

リチウムイオン電池の安全性向上に向けた機能性印刷の開発

Development of Printing Technology to Improve the Safety of Lithium-ion Batteries

柳田 英雄* Hideo YANAGITA	座間 優** Yu ZAMA	大村 知也** Tomoya OHMURA	菅野 佑介** Yusuke KANNO	野勢 大輔** Daisuke NOSE
川瀬 広光** Hiromitsu KAWASE	松岡 康司** Koji MATSUOKA	東 隆司** Ryuji HIGASHI	升澤 正弘** Masahiro MASUZAWA	綾 大** Dai AYA
栗山 博道** Hiromichi KURIYAMA	鈴木 栄子** Eiko SUZUKI	後河内 透** Toru USHIROGOCHI		

要 旨

リチウムイオン二次電池は高エネルギー密度化、大型化の方向で市場が拡大しているが、一方で安全性との両立に課題があった。

我々はリコーの印刷技術を用いて電極上へ耐熱セラミック層を印刷する技術を確立した。1000℃以上の耐熱性を持つアルミナ Al_2O_3 をインクジェットインク化し、電極上へ直接印刷することで、異常発熱時におけるリチウムイオン二次電池の安全性を向上させた。またこれまで他の印刷方式で課題となっていた印刷品質の課題や出力性能の低下を、インク組成や使用材料の変更により解決した。インクジェット印刷は非接触印刷であるため、下地電極へダメージを与えることなく薄膜印刷が可能であることが確認できた。

電池材料のインクジェット印刷では更なる高次安全技術の確立として、現状のポリオレフィンセパレータの置き換えを狙う耐熱性セパレータの開発や燃焼系材料を使用しない固体電解質材料によるセパレータ層印刷の技術を開発している。

ABSTRACT

The market for lithium-ion secondary batteries has been moving in the direction of higher energy density and larger size, but this comes with the challenge of achieving compatibility with safety.

We have established a technology to print a heat-resistant ceramic layer on the electrode using Ricoh printing technology. Alumina Al_2O_3 , which has a heat resistance of 1000°C or higher, was converted into an inkjet ink and printed directly on the electrode to improve the safety of lithium-ion secondary batteries during abnormal heat generation. In addition, we have solved the problems of print quality and decreased output performance, which have been issues in other printing methods, by changing the ink composition and materials used. Since ink jet printing is non-contact printing, we were able to perform thin film printing without damaging the base electrode.

In order to establish higher-order safety technology for inkjet printing of battery materials, we are developing a heat-resistant separator to replace the current polyolefin separator and a separator layer printing technology using a solid electrolyte material that does not use combustion.

* 材料技術開発センター
Material and Advanced Technology Development Center

** PB開発推進センター
Printed Battery Material & System Development Center

1. 背景と目的

リチウムイオン二次電池は携帯電話やデジタルスチルカメラ等に搭載され普及してきたが、近年では更に電動自動車、蓄電池、パワーツール等へと市場を拡大し、且つエネルギー密度も増加傾向にある。それに伴って市場での発火事故件数が増加し大きな問題となっている。

電池の発火事故の多くは、リチウムイオン電池内部の正極と負極が何らかの異常事態により電気的に短絡することにより発生するものである。本研究はこのような発火事故を防ぐために開発したものである。

2. 電池の構造と発火のメカニズム

2-1 リチウムイオン電池とは

2-1-1 電池に使用される部材と充放電メカニズム

Fig. 1にリチウムイオン電池の構成図を示す。通常、リチウムイオン電池は正極、負極、セパレータ、電解液で構成されており、これらを重ねて捲回また積層した素子を、金属缶やラミネートフィルムに封入して構成されている。

リチウムイオンが正極からセパレータを通して負極に吸蔵されることを充電と呼び、負極から再びセパレータを通して正極にリチウムイオンが吸蔵されることを放電と呼ぶ。電解液は負極、正極、セパレータの空隙内に満たされ、リチウムイオンを運搬する役割を担う。

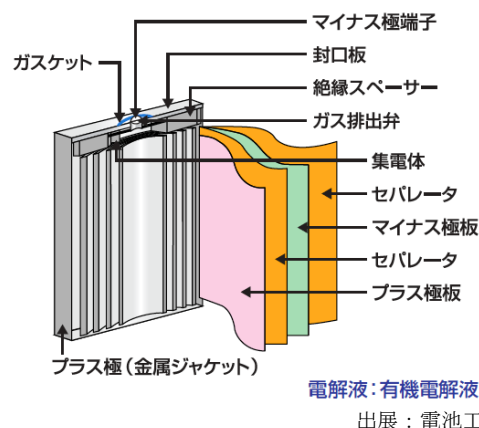


Fig. 1 Lithium-ion battery configuration (square battery).

2-1-2 リチウムイオン電池の発火メカニズム

電池の内部には多数の可燃性材料が存在している。負極に使用されるカーボン材料、バインダ、正極に使用される導電材（主としてカーボンが使用される）、バインダ、そして電解液、セパレータ、樹脂製の絶縁材料等（ガスケット、絶縁保護テープ類等）。

Fig. 2にリチウムイオン電池の発火メカニズムを示す。横軸にリチウムイオン電池が短絡してから時間経過、縦軸に温度上昇とその際に発生する事象を示した。充電した電池が電池内部で短絡した際の発火のメカニズムは以下の通りである。

◆発火メカニズム¹⁾

- ① 電池内部で短絡が発生する。
- ② 短絡箇所で大電流が流れ、ジュール発熱により温度が上昇する。
- ③ 100℃近辺まで電池の温度が上昇すると負極上の保護被膜が壊れ、電解液の還元分解と発熱が起きる。
- ④ 熱により樹脂セパレータが融解し、短絡箇所が拡大して、更に温度上昇が加速する。
- ⑤ 200℃近辺で正極と電解液の反応が起こり、正極から酸素が放出されて更に温度が上昇する（熱暴走）。
- ⑥ 電池内部からの火花や異常発熱が原因となって、電解液に着火し、発火する。

このような発火現象を抑えるには①、②の電池の内部短絡の防止，③負極の保護被膜の破壊防止，④セパレータの融解による温度上昇の加速の抑制，⑤正極の熱暴走の抑制が必要となる。

本開発では特に①，②，④の電池の内部短絡防止に着目し，インクジェットを活用により負極上にセラミックを印刷することで，電池の短絡，短絡箇所拡大を防止し，ジュール発熱を抑制することを試みた。

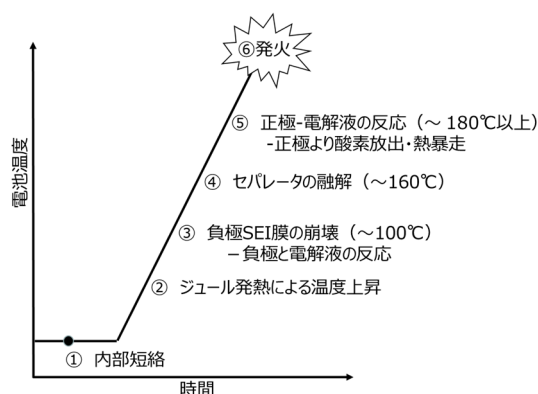


Fig. 2 Ignition mechanism due to internal short circuit¹⁾.

3. インクジェットによるセラミック耐熱層の開発

3-1 グラビア印刷によるプレテスト

インクジェット印刷の優位性検証のため，薄膜印刷に多用されるグラビア印刷でテスト印刷を実施した。

3-1-1 セラミック含有グラビア印刷インクの作製

主溶媒を純水として，アルミナ (Al_2O_3)，CMC (カルボキシ・メチル・セルロース)，SBR (スチレンブタジエンラバー) を加え，粘度200 mPa·secに調整し，グラビア印刷用インクを作製した。

3-1-2 印刷結果

あらかじめ用意したCu箔上にグラファイトを塗布したリチウムイオン電池用負極材上にグラビア印

刷装置を用いて，3-1-1で作製したインクにてテスト印刷を実施した。

セラミック層をグラビア印刷した電極の写真をFig. 3に示す。印刷面に多数のクレータ上の孔が確認された。この孔はインクが電極表面に塗布された直後から発生していることが分かった。グラビア印刷では液膜を電極表面に転写する形で印刷する方式であるため，多孔質である電極内部にインクが浸透し，電極内部に内包した空気が浮き上がってクレータとなっていることが分かった。

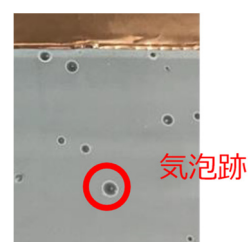


Fig. 3 Ceramic printing by gravure printing.

3-2 インクジェットによるセラミック印刷テスト

3-2-1 セラミック含有インクジェット用インクの作製

本実験では主溶媒として純水を使用した。プロセス概要を以下に示す。

- ① ビーカーにアルミナ (Al_2O_3)，分散材，純水，を入れ，ホモジナイザ (日本精機製作所製 US-600AT) にてプレ分散を実施した。
- ② ①で作製したプレ分散液をビーズミルにて，粒径が $D_{\text{max}} \leq 2.5 \mu\text{m}$ となるまで，解砕，分散した。
- ③ ①で作製した分散液に粘度調整材，湿潤材と結着材を加えて，セラミック含有インクジェット用インクを処方した。

3-2-2 セラミック層の印刷

印刷には産業用インクジェット評価装置のリコー製EV2500を使用した。

3-1-2と同様にあらかじめCu箔上にグラファイトを印刷したリチウムイオン電池用の負極を準備し，

その表面にEV2500を使用して、セラミック層を印刷した。膜厚は3 μm～13 μm程度まで複数種印刷した。

セラミック層をインクジェット印刷した電極の写真をFig. 4に示す。インクジェットを用いた場合にはグラビア印刷で見られたような気泡欠陥は発生しなかった。

負極の電極層はグラファイト粒子が層状に形成された多孔構造であるため、セラミックインクは浸み込みを抑制するために、粘度、表面張力等のインク組成を改良し、電極層に浸み込まない組成とした（特許出願中）。



気泡欠陥が見られない

Fig. 4 Ceramic printing by inkjet method.

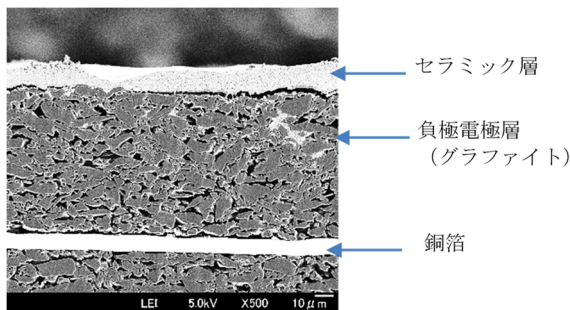


Fig. 5 Ceramic printed negative electrode (SEM image).

Fig. 5にセラミック印刷済み負極の断面を示す。セラミック層の厚みは約10 μm程度である。膜厚はインクの固形分濃度やインクの印刷密度（dpi）で設計可能である。本件では電池テストのため、約2 μm～12 μm程度まで4種類のアルミナ印刷済み電極を作製した。

3-2-3 リチウムイオン電池作製

Fig. 6にアルミナ層の膜厚を約2 μm～12 μm程度まで振って、4種類のアルミナ印刷済み電極を作製した際の電極写真を示す。

アルミナ層を印刷した電極表面の抵抗は、アルミナの層を厚くするほど高抵抗となることが確認された。また、明度を示すL*を測定すると、以下の通りであった。

T1: L*=60.1

T2: L*=70.1

T3: L*=79.3

T4: L*=89.3

L*とはCIE1976(L*, a*, b*)で表される色空間を示す指標であり、L*は色の明度としてL*=0は黒、L*=100は白を示す²⁾。

アルミナインクは、インクの組成によっては電極の空隙に浸み込むため、単純な印刷量（g/m²）では絶縁抵抗値との相関が低い。電極層にアルミナが浸み込むと黒くなり、電極上に形成されると白くなるため、色度L*で数値化することにより、絶縁抵抗値との相関グラフによって、品質を評価することが可能である。Fig. 6により電極抵抗値が高いほど、L*値が高いことが分かる。

作製電極	TRY1	TRY2	TRY3	TRY4
膜厚	薄膜	←→		厚膜
電極抵抗	低	←→		高
電極外観				
色度L*	60.1	70.1	79.3	89.3

Fig. 6 Alumina layer printed negative electrode.

Fig. 7に、試作電池の概要を示す。正極にLiNi_xCo_yO₂-Al（X+Y=1.0。以下、NCAと略す）、負極にグラファイトを用いた。電解液はLiPF₆（六フッ化リン酸リチウム）を塩とし、溶媒にEC（エ

チレンカーボネート), DMC (ジメチルカーボネート), EMC (エチルメチルカーボネート) を混合し, 注液した。

セラミック層 (アルミナ) を負極上に印刷した電極を試作電池とした。また, アルミナ層を印刷していない電極をRef.電池とした。

セル容量は180 mAhで設計し, セラミック層が電池性能へ与える影響を評価した。

【試作電池の概要】

	試作電池	Ref.電池
正極	NCA	
負極	グラファイト	
印刷層	アルミナ	なし
セパレーター	フィルムセパレーター	
電解液	LiPF6 EC/DMC/EMC	
外装	ラミネート	
セル容量	180mAh	
セルサイズ	60×110×2mm	

Fig. 7 Overview of prototype battery.



Fig. 8 Appearance of prototype cell.

3-2-4 電池性能試験

3-2-3で作製した電池を評価した結果をFig. 9に示す。横軸に充電深度 (SOC: State of Charge) を示し, 縦軸に出力密度特性を示す。Ref.に対して, 開発初期にTRYしたセラミック印刷電池では出力性能の低下が確認された。

これはフィルムセパレータに加えて新たにセラミック層を形成したためにLiイオンの透過性が阻害され出力密度の低下につながったと推測された。

●開発初期

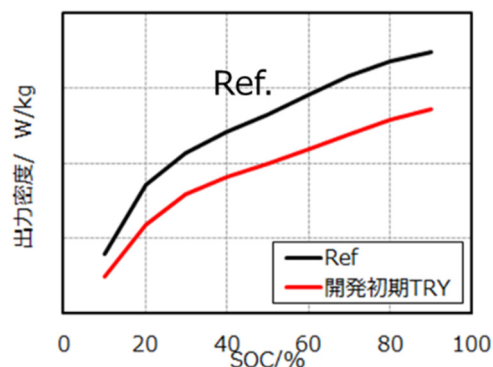


Fig. 9 Power characteristics of early development ceramic printing battery.

本開発ではイオン透過性の阻害となる要因を抽出し, インク組成及び, セラミック印刷層の構造を改質することで, イオンの透過性を改善することに成功した。

Fig. 10に改良したセラミックインクを使用した電池の出力性能評価結果を示す。T1~T4はそれぞれ目付量 (mg/cm²) を変えた3-2-3で作製したセラミック層印刷電極を使用した。開発初期のような出力性能の低下は見られず, 且つ, 目付量増による出力性能の低下も見られない。

●アルミナ印刷電池

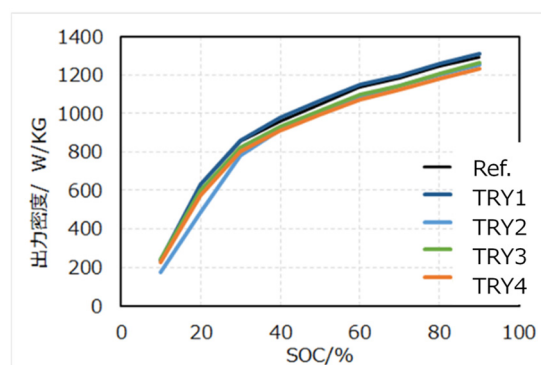


Fig. 10 Performance of ceramic printed batteries after power characteristics improvement.

3-2-5 安全性試験

次に、3-2-3で作製したセラミック印刷済み電極を使用して電池の釘刺し安全性試験を実施した。

電池の積層数を上げて1300 mAhとして安全性試験を実施した結果をFig. 11に示す。釘刺し試験を実施した結果、セラミック層を印刷していないRef.電池は激しく発煙し、その後発火した。セラミック層を印刷した電池では発煙は確認されたが、発火を抑制することができた。またセラミック層の目付量(=厚み)を増やすほど、発煙の量が減っていくことが確認された。電池の設計や容量により目付量を設定することで、電池の安全性を調整することができる。

試験セル	Ref.電池	試作電池			
	Ref.	TRY1	TRY2	TRY3	TRY4
電極外観					
刺し試験					

L*:60.1
L*:89.3

安全性×
安全性○
安全性○

Fig. 11 Results of nail penetration test performed for each basis weight of ceramic layer.

4. 考察

4-1 電池の安全性が向上した要因について

今回、電極上へセラミック層を印刷することによって、電池の釘刺し安全性が向上することが確認できた。従来の樹脂セパレータのみの場合にはFig. 12のように、電極と釘とが接触して短絡し、発火・発煙に至ると思われる。

セラミック層の形成により、釘と電極の間にセラミック層が介在し、短絡を抑制し、ジュール発熱を抑制することができると思われる。

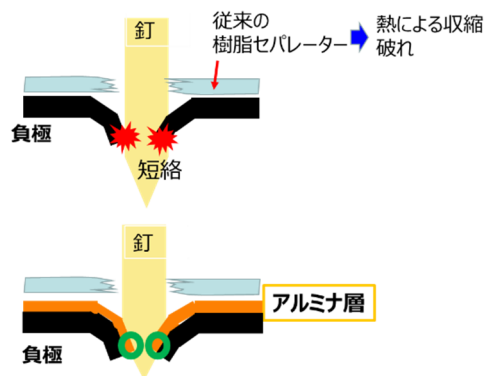


Fig. 12 Mechanism of short circuit prevention by alumina layer.

5. 結論

5-1 結論

今回、インクジェットを活用してリチウムイオン電池の表面にセラミック層を形成することにより、リチウムイオン電池の釘刺し安全性を向上させることができた。インクジェットを活用することのメリットは以下のように考えている。

- ・ 電極上へ非接触で印刷できるため、電極表面へダメージを残すことなく印刷が可能。
- ・ インクジェットの均一な液滴により、安定した膜厚が実現可能。
- ・ これまでグラビアやダイ方式では実現困難であった凹凸面(活物質粒子)への薄膜印刷が可能。

本技術を活用し、機能性印刷の実現を目指す。

5-2 将来展望

本件ではリコーの培ったインクジェット技術により電極上へ直接耐熱絶縁層を印刷することにより、リコーが目指す「機能する印刷」の具現化を実現した。加えて、電池材料や多孔質材料の印刷が完成すれば、電池は自由な形状で印刷により製造することが可能となる。電池の形状によりデバイスの形状が制限される従来の製造から解放され、電池製造プロセスに向けて、新たな価値の提供を目指す。

参考文献

- 1) J.Yamki: Thermal Stability of Materials Used in Lithium-Ion Cells, *Netsu Sokutei*, Vol. 30, pp. 3–8 (2003).
- 2) 日本工業規格, 測色-第4部: CIE1976 L*a*b*色空間, JIS Z 8781-4 (2013).