

放出が難しくなり電池容量が低下する。また、CMCの未溶解分が電極の厚みよりも大きな場合、電極の乾燥工程において、水分が蒸発し、CMCが収縮することによって窪みが形成される。この窪みにより発生した集電体の露出部分（ピンホール）には充電時、電池の短絡を起こす原因となる、リチウム金属の樹枝状結晶（デンドライト）が析出するおそれがある⁴⁾。

しかし、CMCを十分に溶解させるために長時間固練りを行うと、活物質に吸着するCMCが多くなり増粘に作用するCMCが少なくなるため、分散液粘度および結着力の低下が発生する。

また最近ではLiBの製造時間短縮のため分散液の作製時間を短くする傾向があり、分散不良が問題となることが増えている。このためCMCの溶解性は重要なファクターとなる。

5. LiB用高粘度CMCの性能

5.1 LiB用高粘度CMCの性能評価

LiB用CMCには前述のとおり、溶解性の向上が求められる。そこで、汎用の高粘度CMCと比較して溶解性を改善し、高純度化したLiB用高粘度CMCを開発した。次に、LiB用高粘度CMCと汎用高粘度CMCの性能を比較した結果を示す。

図6に示すろ過評価の結果より、LiB用高粘度CMCは同じフィルターでのろ過の繰り返しにおいても目詰まりが起らず、ろ過時間が変化しないことから、

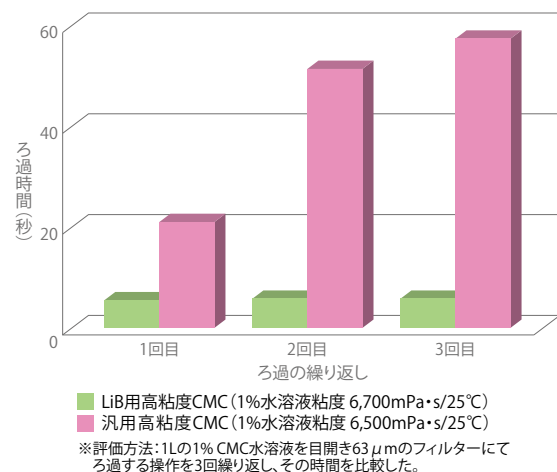


図6 LiB用高粘度CMCと汎用高粘度CMCのろ過性比較

汎用高粘度CMCと比較して未溶解分が低減していることが確認できる。

さらにこれらのCMCの溶解時間を比較した結果、LiB用高粘度CMCの溶解時間は汎用高粘度CMCの5分の1以下であり、溶解速度においても性能が向上していることを確認した（図7）。

これらのLiB用高粘度CMCおよび汎用高粘度CMCを用いて、一定の固練り時間において作製した分散液を集電体に塗布・乾燥して作製した電極の、欠陥の個数および結着性を評価した。

欠陥に関しては、それぞれの電極において活物質の凝集体とピンホールの個数を確認し、10 cm×10 cmの範囲に換算した。汎用高粘度CMCではそれぞれ8.1個および13.1個であったのに対し、LiB用高粘度CMCでは0.8個および0.6個と大幅に低減していることを確認した。溶解性の改善による分散性向上と未溶解分の低減の効果である。

結着性は180°剥離試験にて評価した。結着性は分散剤やバインダーを選択する上で重要な指標のひとつである。結果は、LiB用高粘度CMCが0.166 N/cm、汎用高粘度CMCが0.167N/cmであり、差異がないことを確認した。

5.2 電池の性能評価

LiB用高粘度CMCおよび汎用高粘度CMCを、電極組成として1%添加して作製した電池のレート特性評価と低温特性評価を行った。また、CMC添加量の低減の効果を確認するため、汎用低粘度CMCを2%添加し

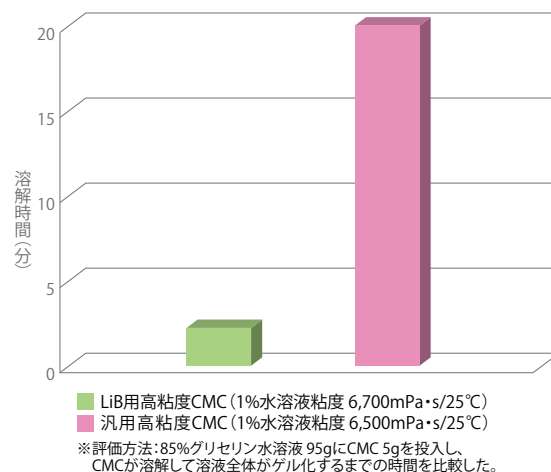


図7 LiB用高粘度CMCと汎用高粘度CMCの溶解性比較

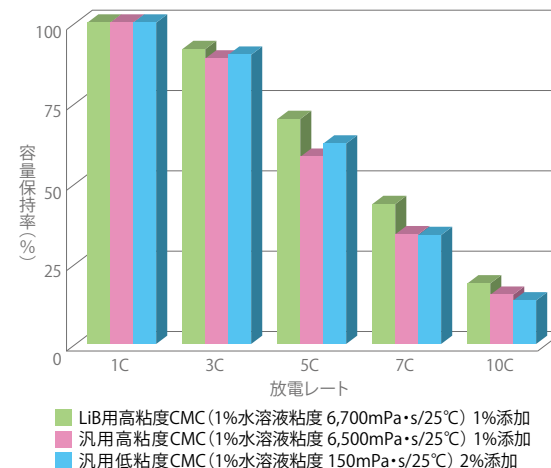


図8 LiB用高粘度CMCと汎用CMCのレート特性比較

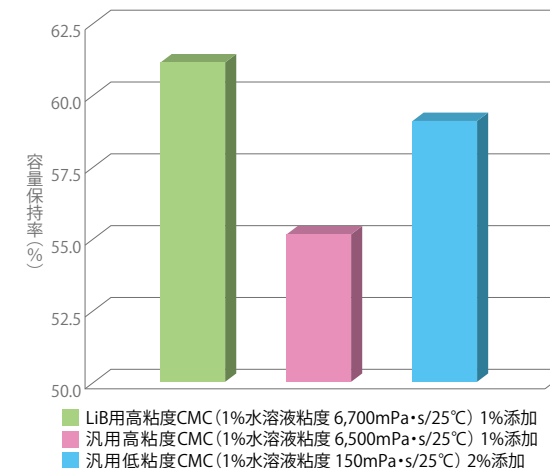


図9 LiB用高粘度CMCと汎用CMCの低温特性比較

て作製した電池についても同時に評価を行った。

レート特性評価では、20°Cで1C*、3C、5C、7C、10Cと負荷をかけながら放電を行い、低温特性評価では-20°C、1Cで放電を行った。得られた結果は20°C、1Cで放電したときの放電容量を100%とした容量保持率により比較した。

ハイレートおよび低温での放電において、LiB用高粘度CMCを使用して作製した電池は汎用CMCよりも優れた電池性能を有していることを確認した（図8、図9）。

また、作製したそれぞれの電池において直流内部抵抗を測定した。抵抗値は、1C、2C、3Cで放電を行い、各放電電流を横軸に、10秒経過後の電圧の変化量を縦軸にプロットすることで算出した。その結果、汎用CMCの低粘度品および高粘度品がそれぞれ748 mΩ、753 mΩであったのに対し、LiB用高粘度CMCは729 mΩであった。これは、電子移動に対する内部抵抗が小さくなっていることを示している。

このように電池の内部抵抗が小さくなったことにより、LiB用高粘度CMCを使用した電池は汎用CMCと比較して電池の性能が向上したと考える。溶解性の向上および添加量の低減の効果である。

6. おわりに

本稿では、LiB用高粘度CMCがLiBの電池の性能向上に有用であることを述べた。

LiBは今後もEV・PHEVや大型蓄電デバイスなどへ

の導入により、さらなる市場拡大が予想されており、高容量化やハイレートでの性能向上だけでなく、安全性や長寿命性、環境負荷の低減が一層求められるようになる。

このような要求項目を達成するために活物質や電解液などの開発が急速に進む中で、電池の性能を向上する機能材料として、分散増粘剤の技術の向上に貢献していく。

【参考文献】

- 1) 2014 電池関連市場実態総調査 上巻 株式会社富士経済
- 2) BAYSUNホームページ http://baysun.net/ionbattery_story/lithium10.html
- 3) 特開2013-257978, 負極ペーストおよび負極ペーストの製造方法, トヨタ自動車株式会社
- 4) Patent WO 2013190655 A, 電極の製造方法および電池, トヨタ自動車株式会社
- 5) 第55回 電池討論会 講演要旨集
- 6) 第一工業製薬: セロゲン総合カタログ
- 7) 第一工業製薬: 社報 No.564 拓人2013春 技術情報

*C: 電池の公称容量を表す値で“Capacity”の頭文字である。1Cとは公称容量の電池を定電流放電し、ちょうど1時間で放電終了となる電流値のことである。例えば、0.2Cは5時間、3Cは20分で放電終了となる。



中村 志穂 なかむら しほ

機能化学品研究所
応用研究グループ