

リチウムイオン二次電池 高性能負極用バインダー

High Performance Negative Electrode Binder of Lithium Ion Battery

エマルジョン事業部 機能化学品部

Emulsion Division, Performance Chemicals Department

1 はじめに

90年代以降携帯電話、モバイルパソコン、デジタルカメラ等の電子機器が急速に普及し、小型二次電池の需要が急増してきた。さらにそれらの機器が高性能化し、これまでなかった機能が付与されることで、より長時間、過酷な条件での使用に耐えうる電池へのニーズが高まってきている。

リチウムイオン電池は、電圧がニカド電池、ニッケル水素電池に比べ3倍で、単位体積・重量当たりの密度が高く、機器の小型・軽量化や長時間の使用を可能にし、ニカド電池やニッケル水素電池の欠点となっていたメモリー効果も解消される等のメリットがあることから、ニーズが拡大。その需要量が、ニカド電池、ニッケル水素電池に取って代わり、90年代半ば頃より急速に増加してきた。

2 リチウムイオン電池とバインダー

リチウムイオン電池は、負極が天然黒鉛、人造黒鉛等の炭素材料、正極がコバルト酸リチウム等の金属酸化物、電解液はエチレンカーボネートやジ・エチルカーボネート等の有機溶剤からなり、セパレーターを介した正極と負極との間をイオンが移動することで、逐電された電気を充放電する構造をもつ。

リチウムイオン電池におけるバインダーの役割は、極板において、負極では炭素材料と集電体である銅、正極では金属酸化物と集電体であるアルミとの結着材としての機能がある。電池の容量や、充放電サイクルといった特性を発現するのは正極・負極の活物質であり、バインダーそのものは電池の内部抵抗の要因となり、電池の特性面に対しマイナスの影響を及ぼす。バインダーに望まれる機能と

は、できる限り少ない添加量で、活物質と集電体とに結着し、強度のある極板を形成し、活物質が本来もつ特性をアシストすることである。

リチウムイオン電池が市場にでた当初、バインダーには正極・負極ともにポリフッ化ビニリデン (=PVDF) が採用されていた。しかしながらポリフッ化ビニリデンには、少量での高結着力を発現させるという点では不満があった。その為、より強度のあるバインダーとして、負極側にスチレンブタジエンラテックス、粘度調整材としてカルボキシメチルセルロース (=CMC) を併用する水系バインダーシステムが採用され、現在ではこの系が主流になってきている。近年では負極の活物質である炭素材料を設計する際、この水系バインダーシステムに合わせた品質設計を行うようになってきている。

このスチレンブタジエンラテックス+CMCのバインダーシステムは、強い結着力を持つ反面、ブタジエンの二重結合が酸化反応が起こる正極の環境下では酸化劣化しやすく、正極のバインダーには、依然としてPVDFが使用されている。

3 JSRの高機能バインダー開発の取り組み

現在JSRはリチウムイオン電池、及びニッケル水素電池の負極バインダーの市場に参入しているが、特に成長市場であるリチウムイオン電池のバインダーにおいては、世界シェアの30%強を誇っている。

一方電池メーカーは、電池の高密度化、高性能化のニーズに対応する為の検討を行っており、その対応として、高密度な活物質と活物質の性能を十分に引き出せるバインダーの検討をしている。前述したようにバインダーに

求められているのは、少量で高結着力をもち、電池の内部抵抗を極力減らすことであり、そのことによって最終的に、高機能な電子機器に追従できる電池性能へと導かせることができる。

JSRはバインダーの高性能化の為に技術として、長年培ったエラストマー重合技術、合成樹脂重合技術、及びエマルジョン変成技術を駆使し、高結着力をもち、内部抵抗の少ないバインダーへの改良に取り組んでいる。

4 バインダーポリマーの高性能化技術

上述したように、JSRでは電池用高性能バインダーの開発にあたり、JSRが得意とする様々なポリマー合成技術とその設計・開発に惜しみなく導入している。つまり、高い結着力を発現する上で最適な分子の設計はエラストマーの重合技術により達成され、また、それを電池性能と高い次元で両立するための手段には、合成樹脂の重合技術を活かした粒子構造の制御技術が組み合わされる。そうして設計された高性能ポリマー粒子は、更に、活物質、工程などの違いに合わせた最適な粒子径と表面性(エマルジョン変性技術)に制御され、電池用バインダーとしての最大のパフォーマンスを発現する。

4.1 ポリマーの分子設計

従来の電池用バインダー設計では、主として、モノマー

の組成比により決定される硬さ(ガラス転移温度)と、架橋ゲル量の組合せによって結着力のコントロールがなされてきた。しかし、この組合せによって得られる結着力では既に限界に達しており、更なる電池性能の向上を目的としたバインダー配合量の削減はもはや困難となっていた。

JSRでは、新たなポリマー設計として、上記に加え、架橋構造と分子量制御に工夫を行うことで、分子相互の絡み合いを最大限利用することに成功。従来設計では得られなかった高い結着力を示す極板の形成を実現した。

4.2 粒子構造の制御

電池用バインダーには、極板と活物質層を高い結着力で保持することは当然ながら、内部抵抗を極力増大しないことや、極板製造工程での作業性が良好であることなど、複数の異なる要求項目を併せて満たすことが求められる。

JSRでは、こうした、複数の異なる機能を同時に発現させるための手段として、以前より、粒子の内部構造制御に着目した開発を行ってきた。つまり、粒子の内部と外部へ特定成分を最適に配置し制御することで、バインダーとしての優れた結着力を損なうことなく、電池性能や作業性などを向上する技術である。例えば、高Tg領域と低Tg領域を同一粒子内に有する粒子設計では、高Tg領域の特長である良好な作業性と、低Tg領域の特長である極板の

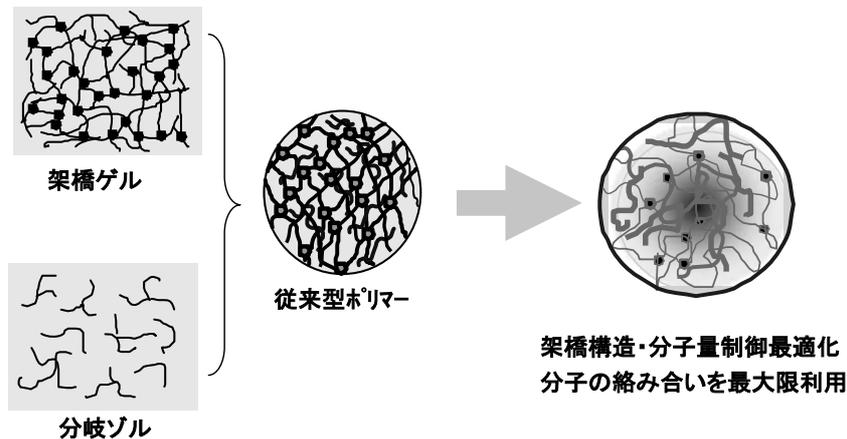
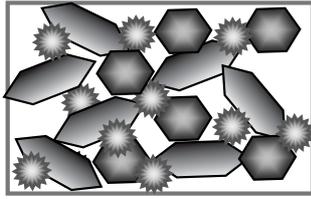


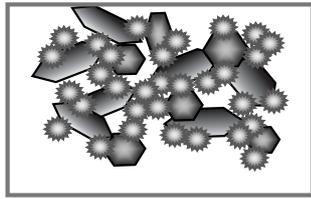
図1 分子設計のイメージ



図2 粒子の内部構造を制御した例



ラテックスの小粒子径化で
粒子個数,接着面積が大幅増。
→微粒活物質に適合
従来活物質で高結着力



結着力の向上分をバインダー使用量の削減へ
(高容量化への貢献)

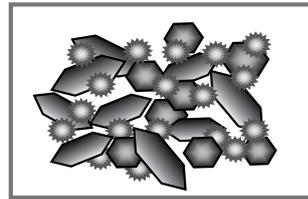


図3 バインダーポリマーの小粒子径化による効果

柔軟性や高い結着力を同時に発現することが可能となる。

4.3 粒子径の制御

電池用バインダー設計における3つめの大きな要素が粒子径の最適制御である。従来の電池バインダー用ポリマーでは、およそ200nm程度の粒子径のものが一般に使用されていたが、昨今の電池メーカー各社による高容量化の検討で、活物質の微粉化、プレス圧の強化が進むに従って、バインダーポリマーの最適な粒子径も小さくシフトする傾向が現れ始めている。

つまり、ポリマー粒子をより小さく設計することで、配合重量当たりのポリマー粒子の個数、接着面積を効果的に増加させることができ、活物質の微粉化に適合した、十分な結着力と電池性能を具備した極板の作製が可能となるものと考えられる。

5 JSR高性能バインダーの性能

これまでに述べてきた、分子設計、構造制御、及び粒子径制御の技術を駆使した新規な負極用高性能バインダーがS2908(E)シリーズである。従来の電池用JSRバインダー(TRD2001)及び、PVDFと比較して評価を行った結果を以下に示す。

結着力(密着強度)は、モデル配合により作製した電極のピール剥離試験強度により測定した。また、バインダー

JSRバインダーとPVDFの極板物性

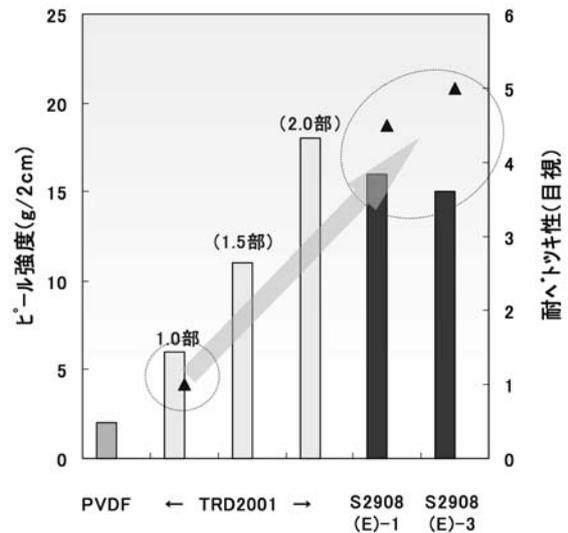


図4 新規JSR開発バインダーの極板性能

ポリマーの耐ベトツキ性は、PET上に塗布・乾燥したポリマーフィルムを、濾紙と共に高圧ロールで圧着し、濾紙ケバのポリマー面への剥ぎ取られ具合を目視で5段階評価して求めた。

図4から明らかなように、S2908(E)シリーズでは、従来のバインダーに比べ、ピール強度が格段に向上し、耐ベトツキ性も大きく向上していることが判る。つまり、今後の更なる高容量電池の開発に際し、S2908(E)シリーズはバイ

ンダー配合量の削減とプレス条件強化対応の両面から十分に貢献できるものと考えている。

JSRでは、今回紹介した高強度 / 高操作性タイプのS 2908 E シリーズを始めとして、従来のバインダーでは得ることのできなかった高い機能バランスを有するポリマーの開発を今後注力して続けていく予定である。

6 終わりに

今後末端電子機器は、さらなる高機能化が予測され、それに伴い電池の高性能化のニーズはさらに拡大する。ここで述べてきた材料は、炭素系活物質のバインダー材料であり、活物質材料そのものの見直しの動きもすでに始まっている。今後JSRのポリマー技術の紹介を通し、その強みを広くアピールしながら、タイムリーな対応を図っていきたい。