

リチウムイオン電池用水系バインダー

Water-Based Binder for LIB Application

鵜川 晋作*¹ 増田 香奈*² 梶原 一郎*³
Shinsaku Ugawa Kana Masuda Ichiro Kajiwara

A newly developed water-based binder for active materials in lithium ion batteries, being designed to compose fluorine/acrylate hybrid polymer, demonstrated excellent electrochemical performances of the electrodes. Evaluations of the electrodes composed with NMC ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) demonstrated not only low charge transfer resistance but also a superior rate performance to those fabricated with organic solvent-based PVDF. The observed excellent performances should be understood to be caused by improved diffusibility of Li ion in the electrodes. Actually, PITT (potentiostatic intermittent titration technique) analysis indicated that the diffusion coefficient of the Li ion in the electrodes increases with the increase of the F content in the binder polymer. These results demonstrated that the material, now commercially available as TRD202A, is excellent water-based binder for electrodes in lithium ion batteries.

1 はじめに

近年、リチウムイオン二次電池の負極においては低コスト化、環境負荷低減、電池特性向上の観点からスチレン・ブタジエンゴム(SBR)が水系バインダーとして採用が進んでおり、今後、車載用途含めたLIBの市場規模の拡大とともに、その利用が進むものと推測されている。一方、正極に関しては、溶剤系PVDFが現在多く使用されているが、負極同様に水系化の要望が高まっている。しかしながら、SBRは耐酸化性が悪いため正極用バインダーとして使用できない。そのため、我々は耐酸化性に優れたフッ素成分を取り入れたアクリルポリマーのハイブリッドバインダー(製品名TRD202A)を開発した。このバインダーの極板密着強度と優れた電池特性については既に別報で報告している¹⁾。しかしながら、従来の検討では電池抵抗は変わらないのかかわらず優れたレート特性を示すという特徴の原因は明確に説明できていない、電池の重要特性の

一つであるレート特性とバインダー材料の関係を理解することが重要な課題として残っていた。

本研究では、我々が開発したバインダーを用いて $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ [NMC(532)]を活物質に用いた電極を作製し、ハーフセルでの電気化学特性評価を基にレート特性向上のメカニズム検証を行った。電気化学的特性評価にあたっては、電池評価の専門機関である技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター(LIBTEC)で開発された最新の評価技術を適用できるかの検証も同時に行ったので以下報告する。

2 実験

2.1 電池作製

・スラリー作製

工程を図1に示す。活物質と導電剤(デンカブラック)の混合物を10 rpmで攪拌しながら、5分間かけて濃度2%のCMC水溶液を固形分濃度が78~83%になるように投入し、高粘度状態で60 rpmで10分練り込んだ。次に、固形分濃度70~75%になるように水を投入し、60 rpmで15

*1 2011年中途入社 機能化学品第二開発室

*2 2007年入社 機能化学品第二開発室

*3 1988年入社 機能化学品第二開発室

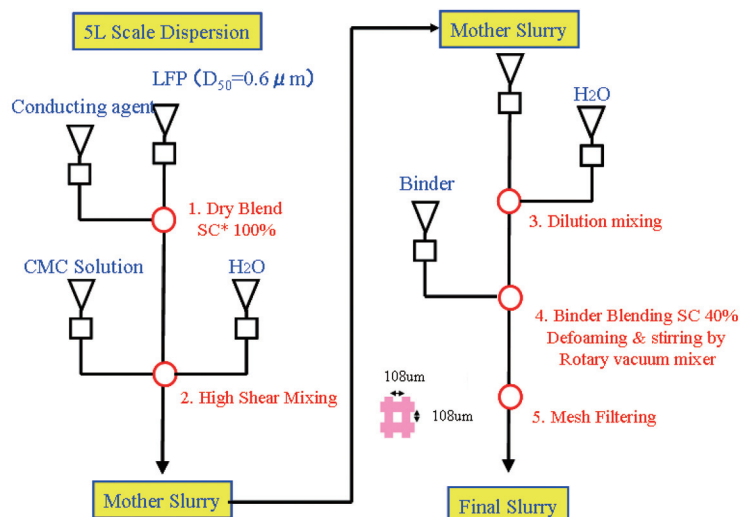


Figure 1 Schematic diagrams of slurry preparation.

分攪拌を行った。生成物を150meshのフィルターでろ過を行った後にバインダーを投入，更に自転公転真空ミキサー (ARV-930TWIN, Thinky社製)で900 rpm, 3分間, 脱泡・分散処理することで電極スラリーを得た。

・バインダー種

水系バインダーTRD202A, 比較のために市販アクリルエマルジョン, 改良品A (フッ素ポリマーを改良), さらに溶剤系バインダーのPVDFを用いた。

・電極作製

前述の方法で得たスラリーをアプリケーターで厚さ30 μmのAl箔基板上に塗工した。乾燥後の塗工量は20 mg/cm²(片面)であった。乾燥電極をプレス機にて電極密度が3.4 g/cm³になるように調整し評価に用いる電極を得た。

・セル作成

前述の方法で得た電極を140 °Cで2h真空乾燥することで水分を除去した後, 負極をLi金属とするハーフセル構成で市販組み立てセルを用いて作製した。セパレーターには20 μm厚の市販品を用い, 電解液はEC/FEC/EMC=1/2/7, LiPF₆=1.4 Mを用いた。

2.2 初回充放電容量およびレート特性試験

電解液を注液後, 24時間静置した実験項2.1で作製したハーフセルに対して, 0.1Cレートで充電(4.3 V CC-CV 0.01C cut)後, 10分間の休止を得て, 0.1Cレートで放電(CC2.5 V cut)を行い初回の充放電容量を測定した。次に, 0.2Cレートで充電(4.3 V CC-CV0.01C cut)後, 0.2Cレートで放電(CC2.5 V cut)し, 0.2C放電容量を測定し, 同様に0.2Cレートで充電後, 3Cレートで放電を行

い, 3C放電容量を測定した。

2.3 DC-IR試験

実験項2.2の試験を終えたハーフセルを0.2Cレートで充電(4.3 V, CC-CV 0.01C cut)した後に0.2C放電レートで10秒間放電し, その間の電池電圧の変化量を記録した。その後, 10分間の休止を入れながら放電レートを0.5 C, 1C, 3C, 5Cと変化させた際の電圧変化を記録した。図2に示すように, 各放電電流をX軸に, 電圧変化量をY軸にプロットして, 近似曲線を算出し傾きからDC-IRを算出した。

2.4 バインダーフィルムの電解液膨潤試験

各バインダー単体の溶液をシャーレに入れて40 °Cで乾燥して約1 mm厚のフィルムを作製し秤量した。次にこのフィルムを60 °Cで電解液(PC/DEC=1/1vol%)に1日浸漬し, 余分の電解液をふき取った後に秤量した。浸漬前後の重量をもとに膨潤率を次式から算出した。

$$\text{膨潤率}(\%) = (\text{浸漬後重量}) / (\text{浸漬前重量}) \times 100$$

2.5 PITT試験

実験項2.3でレート特性評価を終えたハーフセルを0.2Cレートで充電(4.3 V, CC-CV 0.01C cut)し, マルチチャンネルポテンショスタット/ガルバノスタットVMP3 (Bio-Logic社製)を用いて, 図3 (a)のように4.28 Vに電圧を印加時に流れる電流の経時変化を記録した(図3 (b))。経過時間をX軸に, 電流値を対数化したものをY軸にプロットした図3 (c)を得た。図3のグラフの直線の傾きは, $-\pi^2 \times D_{\text{ion}} / r_0^2$ (D_{ion} :イオンの拡散係数, r_0 :活物質半径)に相当することから, 計算によりイオン拡散係数 D_{ion} を求めた。この測定方法

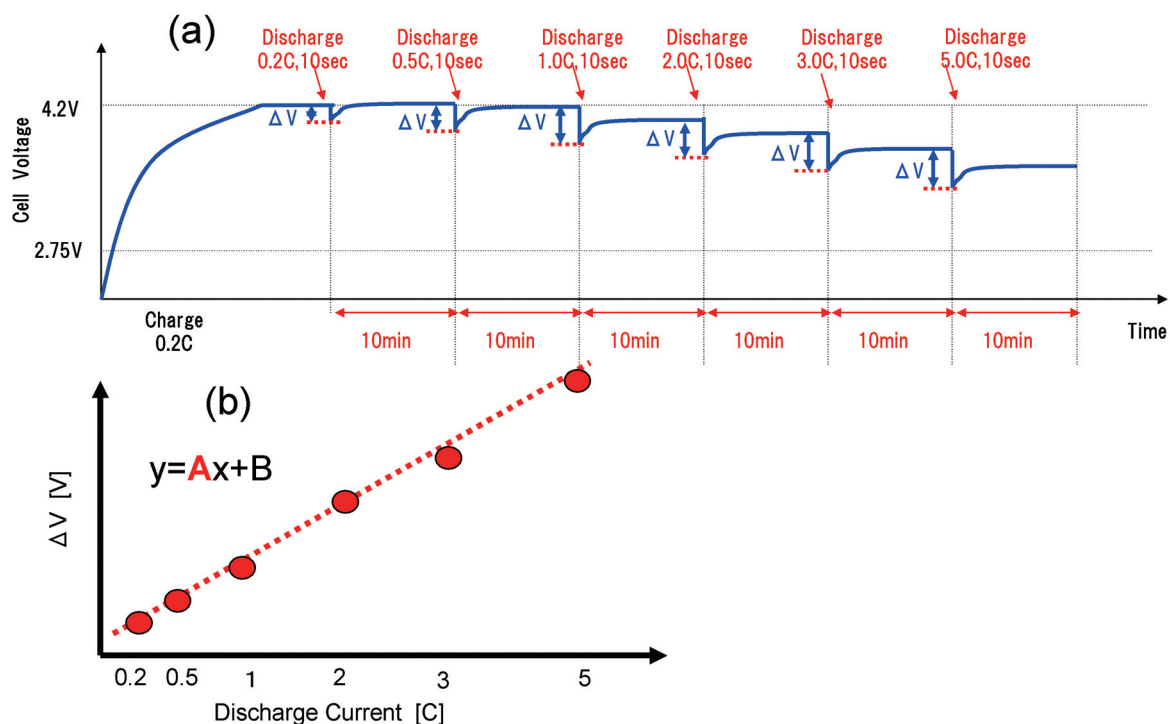


Figure 2 Measurement sweep program for raw data (a) and calculated plots (lower figure) for DC-IR.

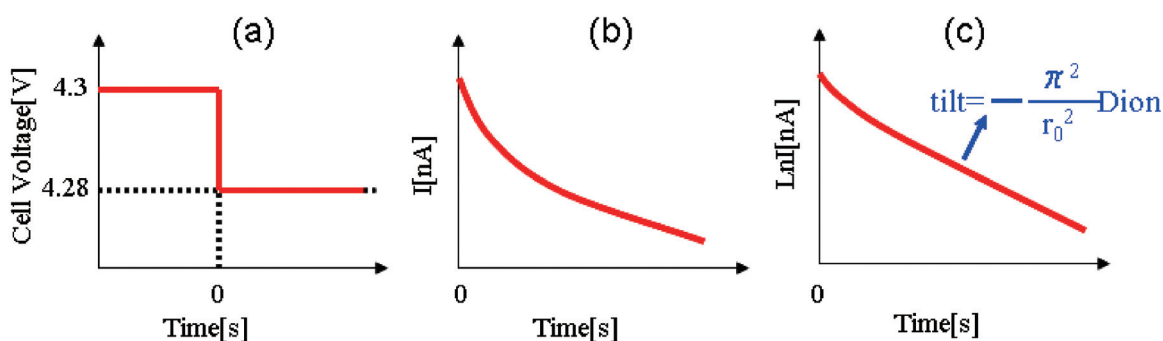


Figure 3 Voltage loading condition (a) and change of the current (b) and converted plots in logarithm (c).

は、活物質のリチウムイオンの受け入れ性評価として獨古氏が提案した方法²⁾をLIBTECが電極内の活物質内のLiイオンの受け入れ性評価として使用できることを実証した評価技術である。今回、この評価方法をバインダーのイオン透過性の評価の為に用いた。

3 結果と考察

3.1 初回充放電容量レート特性試験

水系バインダーを使用することで初回の充電容量と放電容量の低下が懸念されるため、実験項2.2で述べた方法により求めた各バインダーを用いたハーフセルの初回の充電容量と放電容量の結果を図4に示す。横軸に水系バインダー3種と溶剤系バインダーPVDFを縦軸に初回の充電

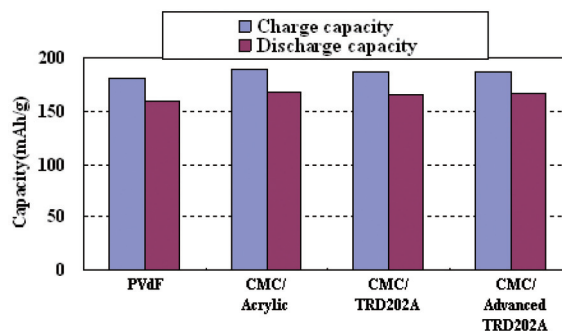


Figure 4 Initial capacities of electrodes fabricated with binders and NMC (532).

容量と放電容量を示す。この図より、各バインダーの容量は $\pm 5\text{mAh/g}$ の範囲で一致しており、有意差はないことを示した。活物質が水と接触すると活物質中のリチウムと反応して容量が低下するのではないかと懸念があったが、今回の結果から、容量低下が無いことが明らかとなり、水系バインダーから持ち込む水分は乾燥工程で除かれており、かつ、活物質中のリチウムと水分は反応していないことを示した。

3.2 放電レート特性試験

実験項2.2で述べた方法により各バインダーを用いたハーフセルを標準の放電レート0.2Cの10倍以上高速の3Cで運転し、その場合の放電容量維持率(単位は%, 0.2Cの放電容量を100とした際の値)を測定した。各材料の放電容量維持率をプロットした図5の中では水系アクリルバインダーが最も低い維持率を示し、フッ素成分が入った水系のTRD202Aはこれより高い維持率を示した。さらにポリマー中のフッ素構造を変化させた開発品Aにおいては有機溶剤系PVDFよりも高い値を示した。これらの結果より、水系であっても有機溶剤系PVDFバインダー同等以上の高いレート特性を本材料が有していることを確認した。

3.3 DC-IR

前述の放電レート試験結果のメカニズム検証のため、レート特性に関する要因解析を実施した。図6にその内容を示す。放電時には負極から放出されたリチウムイオンが電極内外の電解液を移動して活物質に戻った際に電子を受け取る反応が起こっており、放電レート特性は電子移動とイオン拡散に切り分けることができる。電子移動は、活物質間の電子移動であるため、活物質間距離や活物質のバインダー被覆率、導電剤の分散性の影響を受けると考える。一方、電解液中のリチウムイオン拡散に関しては電極内のリチウムイオンの拡散の影響を受けると考える。

この解析結果からレート特性を向上させるには電極内の電子移動の抵抗が小さく、同時に電解液中のリチウムイオンの移動としてのイオン拡散が優れることが必要であると考ええる。両者の中で、電子移動はリチウムイオンよりも移動が速い。この為、電子移動に関する情報を得る為DC-IRの測定を行った。この測定法は瞬時の電子移動を測定できる方法であり、測定した結果を図7に示す。横軸に水系バインダー3種と溶剤系バインダーPVDFを縦軸にDC-IRである。4種類のバインダーで作成した電極のDC-IRを比較す

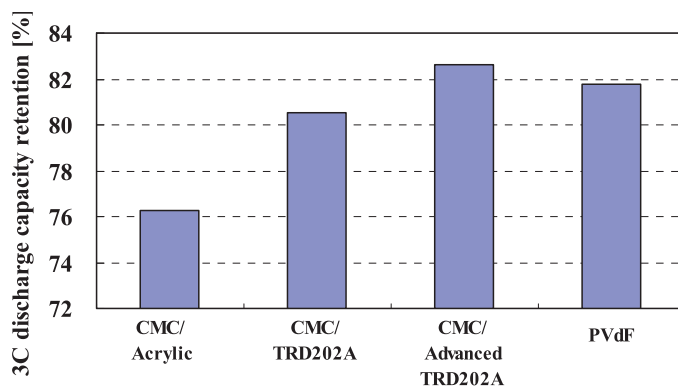


Figure 5 Retention rates of discharge capacity for electrodes with NMC(532) under 3C condition.

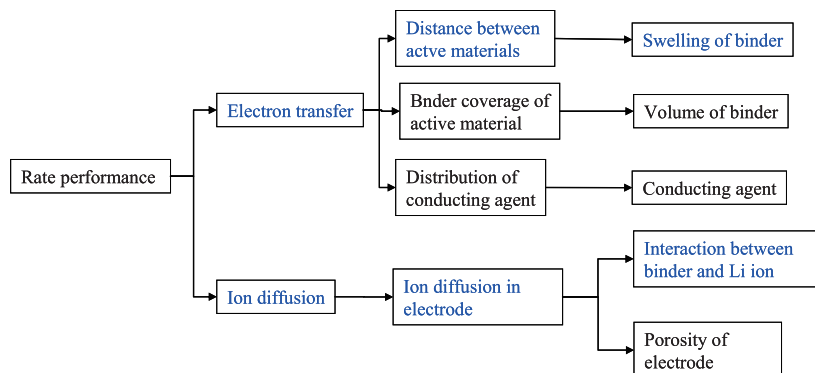


Figure 6 Factorial analysis of rate performance for electrode.

ると、水系バインダー3種は溶剤系PVDFに対して低い値を示した。このことは、これらバインダーを用いた電極の電子移動の抵抗が小さいことを示している。

3.4 フィルムの膨潤率

前項で判明したDC-IRの結果は電子移動の抵抗の差異を示すものであるが、活物質の表面抵抗に変化がないと仮定すると、このような現象は、図8のイメージに示すようにバインダーの電解液膨潤により活物質同士の距離が増加する場合に発生すると考えられる。これを検証する為、各バインダーの電解液膨潤率を測定、比較した結果を図9に示す。

水系バインダー3種は電解液に対して全く膨潤しないのに対して、有機溶剤系PVDFは20%と顕著に膨潤することが分かった。したがって、図8で示すように、観察されたDC-IRの差異は電極内の活物質同士を繋ぐバインダーの膨潤による活物質間の電子移動抵抗が高くなったと考えている。

3.5 PITTによる拡散係数の評価

バインダーの膨潤度の差異が電子移動の抵抗に影響を与えることが示唆された結果を受け、我々はより直接的に電極中のLiイオンの拡散係数を比較することをPITTで試みた。結果を図10に示す。PITTでのLiイオンの拡散係数の測定結果は、水系のアクリルバインダーに比べフッ素成分が入ったTRD202A系はそのLiイオン拡散係数が大きく、これらの中ではPVDF系が最も大きな拡散係数値を示した。このことから、フッ素成分の増加と共に電極のイオン拡散性が向上することが理解できる。一方、フッ素分量がTRD202Aと同じだが耐電解液性を向上させる設計を施した開発品Aでは、TRD202Aよりも大きなLiイオン拡散係数が得られており、耐電解液性の向上により更にイオン拡散性が向上することを示している。従来バインダー種による電池内のリチウムイオン拡散性の比較検討は行われたことがなく、PITT法を用いることにより実現できることがわかった。また、バインダー成分の耐電解液性を改良することでイオン拡散性を向上させることができるという知見を得た。

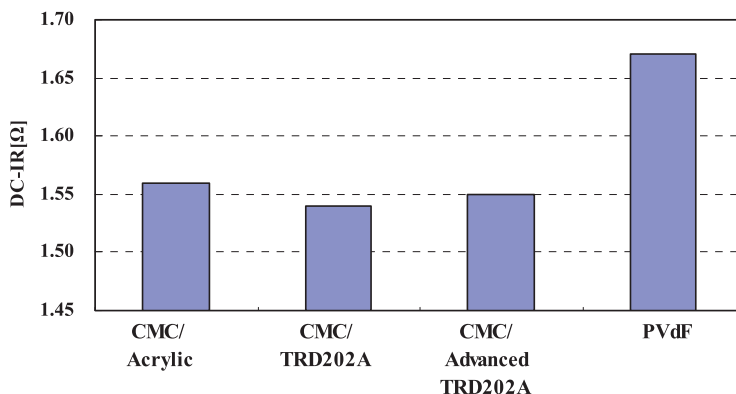


Figure 7 DC-IRs of electrodes fabricated with binders and NMC (532).

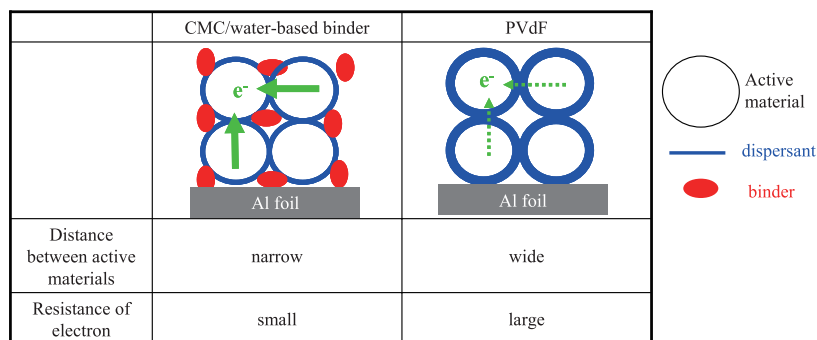


Figure 8 Illustrated images of structure for electrode after soaking in electrolyte.

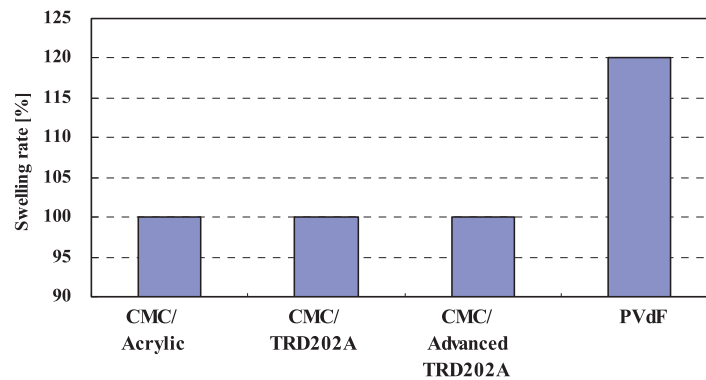


Figure 9 Swelling rates of binder film in PC/DEC electrolyte.

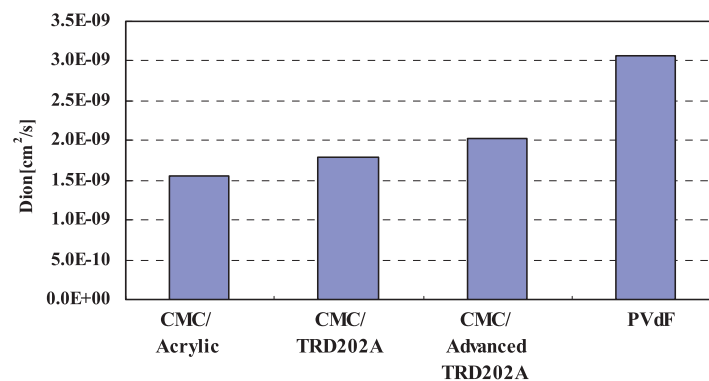


Figure 10 Diffusion coefficients of Li ion in electrodes determined by PITT.

4 まとめ

優れたレート特性を示すフッ素ポリマーとアクリルポリマーのハイブリッドバインダーで作成した電極の電気化学的解析を行った結果、本材料においては電子移動とイオン拡散性を両立できていることを示した。また、今回適用したDC-IR法とPITTを組み合わせた解析はバインダーを改良していく上での有効な評価指標となることを明らかにした。

なお、本報告の内容は、バッテリー技術シンポジウム³⁾、電池討論会⁴⁾で報告した結果をまとめたものである。詳細に興味のある方は両文献を参照いただきたい。

引用文献

- 1) 鶴川晋作, 小瀬修:電気化学会第80回予稿集(2013), p31.
- 2) 獨古薫:東北大学学位論文(2001).
- 3) 鶴川晋作:バッテリー技術シンポジウム第21回予稿集(2013), E3-1-1.
- 4) 鶴川晋作, 小瀬修, 増田香奈, 大塚巧治, 助口大介:電池討論会第54回予稿集(2013), p183.