

リチウムイオン電池用セパレーターコーティングで必要となる添加剤

2019年3月

ビックケミー・ジャパン株式会社

工業用添加剤部

高井 徳

1. はじめに

従来ポリエチレン(PE)またはポリプロピレン(PP)の微多孔膜フィルムがリチウムイオン電池用セパレーターで使用されてきたが、最近では電池の高エネルギー密度化および安全性担保のために、セパレーター表面にセラミックなどを塗布した塗布型セパレーターが主流となってきている。塗布型セパレーターは水系または溶剤系のコーティングプロセスにより塗布されるが、本文ではその中でも主流である水系セラミックコーティングおよび水系 PVDF コーティングについて述べたい。

2. なぜ添加剤が必要か

一般に水系セパレーターコーティング液を PE や PP の表面に塗布すると弾かれてしまう。これは PE および PP の表面自由エネルギーに対し、水系コーティング液の表面張力が大きいことに由来する。また、コーティング液作成時の泡立ちやセラミック粒子、PVDF 粒子の分散性、安定性、耐沈降性なども現実的なプロセスを考慮すると課題として挙がってくる(図1)

これらを解決するためには複数の添加剤をバランスよく組み合わせることで対処できる。

さらには塗布後の粒子定着を図るため、およびコーティングセパレーターの耐熱性を高めるためにはバインダーの選定が重要となってくる。

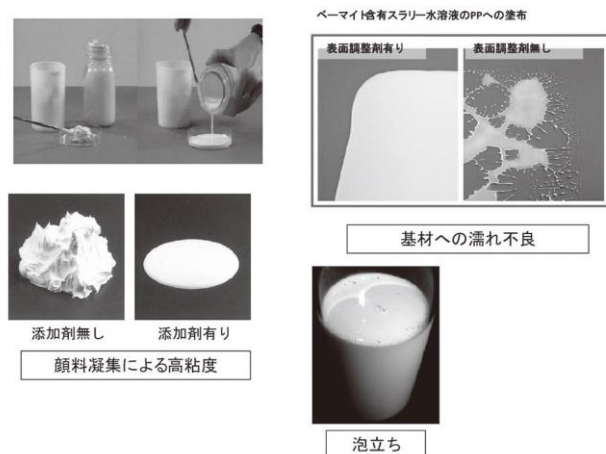


図1 セパレーターコーティング塗布上の課題

3. 必要な添加剤

セパレーターコーティング用の添加剤としては以下に挙げる分散剤、濡れ剤、消泡剤、レオロジーコントロール剤、バインダーが必要となる。特に分散剤、濡れ剤、バインダーについてはほぼ必須と考えて良い。各添加剤の詳細については以下項目で述べたい。

3-1. 分散剤

まず粒子の分散性であるが、セパレーターコーティングでよく用いられる金属酸化物であるアルミナなどは、水への濡れ性は問題ない。ただ粒子濃度が高くなると、粒子同士の相互作用により凝集体を形成し、粘度が高くなる。また比重が大きい故、貯蔵での沈降性も問題となるときがある。

一般的に水系で金属氧化物系の粒子の分散・安定性には、①静電的反発、②立体障害(図2)による凝集防止が有効である。

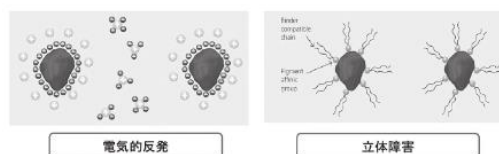


図2 分散剤による粒子凝集の防止

静電的反発は、分散剤により粒子がマイナスあるいはプラスに帯電し、粒子同士が同じ電氣的極性を示すことで、互いに反発し凝集を防止する方法である。一方、立体障害による安定化は、粒子の周りに吸着した分散剤の高分子鎖により立体障害層を形成し粒子同士の凝集を防止する方法である。水系の分散剤は、水に対してなじむように親水性鎖や、カルボキシル基・水酸基を有している。BYK®-154 は金属氧化物の分散安定化に用いられるポリカルボン酸のアミン塩であり、静電的反発により分散体の粘度を下げるためには非常に有効である。ただしその親水性構造ゆえに、コーティング液を塗布・乾燥した後水分子を保持する傾向にある。図3 に各種分散剤の水保持率を比較した。DISPERBYK®-2010, 2080, 2081 は通常のポリカルボン酸アミン塩より分子量が大きく、かつ親水性構造に加え、疎水性主鎖あるいは側鎖を有している。図に示す通り、ポリカルボン酸塩である BYK®-154 は水保持率が高いが、より高分子で疎水性構造を分子中に有する湿润分散剤は、相対的に水保持率が低いのがわかる。

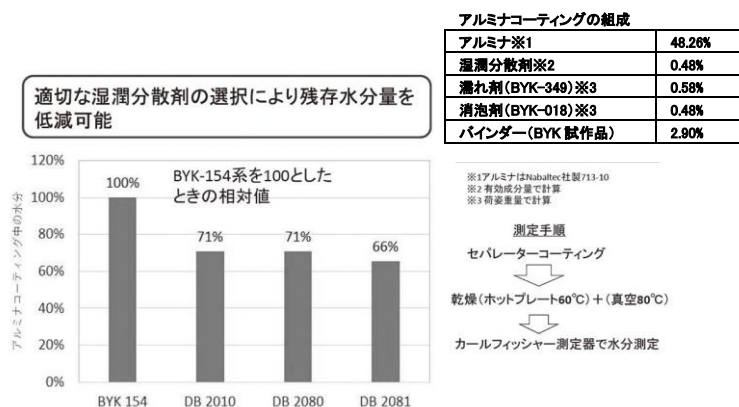


図3 湿润分散剤による残存水分の低減

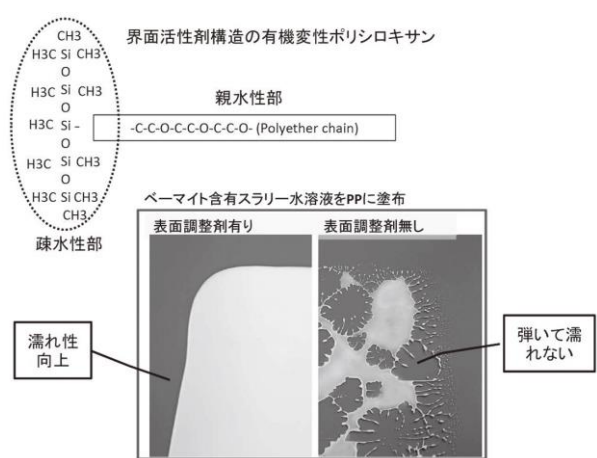


図4 表面調整剤によるフィルムへの濡れ性付与

3-2. 表面調整剤(濡れ剤)

次に基材となるセパレーターフィルムへのコーティング液の濡れ性について述べていきたい(図4)。水系コーティング液は水の表面張力が高いので(例えば室温での実測 72 mN/m)、表面張力の低いPEおよびPP膜には濡れ広がらない。それに対して表面調整剤(濡れ剤)を添加することで、濡れ性は格段に良くなる。シリコン系表面調整剤は添加量が1%未満で20 mN/m程度まで液の表面張力を下げることができる。疎水性であるポリシロキサン骨格に、親水性鎖(ポリエーテル)で変性した界面活性剤構造の表面調整剤は、とりわけ効果的である。

また表面調整剤を添加することにより、膜がPP から剥離しにくくなる、あるいは熱負荷後のセパレーターフィルムの収縮が抑制されるという結果を得ている(図5)。どのようなメカニズムでこの二つの効果がみられるのかは定かではないが、表面調整剤によりコーティング層がセパレーターフィルムへより密着しやすくなったためではないかと考えている。これら効果がこの推測通り下地への濡れ面積の向上によるものか、あるいは膜の均一性によるものかなど、今後検証していきたい。

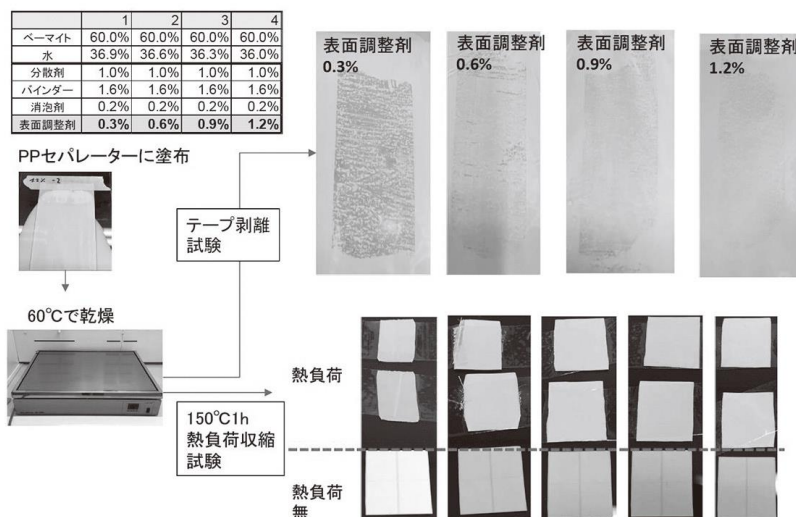


図5 表面調整剤による膜特性の向上

3-3. 消泡剤

次にコーティング液の泡について述べたい(図6)。最近ではセパレーターコーティングプロセスのスピードアップにより、コーティング液を循環させる事で泡が発生し、塗工欠陥を生成する要因にもなっている。そもそも乾燥後コーティング厚みが2 ~ 3um であることが多いため、この塗工欠陥はリチウムイオン電池の安全性を担保する上で大きな欠陥になる可能性があり、泡への対処が必要となる。

消泡剤の説明の前にまず泡そのものについて考えてみよう。清浄な水は泡がたってもすぐ消える。液中の気泡は表層へ移動し、表層で泡の薄膜から水が流れ落ちていき、薄膜の厚みが10 ~ 20nm になると薄膜は破れる。一方、コーティング液には粒子の分散安定化のための分散剤、下地への濡れ剤、エマルジョン系ならば乳化剤、また水溶性高分子などが配合されている。

これらはすべて泡の安定化に寄与する。泡の薄膜の気液界面に配向し、あるいはその内側にさらに構造を形成し、泡を安定化させる。ゆえにこの安定構造を破壊するのに消泡剤が必要となる。消泡剤の添加はセラミック粒子の分散工程またはその後の添加剤混合工程が必要である。またコーティング液作成時の泡対策のみならず、塗布時の泡、乾燥時のピンホールを防止するのにも役立つ。

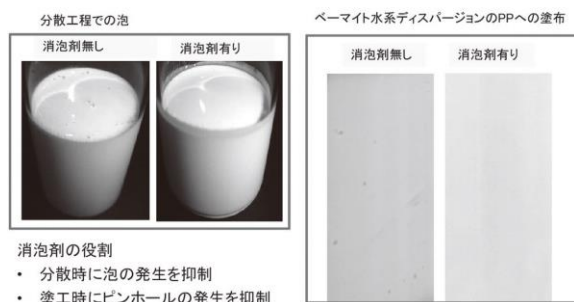


図6 消泡剤の効果

3-4. レオロジーコントロール剤

粒子の沈降防止や、塗布時の膜厚確保・形状の保持に粘性・レオロジー特性の制御が有用である。ここでは層状ケイ酸塩粒子を紹介したい。BYK の層状ケイ酸塩は無機薬品から合成した LAPONITE® であり、図7に示すような層状構造をとる。一枚の粒子は厚み 0.92nm、直径 25nm の円盤状で、円盤の上下面はマイナスの、端面はプラスに分極している。系中では複数の円盤状粒子の端面と上下面が電氣的に引き合い、いわゆるカードハウス構造をとる。そうして粘性が発現する。粘性は典型的な擬塑性流動であり、せん断が終わった後の粘度回復が早いので、沈降防止とともに膜のタレ防止、膜厚・形状の保持に極めて効果的である。

CMC のような分子中にカルボキシル基を持つような分子とはシナジー効果があり、これらを組み合わせることで少量の添加量ながら粘性を上げ耐沈降性を向上させることが可能である。

また LAPONITE® は無機粒子であり、有機系のレオロジーコントロール剤に比べて、熱安定性は格段に高い。天然由来のレオロジーコントロール剤に比べて、不純物も少ないなどの利点も挙げておきたい。

特徴	長所
合成層状ケイ酸塩	<ul style="list-style-type: none"> 高純度 結晶性リカを含まない
コロイドサイズの一次結晶	<ul style="list-style-type: none"> 水中でクリアなゲル/ゾルを形成 高シエアをかけなくても水中で素早く分散する 無色透明のディスパージョンを形成
利点	<ul style="list-style-type: none"> 微生物の繁殖なし 毒性がない 高温でも安定 不燃性

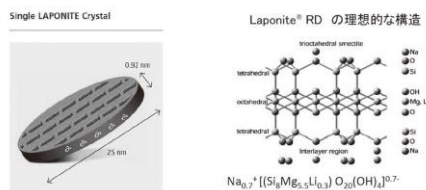


図7 レオロジーコントロール剤 LAPONITE®-RD

3-5. バインダー

バインダーはその名の通り、膜形成の材料で接着性・密着性、柔軟性を与える(図8)。自動車向け用途ではより高い耐熱性の要求があり、一般には 150°C以上の耐熱性が求められている。弊社でも現行製品からの耐熱性向上といった市場の要求に応えるべく、開発に力を注いでいる。

BYK 試作品(ポリアクレートディスパージョン水溶液)

- ・接着性の向上
- ・柔軟性の向上

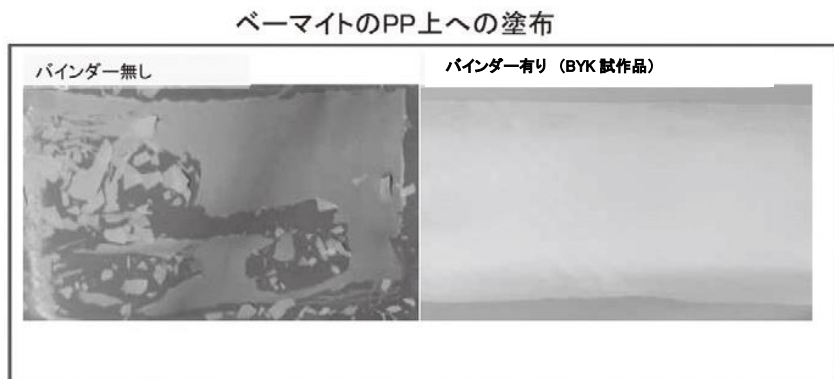


図8 バインダーの成膜機能

4. 添加剤に求められる特性

添加剤はリチウムイオン電池内で使用されるため、電気化学的に安定である必要がある。BYK では図9の通り実験し測定を行っており、結果の一例を図10に示す。いずれも添加剤を添加していない系に対して同一な波形が得られており、添加剤が電気化学的に安定であることを確認している。

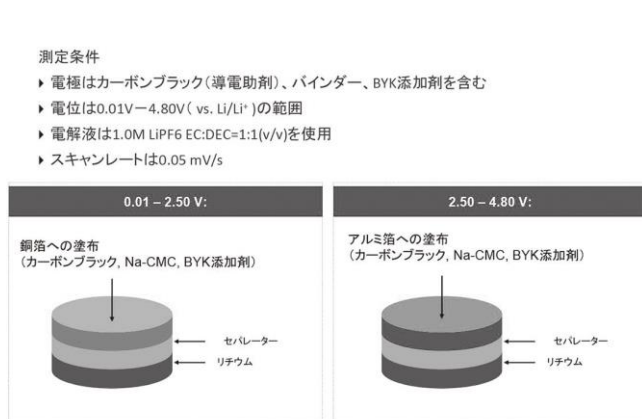


図9 添加剤の電気化学的安定性の確認

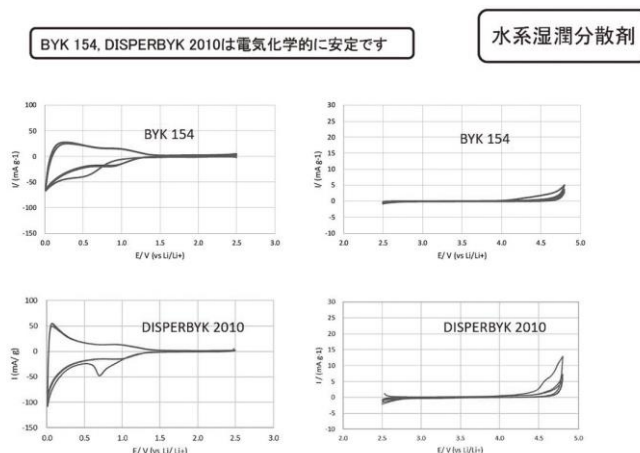


図10 添加剤の電気化学的安定性測定結果

5. コーティング種類別添加剤の紹介

次に水系コーティングで使用される添加剤について、セラミックコーティングおよびPVDFコーティングで使用される具体的な組成について述べていきたい。

5-1. セラミックコーティング用添加剤

上述のように、BYK[®]-154 を分散剤として使用し、濡れ剤には少量添加で効果のあるBYK[®]-349 が使用に適している。一例としてコーティング液組成を表1に示す。

表1 セラミックコーティング液の組成例

物質	量 / %
Nabaltec社製 Al ₂ O ₃ (アルミナ)	40
DISPERBYK 2081 (湿潤分散剤)	0.48(有効成分)
BYK 試作品 (バインダー)	4.0(有効成分)
BYK 093 (消泡剤)	0.5
BYK 349 (表面調整剤)	0.4
Laponite RD/CMC(20:80) (レオロジーコントロール剤)	0.4
水	54.22
合計	100

表2 PVDFコーティング液の組成例

物質	量 / %
アルケマ社製 Kynar LBG (PVDF)	26.67
DISPERBYK 2055 (湿潤分散剤)	1.60(有効成分)
BYK 試作品 (バインダー)	2.38(有効成分)
BYK 018 (消泡剤)	0.47
BYK 349 (表面調整剤)	0.48
Laponite RD (レオロジーコントロール剤)	0.57
水	67.83
合計	100

5-2. PVDF コーティング用添加剤

PVDF コーティングはアセトンなど有機溶媒中に溶解させたプロセスにて使用される事が多かったが、有機溶剤を使用するプロセスであるため扱いにくい。一方で最近では水系でPVDF 粒子を分散させて使用する手法が広がっており、この水系プロセスについて述べたい。

PVDF はPVDF-HFP 共重合体(以下PVDF)が一般に使用されており、PVDF コーティング液を作成するためには輸送効率の観点からPVDF は粉体で供給されることが好ましい。PVDF は水に溶けるわけではないので、分散体の形をとる。分散剤の種類を変え、分散時間を振って、PVDFの粒子径を比較した。図11 左はd50 の値、右はd90の値である。評価した分散剤は、DISPERBYK®-190、同2012、同2013、同2055 の4 品である。図中のDB はDISPERBYK®を略して表示した。190 はカルボキシル基を吸着基に有する。2012 と2013 はコントロール重合による湿潤分散剤で、酸性・塩基性の吸着基を有する。2055 は塩基性吸着基の湿潤分散剤である。

190、2012、2013 は分散時間により多少の差はあるが、似たレベルである。それらに対して2055 はどの時間でも、また到達点においても最も細かい粒子径となっている。図12 にDISPERBYK®-2055 添加系のPDVF、180 分の分散体の塗布後のSEM 像を載せた。一例としてコーティング液組成を表2 に示す。

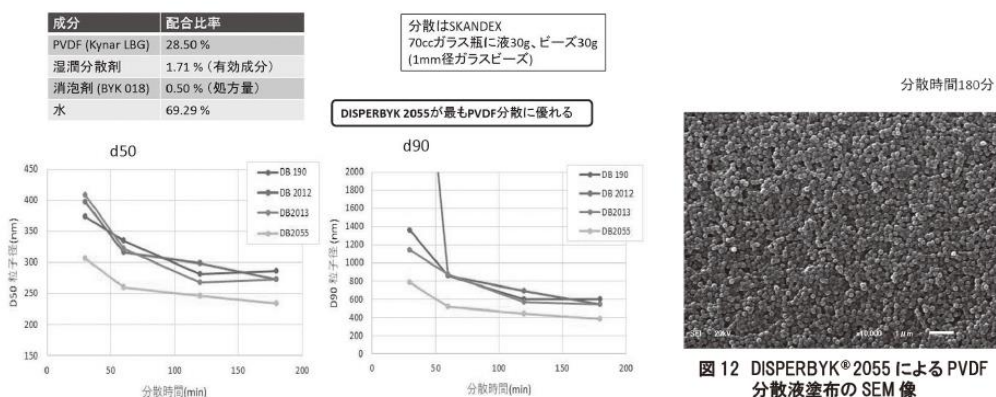


図11 PVDFの分散 粒子径比較

図12 DISPERBYK® 2055 による PVDF 分散液塗布の SEM 像

6. おわりに

リチウムイオン電池向け添加剤は今回紹介したセパレーターコーティング用に限らず、電極向けカーボンブラック分散用などにも多く利用され始めており、その応用範囲は広がっている。添加剤は電池にとっては異物となるため長期の信頼性・安定性など確認項目はあるが、製造プロセスの生産性向上、電池パフォーマンスの向上など期待される効果は大きい。

本内容は、「WEB Journal」誌様 2019 年 2 月号の二次電池特集に掲載していただきました。

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>

ビックケミー・ジャパンでは、2016 年 3 月、兵庫県尼崎市に電池関連のラボを開設以来、電池向けの実験、テクニカルサービスを進めています。

【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>

ビックケミー・ジャパン株式会社 www.byk.com/jp

東京 03-6457-5501 (代)
大阪 06-4797-1470 (代)
テクニカルセンター 06-6415-2660 (代)

