

1. はじめに

車載用リチウムイオン電池の需要は世界中で年々高まっており2019年には業界全体で100GW h以上の生産量となる見込みである。その旺盛な需要に応えるために電池メーカーおよびサプライヤーはより一層の高効率生産が必要である。電池を構成する重要な材料として、カーボンブラックおよびCNTに代表される導電助剤があるが、生産性改善のみならず電池特性の確保のためにこの導電助剤の分散が大変重要なプロセスとなる。本文では導電助剤分散のキーマテリアルである湿潤分散剤について述べていきたい。

2. 導電助剤ペーストマーケットの状況

導電助剤としてカーボンブラックを使用する場合、従来よく用いられている分散方法は少量の溶媒を使用した上で高シェアを掛けてカーボンブラックを磨り潰す分散方法である。この方法は電池にとって余計な材料を持ち込まないというメリットがある一方で、分散に時間を要するため効率生産は難しい。

一方、中国などではCNTを導電助剤として好む傾向があり、上述のカーボンブラック分散方法と異なり、高シェアを掛けた分散方法ではなく湿潤分散剤を使用したプロセスにてスラリー化(CNTペースト)が行われている。湿潤分散剤を使用した導電助剤の分散プロセスでは短時間に大量の処理が可能であり、正極スラリーの高濃度化も可能であることから、CNTのみではなくカーボンブラックの分散に対しても急速にこのプロセスが浸透しつつある。

3. 湿潤分散剤の効果

湿潤分散剤は主に3つのメカニズムで導電助剤表面に作用する。それは湿潤分散剤と導電助剤の①π電子同士のπ-π作用、②酸塩基作用、③ファンデルワールス力である(図1)。

これら3つのメカニズムで導電助剤表面に吸着する。さらに湿潤分散剤は導電助剤ペーストの粒子沈降防止といった安定化を図る効果がある。これは湿潤分散剤の①電気的反発、②立体障害、③湿潤分散剤同士の水素結合によるコントロールされた凝集、と呼ばれる効果が発揮されている(図2)。

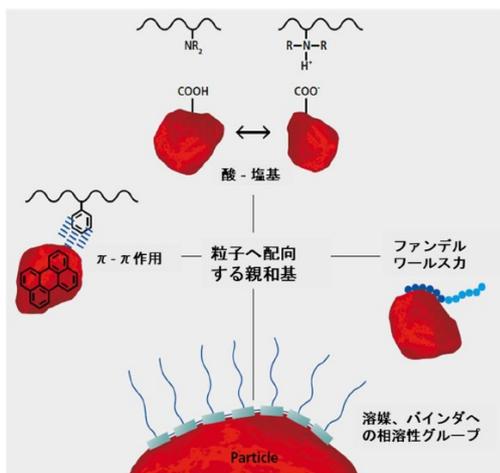


図1 湿潤分散剤の導電助剤表面への作用

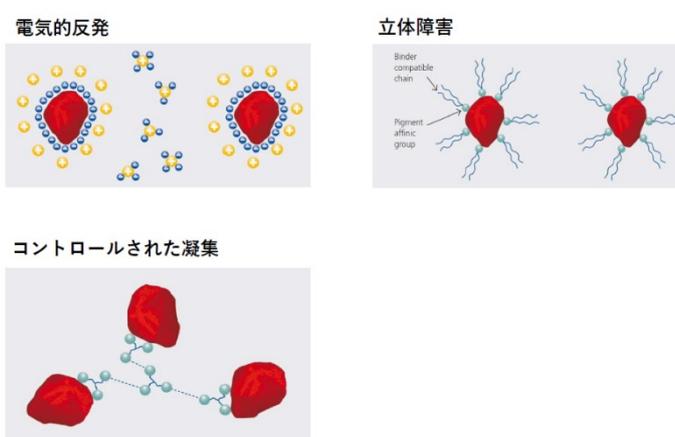


図2 湿潤分散剤による安定

最終的に吸着効果と安定化効果で導電助剤ペーストは減粘、高濃度化される。次に、図3は分散プロセスにおいて湿潤分散剤を使用した時と不使用時の導電助剤粒子径と混練時間の関係を示したものになる。湿潤分散剤を使用した場合、凝集した導電助剤はいち早く分散・安定化されるためターゲットとなる粒子径までの分散時間は短縮できる。上記のように、湿潤分散剤を導電助剤分散に用いることにより①均一な分散、②生産工程の最適化(導電助剤分散時間の短縮)、③高付加価値化(スラリー濃度の上昇とそれに伴う溶剤量の減少)の3点が可能となる。

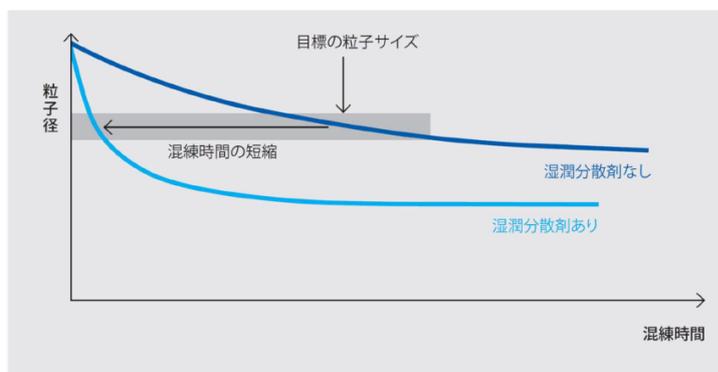


図3 分散プロセスにおける導電助剤粒子径と混練時間

4. 実験1 カーボンペーストの作成評価

4-1. カーボンペーストの作成

湿潤分散剤の効果を確認するため実際に湿潤分散剤を使用したプロセスにおいて、正極電極用カーボンペーストを NMP 溶媒にて作成し粒子径、粘度を測定してみた。カーボンペースト作成で使用したのはアセチレンブラック(以下カーボンブラック)、および BYK 社のリチウムイオン電池用湿潤分散剤である「BYK 1」である。参考までに広く電池業界で分散剤として使用されている「一般品」および分散剤を使用していないカーボンペーストである「添加剤無し」も作成した。カーボンペースト作成方法は図4に示す通り、原材料およびジルコニアビーズをマヨネーズ瓶に入れシェーカーにより振とうする事でカーボンペーストを作成した。カーボンブラックが 20% 濃度となるように調整し、湿潤分散剤はスラリー中に 2%(カーボン重量に対して湿潤分散剤の有効成分量が 10%)となるように調整した。

カーボンペースト組成

材料	重量
アセチレンブラック	10 g
湿潤分散剤	1 g (有効成分として)
NMP	約 39 g
ジルコニアビーズ (直径2 mm)	150 g

} 20% カーボンブラック濃度
2% 湿潤分散剤濃度

工程



図4 カーボンペースト作成

4-2. カーボンペースト粘度および粒子径

出来上がったカーボンペーストの状態、粘度および粒子径について、図 5 および 6 に示す。「添加剤無し」は粘度が非常に高く、粒子径も D90 が特に大きくなった。一方で「BYK 1」は粘度が他と比べて非常に低く減粘効果が発揮された。「BYK 1」と「一般品」の粒子径については大きな差はなく、いずれも分散効果が確認された。

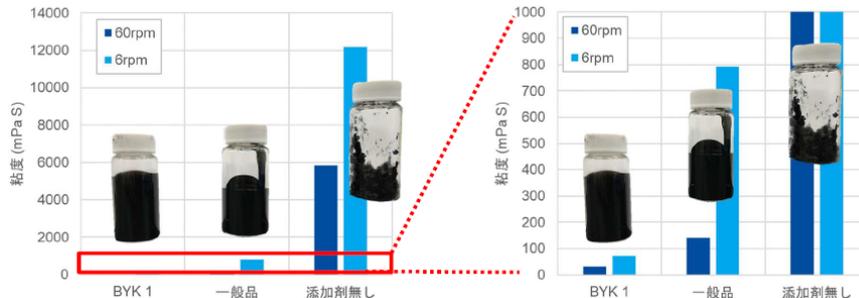


図 5 カーボンペーストの粘度

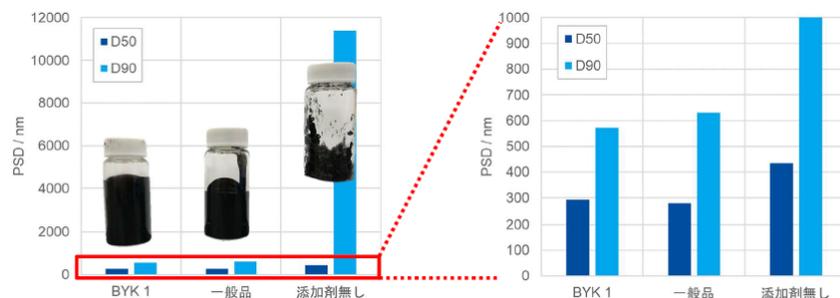


図 6 カーボンペーストの粒子

5. 実験 2 正極スラリーの作成評価

引き続き、前項で作成したカーボンペーストを使用して正極スラリーの作成を行った。正極スラリー作成はカーボンペースト、PVDF 溶液、正極材料をミキサーにて混合する方法で実施した(図 7)。

図8は正極スラリーの各固形分濃度の粘度を示す(E 型粘度計 6rpm で測定)。「添加剤無し」は「BYK 1」「一般品」と比べ粘度が高く、「BYK 1」および「一般品」はほぼ同じような粘度と正極スラリー濃度の関係を示した。これら結果はカーボンペースト粘度をそのまま反映しており、正極スラリーの高濃度化のためにはカーボンペースト粘度低減が重要であることが理解できる。ここで仮に粘度 10000 mPa S の正極スラリーが必要な場合、湿潤分散剤を使用することで固形分濃度は約 56% から約 62%と約 6% のアップが可能であり、湿潤分散剤を使用する大きなメリットになると考える。

正極電極組成

材料	重量	固形分wt%
NCM523	22.5 g	92.8 %
カーボンペースト (20%濃度)	2.5 g	2.1 % (カーボンブラックとして) 0.2 % (分散剤として)
PVDF (12%濃度)	10 g	4.9 %
NMP		

工程

材料をカップに投入

攪拌



図 7 正極スラリーの作成方法

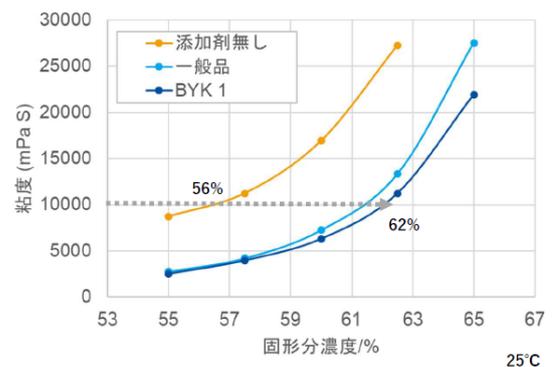


図 8 正極スラリー濃度と粘度の関係

6. 実験3 正極電極の作成評価

前項で作成した正極電極スラリーを塗工して電極の体積抵抗率の測定、および塗工外観の確認を行った。体積抵抗率はPETシートに塗工、乾燥した上で厚みを測定し、抵抗率計を使用して体積抵抗率の算出を行った。体積抵抗測定率結果を図9に示す。

体積抵抗率は低い方が電極として好ましく、「BYK 1」の値が最も低くなった。これはカーボンペースト作成時の良好なカーボンブラック分散が寄与した結果と考えている。

一方で「一般品」は高い体積抵抗率を示した。カーボンペースト作成時点では「BYK1」と「一般品」はほぼ同等な特性を示していたことから、「一般品」で体積抵抗率が高くなったのは「一般品」の分散剤成分・構造に起因していると考えている。

続いて、正極スラリーをアルミ箔に塗工・乾燥して塗工面の状態についてマイクロスコープにより観察した(図10)。「BYK 1」「一般品」は問題なく塗工出来ているが、「添加剤無し」はカーボンブラック凝集によるダマ(欠陥)が観察された。上記より、正極電極の出来栄については「BYK 1」が実用的に優れていることが確認できた。

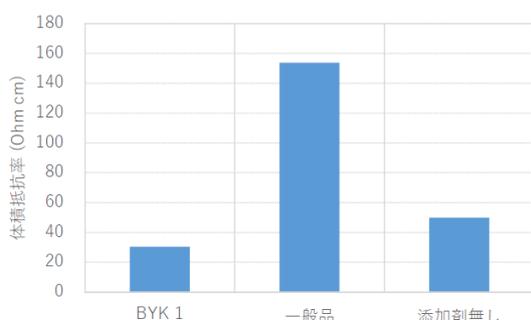


図9 正極電極の体積抵抗率

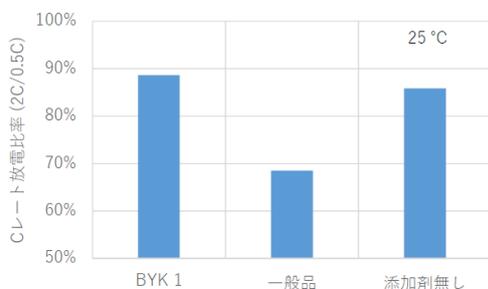


図10 正極電極塗工面の状態

7. 実験4 電池特性の評価

前項の正極電極を使用したリチウムイオン電池(パウチセル)を作成し負荷特性を測定した。負荷特性は0.5C 放電時と2C 放電時の放電容量比であるC レート放電比率により評価した(図11)。C レート放電比率は前項の正極電極の体積抵抗率を反映した結果となっており、体積抵抗率の低かった「BYK 1」が最も優れた結果となった。

Cレート放電試験 (2C放電)



材料	固形分
NCM523	92.8 %
カーボンブラック	2.1 %
湿潤分散剤	0.2 %
PVDF	4.9 %

図11 電池特性評価

8. 実験5 湿潤分散剤の電気化学的安定性評価

湿潤分散時は最終的に電池内に残存するため、正極側、負極側両方の電圧にさらされる可能性がある。この時に電気的に分解されるとガス発生などのリスクがあるため、耐電圧性として 0.1V ~ 4.8V (vs Li/Li+) 程度で安定であることが好ましい。

BYK では湿潤分散剤の電気化学的安定性をサイクリックボルタンメトリー測定にて評価を行った(図 12)。測定の結果、CV 曲線の比較において、BYK 1 を含有する電極は標準電極である添加剤を何も使用していない電極と同様の測定結果であることから電気化学的に安定であると考えられる。一方で一般品は 4.5V 付近でピークが存在し、何かしらの電気化学的反応を示唆する結果となった(図 13)。

- ▶ 評価電極は添加剤の他に導電助剤としてカーボンブラック、バインダーとしてPVDFを含む。
- ▶ 測定レンジは0.01 – 4.8 V vs. Li/Li+
(測定にはそれぞれAL集電箔とCu集電箔を使用)
- ▶ 電解液は1.0M LiPF₆ EC:DEC=1:1(v/v)を使用
- ▶ スキャンレートは0.05 mV/s

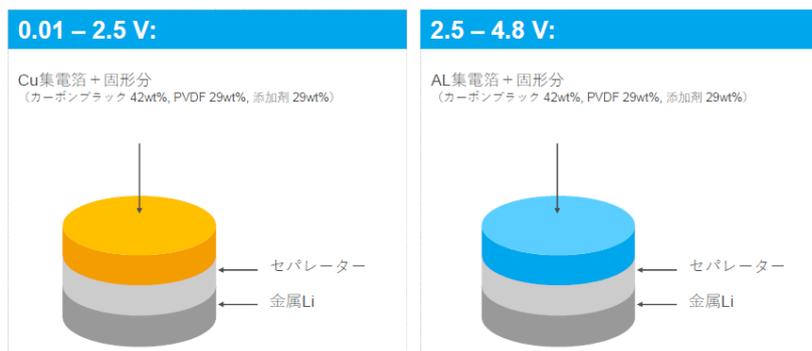


図 12 電池化学的安定性評価方法

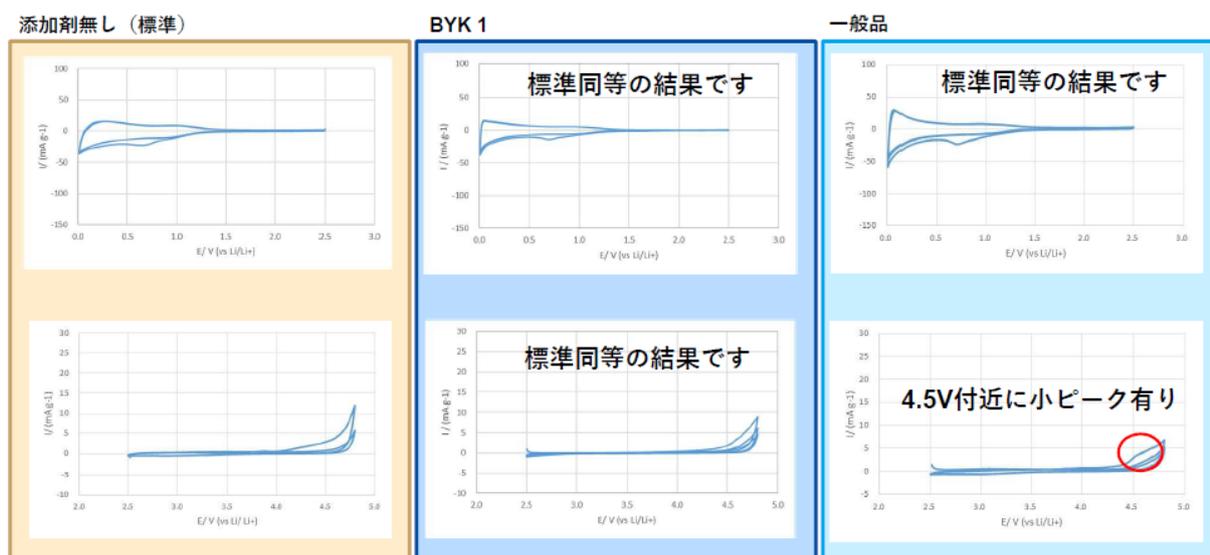


図 13 サイクリックボルタンメトリー測定結果

9. まとめ

本文において、BYK は湿潤分散剤によるリチウムイオン電池への影響評価をカーボンペースト、正極電極、電気化学的安定性という視点で実施しており、これら評価結果を図 14 にまとめた。リチウムイオン電池用の湿潤分散剤 BYK 1 はいずれにおいても優れた結果を示した。広く電池業界で分散剤として使用される一般品は、カーボンペースト作成および正極スラリーの調整においては使用に問題ないと考えるが、電池特性および電気化学的安定性を考慮すると好ましい材料とは言えない。添加剤無しについては湿潤分散剤由来の抵抗成分が無い利点はあるが、正極スラリー作成時の高濃度化は難しいこと、および電極外観上に欠陥をもたらす可能性がある。以上の結果より、BYK 1 がリチウムイオン電池用の導電助剤分散には技術的・生産効率的に最適と考えている。車載向けリチウムイオン電池の需要は今後も飛躍的に増加して行くため、律速プロセスに成りがちな分散プロセスの簡略化・高効率化が非常に重要となる。

BYK ではカーボンブラック分散および CNT 分散のリチウムイオン電池用途向けに複数の湿潤分散剤をラインナップしており、分散プロセスの向上に貢献していきたい。

特性		BYK 1	一般品	添加剤無し
カーボンペースト	PSD	均一	均一	不均一
	粘度	低	中	高
正極電極	スラリー粘度	低	中	高
	体積抵抗率 (VR)	低	高	中
	Cレート放電	良	悪	中
	電極外観	欠点無し	欠点無し	欠点多数
CV (電気化学的安定性)		安定	ピーク有り	

図 14 分散剤評価結果

本内容は、「WEB Journal」誌様 2020 年 2 月号の二次電池特集に掲載していただきました。



ビックケミー・ジャパンでは、エンドユース エレクトロニクスラボを兵庫県尼崎市に擁し、電池関連の実験、テクニカルサービスを進めています。

BYK 電池用添加剤についての詳しいインフォメーション：<http://www.byk.com/jp/additives/applications/batteries.html>

【お問合せ】 ビックケミー・ジャパン（株）工業用添加剤部 TEL 06-4797-1470(代)

◎BYK ホームページからもお問合せ、ご相談をいただけます。

<http://www.byk.com/jp/contact/byk-additives/technical-request.html>