

マンガン含有 LIB 正極向け水系バインダーの開発

東 郷 英 一^{*1}
井 上 洋^{*1}
清 水 義 久^{*1}

Development of Water-based Binder for Manganese-containing LIB Positive Electrode.

Eiichi TOGO
Hiroshi INOUE
Yoshihisa SHIMIZU

We have developed a fluorine-free water-based binder that incorporates a Mn trapping function to suppress Mn elution and diffusion, which are fatal problems peculiar to Mn-containing active materials. When an LMO electrode using this binder was produced and subjected to charge-discharge evaluation at high temperature, the amount of Mn deposited on the negative electrode was reduced compared to the case where a PVDF binder was used, and the capacity retention rate was successfully improved. This is equivalent to the capacity retention rate of batteries using NCM, which is a widely used positive electrode active material. This developed product is a non-fluorine-based material and does not use organic solvents that have a negative impact on the environment, and thus it is expected that this material will contribute to society from the perspective of environmental protection.

1. はじめに

我々は供給不足の懸念の高いニッケルやコバルトを用いない安価なリチウムイオン電池（LIB）を社会に広く提供できるように、Mn 系正極活物質特有の課題の解決を目指し、環境負荷低減にも貢献できるフッ素フリーの水系バインダーを開発した。

2. 背景

LIB は正極、負極、セパレーター、電解液から構成され、リチウムイオンが両極間を往来することで充放電可能な蓄電池であり、現在の我々の生活には欠かせないアイテムとなっている。

正極は LIB の性能に大きく影響し、正極活物質、導

電助剤、それらを結着させるバインダーからなる。正極活物質のうち、最も使用されているのはニッケル-コバルト-マンガ三元系（NCM）と呼ばれる無機酸化物であるが、LIB の需要増加に対し、特にニッケル、コバルトは供給不足および価格高騰に陥る危険性が高くリサイクルによる再利用も検討されており^{1,2)}、これらを用いない正極活物質が期待されている。

ニッケル、コバルトを使用しない正極活物質としてはマンガ酸リチウム（LMO）などが挙げられる。LMO は一時期車載用途にも使用されていたが Mn 系正極活物質特有の低寿命といった課題を有していること、また NCM のような高性能な活物質の出現により、現在では注目度が低くなっている。

LMO の低寿命のメカニズムは、電解液中のごくわずかな水分と電解質である LiPF_6 が反応して発生するフッ酸により LMO から Mn イオンが電解液中に溶出、拡散し、負極上で還元され金属 Mn として堆積するこ

*1 ファンクショナルポリマー研究所 環境バイオグループ

とであると考えられている³⁾。負極には初期充電時に Solid Electrolyte Interphase (SEI) という電解液の分解物由来の被膜が形成され、負極保護層の役割を担うが、Mn 堆積により SEI が破壊され負極にダメージを与える。

LMO の Mn 溶出を抑制するために LMO 表面にアルミナをコーティングする手法などが提案されているが、実用化には至っていない⁴⁾。

このような背景から、正極活物質近傍に存在するバインダーへの Mn 捕捉機能の付与が効果的と考えられるが、正極では高電圧に晒されるためバインダーが酸化分解をしないことが必須条件となる。

現在、正極バインダーは耐酸化性のあるポリフッ化ビニリデン (PVDF) が主に使用されている。PVDF を用いる際、電極作製時には有機溶剤である N-メチルピロリドン (NMP) を使用するのが一般的である。NMP は欧州 REACH 規則の高懸念物質をはじめ、世界中で規制物質に指定されており、人体、環境への悪影響、さらには、作業環境の厳密な管理といった工程負荷が大きいことから脱 NMP が求められている⁵⁾。

負極のバインダーも当初は PVDF が使用されていたが、脱 NMP およびフッ素フリーの材料が求められた結果、現在ではスチレンブタジエンゴム (SBR) とカルボキシメチルセルロース (CMC) を用いた水系バインダーが主流となっている⁶⁾。

そこで我々は、耐酸化性を有し水溶性である非フッ素ポリマーを母体とし、Mn 捕捉機能をポリマーに付与することで、電解液中への Mn 溶出量および負極上への Mn 堆積量の低減を可能とする Mn 系正極活物質の長寿命化に有効なバインダー (以後、開発品) を開発した。本稿では開発品の基本物性、Mn 捕捉効果、電池評価結果について報告する。

なお、本開発品は環境負荷を低減可能な非フッ素、水系材料により、資源枯渇の危機にあるレアメタルを使用せずとも長時間安定に使用できる LIB を提供することで社会への貢献を目指す。

3. 実験

[1] 物性評価

(1) 熱物性

示差走査熱量計 DSC (株式会社日立ハイテクサイエンス製) を用い、開発品を 40℃ から 150℃ に昇温し -80℃ まで冷却した後、10℃/min で 150℃ まで昇温した時 (2nd スキャン) の熱物性測定を行った。

(2) 機械強度

開発品のキャストフィルムを作製し、テンシロン万能試験機 (株式会社エー・アンド・デイ製) にて引張試験を行った。試験は 23℃ において、引張速度 20mm/分 (初期つかみ治具間距離 15mm) で実施した。

(3) 耐酸化性

Gaussian による科学計算にて、HOMO エネルギー順位を算出した。対象はポリマーであるため、モノマー単位ユニットでの計算を行った。

[2] Mn 捕捉試験

(1) Mn 系活物質/開発品のコンポジット作製

LMO に対し 5 wt% の開発品を添加し、固形分濃度 9 wt% となるように水を加え分散後、エバポレーターにより濃縮したものを窒素雰囲気下 60℃ で常圧乾燥した。その後、80℃ で減圧乾燥を行い LMO/開発品のコンポジットを得た。開発品においては Mn 捕捉成分が 0 から 2.6mmol/g - 開発品の範囲のものを使用した。

さらに、一次電池用の正極活物質である電解二酸化マンガン (EMD) においても Mn が溶出することが知られている⁷⁾ ことから、EMD に対し 3 wt% の開発品を添加し LMO/開発品コンポジット作製と同様に EMD/開発品のコンポジットについても作製した。

(2) 評価方法

操作はグローブボックス内で実施した。グローブボックス内の水分環境は 0.5ppm であった。コンポジット 1 g を電解液 15mL と混合し、4 日間 85℃ で加熱し促進劣化を行った。その後、孔径 0.22 μm のポリテトラフルオロエチレンシリンジフィルターを通して電解液をバイアル瓶に回収した。酸分解/ICP-MS 法により、電解液中の Mn 量を定量した。LMO/開発品コンポジットを用いた実験では 1M LiPF₆ エチレンカーボネート (EC)/ジメチルカーボネート (DMC) = 1/2 (v/v)、水分 3.1ppm、HF11.9ppm 含有の電解液を使用した。EMD/開発品コンポジットを用いた実験では 30 日間 85℃ で加熱し促進劣化を行い、電解液には 1M LiClO₄ プロピレンカーボネート (PC)/ジメトキシエタン (DME) = 1/1 (v/v) を使用した。

[3] 電極・電池評価

(1) 電極作製

バインダーとして Mn 捕捉成分が 1.2mmol/g - 開

発品である開発品を用い、電極組成が LMO / 導電助剤 (アセチレンブラック) / バインダー = 94 / 3 / 3 (wt%) となる正極を水系で作製した。

比較として、常用される PVDF バインダーを用い、NMP 溶剤系にて同電極組成の LMO 正極を作製した。さらに、バインダーに PVDF を用い、NMP 溶剤系にて同電極組成の NCM523 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$) 正極を作製した。

(2) 電池作製、評価

電池の組み立て前には、水系の開発品を用いた電極は真空乾燥温度を 120℃で行い、NMP 溶剤系の PVDF を用いた電極は 150℃で行った。

負極はグラファイト / バインダー (PVDF) = 95 / 5 (wt%) の電極組成で正極容量と負極容量の比率 (A / C 比) が 1.2 となるように作製した。

LIB のセル形状はラミネートセルで作製した。正極サイズは 50mm × 30mm とした。正極合材層と負極合材層を向かい合わせ、その間にセパレーターを設置し、ラミネートパックに封入後、電解液 (1M LiPF_6 EC / ジエチルカーボネート (DEC) = 1 / 1(v / v)、EC / DEC に対しビニレンカーボネート (VC) を 1wt% 添加) を注液し、タブリードを取り付け LIB を作製した。

1) 初期充放電評価

初回充放電は 24℃で行った。電圧範囲は 4.2V–3.0V とした。

充電方法は、まず充電率 (SOC) 10% まで 0.1C レートで設定上限電圧 4.2V で 1 時間 CC (Constant Current; 定電流) 充電を行い、15 時間休止後、電解液の含浸を行った。ここで C レートとは理論容量までの満充電および完全放電にかかる時間であり、xC レートの場合 1/x 時間で満充電および完全放電する電流速度を表す。次に SOC60% まで 0.1C レートで設定上限電圧 4.2V で 5 時間 CC 充電を行い、24 時間休止し、その間に SEI 形成を行った。最後に SOC100% まで 0.1C レートで CC–CV (Constant Current–Constant Voltage; 定電流で行った後、所定の電圧に到達した時点で定電圧に切り替え、電流値が設定値を下回った時点で停止する (カット) 方法) 充電を行い、0.05C レート相当の電流値に到達した時点で充電を終了した。その後、0.1C レートで 3.0V まで CC 放電した。

次に容量確認を行った。24℃条件下で 0.2C レート、上限電圧 4.2V にて CC–CV 充電を行い 0.05C レート相当の電流値でカットした後、0.2C レートで 3.0V ま

で CC 放電した。

2) 60℃サイクル特性評価

容量確認後、60℃条件下にて充放電を繰り返し行った。

1, 10, 20, 50, 100 サイクル目は充電条件 0.2C、4.2V、CC–CV 0.05C レートカット、放電条件 0.2C レート、3.0V、CC で行い、1, 10, 20, 50, 100 サイクル以外は加速評価のため、充電 1C レート、4.2V、CC–CV 0.05C レートカット、放電 1C レート、3.0V、CC の条件で行った。

3) 負極への Mn 堆積量の測定

60℃サイクル評価終了後のラミネートセルを分解し、負極を取り出し、DMC で洗浄および風乾を行った。負極を 16mm Φ に打抜き、5wt% 硫酸 / 3wt% 過酸化水素の混合水溶液 10mL に浸漬後、超音波照射により Mn、Li、銅箔を溶解させ、溶解液を純水で 100mL にメスアップ後、5C ろ紙でろ過を実施した。ろ液を ICP 分析により、Mn を定量した。

4. 結果と考察

[1] 物性評価

(1) 熱物性

融点は観測されず、139℃でガラス転移と思われる挙動が観測された。LIB の使用温度環境において、本開発品は構造変化を伴わないことが分かった。

(2) 機械強度

開発品のキャストフィルムは、引張強度 15.4MPa、引張伸び 31%を示した。

(3) 耐酸化性

開発品、PVDF のほかに、汎用ポリマーでありセパレーターにも用いられているポリエチレン、水溶性ポリマーであるポリアクリル酸ナトリウム、負極の増粘剤に使用されている CMC について HOMO エネルギー準位を算出した。HOMO エネルギー準位が低いほど電子を取りにくい、すなわち、酸化しにくいことを表す。

Gaussian 計算の結果を Table 1 に示す。開発品は -11.1eV であり PVDF と同等の耐酸化性であることが見積れた。一方、その他のポリマーは -6.0 から -7.4eV と PVDF に比べ耐酸化性が低いことが分かった。

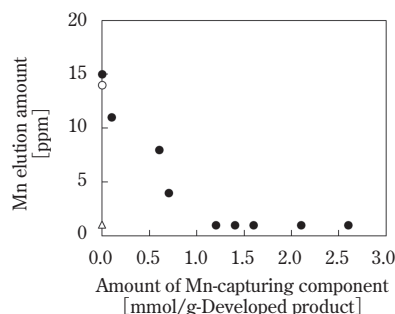
Table 1 Gaussian による HOMO エネルギー準位計算結果

ポリマー	HOMO エネルギー準位 [eV]
開発品	-11.1
PVDF	-11.2
ポリエチレン	-7.4
ポリアクリル酸ナトリウム	-6.0
CMC	-6.3

[2] Mn 捕捉試験**(1) Mn 溶出量**

電解液中の Mn 定量において、本方法では測定下限値が 1ppm であることから、1ppm 以下の結果についても 1ppm と表記した。

LMO からの Mn 溶出評価結果を Fig. 1 に示す。Mn 捕捉成分を導入していない場合、本条件での LMO からの電解液への Mn 溶出量は 14ppm であった。Mn 捕捉成分をバインダーに導入することで Mn 溶出量が低減していき、開発品 1g 中に 1.2mmol 以上の Mn 捕捉成分が導入された場合に Mn 溶出量が 1ppm 以下となり、1/10 以上の溶出低減効果が確認できた。この値は NCM523 からの Mn 溶出量と同等の値であることも確認した。

**Fig. 1** LMO からの Mn 溶出量
(●: LMO / 開発品, ○: LMO, △: NCM523)

EMD からの Mn 溶出評価結果を Fig. 2 に示す。LMO での検討と同様に Mn 捕捉成分を導入していない場合、本条件での EMD からの電解液への Mn 溶出量は 28ppm であった。Mn 捕捉成分を開発品 1g 中に 0.54mmol 以上導入することで Mn 溶出量が 1ppm 以下に低減することが確認できた。

以上より、本開発品は活物質の種類に問わず、Mn 含有活物質を含む正極からの Mn 溶出抑制の効果が得られることを確認した。

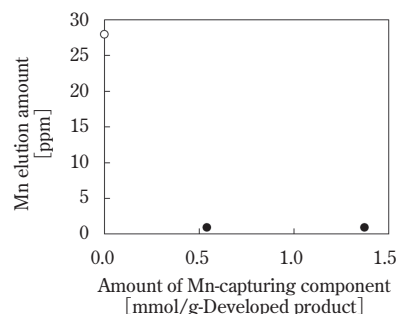
[3] 電極・電池評価**(1) 電極作製**

使用したバインダーは Mn 捕捉効果が得られる最小量の Mn 捕捉成分量である 1.2mmol/g-開発品を用いた。

Table 2 に示すように、作製した電極の塗工重量、合材層厚み、電極密度を確認した。

(2) 電池作製、評価**1) 初期充放電評価**

LIB の初期充放電結果を Table 3 に示す。本開発品は非フッ素材料であるが、従来のフッ素材料である

**Fig. 2** EMD からの Mn 溶出量
(●: EMD / 開発品, ○: EMD)**Table 2** 電極構造

LMO/導電助剤/バインダー [wt%]	バインダー	塗工重量 [mg/cm ²]	合材層厚み [μm]	電極密度 [g/cm ³]
94 / 3 / 3	開発品	15.2	64.5	2.35
94 / 3 / 3	PVDF	21.2	92.0	2.30

Table 3 初期充放電結果 (24℃)

バインダー	充電容量 [mAh/g]	1st 放電容量 [mAh/g]	クローン効率 [%]	2nd 放電容量 [mAh/g]
開発品	94.5	83.5	88.4	82.0
PVDF	99.3	87.3	87.9	86.3

PVDF と同様に充放電が可能であった。

初期充放電では開発品を用いた方が、容量がわずかに小さいが、充放電サイクル特性に大きな影響は無いと判断した。一方で、充電容量に対する放電容量の比であるクーロン効率はわずかに高く良好であった。クーロン効率は充電時の副反応あるいは放電時に作用しなかったリチウムイオンの存在により低下するため、開発品の使用により、それらの要因が改善されていると考えられる。

2) 60℃サイクル特性評価

60℃サイクル試験における放電容量維持率を Fig. 3 に示す。PVDF バインダーを用いた LMO 電極の 100 サイクルの容量維持率 82% に対し、開発品を用いた LMO 電極では、89% に向上した。さらに、目標とする NCM523 / PVDF 電極では容量維持率が 87% であったことから、開発品の使用により、LMO のサイクル特性を NCM523 相当に改善することが可能であることを確認した。

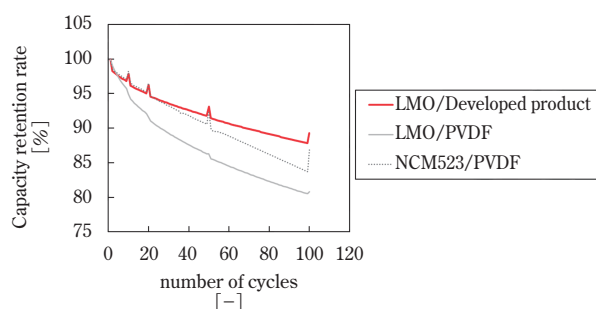


Fig. 3 60℃サイクル特性評価結果

(充電条件：4.2V、CC-CV、0.05C レートカット、放電条件：3.0V、CC)
1, 10, 20, 50, 100 サイクル目 0.2C レート
1, 10, 20, 50, 100 サイクル以外 1C レート

3) 負極への Mn 堆積量の測定

Mn 捕捉試験において開発品の使用により LMO の Mn 溶出量が NCM523 相当に低減した効果と 60℃ サイクル特性の改善効果の相関を調べるため、100 サイクル終了後の LIB を分解し、ICP 分析により、負極上に堆積した Mn を定量した。容量維持率と Mn 堆積量の相関を Fig. 4 に示す。

Mn 含有活物質においては種類に依らず、容量維持率が高いほど負極上への Mn 堆積量が低減されていることが確認できた。NCM523 / PVDF 電極と LMO / 開発品電極を用いた LIB の負極上 Mn 量は同等であったことから、Mn 捕捉試験の結果とも一致した。

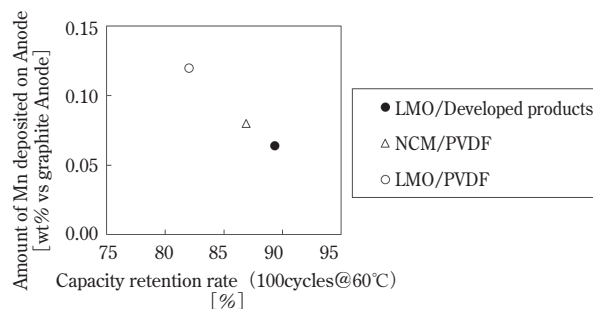


Fig. 4 負極 Mn 堆積量と容量維持率の関係

5. まとめ

我々は、Mn 捕捉機能を有する水系バインダーを開発した。本開発品は Mn 含有活物質特有の致命的課題である Mn 溶出および拡散を正極内部で効率的に捕捉し、Mn 含有 LIB の寿命改善を可能とした。

また、本開発品は非フッ素系材料であるにもかかわらず、高電圧下でも耐える耐酸化特性を有しているため、従来のフッ素系材料からの脱却も可能となる。さらに、環境に負荷を与える有機溶剤を使用しないため、環境保護の観点からも社会に貢献できる材料であると期待している。

6. 参考文献

- 1) Y. Yamashita et al., *Journal of MMIJ*, **137**(10), 98-102(2021)
- 2) X. Zheng et al., *Engineering*, **4**, 361-370(2018)
- 3) X. Xiao et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 10398(2014)
- 4) R. Younesi et al., *ChemElectroChem.*, **8**, 1516-1523(2021)
- 5) R. Vidal et al., *Nature Sustainability*, **4**, 277-285(2021)
- 6) M. Zarei-Jelyani et al., *JREE.*, **5**(4), 34-39(2018)
- 7) 植谷 慶雄、電気化学および工業物理化学、**53** (4)、234-238(1985)

