

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
関西大学	准教授	山縣雅紀

研究テーマ

蓄電デバイスの超高出力化を可能にする天然高分子の探索

研究報告

1. 研究の背景と目的

自然エネルギーを含めた電気エネルギーの高効率利用の実現には、エネルギーを一時的に貯蔵し、必要に応じて安定供給することが可能となるリチウムイオン電池や電気化学キャパシタなどの利用が効果的である。これらの蓄電デバイスを構成する電極は、電気エネルギーの蓄電に直接関わる活物質、これらの導通パスを担う導電助剤、バインダー、および集電体から構成される。蓄電デバイスの特性は電極に大きく依存し、それは、それぞれの材料自身の特性とそれらの組み合わせ方に大きく影響を受ける。特にバインダーは合材層内の活物質および、導電助剤、集電体を接着する役割を担い、デバイスのサイクル特性や出力特性を左右する重要な材料であるが、その研究例は非常に少ない。

本研究では、天然高分子を合材電極のバインダーとして用い、リチウムイオン電池や電気化学キャパシタなどの蓄電デバイスへ適用し、デバイスの超高出力化を達成、実用化の目処を確立することを目的とする。

2. 研究成果及び考察

2.1 リチウムイオン電池正極用バインダーに関する基礎的研究

本研究で提案する天然物由来バインダーの基礎的な知見を得る目的で、次世代リチウムイオン電池の正極活物質として注目されている $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNM) を対象に評価を行った。一般的に、リチウムイオン電池を構成する2つの電極(正極および負極)のうち、負極では水系バインダーが利用されている事例があるが、正極では高電位かつ、活物質と水との反応性、アルミニウム集電体との反応性など、種々の問題が生じるため、水系バインダーが利用されている事例はほぼ皆無であり、一方で従来より用いられている非水系バインダーでは、製造工程で有機溶媒を利用することから、環境負荷が大きいことが懸念されており、水系での製造手法が望まれるからである。今回我々が提案する天然物由来バインダーとしてアルギン酸塩を選択し、LNM電極の水性化に取り組み、様々な電極特性や電気化学特性の評価を行った。

予備検討として、種々のアルギン酸塩(アルギン酸ナトリウム、アルギン酸マグネシウム、アルギン酸)をLNM正極用のバインダーとして適用を試みた。いずれのアルギン酸塩でもLNMの電極シートの作製に成功したが、アルギン酸(Alg-H)を適用した電極シートは、活物質層の剥離やひび割れなく、また、さまざまな機械的強度評価からも従来の非水系バインダー(ポリフッ化ビニリデン、PVdF)系を凌駕する強度を示した。以降、Alg-Hについて詳細な検討を行った。

表1にスラリー(電極材料を溶媒に分散させたもの)のpH測定の結果を示す。LNM(活物質のみ)に水を添加するとpHは10.5まで上昇した。これはLNMが水と反応することに由来する。このスラリーアルカリ化は、さらにAl集電体の腐食を引き起こすため、正常な電極製造は不可能となる。このスラリーに代表的な水系バインダーであるカルボキシメチルセルロース(CMC)を共存させた場合も、スラリーのpHは上昇するのに対し、Alg-Hを共存させるとアルカリ化を抑制できた。このことからAlg-Hを用いることで活物質の腐食およびAl集電箔の腐食を引き起こさない電極製造が可能といえる。

表1 電極スラリー(LNM + H₂O, LNM + H₂O + AlgH, and LNM + H₂O + CMC)のpH.

Electrode slurry	pH
LNM + H ₂ O	8.73
LNM + H ₂ O + Alg-H	3.57
LNM + H ₂ O + CMC	8.13

続いて、作製したAlg-Hをバインダーとして用いたLNM正極について電気化学特性を評価した。図1aに充放電レート0.1 Cにおけるハーフセルの充放電カーブを示す(作動電圧：3.5 - 4.9 V)。比較として現在利用されている非水系バインダーのPVdFを利用して作製したLNM正極の結果も併せて示す。測定は作製したLNM正極、対極に金属リチウム、電解液に六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) を溶解させたエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) の混合溶液であり、標準的な組み合わせである。Alg-Hバインダー系の充放電曲線は、比較のPVdFバインダー系 (図1b)とほぼ同じであり、高電圧系においても安定に作動している。従来より知られているどの水系バインダーでも、5 V (vs. Li/Li⁺)近い電位で充放電が可能なものはほとんどない。

続いて、作製したLNM電極の出力特性を評価した。Alg-Hバインダーを適用したLNM正極はPVdF系に比べて高出力時の容量保持率 (1 Cレートに対する容量の割合。ここで1 Cレートとは、1時間で放電が完了する程度の電流密度を表すものである。2 Cレートは1/2 = 0.5 = 30分で放電が完了する電流密度である。) が高く、よって、Alg-Hをバインダーとして適用することは、電池特性の向上に対しても有効であることが示された。(図2) 以上より、アルギン酸はLIBの高い作動電圧、特に正極由来の高い酸化電位においても十分な耐久性があり、前述のとおりアルカリ化抑制効果によるアルミ箔腐食反応の排除でき、さらに電池特性をも向上させることが可能な理想的なバインダー材料であることが明らかとなった。

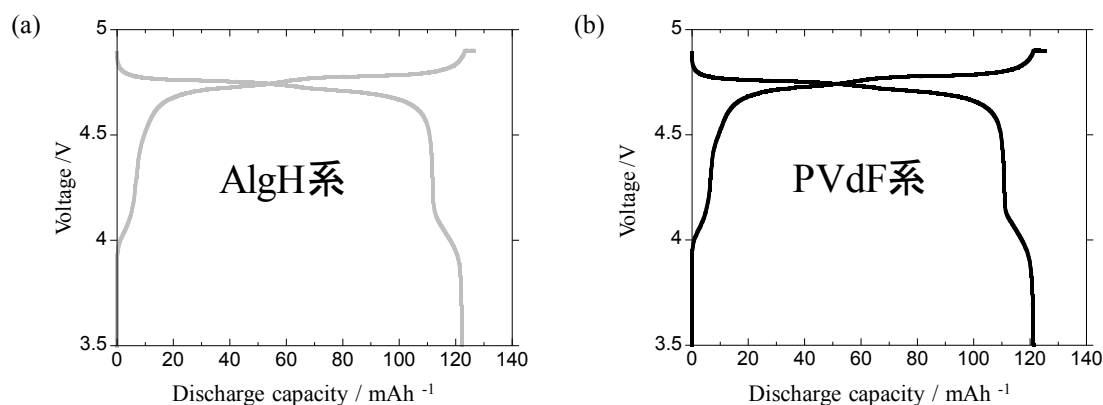


図 1 Alg-H および PVdF バインダーを適用した LNM 正極の充放電曲線. 電解液: 1.0 mol dm⁻³ LiPF₆/EC+DMC.

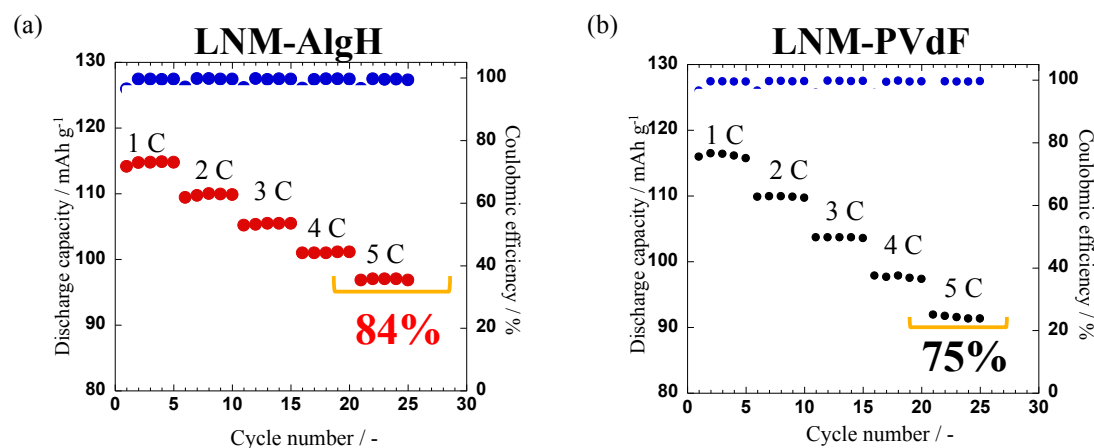


図 2 (a) Alg-H および (b) PVdF バインダーを適用した LNM 正極の出力特性. 電解液: 1.0 mol dm⁻³ LiPF₆/EC+DMC

2.2 他の天然物系バインダーの探索

本項目では、天然物由来高分子であるアルギン酸塩が、電池用バインダーとして非常に有効であることが判明したことを受けて、さらに同様の効果が期待される新規バインダー材料の探索を行った。

一つは、アルギン酸塩と同じく多糖類系の天然高分子であるキトサン (Chi)、二つ目にタンパク質系で食品などにてゲル化剤として利用されているゼラチン (Glt) を候補とした。キトサンは、カニなどの甲殻類由来 (甲羅部分) であり、ゼラチンは魚、豚などの動物由来 (皮などに含まれる) である。いずれの材料も天然物であることから環境負荷がほとんどなく、かつ、市場に多く出回っているため、産業的にも利用効果が高い。これら 2 つの天然高分子をアルギン酸塩同様にリチウムイオン電池電極用バインダーとしての可能性を評価した。具体的には、これらのバインダーを用いた $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) 正極を作製し、物性評価および電気化学試験の挙動を評価した。NMC も次世代正極活物質として広く検討されている。図 3a に Chi をバインダーとした NMC 正極の充放電サイクル特性を示す。Chi バインダーでは電極作製時に Chi 溶液に含まれる酢酸量 (酢酸は Chi を水に溶解させるために用いている) により充放電挙動に差が生じ、酢酸含有量 1.0 wt.% のものが最も安定に動作し、放電容量値は PVdF 系と同等であった。同様に、Glt をバインダーとして適用した NMC 正極の充放電サイクル特性を図 3b に示す。放電容量およびサイクル安定性は PVdF 系と同等であった。以上より、Chi および Glt バインダーは 4.2 V という高い電圧に対して、電気化学的に安定であり、正極用バインダーとして適用可能であることがわかった。さらに Glt 系の合剤電極強度は、アルギン酸塩も含めたすべてのバインダー系の中で最も高く、今後のバインダーの最適化や電極作製時の条件などの検討を行うことで、工業的にも有効なバインダーと考えられる。

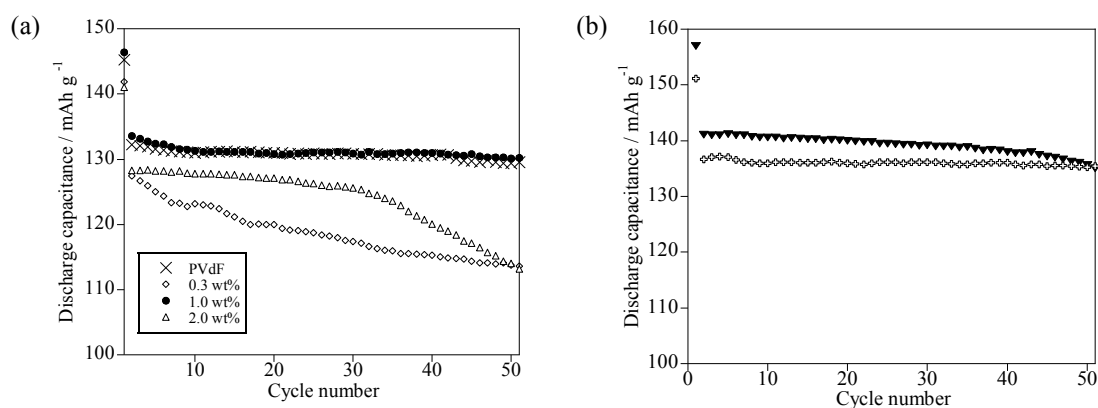


図 3 (a)キトサン (キトサン溶液時の酢酸量 0.3、1.0、2.0 wt.%のもの) および PVdF バインダーを適用した NMC 正極の 1C/1C での充放電サイクル特性. (b) Glt (▼) および PVdF (+) バインダーを適用した NMC 正極の 1C/1C 充放電サイクル特性.

2.3 他の天然物系バインダーの探索

最後に、2.1で得られたAlg-Hバインダーを利用したプロトタイプセル (容量1.0 Ah) を作製し、その動作確認を行うことで、電極シート強度の確認、実用化セルまでの課題の抽出、今後の設計方針の設定ができた。

3. 将来展望

種々のアルギン酸系バインダーを評価し、特にAlg-Hの有効性を見出すことに成功した。特に機械的強度に優れていることから、現状の電極作製プロセスに転用可能であり、実用可能性も高い。よって、アルギン酸系バインダーが従来品と置き換えることが可能であることを示すことができ、本研究の目標を達成したといえる。

一方で、アルギン酸系に限らず、類似の性質をもつ新たなバインダーについて検討し、キトサン系およびゼラチン系を見出すことができた。これらの新規バインダーは、高分子自身の最適化 (分子量など)、活物質とのマッチング、電極スラリー調整などを経て、アルギン酸と同等の電池特性を目指す。

今後、これらの成果を基に、本研究代表者らが2014年4月に設立した関西大学発ベンチャーである株式会社アイ・エレクトロライト (www.ielectrolyte.com) にて、バインダーの商品化の検討を行い、1年以内に少量サンプルの供給、数年以内に開発したバインダーを適用した電極シートの供給、5年を目処にアルギン酸塩系バインダーを取り入れたプロトタイプ電池の構築を目指す。

4. 研究発表

- [1] 下和佐直輝, 河野通之, 副田和位, 山縣雅紀 他, 第56回電池討論会,3B17, 2015.
- [2] 副田和位, 山縣雅紀, 河野通之, 石川正司, 第56回電池討論会, 3B18, 2015.