

リチウムイオン電池電極の バインダー分布評価

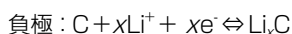
技術開発センター 兼 大阪事業所 末広 省吾・福満 仁志

1 はじめに

我が国が進むべき基本戦略の1つであるグリーンイノベーションに則り低炭素社会を実現するために、リチウムイオン二次電池等の蓄電池の重要性が近年高まっている¹⁾。現在、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ等の小型ポータブル電子機器の電源用として10 Wh程度のエネルギーを有するリチウムイオン電池が広く普及している。しかしながら図1²⁾に示すように、今後需要が見込まれる次世代自動車(電気自動車(EV)、プラグインハイブリッド電気自動車(PHEV)等)あるいはスマートグリッド等大型蓄電池への応用に向けてこれらは更なる高性能化が求められている。例えばEVを駆動させるためには数十kWh級の電池が必要であるため³⁾、高容量化・高エネルギー密度化を目指した新規材料開発が盛んに行われている⁴⁾。また自動車用として用いるためには10年以上の使用を見越した長寿命化も必要である。さらに電池の大型化に伴いエネルギー量も増加するため安全性の向上も欠かせない要素である。持続可能な社会を実現するためにはこれらの要求を低コストで満たす電池の開発が求められている。

リチウムイオン二次電池は複数の構成部材が精密に組み合わせられ製造されているが、中でも電池性能の鍵を握る最も重要な部材は電極であり、その高性能化が電池性能を飛躍的に向上させるための第一歩である。しかしながら図2に示すように電極(正・負)は、電極反応を起こす活物質(10-20 μm)、電極の電子伝導性を向上させる役割を持つ導電助剤(<100 nm)、および各材料を結着し、電極形状を保持するためのバインダー樹脂をAlやCuの集電体上に塗布して形成されており、そ

の構造は非常に複雑である。リチウムイオン電池の電極反応は、例えば活物質として正極にLiCoO₂、負極に黒鉛を用いた場合、



(右方向が充電、左方向が放電)

と表される。電極上に存在するすべての活物質でこの反応が起こるためには、(i)各活物質粒子が集電体と電気的に繋がって電子移動が可能であり、且つ(ii)電解液と活物質表面の間でLiイオンの授受が可能である必要がある。(i)に関し

て、活物質が導電助剤あるいは他の活物質を介して集電体と接触していれば活物質-集電体間での電子移動は可能であるが、電極材料の中で唯一絶縁体であるバインダーによって活物質間の導電性が絶たれるとその活物質では電極反応は起こらず、結果として容量低下の原因となってしまう。一方(ii)に関しては、粒子間の空隙構造や活物質表面の被覆状態によってLiイオンが活物質近傍でスムーズに拡散できなくなってしまう場合がある。合剤スラリーとして塗布された電極に対して、

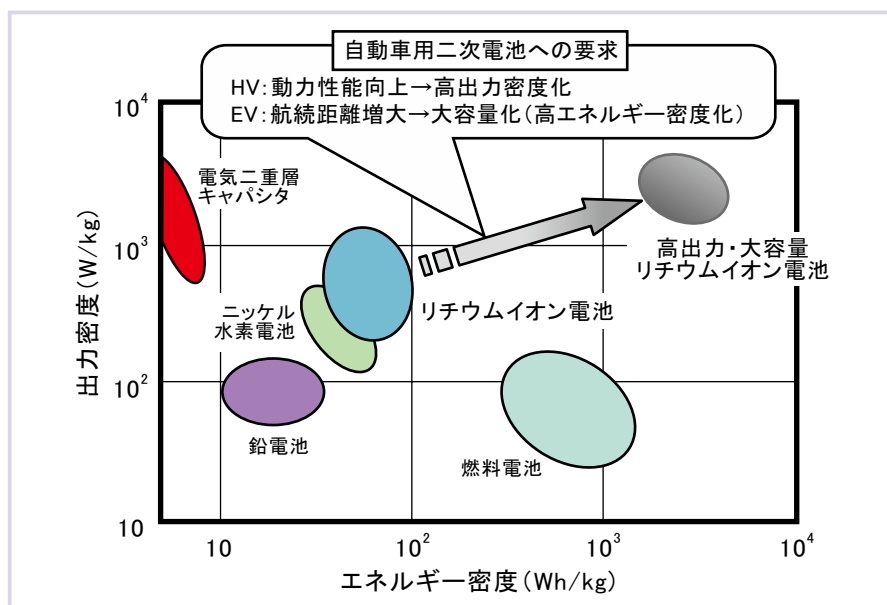


図1 リチウムイオン電池開発の今後の推移予測²⁾

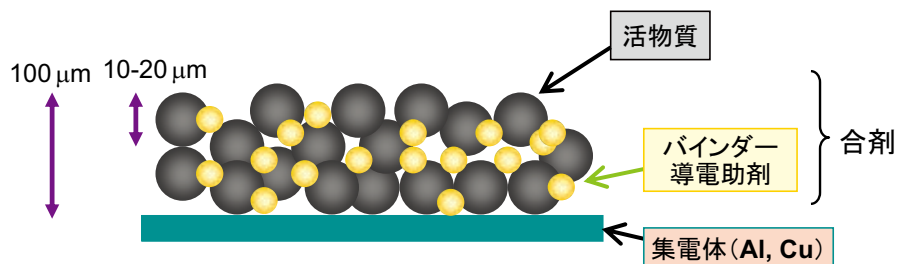


図2 リチウムイオン電池電極の模式図

活物質粒子そのものは非常に優れた電気化学特性を持つことが知られており^{5), 6)}, 複合電極として形成された際に活物質の性能を妨げる何らかの要因があると考えられている。従って、活物質が本来持つ特性を十分に引き出すためには、電極上の各種材料の混合状態・接触状態を制御することが極めて重要である^{7), 8)}。

リチウムイオン電池電極製造においては、各材料を溶媒に分散したスラリーを集電体に塗布した後、溶媒を乾燥させて電極とする。この乾燥工程の温度条件等により、例えば溶媒が蒸発する際にバインダーが電極表層部に移動してしまい偏在するなど、バインダー分布に差が生じ、結着力の低下や材料の不均一分散の原因となる⁹⁾。従って、電極中のバインダー分布の定量的評価を行うことは高性能蓄電池開発と製造合理化検討のために重要である。本稿では、表面/界面切削装置 (SAICAS[®]) および熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析 (Py/GC/MS) を組み合わせたバインダーの定量および分布解析法を紹介する。

2 分析手法について

従来、電極中におけるバインダー分布状態の比較を行う手法として、電子線を入射プローブとして使用し、入射時に試料から発生する特性 X 線をシグナルとして検出する電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) による電極断面の元素マッピング法が用いられてきた。この手法は電極断面のどの部分にどの程度の量のバインダーが分布しているかを俯瞰するには適しているが、正極材料として最も代表的な活物質である LiCoO_2 とポリフッ化ビニリデン (PVdF) バインダーとの組み合わせでは、図 3 に示すように Co L α 線と F K α 線の波長がほぼ同じでピークが重複するため、少量のバインダー成分を定量的に評価することは難しい。他方、バインダー樹脂のようなポリマー成分を組成分析する代表的な手法として Py/GC/MS が挙

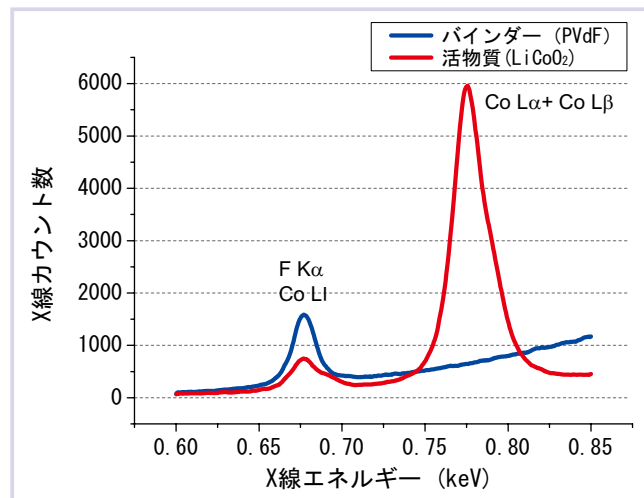


図3 LiCoO_2 活物質およびPVdFバインダーのEPMAスペクトル

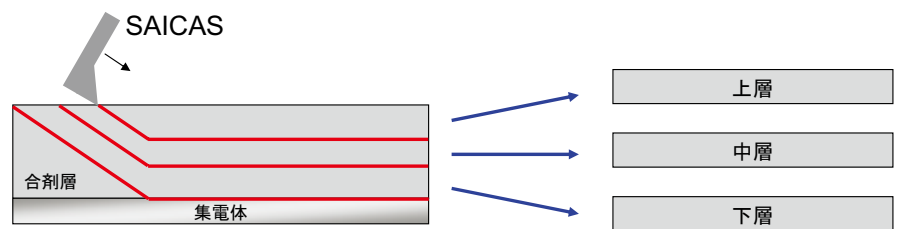


図4 SAICAS[®]による電極合剤層切削の模式図

げられる。この手法は微量の電極合剤を加熱炉で燃焼してその熱分解パターン (TIC: Total Ion Chromatogram) で観測されたピーク毎の MS スペクトルから構造解析する手法である。しかしながら、この手法はバルク評価であり局所的なバインダー量を求めることは出来ない。そこで、我々は前処理装置として SAICAS[®] を使用した。これは表面から内部へ鋭利な切刃により μm レベルの深さ精度で切削及び剥離を行う装置で、母材からの剥離強度とせん断強度を同時測定する装置である。これによって、電極表面から任意の深さまでの合剤をサンプリングならびに物性測定するだけでなく、Py/GC/MS との組み合わせで局所的なバインダー量との相関性も判明する。

3 実験方法

試料は活物質として LiCoO_2 、バインダー樹脂として PVdF、導電助剤としてア

セチレンブラック (AB) およびグラファイトからなる合剤層の厚さが約 $100\ \mu\text{m}$ の正極を用いた。まず標準試料として、PVdF を 1.6, 2.4, 4.0, 5.6 重量部含む電極からそれぞれ合剤層をサンプリングし Py/GC/MS 測定を行い、バインダー量に対する GC/MS ピーク面積値をプロットして検量線を作成した。次に、図 4 に示すように SAICAS[®] によって電極合剤層を切削し上層・中層・下層の三層に分離した。各層に含まれるバインダー成分を Py/GC/MS 測定し、検量線によって定量することで、各分析値からバインダーの深さ分布を得た。また、顕微ラマン分光法を用いて電極断面のイメージング測定を行い、AB に由来するピークの分布より AB の存在量を面積率として求め、深さ方向における AB 分布を評価することで、バインダー分布との相関性も解析した。

以上の測定を LiCoO_2 100 部、PVdF 4 部、AB 1 部、グラファイト 5 部から構成

される。乾燥条件の異なる5つの電極（乾燥速度の速い順に電極A, B, C, D, およびEとする）に対して行い、バインダーおよび導電助剤分布と電池特性および剥離強度との比較を行った。

4 結果および考察

まず、バインダー仕込み量の異なる電極を用いて、Py/GC/MSで検出されたPVdF由来成分のピークの面積とバインダー量を比較した。その結果、図5に示すように本実験で使用したバインダー量の範囲（1.6-5.6部）においては良好な直線関係が得られ、仕込み量の異なる標準試料を用いて検量線を作成することにより電極中のバインダー量がPy/GC/MSによって定量できる目処を得た。

乾燥速度の異なる5つの電極についてSAICAS®を用いて切削した各層のバインダー量を評価した。その結果を図6(a)に示す。乾燥速度の遅い電極C, D, Eでは各層のバインダー量はほぼ一定であったのに対し、乾燥速度の速い電極A, Bではバインダーが上層、つまり電極表層側に偏在していた。特に最も偏在度合いの大きかった電極Bでは下層に対して2倍以上のバインダーが上層に存在していた。電極スラリー塗布後、高速で乾燥すると溶媒の蒸発に伴いバインダーが表層部分に移動し、偏在したものと考えられる。

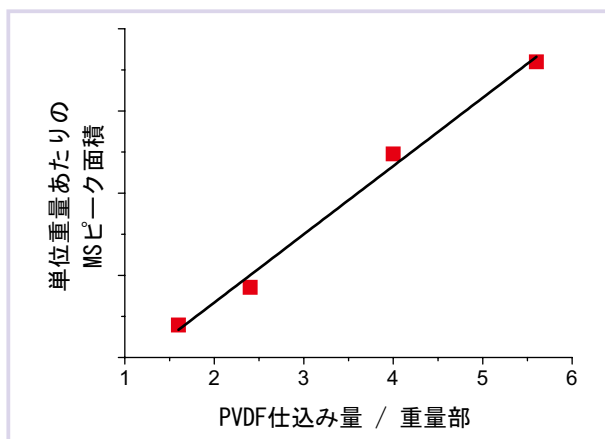


図5 バインダー仕込み量に対するPy/GC/MSピーク面積の検量線

また、深さ方向におけるバインダー分布は、顕微ラマンにより測定したAB分布とよく似た傾向を示した。このことはバインダーがABと共存していることを示している¹⁰⁾。バインダーの偏在を抑制するためには乾燥温度の低下、風量の制御など乾燥条件の最適化が必要となる。本手法により電極製造方法によって生じる電極内部のバインダー偏在を定量的に評価することがその一助となると考えられる。

次に、分析した電極構造をその電極特性と比較した結果について示す。図6(b)にバインダー量とともに示したSAICAS®によるせん断降伏応力に注目すると、バインダー量とせん断降伏応力は相関していることが分かる。このことはバインダーが多い層ほど電極の物理的強度が大きいこ

とを示している。バインダーは電極中において活物質同士や活物質と導電助剤を結着させる役割を担っており、電極合剤層の形状保持のためには欠かすことのできない材料である。市販のリチウムイオン二次電池では、高容量を得るためにケース内に電極が捲回収納されているため、横方向にストレスがかかっており、バインダーの結着力が電極の破断やクラックが生じるのを防いでいる¹⁰⁾。しかしながらバインダー自体は絶縁体であるため、電極内に過剰に含まれないことが望ましい。従って、バインダー量と電極強度を定量的に評価し、必要な強度を得るための適切なバインダー量を見積もることは電池製造工程の効率化・低コスト化のために重要である。

さらにバインダー分布と電池特性の比較

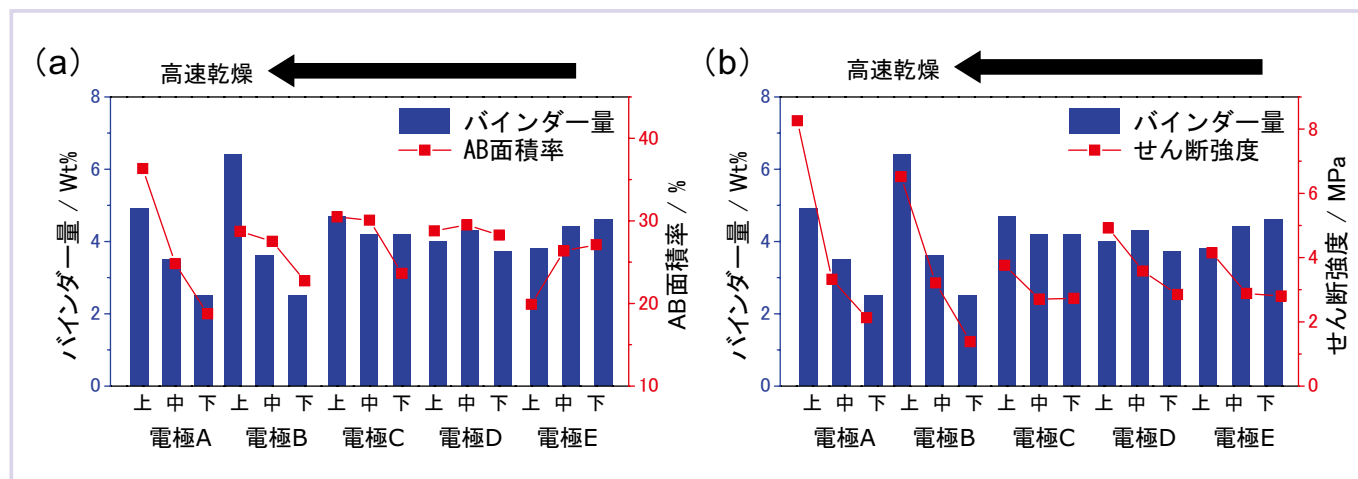


図6 電極A-E上層・中層・下層における (a) バインダー量およびAB面積率, および (b) バインダー量およびせん断強度

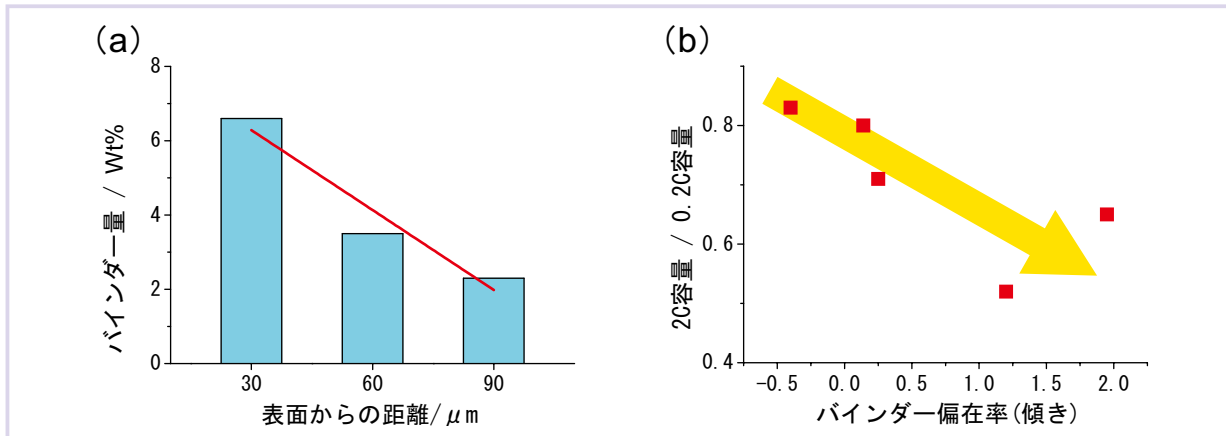


図7 (a) バインダーの偏在度合いの定義およびその (b) 負荷特性との相関

を行った。図7 (a) に示すように上層・中層・下層のバインダー量についてその偏在度合いをバインダー量の傾きとして定義し、各電極を用いて作製したコイン電池の負荷特性との比較を行った。図7 (b) に0.2 Cでの放電容量に対する2 C放電容量を、バインダー偏在度合いに対してプロットしたグラフを示す。バインダーが電極表層に偏在し、傾きが大きくなる程、負荷特性も低下する傾向がみられた。この原因については、(i) バインダーが偏在することで、本来Liイオンの通り道となるはずの活物質間の空隙が電極表層部ではバインダーによって塞がってしまい、その結果Liイオン伝導性が低下したため、あるいは(ii) 導電助剤がバインダーとともに電極表層に偏在した結果、集電体付近における抵抗が大きくなり電子移動が律速となったため、と考えられる。いずれの場合も電極乾燥工程の違いによって電極中の各材料の分布が変化した結果であり、その差が負荷特性を大きく変化させたことになる。このように電極材料の混合状態・接触状態は製造条件に依存し、それが電池性能を大きく左右する。従って、電極内の材料分布を評価し、製造工程の最適化を図っていくことが高性能蓄電池の実現のために有効である。

5 おわりに

リチウムイオン二次電池は電極活物質、電解質等の材料に多様性があり、電池の性

能を飛躍的に向上させる新規材料の開発が期待できる。そのため、開発された新規材料の性能や特性について、的確かつ迅速に評価し、その結果を材料開発にフィードバックしていく体制と評価技術の確立が重要である。今回紹介した電極内部のバインダー分散性の評価技術をはじめ、種々の構造解析技術を組み合わせることで、電極構造が及ぼす電池特性への影響の解明を総合的に進めることが可能となる。当社の分析評価技術が、車載用をはじめとしたリチウムイオン電池の電極性能、信頼性および安全性の向上に貢献できるように今後も開発を継続する。

6 謝辞

本研究は(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「次世代蓄電池材料評価技術開発」の助成を受けて実施した。また電極試料は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)に提供頂いた。関係各位に深く感謝いたします。

文献

- 1) NEDO二次電池技術開発ロードマップ
www.meti.go.jp/report/downloadfiles/g100519a05j.pdf
- 2) 科学技術政策研究所 Web site
http://www.nistep.go.jp/achiev/ftx/jpn/stfc/stt106j/1001_Q3_featurearticles/1001fa02/201001_fa02.html

- 3) 金村聖志, 自動車用リチウムイオン電池, 日刊工業新聞社, 2010.
- 4) Fergus, J. W. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 939.
- 5) Dokko, K.; Nakata, N.; Kanamura, K. *J. Power Sources* **2009**, *189*, 783.
- 6) Uchida, I.; Fujiyoshi, H.; Waki, S. *J. Power Sources* **1997**, *68*, 139.
- 7) Liu, G.; Zheng, H.; Song, X.; Battaglia, V. S. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A214.
- 8) Zheng, H.; Liu, G.; Song, X.; Ridgway, P.; Xun, S.; Battaglia, V. S. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A1060.
- 9) 小久見善八, 西尾晃治, 図解 革新型蓄電池のすべて, 工業調査会, 2010.
- 10) 内藤牧男, 金村聖志, 棟方裕一, 牧野尚夫, 電池の未来を拓く粉体技術, 日刊工業新聞社, 2010.



末広 省吾
(すえひろ しょうご)
技術開発センター 兼
大阪事業所



福満 仁志
(ふくみつ ひとし)
技術開発センター 兼
大阪事業所