

電極塗布乾燥プロセスでの電極構造変化と放電特性の影響

(東北大 NICHe, LIBTEC*) ○畠山 望, 鈴木悦子, 大串巧太郎, 三浦隆治, 鈴木 愛, 宮本 明, 幸 琢寛*, 小山 章*, 江田信夫*, 長井 龍*, 太田 璋*

Electrode Structure Change in Coating and Drying Processes and its Influence on Discharge Characteristics

Nozomu Hatakeyama, Etsuko Suzuki, Kotaro Okushi, Ryuji Miura, Ai Suzuki, Akira Miyamoto, Takuhiro Miyuki*, Akira Koyama*, Nobuo Eda*, Ryo Nagai*, Akira Ota*

New Industry Creation Hatchery Center(NICHe), Tohoku University, 6-6-10 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

*Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Center(LIBTEC), 1-8-31 Midorigaoka,, Ikeda City, Osaka Prefecture 563-8577, Japan

Defects of binder materials in the lithium-ion battery electrodes during coating and drying processes at different temperatures have been analyzed by using a original mesoscopic simulator in comparison with the experimental results. In addition, a novel charge/discharge simulator extended from the Newman model has been developed in order to analyze how the actual electrodes structure such as three dimensional FB-SEM data affects the load characteristics.

1. 緒言

リチウムイオン電池電極は、活物質、導電助剤、バインダーから構成される。塗料を調整し集電体上に塗布・乾燥・プレスを経て電極とする。このプロセスで乾燥速度が速くなると、電極表面部にバインダーが濃縮される傾向がある。この現象は表面部の目詰まりを引き起こし、電池特性の低下につながる。各種乾燥条件でのバインダーの偏りを観察し、多孔質シミュレータに塗料粘度と拡散係数の温度変化を組み合わせ、乾燥過程におけるこの現象を可視化することを試みた。

一方、電極の厚み方向の不均一構造が特性にどのように影響するのかを予測するため、Newman 式をベースにした改良充放電シミュレータを作成した。FIB-SEM など観察される実際の三次元電極内部構造データの解析結果をパラメータとして考慮することにより、電極構造が特性に影響する様子を考察することが可能となった。

2. 計算方法

活物質、導電助剤、バインダーからなる乾燥前電極構造のモデル化には、独自の多孔質シミュレータを利用した。各材料の体積分率、粒子径、質量等の物性は、実際の条件を用いている。各温度における蒸発過程は、Kinetic Monte Carlo (KMC)法に基づいたメソ・シミュレータを開発して¹⁾、計算を行っている。

実際にこのように構築される電極構造は、FIB-SEM により三次元データ化することが可能である。このようにして得られる正極および負極の電極構造を解析して、厚み方向に分布を持った各種材料の占有率や屈曲度を求め、Newman モデル²⁾を改良した新規充放電特性シミュレータにこれを挿入して負荷特性を計算することにより、各電極構造の影響が考察できる。

3. 結果と考察

正極材料塗布構造モデルの乾燥プロセスを KMC シミュレータにより計算した結果を Fig. 1 に示す。乾燥温度が高くなると、微小なバインダー粒子が蒸発表面に局在化する様子が計算された。これは、実測で観測されている現象をよく再現している。それぞれの材料組成で適切な乾燥条件をシミュレーションにより求めることが可能となる。

FIB-SEM により得られた電極構造の可視化例を Fig. 2 に示す。NCM 正極および炭素系負極それぞれ、材料により特徴的な構造を示し、これが電池特性に影響していると考えられる。このようにして得られる実際の電極三次元構造データから、活物質、バインダー、空隙を厚み方向一次元分布として抽出し、これをそのまま改良充放電シミュレータの入力値として負荷特性計算を行った結果を、実測値と比較して Fig. 3 に示す。空隙構造の電池特性に対する影響を、曲路率の空隙度依存性として評価するツールとして期待される。

参考文献

- 1) A. Suzuki, Y. Ohno, M. C. Williams, R. Miura, K. Inaba, N. Hatakeyama, H. Takaba, M. Hori, and A. Miyamoto, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**(23), 18272-18289, (2012).
 - 2) M. Doyle, J. Newman, *J.Electrochem. Soc.*, **140**(6), 1526 (1993).
- 本研究は NEDO 「次世代蓄電池材料評価技術開発」 の助成を受けた。

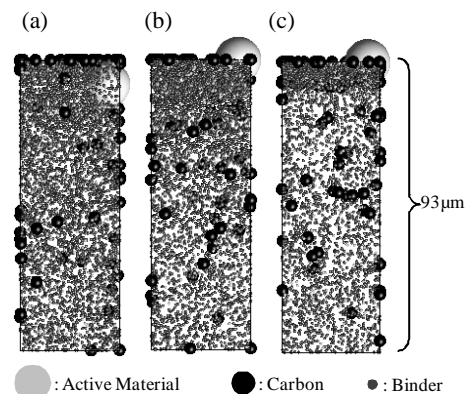


Fig. 1. Simulation results of coating and drying processes of cathode electrode at different temperatures. (a) 90°C, (b) 150°C, and (c) 350°C.

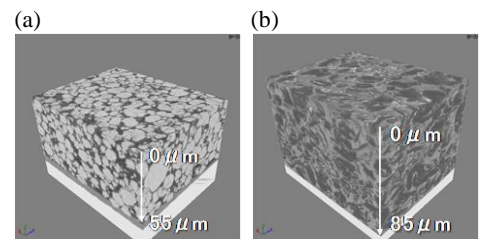


Fig. 2. FIB-SEM images of electrodes. (a) NCM cathode and (b) carbon-based anode .

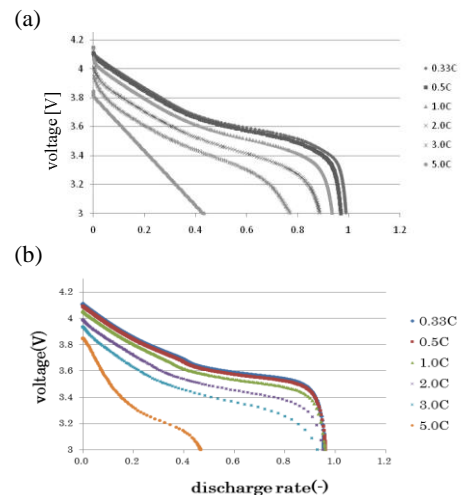


Fig. 3. Rate characteristic curves. (a) Experimental results and (b) computational results by the original simulator.