リチウムイオン電池用 CNT ペースト作製用湿潤分散剤

2022 年 3 月

ビックケミー・ジャパン株式会社
工業用添加剤部
髙井　徳

1.　はじめに

中国、欧州を中心に車両の電動化が加速している。そのために必要なリチウムイオン電池生産量は飛躍的に増大しており、その生産性向上が重要な課題となっている。生産性向上のキーポイントである電極製造工程において、導電助剤分散は重要な工程であり特に日本ではカーボンブラックがより好まれ使用されていた。一方で高容量化するために使用量が少なくて済むカーボンナノチューブ（CNT）が採用されることも多くなってきた。BYK は 2020 年 2 月にカーボンブラック分散に有効な湿潤分散剤について本誌に投稿させていただいており、その後の継続的な開発で CNT 分散に有効な湿潤分散剤も複数開発してきた。今回は CNT 分散に着目して CNT 分散におけるキーマテリアルである湿潤分散剤について、NMP 溶媒の場合および水系の場合それぞれについて述べたい。

2.　CNT の電極への適用状況

CNT の電極への適用は正極用（NMP 溶媒）で使用されるのが主流である。中国では正極活物質に LFP が使われることが多いためか以前から好んで使用される傾向があったが、昨今では日韓でも新規電池開発の時には採用されてきている。カーボンブラックは分散剤を使用して分散液を作る方法もしくは少量の溶媒を使用してすり潰す堅練りが適用される傾向にあったが、CNT では CNT メーカーによる分散液としての供給が主流となっている。

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 CNT を含めた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。

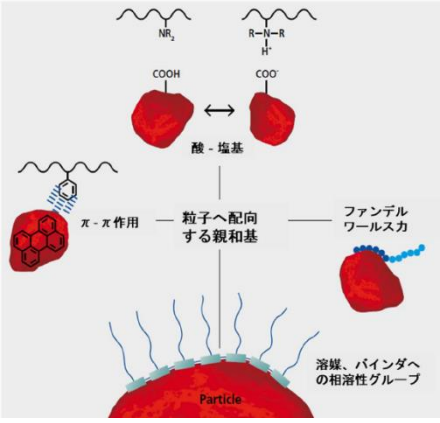


図 1　湿潤分散剤の導電助剤表面への作用

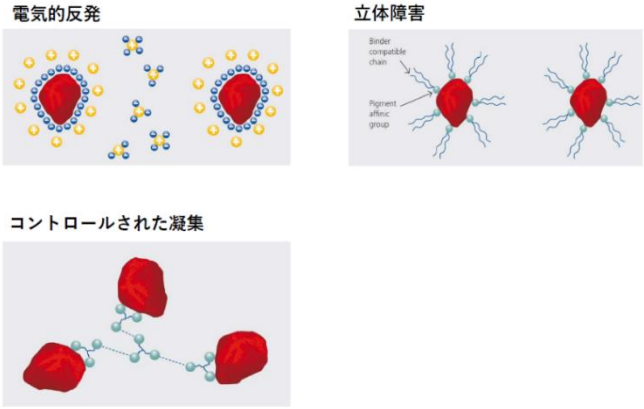


図 2　湿潤分散剤による安定化化

さらに湿潤分散剤に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）。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錬分散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。

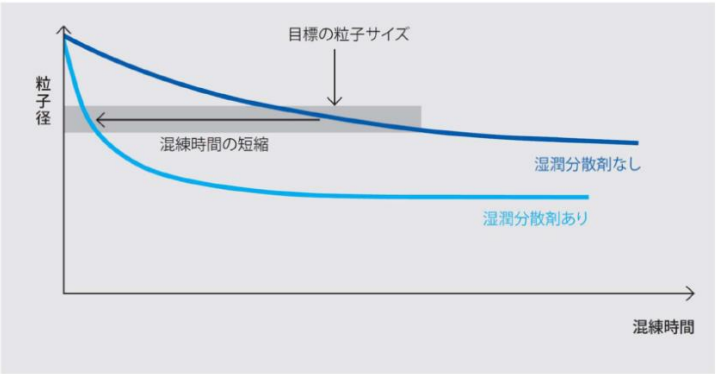


図 3　分散プロセスにおける導電助剤粒子径と混練時間の関係

4.　CNT ペーストの作製

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、電極用 CNT ペーストを NMP 溶媒および水系にて作製し粘度測定を行った。CNT は多層カーボンナノチューブを使用した。BYK 社のリチウムイオン電池用湿潤分散剤で溶剤系は BYK-A, BYK-B, BYK-C を使用し、水系は BYK-D,BYK-E を使用した。参考までに NMP 溶媒では広く電池業界で分散剤として使用されている「一般品 A」、水系では同じく「一般品 B」を使用した CNT ペーストも作製した。

CNTペースト組成

材料	重量
多層カーボンナノチューブ	0.8 g
湿潤分散剤	0.4 gまたは0.2g（有効成分として）
溶媒	約 18.8 g
ジルコニアビーズ（直径2 mm）	60 g

4% CNT濃度
2%または1% 湿潤分散剤濃度

工程

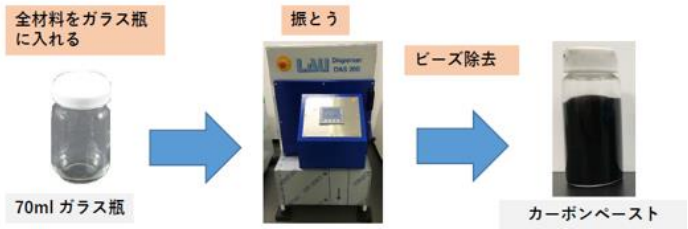


図 4　CNT ペースト作製方法

CNT ペースト作製方法は図 4 に示す通り、各溶媒系において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 CNT ペーストを作製した。水系についてはこれらに加え消泡剤 BYK-018 をスラリー重量に対して 0.5% となるように加えた。CNT が 4% 濃度となるように調整し、湿潤分散剤は NMP 溶媒ではスラリー中に 2%（CNT 重量に対して湿潤分散剤の有効成分量が 50%）、水系では 1%（CNT 重量に対して湿潤分散剤の有効成分量が 25%）となるように調整した。

5. CNT ペーストの評価（NMP 溶媒）

5-1. CNT ペーストの評価

出来上がった CNT ペーストの粘度測定、状態観察を図 5 および 6 に示す。分散状態については CNT ペースト液滴をガラス板に落とし、液滴の外周部をマイクロスコープにて観察した。BYK 湿潤分散を使用した場合はいずれも低粘度かつ良好な分散状態を示したのに対し、「一般品 A」は低シェアでの粘度が非常に大きくなった。分散状態についても「一般品 A」は溶媒と CNT が分離したような状態で好ましい状態では無かった。

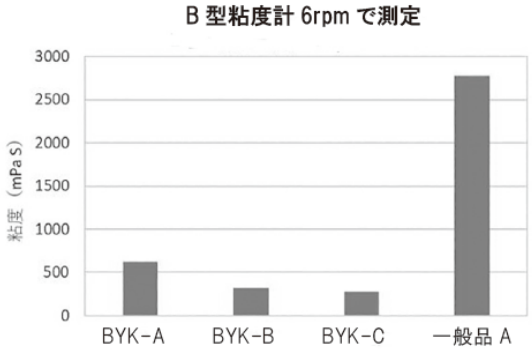


図 5 CNT ペーストの粘度（NMP 溶媒）

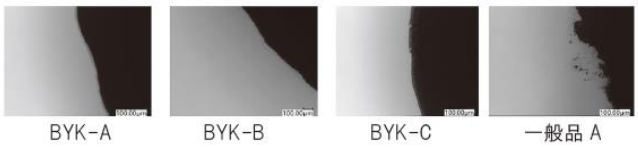


図 6 CNT ペーストの分散状（NMP 溶媒）

5-2. CNT ペーストを使用した正極電極の体積抵抗

引き続き、前項で作製した CNT ペーストを使用して正極スラリーの作製を行った。正極スラリー作製は CNT 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）。さらに正極電極スラリーを PET フィルムに塗工して電極の体積抵抗率の測定を行った。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 8 に示す。体積抵抗率は低い方が電極として好ましく、BYK 湿潤分散剤を含む正極電極の体積抵抗率はいずれも値が低くなった。これは CNT ペースト作製時の良好な CNT 分散が寄与した結果と考えている。一方で「一般品 A」は高い体積抵抗率を示しており、CNT 分散性が影響したものと考えている。

正極電極組成

材料	重量	固形分wt%
NCM523	26.74 g	97.25 %
CNTペースト(4%濃度)	3.44 g	0.5 %（CNTとして） 0.25 %（分散剤として）
PVDF (12%濃度)	4.58 g	2.0 %
NMP		

工程

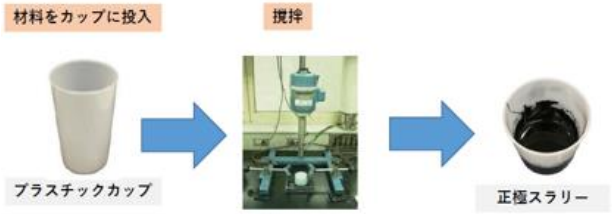


図 7 正極スラリーの作製方法

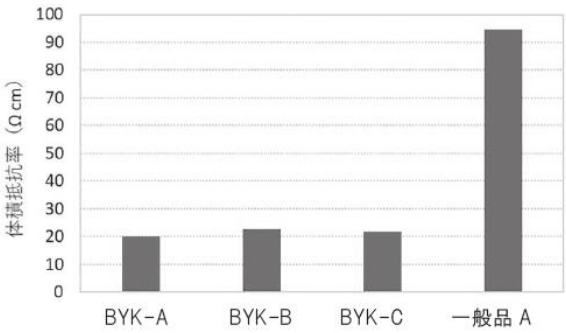


図 8 正極電極の体積抵抗率

6. CNT ペースト(水系)の評価

上記 NMP 溶媒用 CNT ペースト同様にペーストの粘度測定、状態観察を図 9 および 10 に示す。
BYK 湿潤分散剤を使用した場合は「一般品 B」を使用した場合よりも低粘度かつ良好な分散状態を示した。「一般品 B」を使用した場合は分散状態の観察で CNT が溶媒と分離しており粗大粒子のまま存在していることが確認できた。

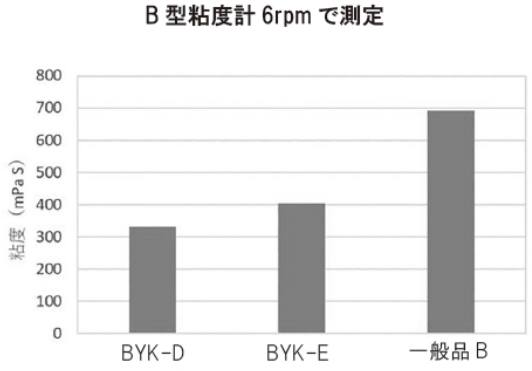


図 9 水系 CNT ペーストの粘度

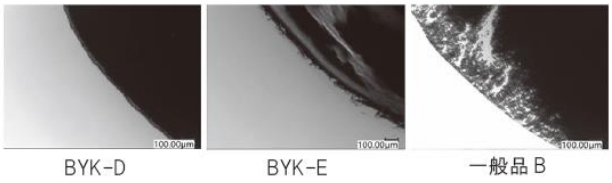


図 10 水系 CNT ペーストの状態観察

7. 湿潤分散剤の電気化学的安定性評価

湿潤分散剤は最終的に電池内に残存するため、適用される正極側あるいは負極側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(CV)測定にて評価を行った(図 11)。
添加剤を何も使用していない電極を標準電極とした場合の CV 曲線との比較において、BYK 湿潤分散剤を使用した場合でも同等の結果が得られた。ゆえに BYK 湿潤分散剤は電気化学的に安定であると考える(図 12 では代表例として BYK-B の CV 測定結果を掲載)。一方で「一般品 A」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 12)。

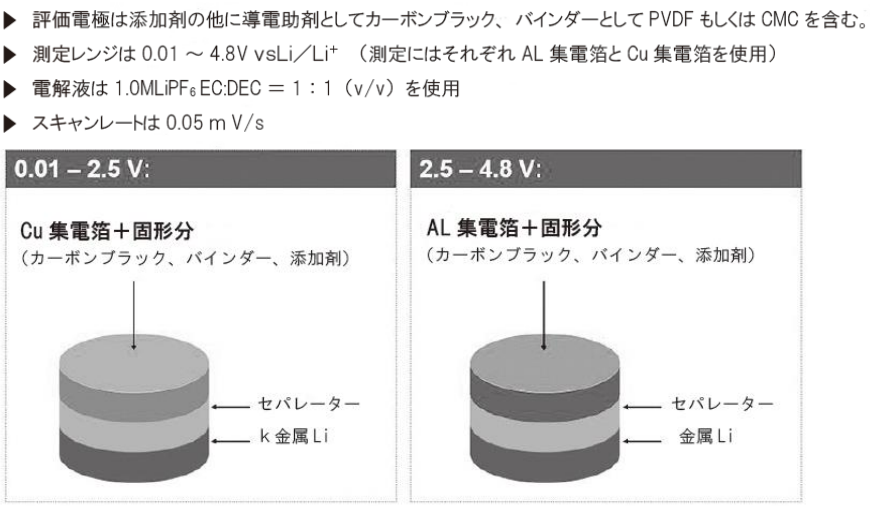
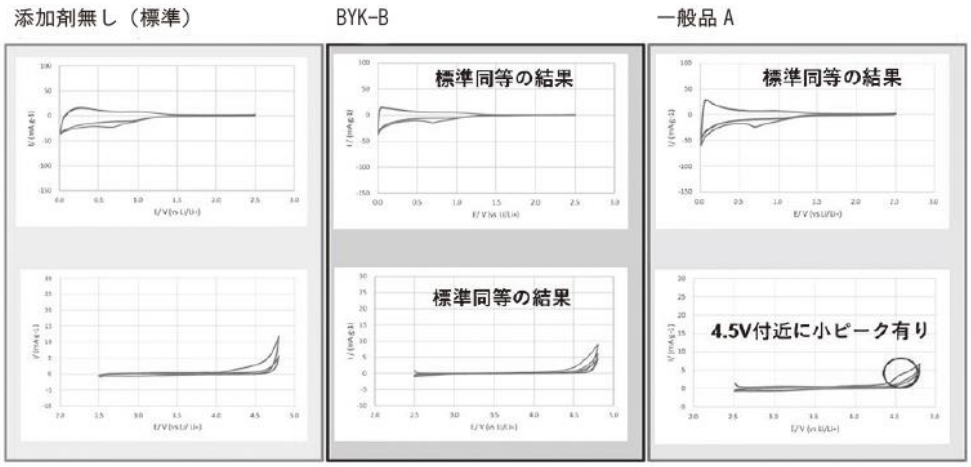


図 11 電池化学的安定性評価方法



8. まとめ

評価結果を図 13 にまとめた。NMP 溶媒中おいて、BYK 湿潤分散剤はいずれも良好な特性を示したのに対し「一般品 A」は好ましい材料とは言えない。水系についても同様に BYK 湿潤分散剤はいずれも良好な結果であったが「一般品 B」は CNT 分散性に課題が残る結果となった。

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。

		NMP溶媒				水系		
特性		BYK -A	BYK-B	BYK-C	一般品A	BYK-D	BYK-E	一般品B
CNT ペースト	粘度	低	低	低	高	低	低	高
	外観	良好	良好	良好	分離	良好	良好	分離
正極電極	体積抵抗率（VR）	低	低	低	高	ー	ー	ー
CV（電気化学的安定性）		安定	安定	安定	酸化	安定	安定	安定

図 13 分散剤評価結果

本内容は、「WEB Journal」誌様 2022 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）
e-mail info.byk.japan@altana.com

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：エネルギー貯蔵用添加剤 – BYK
◎BYK ホームページからもお問合せ、ご相談をしていただけます。お問合わせ – BYK