

# 次世代正極スラリーへの炭酸ガスの利用について

## 次世代正極材料

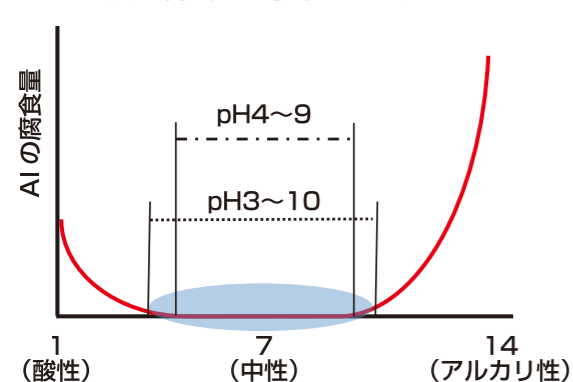
高ニッケル三元系やNCA系などが有望

## 高ニッケル系正極活物質の問題点

**水系** 強アルカリ性スラリーによる  
Al 集電体の腐食

**溶媒系** PVdFバイнда等スラリーの  
ゲル化

pH3~10の範囲から逸脱すると、  
Al箔が腐食し、水素ガスが発生する



ゲル化したPVdF系スラリー



NCA : CB : PVdF=90 : 5 : 5wt.%、  
自公転式ミキサー、2000rpm、30分後、  
溶媒 : NMP

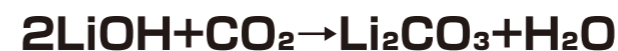
## 新技術提案

炭酸ガスとキャビテーション効果を用いて次世代正極材料の  
「問題解決」及び「工程の簡略化」を実現

- 多様な高ニッケル系正極活物質を選択できる。
- バイндаの選択肢が拡大し、高付加価値電池の設計が可能となる。(高温特性や高出力特性など)

# 水系スラリー 炭酸ガスとキャビテーション効果による中和

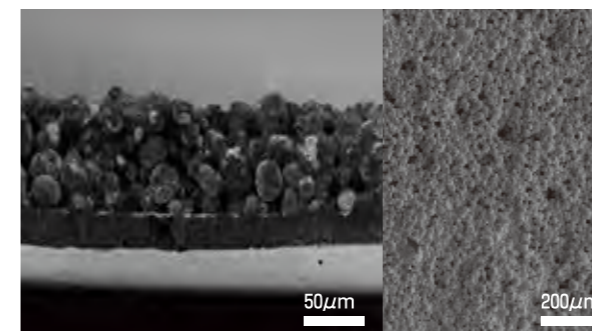
## 炭酸ガスによる中和反応



ジェットペースタのキャビテーション効果を利用することにより、簡単に中和することが可能となった。

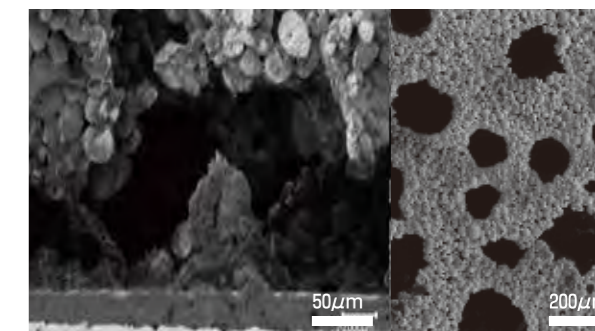


炭酸ガス有 pH7.9



Cross section Surface  
NCA:CB: アクリル系バイнда =92:4:4 (wt.%)

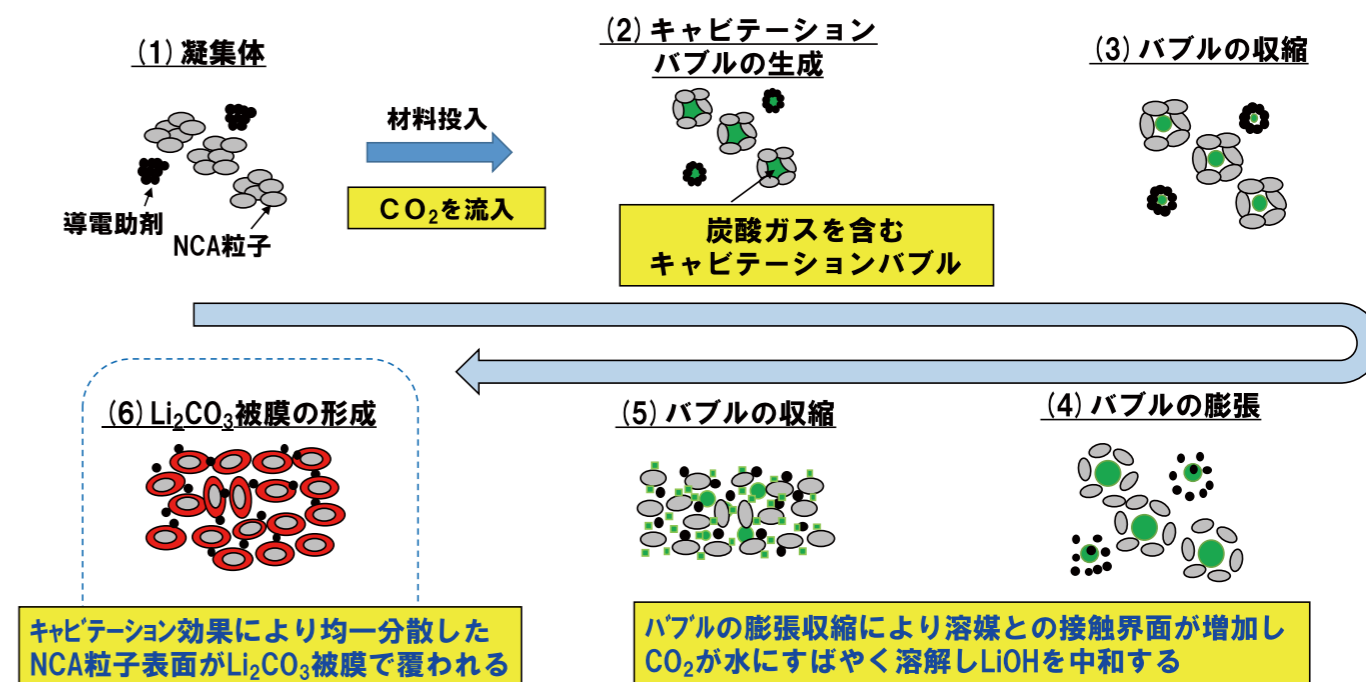
炭酸ガス無 pH12.3



Cross section Surface

下記の反応式で水素が発生し、多孔となる。  
 $2\text{Al} + 2\text{LiOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Li}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2 \uparrow$

## 【キャビテーション効果を用いた炭酸ガス処理のメカニズム】



# 水系スラリー 炭酸ガス処理による電池特性の改善及び粒子表面の比較

水系スラリーでも PVdF バインダと同程度の放電容量

## 【試験条件】

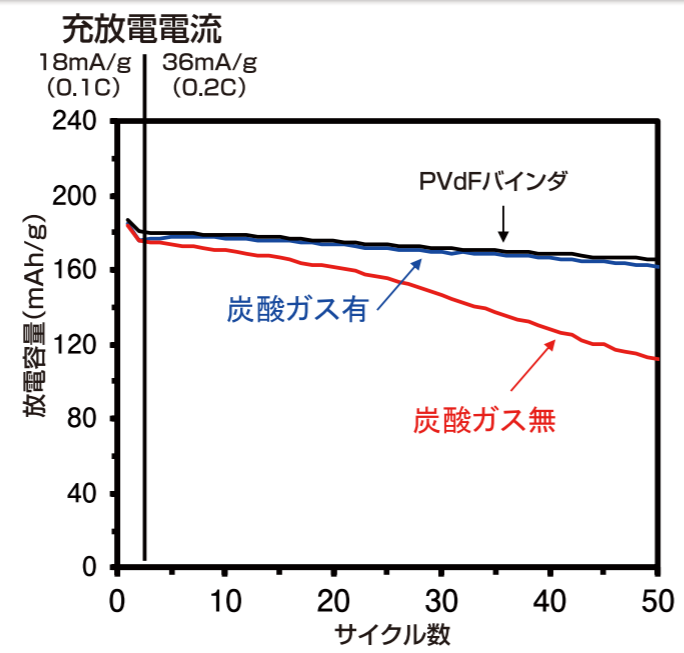
正極材料スラリー組成  
NCA : CB : VGCF : Binder  
= 92 : 3.5 : 0.5 : 4 (wt.%)

- ① ジェットペースタにて混練 + 炭酸ガス (0.5 L/min) (キャビテーション効果を使った炭酸ガス処理) or
- ② ジェットペースタにて混練 炭酸ガス無

Al 箔上に塗布・乾燥

## 【電池作製条件】

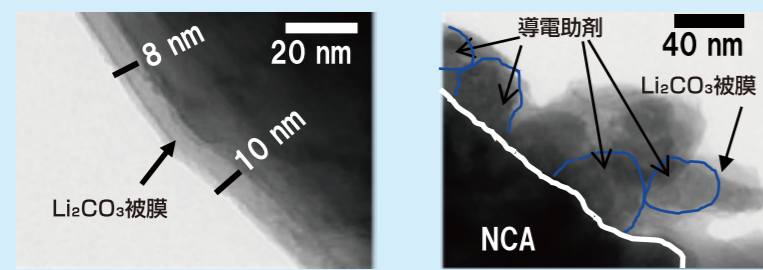
NCA:CB:VGCF:Binder =92:3.5:0.5:4 (wt.%)  
目付: 1.4 mAh/cm<sup>2</sup>  
対極: Li 箔  
電解液: 1M LiPF<sub>6</sub> EC:DEC=1:1 (v/v)  
電池条件: 2032 コインセル  
カットオフ電圧: 4.2V-2.7V



	放電容量(mAh/g)		
	1st	2nd	50th
炭酸ガス有	185	176	162
炭酸ガス無	184	176	112
PVdFバインダー	187	181	166

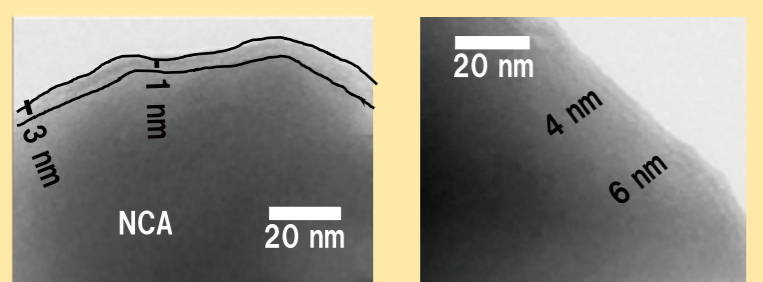
## NCA 粒子表面 (TEM 観察像)

### ① 炭酸ガス有



- 炭酸ガスと LiOH が反応し、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>被膜が生成。
- 導電助剤が内包

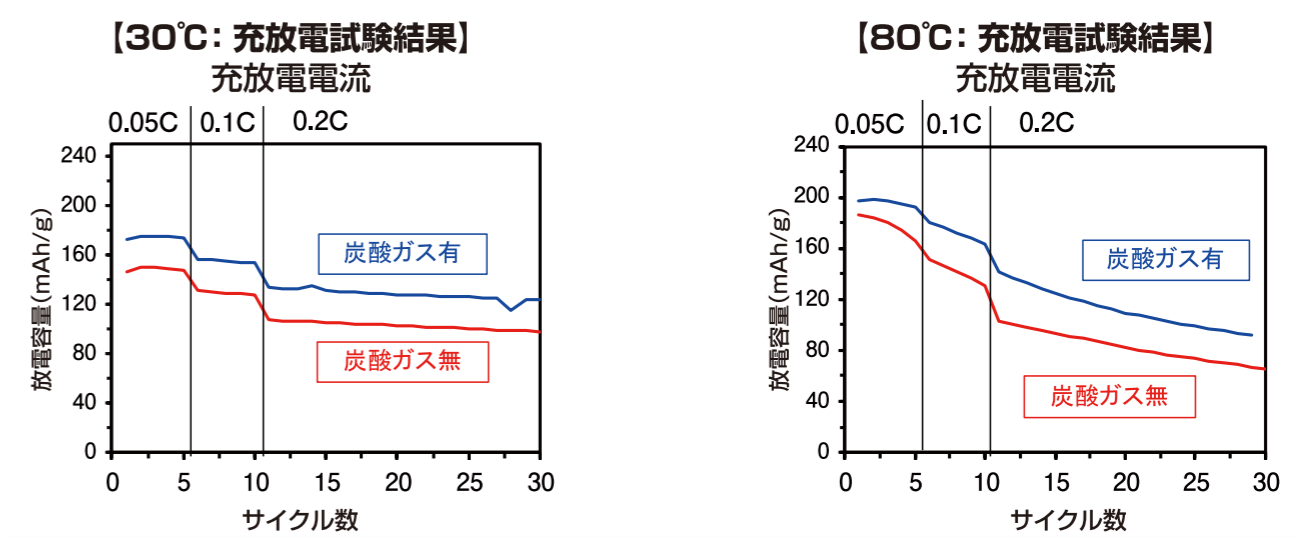
### ② 炭酸ガス無



- 表面に被膜が形成。
- 空気中の CO<sub>2</sub>との反応により、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が生成

# 1 Ah級セル(巻回ラミネートセル)での評価 (30℃&80℃)

炭酸ガス処理有の電極は高温特性も良好

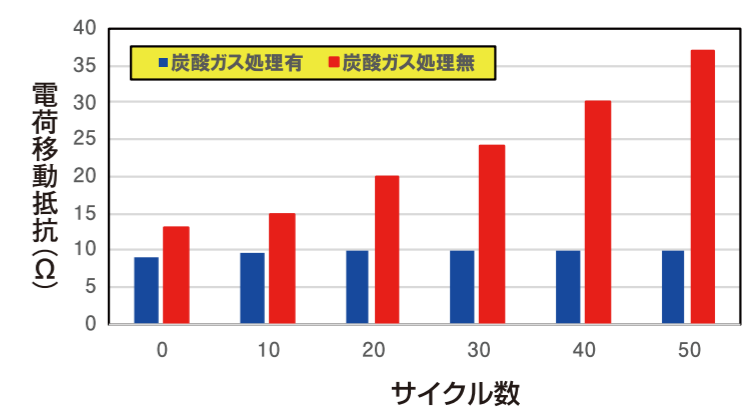
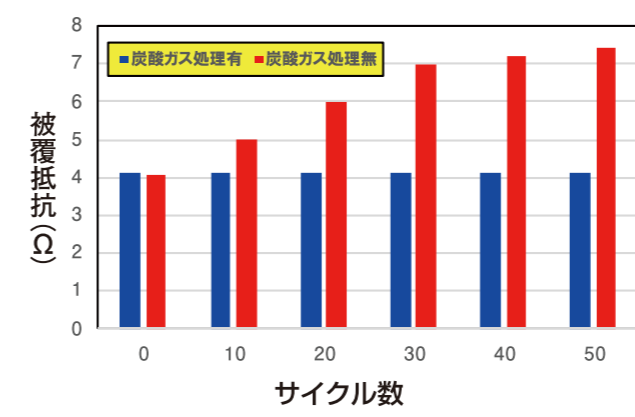


NCA:CB:VGCF:バインダー=92:3.5:0.5:4 対極: LiプドープしたSiO電極 n/p比=2/1  
電解液: 1M LiPF<sub>6</sub> EC:DEC=1:1 (v/v) 正極容量:1Ah  
電池条件: ラミネートセル(巻回電池)

# インピーダンス比較

◎炭酸ガス処理の効果

- 被膜抵抗と電荷移動抵抗の増加がみられない。  
→Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>被膜が電解液の分解と電解液と活物質表面との反応を抑制。
- サイクルを通じて、被膜抵抗と電荷移動抵抗が小さい。



## ◆ ジェットペースタを利用した水系炭酸ガス処理について

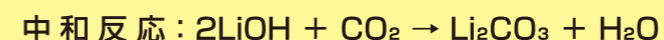
- ① ジェットペースタを利用することで高ニッケル系活物質を利用したバッテリー作製が可能
- ② 充放電試験（コインセル：0.2C）において、PVdF/NMP系で作製した電極と同程度の放電容量を達成
- ③ 1Ah級巻回ラミネートセルにおいても、炭酸ガス処理無の電極に比べて放電容量が向上
- ④ 炭酸リチウムが高ニッケル系活物質の表面を被覆することにより電解液分解及びインピーダンス増加が抑制されると推定
- ⑤ NCM（523,622,811）及びNCAなどの活物質にも適用可能

有機系スラリーへの適用

## ◆ 有機系スラリー 高ニッケル系活物質への適用

### 【正極スラリーのゲル化とその反応メカニズム】

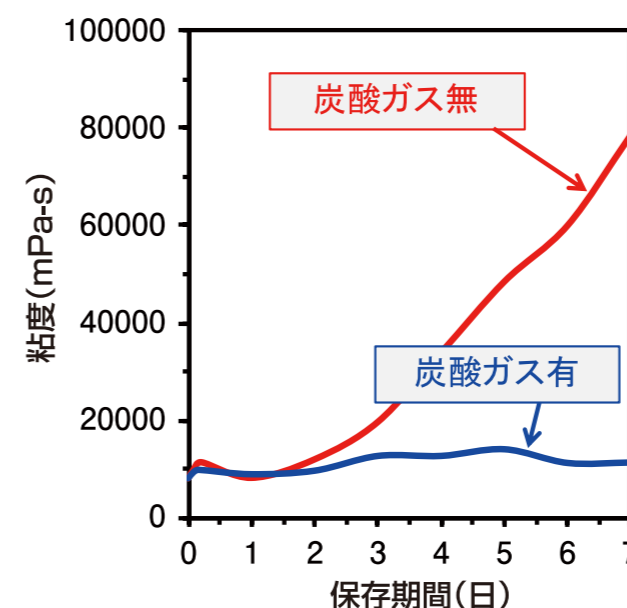
正極スラリーの溶媒中や活物質中に存在するわずかな水分にLiOHが溶解し、結合をアタックすることで、**二重結合が生じる**。



### 【炭酸ガスがもたらす効果】

炭酸ガスにより、微量水に溶解するLiOHを中和させてPVdFへの反応を抑制するので、**ゲル化を抑制する**。

- ・従来法ではスラリーのゲル化が生じ、時間経過に伴い粘度が増大するため、均一な電極塗工ができなかった。
- ・炭酸ガス処理することにより、**ゲル化を抑制**でき、**スラリーの長期保存が可能**となった。

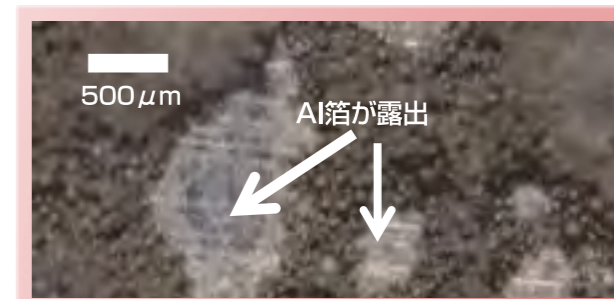


PVdFを用いたNCAスラリーの粘度変化  
(固形分比 75 wt.%)

【電極作製条件】

NCA:CB:PVdF バインダ = 94:2:4 (wt.%)  
目付: 2.0 mAh/cm<sup>2</sup>

スラリー作製から「7日後」にAl箔に塗布した電極表面の光学顕微鏡画像  
**炭酸ガス処理無**



**炭酸ガス処理有**

