

高容量なシリコン系負極用バインダの特性評価

源寄晃司* , 村山正樹* , 増田峰知*

Evaluation of binder materials for SiO-based anode used in Li-ion batteries

Koji GENZAKI, Masaki MURAYAMA and Takanori MASUDA

SiO-based anode for Li-ion battery is a high capacity. However, the volume change of SiO-based anode materials due to charging and discharging causes poor cycle performance. We studied the adaptation of high strength resins (polybenzimidazole:PBI, polyimide:PI) as a binder for SiO-based anode instead of PVDF. As a result, it was found that the resins were effective for a good cycle performance of Li-ion batteries with SiO-based anode. It was suggested that the mechanical strength of the resins was important.

Key words: Lithium ion secondary battery, SiO-based anode, PBI, PI, binder

1. 緒言

リチウムイオン二次電池は、軽量でエネルギー密度が高いという特長を活かして携帯電話やノートパソコンなどのポータブル電子デバイスにおいて必要不可欠なものである。更に、近年ではエネルギー問題への関心が高まっていることから、電気自動車（EV）などの次世代自動車や、自然エネルギーを活用した電力供給システムの安定化など、様々な市場で多くのニーズが高まっている。

しかし、上述のニーズに対応するためには、コストや安全面、また高エネルギー密度化などあらゆる課題を克服する必要があり、更なる技術革新が必要となる。

高エネルギー密度化を可能にする負極活物質（リチウムイオンの受け渡しに直接関与する物質）の候補として、ケイ素（Silicon, Si）やスズ（Tin, Sn）などリチウムを吸蔵できる金属、または金属酸化物が有力である¹⁾。その中でも、ケイ素は現状の黒鉛負極に比べて7~11倍もの理論容量があり、新規材料の最有力候補である。しかし高容量である反面、充放電によって体積が最大で4倍にも膨張するた

め、電極材料の崩壊を招き、サイクル特性が低下するという問題がある^{1,2)}。そこで、本報では体積膨張による電極材料の崩壊を防ぐために、従来使われていた結着剤（バインダ）に代わる新たな高強度樹脂を用いることでSi系負極の性能を改善することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 負極材料の調製

活物質（一酸化ケイ素, SiO）と導電助剤（アセチレンブラック, AB）を8:1の重量比となるよう秤量し、遊星ボールミルを用いて粉碎混合（150 rpm, 5時間）を行い、負極材料とした³⁾。

2.2 負極の作製

負極材料、バインダ、分散剤（N-メチル-2-ピロリドン, NMP）をそれぞれ目的組成となるよう秤量し、脱泡機能付き混合機を用いて電極スラリーを作製した³⁾。次に、作製したスラリーを銅箔（50 μm厚, 14 mm）に塗布し、120 °Cで分散剤を十分乾燥させた後、240 °Cで12時間乾燥させることで負極を作製した。比較対象として用いたポリフッ化ビニリデン（PVDF）は120 °Cで乾燥を行った。

* プロジェクト研究課

2.3 試作電池の作製

2032 型のコインセルを用いてリチウムイオン二次電池を試作した。作製した負極を作用極とし、対極には金属リチウム (14 mm) を用いて、間にセパレータを挟み電解液を注入した後、コインセルカシメ機を用いてこれらを封入した。電解液には 1 mol/L の LiPF_6 (EC:DEC=1:1 vol%)、セパレータにはポリプロピレン (PP) 多孔質フィルムを採用した。

2.4 評価

試作したコインセルは定電流充放電試験 (CC 充放電試験) を行うことで評価した。試験条件は以下のとおり。

- ・ 上限電圧 1.5V
- ・ 下限電圧 0.03V
- ・ 充放電速度 (レート) 0.02C

3. 結果と考察

3.1 性能比較

図 1 から図 3 に黒鉛系負極のバインダとして一般的に使用されているポリフッ化ビニリデン (PVDF)、高強度樹脂であるポリベンゾイミダゾール (PBI)、ポリイミド (PI) をそれぞれ用いて充放電試験を行った結果を示す。バインダ量は、一般的な量である 10 wt% に固定した。PVDF は、初回容量が黒鉛の理論容量 (約 372 mAh/g) の 4 倍程度あったが、2 サイクル目以降は急激に容量が低下した。PBI と PI は、初期容量が大きく (2000 mAh/g 以上)、2 サイクル目は容量が半分程度となった。また、PVDF に比べて容量低下率は小さく、かつ 3 サイクル目でも 2 サイクル目と同程度の容量が保たれていた。これらの結果から、PBI や PI などの樹脂は充放電による活物質の体積変化を抑制し、それによって導電パスの切断などの電極崩壊を防ぐ効果があることが示唆された。

また、各サンプルで見られた、2 サイクル目での急激な容量低下は初回充放電時に起こる不可逆反応によるものであると考えられ、充放電曲線に黒鉛系負極で見られる平坦部分 (プラトー) が見られないことから、Si 系負極は黒鉛の充放電反応とは異なる反応機構²⁾を持つことが示唆された。

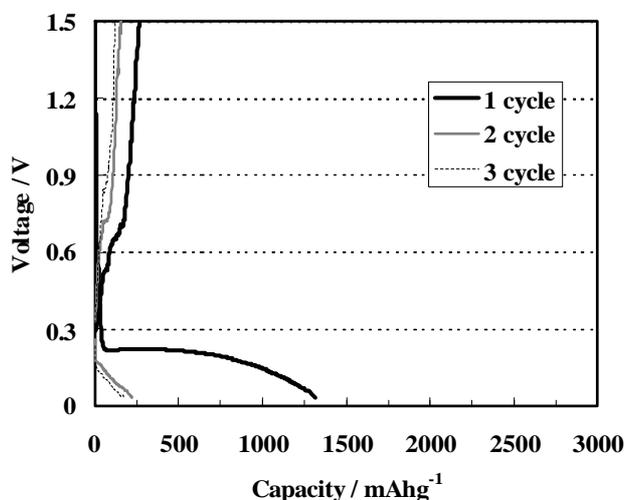


図 1 充放電試験結果 (バインダ: PVDF)

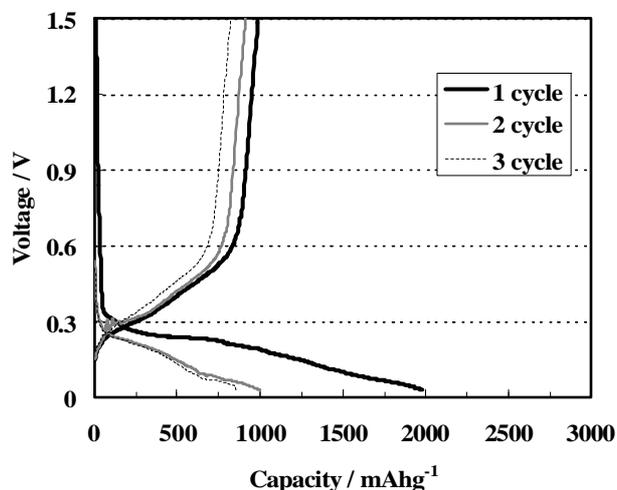


図 2 充放電試験結果 (バインダ: PBI)

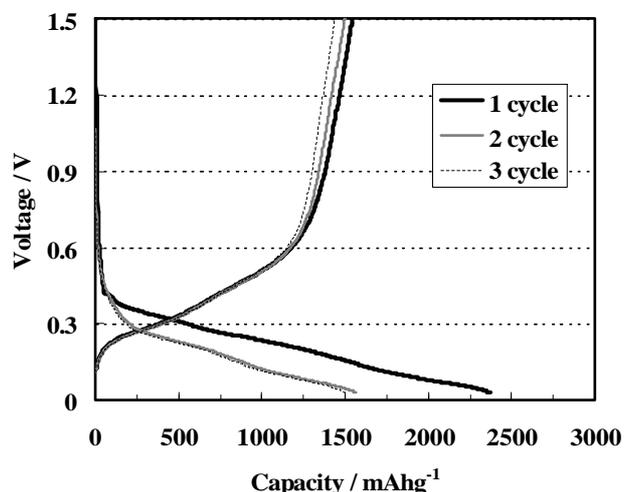


図 3 充放電試験結果 (バインダ: PI)

次に、各サンプルのサイクル特性を図 4 に示す。PVDF を用いたサンプルはサイクルを重ねていくと著しく容量が低下し、ほとんど充放電することができなかつた。一方、PBI と PI では、容量が低下していくものの 20 サイクル後でも黒鉛負極の理論容量を超える値を保っていた。

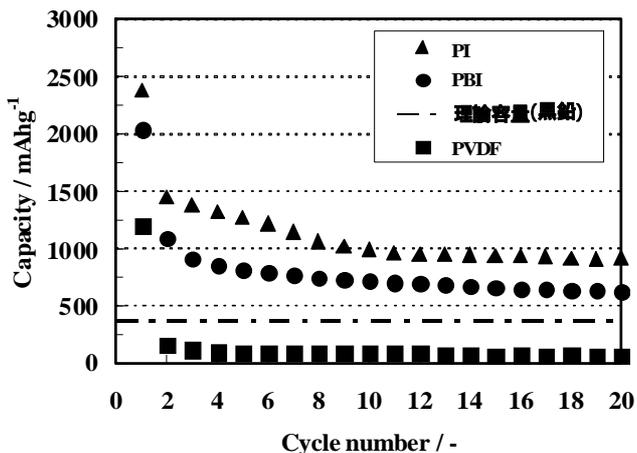


図 4 サイクル特性 (バインダ量 : 10wt%)

3.2 バインダ量依存性

図 5, 図 6 に PBI と PI の添加量依存性を示す。PBI は含有する量が増加するに伴い、サイクル特性が改善され、15 wt% で最大容量となりそれ以上になると容量が低下した。一方、PI は 20 wt% が最大容量となり、それ以上になると容量が低下するものの安定的に充放電することが可能であった。バインダ量が増加することによるサイクル特性の低下は、増加した樹脂によってリチウムイオンや電子の導電が阻害されたことが原因と考えられる。

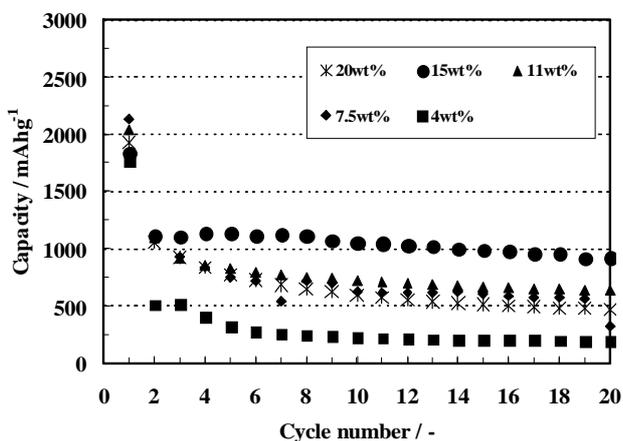


図 5 サイクル特性 (バインダ : PBI)

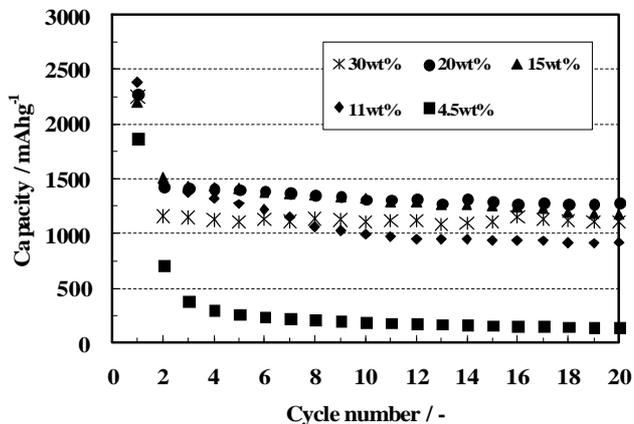


図 6 サイクル特性 (バインダ : PI)

3.3 電極の表面観察

図 7, 図 8 に PBI 4 wt%、および 15 wt% 添加した電極材料の SEM 画像を示す。4 wt% 添加サンプルは活物質と導電助剤が分散された状態になっており、密に接触していないことがわかる。一方、15 wt% の場合は活物質と導電助剤がバインダで固められており、この違いが充放電特性に影響を与えていることが考えられる。

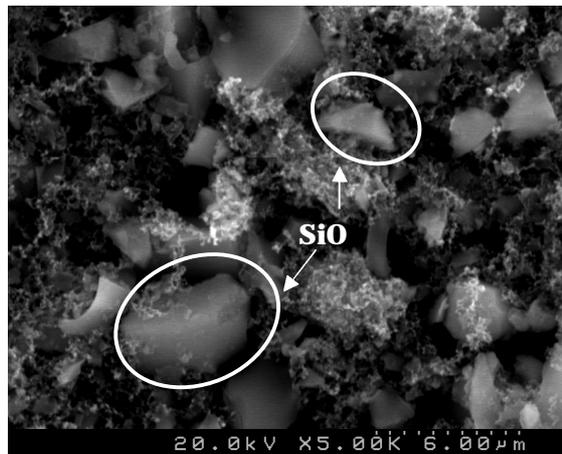


図 7 電極の SEM 画像 (PBI 4 wt%)

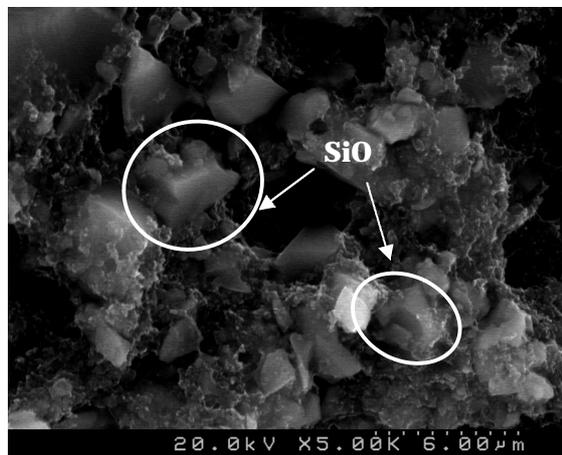


図 8 電極の SEM 画像 (PBI 15 wt%)

3.4 PBIの変性効果

充放電によって生じる Si 活物質の体積変化に対応するため、PBI にピロカーボネート (Pyrocarbonate) を反応させることで機械的強度は低下するものの、通常の PBI に比べて柔軟性が増すように変性を行った樹脂を用いてサイクル特性の評価を行った。その結果を図 9 に示す。2 サイクル目までは変性前のものとほぼ同じ容量を示すが、その後充放電サイクルを続けていくと明らかな容量低下が生じた。これは、PBI の機械的強度が低下したことに起因すると考えられる。この結果より、充放電に伴う大きな体積変化に対応するためには、バインダ樹脂の柔軟性よりも機械的強度が重要な要素であることがわかった⁴⁾。

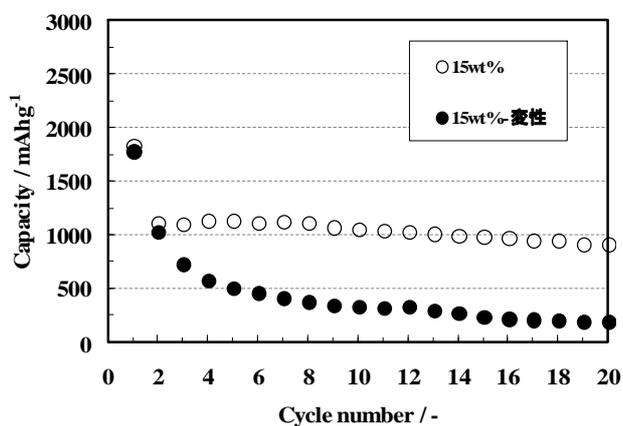


図 9 サイクル特性 (PBI の変性効果)

4. 結論

Si 系負極は高容量であるが、充放電による体積

変化が大きく、それによって電極材料が崩壊し、大きな容量低下を引き起こす。本研究では、この問題を解決するために、高容量な Si 系負極活物質用のバインダとして高強度樹脂の PBI, PI を適用し、電池特性評価によってその効果を調べた。その結果、これまで黒鉛負極に使われていた PVDF に比べてサイクル特性の大幅な改善が見られた。また、バインダの機械的強度が充放電サイクル特性に大きな影響を与えるため、今後はさらに高強度な樹脂の適用を検討する必要がある。

謝辞

本研究は、佐藤ライト工業株式会社と共同で実施いたしました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 西村健ほか：“シリサイド・ナノ・ハイブリッド (SNH) 負極材料の開発”，第 52 回電池討論会，p23 (2011)
- 2) 長井龍ほか：“高容量・信頼性を追及したモバイル用電池開発と中小型産業用電池への展開”，日立評論，p38-41 (2010)
- 3) 荻原航ほか：“シリコン系負極と固溶体正極を用いたリチウムイオン電池のサイクル特性評価”，第 52 回電池討論会，p22 (2011)
- 4) 山田欣司：“LIB 用水系バインダーについて”，最先端電池技術 2012，p183-195 (2012)