程5のベーキング後に電極シートの塗工部全体を手動式ローラで数回プレスした。



(a) 遊星式



(b) タッチ式

図8 研究用攪拌機

表3 タッチ式攪拌機の仕様例（ヤマト科学製型式 MT-51）

モータ	10W 直流モータ
回転数	約 600 ～ 3,000rpm
攪拌対象容器	試験官, 遠心管, 比色管, 三角フラスコなど
能力	試験官: JIS サイズ (Φ 12 × 75 ～ Φ 30 × 200 mm), 液量: 全長の 1/3 以下, 粘度: 30 cP 以下 三角フラスコ: JIS サイズ (50, 100 mL), 液量: 容量の 1/2 以下, 粘度: 15 cP 以下
電源	AC100V (50/60 Hz), 1A
重量	約 1.8kg

[工程 1]

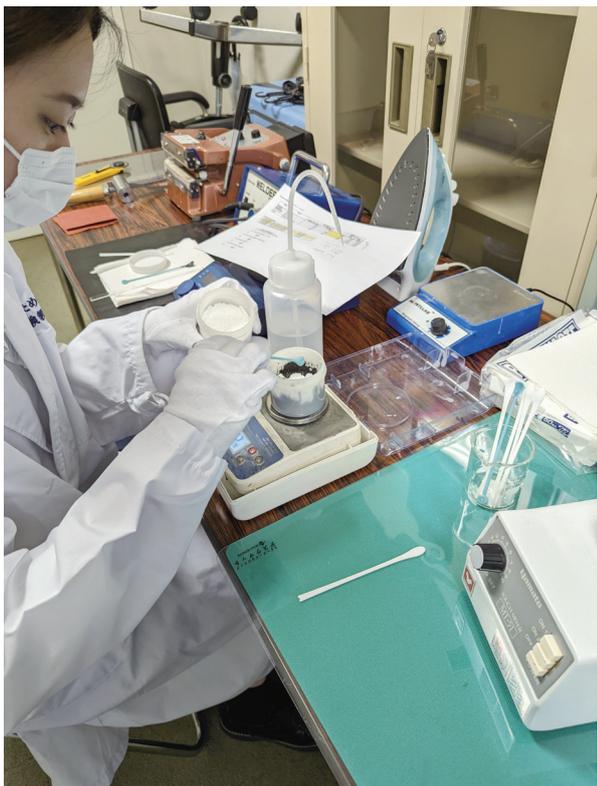


図9 活物質と補助剤の計量

[工程 2]

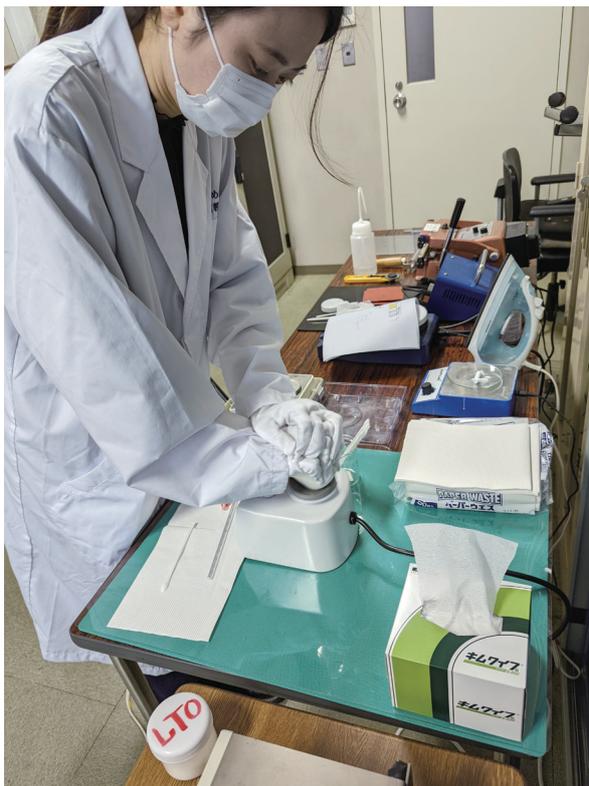


図10 タッチ式攪拌機による手動攪拌

[工程 3]



図11 スラリーポットティング

[工程 4]

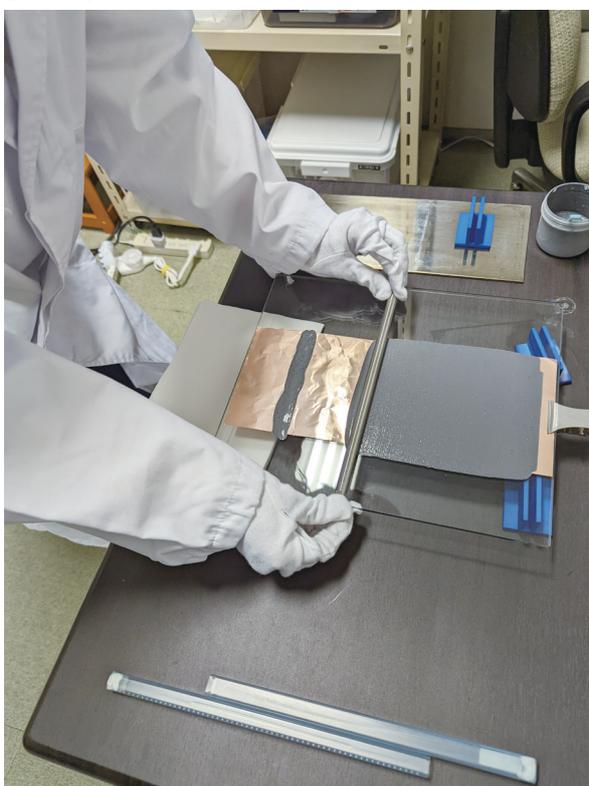


図12 コータバーによるスラリー塗工
(塗工スピード：0.5 cm/sec)

[工程 5]



図 13 ベーキング (90 °C、4 時間)

[工程 6]



図 14 ロータリカッターによる
カッティング (22 mm 幅)

[工程 7]

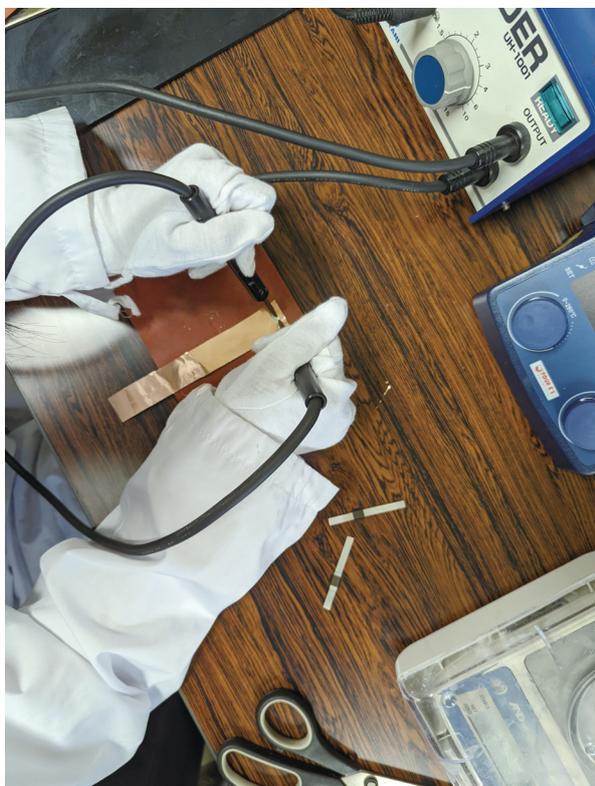


図 15 タブ付きリードのスポット溶接

[工程 8]



図 16 Winding 作業

[工程 9]



(a) 図7 (a) の状態から熱圧着封止



(b) 電解液注入口を残し封止

図 17 電極体をアルミポーチセルで熱圧着封止

[工程 10]

図 18 注入口から電解液注入
(約 10 mL)

[工程 11]

図 19 注入口を封止、1日静置後に
極性確認と残留電圧測定

[工程 10]



図 20 充放電評価装置を用いた CCCV 方式による初期充電

4. Graphite を使用した従来タイプと水系タイプの電池セルの比較

最初に、負極活物質である Graphite を使用した従来方式と、水系の補助剤を使用して作製した負極シートを使用した場合について、電池としての特性比較を試みた。

Graphite を使用した従来タイプと水系タイプのスラリー作製レシピを表 4 に示す。水系タイプは、水系のバインダーと増粘剤を使用し、導電助剤は、従来のアセチレンブラック (A.B.) を使用しないで、新しい繊維型のカーボンナノチューブを使用した。

本研究では、水系のバインダーと増粘剤、繊維型の導電助剤を使用してスラリーを作製した電池を“水系タイプ”と称する。

従来タイプ、水系タイプともに、電池セルに注入する電解液は、1M LiPF_6 in EC/DEC (3:7 vol) を使用した。

従来タイプの充放電特性を図 21 に、水系タイプの充放電特性を図 22 示す。充放電条件として、充電電圧 4.2 V、充電電流 100 mA の CCCV 充電方式、放電特性は 100 mA 定電流方式 (放電終了電圧 2.7 V) で

ある。両者の充放電特性を比較するとバラツキはあるものの大きな差異は認められないが、水系タイプは従来タイプに比較して放電終了までの放電時間が若干長くなる傾向がみられた。両社の放電容量の推定値は、大略 170 - 180mAh である。

マイクロメータによる塗工厚みの測定例を表 5 に示す。水系タイプは従来タイプに比較して約 $10\ \mu\text{m}$ 厚く塗布できているが、この差異は、両者の放電容量の顕著な差異にはいたってはいない。

表4 Graphiteを使用した従来タイプと水系タイプのスラリー作製レシピ
(a) 従来タイプ

項目	型名	重量比 (g)	
活物質	Graphite	90	15
導電助剤	アセチレンブラック (A.B.)	2	0.3
バインダー	Solef 5130*	8	1.3
電解液	NMP	92	15.3

← +26 g (スラリー調製用)

*Solvay 社第三世代バインダー

(b) 水系タイプ

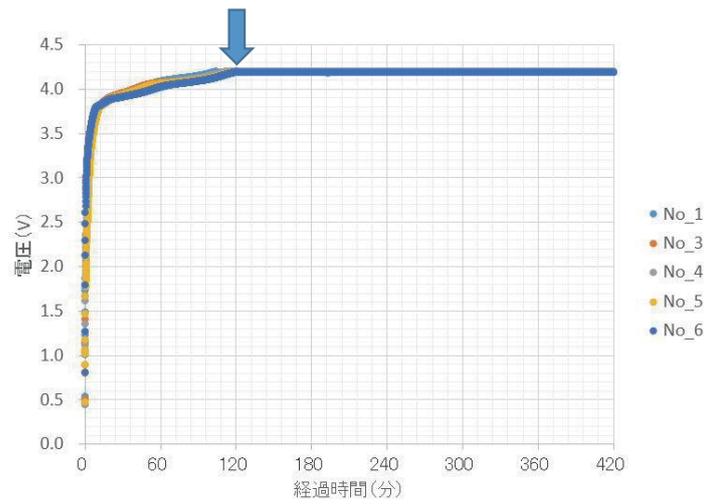
項目	型名	重量比 (g) wt%	
活物質	Graphite	20	90.9
導電助剤	VGCF-H	1.09	5.0
バインダー	POLYSOL	0.44	2.0
増粘剤	CMC ダイセル 2200	0.33	1.5

← 昭和電工製カーボンナノチューブ
← 昭和電工製 LB-300 (ステレンアクリル酸エステル水溶液)
← ダイセルミライズ製 CMC ダイセル 2200 (水溶性高分子)

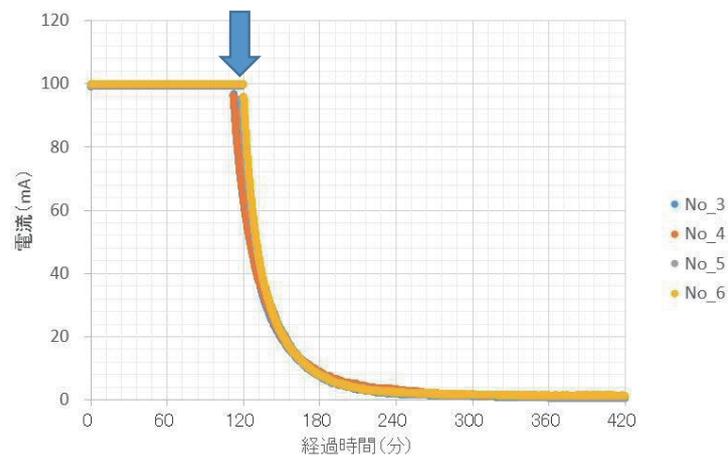
0.33gCMC 水溶液

100g 水溶液	$0.33 \times 100 / (0.33 + 99.67) =$	0.33 wt%
30g 水溶液	$0.33 \times 100 / (0.33 + 29.67) =$	1.1 wt%
20g 水溶液	$0.33 \times 100 / (0.33 + 19.67) =$	1.7 wt%
10g 水溶液	$0.33 \times 100 / (0.33 + 9.67) =$	3.3 wt%

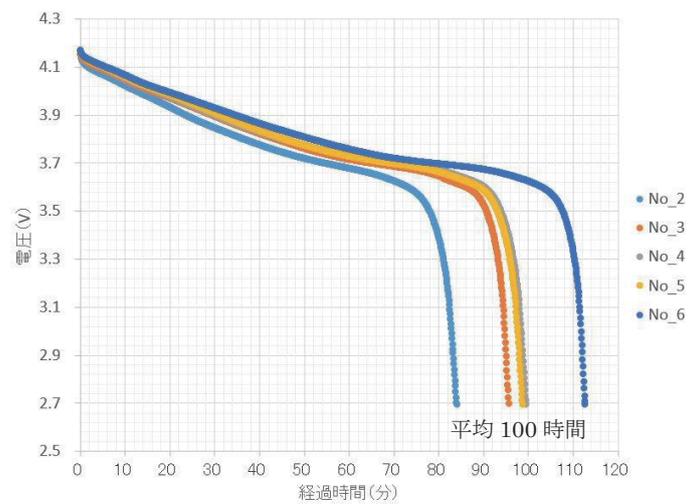
- <工程 (水溶液混合)>
- ① 1.1wt% CMC 水溶液を 30 g 作成
 - ↓
 - ② Graphite を 10 g 投入 (半分)
 - ↓
 - ③ 攪拌 約 3 分
 - ↓
 - ④ GraphiteLTO を 10 g 投入 (残り半分)
 - ↓
 - ⑤ 攪拌 約 3 分
 - ↓
 - ⑥ VGCF-H を 1.09 g 投入
 - ↓
 - ⑦ 攪拌 約 3 分
 - ↓
 - ⑧ POLYSOL を 0.44 g 投入
 - ↓
 - ⑨ 攪拌 約 5 分



(a) 充電電圧特性

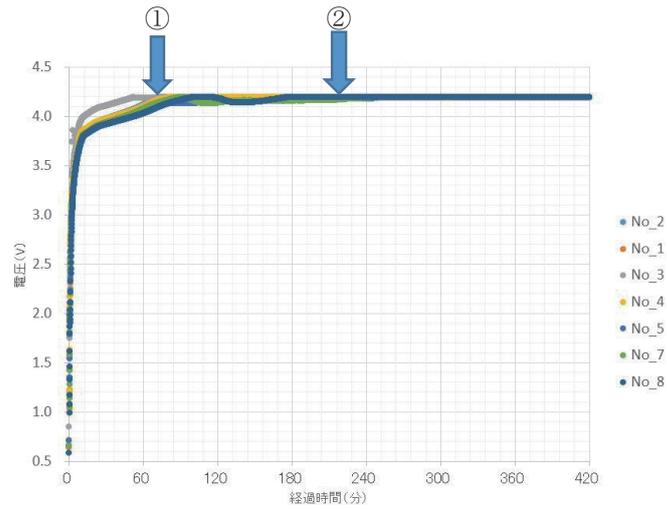


(b) 充電電流特性

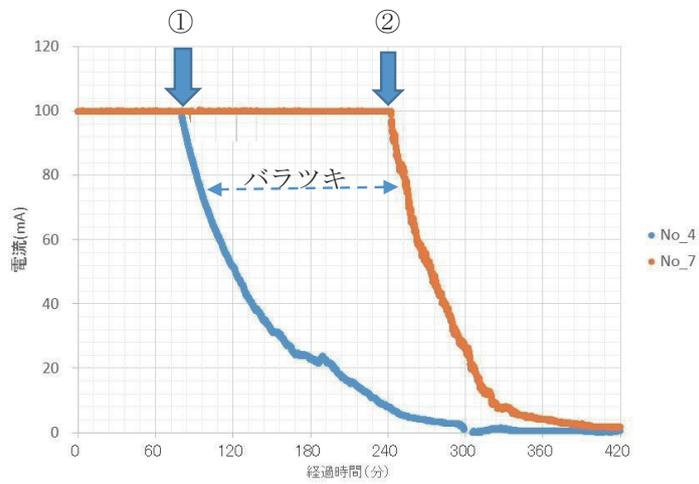


(c) 放電特性

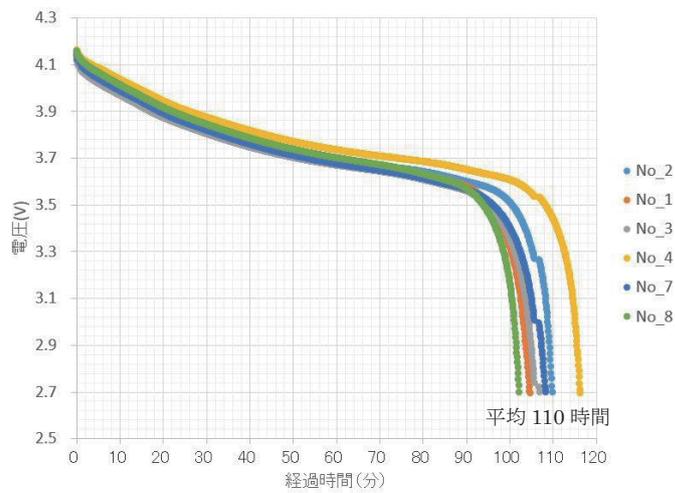
図 21 従来タイプの充放電特性



(a) 充電電圧特性



(b) 充電電流特性



(c) 放電特性

図 22 水系タイプの充放電特性

表5 ベーキング後の従来タイプと水系タイプの塗工厚みの測定例
(a) 従来タイプ

	A			B			C			D			E			F		
	単位: μm			単位: μm			単位: μm											
総厚	活性層	片面	総厚	活性層	片面	総厚	活性層	片面										
111	102	51	100	91	45.5	96	87	43.5	84	75	37.5	129	120	60	91	82	41	
97	88	44	86	77	38.5	116	107	53.5	111	102	51	103	94	47	128	119	59.5	
108	99	49.5	105	96	48	100	91	45.5	105	96	48	107	98	49	95	86	43	
平均	105	96	48	97	88	44	104	95	48	100	91	46	113	104	52	105	96	48

銅箔厚み: $9\mu\text{m}$

(b) 水系タイプ

	A			B			C			D			E			F			G			H				
	単位: μm																									
総厚	活性層	片面	総厚	活性層	片面																					
126	117	58.5	112	103	51.5	115	106	53	113	104	52	106	97	48.5	114	105	52.5	121	112	56	116	107	53.5			
132	123	61.5	129	120	60	128	119	59.5	133	124	62	126	117	58.5	121	112	56	129	120	60	126	117	58.5			
134	125	62.5	139	130	65	130	121	60.5	132	123	61.5	130	121	60.5	127	118	59	122	113	56.5	141	132	66			
平均	131	122	61	127	118	59	124	115	58	126	117	59	121	112	56	121	112	56	124	115	58	128	119	59		

銅箔厚み: $9\mu\text{m}$

5. 活物質 LTO と C-SiO を使用した充放電特性実験

負極活物質 LTO (チタン酸リチウム、新興化学工業製 SCT-1) と C-SiO (C コート酸化ケイ素、大阪チタニウムテクノロジーズ製) を使用したスラリー作製レシピを表6に示す。

LTO のスラリーは、水系のバインダーと増粘剤、繊維型の導電助剤を使用した。SCT-1 の物性値を表7に示す。

C-SiO のスラリーは、バインダーとして LIB 専用のポリアミドイミド (昭和電工製 PAI-1, 固形分 32%) を、電極液体として Graphite のときと同様に NMP を使用した。有機系スラリーとしての扱いになる。NMP を添加し塗布に適した粘度になるように、具体的には、活物質を含む全固形分 50% の NMP 溶液になるように希釈する (図 23)。C-SiO スラリー塗工後のベーキングは、プレキュアとして $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、30 分、本硬化条件として $270\text{ }^\circ\text{C}$ 、30 分とした。

ポリアミドイミドは、分子骨格中にアミド結合とイミド結合をもち、塗膜強度が高く、集電体との密着性を高めた耐熱樹脂で、膨張収縮が大きいシリコン系活物質を使用した負極合金系電極構成用のバインダーとして使用されている。バインダーとしてのポリアミドイミドはアミド結合とイミド結合の前駆体を NMP に溶解した粘性のある溶液で、溶媒を除去したのち高温で加熱することによりポリイミドの転化反応が進みポリイミドのもつ優れた特性 (密着性

と耐熱性) が発現する。ポリアミドイミド PAI-1 の材料特性を表8に示す。

LTO と C-SiO のスラリー塗工厚みの測定例を表9に示す。塗工速度など同じ条件で手動塗工作業を実施した。LTO の場合は、Graphite の場合の表5に示す塗工厚みとほぼ同程度であったが、C-SiO の場合は $10\text{--}15\mu\text{m}$ 程度塗工厚みが薄く、数回製作した塗工シートでも塗工厚みには再現性が得られた。

LTO と C-SiO の充放電特性を図 24 と図 25 に示す。充放電条件は Graphite の場合と同様である。両者の充電特性の形状には顕著な差異は見られないが、放電容量に大きな差異が見られた。放電容量の概算値は、LTO の場合は、 $100\text{ mA} \times 30\text{ minute}/60\text{ minute} = 50\text{ mAh}$ 、C-SiO の場合は $100\text{ mA} \times 70\text{ minute}/60\text{ minute} = 116\text{ mAh}$ であり、C-SiO の放電容量は LTO の場合の約 2 倍である。

表6 LTO水系スラリーとC-SiO有機系スラリーの作製レシピ

(a) LTO の水系スラリーの作製レシピ

項目	型名	混合割合	(g) wt%
活物質	LTO	20	91.5
導電助剤	VGCF-H	1.09	5
バインダー	POLYSOL	0.44	2
CMC	CMC ダイセル 2200	0.33	1.5

<- 昭和電工製カーボンナノチューブ
 <- 昭和電工製 LB-300 (ステレンアクリル酸エステル水溶液)
 <- ダイセルミライズ製 CMC ダイセル 2200 (水溶性高分子)

0.33gCMC 水溶液

100g 水溶液	$0.33 \times 100 / (0.33 + 99.67) =$	0.33 wt %
30g 水溶液	$0.33 \times 100 / (0.33 + 29.67) =$	1.1 wt %
20g 水溶液	$0.33 \times 100 / (0.33 + 19.67) =$	1.7 wt %
10g 水溶液	$0.33 \times 100 / (0.33 + 9.67) =$	3.3 wt %

<工程 (水溶液混合)>

- ① 1.1wt% CMC 水溶液を 30 g 作成
- ↓
- ② LTO を 10 g 投入 (半分)
- ↓
- ③ 攪拌 約 3 分
- ↓
- ④ LTO を 10 g 投入 (残り半分)
- ↓
- ⑤ 攪拌 約 3 分
- ↓
- ⑥ VGCF-H を 1.09 g 投入
- ↓
- ⑦ 攪拌 約 3 分
- ↓
- ⑧ POLYSOL を 0.44 g 投入
- ↓
- ⑨ 攪拌 約 5 分

(b) C-SiO スラリー作製レシピ

型名	混合割合 (g)		
		1/10	wt%
C-SiO	80	8	26.3
VGCF-H	5	0.5	1.6
PAI-1 (固形分 32%)	30	3	9.9
NMP	189.2	18.9	62.2
プレキュア : 80 °C、30 分 本硬化 : 270 °C、30 分 (空气中)			

	80
	5
固形分 32% ->	9.6
固形分 Total (g) ->	94.6
NMP 追加 (固形分 50%) ->	189.2

<スラリー作製工程>

- ① NMP(18.9 g)・ポリイミドアミド (3 g) 溶液を作成
- ↓
- ② C-SiO を 8 g 投入
- ↓
- ③ 攪拌
- ↓
- ④ VGCF-H を 0.25 g 投入 (半分)
- ↓
- ⑤ 攪拌
- ↓
- ⑥ VGCF-H を 0.25 g 投入 (残り半分)
- ↓
- ⑦ 攪拌

表7 SCT-1 の物性値

項目	単位	スペック	測定値
比表面積 (SSA)	m ² /g	5 ~ 7	5.6
嵩密度 (B.D.)	g/cm ³	0.3 ~ 0.6	0.4
タップ密度 (T.D.)	g/cm ³	0.9 ~ 1.2	1.1
粒度	μm	D50=5 ~ 15、D100<40	D50=9.0、D100=31.1
純度	%	>98	99.7
水分	%	0.3 以下	0.2

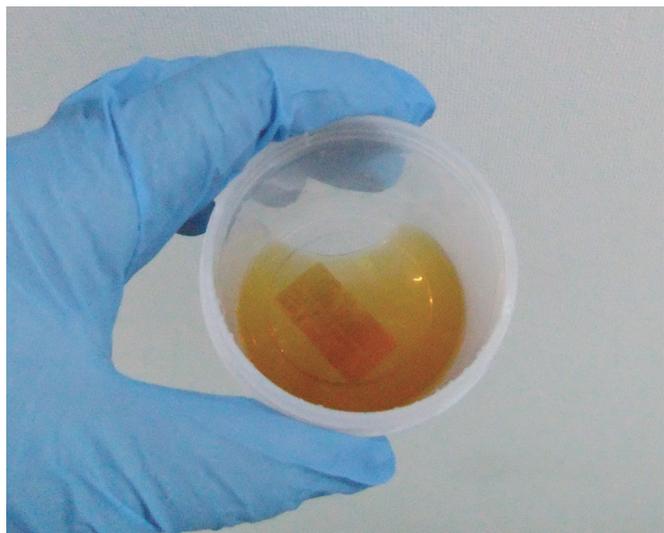


図 23 ポリアミドイミドを NMP へ混入、希釈

表 8 ポリアミドイミドのバインダーとしての材料特性

項目	単位	特性値
外観	—	褐色液体
不揮発分	%	21
粘度	Pa・s	8
溶剤組成比 NMP	%	100
密着性	%、クロスカット残率	100
機械特性	Mpa、引張強度	162
	%、伸び率	18
硬化条件	80°C /30min → 270°C /30min(空气中)	

表 9 ベーキング後の LTO と C-SiO の塗工厚みの測定例

(a) LTO の場合

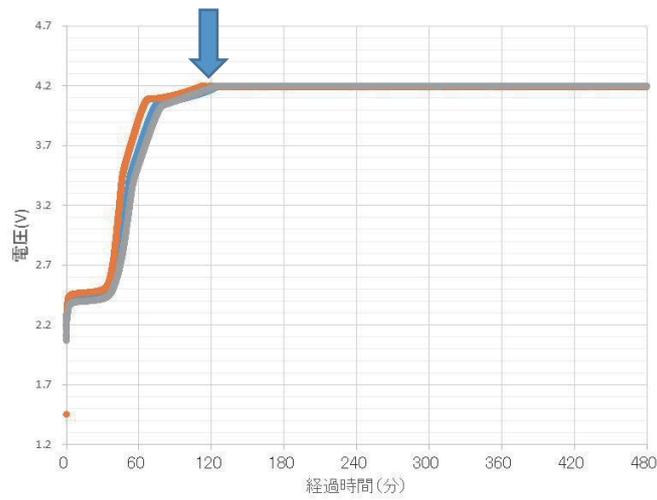
	A 単位: μm			B 単位: μm			C 単位: μm			D 単位: μm			E 単位: μm		
	総厚	活性層	片面	総厚	活性層	片面	総厚	活性層	片面	総厚	活性層	片面	総厚	活性層	片面
	113	104	52	105	96	48	109	100	50	114	105	53	104	95	48
	133	124	62	140	131	65.5	116	107	53.5	118	109	55	115	106	53
	132	123	61.5	130	121	60.5	126	117	59	113	104	52	115	106	53
平均	126	117	59	125	116	58	117	108	54	115	106	53	111	102	51

銅箔厚み: 9 μm

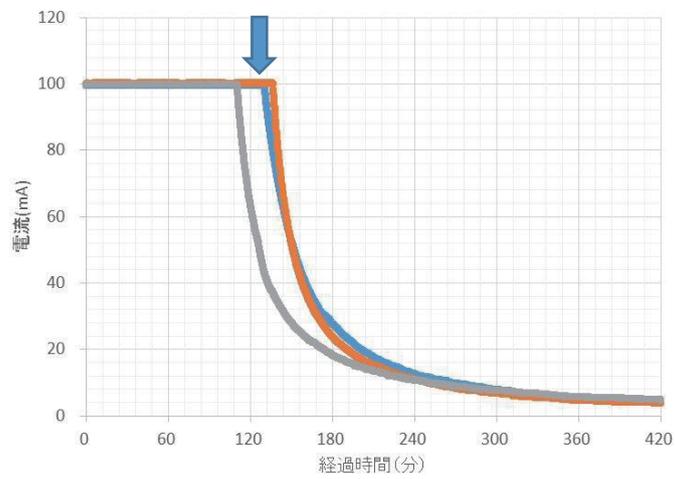
(b) C-SiO の場合

	A 単位: μm			B 単位: μm			C 単位: μm			D 単位: μm		
	総厚	活性層	片面									
	83	74	37	84	75	37.5	82	73	36.5	84	75	37.5
	92	83	41.5	85	76	38	91	82	41	92	83	41.5
	91	82	41	91	82	41	89	80	40	84	75	37.5
平均	89	80	40	87	78	39	87	78	39	87	78	39

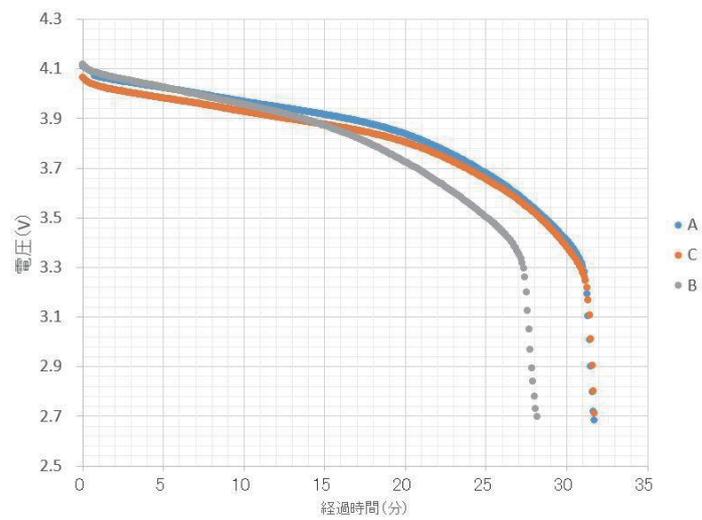
銅箔厚み: 9 μm



(a) 充電電圧特性

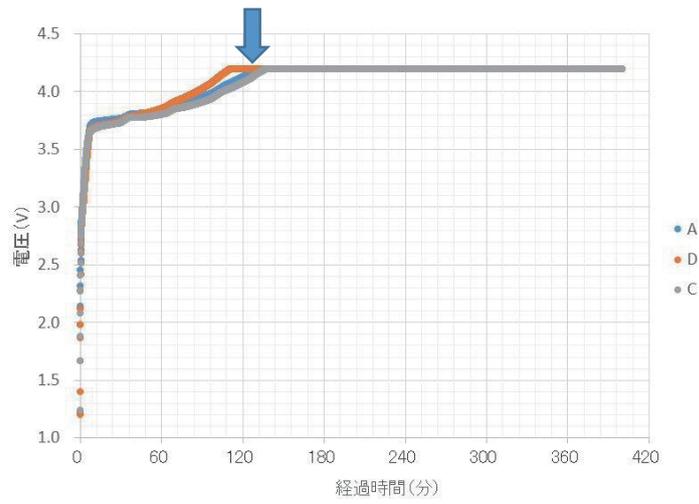


(b) 充電電流特性

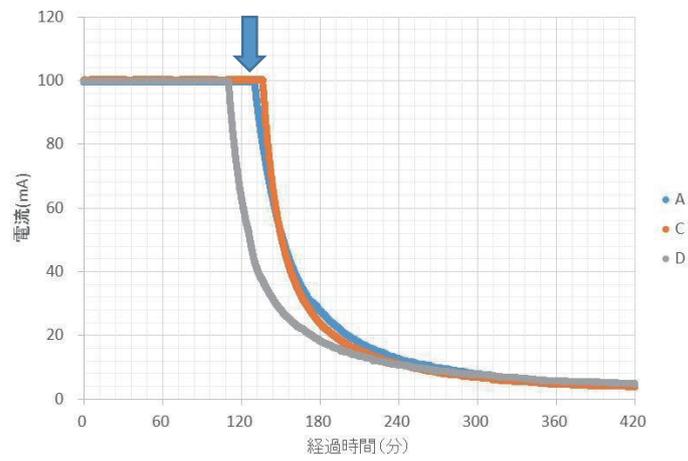


(c) 放電特性

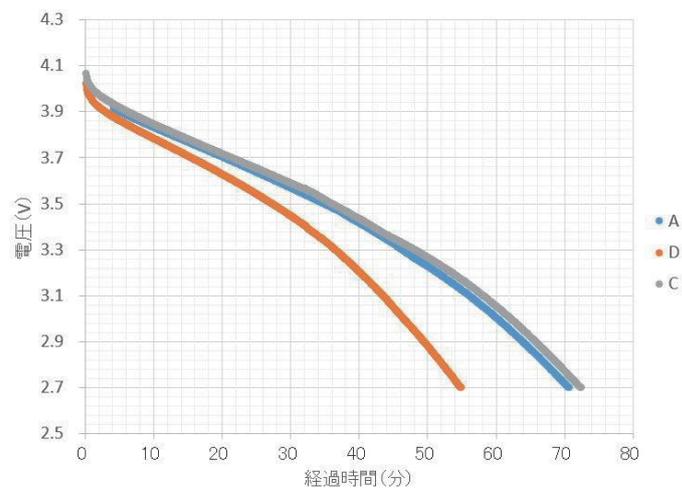
図 24 LTO の充放電特性



(a) 充電電圧特性



(b) 充電電流特性



(c) 放電特性

図 25 C-SiO の充放電特性

6. 水系バインダー SBR と POLYSOL を使用した充放電特性実験

SBR（スチレンブタジエンゴム）水溶液バインダーとして、Eternal Materials 社の BA2001T のサンプルが提供されたので、活物質 LTO を使用し、昭和電工製水系バインダー POLYSOL（LB-300、スチレンアクリル酸エステル水溶液）を使用した場合の図 24 の充放電特性と比較評価した。

SBR と POLYSOL の負極用水系バインダー（導電性を持たない抵抗体）としての差異は、活物質表面

の覆い方が異なることである。すなわち、SBR は活物質に対して面接触であるのに対して、POLYSOL は点接触になっている。このため POLYSOL は負極活物質の導電性への阻害が少なくなると期待されている。

バインダー SBR を使用した LTO スラリー作製レシピを表 10 に示す。最初に、1.1wt% CMC 水溶液を 30 g 作製し、続いて、活物質 LTO、導電助剤 VGCF-H、バインダー SBR を投入、混合した。

バインダー SBR を使用した場合の塗工厚みの測定例を表 11 に、充放電特性を図 26 に示す。塗工厚みについては、POLYSOL を用いた場合の表 8(a) の場合

表 10 バインダー SBR を使用したスラリー作製レシピ

項目	型名	重量比	(g) wt%
活物質	LTO	20.0	90.4
導電助剤	VGCF-H	1.09	4.9
バインダー	BA2001T	0.44	2.0
CMC	CMC-D (2% 固形分)	0.60	2.7

30g 水溶液

2%CMC 水溶液

100 g 水溶液	$2 \times 100 / (2 + 98) =$	2.0 wt %
30 g 水溶液	$0.6 \times 100 / (0.6 + 29.4) =$	2.0 wt %
10 g 水溶液	$0.2 \times 100 / (0.2 + 29.4) =$	2.0 wt %

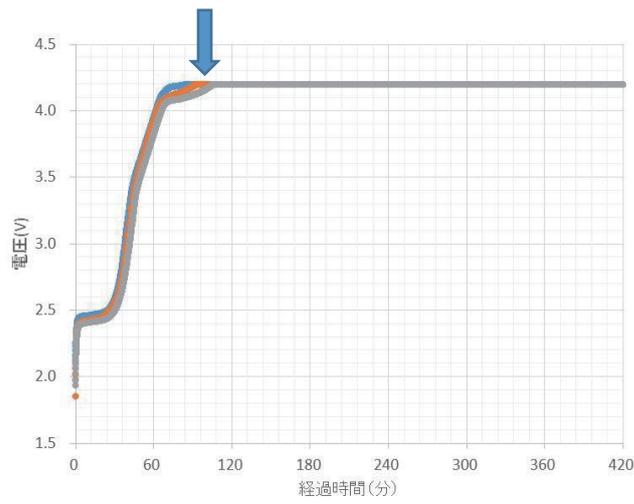
<工程（水溶液混合）>

- ① 2wt% CMC 水溶液 (CMC-D) を 30 g 抽出
- ↓
- ② LTO を 10 g 投入 (半分)
- ↓
- ③ 攪拌 約 3 分
- ↓
- ④ LTO を 10 g 投入 (残り半分)
- ↓
- ⑤ 攪拌 約 3 分
- ↓
- ⑥ VGCF-H を 1.09 g 投入
- ↓
- ⑦ 攪拌 約 3 分
- ↓
- ⑧ BA2001T を 0.44 g 投入
- ↓
- ⑨ 攪拌 約 5 分

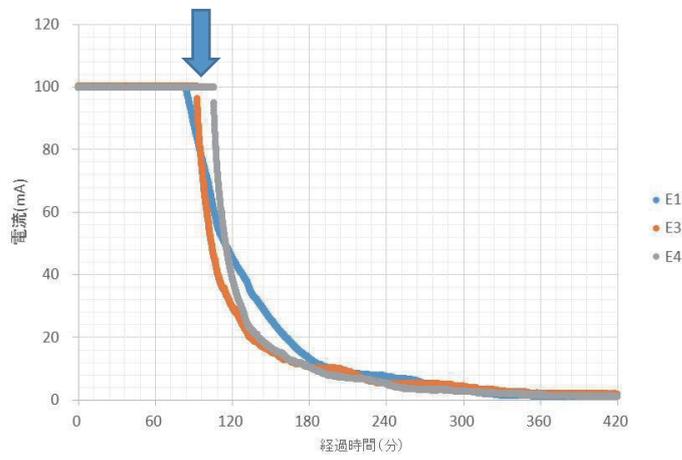
表 11 ベーキング後の塗工厚みの測定例

	A 単位: μm			B 単位: μm			C 単位: μm			D 単位: μm		
	総厚	活性層	片面									
	113	104	52	121	112	56	120	111	56	122	113	57
	197	188	94	112	103	52	114	105	53	118	109	55
	121	112	56	117	108	54	125	116	58	127	118	59
平均	144	135	67	117	108	54	120	111	55	122	113	57

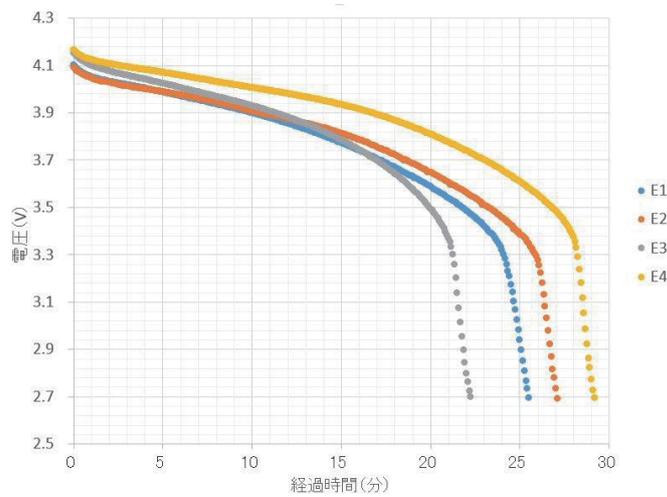
銅箔厚み: $9 \mu\text{m}$



(a) 充電電圧特性



(b) 充電電流特性



(c) 放電特性

図 26 バインダー SBR を使用した場合の充放電特性

とほぼ同程度の値で、大きな差異は認められない。

充放電特性については、PLYSOL を用いた場合の図 25 とほぼ同じ傾向がみられ、放電容量の推定値についてもほぼ同レベルである。

本実験による研究室レベルにおいては、SBR と POLYSOL による顕著な差異はみられなかった。

7. まとめ

LIB 用の負極活物質として広く用いられてきた Graphite を使用した有機系の従来タイプと水系の補助剤を使用した水系タイプについてポーチ型セル型電池を作製して充放電時の比較評価を実施した。また、安全性や急速充放電性に優れた LTO と Graphite に比較して放電容量が大きい C-SiO について充放電比較評価を実施した。さらに、活物質 LTO を用いて水系バインダーで特徴、構造が異なる SBR と POLYSOL を使用した場合の充放電比較評価を実施した。これらの電池作製の過程で、水系のバインダーと増粘剤、導電助剤として繊維型のカーボンナノチューブ、C-SiO に対応したバインダーであるポリアミドイミドを組み合わせてスラリーを作製した。

得られた結果を以下に要約する。

(1) スラリー作製の攪拌機として、従来から広く使用されてきた遊星式攪拌機は使用しないで、20 数グラム程度の小容量のスラリー作製のため研究用のタッチ式ミキサーを使用した。本研究で使用した数種類の活物質や補助剤を手動攪拌して予定通りの粘性をもつスラリーを作製することができた。作製したスラリーは集電体（銅箔）にコータバーで塗工することができた。

(2) Graphite を使用し、NMP や A.B. などを使用した有機系の従来タイプと、水系のバインダーと増粘剤、繊維型のカーボンナノチューブを使用した水系タイプの充放電時の比較評価を実施した。バラツキはあるものの大きな差異は認められなかったが、水系タイプは従来タイプに比較して放電終了までの放電時間が若干長くなる傾向がみられた。放電容量の推定値は、大略 170 - 180 mAh であった。

スラリー塗工、ベーキング後の塗工厚みについては、水系タイプは従来タイプに比較して約 10 μm 厚

く塗布できたが、この差異は、放電容量の顕著な差異にはいたらなかった。

(3) 負極活物質として、安全性や急速充放電性に優れた LTO と電池容量アップと負極体積膨張や劣化を抑える C-SiO を使用した充放電特性実験を実施した。LTO のスラリー作製は、水系のバインダーと増粘剤、繊維型の導電助剤を使用した。C-SiO のスラリーは、バインダーとして LIB 専用のポリアミドイミドを、希釈用の電極液体として Graphite のときと同様に NMP を使用した。

LTO と C-SiO のスラリー塗工厚みについては、LTO の場合は、Graphite の場合とほぼ同程度であったが、C-SiO の場合は 10-15 μm 程度薄い塗工厚みであった。

LTO と C-SiO の充放電特性については、充電特性の形状には顕著な差異は見られなかったが、放電容量に大きな差異が見られた。放電容量の概算値は、LTO の場合は 50 mAh、C-SiO の場合は 116 mAh であり、LTO の場合の約 2 倍の電池容量が得られた。

(4) 活物質 LTO を使用した、SBR 水溶液バインダー (BA2001T) と昭和電工製水系バインダーの POLYSOL (LB-300) を使用した場合の充放電比較評価を実施した。塗工厚みについては、バインダー SBR の場合は、POLYSOL を用いた場合とほぼ同程度の値で、大きな差異は認められなかった。

また、充放電特性については、両者はほぼ同じ傾向がみられ大きな差異は認められず、放電容量の推定値についてもほぼ同レベルであった。SBR と POLYSOL による顕著な差異はみられなかった。

(5) 負極活物質 Graphite、LTO、C-SiO を使用し、水系のバインダーや増粘剤を用いてセル電池を作製し、充放電評価を実施した結果、従来の有機系の電池と同じように試作した水系電池は最低限の電池性能（残留電圧や電池端子電圧、初期充放電特性）を得ることができた。セル電池としての放電容量については、Graphite を使用した従来タイプと比較して同レベルのパフォーマンスを得ることができた。

(6) 今後の研究課題として、品質や特性など安定した負極シートを基準として、正極活物質として、従来の LiCoO_2 と新素材である NCA（ニッケル酸リチウム）との比較評価、次に、本研究で実施した電池構成を用いた電解液のゲル化による固体電池の作製に

ついて検討していきたい。

に感謝する。

謝辞

本研究に際し、実験に協力していただいた、本学経済学部経済学科3年生の伊勢瑞歩氏、橋本愛莉氏に感謝する。

また、負極活物質や水系バインダーなど、貴重なサンプルと技術情報を提供していただいた各メーカ

参考文献

- (1) 山崎友紀, 笹雪乃, 白田昭司, “リチウム塩を含む電解液をゲル化した新固体電池の開発—リチウムイオン電池の製造技術と機材を活用した—”, 法政大学多摩研究報告 37, p.34-42, 2022