

リチウムイオン二次電池合材スラリーにバインダーとして使われる PVDF の NMP 溶液の電気化学挙動

本田 千秋 (山形大学 大学院理工学研究科, tnr50404@st.yamagata-u.ac.jp)
 小野寺 伸也 (山形大学 大学院理工学研究科, tax98105@st.yamagata-u.ac.jp)
 伊藤 知之 (山形大学 大学院理工学研究科, twy67966@st.yamagata-u.ac.jp)
 小林 卓巨 (山形大学 大学院理工学研究科, tan72088@st.yamagata-u.ac.jp)
 伊藤 智博 (山形大学 大学院理工学研究科, tomohiro@yz.yamagata-u.ac.jp)
 立花 和宏 (山形大学 大学院理工学研究科, h9rbvq3x@yz.yamagata-u.ac.jp)
 仁科 辰夫 (山形大学 大学院理工学研究科, nishina@yz.yamagata-u.ac.jp)
 亀田 恭男 (山形大学 大学院理工学研究科, kameda@sci.kj.yamagata-u.ac.jp)

Evaluation of binder solution for a lithium ion rechargeable battery by low-frequency AC impedance method

Chiaki Honda (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Shinya Onodera (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Tomoyuki Ito (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Takumi Kobayashi (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Tomohiro Ito (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Kazuhiro Tachibana (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Tatsuo Nishina (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Yasuo Kameda (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)

要約

リチウムイオン二次電池の合剤スラリーにはPVDFがバインダーとして使われている。電池に要求される性能のパラダイムシフトに伴いPVDFのさらなる改善が求められている。しかしながら、PVDFの簡便な評価方法は見当たらない。本研究ではPVDFのNMP溶液の電気的物性について調査することを目的とし、交流インピーダンス法を使ってPVDFのNMP溶液の電気的物性について調査した。その結果、NMP単体とPVDFを溶解したNMPでは電気的物性が異なり、溶解したPVDFの種類によって低周波領域のインピーダンスに顕著な差が現れることを見出した。

キーワード

NMP, 交流インピーダンス, バインダー, PVDF, リチウムイオン二次電池

1. 緒言

「リチウムイオン二次電池の合剤スラリーに最適なバインダーをいかに選択するか？」それが筆者らの課題である。

電子絶縁体として電解質溶液を使う電池に固体の活物質を使うのは自然な選択肢であろう。しかしながら電池容器に固体、特に粉体を容易に充填するにあたって予め固体をペースト化することが望まれている。早くから乾電池などでは、カルボキシメチルセルロース(以下CMCと略す)などの増粘剤が粉体のペースト化に使われてきた。

リチウムイオン二次電池では有機電解液の導電性の低さを補うため、電極面積を広く、電極間距離を狭くする必要があった。そのため合剤スラリーを集電箔に塗布し、電極をセパレータとともに巻き取って製造するジェリーロール型の電池が普及した。

ここで合剤スラリーを集電箔に密着させるためにポリビニリデンフロライド(以下PVDFと略す)のN-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略す)溶液がバインダーとして使われるに至った。自動車用電池の開発に伴い、資源に乏しいコバルト系活

物質から他の活物質へのパラダイムシフトが余儀なくされ(Zhou et al., 2013)、それらの活物質と相性のよいバインダーが模索されはじめた。また電池の大型化に伴い、その構造もジェリーロール型からシート型へパラダイムシフトしつつあり、電池材料最適化のためのバインダーに関する知見が求められている(Wang et al., 2012)。そこでリチウムイオン二次電池合材スラリーにバインダーとして使われるPVDFのNMP溶液の電気化学挙動を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

使用した試薬を図1に、電極の寸法を図2に、電気化学セルの組み立てを図3に示す。以下、それぞれについての詳細を示す。

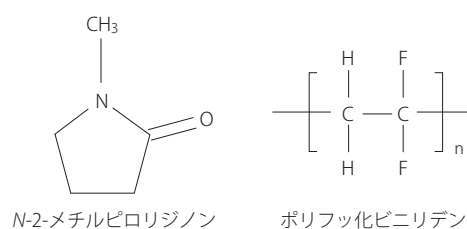


図1：使用した試薬のNMPとPVDFの構造式

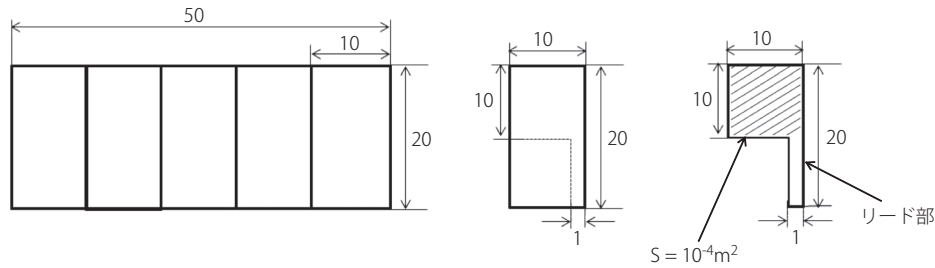


図2：アルミニウム電極の図面

図1に使用した試薬のNMPとPVDFの構造式を示す。PVDFのNMP溶液の濃度は、5 wt%のものを使用した。本論文では5種類のPVDFを使用し、PVDF①～⑤と記載してある。

図2にアルミニウム電極の図面を示す。アルミニウム(AC箔, 多結晶性, 純度99.99%, 厚み0.1 mm, 電解コンデンサー用, 昭和電工)を図2のようにカッターで切り抜き旗型に切り出した。電極斜線部の面積 S は 100 mm^2 。リード部分として $1 \times 10 \text{ mm}$ の柄の部分を作成した。

図3に電気化学セルを示す。アルミニウム電極のリード部をステンレス線に圧着端子、ねじ、ナットを用いて固定しこれをAl電極とし、Al電極を2本用意した。図3のように固定したAl電極をテフロンキャップの穴にステンレス線を挿入固定し、2本取り付け2極式セルとした。2本のAl電極間距離 d は 10 mm にした。測定試料の高さ l は 20 mm になるようにした。アルミニウム電極の斜線部分を測定する溶液に浸漬させた。これを電気化学セルとした。

測定方法の全体の概略を以下に示す。図4に交流重畳サイクリックボルタンメトリーのブロックダイアグラムを、図5にX-Yレコーダによる交流インピーダンス法(10 Hz以下)測定のプロックダイアグラムならびに図6に図5によるインピーダンス計算方法を、図7にロックインアンプによる交流インピーダンス(10 Hz以上)測定のプロックダイアグラムを示す。以下にその詳細を示す。

図4に交流重畳サイクリックボルタンメトリーのブロックダイアグラムを示す。測定機器にはファンクションジェネレー

タ(HB-104, 北斗電工)ポテンシostat(2020, TOHO TECHNICAL RESEARCH)、ロックインアンプ(LI-575, エヌエフ回路設計ブロック)、オシロスコープ(CS-4135A, TEXIO)、ファンクションジェネレータ(WF-1945B, エヌエフ回路設計ブロック)、X-Yレコーダ(WX1200, GRAPHTEC)を使用した。測定条件は、掃引速度 dE/dt は 0.01 V/sec 、掃引範囲 ΔE は $-6 \text{ V} \sim +6 \text{ V}$ 、印加電圧 $E_{p-p} = 0.01 \text{ V}_{p-p}$ 、周波数 $f = 1017 \text{ Hz}$ 。測定環境は温度を一定に保つためにインキュベータ(MIR-153, SANYO)を使用し、温度を $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ にして実験を行った。開回路電位 E_{cell} からアノード側へ掃引した。

図5にX-Yレコーダによる交流インピーダンス法(10 Hz以下)測定のプロックダイアグラムを示す。測定機器にはファンクションジェネレータ(WF-1958B, エヌエフ回路設計ブロック)、ポテンシostat(HA-150, 北斗電工)、X-Yレコーダ(WX1200, GRAPHTEC)、インキュベータ(MIR-153, SANYO)を用いて図4と同様温度を一定にし、測定を行った。図3に示した電気化学セルに周波数 $f = 0.01 \sim 0.1 \text{ Hz}$ 、印加電圧 $E_{p-p} = 1 \text{ V}_{p-p}$ で電流振幅 I_{p-p} を測定した。具体的には、X-Yレコーダを用いて、電気化学セルに流れた電流 $I(t)$ 、電圧 $E(t)$ を同時に記録した。

図6に図5によるインピーダンス計算方法を示す。電気化学セルに印加した電圧 $E(t)$ が最大となる時刻 t_1 を測定し、電流 $I(t)$ が最大となる時刻 t_2 をX-Yレコーダから読み取り、時間 $t_2 - t_1$ を周期 T で割り、全周角度 360° を掛けて位相角 φ を求めた。印加電圧 E_{p-p} と電流振幅 I_{p-p} よりインピーダンス $|Z|$ を計

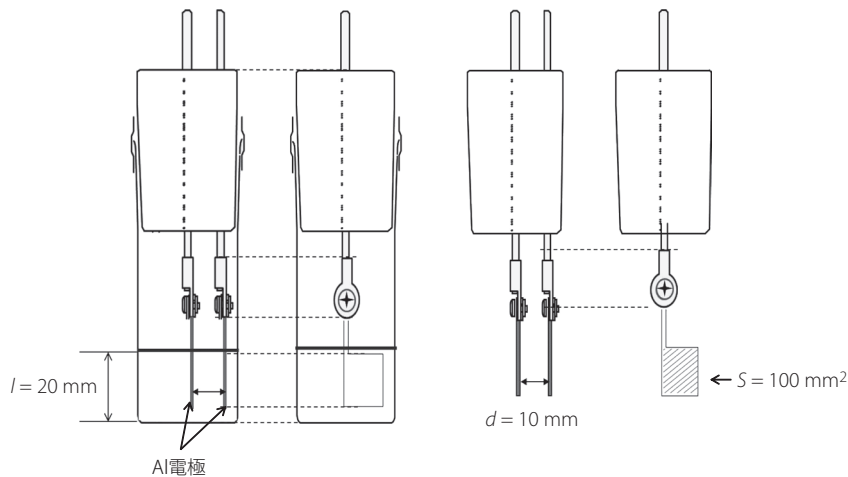


図3：電気化学セル

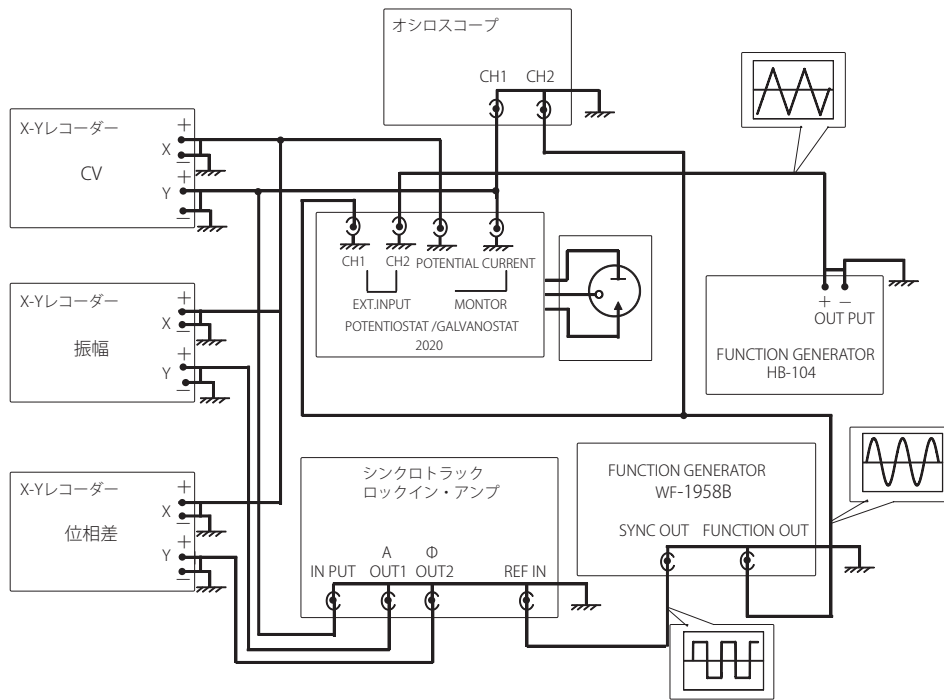


図4：交流重畳サイクリックボルタンメトリーのブロックダイアグラム

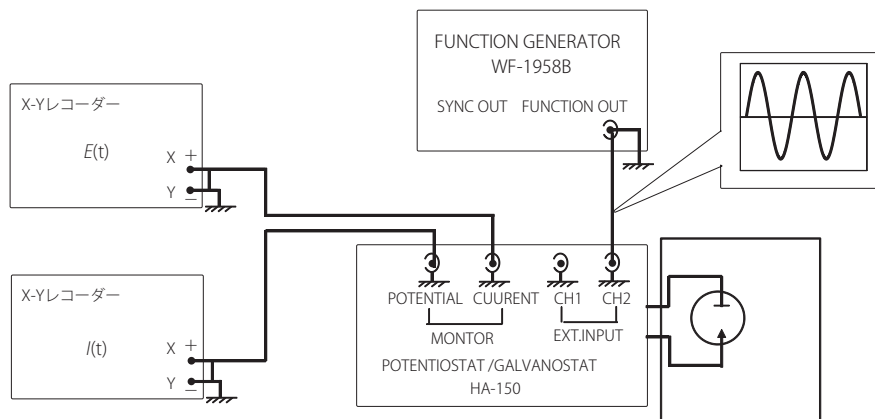


図5：X-Yレコーダによる交流インピーダンス法(10 Hz以下)測定のプロックダイアグラム

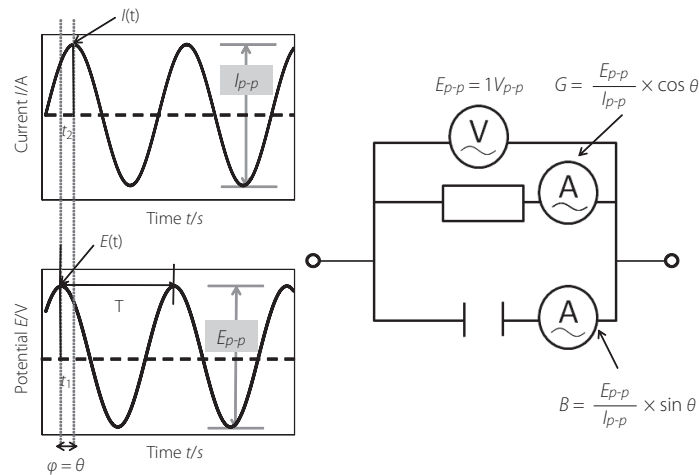


図6：図5によるインピーダンス計算方法

算した。

図7にロックインアンプによる交流インピーダンス (10 Hz 以上) 測定のプロックダイアグラムを示す。測定に使用した機器はポテンシostat (2020, TOHO)、ロックインアンプ (LI-575, エヌエフ回路設計ブロック)、オシロスコープ (CS-4135A, TEXIO)、ファンクションジェネレータ (WF-1945B, エヌエフ回路設計ブロック)、インキュベータ (MIR-153, SANYO) を用いた。測定条件は周波数 $f = 10$ Hz 以上、印加電圧 $E_{pp} = 1$ V_{pp} で行った。電流の実効値、位相角 ϕ をロックインアンプから読み取った。読み取った電流の実効値に $2\sqrt{2}$ かけ電流振幅 I_{pp} を求めた。

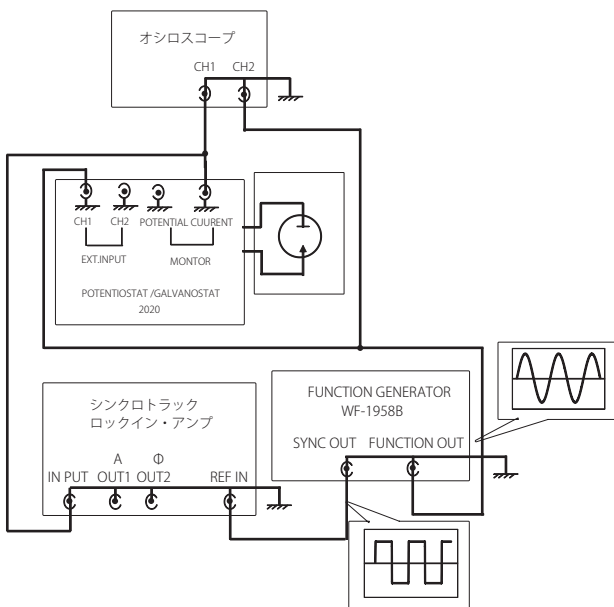


図7：ロックインアンプによる交流インピーダンス (10 Hz 以上) 測定のプロックダイアグラム

3. 結果

図8にNMPの交流重畳サイクリックボルタモグラムを示す。NMPは分子化合物であるにもかかわらず電流を流した。NMPのサイクリックボルタモグラムの挙動はサイクルごとに最大電流が減少し、5サイクルの間に $7 \mu\text{A}$ から $3 \mu\text{A}$ まで減少して

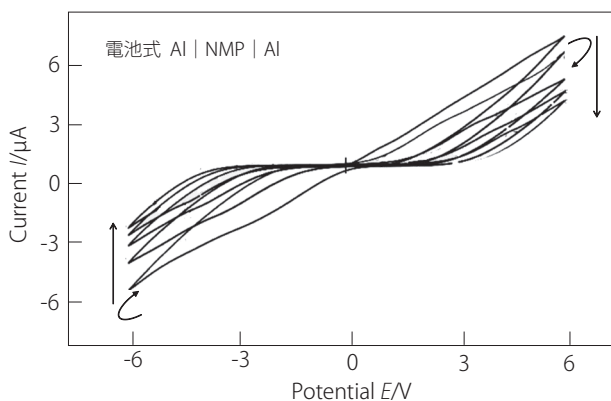


図8：NMPの交流重畳サイクリックボルタモグラム

いた。電流が流れているにもかかわらず、周波数が 1017 Hz の時NMPの位相角 ϕ は 0° ではなく 10° と大きかった。

図9にPVDFのNMP溶液の交流重畳サイクリックボルタモグラムを示す。PVDFのNMP溶液の交流重畳サイクリックボルタモグラムの挙動は図8のNMPのサイクリックボルタモグラムの挙動に比べて電圧に対して電流が平坦になる部分が存在した。PVDFのNMP溶液もNMP同様、電流が流れているにもかかわらず、周波数が 1017 Hz の時NMPの位相角 ϕ は 0° ではなく $10^\circ \sim 20^\circ$ と大きかった。

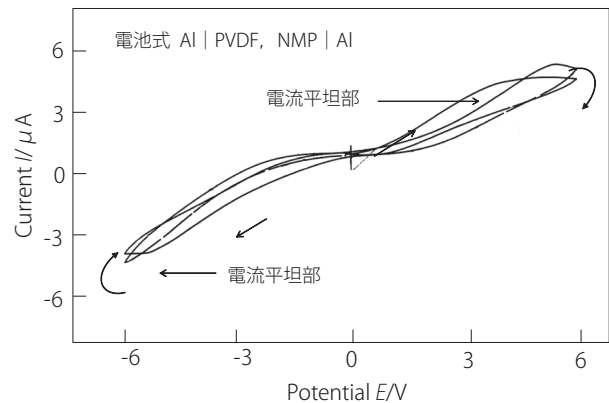


図9：PVDFのNMP溶液交流重畳サイクリックボルタモグラム

図10にPVDFのNMP溶液のボーデプロットを示す。0.01 ~ 0.1 Hz の間の低周波領域で位相角 ϕ の極大となる周波数 f_{max} が存在した。その周波数 f_{max} はPVDFのNMP溶液の種類によってそれぞれ異なった。また周波数が低くなるにつれて、PVDFのNMP溶液のインピーダンス $|Z|$ は急激に上昇した。

図11に図10のデータをコールコールプロットとして示す。0.01 ~ 0.1 Hz の間の低周波領域で円弧が現れた。NMPと

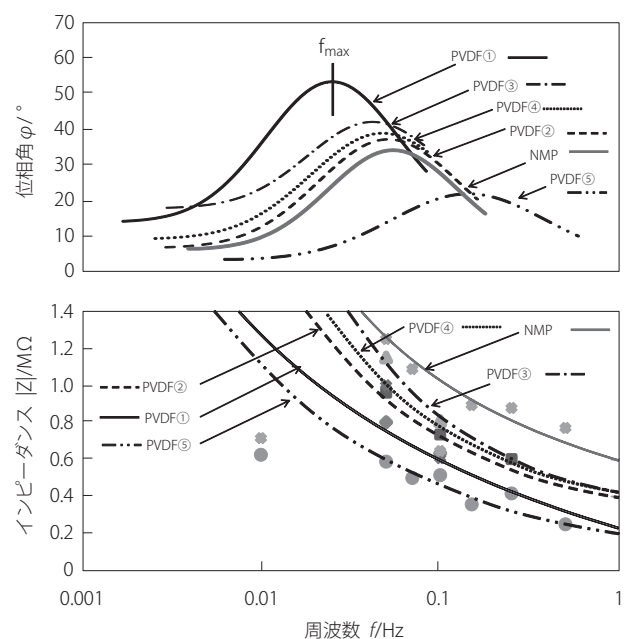


図10：PVDFのNMP溶液のボーデプロット

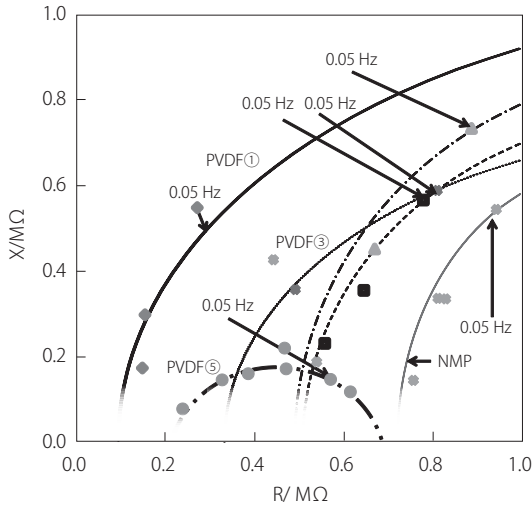


図11：コールコールプロット

PVDFのNMP溶液では円弧の高周波側のレジスタンス R_s の切片が異なった。PVDFのNMP溶液の種類でもレジスタンス R_s が異なった。NMPのレジスタンス R_s の切片は約0.7 MΩであった。PVDFのNMP溶液のレジスタンス R_s の溶液は小さいもので0.1 MΩ大きいもので0.5 MΩもあった。

図12にPVDFのNMP溶液のボデープロット (0.01 ~ 1 kHz)を示す。周波数0.01 Hz ~ 0.1 Hzでは図10に示したようにNMPの位相角 ϕ が極大となる周波数 f_{max} が存在した。周波数が0.1 Hz以降で位相角 ϕ は 0° を示した。周波数を数百Hz付近まで変化させると位相角 ϕ が再び上昇し始めた。PVDFの

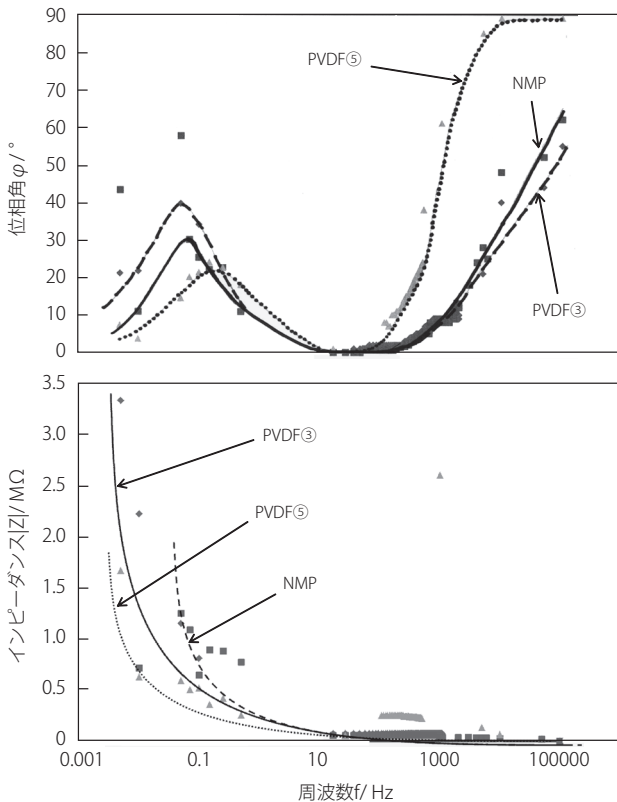


図12：PVDFのNMP溶液のボデープロット(0.01 ~ 1 kHz)

NMP溶液もNMPと同様に周波数0.1 Hz以降で位相角 ϕ は 0° を示し、周波数を数百Hz付近まで変化させると再び位相角 ϕ が上昇した。

4. 考察

図13に図3に示した電気化学セルの等価回路を示す。NMPとPVDFのNMP溶液の両方で周波数が0.05 Hz付近と500 Hz以上で位相角 ϕ の上昇が見られたことから、異なる特性の静電容量と電気抵抗の並列回路が直列に接続されていると考えた。周波数が0.05 Hz付近のインピーダンスから求めた静電容量 $C_{0.05}$ は1.5 μ F程度と大きく図3に示した10 mmの電極間距離から説明できる値ではないので、電極界面近傍に存在する静電容量に起因すると考えた。その界面容量は0.015 F/m²程度と推定される。この静電容量は二つの電極界面双方に存在するとして回路定数を静電容量 C_1 と電気抵抗 R_1 とした。静電容量 C_1 は $C_{0.05}$ の倍で約3 μ F程度、電気抵抗 R_1 は $R_{0.05}$ の半分で0.5 MΩ程度である。また500 Hz以上で観察される静電容量は0.5 pF程度と C_1 に比べて極めて小さくバルクに起因する静電容量と考えた。この誘電体バルク対応する回路定数を静電容量 C_2 と電気抵抗 R_2 とした。静電容量 C_2 は0.5 pF程度、電気抵抗 R_2 は0.1 MΩ程度である。静電容量 C_2 は静電容量 C_1 に比べて極めて小さいため、図10のコールコールプロットの円弧としては現れず、その切片が電気抵抗 R_2 となっている。

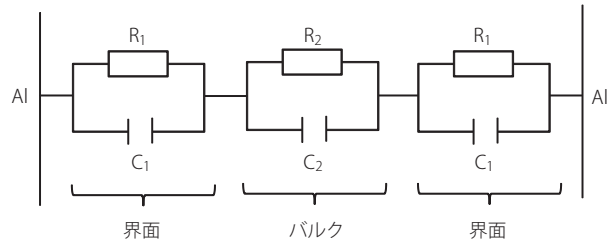


図13：電気化学セルの等価回路

図8や図9の見かけ上流れる電流は、電位掃引速度が0.05 Hz付近に近い領域であることから、電気双極子の配向の反転に伴う充電電流と解釈できる。特に図9の電流平坦部の存在は液晶分子のボルタモグラムでダイレクタの反転に伴う電流挙動と非常によく似ており、PVDFの存在がNMPの電気双極子の長距離の秩序構造に影響を与えていることを示唆している。誘電体バルクではNMPの誘電特性が表れていると考えられる。静電容量 C_2 から求まる誘電率は5.5 nF/m程度、比誘電率にして600と推定され、文献値33 (松好他, 2012) より大きい。このことはNMPの電気双極子の長距離秩序構造がバルク全体に及んでいる可能性を示唆している。NMPが会合してドメインを形成し、ドメイン境界に双極子が配列することで見かけの誘電率が大きくなっていることが考えられる。また静電容量 C_2 はPVDFの種類によって大きく異なり、やはりPVDFの存在がNMPの電気双極子の長距離の秩序構造に影響を与えていることを示唆している。

図14に以上の考察に基づくPVDFのNMP溶液中の電気双極子の長距離秩序に関する模式図を示す。アルミニウムの電極

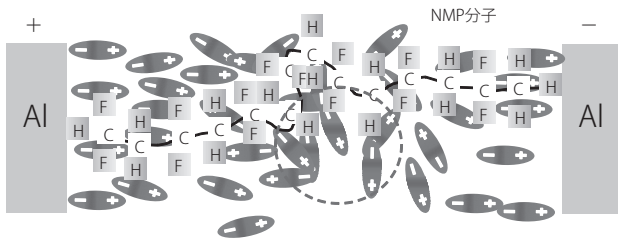


図14：PVDFのNMP溶液中の電気双極子の長距離秩序に関する模式図

近傍ではNMPが電気双極子となって空間電荷層を形成している。アルミニウムの電極から離れたバルクではNMPが会合しておりそのドメイン境界に電荷の集中があると考えられる。溶解したPVDFはそのドメインの構造に電氣的な影響を及ぼすために、PVDFの種類によってインピーダンスの周波数依存性が変化したと考えられる。

5. 結論

PVDFのNMP溶液とNMP単品は単純な誘電体としての挙動ではなく、そのインピーダンスは周波数依存性を持つことが明らかになった。PVDFのNMP溶液とNMP単品のインピーダンスの周波数特性は異なる。また溶解したPVDFの種類によってPVDFのNMP溶液のインピーダンスの周波数特性は異なる。電氣的物性の挙動の違いは、界面特性を反映していると思われる0.1 Hz程度の低周波領域と、バルク物性を反映していると思われる数100 Hz程度の周波数領域の位相角 φ の挙動が特に顕著である。

以上のことから本論文ではリチウムイオン二次電池合材スラリーにバインダーとして使われるPVDFのNMP溶液の電気化学挙動を明らかにすることができた。

参考文献

- 松好弘明・富田晴雄・西野仁・阪本浩規・真鍋享平・佐々木博一 (2012). 含窒素ヘテロ環化合物を電解液溶媒に用いたDSCの評価. *Electrochemistry*, Vol. 80, No. 7, 512-514.
- Wang, Z., Dupre, N., Gaillot, A., Lestriez, B., Martin, J., Daniel, L. and Guyomard, D. (2012). CMC as binder in $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 5V cathodes and their electrochemical performance for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, Vol. 62, 77-83.
- Zhou, X., Chen, M., Xiang, M., Bai, H. and Guo, J. (2013). Solid-state combustion synthesis of spinel LiMn_2O_4 using glucose as a fuel. *Ceramics International*, Vol. 39, 4783-4789.

(受稿：2013年6月19日 受理：2013年6月25日)