平成 27 年度
革新的ものづくり産業創出連携促進事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「革新的電池部材評価技術に基づく次世代リチウムイオン電池向け新規水系バインダーの研究開発」

研究開発成果等報告書概要版

平成 28 年　3月

委託者　中部経済産業局
委託先　一般財団法人ファインセラミックスセンター

目　次

第１章　研究開発の概要
１－１　研究開発の背景・研究目的及び目標　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１
1-1-1　研究開発の背景・研究目的　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１
1-1-2　研究目標　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３

１－２　研究体制　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・４
1-2-1　研究組織　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・４
1-2-2　管理体制　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・４
1-2-3　研究者氏名　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・５

１－３　成果概要　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６

１－４　当該研究開発の連絡窓口　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・８

第２章　本論
２－１　バインダー組成・製造方法の確立・精緻化課題への対応　・・・・・・・・・９
2-1-1　バインダーの設計・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・９
2-1-2　製造技術の確立・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１３
2-1-3　バインダー特性評価　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１４
2-1-4　まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１４

２－２　バインダーの機能性評価課題への対応　・・・・・・・・・・・・・・・・・１５
2-2-1　バインダーによる電極用スラリー特性の制御・・・・・・・・・・・・・１５
2-2-2　バインダー分布評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２０
2-2-3　電極強度の評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２３
2-2-4　塗工性評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２４
2-2-5　まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２９

２－３　新規活物質への適合性の評価課題への対応　・・・・・・・・・・・・・・・３０
2-3-1　単粒子法によるバインダー状態の評価・・・・・・・・・・・・・・３０
2-3-2　セル評価による充放電特性の評価・・・・・・・・・・・・・・・・・３４
2-3-3　まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３７

２－４　プロジェクトの管理運営　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３８

第３章　全体総括
３－１　複数年の研究開発成果と課題・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３９

３－２　事業化展開　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・４１

１章　研究開発の概要

１－１　研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1　研究開発の背景・研究目的

［特定ものづくり基盤技術の種類］

主たる技術：高機能化学合成に係る技術

［川下製造業者等の課題・ニーズ］

ア．高効率化、高精細化、高機能化

［高度化指針に定める高度化目標］

カ．高出力・大容量化、安全性・信頼性確保、低価格化

［背景・研究目的］

電動自動車（ＥＶ）やプラグインハイブリッド車（ＰＨＥＶ）のさらなる普及の為には、動力源であるリチウムイオン電池（ＬＩＢ）の高性能化と低価格化が必須となっている。

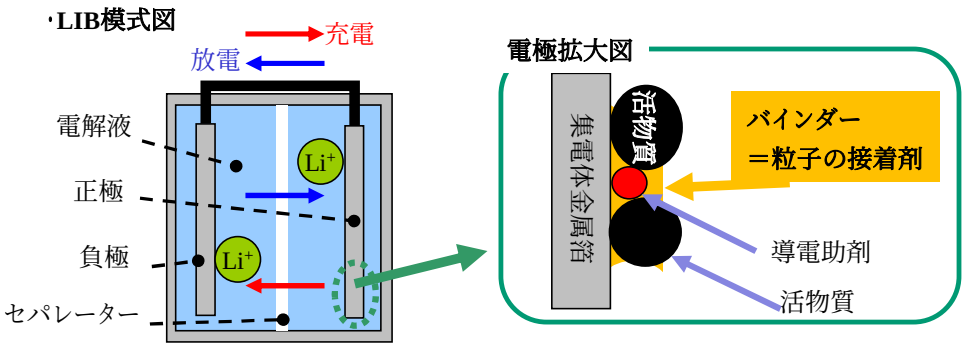
車載用のＬＩＢに対して要求されている性能は非常に高く、現行のＬＩＢでは性能の向上が困難となっている。エネルギー密度の向上は必須とされており、活物質（充放電に関与する物質）の質量あたりの電気容量（単位：ｍＡｈ／ｇ）を向上させるとともに、正極活物質の充放電電位の上昇が必要とされる。加えて、低価格化を進めるために、レアメタルなどを含まない、安価な活物質が必要とされている。現行のＬＩＢでは、正極にはコバルト酸リチウム（容量：１４０ｍＡｈ／ｇ、電位：３．７Ｖ）が、負極にはグラファイト（３５０ｍＡｈ／ｇ）が主に用いられている。実用化が期待される正極活物質として、リン酸マンガンリチウム（容量：１７０ｍＡｈ／ｇ、４．１Ｖ）や固溶体系の活物質（容量：２５０ｍＡｈ／ｇ～、電位４．５Ｖ～）が、また、負極ではシリコン系（１０００～３０００ｍＡｈ／ｇ）やチタン系（１５０～１７０ｍＡｈ／ｇ：安全性が高い）等が開発され、量産化の検討が成されている。

これらの活物質は、導電助剤、バインダーとともに集電体となる金属箔に塗布されて、電極として用いられる。従来は有機溶剤を用いてペースト化し塗布が行なわれていたが、近年では環境負荷とコストの面から、水を用いたプロセスへ切り替わりつつある。この様な電極形成のプロセスにおける主な問題点としては、（１）活物質の微粒子化（１０－１μｍオーダー）に伴い粒子の分散性が悪くなり、電極として塗布する工程で塗布が困難、かつ、歩留まりが悪い、（２）活物質からのアルカリ成分溶出（ｐＨ１１～１２）により金属箔が腐食し電極が劣化する、（３）充放電電位が高く（４．３Ｖ以上）なることで、バインダーに含まれるポリマー成分が電気分解され電池特性が失われる等が上げられている。

これらの課題を解決することが必要となるが、活物質の改良だけでは困難となっており、電極に含まれる他の材料、とりわけ、バインダー成分による改善が望まれている。

そのためには、バインダーに対して、（１）粒子分散性、（２）ｐＨ制御、（３）耐電気分解性といった複数の機能性の付与が必要となるが、このようなバインダーは未だ上市されていない。

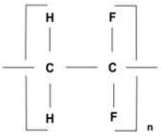
本研究ではこれら次世代の高性能ＬＩＢに向けた活物質をターゲットとし、上記のような特性を持った新規バインダーを開発することを目的とする。



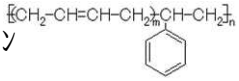
従来技術

バインダー

溶剤系
ポリフッ化ビニリデン
(PVDF)



水系
ｽﾁﾚﾝ-ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ-ﾚｼﾞﾝ
(SBR)



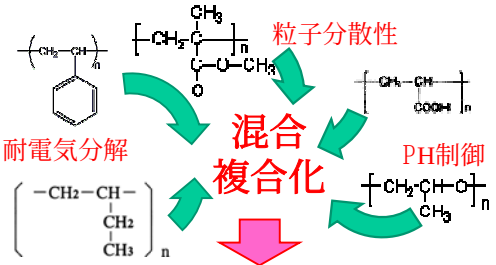
使用可能な活物質

正極	負極
・ｺﾊﾞﾙﾄ酸ﾘﾁｳﾑ	・ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
・ﾘﾝ酸鉄ﾘﾁｳﾑ	・ﾁﾀﾝ酸ﾘﾁｳﾑ (溶剤系)

課題
・高電位でNG
・ｱﾙｶﾘ腐食で電極性能NG
・粉末の分散が悪く歩留まりNG

新規活物質に使用できない

新技術



新規バインダーの開発

新規活物質の実用化

正極	負極
・ﾘﾝ酸ﾏﾝｶﾞﾝﾘﾁｳﾑ	・ｼﾘｺﾝ合金
・固溶体系 ($Li[Li_{1/6}Mn_{1/2}Ni_{1/6}Co_{1/6}]O_2$)	・ﾁﾀﾝ酸ﾘﾁｳﾑ (水系)

特徴
・高電位化による容量UP
・pH制御で電極性能UP
・分散性で工程改善し歩留まりUP

高性能・低コストなLIBの実現

研究課題 ：
①バインダー組成・製造方法の確立・精緻化
②バインダーの機能性評価
③新規活物質への適合性の評価方法

1-1-2　研究目標

既存のバインダーは、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）を溶剤として用いるポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）や乳化重合法で作製されるスチレンブタジエンのラテックス（ＳＢＲ）が挙げられる。これらのバインダーでは、モノマーの構造・組成や分子量の制御によって粒子の結着性能の向上が図られてきた。しかし、前述の課題点を解決するような機能性の付与には至っていない。

そこで、本研究では、中京油脂株式会社の持つポリマーの強制乳化法を活用し、バインダーの本来の役割である粒子結着性に加え、（１）粒子分散性―サブミクロンサイズ（１０－１μm）の粒子を均一に分散させる、（２）ｐＨ制御―アルミ集電体の腐食しないｐＨ１０以下で安定させる、（３）耐電気分解性－４．３Ｖ以上でも電気分解しない、といった機能性を有するポリマーを種々選択し、これらを混合・複合化して得られるポリマーアロイを乳化することで機能性を持ったバインダーを開発する。

①バインダー組成・製造方法の確立・精緻化課題への対応

目標とする水系バインダーを作製するために、「1.バインダーの設計」、「2.製造技術の確立」、「3.バインダー特性評」の観点から研究を行った。

LIB で使用可能な原料樹脂を選定するために、電気化学的及び熱的安定性の評価を行い、バインダーの組成を検討する。より正確な評価のために、その場赤外分光法を用いた、充放電環境下での試験を実施した。

樹脂乳化技術を元に、選定した原料を用いたバインダー作製技術の精緻化及び事業化に向けたスケールアップ試験を実施した。

得られた水系バインダーの電池内部での挙動を把握し、バインダーとしての適性を評価するために、電解液との膨潤性評価を行った。

②バインダーの機能性評価課題への対応

試作したバインダーが要求される特性を発揮することができているかを確認する為に、「1.バインダーに依る電極用スラリーの特性制御」、「2.バインダーの分布評価」、「3.電極強度の評価」、「4.塗工性の評価」を行った。

電極用スラリーに開発バインダーを混和した際にスラリーの状態変化を起こし、また、塗工に適さない状態に変化しないかどうかを検討した。

また、バインダーが均一に存在し、粒子とどのような位置関係で存在しているかを確認し、接着状態を確認するための観察手法を開発した。

バインダーの主たる特性である活物質の結着性を電極塗膜の剥離強度から評価した。

加えて、均一な電極が得られているかどうかを塗膜の観察などから確認した。

③新規活物質への適合性の評価課題への対応

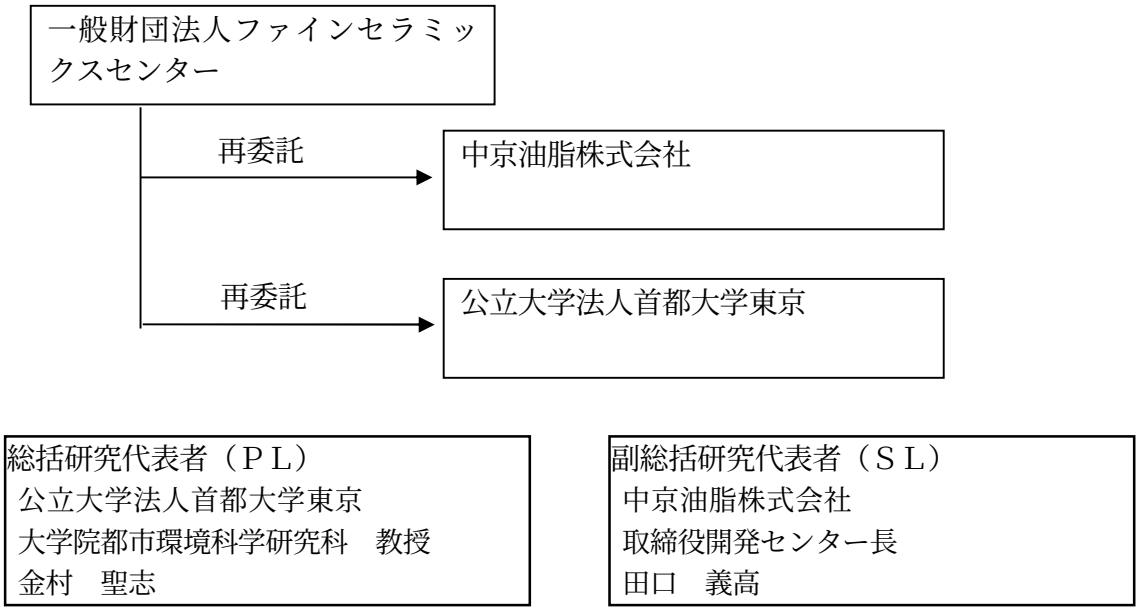
開発バインダーを含む電極がLIBとして動作可能であり、良好な電池特性が得られることを確認するために、「1.単粒子法によるバインダー状態の評価」及び、「セル評価による充放電特性の評価」を行った。

活物質の1粒子に対して充放電を行うことのできる単粒子法を改良し、バインダーを含む服粒子の凝集体であるクラスター粒子に対して充放電を行い、バインダーなどの添加の影響や安定について検討を行った。

また、塗工電極を用いたLIBセルを作製し、実際の電池として動作させた場合の特性や安定性について評価を行った。

１－２　研究体制

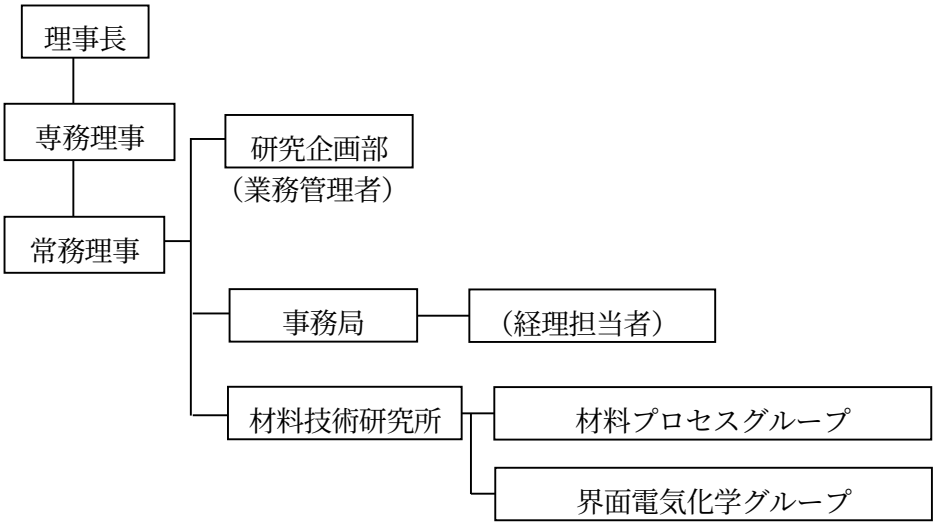
1-2-1　研究組織



1-2-2　管理体制

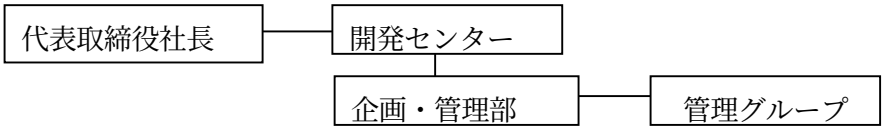
（1）事業管理機関

一般財団法人ファインセラミックスセンター

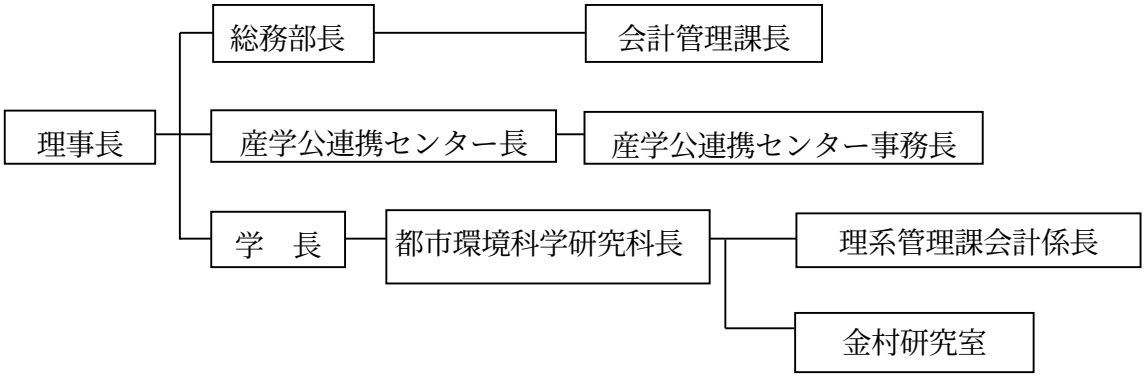


（2）再委託先

中京油脂株式会社



公立大学法人首都大学東京



1-2-3 研究者氏名

（１）事業管理機関

一般財団法人ファインセラミックスセンター

管理員

氏　名	所属・役職	備　考
山本　義明 松田　典子	研究企画部　課長 事務局　課長補佐	

研究員

氏　名	所属・役職	備　考
高橋　誠治 鈴木　雅也	材料技術研究所　材料プロセスグループ 主席研究員 材料技術研究所　界面電気化学グループ 技師	

（2）再委託

中京油脂株式会社

氏　名	所属・役職	備　考
田口　義高 有賀　英也 加藤　丈明 千葉　信也	取締役開発センター長 開発センター　グループリーダー 開発センター　研究員 開発センター　研究員	副総括研究代表者

公立大学法人首都大学東京

氏　名	所属・役職	備　考
金村　聖志 棟方　裕一	都市環境科学研究科　教授 都市環境科学研究科　助教	総括研究代表者

（3）協力者

氏　名	所属・役職	備考
白根 行弥	森村商事株式会社　取締役電子材料事業部長	アドバイザ

１－３　成果概要

本年度は、平成２５年度から平成２７年度の３カ年研究開発の最終年度として、成果は以下の通りとなった。

①バインダー組成・製造方法の確立・精緻化課題への対応

事業化に向けたスケールアップ及び製品の安定性評価を行い、製品として提供可能であることを確認した。

平成 25～26 年度に開発した試作バインダーの事業化に向けたスケールアップとして、50kg/bach の試作を実施した。粒子径、粘度などの性状は、ラボレベル及び 4kg/bach スケール試作時と同様の性状が得られた。

継続して評価を行っていた粒子径、粘度の経時変化については、約１年経過後もほとんど変化が無いことが確認され、ユーザーワーク先においても、同様の評価が得られた。

得られたバインダーをサイクリックボルタンメトリーで測定し、LIB の使用電位範囲において安定なバインダーで有ることが確認できた。

負極用バインダーの改良の一環として、樹脂や添加剤に対する電解液の浸潤性を検討し、良好な状態を示した樹脂を乳化し、新たな試作バインダーを得た。

②バインダーの機能性評価課題への対応

バインダーを含むスラリーの調整及び塗工性に関する検討を行い、塗工性、塗膜物性を改善する新たな知見が得られた。

ユーザーからの要望として、電極製造プロセス中にバインダーを含むスラリー性状が安定となる組成・混合条件の提案が最も多かった。この事から、平成 26 年度に実施した粘弾性測定システムを用いたスラリーの評価とともに、本研究で開発した蛍光色素含有バインダーや、平成 27 年度に導入した元素分布観察・分析装置を用い、塗膜強度や分散状態との相関性について検討を行った。特に、水系化が進められているグラファイト負極において検討を行い、従来溶剤系で行われていた固練り混練プロセスが、水系において粘度調整剤として用いられる CMC の吸着を促進し、安定したスラリーが得られなくなることを確認した。同様のスラリー組成でも、混合順序を変えることで現象が緩和できることを示した。

正極については、平成 26 年度に検討を行った pH 調整剤に関してさらに検討を行い、スラリーの pH がより安定する調整剤を見出し、得られる電極が平滑で均一な状態となることを確認した。

③新規活物質への適合性の評価課題への対応

電池特性評価として、上述①で作製したスケープアップ品を用い、同じく②の検討で得られた知見を元に改良した電極を用いて電池を作製し、評価を実施した。

三元系活物質を用いた正極では、本年度に検討した pH 調整剤を用いることで、電池の内部抵抗が改善されることが示された。しかしながら、単粒子測定において、乾燥が不十分な場合に、平成 26 年度に確認された充電時のオーバーシュートと同様の現象が確認されており、乾燥条件に注意が必要であるこ

とが示された。
　また、溶剤系と比較した場合に若干のレート特性の低下が見られ、これを改善することが、今後の課題となる。

１－４　当該研究開発の連絡窓口

事業管理機関

一般財団法人ファインセラミックスセンター

研究企画部　課長　山本　義明　　E-mail：yamamoto@jfcc.or.jp

TEL：０５２－８７１－３５００　FAX：０５２－８７１－３５９９

第２章　本論

２－１　バインダー組成・製造方法の確立・精緻化課題への対応

2-1-1　バインダーの設計

本研究におけるバインダーの設計としては、（１）主剤となる樹脂の選定、（２）乳化剤の選定、（３）添加剤の選定、（４）（１）～（３）で選定した原料の混合比率の４点が挙げられる。

平成 25 年度は主剤と成る樹脂の選定を主として行い、試作バインダーをラボスケールにて作製している。

平成 26 年度は、中京油脂にてバインダーの特性改善の為に新たな主剤樹脂・及び添加剤を選定するとともに、首都大学東京にて、その場赤外分光法による構造測定手法の改良を行い、より正確かつ実電池に近い条件で測定が可能となり、新規活物質で目標と成る 5V の電位においても分解などが起こらない安定なバインダーが得られていることを確認した。

平成 27 年度は中京油脂にて負極用バインダーの改良を目的とした新規の樹脂の検討と、電気化学的な安定性の評価を行った。加えて、首都大学東京にて、その場 IR の技術を応用し、バインダーの原料樹脂及び添加剤に関して、電解液中での安定性に関して評価を行った。

また、事業化に向けたスケールアップ試験を実施した。

2-1-1-1　バインダー樹脂の選定

バインダーに要求される事項は、電池の製造工程、使用時の製品サイクル全般において、活物質および導電助剤を集電体基材に結着・保持することである。電極の構造が崩壊する要因としては、使用時の振動・衝撃とともに、活物質の充放電による膨張収縮が起こす体積変化が上げられる。また、充放電によって正負の電圧が印加され、酸化還元の電気化学反応を常に受ける。加えて、過充電などによる発熱、車内環境での高温条件など熱的安定性も要求される。近年は、バインダーに結着性以外の機能性を要求する傾向に有り、従来用いられてきた PVDF のようなホモポリマーまたは、SBR のようなランダムコポリマーでは、機能性の発現は困難と考えられる。

本検討においては、主剤として用いる樹脂として樹脂 A～F の 6 種、バインダー製造時に必要な添加剤として 3 種に関して検討を行った。

電解液に対する膨潤性としては、樹脂の種類によって全く膨潤しないもの、膨潤はするが粘着性を失うもの、溶解するものなどの性質が確認された。最終的に、これらの性質を元に、電池内部でも粘着性を維持できるような組成として、樹脂 B と樹脂 D を組み合わせた正極向けバインダーと樹脂 C と樹脂 F を組み合わせた負極向けバインダーを作製した。

2-1-1-2　熱的及び電気的安定性評価

熱的安定性に関しては、全ての主剤樹脂が 200℃以上の耐熱性を有し、LIB の動作環境において十分な熱的安定性であることを確認した。

得られたバインダーの電気化学的安定性をその場赤外分光法とサイクリックボルタンメトリーによって測定し、５V に近い電圧でも安定であることを確認した。

樹脂 E について、熱分析装置システムにて熱的安定性の評価を熱重量・示差熱分析(TG-DTA)で行った。約 10mg をアルミパンに分取し、10℃/min の昇温速度にて室温から500℃まで行った。加熱雰囲気は大気とした。

2-1-1-3　その場赤外分光測定による充放電下におけるバインダー成分の安定性評価

電池内部におけるバインダーは活物質や導電助剤、電解液などと混在しており、樹脂単体の場合とは異なる挙動を示す事がある。このため、電極表面におけるバインダーの安定性を評価する必要がある。

平成 25 年度は、耐酸化性評価が可能な減衰全反射法(ATR)に基づくその場赤外分光測定装置を開発し、正極表面上におけるバインダーの劣化挙動解析を行った。これまでの成果から抽出された課題として、より精度の高い測定手法の開発が必要となった。

平成 26 年度は、セルの構造や測定条件を精緻化し、手法の測定精度を向上させ、電解液中において、開発したバインダーの構造が変化していないことを確認した。

平成 27 年度は、電解液とバインダー添加物を混合した際に見られる変色について、その場赤外分光法で得られた手法や知見を元に、赤外分光法を用いて解析を行い、原因を推定し、バインダー添加剤としての適用可否を検討した。

（1）測定手法の改良およびその場赤外分光測定手順

測定に用いる ATR プリズムキットは耐酸化性評価用 SUS316L 仕様ダイヤモンドプリズムキット（日本分光，特注）を用いた。バルク電解液の挙動抑制のため、ATR プリズム上において電解液の拡散が円滑に起こるよう電極の大きさをダイヤモンドと同程度にすることが必要である。このような小さな電極径では従来の二極式セルではセル作製が困難であるため、三極式セルを開発した（図 2-1-1-1 a)。対極および参照極にはリチウム金属を用いた。電解液には 1 mol dm^{-3} の $LiPF_6$ を支持塩とした Ethylene Carbonate（EC）と EthylMethyl Carbonate（EMC）の体積比 3：7 混合溶媒を用いた。セル内部をアルゴン雰囲気に保つため、組み立てはアルゴン雰囲気下のドライボックス(株式会社美和製作所, MDB-2BL バキューム型グローブボックス)内で行った。ポテンショスタット(北斗電工株式会社, HSV-100)を用いてサイクリックボルタンメトリー法により電極電位を制御した。赤外分光測定装置（日本分光株式会社、FT/IR-6100）を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。また、充電速度を約 0.1 C とした定電流充電による測定を行った。

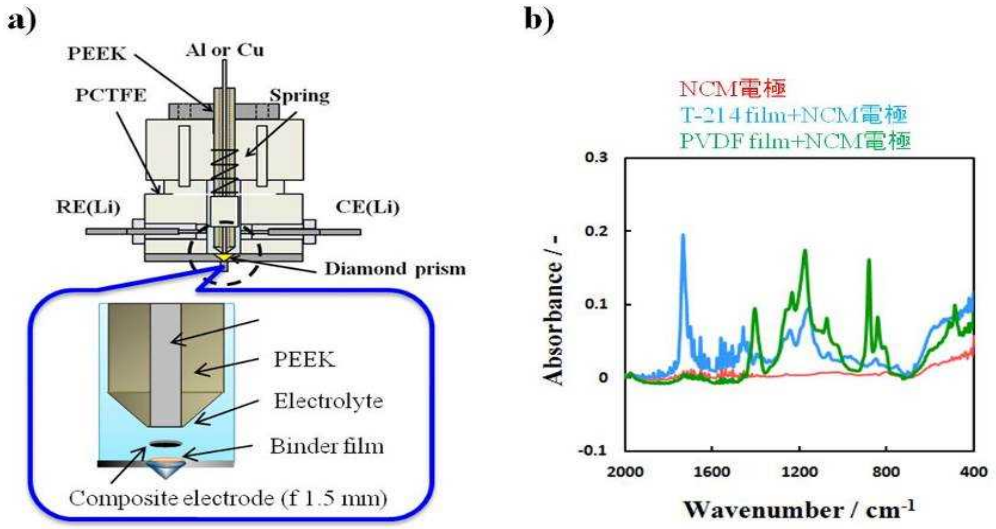


図 2-1-1-1 (a)新規その場赤外分光測定セルおよび(b)バインダー薄膜の赤外吸収

（２）その場赤外分光測定によるバインダー動的挙動解析

サイクリックボルタンメトリー法によるその場赤外分光測定結果より、各合剤電極試料において、充電放電に伴う Li^+イオンの溶媒和／脱溶媒和挙動が得られた。この溶媒和／脱溶媒和の赤外強度は従来の測定法と比較して約 1/2 から 1/3 程度に小さくなったことから、従来法よりもバルク電解液の変化に由来する測定のバックグラウンドが低減され、より高感度に電極挙動を検出できるようになったことを示している。電極近傍の Li^+イオン濃度は充放電に伴って変化するが、電極径を小さくしたことによりその緩和が円滑になり、バルク電解液の影響が低減されたといえる。このような高感度測定においても、各バインダー由来の分解成分は確認されなかった。このことから、各バインダーは 5.3 V (vs. Li^+/Li)の電位まで安定であることが示された。より詳しくバインダーの安定性を評価するため、定電流充電試験に赤外分光測定を組み合わせたその場測定も検討した（図２－１－１－２）。

本測定では、測定のバックグラウンドとして現れる溶媒和／脱溶媒和挙動をさらに 1/5 程度（A=0.05 to 0.01, 1250 cm^{-1}）まで減少できた。差スペクトル解析を行うことによりバルク電解液の吸収強度 A は最終的に 0.001 まで減少された。このようにバルク電解液の吸収強度を抑制したスペクトルにおいてもバインダーの劣化は認められなかった。

以上の検討より、その場赤外分光測定の精度向上を達成し、顕著な酸化分解が起こらないことを明らかにすることができた。

上記技術を応用し、電解液中におけるバインダー添加剤の挙動について測定を行った。

電解液と添加剤を混合した場合に、一部の添加剤で溶液の着色が見られたが、IR 測定の毛化からは、電解液の変質などは見られておらず、電解液中の支持塩と添加物の錯イオンの形成によって着色したものと考えられる。錯イオンの形成に依る充放電挙動への影響に付いては今後の検討が必要である。

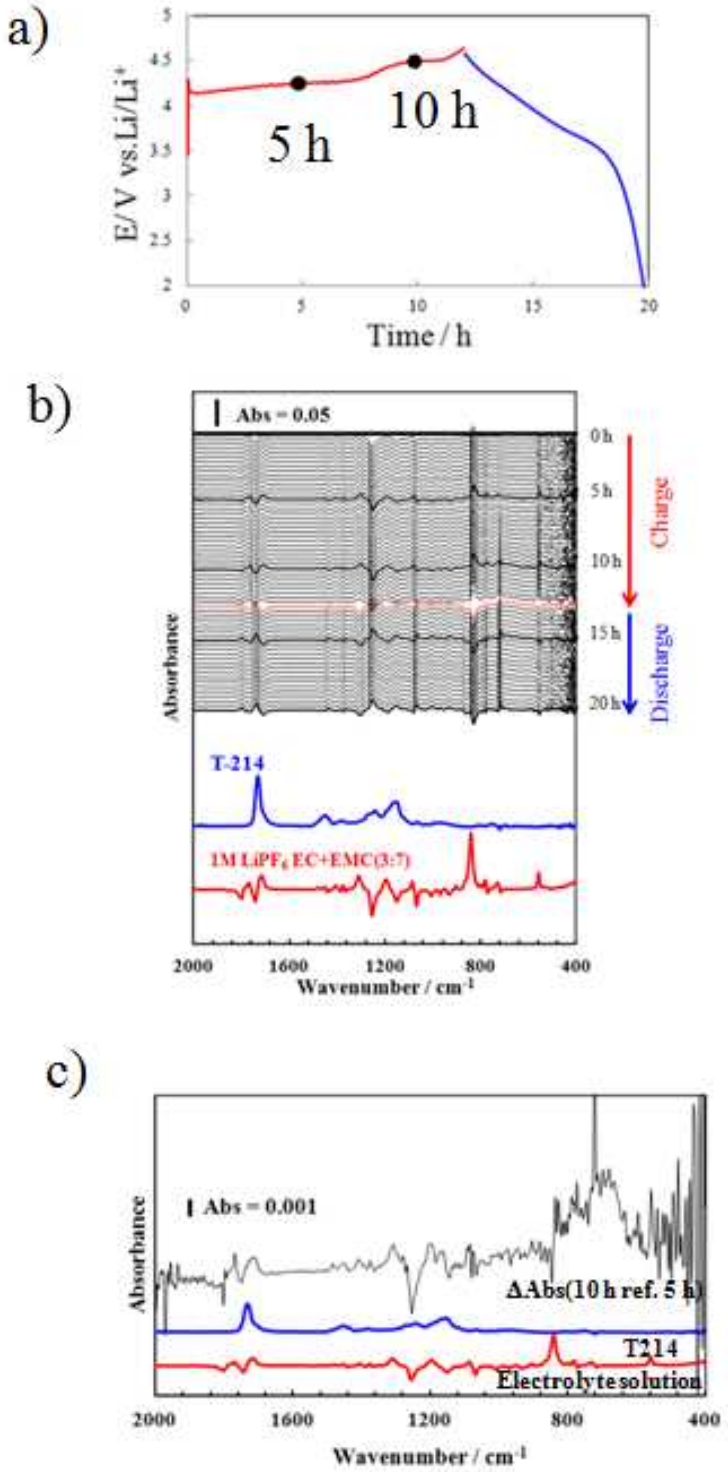


図2-1-1-2　$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$/AB/CMC/試作バインダー2 (91.5/5/1/1.5 in wt) を正極とした定電流充放電法によるその場赤外分光測定結果
(a)充放電曲線, (b) in-situ FT-IR スペクトル, (c) 差スペクトル(10 h － 5 h)

2-1-2　製造技術の確立

2-1-2-1　選定した樹脂の乳化検討

電池特性は、用いる活物質や電池の設計により大きく異なるため、早期に試作バインダーのユーザーワークを開始し、改良点を聴取する必要がある。そこで本年度は、試作製造のスケールアップを試み、製造スケールによるバインダー性状の変化の有無を確認するとともに、ユーザーワークに供するに必要な量の生産を行った。

平成 25 年度はラボスケールでの試作を行った。

平成 26 年度は導入したバインダー試作製造装置を用いて、試作バインダー 1 を 4kg/1bach で作製した。

平成 27 年度には生産に用いる製造装置を使用し、50kg/bach として試作を行った。

作製手順、撹拌条件については、ほぼ同様の条件でバインダーが作製可能であった。撹拌時間のみ、体積増加にともなって、系中を均一にするために 1 時間程度に延長が必要であった。

以下に、各条件で作製された試作バインダーの粒子径分布を示す。ほぼ同等の分布が得られており、事業化に向けてのスケールアップは成功した。

これらのバインダーを 3 ヶ月静置し、水分の分離、成分の偏析等は特に確認されなかったことから、保管安定性には問題がないことを確認した。

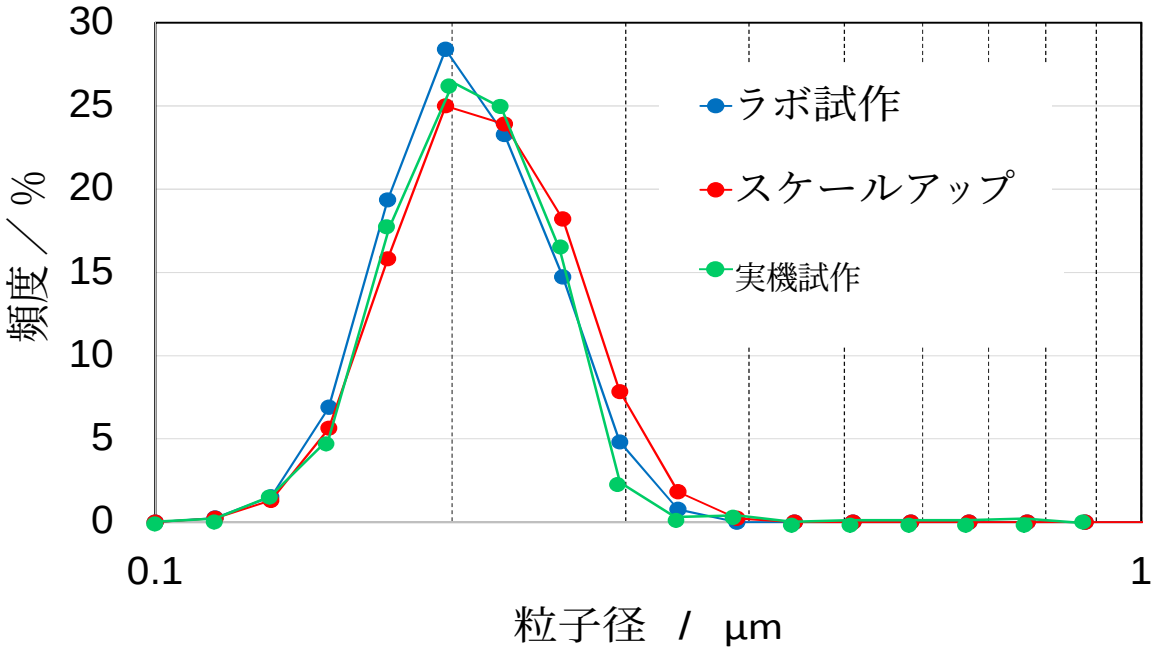


図 2-1-2-1　各試作スケールで作製したバインダーの粒子径分布

2-1-3　バインダー特性評価

バインダーはスラリー中での水分散状態、電極塗膜内部での乾燥状態だけでなく、電池組立後の電解液で膨潤した状態で安定した結着力を発揮することが必須である。

平成 25 年度には電解液のバインダー樹脂に対する膨潤性の試験を行った。

試作バインダーをアルミカップに 2.5g(固形分 1g)分取し、風乾した後、100℃の加熱真空乾燥を行い、乾燥状態の塗膜を得た。乾燥塗膜重量を計測し、塗膜の入ったアルミカップ中に、電解液に用いられる誘起溶媒として、ジエチルカーバイド（DEC）、エチルメチルカーバイド（EMC）、エチレンカーバイド（EC）/DEC＝3/7、EC/EMC＝3/7 の四種類をそれぞれ 5g 滴下し、30℃で 1 日静置した。エチレンカーバイドは、常温で固体のため単体での評価は行なわなかった。その後、塗膜上部に残った溶媒を除去し、電解液に膨潤した塗膜の重量を測定した。再度、100℃1 日の真空乾燥によって膨潤した溶媒を取り除き、残留している塗膜の重量を測定した。

塗膜の乾燥重量、膨潤重量、残留重量から、以下の値を求めた。

塗膜溶出率＝(乾燥重量-残留重量)/乾燥重量×100

膨潤率＝（膨潤重量-残留重量）/残留重量×100

溶出量については、ほぼ0であった。

DEC の膨潤率が最も高く、EC/EMC が最も低くなった。EC は４０℃の溶融状態でも高粘性であり、膨潤量については粘性の影響が大きいと考えられる。膨潤状態の塗膜を観察すると、電解液の種類に依らず、浸潤前は強固に付着していたアルミカップから、容易に剥離が可能となっていた。これは、電池内部で電極塗膜が剥落する可能性を示唆している。

このバインダーを使用した塗工電極を電解液に浸漬させた場合、部分的に剥落が見られた。

平成 27 年度は、この課題に対応するために、樹脂 C に樹脂 F を混合したバインダーを試作し、このバインダーを用いることで、剥離が抑制されることを確認した。

2-1-4　まとめ

バインダーの原料として、主成分と成る樹脂を 2 種、添加剤 1 種を選定し、これらの原料を用いたバインダーを 4 種試作した。原料については、200℃以上の熱的安定性に加え、脆化を引き起こすガラス転移が起こらないことを確認した。

平成 25 年度に開発した試作バインダー１について、バインダー試作製造装置を用いたスケールアップテスト(4kg/bach)を実施し、ラボレベル(250g/bach)と同様の性状のバインダーが作製可能であることを確認した。

試作したバインダーの電気化学的安定性をより正確に分析するためにその場赤外分光法の測定手法に改良を加え、試作バインダー2 を用いた試験において 5.0V でも顕著な電気分解が起きないことを確認した。

２－２　バインダーの機能性評価課題への対応

2-2-1 バインダーによる電極用スラリー特性の制御

2-2-1-1　粒子分散性

電極に使用されるスラリーは活物質などが均一に混合され、かつ、電極製造過程において安定的に使用可能であることが必要である。

平成 25 年度の評価では、実際に作製した塗膜の表面状態からスラリー状態を推察していたが、平成 26 年度はスラリー状態を定性的に評価した。特に、ユーザーで課題となっている、負極用グラファイトスラリーにおける粘性経時変化の要因解析とその対策に重点をおいた。本研究で開発したバインダーを用いて電池特性評価を行う場合にも同様の課題が生じており、これを解決し、試験結果の定量性を保つためにも優先的に行った。

平成 27 年度は、平成 26 年度と同様に、活物質は球状化天然黒鉛とし、評価を行った。特に、撹拌条件の影響と CMC の粒子表面への吸着について詳細な検討を行った。

図 2-2-1-1に固形分 50wt%でバインダーを含むスラリーのせん断粘度の経時変化を示す。撹拌開始から粘度は低下し、12h 経過後からほとんど変化が見られなくなっている。

図 2-2-1-2に各経過時間での複素粘弾性の測定結果を示す。時間とともに、大きく粘弾性挙動が変化していることが確認できる。このとき、ひずみが低い領域では、複素粘弾性が分散媒よりも低い値になっており、スラリーの静置安定性が悪くなり、粒子沈降が早くなる、再凝集し易くなる 、塗工時に塗液が流れやすくなるなどの悪影響が予想される。

加えて、低ひずみ側で粘弾性が低下することで、相対的にダイラタント挙動が顕著になることから、配管内や塗工時のせん断速度変化で詰まりや滞留が起きやすくなり、塗工トラブルの要因になることが予想される。

次に、図 2-2-1-3に固形分が同様で、バインダーを含まないスラリーの複素粘弾性の変化を示す。バインダーが含まれる場合とほぼ同様の変化であることが確認され、バインダーの有無が粘弾性挙動の変化に影響していないことが確認できる。

さらに、固形分濃度を 45wt%にした場合の変化を図 2-2-1-4示す。50wt%の場合と比較し、複素粘弾性の変化が小さくなっている。前述の、低ひずみ側での粘弾性の低下が抑制され、分散媒よりも高い粘弾性を保っており、安定性の高いスラリーが得られている。

各スラリーにおける、CMC 吸着量の変化を図 2-2-1-5に示す。

複素粘弾性の変化と同様に、固形分濃度 50wt%ではバインダーの有無に依らず、CMC の吸着量が大きく増加するのに対して、45wt%では吸着量が抑制されていることが明らかとなった。

以上の結果から、バインダーの性質よりもスラリーの安定性には混合条件の最適化が必須であることが示された。バインダーの結着性を有効に活用するためには良好なスラリーを得ることは必須であり、使用する活物質に対して、複素粘弾性測定を用いたスラリー組成、混合工程の最適化が有効であることが示された。

固形分 50wt%スラリー　バインダー有り

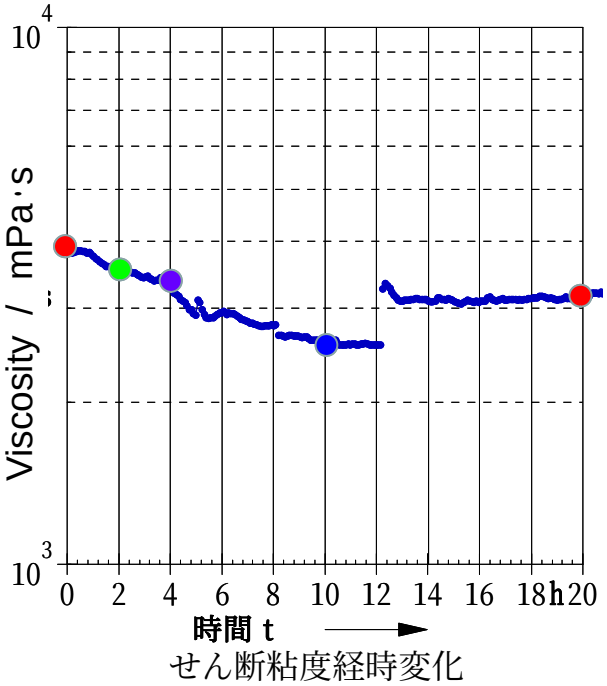


図 2-2-1-1　固形分 50wt%バインダー含有スラリーのせん断粘度経時変化

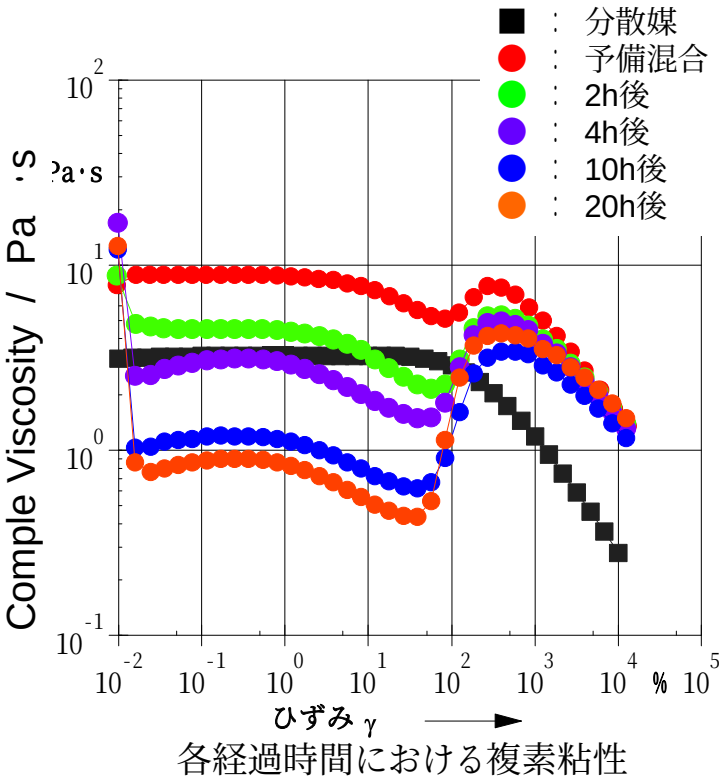


図 2-2-1-2　固形分 50wt%バインダー含有スラリーの各経過時間後の粘弾性挙動

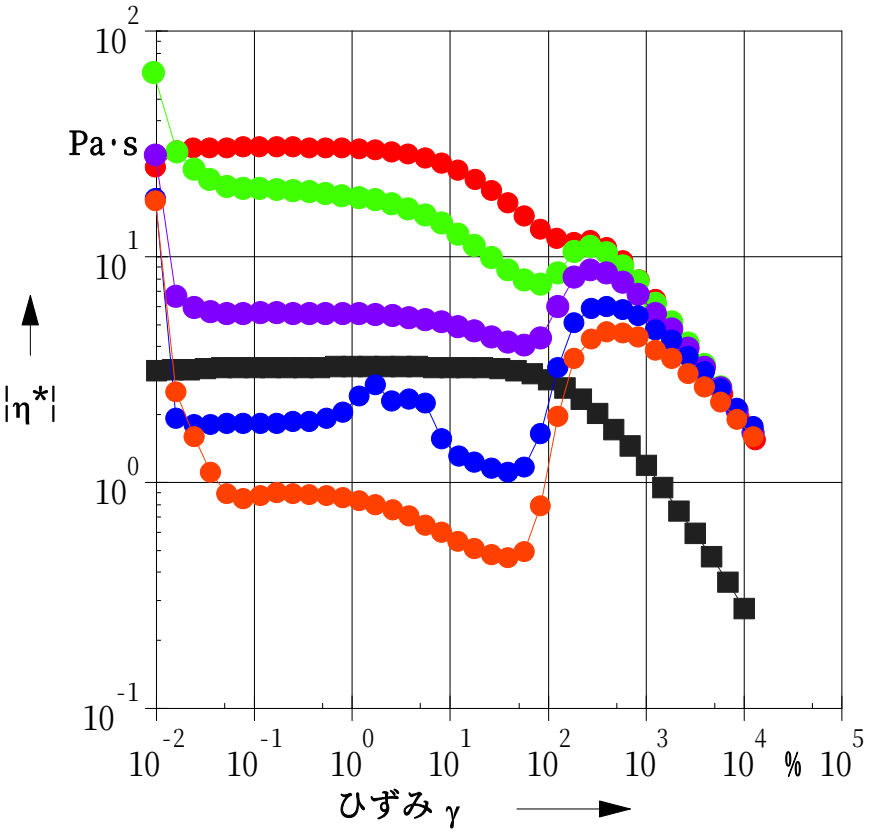


図 2-2-1-3　固形分 50wt%バインダー無しスラリーの各経過時間後の粘弾性挙動

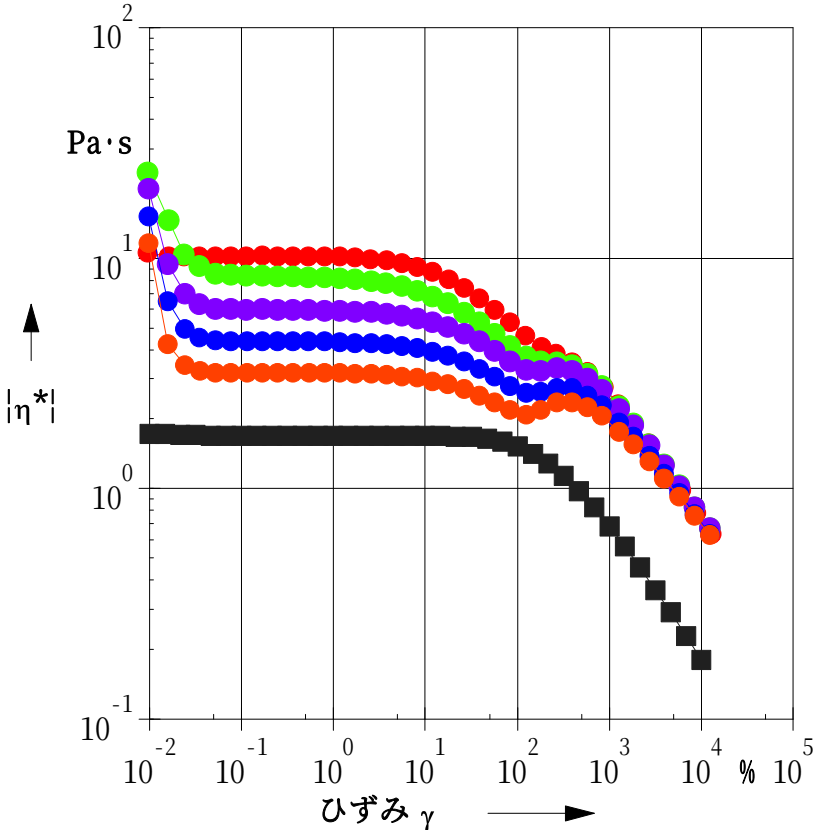


図 2-2-1-4　固形分 45wt%バインダー無しスラリーの各経過時間後の粘弾性挙動

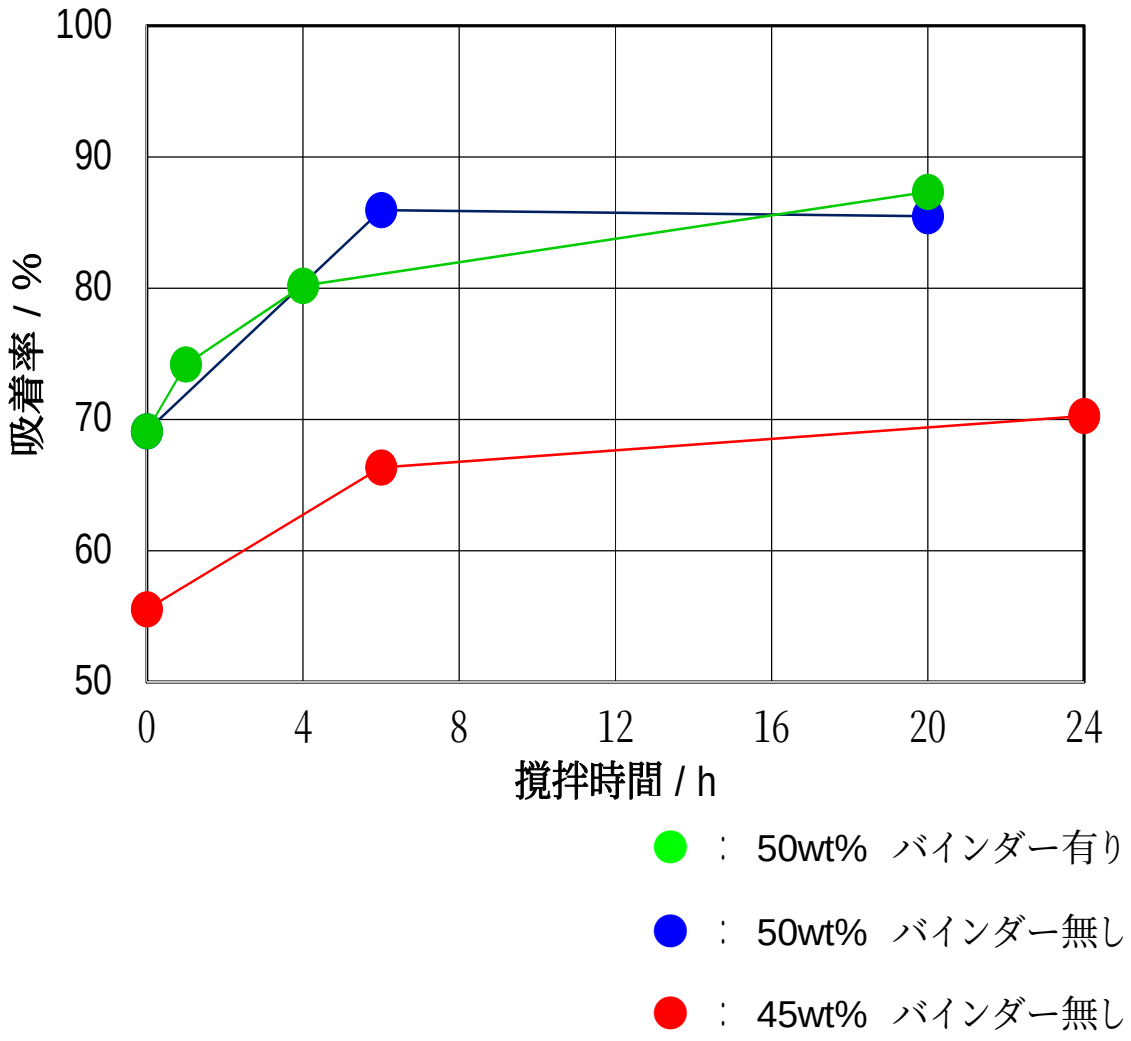


図 2-2-1-5　各スラリーの撹拌時間と CMC 吸着量の変化

2-2-1-2　pH 調整

正極において、水系バインダーが使用されるために解決するべき課題として、pH の問題が有る。正極電極はアルミ箔を集電体とするが、三元系活物質などの新規活物質の中には、水系スラリーにおいて高いpH を示すものが有り、腐食を生じることがある。このため、バインダーと併用可能なpH 調整剤が必須となる。

そこで、平成 26 年度はpH 調整剤として酸性物質を選定し、調整剤としての適性を確認するとともに、塗膜を作製して、その効果を確認した。選定した pH 調整剤を用い、電極を作製し、電池特性評価を実施したところ、初期の電池特性において、内部抵抗が増加する傾向が見られた。用いた pH 調整剤の特性から、調整剤が水和物を生成することで残留する水分の影響が示唆されたため、平成２７年度は、水和物を形成しにくく、且つ、pH がより安定する調整剤の検討を行った。

検討には、平成２７年度に導入した自動滴定装置を用い、添加量とスラリーpH 関係を測定した。図 2-2-1-6 に測定結果を示す。

蒸留水に対して 10wt%の三元系活物質を加え調整した希薄分散液に、自動滴定装置を用いて濃度 5wt%の pH 調整剤水溶液を滴下し、pH との相関を得た。pH 調整剤には平成 26 年度に検討した無機系調整剤と、昨年度実施した検討の結果から多価有機酸を用いた。

平成２７年度選定した調整剤のほうが、同様の添加量でも pH の低下が大きいことが分かる。

得られた結果をもとに、塗工用スラリーを調整し、効果を確認した。1wt%の添加量で、塗工に適したpH となり、24h 後もより低い値を保っていることが確認された。

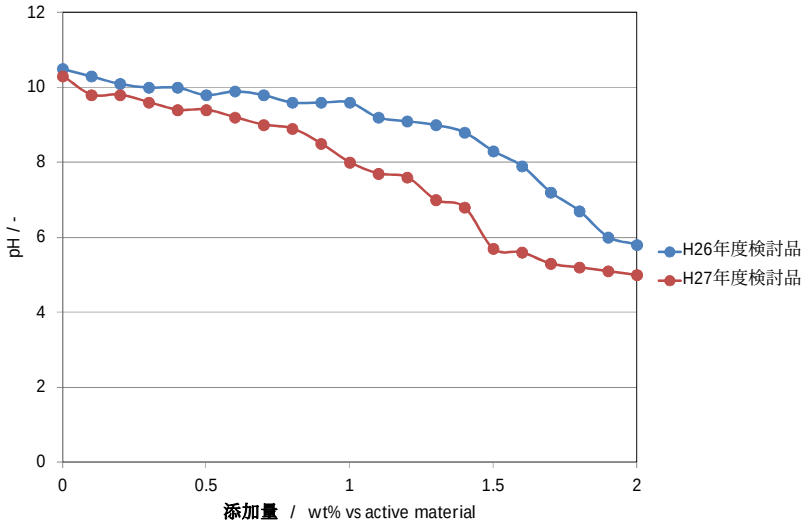


図 2-2-1-6　pH 調整剤添加量と希薄スラリーpH の変化

表 2-2-1-1　pH 調整剤を添加したスラリーの pH 変化

		無し	H26検討品	H27検討品
添加量:固形分 (wt%:外掛)	NCM111	92.5		
	AB	5		
	pH調整剤	0	1	
	CMC	0.5		
	T-214	1		
スラリー濃度	(wt%)	65		
pH	0h	10.2	9.6	8.2
	24h	10.4	9.9	8.9

2-2-2　バインダー分布評価

電極中のバインダーを観察する手段として、広く用いられているのは、PVDF の様な溶剤系であれば EPD による F 原子のマッピングであり、SBR などの場合には、オスミウム染色を用いた元素マッピングである。

SBR の観察に用いられるオスミウム染色は比較的簡便な手法であるが、用いる試薬が、非常に毒性が強い。また、ブタジエンの持つ二重結合に反応するため、飽和炭素鎖では用いづらく、また、グラファイト構造のエッジ面や面内欠陥へも付加する可能性が有り、厳密なマッピングは難しいと考えられる。

そこで本研究では、バインダーに蛍光色素を担持させ、蛍光顕微鏡で検出することで、バインダーの分布を可視化することを目的とした。従来手法と比較し、光学観察となるため視点・視野の変更が容易でより広い範囲を観察可能なこと、大気下での作業が可能なこと等が利点となる。

平成 25 度は、試作バインダーの主剤樹脂に油溶性の蛍光色素を相溶させ、これを乳化し、観察用バインダーを試作し、単体および塗膜中で観察可能であることを確認した。

平成 26 年度は、蛍光染料添加量の最適化と、塗膜乾燥条件と観察像の相関をより詳細に検討した。

蛍光色素の添加量は、昨年度は主剤樹脂に対して 1wt%としたが、作製時、及び長期保管時に、蛍光色素と思われる黄色の粒子の析出が見られた。色素として用いているペリレンは、溶媒に対しても溶解性が悪く、経時で樹脂中から析出したものと考えられる。析出物を含んだ状態では、正確にバインダーの蛍光を観察することが難しくなるため、添加量を減少させた。

得られたエマルジョンをガラス板上に塗布し、析出物などのない塗膜が確認できた。また、ガラス端面にて蛍光を目視することができ、平成 25 年度に試作したものよりも発光が強かった。添加量を減らすことで、色相同士がスタッキングして起こる濃度消光が減り、発光効率が上がった可能性がある。

このバインダーを用いて負極用スラリーを作製し、塗膜中での観察を行った。バインダーの観察と分布の確認が容易となるように、添加量を 2wt%とした。

乾燥は自然対流式のオーブンにて行い、室温-1 時間、50℃-30 分、100℃-3 分、150℃-2 分にて行った。乾燥時間は、目視確認によって塗膜が乾燥するまでの時間とした。

図 2-2-2-1に、室温乾燥塗膜の表面観察像、蛍光観察像、複合像を示す。

昨年得られていた観察像よりも、より細かい輝点としてバインダーが確認できている。これは、上述の用に発光が強くなったことで、レンズ絞りを強くして観察が可能となり、焦点をより詳細に合わせることができる様になったためである。

次に、乾燥温度毎の塗膜表面の複合像を示す。

100℃までは観察が可能であったが、150℃で乾燥させたものは、完全に消光してしまっていた。ペリレンが昇華性物質であることから、加熱によって昇華したと考えられる。

若干ではあるが、100℃で乾燥したものにおいて、最も多くの輝点が有るように見える。一般的に、マイニングと呼ばれるバインダー成分の浮き上がり現象とも考えられるが、図 2-2-2-2 に示した拡大像を見ると、バインダー粒子の光点の周りに、グラファイトと異なるコントラストの不定形物が見える。スラリーの組成から考えて、これは CMC であると予想される。分散状態が良好であると仮定した場合、バインダー粒子は、水中では CMC のネットワーク内に存在している。乾燥時に、これが分離することは考えづらい。乾燥が進むと共に、CMC 濃度が上がり、CMC 水溶液の粘性は高くなっていくことが予想される。この時、乾燥

温度が高くなれば、濃度変化も早く起こる。つまり、高温乾燥で浮き上がりが発生するためには、高粘度の CMC 水溶液が粒子間の細い隙間を通過して塗膜内部を短時間で移動する必要があり、難しい様に思われる。逆に、低温で乾燥時間を長く取ったほうが、毛管現象で粒子間に偏析を起こす可能性がある。今回観察出来た分布の違いは、高温下ではバイダー粒子の移動よりも乾燥が優先し、活物質表面にバイダー粒子がとどまったのではないかと考える。ただし、塗膜強度の観点からすると、活物質表面に均一にバインダーが存在する場合よりも、粒子の接触点にバインダーが偏析した方が、強度が上がると思われる。

浮き狩り現象に関する考察には、塗膜厚み方向のバインダー分布の観察が必要となる。なお、ミクロトームによる切削を試験しており、今後、断面観察を行い、分布状態及び乾燥温度の分布状態変化への影響の詳細を検討する。

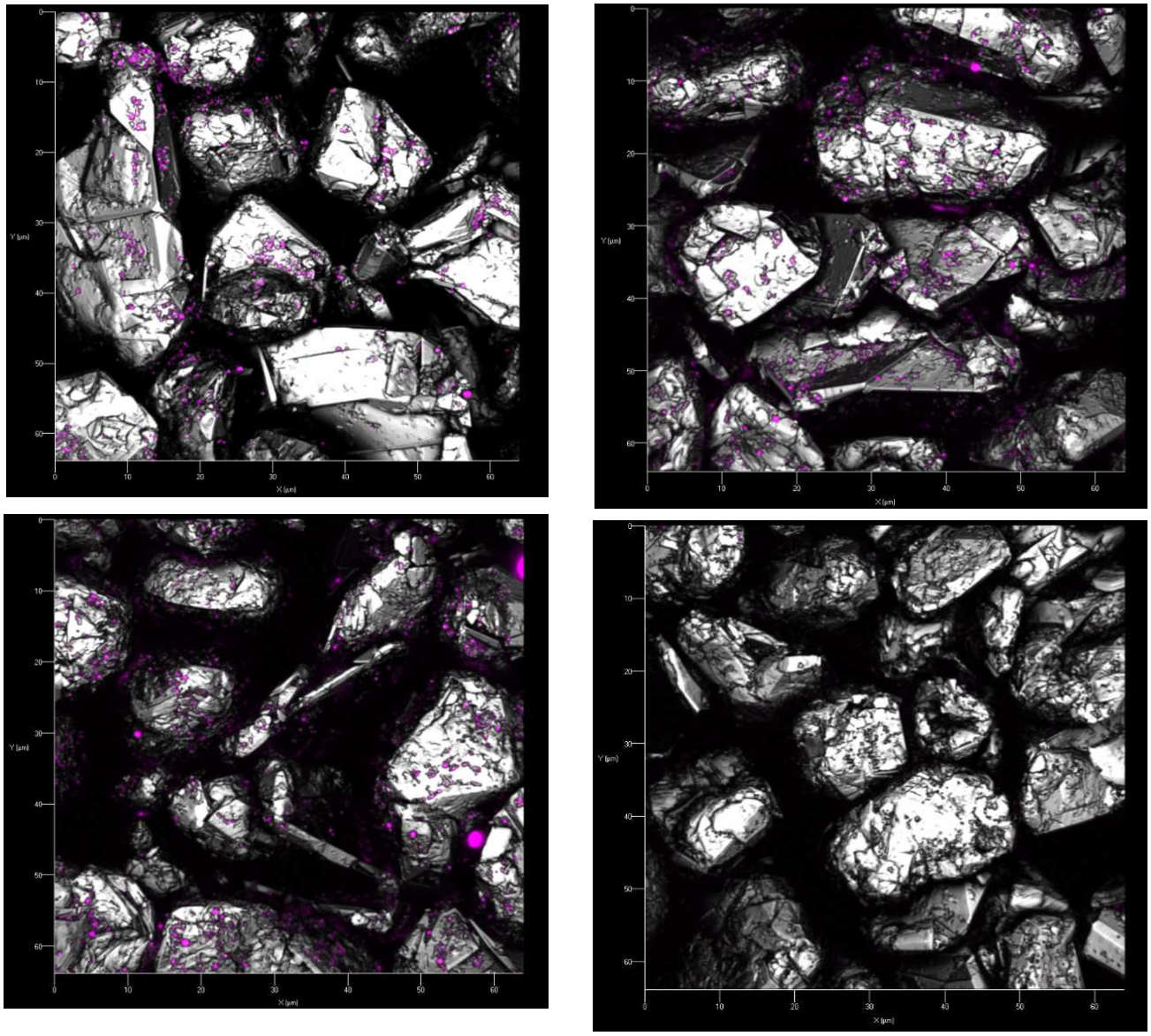


図 2-2-2-1 乾燥温度毎の塗膜観察像(左上：室温、右上：50℃、左下：100℃、右下：150℃)

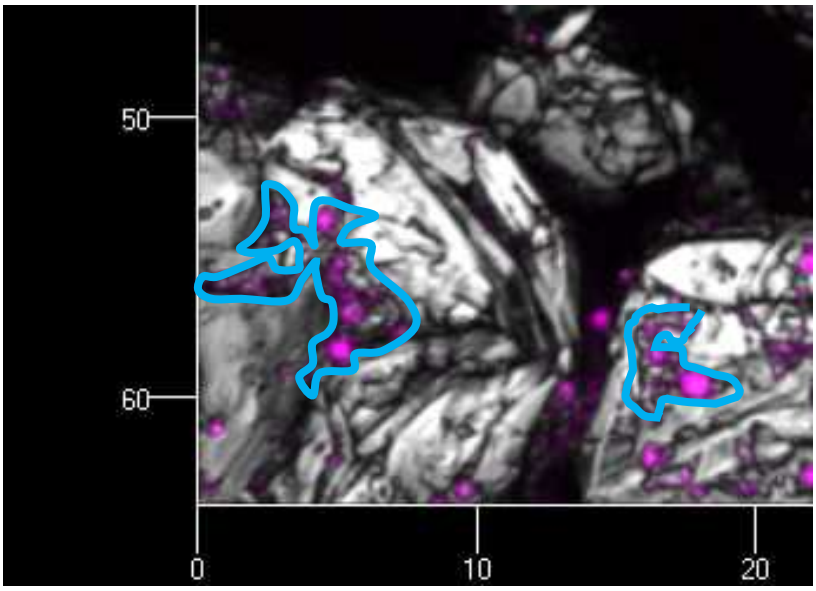


図 2-2-2-2　室温乾燥塗膜の部分拡大像

2-2-3　電極強度の評価

電極の強度は電池動作時に電極形状を保持することに加え、電池製造時の電極のハンドリングにも影響する。そのため、強度は高いほうが良いとされる。一方で、バインダー成分は基本的に絶縁物の樹脂であり、添加量を多くすると電池内部の抵抗を上げるとともに、電池特性を下げてしまう。このため、添加量は極力少ないほうが良い。つまり、低添加量で強い強度を発現するバインダーが望まれる。現在、正極において主に用いられている PVDF は 2～5%前後の添加量であり、樹脂の特性上、剥離強度はあまり強くない。水系バインダーでは、より低添加量で強い剥離強度を発現することが求められる。

そこで、三元系活物質を用いた電極を作製し、強度測定として一般的な 180°方向剥離試験を行い、試作バインダーの結着力を測定した（図2-2-3-1）。

水系スラリーでは、バインダーの他に、CMC、pH 調整剤が必要となるため、これらが、合計で 2.5～3wt%になる範囲で、比率を変化させ、測定を行った。

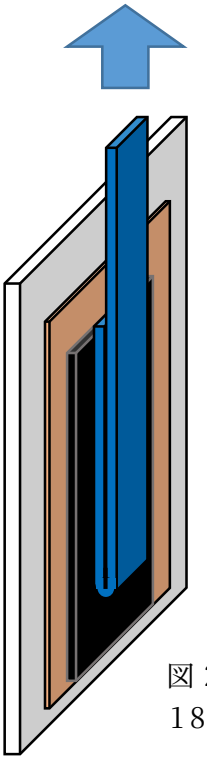


図 2-2-3-1
180°剥離試験模式図

PVDF の値を基準とすると、すべての組成で水系塗膜のほうが良好な強度を示した。当初目標としていた 2N/m を超えている組成が殆どである。PVDF メーカーからは、従来品の改良として、塗膜強度を向上させたグレードが紹介されているが、おおよそ既存品の 2～3 倍の強度が示されている。それらの改良品と比べても、より高い結着力を示していると考えられる。

組成による変化としては、CMC の添加量が最も顕著であった。CMC は水溶性であり、乾燥塗膜内部では、面で結着していると考えられる。対して、試作バインダーは、前述の観察でも判るように樹脂成分による点結着となる。接着面積をかせげる CMC の方が塗膜強度への影響が強く出ていると考えられる。ただし、CMC は硬脆い成分のため、プレスによって結着面が崩壊を起こす。対して、バインダーの成分は可塑性の有る樹脂のため、変形して追従し、圧着を受けるため、プレス後の強度にはバインダーの添加量を増量することが効果的である。

このため、実際の塗膜組成としては、①又は⑤の組成が適していると考える。

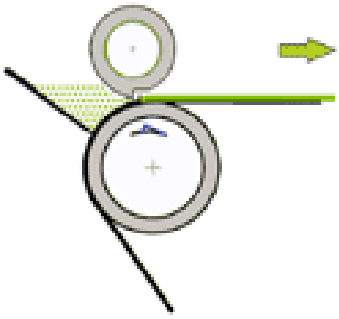
剥離試験結果については、試験方法によって値が大きく変化する。ユーザー評価との相関については注意が必要である。特に、180°ではなく、90°剥離試験が用いられている場合には、値が大きく変化する可能性が有り、確認を必要とする。

表 2-2-3-1　電極スラリーの配合と剥離強度測定結果

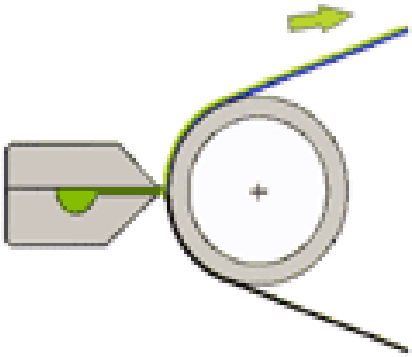
	①	②	③	④	⑤	⑥	PVDF
バインダー(wt%)	1	0.5	0.25	0.5	0.75	1	2.5
CMC(wt%)	1	1	1	0.25	0.5	0.5	--
pH 調整剤(wt%)	1	1	1.25	1.5	1.25	1	--
剥離強度 (N/25mm)	9.1	9.9	8.95	1.57	5.01	6.70	1.10

2-2-4　塗工性評価

塗工スラリーの粘弾性評価と乾燥塗膜の厚み及び表面粗さの評価を行った。図 2-2-4-1 に、LIB製造で用いられている塗工方法の模式図を示す。定量的に塗工が行われるためには、スラリーの粘性が塗工方法に適している必要がある。このため、粘弾性測定システムによって、粘性を評価した。また、得られた塗膜の状態を表面形状測定装置によって走査し、粗さや膜厚から、均一な塗膜が得られているかを判断し、バインダーを含むスラリー組成の適正化を行った。



ロールコーティング(コンマコーティング)
塗工液の粘度：　600~5000 mPs･s
塗工厚み 30μm 以上
高粘度塗工液の厚塗りに適している。
粘着剤などのコーティングで使用



ダイコーティング
塗工液の粘度：　100~3000 mPs･s
塗工厚み 50μm 以上
高精度な塗工が可能
液溜まりが無いため、塗工液の乾燥や濃度変化が少ない

ナイフコーティング(ドクターブレード)
塗工液の粘度：　5000~数万 mPs･s
塗工厚み 100μm 以上
高粘度塗工液の厚塗りに適している
平面が有れば塗工可能なため、ラボスケールではブロックタイプのアプリケーターを用いることが多い。

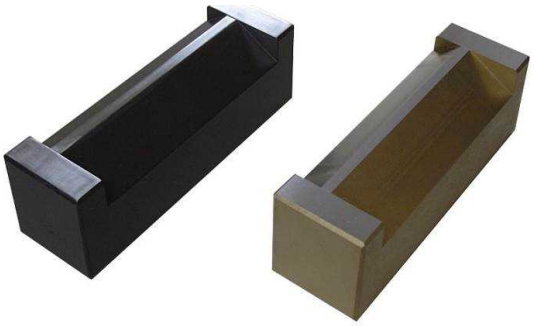


図 2-2-4-1　各種塗工装置の概略図と特徴

スラリーを作製し、その粘性を測定した（図2-2-4-2）。スラリー組成はCMCとバインダーの添加量及び添加量の合計を変えている。スラリーの濃度は65wt%で統一した。

粘性の測定はギャップ100μmでφ50mmの並行円盤プローブにて行い、せん断速度スウィープ(0.01～100S^{-1})に依る粘性測定と、周波数を1Hzとしひずみを10^{-3}～10^{4}%とした動的粘弾性のひずみ分散測定を行った。粘性の代表値として、10S^{-1}の時の粘性を示す。

得られたスラリーの粘性は、バインダー添加量に依らず、CMCの添加量によって変化した。用いたCMCは1%水溶液で、約2000mPa･sの粘性を示すものであり、実際の測定でも同様の値を示した。

粘性測定の結果については、せん断速度の増速時と減速時に殆ど差はなく、擬塑性流動を示すことから、スラリー中に強固な粒子凝集などに依るネットワークが形成されておらず、CMCの粘性とCMC-粒子間の摩擦によって粘性が決まっていると考えられる。

粘弾性測定の結果は粘性測定結果を同様の傾向を示している。どのスラリーでも、ひずみの小さい領域では粘弾性の変化が殆ど無く、スラリーを静置した際の安定性が良好であることが示されている。一定以上のひずみが与えられると、主に貯蔵弾性率が減少して粘弾性が下がることから、粒子の凝集に依るネットワークの形成は殆ど無く、良好な分散状態が得られていると判断できる。

粘性を見ると、組成3及び4は粘度が高くコンマコーターやダイコーターへの適応は難しい。組成１又は2がラボでの試験とテスト機、実機での塗工双方に適応可能であると考えられる。

組成１及び組成4で作製した塗膜の表面形状測定装置による表面粗さパラメーターを示す（表2-2-4-1）。塗膜の厚みはどちらも約50μmである。表面の平均的な凹凸の大きさを示す算術平均高さの値がどちらの塗膜も１μm以下なので、粗膜の厚みのバラ付きは1/50＝2%以下であり、目標としていた5%以内となっている。

相対的に、組成１で作製した塗膜のほうが、凹凸の少ないなめらかな表面となった。特に、厚みのバラつきを示す二乗平均平方根高さの差が大きく、バラつきが大きいことを示している。最大高さの値については、活物質の平均粒子系が約10μmであるので、1個粒子分の厚みと考えられる。

以上の結果より、今回検討したスラリー組成については、電極として使用可能な平滑な塗膜が偉えられる組成となっていると言える。粘性が高いスラリーについては、やや表面の粗さのバラつきが大きくなる傾向を示すが、電極としては問題のない範囲と考えられる。

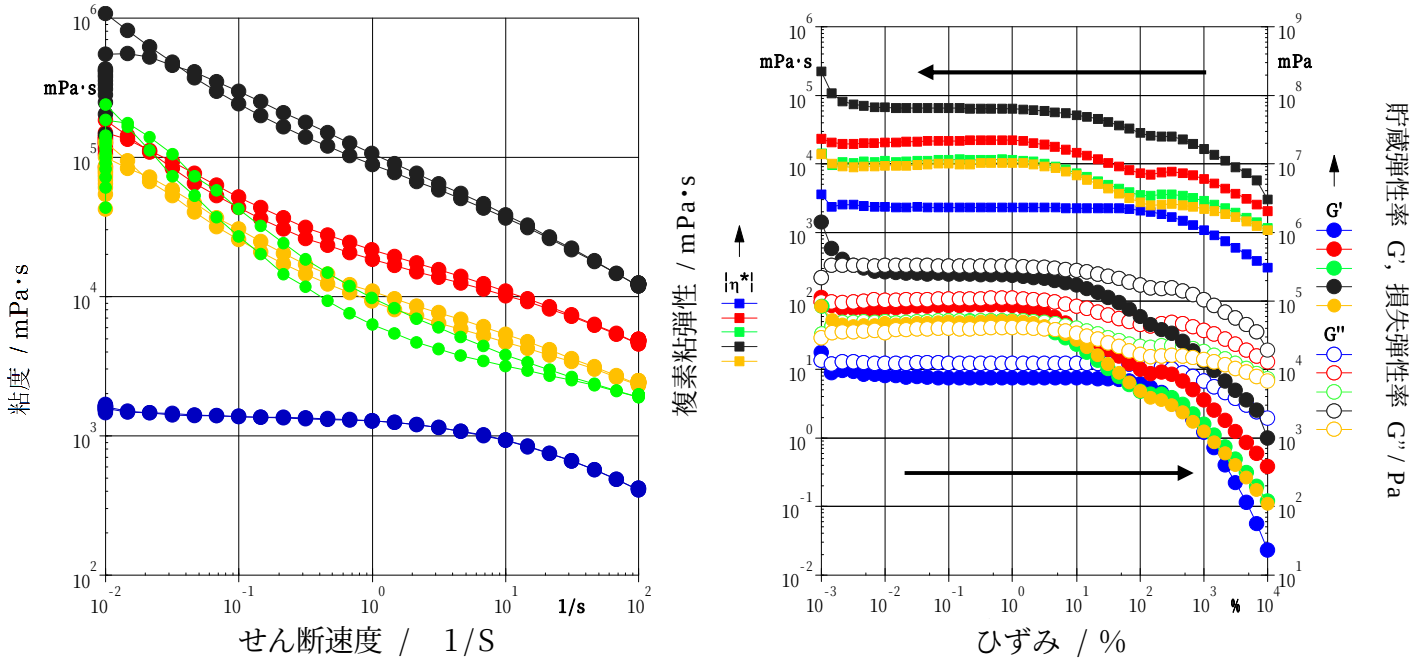


図 2-2-4-2　(左)回転せん断粘度測定結果、(右)動的粘弾性測定結果
■：組成１、■：組成２、■：組成３、■：組成４、■：MAC-200HC　1%aq

表2-2-4-2　各組成塗膜の表面粗さパラメーター

	算術平均高さ	二乗平均平方根高さ	最大高さ
組成1	0.606	0.783	6.361
組成4	0.821	1.041	8.953

得られた塗膜の均一性を評価するために、元素分布・分析装置を導入し、電極中の粒子分布状態と塗膜強度の相関について検討を行った。

水系バインダーを用いた際に塗膜強度が良好となる要因として、導電助剤などの分散性が良好となっていることが挙げられている。この確認として、溶剤系で作製した塗膜と開発したバインダーを用いた塗膜の元素分布の測定を行った。

まず、溶剤系では、Ni、Mn、Co は画面全域で観察されており、活物質の偏析は無い。また、酸素原子も活物質粒子の外形と同様の部位で検出されており、活物質中の酸素であることが確認でいる。しかしながら、炭素原子の分布をみると、酸素原子の分布と異なる部位で多く存在している様子が見られる。このことから、活物質粒子に対して導電助剤がその粒子間に多く存在し、均一に活物質表面に存在できていないと考えられる。

対して、開発バインダーを用いた塗膜では、酸素原子と炭素原子の分布がほぼ同位置となっている。これは、分散した導電助剤が活物質の表面を均一に被覆していることを示していると判断できる（図 2-2-4-3）。

また、電子線像を比較した場合、溶剤系では活物質粒子間に隙間が多くみられるが、開発バインダーを使用した塗膜では、このような間隙が少ない。粒子間が導電助剤やバインダーの複合物で充填されていることで、結着されている表面積が増え、塗膜強度が向上していると考えられる。

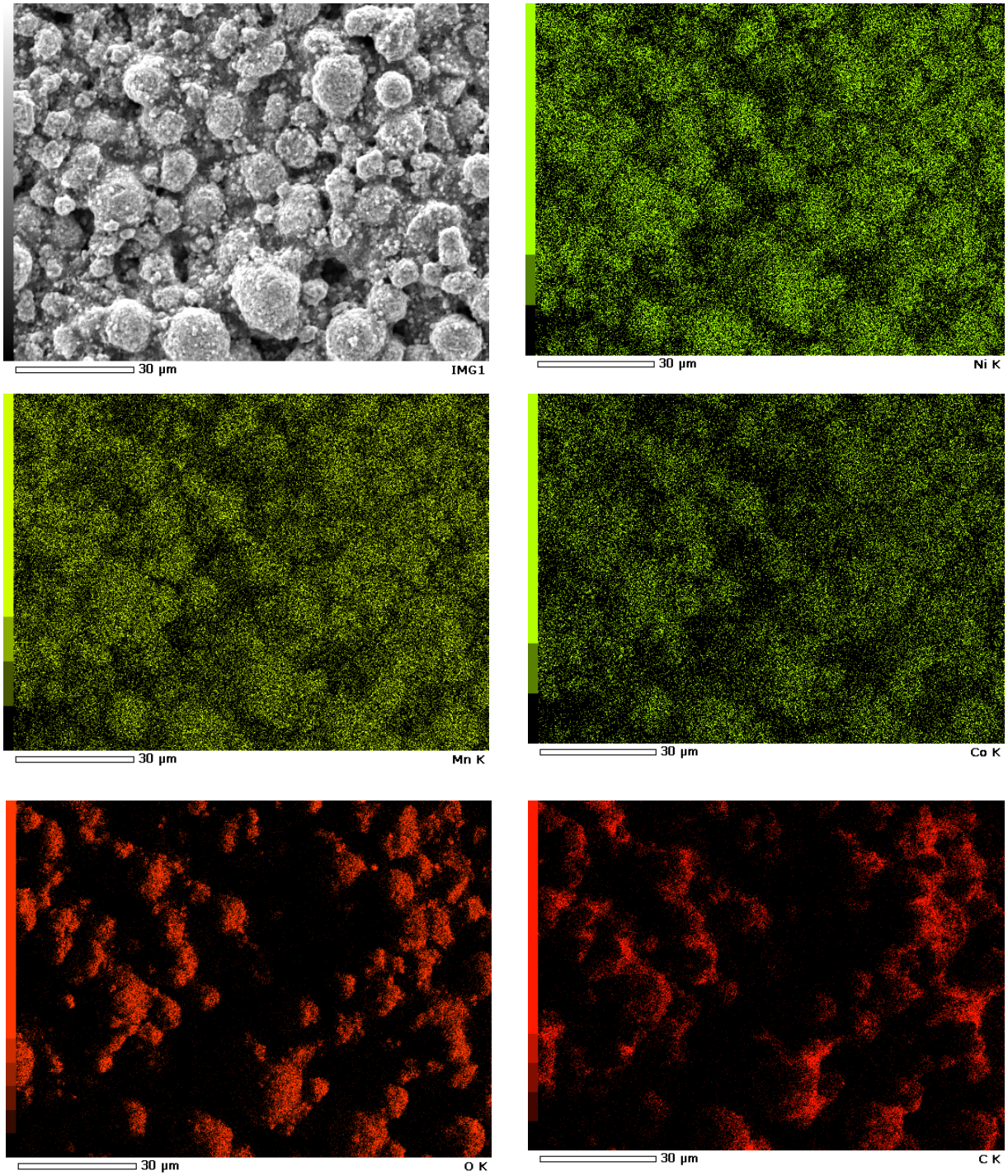


図 2-2-4-3　開発バインダー使用電極の元素分布
左上：二次電子像　左中：マンガン　左下：酸素
右上：ニッケル　右中：コバルト　右下：炭素

2-2-5　まとめ

客先へのヒアリングで明らかとなった、負極製造水系プロセスでの課題点について検証を行い、解決方法の検討を行った。電極作製プロセスで用いられる活物質、バインダー、粘度調整剤を含むスラリーにおいて、スラリー組成や撹拌条件がスラリー粘性に対して与える影響を動的粘弾性測定から明らかとし、安定した塗膜物性が得られる条件を確立した。また、CMC の黒鉛表面への吸着量の定量方法などを確立し、所定濃度での一括混合がスラリー特性の安定に有効であることを明らかとした。

正極向けバインダーについては、バインダーと併用可能である pH 調整剤を検討し、これを用いることで、従来塗工が困難であった三元系活物質の水系プロセスでの塗工が可能であることを示した。得られた塗膜は気泡や欠陥の無い良好な状態を示し、塗膜強度も改善した。

蛍光色素入のバインダーを用いた分布状態の評価については、色素の添加量最適化によってより詳細な観察が可能となった。乾燥条件に依る、塗膜表面での分布状態に若干の差異が確認されており、切断面観察による厚み方向への分布評価を予定している。

塗膜の強度は、特に正極に関して前述の pH 調整剤、CMC との添加量を合算した状態で、従来の PVDF と同等かそれ以下の添加量で良好な強度が得られることを示した。

塗工性については、CMC の影響が強く、種類及び添加量を適切に選択し、塗工方法に適した粘度に調整が可能であり、また、その状態のスラリーは、厚みのバラつぎが 2%程度の均質な塗膜が得られることを確認した。また、導電助剤などの分布状態と、活物質が形成する電極構造が重要であることが示唆され、より均一で粒子間隙が少ない構造で、塗膜用度が向上することが示唆された。

２－３　新規活物質への適合性の評価課題への対応

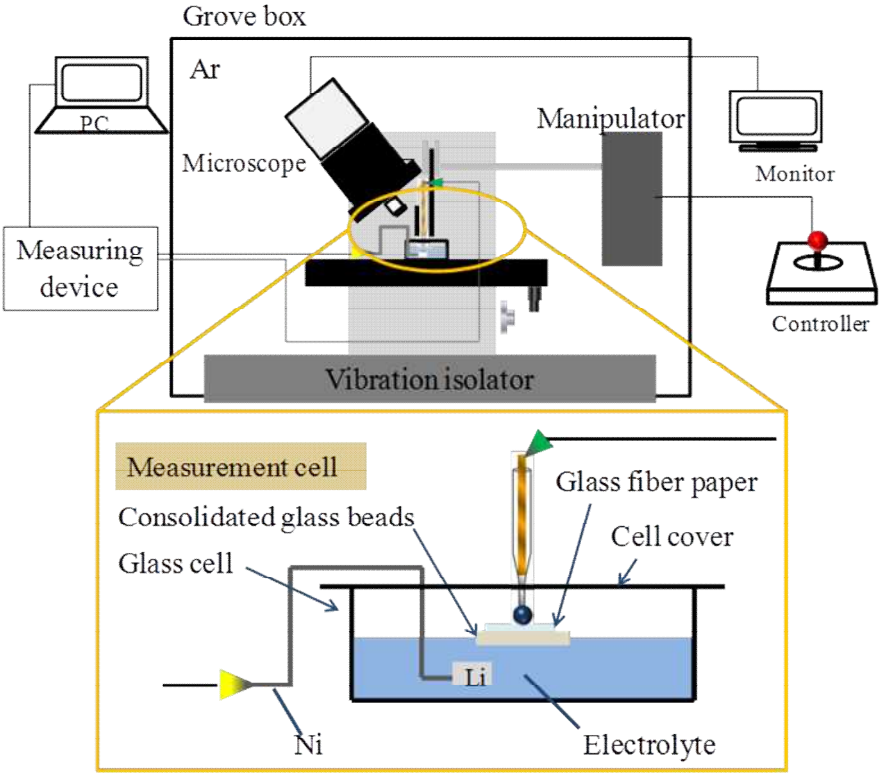
2-3-1 単粒子法によるバインダー状態の評価

リチウム二次電池の電極は、電極活物質にバインダーと導電助剤を混合して作製されるコンポジット電極である。コンポジット電極の電気化学応答には、電極構成部材の特性だけでなく、電極の厚みや多孔度などの電極の構造に起因する要素が含まれる。したがって、得られた電気化学応答から単純に電極構成部材の特性を評価することが困難である。この問題を解決し、電極活物質やバインダーの特性を正確に評価する方法として単粒子測定法がある。

この測定法は、電極活物質の粒子一つ、あるいはコンポジット電極から取り出したクラスター粒子一つ(電極活物質にバインダーと導電助剤が結着した微粒子)を電極として用いる方法である。コンポジット電極の厚みや多孔度の影響を排除して測定を行えるため、電極構成部材が本来有する特性を正確に評価できる特徴を有する。本検討では、作製されたコンポジット電極のクラスター粒子を単粒子測定で評価し、バインダーが電極の特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

（1）単粒子測定の手順

図 2-3-1-1 に示す構成の単粒子測定システムを用いて測定を行った。顕微鏡のステージ上に、測定サンプルを散布して電解液を注いだ測定用セルを配置し、電解液の揮発を防ぐためにガラス製の蓋でセルを覆った。先端部以外がガラスで被覆された白金製のマイクロ電極を電気化学測定装置に接続し、CCD カメラが接続された顕微鏡で観察しながらマニピュレーターを操作し、測定対象の粒子に接触させて電気化学測定を行った。対極には先端に Li を付着させた Ni 線を用いた。Ar 雰囲気のグローブボックス内ですべての作業を行った。本研究では異なる組成で作製された 2 種類の塗布電極からクラスター粒子を取り出して評価した(表 2-3-1-1 に記載のサンプル①、②)。1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / EC : EMC = 3 : 7 in vol.を電解液として用い、直径が 20~30 μm のクラスター粒子を評価した。測定電位範囲を 3.0 – 4.3 V vs. Li / Li^+として、充電、放電を 1 nA の電流値で 3 サイクル行った。その後、1 nA で充電された粒子を種々の電流値で放電し放電レート特性を評価した。



測定条件
マイクロ電極（集電体）：Auマイクロ電極　10 μm
電解液　：　1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / EC : EMC = 3 : 7 in vol . %
Cut off Voltage : 3.0 ~ 4.3 V

充放電条件
- 1nA 3 cycle
- rate capability
  充電電流　1nA　　放電電流　1, 2, 3, 5, 7, 10 nA

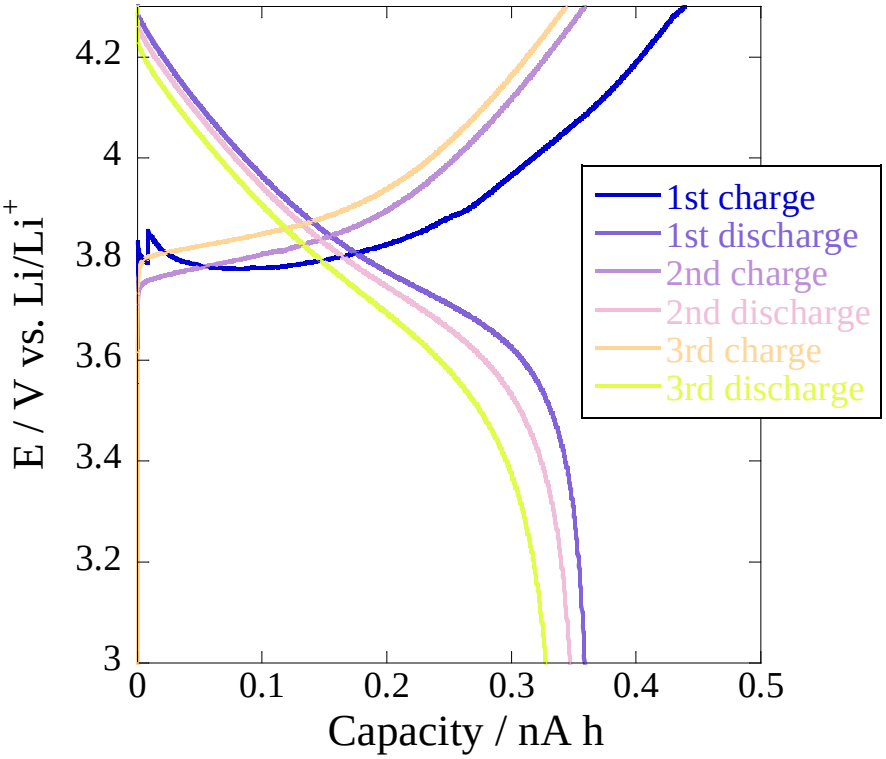
図 2-3-1-1 単粒子測定システムの構成及び測定条件クラスター粒子の評価条件

（2）各クラスター粒子の単粒子評価結果

平成 26 年度検討品を用いた試料の、1 日乾燥後の粒子では、初回の充電曲線が安定せず、充電初期に電位のオーバーシュートが認められ、その後もスパイク状に電位が変化する挙動が認められた。また、電流値を大きな値(2C 相当)にすると、充電時に電位が充放電試験機の規定値以上に到達し、充電を行えなかった。これらの結果から、正極 NCM 表面に電気化学的に不活性な抵抗層が存在していることが示唆される。一方、1 週間の真空乾燥を施した粒子では、充電初期に若干の電位オーバーシュートが認められるものの、3C 相当の充電電流値であってもスパイク状の電位変動は認められず、可逆的な充放電挙動が観察された。NCM は、水分と反応して、特にニッケル化合物由来の抵抗層を形成することが知られている。以上の結果は、長期の乾燥により、電極内の水分が低減され、充放電に及ぼす NCM の抵抗層の影響が低減されたことを示唆している。

対して、平成 27 年度検討品を用いた試料では、初回充電時の不安定さは改善されており、大きな電流値での動作も可能であった。電流のオーバーシュートはこの試料でもみられている。しかしながら、1 週間の真空乾燥を行っても充放電特性の改善は認められず、NCM の抵抗層の影響を低減できないことが示唆された。より長期の乾燥を行えば、充放電特性が改善される可能性があるが NCM の抵抗層の問題が顕著になっていることが予想される（図 2-3-1-2）。

上記の結果から、平成 27 年度に選定した pH 調整剤が適していない可能性が示唆されているが、後述のセル評価において、異なる結果が得られている。



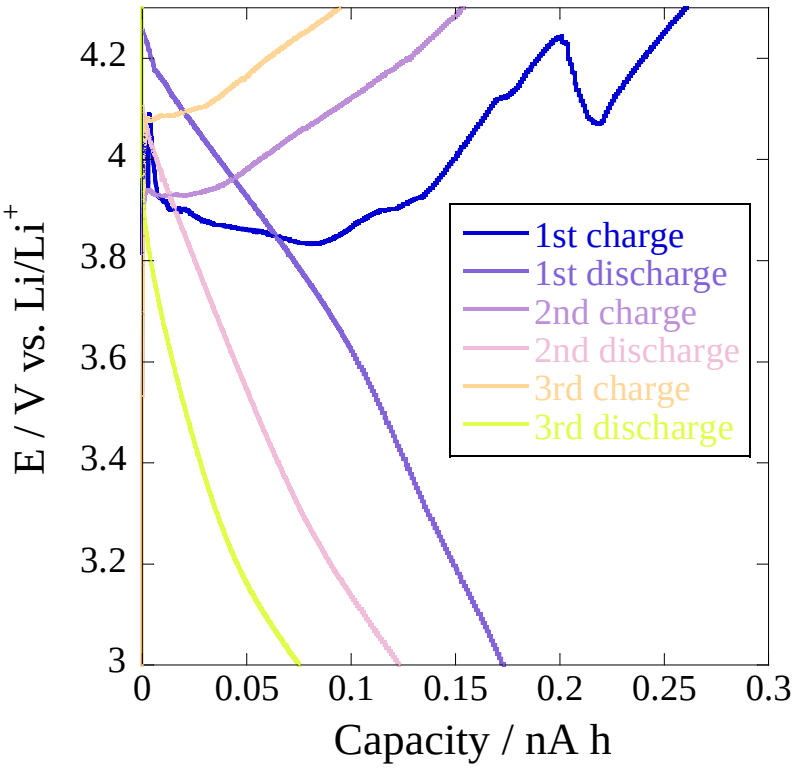


図 2-3-1-2　ph 調整剤を用いたクラスター粒子の
80℃　7day 乾燥後の充放電測定
上：平成 26 年度検討調整剤、下：平成 27 年度検討調整剤

2-3-2 セル評価による充放電特性の評価

試作したバインダーの最終的な電池としての適性を評価するために、コイン型セルを作製し、充放電試験を行った。

平成 25～26 年度に基本的な電極の配合、添加剤などを選定し、コインセル及びラミネートセルでの評価を行った。

平成 27 年度は、前述の 2-3-1 で検討したように、三元系活物質を用いた正極での充放電挙動に課題があるため、主に正極の評価を実施した。

コインセルは 2032 型とし、対極をリチウム箔、セパレーターをポリプロピレンの多孔質フィルム、電解液をエチレンカーボネート（EC）／エチルメチルカーボネート（EMC）の重量比 3/7 で $LiPF_6$ の 1mol/L 溶液とした。

pH 調整剤の影響を確認するために、基材を SUS 箔とし、pH 調整剤を含まない塗膜、平成 26、平成 27 年度それぞれに選定した pH 調整剤を含む塗膜の 3 種を試料とした。

まず、pH 調整剤を含まない塗膜で乾燥条件を 100℃真空乾燥 1h 行ったものと、120℃で 12h 行ったものでセルを作製し、インピーダンス測定により内部抵抗を比較した（図 2-3-2-1)。

この結果から、120℃で 12h 乾燥させた場合に、内部抵抗が低下していることが確認された。

同様に、平成 26 年度に選定した pH 調整剤を含む塗膜で同様のセルを作製し、内部抵抗を比較したところ、乾燥条件を変えても、pH 調整剤を含まないものと同等の抵抗は得られず、高い値を示していた。

平成 27 年度に選定した pH 調整剤を用いた塗膜は、120℃12h 真空乾燥後に、pH 調整剤を含まない塗膜と同様の内部抵抗となっている。

これらの結果は、前述の単粒子測定結果とは異なっている。

測定条件において異なる点として、サンプルの乾燥条件がある。単粒子測定では 80℃での乾燥であったが、本試験では 120℃で乾燥を行っている。これまでの測定結果から、塗膜中に残存している水分の影響があることは明らかとなっている。バインダーの特性を有効に活用するために、バインダーの提案とともに乾燥条件の提案が重要であることが示唆された。

また、基材を実際の LIB で使用されているアルミ箔とし、溶剤系との比較を行った。この場合、図 2-3-2-2 に示すインピーダンス測定結果の円弧部分に表れる抵抗はほぼ同等であるが、低周波数側で表れる抵抗が、やや高い値となった。また、図 2-3-2-3 に示すレート特性を比較した場合に、高レート側で容量が下がる傾向が見られた。水系バインダーを使用することで、活物質の表面状態が変化している可能性が示唆されているが、今後の検討が必要である。

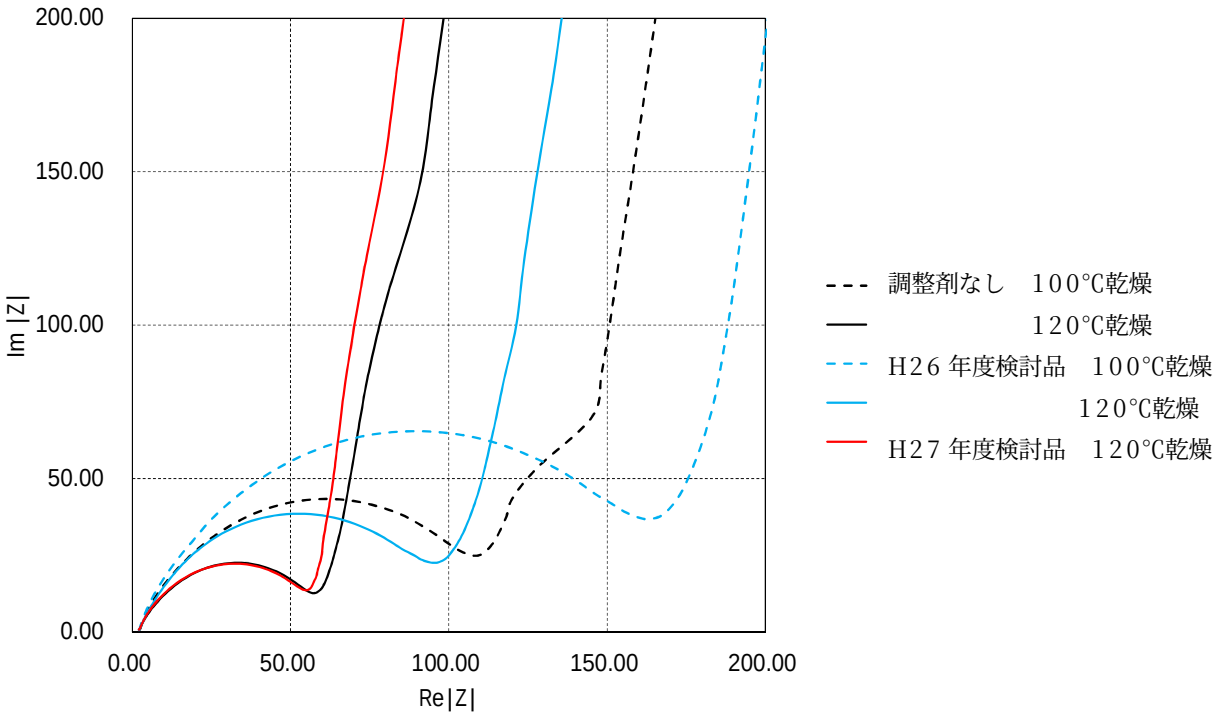


図 2-3-2-1　SUS 箔に塗布した三元系正極のナイキストプロット

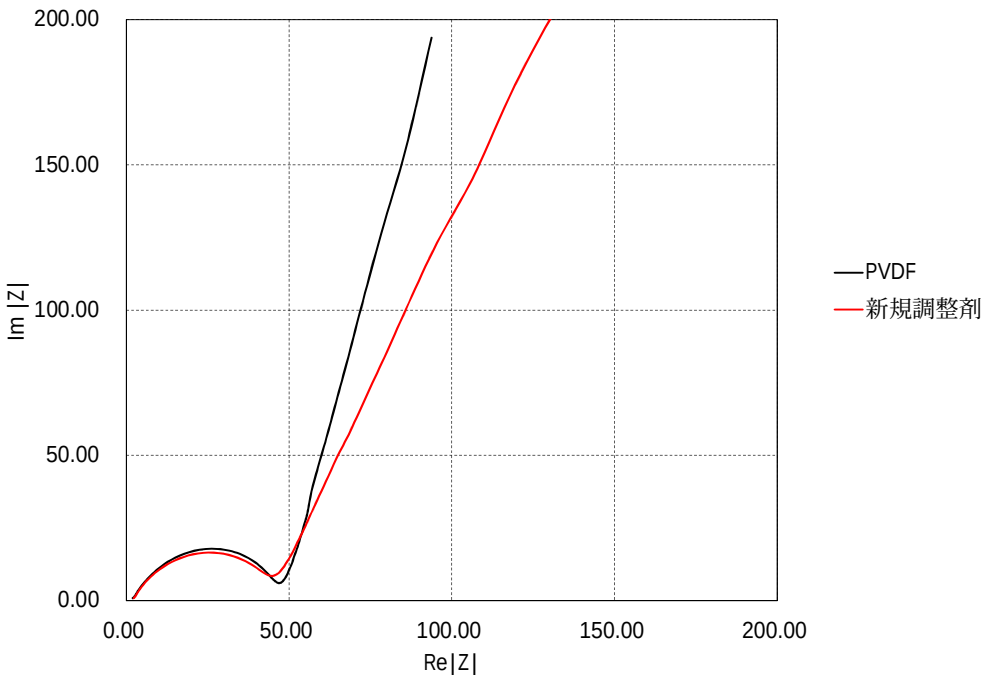


図 2-3-2-2　開発バインダーと溶剤系バインダーを使用した電極のナイキストプロット

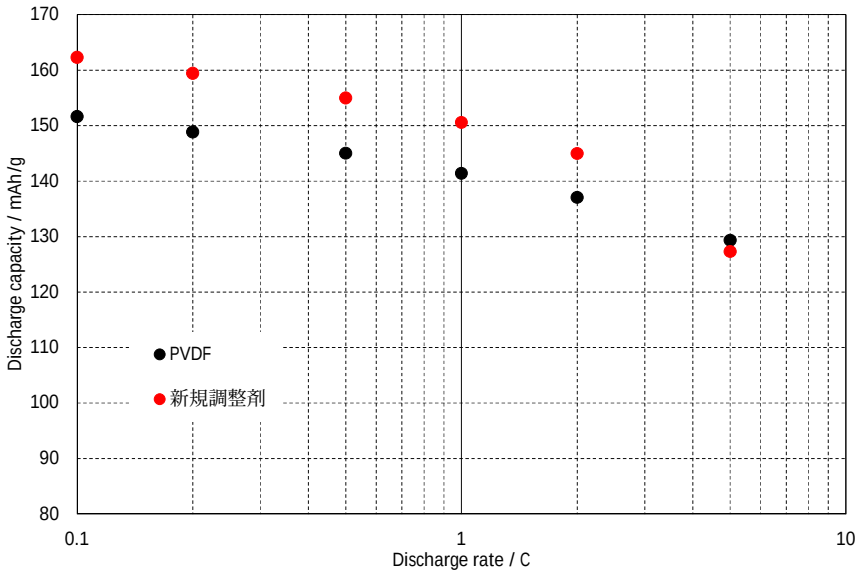


図 2-3-2-3　開発バインダーと溶剤系バインダーを使用した電極のレート特性比較

2-3-3　まとめ

平成 25 年度、平成 26 年度の検討結果を基に、主に三元系活物質を用いた正極についての評価を行った。

ｐH 調整剤に着目したクラスター粒子の測定、コインセルの測定を行い、pH 調整剤が電池特性に影響していることが明らかとなった。

本年度新たに選定した pH 調整剤は、乾燥が不十分な場合に活物質表面に抵抗成分を形成し、電池特性を低下させる可能性がある半面、十分な乾燥を行った条件では pH 調整剤を含まない場合と同等の結果が得られている。今後の、バインダーの事業化において、ユーザーに対して的確な乾燥条件を提案することが必須となる

また、溶剤系との比較において、若干のレート特性の低下が確認されている。活物質表面の状態が変化していることが予想されるが、詳細は明らかにできておらず、今後の検討が必要である。

２－４　プロジェクトの管理運営

2-4-1　進捗管理・物品管理

各研究において研究開発が計画通りに進められるように進捗状況を把握するとともに、導入装置の発注および検収管理を実施した。

2-4-2　研究開発委員会の開催

研究開発委員会を２回開催した。

・第１回研究開発委員会　日時　平成２７年8月１８日
・第２回研究開発委員会　日時　平成２８年3月　９日

第３章　全体総括

３－１　複数年の研究開発成果と課題

中京油脂が持つ樹脂乳化技術を活用した新規バインダーの試作に成功し、これを用いた電極作製工程、電極評価、電池評価を実施し、改良を進めた。この過程において、首都大学東京が持つその場赤外分光測定法や単粒子充放電測定手法を活用し、バインダーの適性判断および改良点の推定が可能となった。

①バインダー組成・製造方法の確立・精緻化課題への対応

原料となる樹脂の化学的構造からバインダーの設計を行い、熱的安定性、電気化学的安定性の評価を基に使用する樹脂の選定を行った。

正極用には、スチレン-飽和炭素鎖子ポリマーとアクリル系コポリマーの複合化したものが、負極用にはスチレン-飽和炭素鎖＋不飽和側差コポリマーを用いたバインダーが適しており、これらの樹脂を、乳化技術を用いたバインダーの製造方法によってバインダーとした。

実機製造サイズまでのスケールアップを実施し、ユーザーワークに提供可能な量のバインダーの製造を可能とした。

また、得られたバインダーの LIB 適正をその場赤外分光法を用いて評価し、LIB に対して使用可能であることを明らかとした。

②バインダーの機能性評価課題への対応

得られたバインダーの特性が有効に発揮されるために、電極製造工程および電極評価における課題に取り組んだ。

正極においては、三元系活物質に着目し、これを電極として形成するために必要な pH 調整剤の選定および得られた電極の評価を行い、強度、均一性に優れた塗膜が得られることを示した。

負極においては、活物質への CMC の吸着が課題となることを見出し、スラリーの組成と混合工程の影響が大きいことを示した。主剤樹脂に高分子型のアクリルコポリマーを添加することで、電極塗膜特性の改善が得られている。

これらの検討により安定した正常の塗膜が得られるようになり、各種評価結果が安定して行えるようになった。評価の過程で、CMC 吸着量の定量化や、蛍光色素含有バインダーを用いた観察手法など、新たな評価手法を確立した。

③新規活物質への適合性の評価課題への対応

ユーザーからのヒアリングなどを基に、正極は三元系活物質、負極はグラファイトを用いた電極についての評価を主に行った。

正極の評価については、LCO などを用いた評価も実施したが、三元系活物質が最も良好な特性を示した。また、添加された pH 調整剤の影響について詳細に検討を行った。特に、単粒子充放電測定法を用いたクラスター粒子測定により、残留水分、活物質表面の変質などが示唆され、水系バインダー開発およびユーザーへの提案において今後の課題と

なっている。

負極向けに関しては、一般的な溶剤系と比較して良好な特性を示しているが、要求特性の高度に合わせ、強度を改善した塗膜を用いた評価などを実施する必要がある。

３－３　事業化展開

平成 26 年度より、ユーザーワークを進めている。(電池メーカー7 社、車両メーカー3 社)

ユーザーのうち、2 社(車両メーカー1 社、電池メーカー1 社)において、良好な評価結果を得て、採用に向けた評価が進んでいる。

車両メーカーでは正極向けバインダーとして、他社水系バインダーよりスラリー安定性、塗工性、塗膜強度、電池特性の各点でバランスが良いとの評価を受けている。

平成 29～30 年に販売を計画中の電動車両への採用に向け、平成 28 年 6～7 月頃に、中量生産試作を実施する予定となっている。

また、電池メーカーでは新規開発の一次電池用として、採用に向けた電池評価が実施されている。塗膜強度、電池特性ともに他社品より良好との評価を受けている。現在、ライン製造試験を実施しており、性能評価で問題がなければ、平成 28 年の夏頃より電池ユーザーへの試作品提供を開始する予定となっている。加えて、平成 28 年の 4 月より、LIB での検討が予定されている。

LIB においては、採用実績が重要視されることが多いため、上記 2 社での採用を確定し実績化することで、他者へ再度展開を図る。

また、大きな市場となっている中国への販売についても、日本国内での採用実績が非常に重要となることから、上記２社への採用推進を重点的に行う。