

## リチウムイオン電池 正極スラリー高濃度化のための湿潤分散剤

2023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

従来は主に中国での大型商用車 EV や蓄電用途で採用されていた LFP (リン酸鉄リチウム) が、価格面での優位性から一般車含む BEV に採用されることが多くなってきた。LFP はコバルトを含まないことから価格面で大きく優位であり、資源リスクも小さく安全性面でも優れるなど利点が多い。一方で低電圧であり電池サイズが大きくなりやすい事が欠点である。さらに LFP 電池製造面からみると正極スラリー作成時にフロキュレーションを起こしやすく正極スラリー濃度を上げられない欠点がある。ゆえに一般に低濃度正極スラリーとなり易く、スラリー作製時の NMP コスト負担が大きく電極の厚塗りが難しいなど生産技術的な制約も大きかった。NMP 乾燥のために乾燥炉長や生産速度なども製造者にとって不利な方向となる。

BYK 社はこの分野に湿潤分散剤を提供しており、LFP 正極スラリー濃度アップの一助となっている。具体的には LFP に合わせカスタマイズした湿潤分散剤を正極スラリーに添加することで正極スラリー濃度アップが図れるとともに NMP 使用量削減、乾燥速度アップなど環境面、コスト面で LFP 電池の優位性を引き出す事が出来る。今回は LFP 正極スラリーに適する湿潤分散剤について述べていきたい。

### 2. 湿潤分散剤の効果

まず初めに湿潤分散の一般的な効果について述べていきたい。湿潤分散剤は主に3つのメカニズムで LFP 等の正極材料表面に作用する。それらは湿潤分散剤と正極材料の① $\pi$  電子同士の  $\pi - \pi$  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つのメカニズムで正極材料表面に吸着する。さらに湿潤分散剤には正極スラリー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正極スラリーは減粘、高濃度化される。

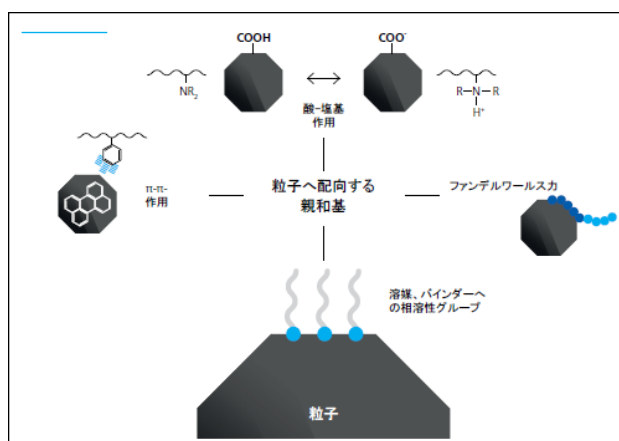


図1 湿潤分散剤の正極材料表面への作用

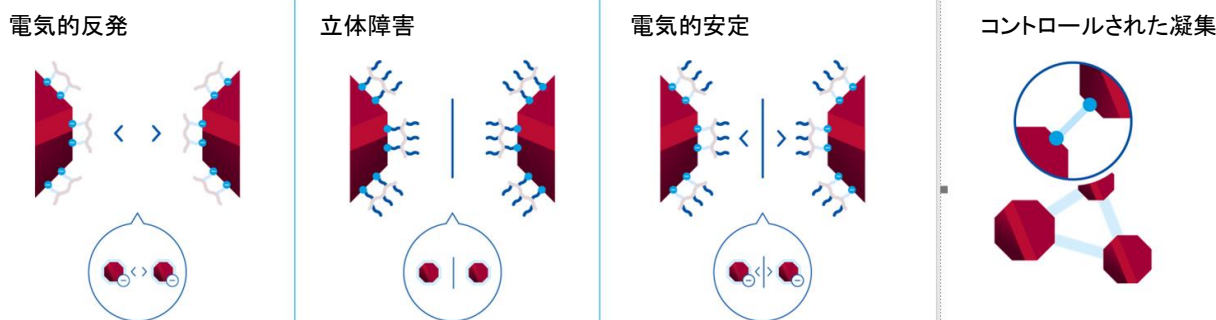


図 2 湿潤分散剤による安定化

### 3. LFP 正極スラリーの作製

LFP 正極スラリーは湿潤分散剤の効果を確認するため、湿潤分散剤を使用したプロセスにて作製し粘度測定を行った。LFP は LFP メーカー 2 社の材料を評価実施した。分散剤については BYK 社のリチウムイオン電池用湿潤分散剤であり LFP 材料用にカスタマイズした BYK 添加剤-1, BYK 添加剤-2, BYK 添加剤-3, BYK 添加剤-4 を使用した。これら比較対象として 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」を使用した LFP 正極スラリーも作製した。

LFP 正極スラリー作製方法は図 3 に示す通り、一度粉体同士を混合してから分散剤を含む NMP を混合していくプロセスにて作製した。LFP 製造者別に 2 種類作成し、LFP 正極スラリー 1 は固形分 65%、LFP 正極スラリー 2 は固形分 60% とした。なお、分散剤を使用しない場合はこれら濃度での LFP 正極スラリー作成は不可能であった。

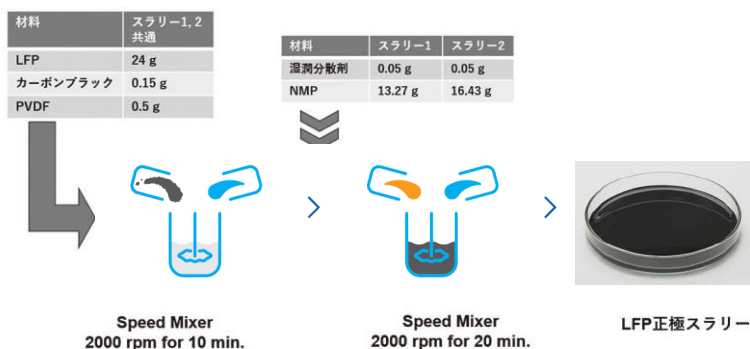


図 3 LFP 正極スラリー作製プロセス

### 4. LFP 正極スラリーの粘度測定

LFP 正極スラリーは作成完了後、室温にて 1 時間保管した後に図 4 のようなステップにて粘度測定を実施した。この時の V1、V2、V3、回復値 (V3/V1) の比較を行う事で LFP 正極スラリーの評価とした。ただし V2 については各スラリーで差が小さく正極スラリー減粘の議論の対象とはならないのでここでは説明を省かせていただく。

測定した LFP 正極スラリー粘度を図 5 および図 6 に示す。「一般品」を使用した場合は V1 が大きくなり、高シェアを V2 で掛けた後の回復値 (V3/V1) がいずれの LFP 材料を使用した場合でも小さくなった。一方で BYK 社の湿潤分散剤を使用した場合、V1 は低くなり LFP 正極スラリー減粘が認められ回復値も高い値を示し良好であった。特に BYK 添加剤-1 では LFP メーカーによらず優れた結果を示した。

これは湿潤分散剤の構造に起因していると考えており、凝集の大きなLFPに作用する官能基を適切に選択することによってLFPメーカーが異なる場合でも制御が可能であると考えます。

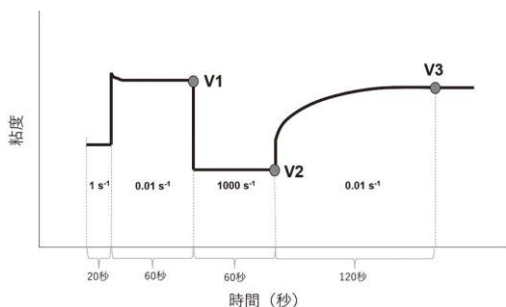


図4 LFP 正極スラリーのシェアの掛け方と粘度測定地点

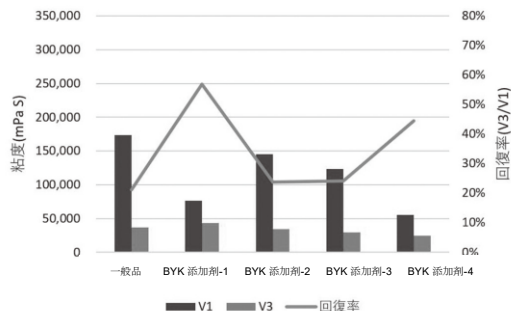


図5 LFP 正極スラリー1の粘度測定値

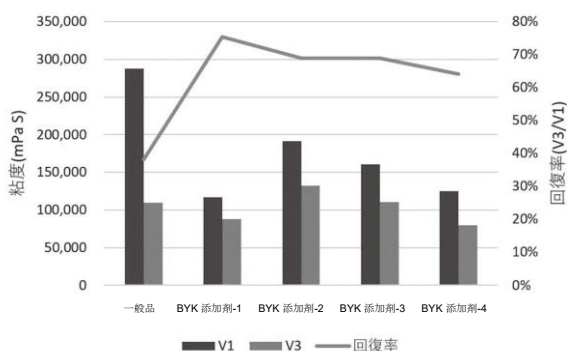


図6 LFP 正極スラリー2 の粘度測定値

### 5. 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LFP電池であれば+0.1V~+4.3V (vs Li/Li+) 程度で安定であることが好ましく、+4.8V程度まで安定であればさらに好ましい。BYK社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7)。

- > 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もしくはCMC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 LiPF<sub>6</sub> EC:DEC=1:1(v/v)を使用
- > スキャンレートは0.05 mV/s

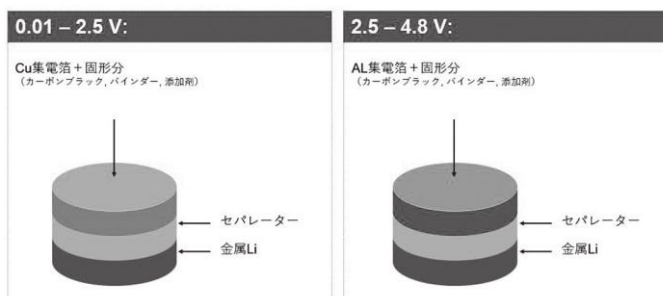


図7 電池化学的安定性評価方法

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 社の湿潤分散剤は電気化学的に安定であるとする。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8)。

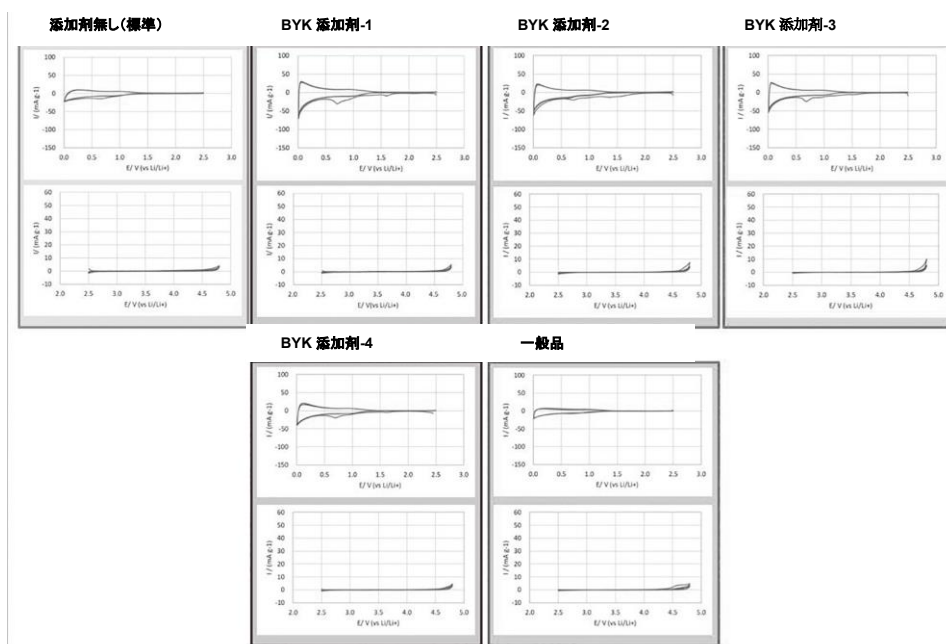


図 8 サイクリックボルタンメトリー測定結果

## 6. 試験結果まとめ

LFP 正極スラリー粘度において、今回使用した分散剤ではいずれも大きな減粘性(V1 値減少)を示し分散剤を使用しない場合と比べて LFP 正極スラリーの高濃度化を達成する事が出来た。しかし分散剤「一般品」では LFP 正極スラリーに高シェアを掛けた後の回復率(V3/V1)が小さく、LFP 電池製造者にとって良好な正極スラリーとは言えない結果となった。

一方で BYK 社の湿潤分散剤である BYK 添加剤-1~BYK 添加剤-4 では良好な回復率(V3/V1)を示し、この傾向は LFP メーカーの異なる場合(LFP 正極スラリー1、LFP 正極スラリー2)でも同じような傾向を示した。いずれも BYK 添加剤-1 では非常に優れた結果を示した。

電気化学的安定性についてはいずれの分散でも+0.01~+4.3V 程度まで安定であることを示唆する結果が得られた。しかし一般品では 4.4V 付近から何かしらの電気化学的反応を示しており、懸念のある結果となっていることは留意しておきたい。

## 7. 今後の正極スラリー用湿潤分散剤展開

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と考えており、リチウムイオン電池製造面で律速プロセスに成りがちな電極作製プロセスの簡略化・高効率化が非常に重要となる。

BYK 社では今回紹介した LFP 正極スラリー用以外に三元型正極(NCM、NCA)スラリー用にも高濃度化を達成するための湿潤分散剤をラインナップしている。さらには導電助剤であるカーボンブラック分散および CNT 分散用向けにも複数の湿潤分散剤をラインナップしており、リチウムイオン電池業界における電極作製プロセスの向上に貢献していきたい。

本内容は、「WEB Journal」誌様 2023 年 2 月号の二次電池特集に掲載していただきました。(転用公開許可、当社表記準拠)

\*\*\*\*\*



[ビックケミー・ジャパン株式会社](http://www.byk.com/jp) [www.byk.com/jp](http://www.byk.com/jp)

[エネルギー貯蔵用 BYK 添加剤](#)

◎BYK ホームページからもお問合せ、ご相談をいただけます。

[お問合わせ](#)