

高容量リチウムイオン電池の負極用複合バインダー開発

西川 明良 | 研究本部 エレクセル開発部

リチウムイオン二次電池の負極材料は黒鉛が主流であるが近年、容量向上のためにシリコン系材料が添加されている。シリコン系材料は充電時に膨張し放電時に収縮するため、電極構造が不安定になり充電容量が急速に減衰していく。

しかし、接着剤中の樹脂の弾性率や強度を制御することで高い伸縮性を実現し、高容量かつ長寿命化が可能になった。現在開発中のバインダー(接着剤)はシリコン系材料を高濃度で添加しても電極構造が安定しており負極容量をさらに向上できる可能性を秘めている。

本稿では、一定の成果を上げている負極用複合バインダーについて紹介する。

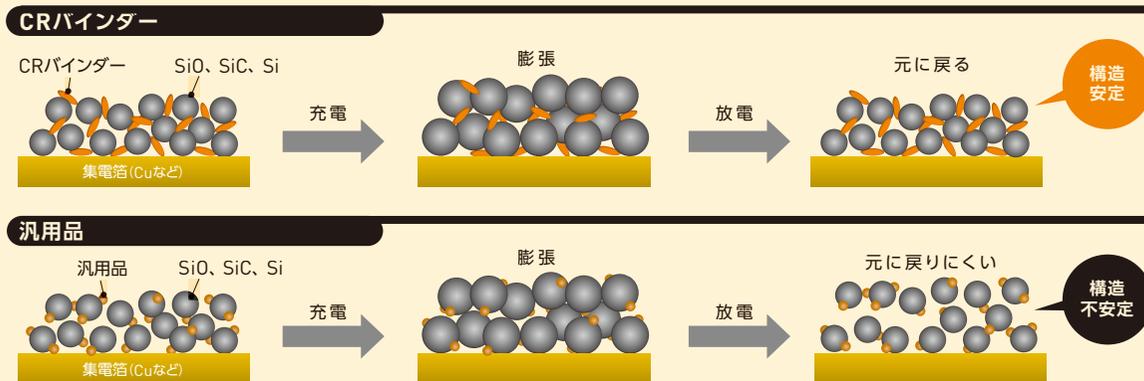


図1 充放電における負極の厚み変化イメージ



図2 エレクセル CRバインダー外観

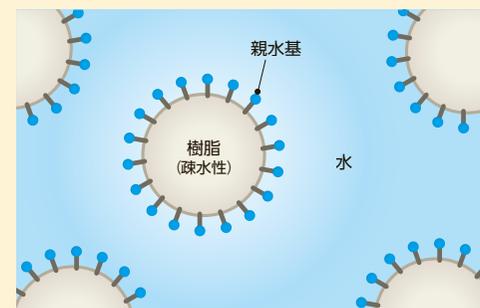


図3 水系エマルジョン型樹脂の模式図

はじめに

リチウムイオン二次電池(以下、LIB)が市場に登場してから30年以上が経過した。LIBは、他の二次電池と比較して重量および体積エネルギー密度が高いことが大きな特徴である。2000年前後に携帯電話やノートPCなどモバイル用途での使用が広がった。近年では大型化が進み、自動車への搭載や定置用での利用も拡大している。今後も脱炭素化・電化の流れにより、市場の大きな成長が見込まれる。

LIBに使用される材料種や組み合わせは多岐にわたるため、研究者の設計によって電池特性は大きく変化する。各メーカーは独自の処方を開発し、高出力や急速充電、長寿命、低温動作可能な電池など、用途に応じた特性を

持つ電池を製造して販売している。モバイル機器での利便性や輸送機器用途でのエネルギー効率の観点から、電池は小型・軽量化が極めて重要な要素である。そのため電池のエネルギー密度向上をめざして開発が活発に行われている。エネルギー密度向上は材料面からは活物質の改良や変更が最も効果的であり、負極活物質においては少量のシリコン(Si)系活物質が混合された電池が登場している。近年はこのSi系活物質の高配合化検討が進んでいる。Si系活物質にはSi単体、SiO₂、SiC、Si合金系などがあり、その理論容量は黒鉛の372mAh/gと比べて格段に大きい。Si単体では最大4,200mAh/gの容量を示し、SiO₂系でも黒鉛よりも数倍大きな容量を示す。この活物質を使用することで電池

のエネルギー密度を大きく向上させることができる。

課題とバインダー設計

Si系活物質は重量当たりの容量が大きいため電池の高エネルギー密度化が可能であるが、実用化に対する主な課題は以下の3点である。

- 01 充放電にともなう電子伝導パスの切断抑制。
- 02 活物質の割れにともなう副反応の抑制。
- 03 充放電サイクルにともなう厚みの増加抑制。

Si系活物質は充電時に膨張し、放電時に収縮が起こる。このサイズ変化は黒鉛と比べて非常に大きい。充放電を繰り返すことで、電極内の電子伝

導パスが切断されて活物質が電的に孤立することや、活物質そのものが割れて充電時に形成されるSEI膜(活物質表面被膜)が成長し続ける副反応などが発生し、サイクル特性の低下や電池の厚み増加が生じる。これらはSi系活物質の実用化に向けた解決すべき課題であり、特に厚み増加抑制はバインダー側から多数の改善提案がなされている。

現在各社から提案されている負極用バインダーはスチレンブタジエンラバーSBR系、ポリアクリル酸系、ポリイミド系などがあり、多くは水系品とされている。当社が開発している負極用バインダー「エレクセル®CRシリーズ」(以下、CRバインダー)も同様に水系タイプである。

負極用バインダーに求められる物性として、以下3つの項目は必須であり、そのほかにも電解液膨潤性、加工性なども挙げられる。

- 接着性** 活物質、導電材、集電箔への接着。組立工程で合材層が粉落ちしないこと。
- 電気化学的安定性** 電池が動作する範囲内で電気化学的に副反応を起こさないこと。
- 化学的安定性** 電解液による分解や溶解が発生しないこと。

当社では、3つの要件を満たし、かつ図1のように充電で膨張した負極が放電後に元に戻るような還元性を重視したCRバインダーを開発した。

CRバインダーは、樹脂と複数の導電材を混合した「複合バインダー」であり、図2のような流動性のある黒色水

系液体である。CRバインダー中には当社の基盤技術である乳化技術を活用した水系エマルジョン型のゴム系の樹脂を使用している(図3)。水系エマルジョンとは、合成樹脂の粒子を水中に均一に分散させた液体であり、これを乾燥させると膜形成が起こるため、接着用途によく用いられる。粒子サイズは0.01μm~数μmのものが一般的で、当該合成樹脂にはさまざまな結合、構造ユニットを導入でき、強靱性や柔軟性、分散状態の制御が可能である。負極合材層の膨張率に合わせて、樹脂物性として適切なヤング率、伸度、強度をもつ設計としている。また、導電材は当社の界面制御に基づく分散技術を活用し、良好な分散状態を維持させている。

なお、複合バインダー中において導

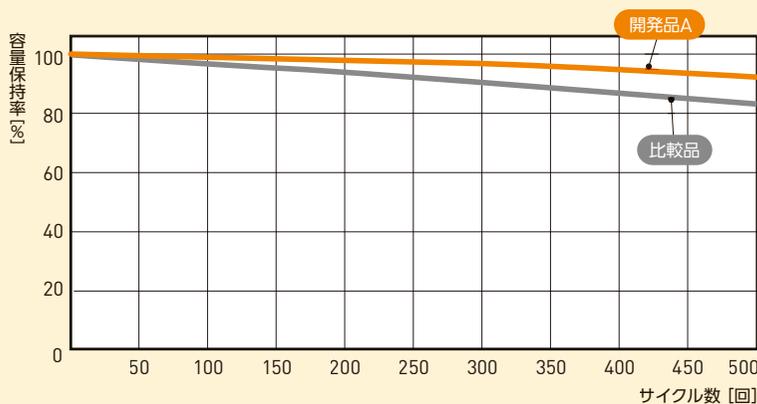


図4 SiO100%負極のサイクル特性

【評価条件】
 温度：25℃
 充電：1C、CC、CV、4.2V、
 0.05C or 3.5hr Cutoff
 放電：1C、CC、2.7V Cutoff

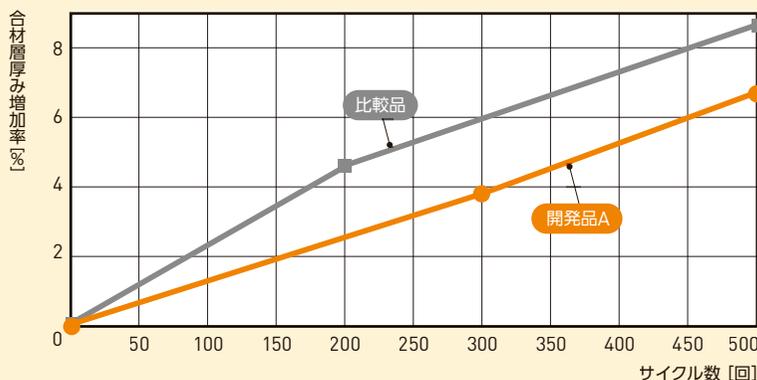


図5 サイクルにともなう満充電時の
 合材層厚み変化

【評価条件】
 温度：25℃
 充電：1C、CC、CV、4.2V、
 0.05C or 3.5hr Cutoff
 放電：1C、CC、2.7V Cutoff

電材が事前分散されているため、塗料化のプロセスは非常に容易であり、活物質のほかに増粘分散剤カルボキシメチルセルロースCMCとCRバインダーを混合することで負極塗料が得られる。負極の塗料化工程で一般的に用いられるプラネタリーミキサーなどによる練り込み作業工程が特に必

要ない点も特徴である。

適用評価

CRバインダーの適用例について紹介する。CRバインダー開発品Aの物性値を表1に示す。比較品はエマルション型のゴム系樹脂であるが、化学

構造を変更し、ヤング率、伸度、強度を調整したものとした。負極組成は、SiO系活物質を88.5部、CMCとしてセロゲン®WSCを1部、CRバインダー開発品Aを10.5部とした。比較品も樹脂のみ変更し同じ組成とした。

塗料は簡易なミキシングにより凝集のない塗料を得た。塗工した負極の接着性は負極加工に問題のない良好な接着性を示した。これらを負極として作製したラミネート電池でサイクル試験を行った結果を図4に示す。開発品Aは500サイクル後の容量保持率93%を示し、比較品の保持率83%より高い値を示した。

図5に充放電サイクルにともなう合材層厚み増加率の変化を示す。各サイクルの満充電状態における正極合材層厚みと負極合材層厚みの合計値から算出している。500サイクル経過後の開発品Aは6.7%増加、比較品は

表1 エレクセルCRバインダー物性値

		開発品A	比較品
外観		黒色液体	—
粘度 [mPa・s@60rpm]		500~2,000	—
固形分 [%]		18	—
pH		7.0~10.0	—
樹脂物性	ヤング率 [MPa]	110	80
	伸度 [%]	120	150
	強度 [MPa]	15	10

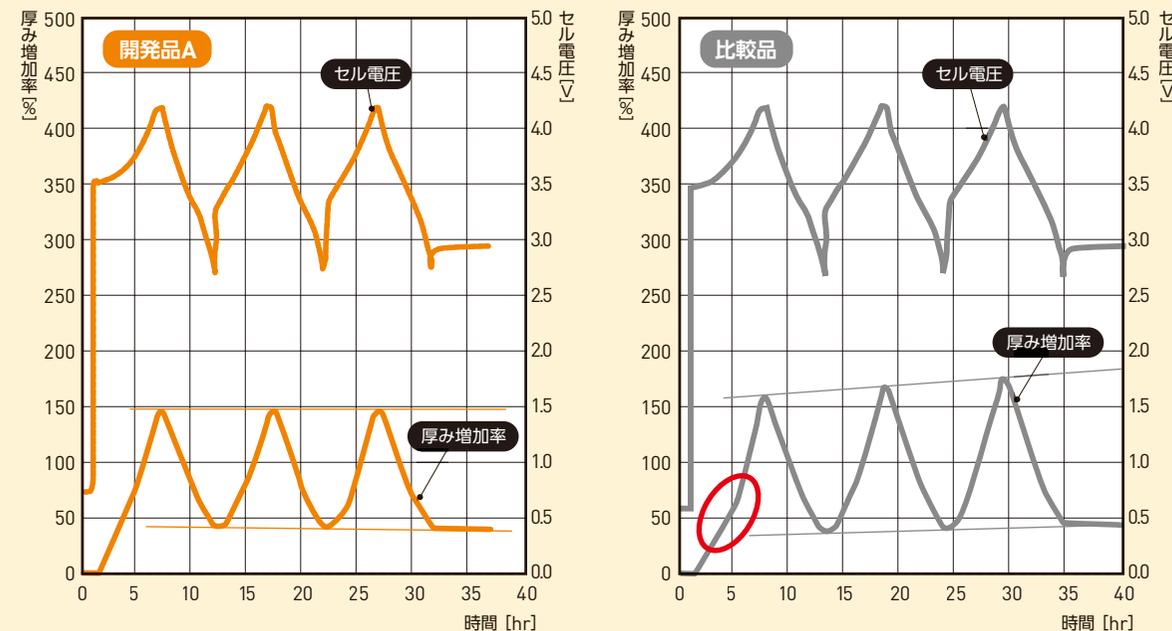


図6 SiO100%負極の初期3サイクルの電池厚みと充放電電圧曲線

8.7%増加であり、開発品Aが厚み増加をより抑制できている。

サイクル寿命と合材層厚み増加率には相関があり、サイクル後の合材層厚み増加率が低いほど、サイクル寿命が良好である傾向が見られた。ここで、初期3サイクルの充放電にともなう電池の厚み変化(図6)を確認すると、開発品Aは各サイクルでの満充電時の厚みが同じであり、かつ、各サイクルの放電後の厚みもほぼ同じとなっている。安定した厚み変動が繰り返されることを示している。一方で比較品は、サイクルごとに充電後、放電後で徐々に厚みが増加している。開発品Aと比較品の樹脂物性として、高いヤング率と強度が充電時の膨張を抑制しており、一定の伸度を有することで厚みの復元性が高くなっていると考えられる。

また、比較品は初回充電時の5時間付近(丸部分)で増加率曲線に変化がみ

られ厚みの最大増加率が150%を超えている。低いヤング率と強度において初回充電時の増加抑制が不十分であると考えられる。

Si系活物質は種類やメーカーによりその膨張率が異なることから、樹脂物性を制御して最適な設計をすることで顧客に改良提案を行っている。

おわりに

CRバインダーは、Si系活物質をターゲットとし、より高エネルギー密度をもつLIBの長寿命化、充放電サイクルにともなう厚み増加抑制に効果を示すことを紹介した。今回紹介したCRバインダーに加え、黒鉛系活物質に少量のSi系活物質が混合された負極設計に適用するタイプもラインアップし、顧客要望に応じた生産体制も構築している。

LIBはより高容量な材料が開発されており、その組み合わせや配合設計によって性能が大きく変化するため、今後も当社では評価データを蓄積しつつ改良を進めていく。



西川 明良
 研究本部
 エレクセル開発部長