



大崎 正則 おおざき まさのり
機能化学品研究所 生活資材研究グループ

近年、環境・エネルギー問題の観点から、再生可能資源を原料とした用途開発が注目されている。この中でも地球上で最大量の再生可能資源であるセルロースを素材とした製品開発は、盛んに行われている。その流れのなかカルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC) の利用についても見直され、新たな展開が活発化している。本稿では、リチウムイオン電池 (LiB) の部材である電極ペースト用に開発したバインダー用 CMC について説明する。LiB は携帯電話やノートパソコンなどのモバイル機器に搭載され、情報技術の発展に大きく貢献してきた。また、ハイブリッド自動車をはじめ、低炭素社会を標榜する電気自動車への搭載や太陽光発電の伸展に伴う蓄電池など、LiB の用途が広がってきている。

内には、親水性部位と疎水性部位が局在することになる¹⁾ (図2)。したがって、CMC は疎水性部位を介して、水溶液中で疎水性粒子に吸着し、いわゆる保護コロイド性を発揮する。加えて、親水性部位にカルボキシメチル基が導入されているため、メチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロースなどの非イオン性のセルロース系水溶性高分子と比較して、強い保護コロイド性を有している。これにより CMC は、非常に優れた分散安定剤として機能することが知られ、乳酸菌飲料の乳タンパクの分散安定剤、洗濯洗剤の再汚染防止剤、練り歯磨の分散・増粘安定剤など、より高機能化をめざした製品に応用されてきた²⁾。

1. CMCの化学構造

CMC は、セルロースを主原料としたアニオン性の水溶性高分子で、次のような構造式で表される (図1)。

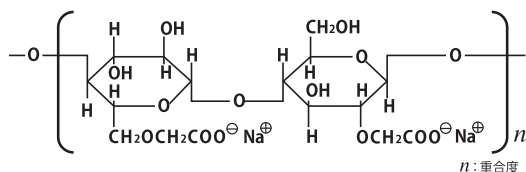


図1 CMCの構造式

CMC は冷水や熱水に溶解し、無色透明の粘稠な水溶液となるため、一般的には増粘安定剤としての使用実績が多く、例えば、調味料のトロミ調整剤、養魚用飼料や農薬の粘結剤などとして使用される。また CMC は、主原料であるセルロースの特性も併せ持っている。セルロースを構成するグルコース単位は、イス型の立体配座をとる。グルコピラノース環に対して、水平方向に水酸基が配置され、垂直方向には C と H のみが配置される。このため、セルロースの垂直方向は疎水性、水平方向は親水性となり、セルロース分子

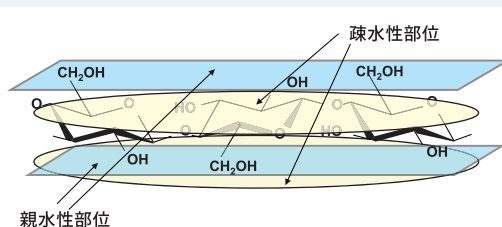


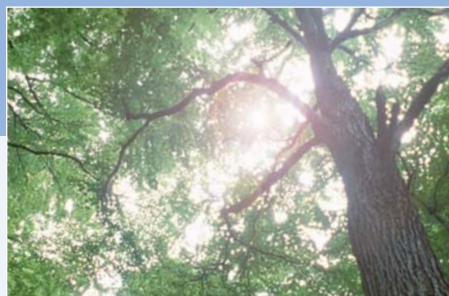
図2 セルロースの一次構造 (化学構造) と疎水、親水サイト

CMC の特長をまとめると、以下のようになる。

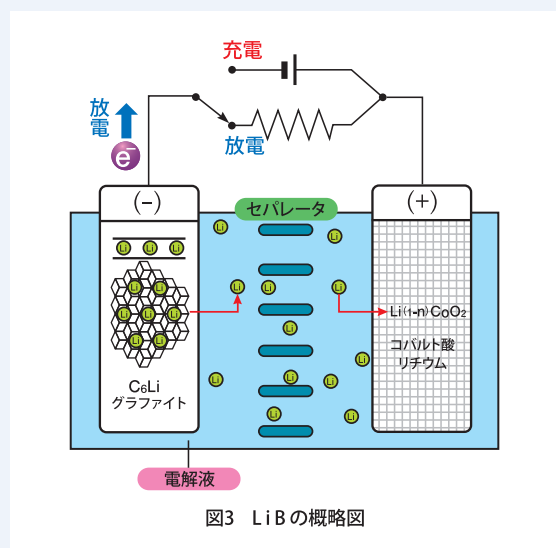
- 冷水や熱水に溶解し、無色透明の粘稠な溶液となる
- 疎水性物質の分散安定性に優れる
- セルロース特有の成膜性を持つ
- 有機溶剤に溶けない
- エーテル化度により異なる粘性を示す
- 生理的に無害で、天然高分子に比べて腐敗しにくい
- 生分解性を持つ

2. LiBにおけるバインダーの機能と種類

LiB の主要構成材料は、正極、負極、セパレータ、電解液である。セパレータを介して正極と負極の間をリチウムイオンが移動することで電気が充放電される (図3)。主に正極は金属酸化物、負極はグラファイトであり、活物質を集電体に

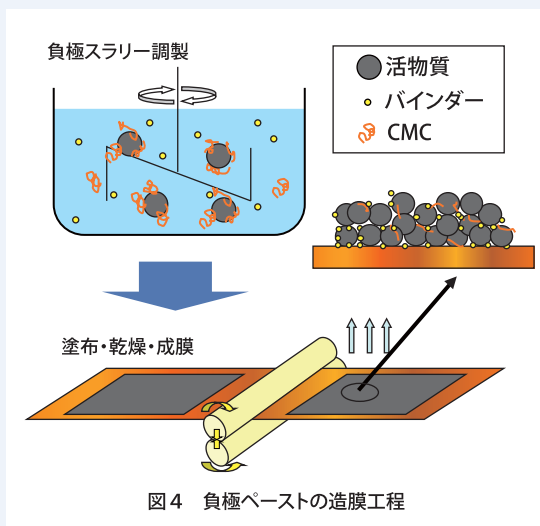


塗布したものである。しかし単独では集電体と接着が困難であるため、バインダーが必要となる。



CMCは、活物質を溶媒に均一に分散させ、集電体と活物質を接着させる分散・均一塗布・接着を機能として持つものである。

負極の構成部材は、活物質であるグラファイト、集電体、それらを接着させるバインダーからなり、活物質をペースト状の分散液とし、集電体に塗布、乾燥することで電極が作製される(図4)。活物質を分散させたペーストには、溶剤法と水系法の2種類の作製方法がある。LiBは当初、活物質とバインダーのポリフッ化ビロリデン(PVDF)を1-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させたペーストを集電体に塗布する溶剤法から始まった。しかし、溶剤法は環境負荷や製造コストが高くなることから、水系化の検討が行われた。活物質を分散しペースト化するためにバインダーとしてCMCとスチレンブタジエンコポリマー(SBR)を組み合わせる水系法が開発された。溶剤系と水系でのバインダー種とメリット、デメリットを示す³⁾(表1)。

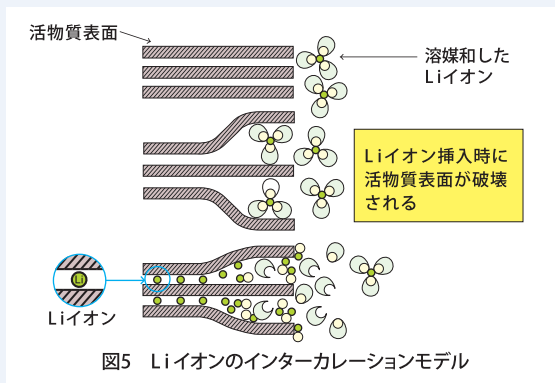


バインダー	溶剤系	水系	
	PVDF	SBR	CMC
メリット	<ul style="list-style-type: none"> ペーストが作製しやすい 電解液への膨潤性が低い 	<ul style="list-style-type: none"> 環境負荷が小さい 非危険物である 還元雰囲気での分解発熱量が小さい 	
デメリット	<ul style="list-style-type: none"> やや不安定で脱フッ化水素反応が起りやすい 還元雰囲気での熱分解しやすい 		<ul style="list-style-type: none"> ペースト作製が難しい 増粘剤が必要

表1 バインダーの種類とメリット、デメリット

3. バインダー用CMC

CMCがバインダーとして注目に至った経緯は諸説あるが、主な要因として、アルカリ電池での使用実績があること、高い保護コロイド性による活物質の分散安定と表面保護として機能することの2点と考えている。表面保護とは、リチウムイオンが活物質に挿入される際に、挿入口でのストレスによる破壊を抑制する働きである⁴⁾(図5)。また、CMCは製法およびエーテル化度によって、粘性を比較的自由にコントロールできることから、活物質の種類にあわせて所望のペーストを得やすいことが、背景にあったと考えている。



負極活物質のペーストは集電体に平滑かつ均一に塗布できる必要がある。そこで、バインダー用CMCは、水溶液中に含まれる微小な未溶解分を極力低減し、高純度化した製品である。また、表2のように所望のペーストを得るために、粘度を3種類に設定した。集電体への活物質の接着性を向上させるため、比較的チクソ性の強いエーテル化度を設定したバインダー用CMCを開発した。

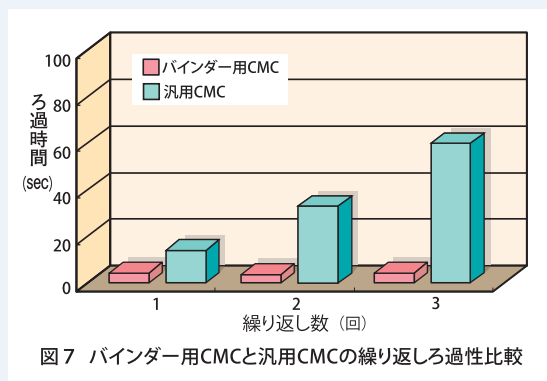
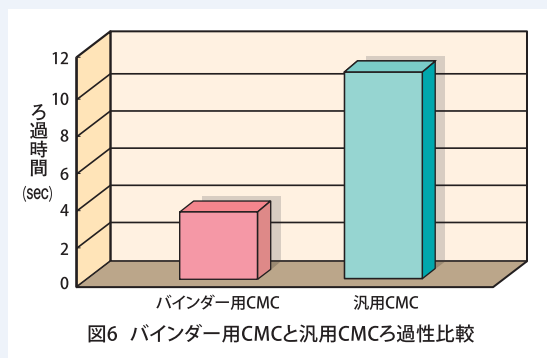
	CMC-A	CMC-B	CMC-C
粘度 mPa・s*	180~220	3,150~3,850	6,300~7,700
エーテル化度	0.60~0.70	0.65~0.75	0.65~0.75

表2 バインダー用CMCの主要物性 *1%、25°C

1) バインダー用CMCのろ過性評価

通常のペースト製造工程では、作業効率や生産性の向上も追求され、ろ過時間の短縮が求められる。

評価に際しての操作は、同粘度と同エーテル化度のバインダー用CMCと汎用CMCを0.1%濃度に調製し、その水溶液を目開き75 μ mのフィルターでろ過した時間を比較した(図6、7)。水溶液中に含まれる微小な未溶解分の低減によって、バインダー用CMCのろ過時間は、汎用CMCと比較し、約1/3であることを確認した。また、同じフィルターを繰り返し使用し、ろ過を繰り返すと汎用CMCではろ過時間が延びていくが、バインダー用CMCのろ過時間は、変化しないことを確認した。



2) 分散安定性

負極の活物質として使用されるグラファイトの表面は疎水性であることから、水に分散させただけでは、すぐに沈降する。そこで0.1%のバインダー用CMC水溶液に重量比、1%のグラファイトを分散させ、その分散安定性を評価した(写真1)。



写真に示すようにバインダー用CMCの分散安定性が良いことが確認され、また、非イオン性のメチルセルロースに比べても、分散安定性が良いことを確認した。

3) 結着性

結着性は、LiBの充放電特性を得る上で重要な指標であり、結着性が高いほど充放電特性は、高い傾向にある。グラファイトとCMC、SBRを混練し(グラファイト:SBR:CMC=100:2:1)、得られたペーストを集電体に塗布したのち結着させた。得られた電極のペーストと集電体の180度ピール強度を測定し、結着性を評価したところ、バインダー用CMCは同粘度で同エーテル化度をもつ汎用CMCに比べ結着性が向上することが確認された(図8)。

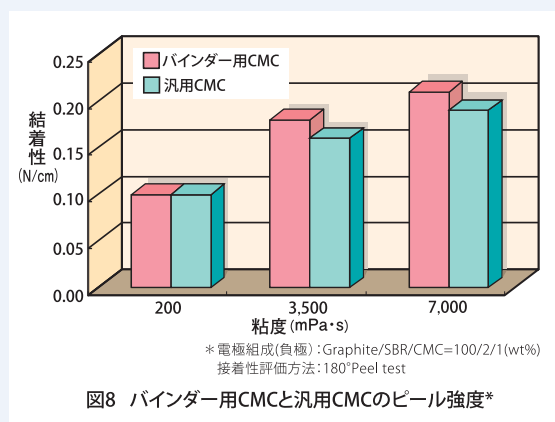


図8 バインダー用CMCと汎用CMCのピール強度*

4) 耐溶剤性

CMCが電解質に対して膨潤あるいは溶解すれば、例えば集電体から活物質の剥離や電極のシワ寄りなどが原因となり、電池としての性能が低下する。そこでLiBの電解質として使用されるカーボネート系溶剤への耐性を評価した。

表3に示す水溶性高分子の0.4%溶液を自然乾燥後、80℃×6時間の予備乾燥、120℃×30分間の本乾燥を実施し、乾燥皮膜を作製した。重量変化率は、乾燥皮膜の2×4cmの切片(膜厚:40μm)を0%とし、溶剤に60℃×3日間浸漬した後の重量を測定し算出した。

使用したカーボネート系溶剤は、エチレンカーボネート、

プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの等量混合液とした。

浸漬した後の乾燥皮膜の重量変化の結果から、膨潤と溶解がないことを確認した。

水溶性高分子	重量変化率
バインダー用CMC	0%
メチルセルロース	43%
ヒドロキシエチルセルロース	21%

表3 水溶性高分子の電解液への膨潤測定

おわりに

日本におけるエネルギー問題は、切迫した課題である。この解決に向け自然エネルギーが注目され、有効に利用する手段として、高容量化が見込めるLiBに技術革新の期待が集まっている。

CMCは1945年に工業化されてから現在まで、優れた分散や増粘機能により、繊維、食品、医薬品、製紙、土木、農業など多様な分野で利用されてきた。この機能は、1990年代以降に登場したLiBにも取り入れられ、新たな用途として定着した。

今後もCMCの優れた機能を活かす用途拡大を目指し、研究を積み重ねる所存である。

参考文献

- 1) 磯貝明: セルロースの科学 (2003)
- 2) 第一工業製薬: セロゲン物語
- 3) 技術情報協会: LiB用バインダーの性能比較と電池性能への影響 (2012)
- 4) 近畿化学協会: リチウムイオン電池の全てがわかる (2011)