

リチウムイオン電池負極用バインダ樹脂

Anode Binder Resin for Lithium Ion Batteries

真下清孝* Kiyotaka Mashita 鈴木健司* Kenji Suzuki 福地 巖* Iwao Fukuchi
伊藤敏彦** Toshihiko Itho 西村 伸*** Shin Nishimura

モバイル機器高性能化に伴ない、使用するリチウムイオン電池の高出力、高エネルギー密度化が求められており¹⁾、今後は電気自動車用への展開も期待されている²⁾。そのような中で、バインダ樹脂も電池に用いられる材料の一つとして特性の向上が望まれている。

当社では、電池の高性能化に対応するため、耐電解液膨潤性と接着性に優れた新規負極用バインダ樹脂を開発した。開発材は、少量でも比表面積の大きい高性能黒鉛系負極材のバインダ樹脂として十分に機能し、電極を高密度化しても高い容量を維持できることから、電池の高容量化に有効である。

Lithium ion batteries have been increasingly requested to have higher power and energy density to be used as the power sources of higher performance mobile tools and further as the power sources of hybrid electric vehicles.

The binder resin to be used in such higher performance batteries is also required to improve its performance.

To meet such demand we have developed a new type of anode binder resin having lower swelling and higher adhesive properties.

A small amount of the new binder resin can afford good electrode properties even when the specific surface area of the active materials used is large. As it can maintain high capacity even with higher electrode density, the new binder resin will be able to improve the capacity of lithium ion batteries.

〔1〕 緒 言

リチウムイオン電池は、ニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池と比較して、体積エネルギー密度と重量エネルギー密度が大きく、小型軽量化が可能である。また、高電圧が得られることから電池の使用本数を少なくすることができる。リチウムイオン電池は、使用されるモバイル機器等の高性能化の要求からさらなる高エネルギー密度化、急速充放電特性の向上が求められている。

当社ではこの要求にこたえるため、高性能な塊状人造黒鉛負極材（MAG）を開発し上市している。一方で負極用バインダ樹脂としては、有機溶剤系のポリフッ化ビニリデン（PVDF）あるいは水分散系のスチレン-ブタジエンゴム（SBR）が使用されている。有機溶剤系のバインダ樹脂であるPVDFは、接着性に劣るために、活物質に対して使用量を多くする必要があり、当社のMAGを代表とする比表面積の大きい高性能黒鉛系負極材の特性を十分に引き出せないという問題がある。また水分散SBRは、わずかな使用量の違いで電池特性が変化したり、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）を併用する必要がある等の問題点がある。また、どちらのバインダ樹脂も耐電解液膨潤性が不十分で、電解液の膨潤による電池特性の低下が生じる³⁾⁴⁾。

当社では、耐電解液膨潤性に優れた負極用バインダ樹脂の検討を進め、高耐電解液膨潤性と高接着性を有し、電極を高密度化しても高い容量を維持できる新規な溶剤系負極用バインダ樹脂を開発した。本報では、樹脂開発の経緯と開発した

バインダ樹脂の特性について報告する。

〔2〕 耐電解液膨潤性

リチウムイオン電池は、正極活物質であるリチウム複合酸化物と負極活物質である炭素材の間を非水系電解液を介してリチウムイオンが移動して、充放電を繰り返すことによって二次電池として機能する（図1）⁵⁾⁶⁾。バインダ樹脂の役割は、

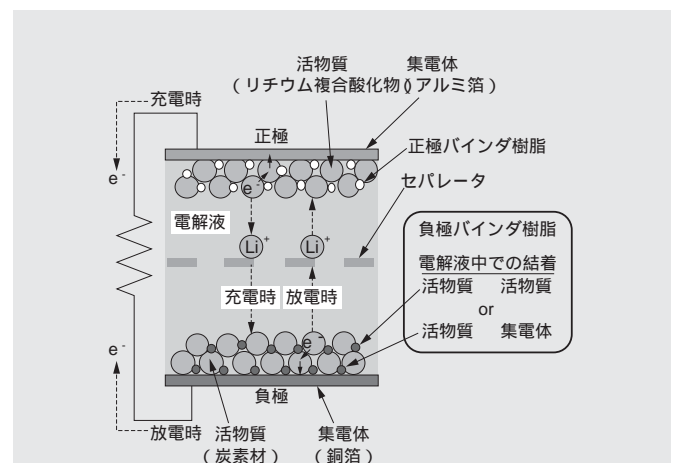


図1 リチウムイオン電池の構造とバインダ樹脂の役割 バインダ樹脂は活物質同士および活物質と集電体を結着して、導電ネットワークを形成する。
Fig. 1 Structure of a lithium ion battery and the function of binder resin

Binder resin binds an active material to the other active material or the current collectors to form a conductive network.

*当社 機能性材料研究所 **当社 化成品事業部 ***株式会社 日立製作所 日立研究所

活物質同士あるいは活物質と集電体を結着させ、導電ネットワークを形成してその構造を維持することにある。

リチウムイオン電池用の電解液には、極性が大きく溶解力の高いカーボネート系有機溶剤が使用される。バインダ樹脂は、この電解液に対して溶解や過度の膨潤を引き起こさない必要がある⁷⁾。バインダ樹脂が過度に膨潤すると、活物質同士、あるいは活物質と集電体間の接触不良が生じ、導電ネットワークが崩壊して電池容量や出力の低下が起こる(図2)。

エチレンカーボネート(EC) /ジメチルカーボネート(DMC) /ジエチルカーボネート(DEC) = 1 / 1 / 1 (体積比)の混合溶媒に、電解質としてLiPF₆を1mol/L溶解した電解液を用いた場合の、各種樹脂と電解液に対する膨潤度の関係を図3に示す。溶解度パラメータ(以下SP値と表記する)がDMCやDECに近い樹脂の膨潤度が大きくなっている。樹脂のSP値

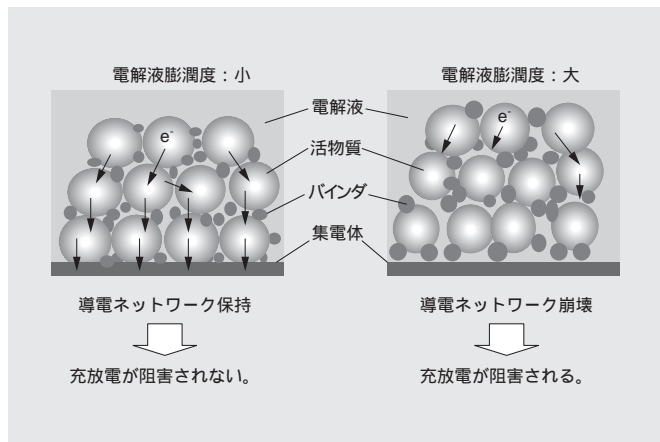


図2 バインダ樹脂の膨潤による導電ネットワークの崩壊 バインダ樹脂が電解液で膨潤すると導電ネットワークが崩壊し、充放電が阻害される。

Fig. 2 Disruption of a conductive network by the swelling of binder resin
Swelling of the binder resin by electrolytic solution causes disruption of a conductive network to impede charging and discharging.

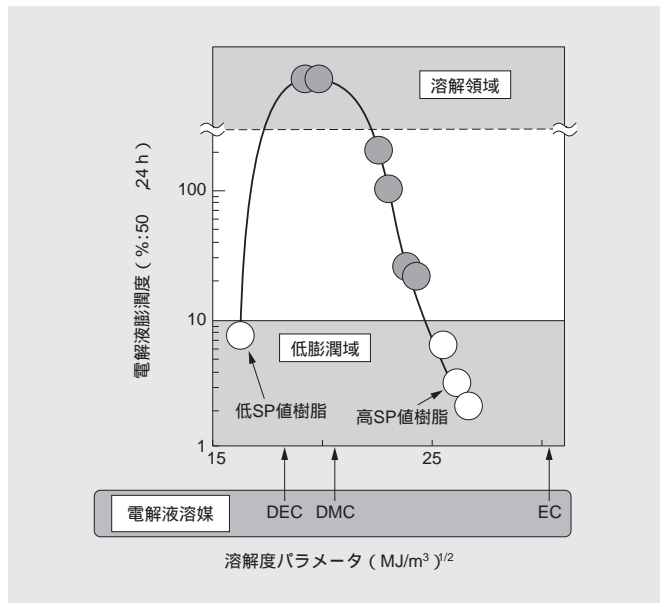


図3 溶解度パラメータ (SP値) と電解液膨潤度の関係 電解液溶媒に近いSP値を持つ樹脂は電解液膨潤度が大きくなる。

Fig. 3 Relationship between the solubility parameter of electrolytic solution and the degree of swelling of the binder resin

Degree of swelling increases when the solubility parameters of both binder resin and solvent are near.

を溶剤のSP値より低い領域、あるいは高い領域にずらすことにより電解液に対する膨潤度を下げることが可能となる。

樹脂の電解液膨潤度と電池特性の関係を図4に示す。電解液による過度の膨潤が電池特性低下を引き起こすことがわかる。当社では、特定の高極性基を導入し高SP値化した樹脂系を用いることで、優れた耐電解液膨潤性を達成した。開発材と現在使用されているバインダ樹脂の電解液膨潤度の比較を表1に示す。開発材は、他社材に比べて膨潤度が1桁小さい。

〔3〕活物質被覆性

耐電解液膨潤性に優れる樹脂系であっても、負極用バインダ樹脂として使用した場合に電極の内部抵抗が高くなる場合がある。バインダ樹脂が電極の内部抵抗を増大させるのは主に樹脂による活物質表面の被覆によると考えられる⁸⁾。その

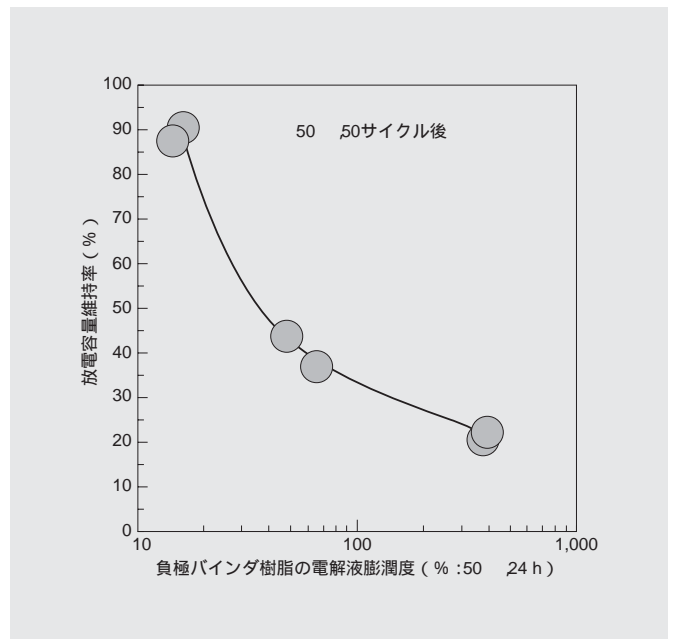


図4 負極バインダ樹脂の電解液膨潤度と50サイクル後の放電容量の関係 バインダ樹脂の過度な膨潤により、電池の放電容量が低下する。

Fig. 4 Relationship between the degree of swelling of the binder resin and the residual discharge capacity of a battery after 50 cycles of discharge

Excessive swelling of the binder resin will lead to the decrease in discharge capacity.

表1 各種バインダ樹脂の電解液に対する膨潤度 開発材は優れた耐電解液膨潤性を示す。

Table 1 Degree of swelling of several binder resins by electrolyte solution
The newly developed binder resin showed far better one order of magnitude resistance to the swelling by electrolyte solution.

バインダ樹脂	NMP溶剤系		水系	
	開発材	PVDF	SBR/CMC = 2/1(質量比)	
フィルムの電解液膨潤度 (%)	室温	2	18	13
	50	2	24	19

フィルム作製条件：80 熱板上/1 h + 120 真空中/5 h
電解液：1M-LiPF₆、 EC/DMC/DEC = 1/1/1 (体積比)
電解液浸漬時間：24 h

被覆が起こる過程としては、**図5**に示すように(1)合剤スラリー調整時の樹脂による活物質の被覆(2)電極乾燥時の樹脂溶融に伴う活物質の被覆(3)電極乾燥時の合剤層表面への樹脂の偏析などがある。(1)では樹脂の極性基の種類や量、主鎖への結合の様式(2)では樹脂の融点(3)では樹脂の分子量、樹脂とスラリー溶媒との親和性などが大きく関わっている。開発材はこれらを考慮に入れて樹脂設計した。

図6には内部抵抗評価の一例として行った、単極試験(負極材は比表面積 $2.1 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ の球状黒鉛)による直流抵抗(DCR)の評価結果を示す。放電直後の電圧変化が単極セルのDCRと想定できるので、グラフの傾きがDCRの大きさと見なせる。開発材を使用した電極のDCRは従来材(PVDF)のものとは比べて小さく、電池の出力を向上できることがわかった。

活物質表面のバインダ樹脂による被覆の様子を直接確認することは困難であるが、被覆性の評価として、黒鉛負極材(比表面積 $4.3 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ 、当社MAG)を用いて電極合剤層への電解液の浸透性の測定、および電極合剤層中の活物質の比表面積測定を行った結果を**図7**、**図8**に示す。**図7**では、ガ

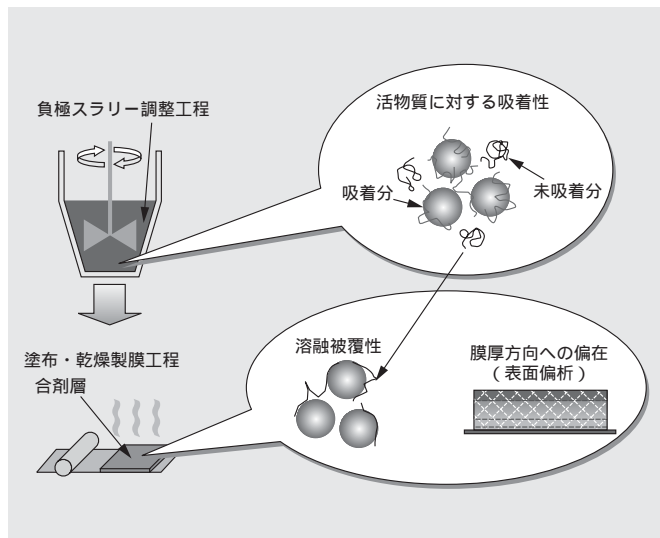


図5 バインダ樹脂が活物質を被覆する過程 主として次の3つの過程が考えられる。

- (1) 負極スラリー調整時の吸着、(2) 電極乾燥時の溶融被覆、
(3) 電極乾燥時の樹脂の偏析

Fig. 5 Timing and mechanism for the binder resin to cover active materials

The following must be the three main :

- (1) adsorption during the preparation of anode slurry, (2) melt adhesion during drying, and (3) segregation during drying.

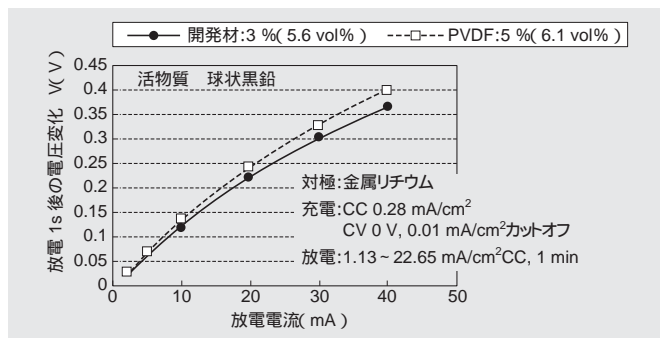


図6 直流抵抗(DCR)評価 開発材を用いた電極のDCRは従来材と比較して小さい。

Fig. 6 Evaluation of direct current resistance(DCR)

The electrode with our new binder resin has smaller DCR than that with the conventional binder resin(PVDF).

ラス基板上に電極合剤層を形成・乾燥した後、電解液を滴下して電極合剤上の液滴残存量を測定した(電極合剤のプレスなし)。開発材を用いた電極合剤層は、PVDFやSBRを用いた場合よりも電解液の浸透が早く、窒素吸着可能な表面積も大きいので(**図8**)、活物質が表面に露出している割合が高いと推定する。すなわち、開発材による活物質表面の被覆割合は他のバインダ樹脂よりも低く、活物質の持つ性能を十分に引き出せると推察される。

[4] 接着性

溶剤系バインダ樹脂であるPVDFは接着性が乏しいため、比表面積の比較的小さな活物質には適用可能であるが、当社のMAGに代表される大きな比表面積を有する高性能な炭素材に対しては添加量を大きくする必要があり、活物質が持つ特性が十分に発現しない場合がある。これに対して、開発材は接着性付与基の導入が容易な樹脂設計となっているため、接着力を高めることが可能である。このため、比表面積の大きな炭素材に対しても少量で電極作製が可能となっている。

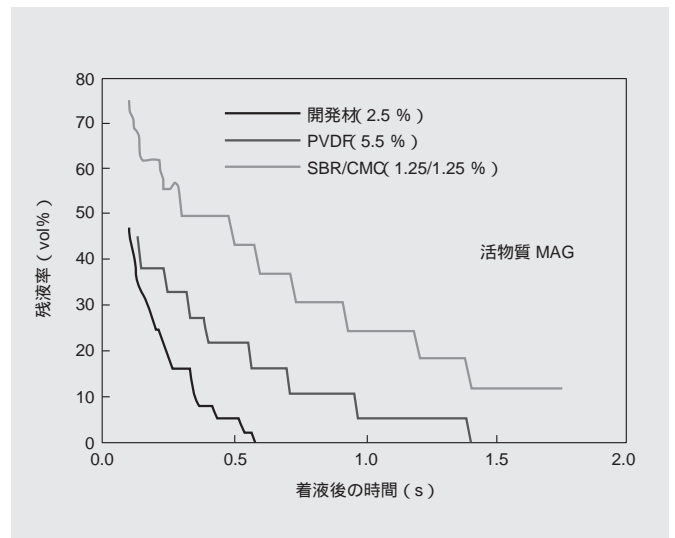


図7 電解液浸透性の評価 バインダ樹脂として開発材を用いた電極は電解液が浸透しやすい。

Fig. 7 Evaluation of the permeability of electrolyte solution into electrode Electrode prepared with our new binder resin has the highest permeability.

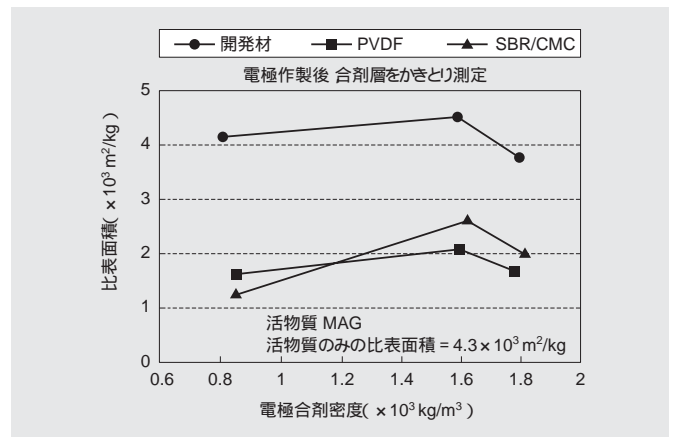


図8 各種電極合剤層のBET比表面積評価 開発材を用いた電極合剤の比表面積は従来材を用いた場合に比べて大きい。

Fig. 8 Evaluation of the specific surface area of various electrodes

The electrode with our new binder resin has a larger specific surface area than those with the conventional binder resins.

図9には接着性の比較を示す。当社のMAGを用いて厚さの異なる電極を用意し、プレス圧力を徐々に上げながらそれぞれの電極をプレスして、合剤層が集電体から剥がれ始めるときの電極合剤密度を測定した。図9では合剤塗布量で表現したが、合剤層の厚さとの関連から接着性を評価した。開発材は、PVDFに比べて添加量が少ないにもかかわらず高電極密度まで剥がれが起きないので、接着性が大幅に向上していることがわかった。

〔5〕高密度電極での放電負荷特性

リチウムイオン電池のさらなる高容量化のためには、電極の高密度化が必要である。しかし、一般に電極を高密度化すると、電池性能が低下する傾向にあるため、高密度化しても電池性能低下が少ない電極が望まれている。そこで、当社のMAG材を用いて密度が 1.5 kg/m^3 と 1.8 kg/m^3 の電極を作製し、放電負荷特性を調べた結果を図10に示した。開発材を用いると、SBRを用いたときに比べて、電極を高密度化したときの

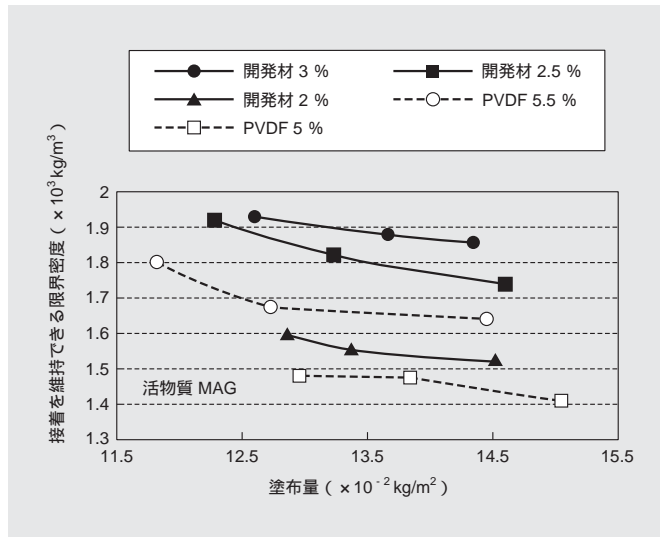


図9 各種電極の接着性評価 開発材は接着性が高く少量の添加量でも高比表面積の負極材に適用可能である。

Fig. 9 Evaluation of the adhesive property of various electrodes
Our new binder resin showed better adhesive property with smaller amount.

容量低下が少ない。すなわち、開発材は電極の高密度化に対して優れた材料であり、電池の高容量化に寄与することが期待できる。

〔6〕結 言

耐電解液膨潤性に優れたリチウムイオン電池負極用バインダ樹脂を開発した。開発材は高い接着性を有しており、溶剤系でありながらも、比表面積の大きい高性能黒鉛系負極材の特性を十分に引き出すことができる。また、電極を高密度化したときの容量低下が少ないことから、電池の高容量化に有効なバインダ樹脂であると考えられる。さらにリチウムイオン電池負極だけでなく、電気二重層キャパシタ(EDLC)など類似の用途のバインダ樹脂としても用途展開が期待できる。

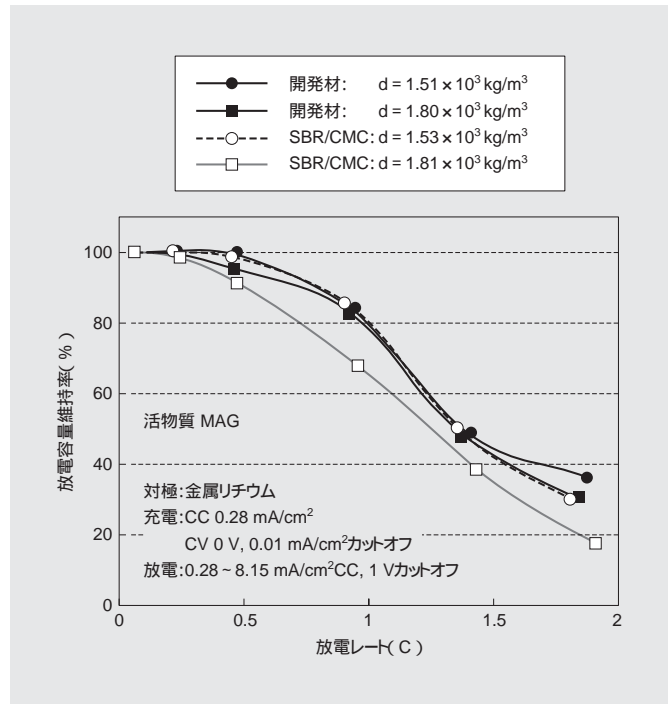


図10 異なる電極密度での放電負荷特性 開発材を用いた電極では電極の密度を高めた場合でも高い放電容量を維持している。

Fig. 10 Discharge rate characteristic of the electrodes having different density
The electrodes prepared with our new binder resin showed higher discharge capacity at higher discharge rate.

参考文献

- 1) 機能材料, 6月号, p.48-53 (2002)
- 2) 電子技術, 1月号, p.21-25 (2002)
- 3) 伊藤, 外: 特開平11-135379
- 4) 杉田, 外: 特開平11-219709
- 5) R.Fong, et al.: J.Electrochem.Soc.137,p.2009-2013 (1990)
- 6) 吉野, 外: 特開昭62-90863
- 7) 高密度リチウム二次電池: (株)テクノシステム, p.217-228 (1998)
- 8) 細川, 外: 特開2003-249225