

水系カーボンスラリーにおける高分子添加剤の吸着挙動が電極微細構造におよぼす影響

TANAKA, Masaki / 田中, 勝己

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

61

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2020-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00022771>

水系カーボンスラリーにおける高分子添加剤の吸着挙動が電極微細構造におよぼす影響

EFFECT OF ADSORPTION BEHAVIOR OF POLYMER ADDITIVES
IN AQUEOUS CARBON SLURRY ON ELECTRODE MICROSTRUCTURE

田中勝己

Masaki TANAKA

指導教員 森隆昌

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

In this study, aqueous graphite slurries were prepared by using different mixing procedure of carboxymethyl cellulose (CMC) and styrene butadiene rubber (SBR), and sheet-casted to fabricate electrodes. Both of CMC and SBR adsorbed amounts were measured by UV-Vis and total organic carbon analyzer. In addition, the packing ability of the prepared slurry was evaluated by centrifugal sedimentation test. Then the resistivity of the casted sheet was measured. It was found that the changing the order of CMC and SBR addition caused the drastic change of the adsorbed amount of SBR, while the adsorbed amount of CMC hardly changed. It was also shown that the increase in the adsorbed amount of SBR made the resistivity of the electrode quite large. From the above results, we conclude that the addition of CMC before SBR addition in the slurry should be suitable to reduce the resistivity even though the additive dosages of CMC and SBR were fixed.

Key Words : Carbon slurry, Dispersion, Adsorption

1. 緒言

リチウムイオン電池の負極は、グラファイト粒子と分散剤やバインダーなどの高分子を溶媒に分散させたスラリーから作製されている。電極の特性は電極微細構造の影響を強く受ける。電極微細構造はスラリーの粒子集合状態に依存するため、分散剤・バインダーの種類や量を適切に選択し制御する必要がある。しかし、これらの高分子添加剤は電気抵抗が高く、電極表面における高分子の偏析が電極の電気抵抗増加の原因になることが知られている¹⁾。高分子の偏析には、スラリー中で高分子が粒子に吸着しているのか、フリーで存在しているのか、その存在状態が影響していると考えられるため、高分子の粒子への吸着挙動の理解が重要である。

しかしながら、これまでの研究では、添加剤の種類や量を変えて電極を作製し、電極性能を評価する場合はほとんどで、添加剤の粒子への吸着量の評価、並びに、調製したスラリーの特性評価については十分に行われておらず、最適なスラリー設計指針は必ずしも明確になっていない。

そこで本研究では、リチウムイオン電池負極スラリーにおいて、各添加剤の粒子への吸着量を評価するとともに、極板の体積抵抗率の測定を行い、添加剤の粒子への吸着挙動が電極微細構造形成に及ぼす影響の解明を目的とする。

2. 実験

(1) スラリー調製

試料粉体にはグラファイト (SG-BH8, 平均粒子径 8.58 μm , 伊藤黒鉛工業) を用いた。分散媒にはイオン交換水を使用し、分散剤にはカルボキシメチルセルロース (CMC, 東京化成工業), バインダーにはスチレンブタジエンゴム (SBR, JSR) を用いた。粒子濃度は 20 vol%, CMC の添加量は 0.80 mg/m^2 とし, SBR の添加量は 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0 mass% と変化させた。

スラリー調製は 2 通りの調製手順によりおこなった。1 つ目は、まず CMC 溶液とグラファイト粒子を混合してスラリーとし、その後、SBR 溶液をこのスラリーに添加して電極スラリーとした (以下 CMC \rightarrow SBR とする)。

2 つ目は、まず SBR 溶液とグラファイト粒子を混合してスラリーとし、その後、CMC 溶液をこのスラリーに添加して電極スラリーとした (以下 SBR \rightarrow CMC とする)。CMC \rightarrow SBR および SBR \rightarrow CMC で調製した電極スラリーは、いずれも組成が同じものである。

(2) スラリー評価

調製した電極スラリー中での、SBR の粒子への吸着量を評価した。調製した電極スラリーを濾過し、濾液をサンプリングした。得られた濾液に含まれる未吸着の SBR 濃度

を分光光度計 (V-770, 日本分光) で定量した. SBR 添加量と未吸着量の差から, 粒子への吸着量を求めた.

(3) シート成形

調製したスラリーを卓上コーターにより成形した. 得られたシート片について, 抵抗率計 (Loresta-GX, 三菱ケミカルアナリテック) を用いて体積抵抗率を測定し, マイクロメーターと電子天秤を用いて電極密度を測定した.

3. 結果

Fig.1 に各 SBR 添加量における電極の体積抵抗率を示す. 同じ SBR 添加量であっても, CMC→SBR の電極は SBR→CMC の電極に比べ体積抵抗率が低いという結果が得られた. また CMC→SBR は, SBR 添加量によらず体積抵抗率はほぼ一定であったが, SBR→CMC は, SBR の添加量の増加に伴って体積抵抗率は高くなるが, ある添加量からは体積抵抗率は低くなるという傾向を示した.

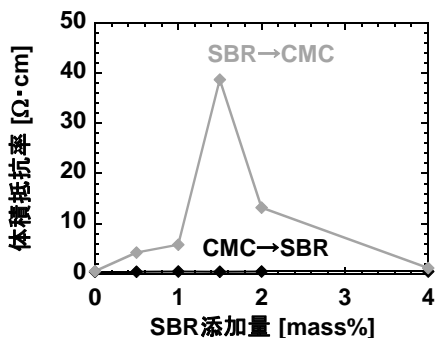


Fig.1 SBR 添加量が体積抵抗率に及ぼす影響

Fig.2 に電極密度の測定結果を示す. SBR→CMC の電極と CMC→SBR の電極の密度には大きな差がないことがわかる. また SBR の添加量によらず電極の密度はほぼ一定であった.

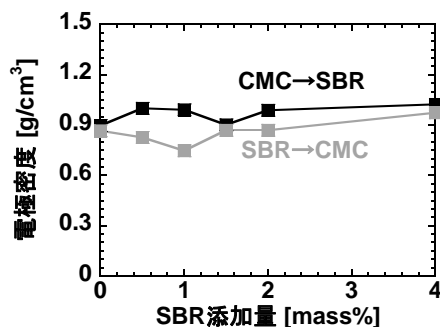


Fig.2 SBR 添加量が電極密度に及ぼす影響

Fig.3 には電極スラリーにおけるグラファイト粒子への SBR 吸着量を示す. CMC→SBR では, SBR を添加してもほとんど粒子へ吸着しないことがわかる. 一方 SBR→CMC では SBR は粒子へ吸着しており, SBR の吸着量は添加量の増加とともに大きくなった.

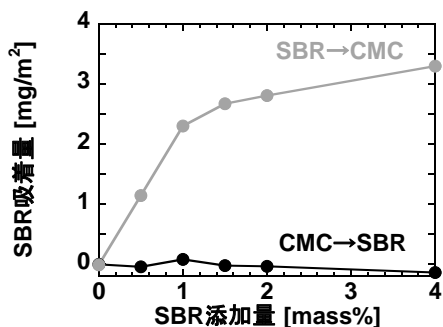


Fig.3 SBR 添加量と吸着量の関係

4. 考察

Figs.1, 2 の結果より作製された電極について, 電極密度が同じであっても, SBR を先に添加して調製したスラリーからは体積抵抗率が高い電極が得られ, SBR を後から添加して調製したスラリーからは体積抵抗率が低い電極が得られた. 体積抵抗率に影響する要因として電極内部の粒子同士の接触点数が考えられる. 電極密度は電極内部における粒子同士の接触点数の多さを表していることから, 今回の結果は粒子同士の接触点数が同じであるにも関わらず, 体積抵抗率の異なる電極が得られたことを示している.

また Figs.1,3 の結果より, SBR 添加量が同じにも関わらず, 添加剤の添加順序を変えたことによって吸着量に変化し, SBR 吸着量が少ないほうが体積抵抗率は小さくなることが分かった. SBR が粒子に吸着している場合は, 電極内部において SBR が粒子と粒子の間に存在し, 粒子同士が直に接触するのを妨げていると考えられる. したがって, 粒子同士の接触点に存在する SBR が原因となって, 体積抵抗率が高くなったと考えられる. 一方 SBR がほとんど粒子へ吸着していない電極では, 電極内部において SBR は粒子同士の接点ではなく, 粒子と粒子の隙間に存在していると考えられる. そのため粒子同士が直に接触している部分が存在し, SBR の存在によって体積抵抗率が大きくなることはなかったものと考えられる.

5. 結言

添加剤の添加順序を入れ替えて同じ組成のスラリーを調製し電極を作製した. 作製した電極の体積抵抗率, 電極密度, SBR 吸着量を評価した. その結果, SBR を先に添加した場合のスラリーでは SBR は粒子へ吸着し, 作製された電極の体積抵抗率が高い値を示した. 一方 SBR を後から添加した場合のスラリーでは SBR は粒子へはほとんど吸着せず, 電極の体積抵抗率は低い値を示した. より低い体積抵抗率の電極を作製するためには, スラリー調製において SBR の粒子への吸着を防ぐことが重要であると考えられる.

参考文献

- 1) H. Hagiwara, and W. J. Suszynski, J. Coat. Technol. Res, 11 (1) 11-17 (2014)