

LiBの性能を向上する高粘度CMC

リチウムイオン二次電池 (LiB) は、スマートフォンやノートパソコンのような小型のモバイル機器のほか、電気自動車 (EV) や家庭用の蓄電池など、さまざまな用途での導入が拡大している。また、2009年から市場が立ち上がったEVやプラグインハイブリッド車 (PHEV) の普及とともに、車載用LiBの市場が拡大しており、その市場規模は2012年の1,400億円に対し、2018年には6,000億円にまで成長すると予測されている¹⁾。このような車載用LiBの市場拡大を追い風に、LiBの技術開発は今後さらに発展していくと考えている。

1. LiBの概略と課題

LiBは主に電極 (正極と負極)・セパレータ・電解液から構成される (図1)。電極は、電子の受け渡しと同時にリチウムイオンの吸蔵・放出を行う物質 (活物質) を溶媒に分散し、得られた分散液を集電体に塗布、乾燥したものである (図2)。正極の活物質は主に、リチウム系金属、負極は主に炭素系材料を用いる。また集電体として、正極にはアルミ箔、負極には銅箔が使用される。活物質のみでは一般的に溶媒への分散性が悪く、また集電体への結着性を有していない。そのため、分散液には活物質とともに分散剤およびバインダーを添加する必要がある。

LiBがEV・PHEVのカギを握るコンポーネントのひとつとなっている中で、LiBの製造コストの削減、高容量

化、高速充放電 (ハイレート) での性能の向上が必須課題となっている。また、冬季屋外での使用機会が増加することから、低温下での性能向上に対する要求も高まっている。低温下ではリチウムイオンが動きにくく、内部抵抗が上昇することにより放電時の電圧が低下するためである。低温下での放電時に電圧の低下が少ないということは、電池の抵抗値が小さく、長時間連続的にハイレートでの放電が可能で、性能の良い電池であることを示す²⁾。

2. カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC) の役割

活物質には電池の性能向上のためにさまざまな工夫がされており、物性の異なる活物質が数多く開発されている。電池メーカーはそれら活物質に合わせて、

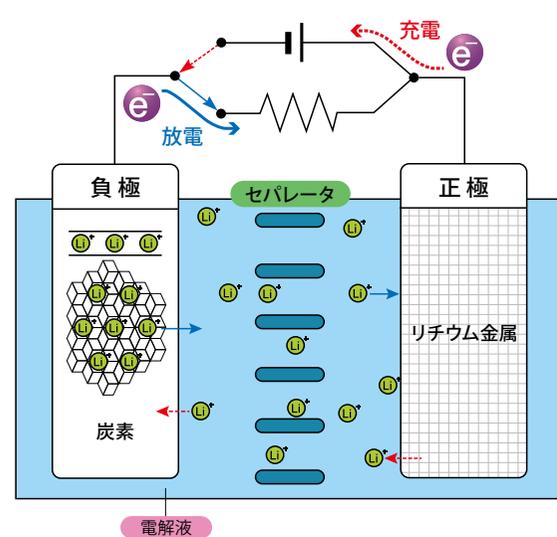


図1 LiBの概略図

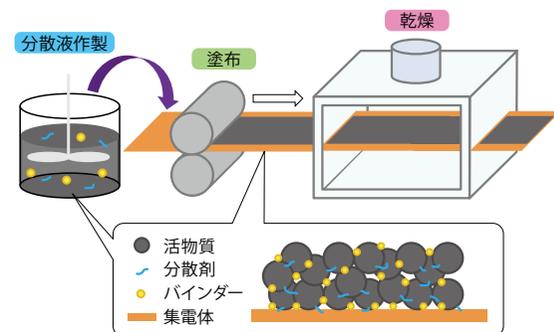


図2 負極の製造工程

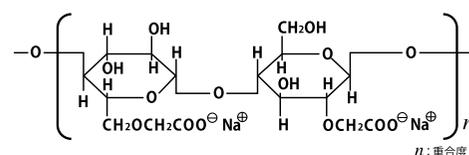


図3 CMCの構造式

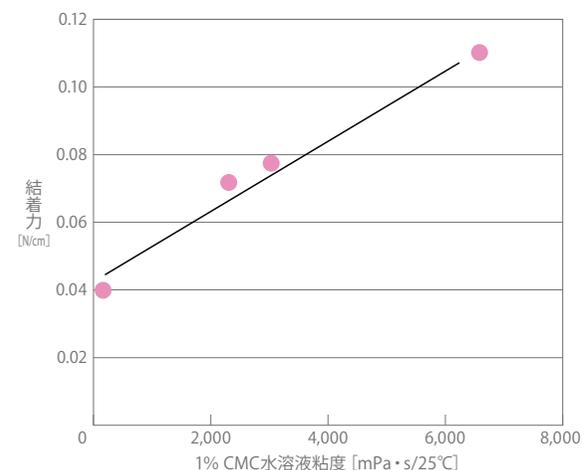


図4 CMC水溶液粘度と結着力の相関

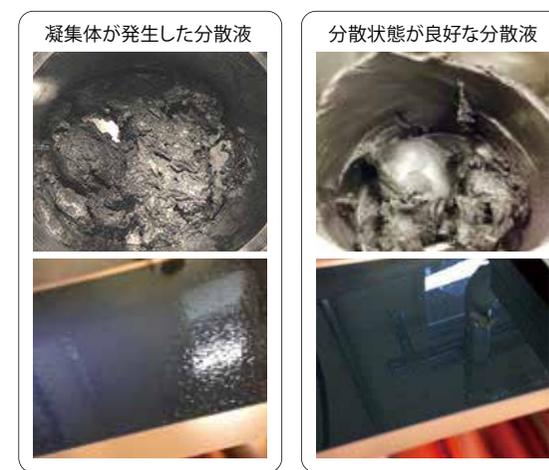


図5 分散液および塗布後の表面状態

分散剤やバインダーを選択している。LiBは当初、活物質とバインダーであるポリフッ化ビニリデン (PVDF) を、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させる溶剤法から始まった。現在も正極は活物質の性状から溶剤法が主流であるが、負極については環境負荷低減や低コスト化、電池の性能向上の観点から水系化が進んだ。この水系法にCMC (図3) が分散増粘剤として使用されている。なお、バインダーとして主にスチレンブタジエンコポリマー (SBR) を併用することが多い。

3. LiB用CMCに求められる性能

CMCの主な役割は負極活物質の分散性の向上と分散液粘度の調整である。しかし、LiBの性能向上を達成するため、近年はCMCやバインダーの添加量を低減する傾向がある。CMCやバインダーは絶縁体であり活物質間の導電性を遮断するため、内部抵抗となって電池容量が低下する原因となる。活物質表面に吸着したCMCやバインダーは、リチウムイオンの移動を妨げ電池の内部抵抗を大きくすることから³⁾、LiBの性能向上に対してはこれらの添加量の低減が有効である。

一方でCMCの添加量を低減した場合、集電体と活物質との結着力が低下する。図4に示すように結着力はCMCの粘度と相関があり、CMCの粘度 (分子量) が高いほど結着力が高くなるため、添加量低減には高粘度のCMCを用いることが有用である。しかし一般的に高粘度品は溶解速度が遅いととも未溶解分

が多く、これらは電極の欠陥の原因となる。そのためCMCには溶解性の向上が求められる。

4. 電極の作製

4.1 負極活物質の分散液作製方法

負極活物質の分散液の作製方法として低粘度CMCの水溶液と活物質を混合する方法がよく知られている。しかし高粘度品に対してこの方法を適用すると、水溶液の移送や活物質の分散が難しくなる。このため高粘度品を用いる場合はCMCを粉末のまま活物質と混合する、粉末混合法を推奨している。

粉末混合法ではブラネタリーミキサーを用いて、活物質および粉末のCMCを混合した後、水を適宜添加し、分散液を練り上げていく「固練り」という工程を経て作製する。分散状態が良好な分散液を得るには、光沢のある滑らかな練り上げ状態を経ることがポイントとなる。固練りの際、水の添加量や混練時間が適切でない場合には、活物質が溶媒に均一に分散せず凝集体が発生する (図5)。活物質の凝集体は電極の欠陥の原因となり、電池の性能低下を引き起こす。

4.2 CMCの性能と分散液

良好な負極活物質の分散液を得るためには固練り時間の調整が必要である。この時間が短い場合、CMCが一部未溶解となって活物質の分散が不十分となり、凝集体が発生する。活物質の凝集体の内部には電解液が浸透しにくいいため、リチウムイオンの吸蔵・

放出が難しくなり電池容量が低下する。また、CMCの未溶解分が電極の厚みよりも大きな場合、電極の乾燥工程において、水分が蒸発し、CMCが収縮することによって窪みが形成される。この窪みにより発生した集電体の露出部分（ピンホール）には充電時、電池の短絡を起こす原因となる、リチウム金属の樹枝状結晶（デンドライト）が析出するおそれがある⁴⁾。

しかし、CMCを十分に溶解させるために長時間固練りを行うと、活物質に吸着するCMCが多くなり増粘に作用するCMCが少なくなるため、分散液粘度および結着力の低下が発生する。

また最近ではLiBの製造時間短縮のため分散液の作製時間を短くする傾向があり、分散不良が問題となることが増えている。このためCMCの溶解性は重要なファクターとなる。

5. LiB用高粘度CMCの性能

5.1 LiB用高粘度CMCの性能評価

LiB用CMCには前述のとおり、溶解性の向上が求められる。そこで、汎用の高粘度CMCと比較して溶解性を改善し、高純度化したLiB用高粘度CMCを開発した。次に、LiB用高粘度CMCと汎用高粘度CMCの性能を比較した結果を示す。

図6に示すろ過評価の結果より、LiB用高粘度CMCは同じフィルターでのろ過の繰り返しにおいても目詰まりが起らず、ろ過時間が変化しないことから、

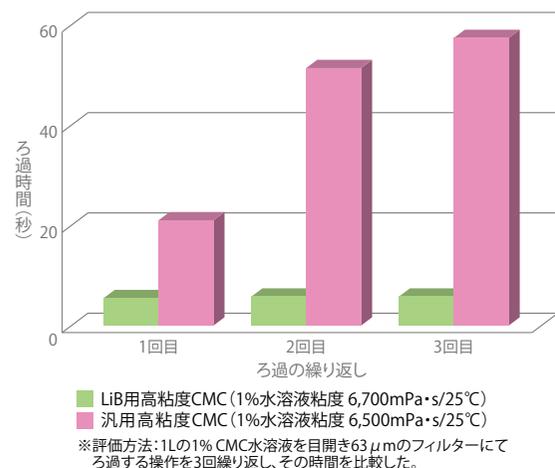


図6 LiB用高粘度CMCと汎用高粘度CMCのろ過性比較

汎用高粘度CMCと比較して未溶解分が低減していることが確認できる。

さらにこれらのCMCの溶解時間を比較した結果、LiB用高粘度CMCの溶解時間は汎用高粘度CMCの5分の1以下であり、溶解速度においても性能が向上していることを確認した（図7）。

これらのLiB用高粘度CMCおよび汎用高粘度CMCを用いて、一定の固練り時間において作製した分散液を集電体に塗布・乾燥して作製した電極の、欠陥の個数および結着性を評価した。

欠陥に関しては、それぞれの電極において活物質の凝集体とピンホールの個数を確認し、10 cm×10 cmの範囲に換算した。汎用高粘度CMCではそれぞれ8.1個および13.1個であったのに対し、LiB用高粘度CMCでは0.8個および0.6個と大幅に低減していることを確認した。溶解性の改善による分散性向上と未溶解分の低減の効果である。

結着性は180°剥離試験にて評価した。結着性は分散剤やバインダーを選択する上で重要な指標のひとつである。結果は、LiB用高粘度CMCが0.166 N/cm、汎用高粘度CMCが0.167N/cmであり、差異がないことを確認した。

5.2 電池の性能評価

LiB用高粘度CMCおよび汎用高粘度CMCを、電極組成として1%添加して作製した電池のレート特性評価と低温特性評価を行った。また、CMC添加量の低減の効果を確認するため、汎用低粘度CMCを2%添加し

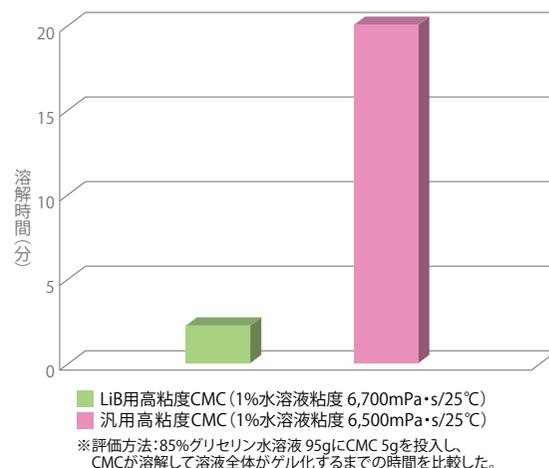


図7 LiB用高粘度CMCと汎用高粘度CMCの溶解性比較

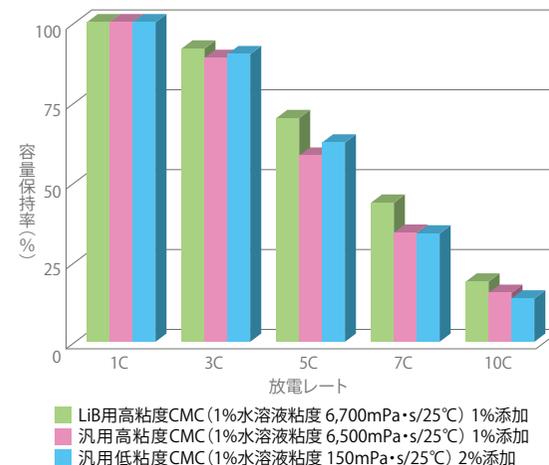


図8 LiB用高粘度CMCと汎用CMCのレート特性比較

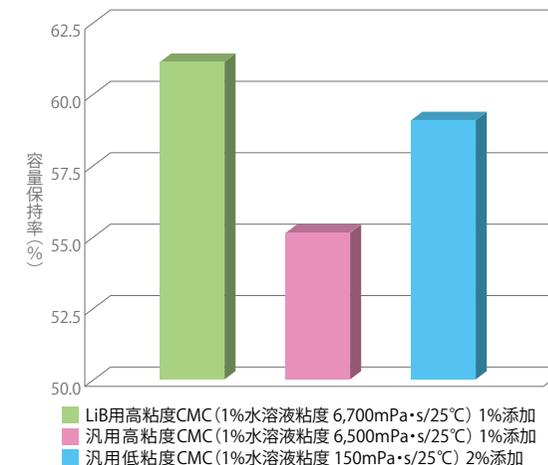


図9 LiB用高粘度CMCと汎用CMCの低温特性比較

て作製した電池についても同時に評価を行った。

レート特性評価では、20°Cで1C*、3C、5C、7C、10Cと負荷をかけながら放電を行い、低温特性評価では-20°C、1Cで放電を行った。得られた結果は20°C、1Cで放電したときの放電容量を100%とした容量保持率により比較した。

ハイレートおよび低温での放電において、LiB用高粘度CMCを使用して作製した電池は汎用CMCよりも優れた電池性能を有していることを確認した（図8、図9）。

また、作製したそれぞれの電池において直流内部抵抗を測定した。抵抗値は、1C、2C、3Cで放電を行い、各放電電流を横軸に、10秒経過後の電圧の変化量を縦軸にプロットすることで算出した。その結果、汎用CMCの低粘度品および高粘度品がそれぞれ748 mΩ、753 mΩであったのに対し、LiB用高粘度CMCは729 mΩであった。これは、電子移動に対する内部抵抗が小さくなっていることを示している。

このように電池の内部抵抗が小さくなったことにより、LiB用高粘度CMCを使用した電池は汎用CMCと比較して電池の性能が向上したと考える。溶解性の向上および添加量の低減の効果である。

6. おわりに

本稿では、LiB用高粘度CMCがLiBの電池の性能向上に有用であることを述べた。

LiBは今後もEV・PHEVや大型蓄電デバイスなどへ

の導入により、さらなる市場拡大が予想されており、高容量化やハイレートでの性能向上だけでなく、安全性や長寿命性、環境負荷の低減が一層求められるようになる。

このような要求項目を達成するために活物質や電解液などの開発が急速に進む中で、電池の性能を向上する機能材料として、分散増粘剤の技術の向上に貢献していく。

【参考文献】

- 1) 2014 電池関連市場実態総調査 上巻 株式会社富士経済
- 2) BAYSUNホームページ http://baysun.net/ionbattery_story/lithium10.html
- 3) 特開2013-257978, 負極ペーストおよび負極ペーストの製造方法, トヨタ自動車株式会社
- 4) Patent WO 2013190655 A, 電極の製造方法および電池, トヨタ自動車株式会社
- 5) 第55回 電池討論会 講演要旨集
- 6) 第一工業製薬: セロゲン総合カタログ
- 7) 第一工業製薬: 社報 No.564 拓人2013春 技術情報

*C: 電池の公称容量を表す値で“Capacity”の頭文字である。1Cとは公称容量の電池を定電流放電し、ちょうど1時間で放電終了となる電流値のことである。例えば、0.2Cは5時間、3Cは20分で放電終了となる。



中村 志穂 なかむら しほ

機能化学品研究所
応用研究グループ