

# 電極構造および電池特性に及ぼす電極乾燥の効果

(技術研究組合 リチウムイオン電池材料評価研究センター (LIBTEC))

○中尾整、上野哲生、新福隆志、渡邊毅、神田基

## The effect of drying rate of LiCoO<sub>2</sub> electrode on the electrode structure and its performance.

Sei Nakao, Tetsuo Ueno, Takashi Shimpuku, Tsuyoshi Watanabe, Motoya Kanda  
Consortium for Lithium Ion Battery Technology & Evaluation Center (LIBTEC),  
1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

We have investigated the effect of slurry drying rate of LiCoO<sub>2</sub> electrode at the fabrication process on the electrode structure and its performance. It was found that not only the binder PVDF but AB also distributed in a higher concentration in the surface part of the electrode than in inner part. At the same time, the ionic conduction of the electrode increased, though the electronic conduction decreased.

### 1. 緒言

リチウムイオン二次電池の電池特性は、その構成材料の性質だけではなく電池作製プロセスによっても大きな影響を受けることが知られている。本研究では、正極スラリーの乾燥工程に着目し、「正極スラリーの乾燥速度」と「正極板の構造・特性」及び「得られた正極板を使用した電池の負荷特性」の相関について考察した。

### 2. 実験方法

正極スラリーは、NMP 中にコバルト酸リチウム、黒鉛、アセチレンブラック (AB)、PVDF バインダーを質量比 100:5:1:4 となるように分散して作製した。正極板は該スラリーをアルミニウム集電体上に塗工後、夫々の条件で熱風乾燥あるいは赤外線乾燥して作製した。スラリーの乾燥速度は、恒率乾燥期間における正極板の重量減少量から計算した。

正極板の構造については、EPMA による F(フッ素)元素分布測定、SAICAS による正極合剤層のせん断強度測定、顕微ラマン分光法による導電助剤の分布の測定を行い、正極板の特性については、電子伝導率、イオン伝導率を評価した。また、今回作製した正極板と、別途準備した負極及び電解液から電池を作製し、その負荷特性を評価した (負極: 人造球状黒鉛/VGCF/CMC/SBR=95/5/1.06/3.32、電解液: EC/EMC=1/3, 1mol/L LiPF<sub>6</sub>)。

### 3. 結果と考察

Fig.1 に 90℃及び 150℃の熱風で乾燥した正極板断面方向の F 元素分布を示す。乾燥速度が速くなるにつれ、F 元素量が集電体側から表層に向かって増加する傾向が見られる。PVDF バインダーは電極の乾燥中に電極内部から表層に向かって流動し、乾燥後は表層により多く存在することが知られているが、今回の結果は乾燥速度を速くする事でその傾向がより顕著にあらわれたものであると考えられる。このバインダーの偏在については、別途 SAICAS で正極板の断面方向のせん断強度分布を評価したところ、集電体側から表層に向かってせん断強度は強くなることから確認できた。また、顕微ラマン分光法で AB の正極板断面方向の分布を評価するとバインダーの分布と同様な傾向が見られ、AB もバインダーに追随し、乾燥中に表層に向かって移動していることがわかった。

Fig.2 に正極板乾燥速度と、イオン伝導率、電子伝導率、及び負荷特性 (「2C 放電容量」/「0.2C 放電容量」) の関係を示す。乾燥速度が速くなるに従って、電子伝導率は低下し、イオン伝導率は向上する傾向が見られた。現状ではイオン伝導率の向上の理由は不明であるが、電子伝導率の低下は AB の偏在が原因の一部であると考えている。また、負荷特性は電子伝導率の挙動と同様に、乾燥速度が速くなるにつれ低下する傾向が見られていることから、今回の条件では負荷特性に対し、イオン伝導性に比べて電子伝導性の方がより強い影響を与えているものと考えられる。

Fig.2 に正極板乾燥速度と、イオン伝導率、電子伝導率、及び負荷特性 (「2C 放電容量」/「0.2C 放電容量」) の関係を示す。乾燥速度が速くなるに従って、電子伝導率は低下し、イオン伝導率は向上する傾向が見られた。現状ではイオン伝導率の向上の理由は不明であるが、電子伝導率の低下は AB の偏在が原因の一部であると考えている。また、負荷特性は電子伝導率の挙動と同様に、乾燥速度が速くなるにつれ低下する傾向が見られていることから、今回の条件では負荷特性に対し、イオン伝導性に比べて電子伝導性の方がより強い影響を与えているものと考えられる。

### 謝辞

本研究は (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成研究として実施された。また、正極板の組成解析については、(株) 住化分析センターにご協力をいただいた。併せて関係各位に感謝いたします。

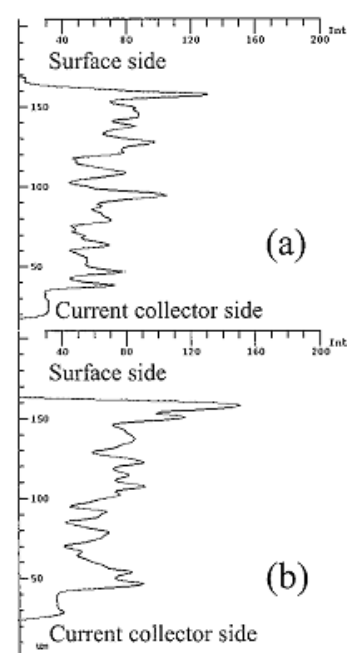


Fig1. Cross-sectional distribution of F in the electrode. (a)air dried at 90°C,(b) air dried at 150°C.

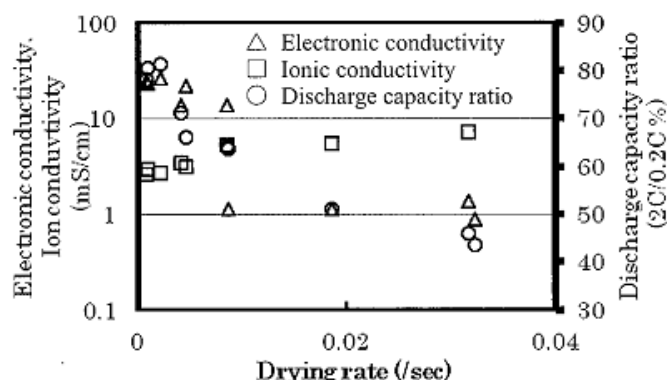


Fig2. Influence of electrode drying rate on ionic conductivity, electronic conductivity and discharge capacity ratio (2C/0.2C).