

# リチウムイオンバッテリー 負極用バインダーの開発

Development of Binder for Negative electrode in Lithium-ion Battery



堀井忠昭

井上尚哉

堀井忠昭／井上尚哉

Tadaaki Horii

Naoya Inoue

研究開発カンパニー 研究開発センター

R&D Center, R&D Company

## 1 はじめに

昨今、地球温暖化の原因とされる二酸化炭素の排出抑制が世界的に求められており、日本政府は二酸化炭素排出量削減目標を2030年までに2013年対比で46%減としている<sup>1)</sup>。

日本で排出される二酸化炭素の約17%は自動車等の運輸部門から排出されており<sup>2)</sup>、日本政府は2035年までに乗用車新車販売で電動車100%を目標としている<sup>3)</sup>。また、海外に目を向けると、EUには将来的にガソリン・ディーゼル車の販売禁止を発表している国もある<sup>4)</sup>。そういった背景から、今後、電気自動車の普及が進み、そのキーマテリアルであるリチウムイオンバッテリー（以下、LiB）の需要が増すと予測されている。

LiBは正極負極間をリチウムイオンが移動することで充放電される二次電池であり、上記で述べた電気自動車以外にも定置用途やモバイル機器などさまざまな用途に使用されている。

その構造は以下に示す正極、セパレーター、負極からなる部材の多層構造となっており、そこに電解液が充填され、ラミネートや円筒缶などに封止されている。

### 【LiBの部材】

- ・正極：活物質であるリチウム遷移金属酸化物粒子や導電剤が集電体であるアルミ箔に塗布されている。
- ・セパレーター：多孔質のポリエチレンやポリプロピレンからなる膜。
- ・負極：グラファイトやシリコン系材料などの活物質粒子や導電剤が集電体である銅箔に塗布されている。

図1に充放電の仕組みを示す。充電時は正極の活物質から離脱したリチウムイオンがセパレーターを通過し、負極の活物質に挿入される。その際に電子は正極の活物質から集電体であるアルミ箔に移動し、負極側に流れる。先に、LiBは正極負極間をリチウムイオンが移動することで充放電される二次電池と述べたが、より厳密には正負極の活物質間をリチウムイオンが移動しており、活物質の種類や量でLiBの充放電できる容量が決まる。

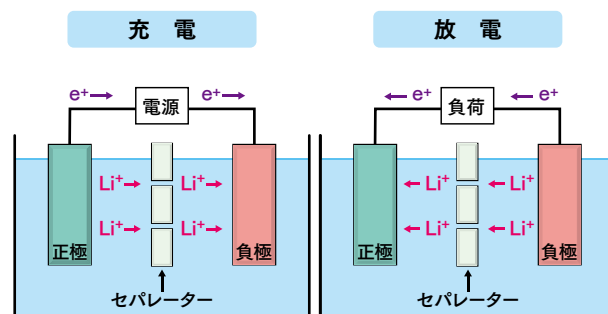


図1 LiBの充放電の仕組み

## 2 LiB負極の課題

表題にもある負極は、従来、活物質にグラファイトが用いられてきたが、現在は、グラファイトより高い理論容量を有するシリコン系材料の適用が検討されている。シリコンはグラファイトに対して約10倍の理論容量を有し、LiBの小型化や大容量化が期待されるが、その一方で、十分なLiBの寿命が得られないという課題がある。十分な寿命が得られない理由は、充放電時にシリコン系材料に大きな体積変化が生じるためである。シリコンは充電時に3.7倍にまで大きく膨張し、シリコンが放電時に収縮すると導電剤や集電体から剥離して、それが続くといずれ充放電ができなくなる<sup>5)</sup>。この課題解決のためには、シリコン系材料の剥離抑制が必要であり、そのためには負極用のバインダーが重要な役割を果たすと考える。

LiBの電極は、活物質や導電剤に加えてバインダーなどの原料が1-メチル-2-ピロリドンや水などの溶剤に分散されたスラリーを集電体に塗工、乾燥し、所定の密度にプレスすることで製造される。バインダーは①「スラリー中での活物質や導電剤の分散」および②「活物質や導電剤同士、また活物質や導電剤と集電体の接着」の機能を担っている(図2)。先に述べた、シリコン系材料を用いた際の課題であるLiBの短い寿命を改善するためには、②の機能である「接着力」の向上が重要であると考えられる。

作業環境などの側面から、負極の多くは原料を水に分散させたスラリーが用いられ、バインダーには水系（水溶性、水分散性）の樹脂が使用される。特に、現在はカルボキシ

メチルセルロース (CMC) とスチレン-ブタジエンゴム (SBR) エマルジョンが併用されることが多い (CMCが「分散」、SBRが「接着」の機能を担っている)。当社では水系樹脂の合成技術を活かして、優れた「分散」と「接着」の機能を有し、シリコン系材料を用いた場合の課題であるLiBの短い寿命を改善できる負極用バインダーを開発し、市場への参入を目指している。本稿では、当社で開発したバインダーについて紹介する。

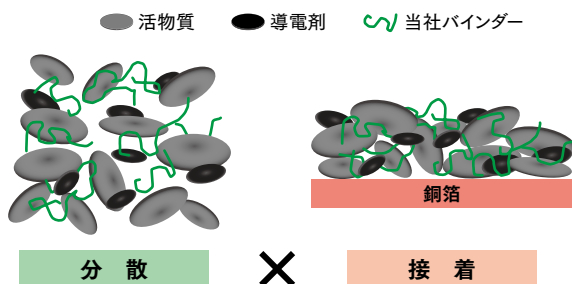


図2 バインダーの機能

### 3 LiB負極用バインダーの開発

LiB負極用バインダーとして図3に示すポリアクリルアミド (以下、PAM) 系樹脂の適用を試みた。開発したバインダー用PAM系樹脂は、アクリルアミド、アクリル系モノマー、疎水性モノマーからなる水溶性高分子である。スラリー中で樹脂の疎水部が活物質や導電剤に吸着し、それらを水中で分散させ、イオン性モノマーによる電荷反発により水中での樹脂の広がり方を向上させることでスラリーの粘性を高めて、分散した材料の沈降を抑制できると考えている。また、電極形成後はアクリルアミドのアミド基が集電体の銅箔に吸着し、樹脂中の疎水部が活物質や導電剤に吸着することで接着の機能が発現すると想定している。このような機能は樹脂中に配合する官能基の種類や量をコントロールすることで、それぞれの顧客の要求特性に合わせて付与することができる。

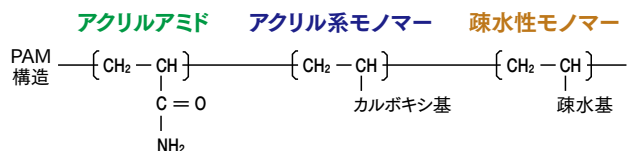


図3 当社LiB負極用バインダー

#### 3-1 負極スラリーの分散性

まずは、バインダーの機能の1つである「分散」に関する評価を行った。良好な電池性能を発現するためには、負極の製造時に、活物質や導電剤などの原料が溶剤に均一に分散され、集電体に塗工される必要がある。そのために、スラリーが調製されてから塗工されるまでに活物質や導電剤の凝集や沈降が生じてはならない。原料の分散は使用されるバインダーの性能に起因することから、シリコン系材料に酸化ケイ素 (SiO) を用いて、以下の条件で負極ス

ラリーを作製し、粒度分布計にてスラリー中の粒子の粒径を測定することで分散性を評価し、また、図4のようにガラス棒を用いて、沈降の有無を確認した。

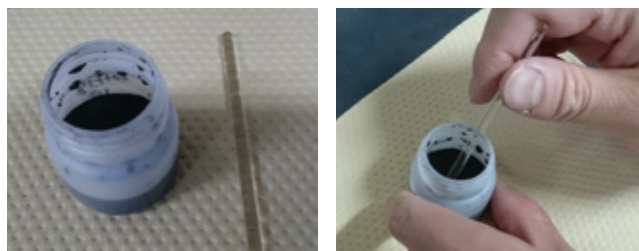


図4 沈降度合いの評価

#### 【原料】

- 活物質：グラファイト (粒子径15 $\mu\text{m}$ )、SiO (粒子径5 $\mu\text{m}$ )
- 導電剤：カーボンブラック
- バインダー：当社バインダー、CMC/SBR (併用)

#### 【配合比率】

- グラファイト / SiO / 導電剤 / バインダー = 67 / 29 / 1 / 3wt% (バインダーがCMC/SBRの場合はCMC/SBR = 1.5 / 1.5wt%)

#### 【スラリー濃度】

- 当社バインダー使用時：53%
  - CMC/SBR使用時：44%
- (スラリーの粘度が5~10Pa $\cdot$ sとなるよう、濃度を調整)

図5に各バインダーを用いたスラリーの粒度分布を示す。当社バインダーを用いた場合、CMC/SBR使用時と比較して同等の粒度分布となった。また、粒子径として検出された数値は12 $\mu\text{m}$ 程度となり、スラリーの主成分である活物質 (グラファイトとSiO) の粒子径とその配合比率から計算される値と同等であったことから、活物質は凝集せず分散していると考えられる。

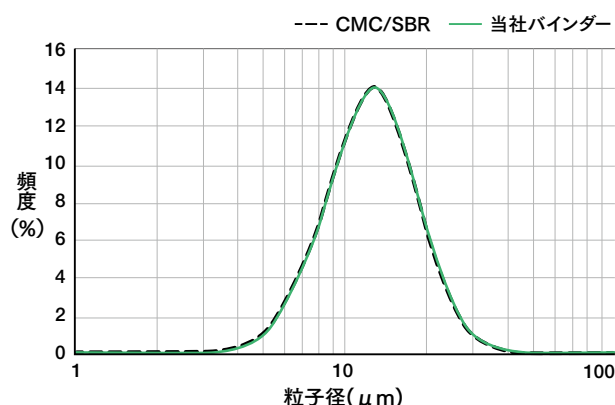


図5 負極スラリーの粒度分布

次に、スラリーの調製直後、調製3日後、調製7日後にスラリーの粒度分布を測定した。その結果を図6に示す。いずれのスラリーも調整7日後の段階で分布に変化はなく、凝集が起きていないと考えられた。また、表1にはスラリーの経時での沈降度合いをまとめている。いずれのスラリーも7日経過時点で沈降は確認されなかった。

以上の結果から、当社バインダーはCMC/SBRと同等の分散性を有し、また、スラリー調整後7日程度であれば活

物質の凝集や沈降が生じず、問題なく負極を作製できることが示唆された。

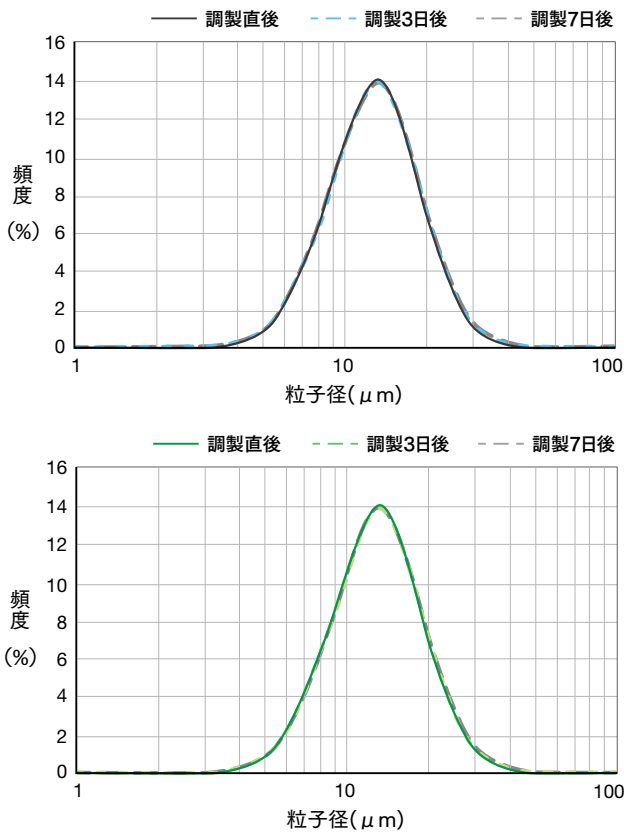


図6 経時の粒度分布 (上図 CMC/SBR、下図 当社バインダー)

表1 負極スラリーの沈降度合い

バインダー	CMC/SBR	当社バインダー
混練直後	○	○
混練3日後	○	○
混練7日後	○	○

○：問題なく分散している  
×：沈降が生じている

### 3-2 負極の接着力

本項ではバインダーの「接着」の機能を評価した。前項で調製したスラリーを厚さ18 $\mu\text{m}$ 銅箔に塗工し、80 $^{\circ}\text{C}$ で60分間乾燥後にロールプレスをすることで塗工量10mg/cm<sup>2</sup>、密度1.6g/cm<sup>3</sup>となる負極を作製した。バインダーの接着力を評価するために、得られた負極を幅2.5cm×長さ5.5cmに切り分け、引張試験機を用いて以下の方法で剥離試験を行った。

#### 【剥離試験の方法】

- ・凝集剥離試験 (活物質や導電剤同士の接着力の評価)  
活物質に貼り付けたセロハンテープを剥がす際に必要な力を評価した。
- ・界面剥離試験 (活物質や導電剤と銅箔の接着力の評価)  
活物質を固定して、銅箔を剥がす際に必要な力を評価した。

図7に評価結果を示す。CMC/SBRバインダーを用いた際の強度を100%とした場合に、当社バインダーの凝集剥離強度は115%、界面剥離強度は190%となり、CMC/SBR

に対して優れる剥離強度であった。PAM系樹脂である当社バインダーが有する接着力が寄与したと考える。本結果から、当社バインダーを使用することで、LiBの充放電時における活物質の体積変化に起因する活物質の剥離を抑制し、LiBを長寿命化できる可能性が示唆された。

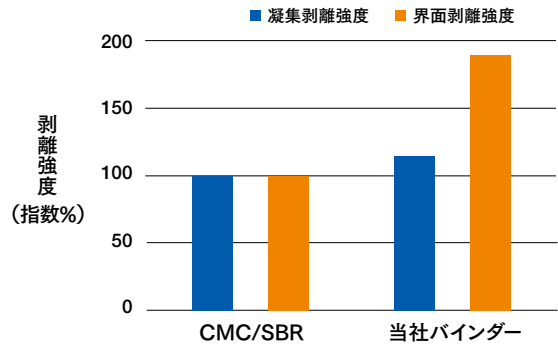


図7 負極の剥離強度

### 3-3 LiBの性能評価

当社バインダーを使用することによるLiBの効果を確認するために、前項で作製した負極、正極としてリチウム箔、ポリプロピレン製セパレーター、電解液 (1mol/L LiPF<sub>6</sub> エチレンカーボネート / ジエチルカーボネート v/v% + 10wt%フルオロエチレンカーボネート) を用いて図8のようなコイン型LiBを作製し、評価を行った。

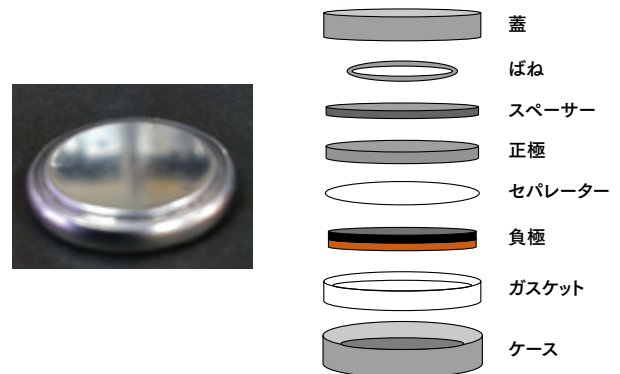


図8 コイン型のLiBと構造

#### 3-3-1 初回充放電容量

まず、作製したLiBを用いて0.1Cの電流値で充放電を行い (Cは電池の容量に対する電流値の比を表し、1Cは1時間で満充電の状態から放電が完了する電流値である。0.1Cは10時間、2Cは0.5時間で放電が完了する)、初回充放電容量と充放電効率を評価した。その評価結果を図9に示す。CMC/SBRバインダーを用いたLiBの充電容量は10.1mAh、放電容量が9.6mAh、また、充電容量に対する放電容量の比率である充放電効率は95.0%であった。一方、当社バインダーを用いた場合は、充電容量は10.1mAh、放電容量が9.8mAh、充放電効率は97.0%となり、CMC/SBRに対して高い効率を示した。

#### 3-3-2 サイクル特性

次に、シリコン系材料を用いたLiBの寿命が当社バイン



ダーを使用することによって改善するのかを確認するために、サイクル試験を行った。サイクル試験は繰り返し充放電を行った際の容量の変化を評価しており、変化が少ないほどLiBの寿命が長いと判断する。本稿では0.1Cの電流値で充放電を15回行い、1回目の充電容量を100%としたときの各回の充電容量の維持率を評価した。評価結果を図10に示す。CMC/SBRを用いた場合は15回目の充電時の容量維持率が20%であったのに対し、当社バインダーでは70%まで向上し、その優位性が示された。当社バインダーの優れた接着力がサイクル特性の向上に寄与したと考察しており、本結果から、当社バインダーはシリコン系材料を用いたLiBの長寿命化に貢献できると考える。

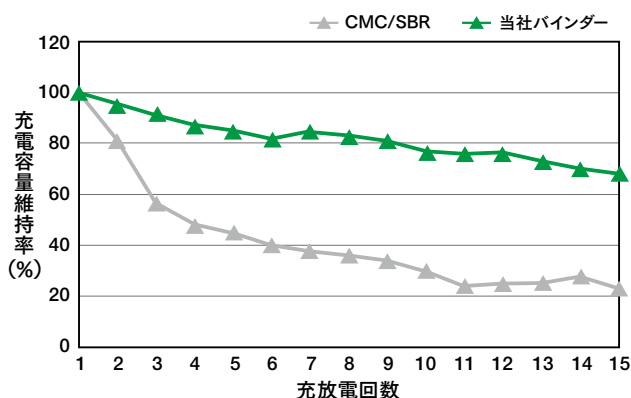
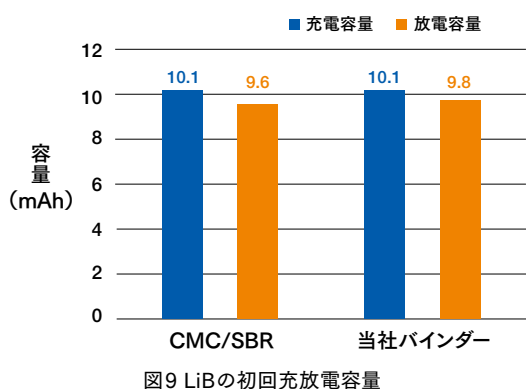


図10 LiBのサイクル特性

### 3-3-3 出力特性

当社バインダーを用いることで、シリコン系材料を用いたLiBのサイクル特性が向上した。しかし、LiBに求められる要件はほかにもあり、その1つが出力特性である。モバイル機器用途に比べて電気自動車用途に使用されるLiBは、より大きな電流を出力できることが求められる。もし、バインダーがリチウムイオンの活物質への出入りを阻害すると、それが抵抗となり、出力できる電流量が小さくなってしまふ。そこで、出力特性の指標として放電時の電流量を0.1C~2Cに変更した際の容量の維持率を評価した。シリコン系材料であるSiOを用いたLiBによる前項のサイクル試験では充放電回数が増えるごとに容量が低下していた。活物質が剥離することで容量が低下したと考えられる。そこで本評価では活物質の剥離による試験への影響をなくするため、活物質にSiOを用いず、グラファイトのみを用いて

評価を行った。結果を図11に示す。0.1C、0.5C、1C、2C、0.1Cの順に2回ずつ放電した。CMC/SBR、当社バインダーのいずれを用いた場合も、初回の0.1C放電と最後の0.1C放電での放電容量が同等なことから、活物質の剥離は生じていないことが示唆され、電流値の違いによる放電容量の差を評価できたと考える。0.1C~1Cまでは当社バインダーとCMC/SBR使用時で大きな差はなく放電容量維持率はほぼ100%であった。2Cでの放電ではCMC/SBR使用時の容量維持率は70~80%で、当社バインダー使用時には90%となり、より優れる結果であった。本結果から当社バインダーが特段リチウムイオンの活物質への出入りを阻害することはなく、むしろ、CMC/SBRよりも高出力用途に適していると考えられた。

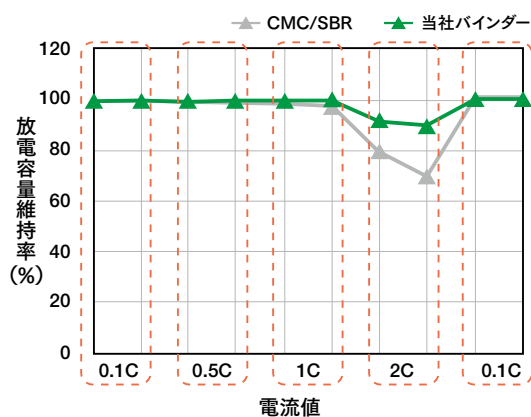


図11 LiBの出力特性

## 4

### おわりに

LiB負極用バインダーへの適用を目指して、新たにPAM系樹脂を開発し、バインダーとしての評価を行った。負極用バインダーとして多く用いられるCMC/SBRと比較した結果、当社バインダーを用いた場合に負極スラリーの分散性は同等、負極の剥離強度は優れる結果となった。また、剥離強度が良好である結果、CMC/SBRに対して、シリコン系材料を用いたLiBのサイクル特性が向上し、当社バインダーがLiBの長寿命化に貢献できると示唆された。さらに、シリコン系材料を用いていないLiBではあるが、出力特性がCMC/SBRに対して優れる結果であり、高出力用途に適したバインダーである可能性も示唆された。

今後、顧客ごとのニーズに合わせた樹脂設計を行うとともに、正極用バインダーなど他の部材への適用も検討し、社会に貢献できる製品を開発していきたいと考える。

#### 〈参考文献〉

- 1) 環境省ホームページ、地球温暖化対策計画  
<https://www.env.go.jp/earth/ondanka/domestic.html>
- 2) 環境省ホームページ、2021年度温室効果ガス排出・吸収量（確報値）概要  
<https://www.env.go.jp/content/000128749.pdf>
- 3) 経済産業省ホームページ、蓄電池産業戦略  
[https://www.meti.go.jp/policy/mono\\_info\\_service/joho/conference/battery\\_strategy/battery\\_saisyu\\_torimatome.pdf](https://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/joho/conference/battery_strategy/battery_saisyu_torimatome.pdf)
- 4) 資源エネルギー庁ホームページ、電気自動車（EV）は次世代のエネルギー構造を変える?!  
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/tokushu/ondankashoenv/ev.html>
- 5) 金村聖志『ハイブリッド自動車用リチウムイオン電池』（日刊工業新聞社）