

# Si負極向けバインダーの開発および電極膨張評価

## Development of binder for Si anode and evaluation of electrode expansion

浅井 悠太\*<sup>1</sup> 黒角 翔大\*<sup>2</sup> 増田 香奈\*<sup>3</sup> 本多 達朗\*<sup>4</sup>  
Yuta Asai Shodai Kurosumi Kana Masuda Tatsuaki Honda  
鵜川 晋作\*<sup>5</sup> イ・ホジン\*<sup>6</sup> 山下 隆徳\*<sup>7</sup>  
Shinsaku Ugawa Hojin Lee Takanori Yamashita

Recently, capacity improvement of lithium ion batteries has been an important issue. Si based anode especially has been known to show a large capacity, while it shows poor cycle performance due to volumetric expansion of the Si anode when lithium is inserted. In this study, in-situ measurement of electrode expansion was tried to quantify and understand the anode expansion during charge / discharge cycles. Actually, this measurement afforded expansion diagrams of the electrodes in accordance with each charge / discharge cycle. When different binders were applied to the anode electrode, it was revealed that the binder which can suppress electrode expansion shows a good cycle performance. In order to further understand the relationship between electrode expansion and binder properties, elastic modulus of the binder was evaluated by tensile test. The higher elastic modulus the binder has, the better electrode expansion suppression and cycle performance shows. These results suggest that a binder with a high elastic modulus fix the whole structure of electrode and keep sufficient conductive pathway to afford good cycle performance.

### 1 緒言

従来、リチウムイオン二次電池 (LIB) の負極においては、活物質として黒鉛系材料が使用されている。この負極用の水系バインダーとしてはスチレン-ブタジエンゴム (SBR) が使用され、優れた電池特性が得られている。近年においては LIB の車載用展開に向け高容量化が大きな課題となっている。黒鉛の理論容量は 372 mAh/g であり、従来の黒鉛系材料を用いて LIB の高容量化を達成することには限界がある。それに対し、Si は理論容量が 4000 mAh/g 以上と非常に高い為 LIB の高容量化が期待できる。しかしながら、Si は Li を吸蔵すると体積が 300~400% 増加する性質

があり、充放電中に活物質が大きく膨張収縮する。そのため、充放電を繰り返すと電極中の導電パスが切断される等、電極構造が大きく変化してサイクル特性が著しく劣化するという問題がある。バインダーの観点からも、従来の黒鉛向けバインダーでは Si 系負極の電極膨張を抑制することは難しく、Si 系負極に適したバインダーを設計する必要がある。

Si 系負極に適したバインダー開発を行う上で、負極の膨張量を正確に評価する必要がある。負極の膨張評価では、電池試験後のセルを解体して負極を取り出し、接触式マイクロメーター等で厚みを測定する手法が一般的である。しかしこの手法では、セルの充放電途中の厚み変化の挙動を捉えることができず、また一度セルを解体してしまうと、その後に別の電池評価を行うことができないという問題がある。

本研究では、新たに開発した Si 系活物質向けバインダー

\*1 2013 年入社 機能高分子研究所 機能化学品開発室  
\*2 2012 年入社 機能高分子研究所 機能化学品開発室  
\*3 2007 年入社 機能高分子研究所 機能化学品開発室  
\*4 2004 年入社 機能高分子研究所 機能化学品開発室  
\*5 2011 年入社 機能高分子研究所 機能化学品開発室  
\*6 2008 年入社 機能高分子研究所 機能化学品開発室  
\*7 1990 年入社 JSR ライフサイエンス(株)

を用いて、黒鉛/SiO<sub>x</sub>混合負極の電池特性評価を行った。また、負極の膨張を正確に測定するため、セルの充放電を行いながらin-situで電極膨張を測定する手法を試み、その妥当性を検証した。さらに、電極膨張評価の結果とバインダー物性の関係を整理し、Si系負極に適したバインダー設計について考察したので報告する。なお、in-situ電極膨張評価は、リチウムイオン電池材料評価研究センター(LIBTEC)で開発された手法<sup>1)</sup>を参考にして実施した。

## 2 実験

### 2.1 電池作製

#### 2.1.1 負極スラリー作製

スラリー作製工程を図1に示す。活物質は、黒鉛とSiO<sub>x</sub>を80:20(重量比)でブレンドした混合活物質を使用した。混合活物質に導電材を加え、その後、濃度2%のカルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液と少量の水を加え固形分濃度を60%に調整し、分散機(PRIMIX社製 ハイビス ディスパーミックス2P-03型)を用いて、60 rpmで30分間の条件で分散処理した。次に、固形分濃度が50%になるようにバインダーと水を加え、Thinky社製自転公転ミキサー(ARV-930 TWIN)を用いて900 rpm、3分間、真空脱泡及び分散処理することによりスラリーを得た。スラリー組成は、活物質/導電材/CMC/バインダー=100/1/1.2/2(重量%)とした。

バインダー種は黒鉛負極向けのSBR系製品であるTRD2001に加え、黒鉛負極およびSi系負極向けSBR系製品であるTRD105A、さらに開発品Aの3種類とした。

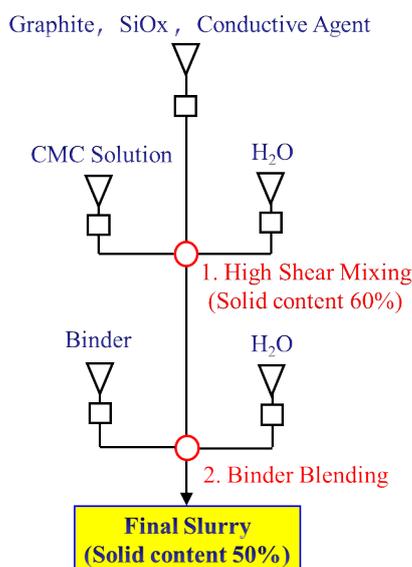


Figure 1 Schematic diagram for slurry preparation.

#### 2.1.2 負極作製

前述の方法で得られたスラリーをアプリケーターにより厚さ20 μmのCu箔上に塗布後、熱風乾燥して負極を得た。負極の塗工量は40 mg/cm<sup>2</sup>とし、プレス機を用いて密度が1.6 g/cm<sup>3</sup>になるよう加圧して評価用の負極とした。

#### 2.1.3 電池作製

前述の方法で得られた負極を、真空乾燥機を用いて160 °Cで6時間乾燥した。また、LiFePO<sub>4</sub>導電材、ポリフッ化ピニリデンから成る正極を用意し、密度が3.0 g/cm<sup>3</sup>になるようプレス機で加圧後、同様に乾燥した。乾燥後の負極、正極、さらに厚さ20 μmのポリエチレン系セパレータを用いてラミネート型のフルセルを組み立て、電解液として1MのLiPF<sub>6</sub>溶液(EC/EMC=1/3 vol%+VC 2 wt%)を注液し、評価用セルとした。

### 2.2 サイクル特性評価

電解液を注液後に24時間静置した評価用セルを温度25 °Cの恒温槽に入れ、0.1 Cレートで充電(3.43 V, CC)した後、10分間の休止を挟み、0.1 Cレートで放電(2.70 V, CC)し、初回充放電を実施した。その後、評価用セルを温度45 °Cの恒温槽に移して、1 Cレート充電(3.43 V, CC)および1Cレート放電(2.70 V, CC)を繰り返すことによってサイクル特性を測定した。

### 2.3 電極膨張評価

評価法の概要を図2に示す。まず実験項2.2に記載の初回充放電を行った評価用セルを用意し、セルの上にSUS製のブロックを載せ550 g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけた。さらにSUS製ブロックの上に接触式変位計を設置した。評価用セルは充放電装置に接続して充電及び放電を行いながら、接触式変位計の厚みデータを連続的に記録することで、in-situ電極膨張評価を実施した。電極膨張評価時の充放電条件は、1サイクル目を0.1 Cレート充電(3.43 V, CC)および0.1 Cレート放電(2.70 V, CC)とし、2~4サイクルを0.2 Cレート充電(3.43 V, CC)および0.2 Cレート放電(2.70 V, CC)とした。

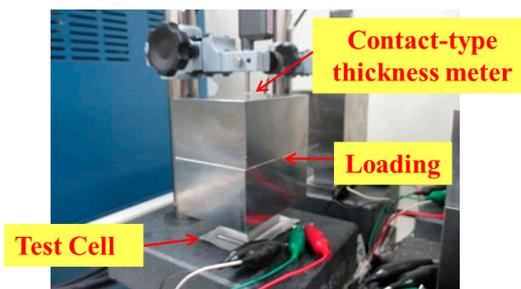


Figure 2 Set up example for in-situ measurement of electrode expansion.

## 2.4 バインダーフィルム物性評価

バインダー単体の弾性率を測定するため、引張試験を実施した。まず厚さ約1 mmのダンベル形状のバインダー試験片を作製し、160 °Cで1時間の条件で真空乾燥を実施して残留水分を除去した。その後、試験片を引張試験機に取り付け、50 mm/分の条件で引張試験を行った。さらに引張試験により得られたStrain-Stressカーブからバインダーの弾性率を算出した。

## 3 結果および考察

### 3.1 サイクル特性

図3にサイクル特性の結果を示す。負極バインダーとしてTRD2001を用いた場合は容量劣化が大きく、Si系負極には適さないバインダーであることが示唆された。一方、TRD105Aを用いるとTRD2001に比べてサイクル特性の向上が確認された。さらに、開発品Aを用いると最も優れたサイクル特性を示した。以上のように、負極バインダーの種類によって、Si系負極を用いたセルのサイクル特性が大きく変化した。

### 3.2 In-Situ 電極膨張評価

実験項2.3に記載のin-situ膨張評価を実施し、その妥当性を検証した。まず、TRD2001を用いたセルの電極膨張率および同時に測定した充放電の推移を図4に示す。充電時に厚みが増加、および放電時に厚みが減少する挙動が見られ、充放電に伴って電極が膨張及び収縮の様子が

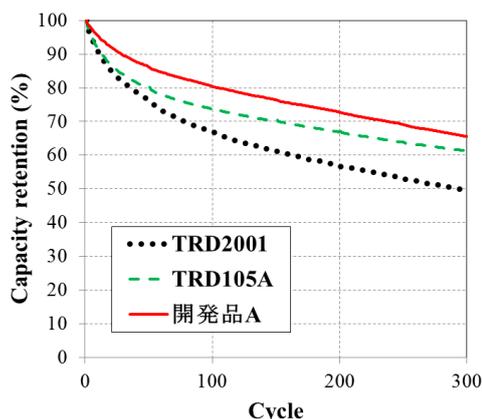


Figure 3 Cycle performance of cells with each binder.

確認された。4サイクル目の満充電時には、膨張率が最大32%に達した。

また、1サイクル目の放電のみを抜粋してdV/dQ解析<sup>2)</sup>と厚み変化を照らし合わせた結果を図5に示す。dV/dQは電圧を容量で微分した曲線であり、黒鉛のステージ構造やSi系活物質の反応を反映したピークが見れる。本検討で用いた負極は黒鉛とSiO<sub>x</sub>の混合系であり、この場合は図5に示した領域Aが主に黒鉛からLiが脱離する反応、領域Bが主にSiO<sub>x</sub>からLiが脱離する反応を示す。各領域における厚み変化を確認すると、領域Aでは比較的厚み変化が小さいのに対し、領域Bでは厚み変化が大きいことがわかる。つまり、混合活物質の中でもSiO<sub>x</sub>が特に電極厚み変化に大きな影響を与えていることが示唆された。

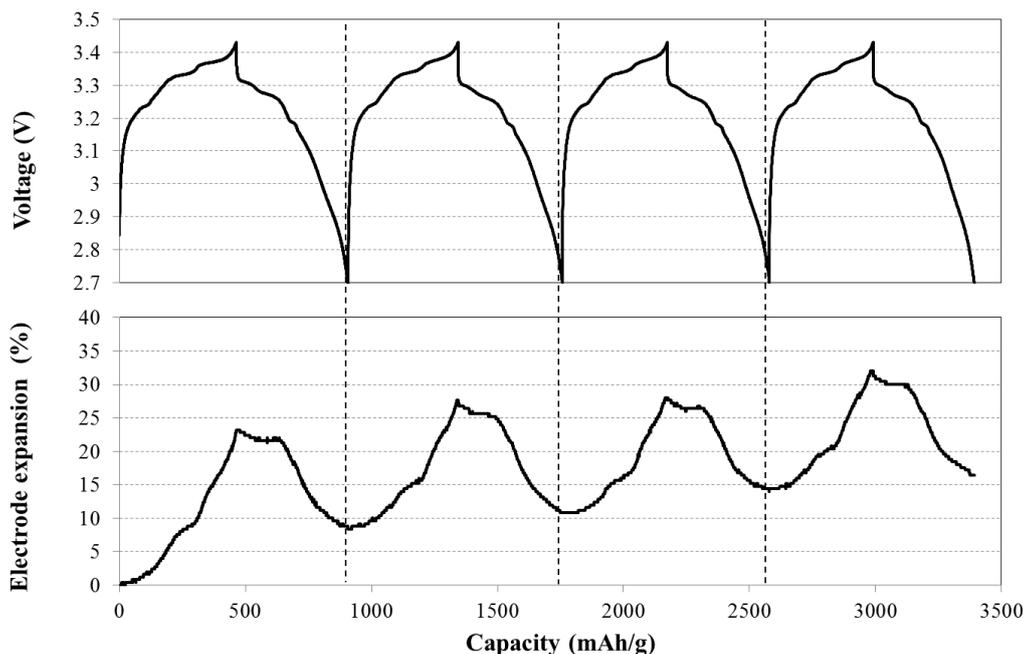


Figure 4 Expansion diagram of electrode with TRD2001 by in-situ measurement.

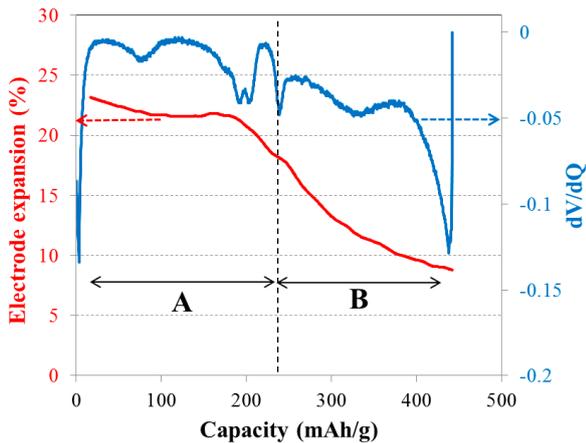


Figure 5 Relation between dV/dQ curve and electrode expansion rate.

次に、本検討におけるin-situ電極膨張測定で、正極やセパレータ等、負極以外の部材が膨張に影響を及ぼしていないか確認する試験を行った。4サイクル目の満充電状態で評価を停止し、セルを解体して正極、負極、セパレータの各部材を取り出してDMCで洗浄後、接触式マイクロメーターを用いて厚みを測定した。各部材の元の厚みに対する、満充電状態での膨張率を図6に示す。正極やセパレータは、試験前に比べても厚み変化がほとんど無かった。一方で、負極は試験前の状態から52%膨張していた。以上より、本報告におけるin-situ膨張評価は、ほぼ負極変化のみを捉えていると考えられる。なお、in-situ膨張評価での4サイクル目膨張率が32%であるのに対して、セル解体後の負極厚み膨張率は52%と値が異なるが、これはin-situ膨張評価時には荷重をかけているのに対し、セル解体後は荷重をかけていない、という違いに由来すると考えられる。

以上の結果より、in-situ電極膨張評価がSi系負極の評価法として有用と判断できたため、負極バインダーの種類を変えて測定を実施した。バインダー種類を変更した

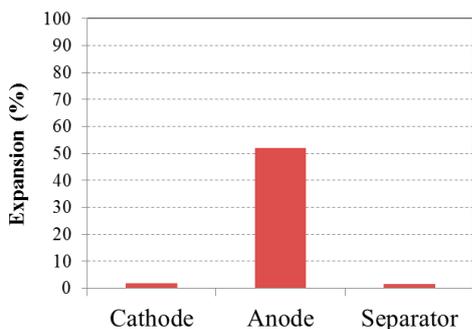


Figure 6 Comparison of expansion rate after charging.

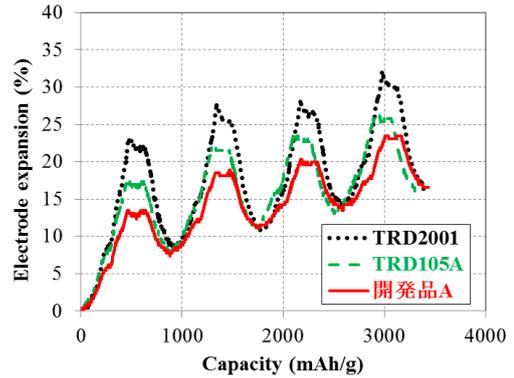


Figure 7 Expansion diagrams for electrode with different binder.

in-situ電極膨張評価の結果を図7に示す。4サイクル目の最大膨張率がTRD2001では32%であるのに対して、TRD105Aでは26%、開発品Aでは18%と、バインダーの種類によって電極膨張率が大きく異なることが示された。また3.1項のサイクル特性の結果と照らし合わせると、サイクル特性が良いバインダーほど電極膨張が抑制されており、Si系負極を用いた電池特性の向上には、負極膨張の抑制が重要であると考えられる。

### 3.3 バインダーフィルム物性評価

バインダーの物性がSi系負極の膨張抑制効果に与える影響を確認するため、バインダー単体のフィルム(厚さ約1mm)を作製し、2.4項に記載の引張試験を行った。図8に各バインダーの引張試験の結果を、また表1に引張試験の

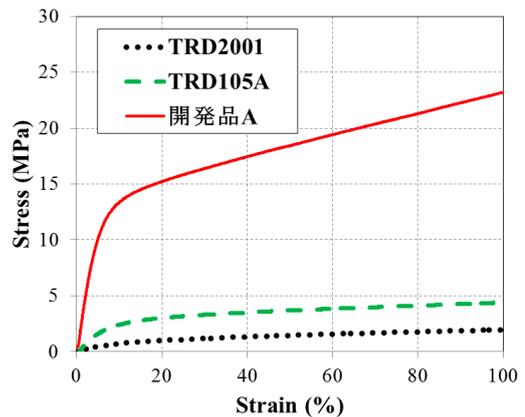


Figure 8 Stress-strain diagrams for binder film.

Table 1 Elastic modulus for binders calculated from S-S curves

TRD2001	TRD105A	開発品A
1 (Ref.)	6.1	18.7

Strain-Stressカーブから計算したバインダー弾性率 (TRD2001を1とした場合の相対値)の値を示す。なお、本報告での弾性率の定義は、バインダーフィルムを10%伸長するために必要な応力 (MPa)とした。すなわち、弾性率が高いバインダーは、外部応力によって変形しにくいバインダーと言える。各バインダーの引張試験結果より、TRD2001に比べてTRD105Aの弾性率が高く、開発品AはTRD105Aよりもさらに高い弾性率を示すことが分かった。

以上の結果より、バインダー弾性率が電極膨張やサイクル特性に与える影響について考察した。黒鉛負極向けに開発された製品であるTRD2001は、バインダー引張試験の結果が示すように、柔軟性に特徴のある材料である。TRD2001をSi系負極に用いた場合、充放電中の活物質の大きな体積変化に追従してバインダーも大きく延伸するため、電極構造全体が大きく膨張する。この電極膨張により、活物質同士や活物質と集電体の結着性が一部失われて導電パスが切断されることにより、サイクル特性が悪化すると考えられる。一方、開発品Aのような弾性率が高く強靱なバインダーをSi系負極に用いた場合、活物質自体が体積変化してもバインダーは延伸されにくいいため、電極構造全体としての膨張は抑制される。そのため導電パスが切れずに充放電反応に寄与し続けるため、良好なサイクル特性を示すと考えられる。以上のように、Si系負極向けには、弾性率が高く強靱なバインダーが適していることが分かった。

## 4 まとめ

LIBの高容量化に向け、Si負極向けのバインダー開発および電極膨張の評価方法確立が必要である。そこで、セルの充放電を行いながらin-situで電極膨張を測定する手法を試みた。セルの充放電に伴って厚みが増加及び減少する挙動が現れ、セル解体分析からは負極の厚みのみが変わっていたことから、負極の膨張収縮をin-situで評価可能であることが示された。また、バインダー種類を変えた測定では、電極膨張が抑制されるバインダーほどサイクル特性が良好であり、バインダー弾性率の高さが好影響を与えていることが示唆された。電極中のSi系活物質が体積変化しても電極構造を保持できる強靱なバインダーがSi系負極に適すると考えられる。

なお、本報告の内容は、第57回電池討論会<sup>3)</sup>で報告した結果をまとめたものである。

## 引用文献

- 1) T. Miyuki, Y. Okuyama, T. Kojima, T. Sakai: *Electrochemistry*, **80**, 405 (2012).
- 2) I. Bloom, A. N. Jansen, D. P. Abraham, J. Knuth, S. A. Jones, V. S. Battaglia, G. L. Henriksen: *J. Power Sources*, **139**, 295 (2005).
- 3) 浅井悠太, 黒角翔大, 増田香奈, 本多達朗, 鶴川晋作, イホジン, 山下隆徳: 第57回電池討論会予稿集 (2016), p120.