

黒鉛負極向けバインダーが高温耐久性に及ぼす影響

Influence of the Binder for Graphite Anode on Cycle Durability of LIB at High Temperature

黒角 翔大*¹ 前川 真希*² 宮部 季隆*³ 大塚 巧治*⁴
Shodai Kurosumi Maki Maegawa Toshitaka Miyabe Yoshiharu Ootsuka
疇地 基央*⁵ 西條 颯一*⁶ 浪江 祐司*⁷ 鶴川 晋作*⁸
Motohisa Azechi Soichi Saijyo Yuji Namie Shinsaku Ugawa

The prevention of degradation for LIB has been an important issue. Among materials for graphite anode, binder is an important material because of its large contribution to the cell durability. This study reports an investigation on the influence of binder on cycle durability at high temperature, 60 °C. The analysis of the open circuit voltage after discharge exhibited that the amount of resistance increase varies in depend on the kind of binder. The prolonged time at both high voltage and high temperature in charging led to increases the resistance, and then eventually induces to degradation. When the cell was kept at such conditions, ICP-AES measurement of the anode showed the dissolution of cathode metals. Evaluations on the properties of the electrode and the assembled separator as well as the comparison of the electrode resistance before and after electrolyte immersion were also performed by referring to the binder property. Those results revealed two important suggestions; firstly, the increase of cell resistance during cycle test relates electrode resistance which cause to the SEI generation. secondly the binder with a low electrolyte-swellability can maintain a conductive path between active materials in the electrode to ultimately suppress cell degradation.

1 緒言

近年、リチウムイオン二次電池 (LIB) の車載用途への適用が急速に拡大している。この用途では屋外使用の為、-20 ~ 60 °C の広い温度領域において長期間にわたり電池性能を維持することが求められる^{1)~3)}。しかし、特に高温環境下では容量低下や抵抗上昇といった電池性能の低下が発生しやすい為、高温環境下でのLIBの特性劣化の改善が大きな課題となっている⁴⁾。通常、LIBの負極の活物質には黒鉛が使用されるが、バインダーの特性が電池

性能に大きく影響することは以前より知られていた。このことから高温耐久性の改善を目指したバインダーの開発が精力的に行われてきた^{5)~7)}。これまでの電池の高温耐久性向上に関する研究は活物質や電解液に焦点を当てた研究が中心であり^{8)~10)}、バインダーに着目した電池の劣化解析はほとんど行われてなく、バインダーが電池の劣化にどのように関与しているかは解明されてなかった。

本研究においてはLIBの高温耐久性改善を実現するバインダー設計を得ることを目的に、高温サイクル試験において容量維持率に差異を示した負極バインダーに着目し、これらのバインダーの材料特性が電池および電極特性にどのような影響を及ぼすかを解析・考察し有用な知見を得たので報告する。

*1 2012年入社 機能高分子研究所 機能化学品開発室
*2 2009年入社 機能高分子研究所 機能化学品開発室
*3 2012年入社 機能高分子研究所 機能化学品開発室
*4 2005年入社 機能高分子研究所 機能化学品開発室
*5 2015年入社 機能高分子研究所 機能化学品開発室
*6 2012年入社 機能高分子研究所 機能化学品開発室
*7 2004年入社 機能高分子研究所 機能化学品開発室
*8 2011年入社 機能高分子研究所 機能化学品開発室

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Figure 1に示す。負極活物質には人造黒鉛を使用し、濃度2%のカルボキシメチルセルローズ(CMC)水溶液と少量の水を加え固形分濃度を62%に調整し、分散機(PRIMIX社製ハイビスディスパーミックス2P-1型)を用いて、45 rpmで42分間の条件で分散処理した。次に、固形分濃度が48%になるようにバインダーと水を加え、自転公転ミキサー(Thinky社製ARV-930TWIN)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。スラリー中における各材料の組成は、人造黒鉛/CMC/バインダー=100/1/2(重量比)とした。

バインダーには、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)のラテックスであるBinder 1及びBinder 2を使用した。

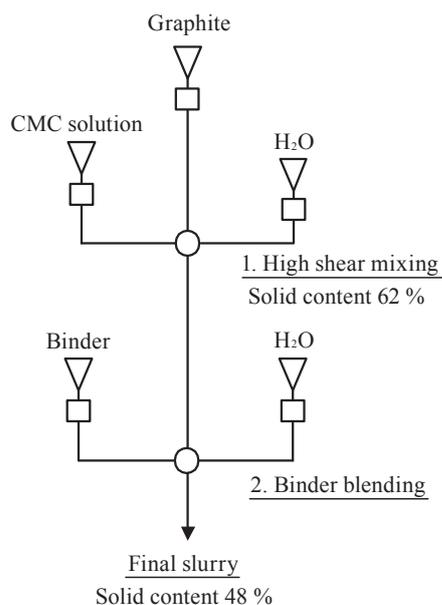


Figure 1 Schematic diagram for slurry preparation.

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12 mg/cm^2 とし、プレス機を用いて加圧し、合材層の密度が1.5 g/cm^3 になるように調整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について、真空乾燥機を用い

て80 $^{\circ}\text{C}$ で6時間乾燥した。また、正極活物質には車載用LIBに使用されるLi(Ni, Mn, Co) O_2 (NMC)³を使用し、導電材、ポリフッ化ビニリデンを混合した塗工量20 mg/cm^2 の電極を用意した。電極についてはプレス機を用いて加圧し、合材層の密度が3.0 g/cm^3 になるように調整した後、負極と同様に乾燥した。乾燥後の負極と正極、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1 MのLiPF₆溶液(EC/EMC/DEC = 3/5/2体積比)を注液し、評価用セルとした。なお、電極プレス以降の作業に関しては、全てドライルーム内で実施した。

2.2 サイクル試験

電解液を注液後に24時間静置した評価用セルを温度25 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽に入れ、0.1 Cレートで1.5時間充電した後、ラミネートセルの端部を切りセル内部のガス抜きを実施した。ガス抜きを行ったセルを再び温度25 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽に入れ、0.1 Cレートで充電(4.2 V, CC-CV 0.01 C終止)した後10分間の休止を設け、0.1 Cレートで放電(3.0 V, CC)することにより、化成充放電を実施した。その後、評価用セルを温度60 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽に移して、1 Cレート充電(4.2 V, CC-CV 0.01 C終止)および1 Cレート放電(3.0 V, CC)を200サイクル繰り返すことにより60 $^{\circ}\text{C}$ サイクル試験を実施した。また、50サイクル毎に0.05 Cレート放電(3.0 V, CC)を行った。充放電の間には10分間の休止時間を設けた。

2.3 電池の劣化解析

2.3.1 サイクル試験前後の正負極容量の評価

サイクル試験(60 $^{\circ}\text{C}$)を行う前の正極、負極の容量を評価するため、2.1節と同様の手順で正極、負極の各電極を準備した。正極、負極それぞれについてLi金属を対極とし、2.1.3項と同様のセパレータ及び電解液を用いることにより、ハーフセルを作製した。電解液を注液後に24時間静置した評価用セルを温度25 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽に移し、0.1 Cの充放電レートにて充放電を行うことにより、60 $^{\circ}\text{C}$ サイクル試験を行う前の正負極容量を評価した。正極は4.3 VまでCC-CV充電(0.01 C終止)及び3.0 VまでCC放電、負極は0.01 VまでCC-CV充電(0.01 C終止)及び1.0 VまでCC放電の充放電条件にて評価した。

サイクル試験を行った後の正極、負極の容量を評価するため、試験後のラミネート型のセルをドライルーム内で解体し、正極及び負極を取り出した。取り出した各電極について、電解質を除去するため、ジメチルカーボネート(DMC)で電極の洗浄を行った。洗浄後の各電極について、60 $^{\circ}\text{C}$ サイクル試験を行う前の電極と同様にLi金属を対極

としたハーフセルを作製し、サイクル試験を行った後の正負極容量を評価した。

2.3.2 フロート試験 (60 °C)

一定時間、高温、高電圧状態にセルが保たれた際の劣化について調査するため、60 °Cフロート試験を実施した。2.2項と同様にしてセルを作製し化成充放電を実施した。評価用セルを温度25 °Cの恒温槽に移し、0.05 Cレートで充電(4.2 V, CC-CV 0.01 C終止)した後に10分間の休止を設け、0.05 Cレートで放電(3.0 V, CC)することにより、初期容量を評価した。その後、評価用セルを温度60 °Cの恒温槽に移して、0.2 Cの充電レートで4.2 Vまで充電を行い、4.2 Vを5日間保つように電流を流し続け、フロート試験を実施した。フロート試験後のセル容量を評価するため、再度、温度25 °Cの恒温槽に移し、0.05 Cレートで充電(4.2 V, CC-CV 0.01 C終止)した後に10分間の休止を設け、0.05 Cレートで放電(3.0 V, CC)することによりフロート試験後のセル容量を評価した。

2.3.3 負極上に析出した金属分量の評価

サイクル試験(60 °C)を行った後の負極上に析出した金属分量を評価するため、2.3.1項の洗浄後の負極について銅箔から合材層を剥がし回収した。剥離させた合材層について、マッフル炉中で550 °Cの灰化処理を行った後、硝酸にて酸溶解し、超純水による濃度調整を行うことによりサンプルを調整した。サンプル溶液中に含まれるNi, Mn, Coの定量評価を行うため、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)を行い、剥離させた合材層中に含まれる金属分量を評価した。測定には、ICP-AES分析装置(リガク社製CIROS 120)を用いた。

2.3.4 負極電極の切削強度評価

サイクル試験(60 °C)前後の負極電極の強度を評価するため、化成充放電後及び60 °Cサイクル試験後のラミネートセルを解体し、2.3.1項と同様の手順で負極の洗浄を実施した。洗浄後の各電極について、Table面・界面物性解析装置(SAICASと略記、ダイプラ・ウインタス社製EN-5N型)を用いて電極強度を評価した。測定には、スクイ角20 °、逃げ角10 °の条件を用い、刃幅1 mmのダイヤモンド刃を使用した。電極の厚み方向深さに対して、25, 50, 75 μmの深さまで切削を行い、各深さにおける水平力を電極強度として評価した。

2.3.5 セパレータの透気度評価

サイクル試験(60 °C)後のラミネートセルを解体し取り出したセパレータについてガーレ式デンソメータにより透気度を評価した。

2.4 負極電極抵抗の評価

電解液浸漬前後の負極合材層抵抗を測定するため、2.1節と同様の手順で負極を作製し、真空乾燥機を用いて80 °Cで6時間乾燥した。真空乾燥後の電極をEC/EMC/DEC = 3/5/2(体積比)の組成からなる液体に浸漬させ、60 °Cの恒温槽に移し5日間保存した。保存後の電極についてエチレンカーボネート(EC)を取り除くため、DMCで洗浄を行った後、1晩ドライルーム内で静置乾燥した。

電解液浸漬前後の負極電極抵抗は、電極抵抗システム装置(日置電機社製XF-057)により評価した。

2.5 バインダーフィルムの膨潤度評価

バインダーフィルム単体の電解液に対する膨潤度を測定した。まず厚さ約1 mmのバインダー試験片を作製し、85 °Cで30分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EC/EMC/DEC = 3/5/2(体積比)の組成からなる液体に浸漬させ60 °Cの恒温槽に移し5日間保存した。電解液浸漬前後のバインダーフィルムの重量変化率を電解液に対する膨潤度として評価した。

3 結果と考察

3.1 サイクル(60 °C)特性評価

電池の高温耐久性の評価として60 °Cサイクル試験における容量保持率に着目した。Figure 2に試験の結果を示す。負極バインダーとしてBinder 1を用いた場合は大きな電池容量保持率の低下が確認された。一方、Binder 2を用いるとBinder 1に比べて電池容量保持率の低下が小さく、耐久性の向上が確認された。以上のように負極バインダーは電池の高温耐久性に大きく影響を及ぼすことがわかった。

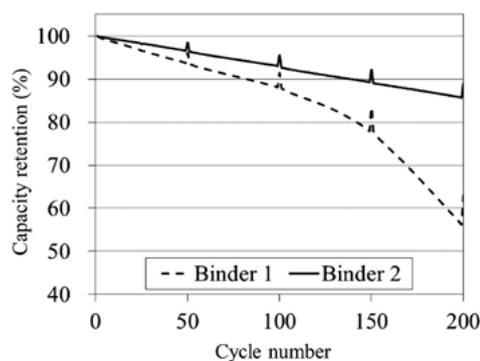


Figure 2 Cycle performance of the cell with different binders at 60 °C.

3.2 劣化解析

サイクル試験(60 °C)において容量保持率が低下する原

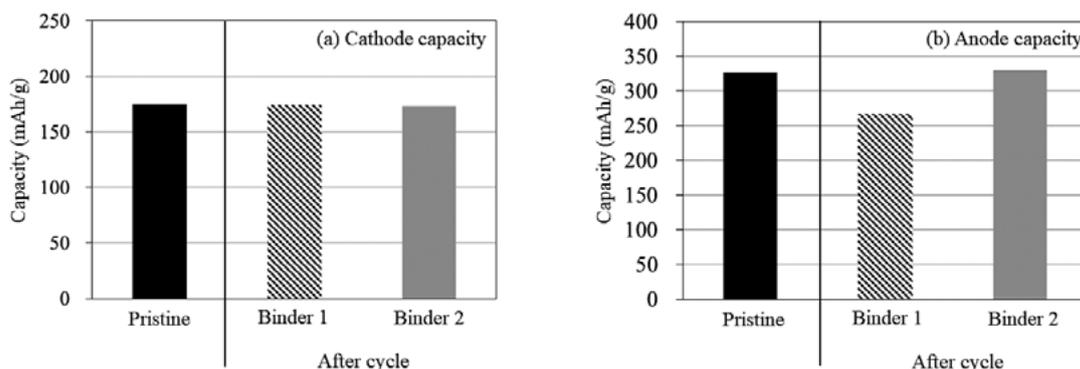


Figure 3 Capacity of (a) cathode and (b) anode evaluated by half cell. The capacities of the pristine electrode and the electrode after cycle test were compared.

因について調査するため、電池劣化要因を容量劣化と抵抗劣化に分類し解析を行った。得られた結果に対して、さらに劣化要因の調査をするために、60℃フロート試験や負極上に析出した金属成分量の評価を行うことにより負極バインダーが電池劣化に及ぼす影響について調査した。

3.2.1 容量劣化解析

サイクル試験(60℃)による正負極容量の劣化を調べるため、2.3.1項に示す手順にて、正極、負極についてハーフセルを作製し、容量を評価した結果をFigure 3にそれぞれ示す。Figure 3-(a)に示すように正極容量については、60℃サイクル試験前後で容量の変化が見られず、容量劣化していないことがわかった。一方で、負極容量については、Figure 3-(b)に示すように試験前後で変化が見られた。サイクル試験にて顕著に劣化したBinder 1の負極については、試験後に容量の低下が観測されたのに対して、Binder 2の負極については容量の低下は観測されなかった。

3.2.2 抵抗劣化解析

セルの内部抵抗が大きいものほど、抵抗による電圧低下

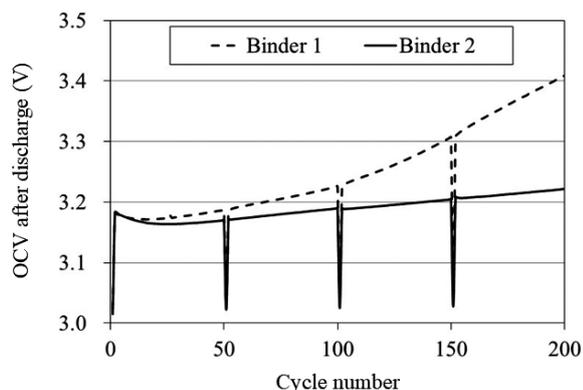


Figure 4 OCV transition of the cell with different binders during cycle test.

の影響で放電電圧まで早く到達することから、1C放電後のOCV(開回路電圧)は高くなると考えられた。60℃サイクル試験中の電池の抵抗上昇を評価するため、1C放電した後の休止後OCVに着目した。Figure 4にサイクル試験時の放電後OCV推移を示す。サイクル初期については、バインダー間に差はほとんど見られなかったが、10~20サイクル以降にBinder 1を用いたセルはBinder 2のセルよりもOCV上昇が増加する様子が観測されており、試験進行に伴い電池抵抗が大きく上昇していることが示唆された。

3.2.3 抵抗劣化によるセル劣化の加速

LIBは高温、高充電状態の環境下ほど劣化が進行しやすいと報告されている^{11),12)}ことから、60℃サイクル試験中の充電カーブに着目した。Figure 5に150サイクルにおける充電カーブを示す。サイクル試験では、1Cレート(4.2V, CC-CV 0.01C終止)にて充電を行っているが、負極バインダーによって抵抗上昇が異なることにより、CCモードとCVモードの時間に違いが生じている様子が観測された。抵抗上昇が大きいBinder 1のセルは抵抗上昇が大きいため、充電時に早く4.2Vに到達し、4.2Vに保持されるCVモードの時間が長くなっていた。一方で、抵抗上昇の小さかったBinder 2のセルは抵抗上昇が小さいため、Binder 1と比較してCCモードの時間が長く、CVモードの時間が短くなっていた。

さらに、サイクル試験中の充電時CVモードの時間推移をFigure 6に示す。サイクル初期については、Binder 1とBinder 2について、CVモードの時間にほとんど差は見られなかったが、試験進行に伴い抵抗が上昇するにつれ、Binder 1のセルのCVモードの時間が長くなっていることがわかった。

以上の結果より、抵抗上昇を起こす劣化が進行するこ

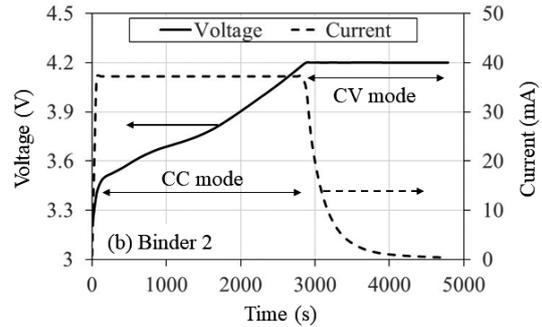
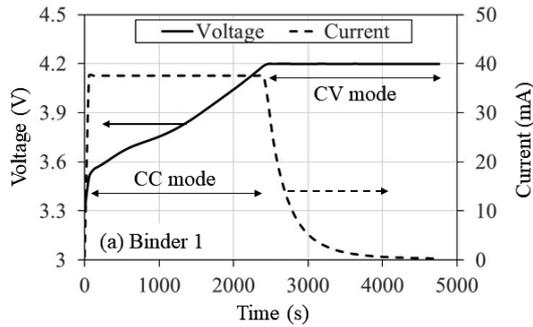


Figure 5 Charge curves of the cells with (a) Binder 1 and (b) Binder 2 at 150 cycles.

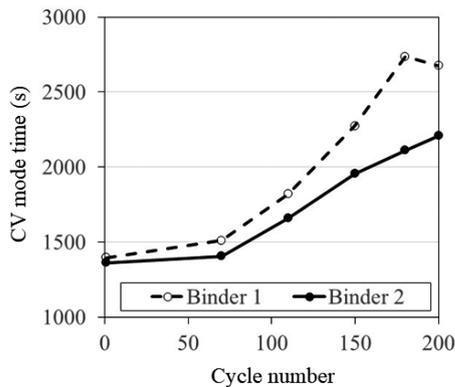


Figure 6 Transition of charging time by CV mode during cycle test.

とにより、負極バインダーの種類によってセルが高温、高充電状態に保持される時間に差が生じており、結果としてセルの劣化程度に差が生じていることが示唆された。

高温、高電圧に保持される時間がセル劣化に及ぼす影響についてさらに検討するため、負極に Binder 1 と Binder 2 を用いたセルについて、2.3.2項の手順により 60 °C フロート試験を実施した。今回実施した試験では充電時に

4.2 V に保持される時間を 5 日間に固定することにより高温、高電圧に保持される時間を一定にした状態における劣化を評価することができる。Figure 7 に 60 °C フロート試験前後のセル容量の評価結果を示す。60 °C サイクル試験の評価では、Binder 1 と Binder 2 とで劣化程度に差があったが、60 °C フロート試験ではバインダーによる差はほとんど見られなかった。

以上の結果より、60 °C サイクル試験によるセル容量保持率の低下には、高温、高電圧に保持される時間が強く影響を及ぼしていることがわかった。

3.2.4 正極遷移金属の溶出

正極活物質として用いた NMC は、高温、高電圧環境下ほど遷移金属成分が溶出しやすい^{4),13)}。溶出する金属成分は、正極活物質重量に対して数 10 ~ 100 ppm と正極活物質にとっては極微量であるが、溶出した金属成分が負極活物質上に析出することにより、電解液の分解を促進し、負極を高抵抗化することで負極を大きく劣化させることが報告されている^{14)~16)}。

3.2.3 項に示したように、負極バインダーの種類によって 60 °C サイクル試験中に高電圧状態に保持される時間に

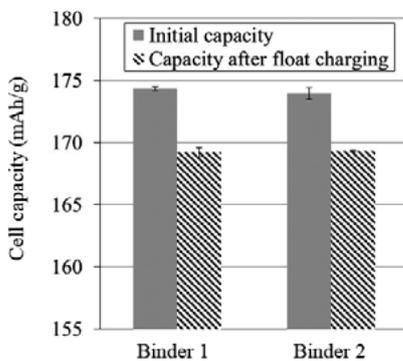


Figure 7 Capacity of each cell with different binders before and after float charging test.

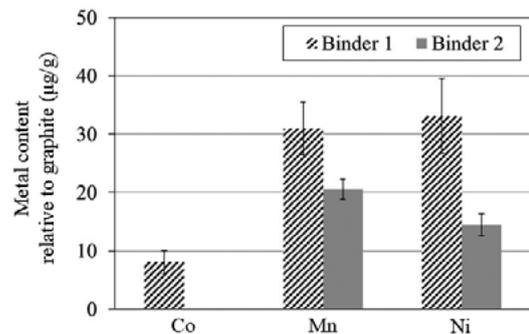


Figure 8 Metal content in anode electrode evaluated by ICP-AES after cycle test.

差が生じていることから、正極活物質の溶出量にも差が生じていることが考えられた。このため、2.3.3項の手順にて、60℃サイクル試験後の負極上に析出した金属成分量を評価した。結果をFigure 8に示す。3.2.1項にて負極劣化が観測されたBinder 1の負極上には、正極活物質由来と考えられるNi, Mn, CoがBinder 2の負極よりも多く検出された。

以上の結果から、負極バインダーの種類が異なることにより、正極活物質の溶出量に差が生じ、負極容量の劣化程度に差が生じていることが示唆された。

3.2.5 劣化解析まとめ

3.2.2項にて実施した抵抗劣化解析から、負極バインダーの種類によってセルの抵抗上昇を起こす劣化に差が生じていることがわかった。さらに、3.2.3項における検討から劣化が進行することにより、負極バインダーの種類によってセルが高温、高充電状態に保持される時間に差が生じており、最終的にセルの容量保持率に差が生じていることが明らかになった。また、3.2.4項で示したように正極活物質の溶出量にも差が生じており、遷移金属成分が負極上に多く析出していることが3.2.1項で観測された負極容量劣化の要因となっていることが示唆された。

以上の結果より、負極バインダーの種類によってセルの抵抗上昇に差が生じ、セルが高温、高電圧環境に保持される時間に差が生じていることが60℃サイクル試験における劣化に影響を及ぼしていると考えられた。

3.3 負極抵抗上昇の要因調査

3.2節の検討から、負極バインダーの種類によって、セルの抵抗上昇に差が生じていることがセル劣化に大きく影響を及ぼしていることがわかった。3.2.2項にて述べたOCV上昇に基づく10～20サイクル付近からバインダー

間の抵抗上昇に差が生じていることから、サイクル試験初期に生じる負極抵抗上昇の要因についてFigure 9に示す要因分類図に基づいて調査を進めた。

3.3.1 検証①高温耐久試験後の電極強度

2.3.4項の手順に基づき、化成充放電後及び60℃サイクル試験20サイクル後のセルから取り出した負極電極についてSAICASを用いて電極強度を評価した。電極深さ25, 50, 75 μmにおける合材層内の電極強度について評価をした結果をFigure 10に示す。化成充放電後及びサイクル試験後の電極とも、顕著にセル劣化したBinder 1使用試料の方がいずれの電極深さにおいても電極強度は高い傾向にあった。一方、Binder 2使用試料の負極では電極強度は低いにもかかわらずサイクル試験中の抵抗上昇は小さいことから、電極強度の強弱は負極抵抗の上昇には影響を及ぼさないことが示唆された。

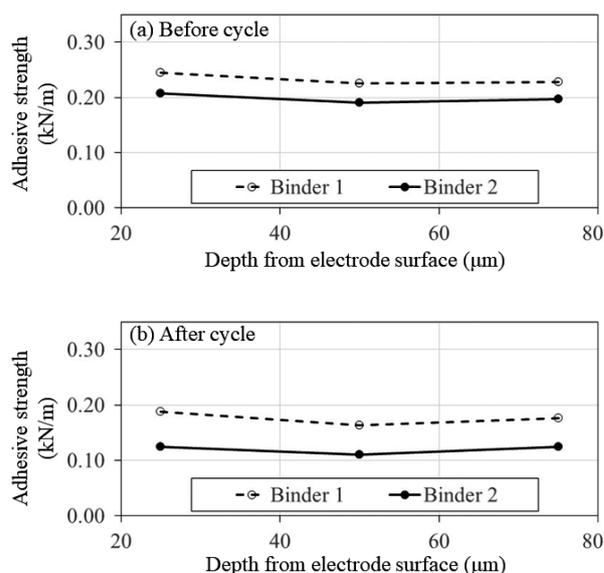


Figure 10 Adhesive strength of each electrode evaluated by SAICAS (a) before and (b) after cycle test.

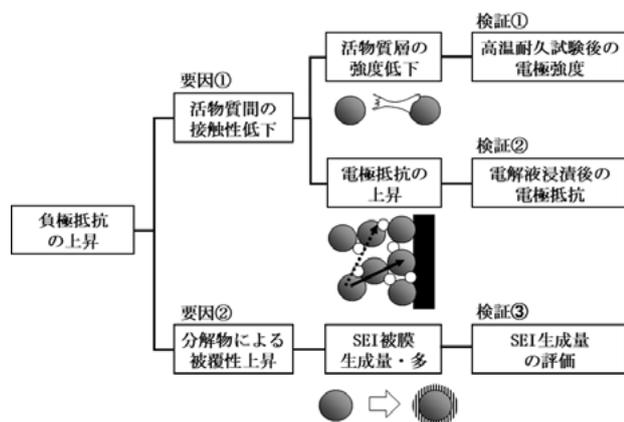


Figure 9 Factor analysis diagram of resistance increase during cycle test.

3.3.2 検証②電解液浸漬後の電極抵抗

電解液に電極を浸漬させることによりバインダーが膨潤するため、活物質間の接触性が低下し、電極抵抗が上昇することが懸念される¹⁷⁾。2.4項の手順により、60℃の電解液に5日間浸漬した電極及び浸漬する前の電極について、電極抵抗を評価した結果をFigure 11に示す。浸漬前の電極の抵抗は、Binder 1の電極が0.014 Ω・cm、Binder 2の電極が0.011 Ω・cmであったのに対して、5日間浸漬後にはBinder 1の電極が0.033 Ω・cm、Binder 2の

電極が0.017 Ω・cmとなった。顕著に大きく劣化した Binder 1を使用した負極は、Binder 2を使用した電極と比較して電解液浸漬後の抵抗上昇が大きい傾向にあった。

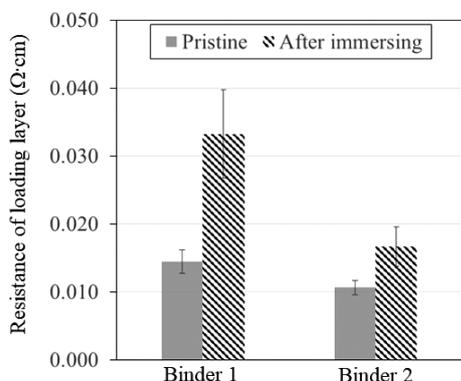


Figure 11 Resistance of loading layer with each binder. The resistances of the pristine electrode and electrode after immersing with electrolyte were compared.

そこで電極中のバインダーの膨潤性を確認する為に、バインダーフィルムの電解液膨潤度を2.5節の手順により評価した。結果をTable 1に示す。Binder 1のフィルムは60℃の電解液に5日間浸漬させることにより、95%の重量増加を示したのに対して、Binder 2のフィルムは41%の重量増加に留まり、膨潤度が小さいバインダーの方が電解液浸漬後の電極抵抗の増加を抑制することを示した。

以上の結果から、60℃で電極を電解液に浸漬後の電極抵抗の上昇と使用したバインダーフィルムの膨潤度は対応していることから、60℃サイクル試験後のセルの抵抗上昇を伴う電極劣化には負極バインダーの電解液に対する高温での膨潤度が大きく影響していることが明らかになった。

抵抗上昇のメカニズムとして、電解液に浸漬させることでバインダー粒子が膨張し体積が膨らむことにより、黒鉛活物質間の距離が開くことで抵抗が上昇した、または黒鉛活物質に対するバインダーの被覆性が変化することによって、黒鉛活物質間の接触が妨げられ電極抵抗が上昇した、と考えている。

Table 1 Binder film swelling against electrolyte

	Swelling against electrolyte (%)
Binder 1	95
Binder 2	41

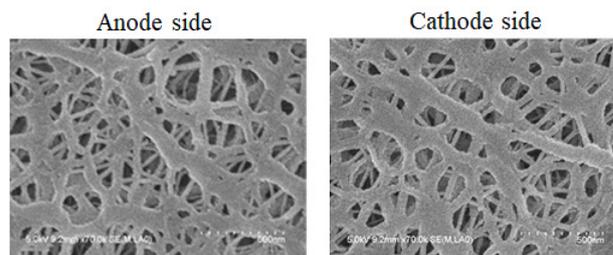
3.3.3 検証③SEI生成量の評価

サイクル試験(60℃)後に生成したSEI(Solid Electrolyte Interface)生成量を評価するため、セパレータ透気度に着目した。Figure 12に示すように、60℃サイクル試験後の負極側のセパレータ表面にはSEI由来と考えられる付着物が観測されており、試験後のSEI生成量が多いほどセパレータの目詰まりにより透気度が高くなることが考えられた。

2.3.5項の手順に基づき、60℃サイクル試験後のセパレータ透気度を評価した結果をFigure 13に示す。サイクル試験後にセルから取り出したセパレータは、初期状態のセパレータと比較して高い透気度を示し、目詰まりにより透気性が悪化していることがわかった。また、大きく劣化したBinder 1のセルから取り出したセパレータの方が、Binder 2のセルから取り出したセパレータよりも高い透気度を示したことから、Binder 1を用いたセルの方が多くのSEIを生成していることが示唆された。この結果は、3.2節で述べたように、Binder 1を用いたセルの方が60℃サイクル試験中に高電圧環境に保持される時間が長く、負極において電解液分解が進行しやすい還元雰囲気下に長時間保持されることが影響していると考えられた。

以上の結果から、60℃サイクル試験において劣化大きいセルほど、SEI生成量が多く負極抵抗の上昇に影響を及ぼしている可能性が示唆された。

(a) Before cycle



(b) After cycle

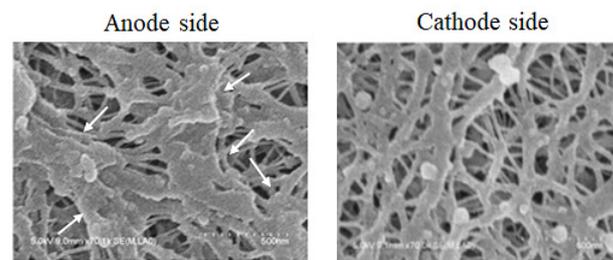


Figure 12 SEM images of the separator surfaces (a) before and (b) after cycle test.

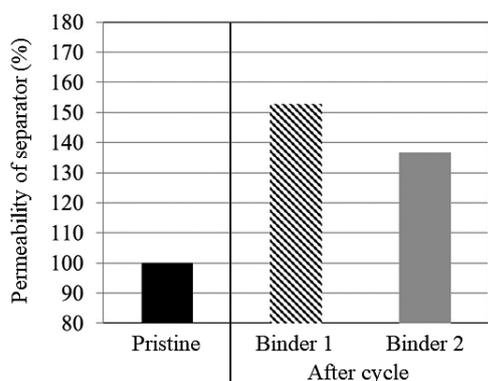


Figure 13 Permeability of the separator. The permeabilities of the pristine separator and the separator extracted from the cell after cycle test were compared.

3.3.4 負極抵抗上昇の要因調査まとめ

負極抵抗が上昇する要因について調査するため、60 °C サイクル試験後のセルから取り出した電極やセパレータの解析、電解液浸漬前後の電極抵抗評価を実施したところ、抵抗上昇には電解液浸漬後の電極抵抗やSEI生成量が影響していることが示唆された。負極バインダーは電極強度や電極抵抗といった電極特性に大きく関わっていると考えられるが、高温耐久性の改善という観点からは、電極強度を向上できるバインダーよりも電解液に対する膨潤度が小さく、電極抵抗の上昇を抑制できるバインダーの方が適していると考えられた。SEI生成量の差は、60 °C サイクル試験において高電圧に保持される時間が影響していると考えられ、電極抵抗の上昇に付随して生じているものであると推測された。

4 まとめ

LIBの車載用電池への適用に向けて高温耐久性の改善につながる黒鉛負極向けバインダーが求められている。特に高温環境においては、セルの抵抗上昇や容量劣化といったセル劣化が課題になっているため、バインダーが電池の高温耐久性に及ぼす影響について調査し、性能向上に必要な知見を得ることを目指した。

本研究では、高温耐久性の指標として60 °C サイクル試験におけるセル劣化に着目し劣化要因について調査した。60 °C サイクル試験中の放電後OCVの解析から、負極バインダーの種類によってセルの抵抗上昇に差が生じていることが確認された。抵抗上昇の程度が異なることにより負極バインダーの種類によってセルが高温、高充電状態に保持される時間に差が生じており、この現象がセルの劣化に影響を及ぼしていることが示唆された。ICP-AES

により負極上の遷移金属成分量を定量したところ、セルが高温、高充電状態に保持されることにより正極活物質の溶出が加速されていることがわかった。遷移金属成分が負極上に析出していることが負極容量劣化の要因となっていることが示唆された。

更に、負極抵抗が上昇する要因について調査するため、60 °C サイクル試験後のセルから取り出した電極やセパレータの評価及び電解液浸漬前後の電極抵抗評価を実施した。抵抗上昇には電解液浸漬後の電極抵抗やSEI生成量が関係していることがわかり、バインダー設計の観点からは、電解液に対する膨潤度が小さく、電極抵抗の上昇を抑制できるものが高温耐久性の改善に繋がることが考えられた。

なお、本報告の内容は、第60回電池討論会¹⁸⁾で報告した結果をまとめたものである。詳細に興味のある方は文献を参照いただきたい。

引用文献

- 1) M. A. Hannan, M. S. H. Lipu, A. Hussain, A. Mohamed: *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **78**, 834 (2017).
- 2) B. Diouf, R. Pode: *Renew. Energy*, **76**, 375 (2015).
- 3) X. Han, M. Ouyang, L. Lu, J. Li: *J. Power Sources*, **268**, 658 (2014).
- 4) I. Buchberger, S. Seidlmayer, A. Pokharel, M. Piana, J. Hattendorff, P. Kudejova, R. Gilles, H. Gasteiger: *J. Electrochem. Soc.*, **162** (14), A2737 (2013).
- 5) G. E. Blomgren: *J. Electrochem. Soc.*, **164** (1), A5019 (2017).
- 6) S. Chou, Y. Pan, J. Wang, H. Liu, S. Dou: *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 20347 (2014).
- 7) H. Chen, M. Ling, L. Hencz, H. Y. Ling, G. Li, Z. Lin, G. Liu, S. Zhang: *Chem. Rev.*, **118** (18), 8936 (2018).
- 8) J. M. Reniers, G. Mulder, D. A. Howey: *J. Electrochem. Soc.*, **166** (14), A3189 (2019).
- 9) J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche: *J. Power Sources*, **147**, 269 (2005).
- 10) A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, D. Riu: *J Power Sources*, **241**, 680 (2013).
- 11) J. Hoog, J. Timmermans, D. Stroe, M. Swierczynski, J. Jaguemont, S. Goutam, N. Omar, J. Mierlo, P. Bossche: *Appl. Energy*, **200**, 47 (2017).

-
- 12) M. Schimpe, M. E. von Kuepach, M. Naumann, H. C. Hesse, K. Smith: *J. Electrochem. Soc.*, **165** (2), A181 (2018).
 - 13) T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens: *J. Power Sources*, **262**, 129 (2014).
 - 14) S. Komaba, N. Kumagai, Y. Kataoka: *Electrochim. Acta*, **47**, 1229 (2002).
 - 15) M. Ochida, Y. Domi, T. Doi, S. Tsubouchi, H. Nakagawa, T. Yamanaka, T. Abe, Z. Ogumi: *J. Electrochem. Soc.*, **159** (7), A961 (2012).
 - 16) C. Zhan, J. Lu, A. Kropf, T. Wu, A. N. Jansen, Y. Sun, X. Qiu, K. Amine: *Nat. Comm.*, **4**, 2437 (2013).
 - 17) S. Komaba, K. Shimomura, N. Yabuuchi, T. Ozeki, H. Yui, K. Konno: *J. Phys. Chem. C*, **115**, 13487 (2011).
 - 18) 黒角翔大, 前川真希, 宮部季隆, 大塚巧治, 疇地基央, 西條颯一, 浪江祐司, 鷗川晋作: 第60回電池討論会予稿集 (2019), 2G18.