

● リチウムイオン電池用負極バインダーの開発 Development of Negative Electrode Binder for Lithium Ion Batteries

長谷川 剛史
Takashi Hasegawa

Key Word : Lithium Ion Batteries, negative electrode, binder

1 緒言

リチウムイオン二次電池(LIB)は、電気自動車(EV)用途を中心に需要が急増している。EVの課題として航続距離の延長が挙げられ、LIBの高容量化が求められている。近年、高容量化を目的に負極活物質としてシリコン(Si)系活物質を従来の黒鉛と併用する試みがなされている^{1),2)}。Si系活物質は、リチウム(Li⁺)を大量に吸蔵できるが、充放電に伴う膨潤収縮が大きいことに起因して電極からはがれやすく、経時による容量低下が問題となっている(耐久性が悪い)。その対策として、活物質同士を強く結着し、充電時の電極膨張を抑え込める高結着性のバインダー³⁾が求められていた。従来、負極バインダーとしてスチレンブタジエンゴム(SBR)ラテックスおよび増粘剤のカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)が併用されているが、Si系活物質使用時のバインダーとしては、不十分な点があった。そのような中、ポリイミドやポリアクリル酸(PAA)は、Si系活物質を強固に結着することが知られており、その利用が期待されていた。このような背景の中、当社で開発した粒径を制御したPAA粒子が汎用PAAより非常に優れたバインダー性能を示すことがわかった。本稿ではその検討内容について報告する。

2 PAA粒子の合成とその特徴

2.1 PAA粒子の特長

PAAは側鎖にカルボン酸を有し、その分子量、架橋度などをコントロールすることで、分散剤、キレート剤、増粘剤、ゲル化剤、吸水性樹脂など様々な用途に利用可能な非常にユニークな樹脂である。負極用のバインダーとして使用するためには、製造工程の水系スラリー化に対応するための水への易分散性および電極の耐久性向上のための活物質への結着性を両立する必要があるが、前者は一般的に低分子量化、後者は高分子量化にて性能が良化する傾向があり、両立が困難であった。しかし、PAAを粒子状にすることで、高結着性でありながら、易分散性を付与可能であった。その評価結果について、以下に紹介する。

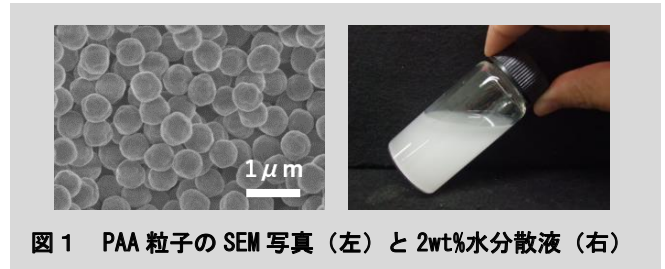


図1 PAA粒子のSEM写真(左)と2wt%水分散液(右)

2.2 PAA粒子の合成

不均一系重合を用いて粒径の揃ったPAA粒子を合成した。重合後、スラリーをろ過、洗浄、乾燥することで乾燥粉末を得た。得られた乾燥粉末のSEM観察を行うと、平均粒径0.5 μm程度の比較的粒径の揃ったPAA粒子が合成できていることが確認できた(図1左)。なお、PAAの粒子径は、合成条件により、ある程度任意にコントロール可能であることが別途わかっており、活物質の粒径や各種電極の設計変更に対応可能である。また、比較検討用として、直鎖状のPAAおよび微架橋PAAを準備した。直鎖状PAAは、水溶液中でのラジカル重合により合成(Mw=80万、Mw/Mn=1.8)し、水溶液のまま、以後の評価に使用した。さらに、微架橋PAAとして、当社製品であるレオジック270を使用した。

2.3 水への分散性評価

水中への易分散性評価は粉体である微架橋PAA、PAA粒子の2種類で比較した。サンプル瓶に重量でPAA/純水=2/98の比率で量りとり、自転公転ミキサーにて分散をさせた結果、図1右に示す通り、PAA粒子では均一な分散液が得られた。一方、微架橋PAAでは、同様の方法ではサンプル瓶下部に沈降してしまい均一な分散液を作製することはできず、攪拌しながら少量ずつPAAを添加するなどの工夫が必要であった。これは、PAAを粒子化することでポリマー鎖の過度な絡み合いを抑制できているためと推察している。

東亜合成株式会社 名古屋クリエイショR&Dセンター モビリティ研究所
Mobility Products Research Laboratory, Nagoya Criatio R&D Center, TOAGOSEI CO., LTD.

2.4 結着性評価

直鎖PAA、微架橋PAA、PAA粒子を用いて、結着性の比較評価を実施した。重量にて、黒鉛/PAA=100/3.2の組成として、水媒体中で薄膜旋回型高速ミキサーを用いて混練を行い、負極スラリーを調製した。そのスラリーを銅箔に塗布、乾燥後、

| | 直鎖PAA | 微架橋PAA | PAA粒子 |
|------------|-------|--------|-------|
| 剥離強度 (N/m) | 4.4 | 6.0 | 12.8 |

表1 各PAAの剥離強度

ロールプレスを行い、負極を作製した。得られた負極の90°剥離試験（引張速度：50mm/min）を実施し、結着性評価を実施した。剥離強度は、PAA粒子>微架橋PAA>直鎖PAAの順であった（表1）。PAA粒子は他のPAAより2倍以上の高い値を示し、強く活物質同士を結着できることを確認した。得られた電極表面をSEMで観察したところ、直鎖PAAおよび微架橋PAAを用いた場合は、活物質同士をPAAが結着する様子がほとんど確認されなかった。一方、図2に示す通り、PAA粒子では、活物質上で粒子形状を保持しており、活物質同士を複数の粒子で結着している様子が確認された。直鎖PAAや微架橋PAAは、電極スラリー乾燥時に活物質表面に薄く被膜として存在し、活物質同士が近接しないと結着できないのに対し、PAA粒子は粒径サイズ程度であれば、活物質同士が離れていても両者を結着できるため、高い剥離強度を示したと考えている。

以上の結果より、PAA粒子が負極バインダーとして必要な水への易分散性と活物質の結着性を両立できていることが明らかになった。

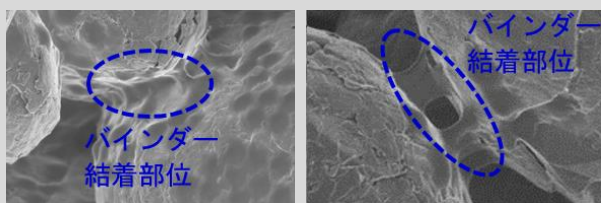


図2 PAA粒子バインダーの活物質への結着状態

3 PAA粒子のバインダー性能

3.1 評価用ラミセル電池の作製

各種PAAのバインダー性能を比較評価するためのラミセル電池を以下に示す手順で作製した。黒鉛/SiO/SBR/CMC=77.6/19.4/2/1の組成とし、さらにPAA（PAA粒子、直鎖PAA、架橋PAA）を1部添加および非添加(0部)の配合を実施し、PAA添加有無およびPAA構造による性能比較を行った。上記の組

成比にてプラネタリーミキサーを用いて、負極スラリーを調製し、そのスラリーを銅箔に塗布、乾燥後、ロールプレスを行い、負極を作製した。また、別途NMCを活物質に用いた正極、セパレーター、1.2M LiPF₆のEC/DMC=3/7(v/v)+VC 1wt%+FEC 2wt%の電解液を用いて単層のラミネート電池を作製し、電池評価を実施した。

3.2 サイクル特性評価

LIBの耐久性の指標となる充放電繰り返し時の容量維持率（サイクル特性）について、PAA有無および直鎖PAAとPAA粒子の比較を行った。図3に45°C下、0.5Cにおける（Cは電池の容量に対する電流値の比を表し、1Cは1時間で充電/放電が完了する電流値）、各バインダーを用いた電池の容量維持率の推移を示す。SBR/CMCにどのPAAを併用した場合もサイクル特性の向上が見られるが、特にPAA粒子を用いた際に顕著なサイクル特性向上が確認された。この結果は、PAA粒子が活物質同士を強く結着した結果と推測している。

3.3 レート特性評価

充放電速度の比較を行うため、充放電速度を変化させた時

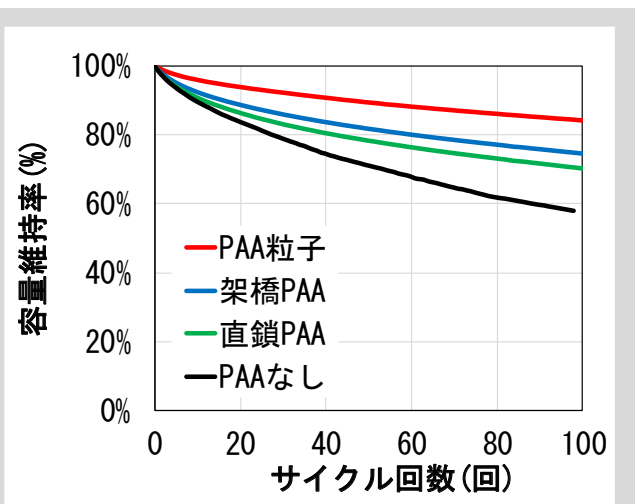


図3 サイクル特性評価

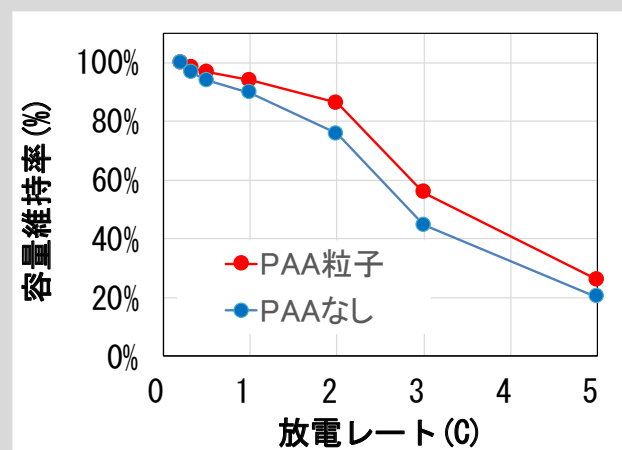


図4 レート特性評価

の容量維持率(レート特性)について、PAA有無の比較を行った。図4に示すようにSBR/CMCにPAA粒子を併用した場合は、同じ放電レートにおいて容量維持率が高く、優れたレート特性を示すことが明らかとなった。一般にバインダーはLiイオンの拡散を阻害するため、添加量増加に伴いレート特性は悪化する。今回、PAA粒子併用時にレート特性が向上した要因は、PAAがSBR/CMCと比較してLiイオン伝導率が高く、SBR/CMCにPAAを併用することで充放電時に活物質へのLiイオンの挿入/脱離を促進したためと考えられる。

3.4 電極の膨化率評価

前記の通り、Si系活物質の使用により、電池の高容量化が可能となるが、充電時に電池が大きく膨張するため、それを抑制するため、電池設計および缶体などにも対応が必要となる。その中でバインダーにも電極膨張抑制機能を付加することが強く求められており、PAA粒子バインダーによる電極の膨張抑制効果を評価した。PAA粒子添加/非添加系で、ラミセル電池にて10サイクルの充放電試験を実施し、放電後に電池を解体し、直接負極の膜厚を測定した。なお、電極は原理的に充電時に膨張が最大となるが、バインダーによる膨張後の復元力を評価する意図で放電後の電極膜厚を用いて評価した。また、本測定は評価のバラつきが大きいため、ラミセル電池を15個作製、各電池に16点、計240点の膜厚測定値を平均することで評価した。サイクル前後の膜厚の差をサイクル前の膜厚で除した値を電極膨化率と定義し、PAA粒子ありの膨化率を100として規格化した。その結果、PAA粒子を添加することで電池の膨張を抑制可能なことが確認できた(図5)。こ

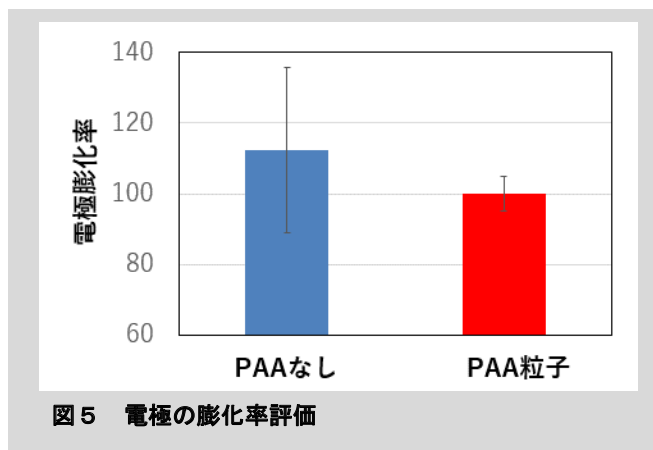


図5 電極の膨化率評価

の結果は、前記した結着性の向上に加え、塗工時に水で膨潤したPAA粒子が、電極乾燥時に収縮することで、電極内部に非局在化した空隙を形成、その空隙が膨張抑制のための緩衝領域として機能していると推察している。

4 まとめ

PAA粒子が、LIBの負極用バインダーとして、有用であり、特にシリコン系活物質使用時に、サイクル特性の向上および、

膨張を抑制する効果を示すことがわかった。PAA粒子は、粒径を最適化することで、様々な設計の負極にも対応可能と考えており、今後も続くLIBの高容量化(=EVの普及)のキーマテリアルとなることが期待される。

引用文献

- 1) 安田幸司, 次世代電池用電極材料の高エネルギー密度、高出力化, 技術情報協会 (2017) p.245
- 2) 木崎信吾, 次世代電池用電極材料の高エネルギー密度、高出力化, 技術情報協会 (2017) p.322
- 3) 立花和宏, ポリマーTECH、2023, 18, 9
- 4) Komaba, S.; Shimomura, K.; Yabuuchi, N; Ozeki, T.; Yui, H.; Konno, K.; *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 13487
- 5) 下位法弘, マイクロエレクトロニクスシンポジウム、(2017) p.255