

# LIB 用負極電極構造の電池特性に与える影響

(LIBTEC) ○勝山裕大、尾形大輔、澤田大輔、吉田明美、森本孝、江田信夫

## Effect of the negative electrode structure on battery performance

Hiramoto Katsuyama, Daisuke Ogata, Daisuke Sawada, Akemi Yoshida, Takashi Morimoto and Nobuo Eda

1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka, 563-8577, Japan

Reports on the relationship of real battery performance and its electrode structures are not issued a lot in the Li-ion battery field. Therefore, elucidating it is supposed to be very informative to design and build the optimum electrode structure and it will lead to good battery systems. Effective electrode parameters may be thickness, porosity, tortuosity, binder content, etc. Among them, i) void /pore : volume and size and ii) SBR binder: quantity, degree of segregation and state of being, in the negative electrode were chosen and evaluated by the rate performance, utilization of designed cell capacity, and anode polarization on discharge. The results show that void volume between particles within the electrode is the prime factor, and binder quantity comes next.

### 1. 緒言

リチウムイオン電池の放電率特性を規制する因子は、正負極ともに電極の反応場でのリチウムイオンの枯渇とする報告が散見されるが、実験により空隙率などの電極パラメータを変化させて、数値化した電極構造と電気化学特性の関連性を示したものは少ない。今回、三極式セルを用い、正極での分極が電池の放電率試験での律速とならない条件を確認した後、コイン形電池で、負極の空隙率と結着剤量を変化させて評価試験を行った。構造因子を変化させた負極は、水銀圧入法により空隙の容積と分布を測定し、結着剤の偏在度や活物質被覆率などを分析しつつ、電気化学特性との関連を検討した。

### 2. 実験方法

負極は球形化した天然黒鉛（平均粒径  $23\mu\text{m}$ ）100部、コアシェル型の SBR バインダを1部ないし2部、カルボキシメチルセルローズ Na 塩増粘材 1部、正極は4%Cr 置換のマンガン酸リチウム（同  $10\mu\text{m}$ ）100部、アセチレンブラック粉末1部と黒鉛粉末（同  $6\mu\text{m}$ ）5部の混合導電材、PVDF バインダ 4部からなり、それぞれ Cu 箔と Al 箔上にアプリータにて塗工した。80°Cで乾燥後、負極をプレスして圧密化し、空隙率を16%から58%まで変化させて、空隙率52%の正極と組み合わせた。正負極はそれぞれ  $\Phi 13(3.65\text{mAh})$ と  $\Phi 14.5(4.0\text{mAh})$ に打抜き、 $25\mu\text{m}$ 厚の PE 微多孔質セパレータとともにコイン形電池 (R2032) を構成した。また、正負極の周囲を円環状に取り囲んだ Li 参照極を備えた3極式セル（東洋システム製）を用いて分極特性を測定した。電解液は1M  $\text{LiPF}_6$  EC:EMC (30:70 vol%) +VC 2%を用いた。特性評価は、25°Cで、電池を定電流  $0.2\text{C}(0.55\text{mA}/\text{cm}^2)$ で4.3Vまで充電し、同じく定電流  $0.2\text{C}$ ,  $0.5\text{C}(1.38\text{mA}/\text{cm}^2)$ 及び  $1\text{C}(2.75\text{mA}/\text{cm}^2)$ で3.0Vまで放電したときの放電容量と設計容量利用率で行った。電極構造は、導電網形成度を SPM、空隙容積と空隙径を水銀圧入法、バインダの存在状況と活物質表面での被覆度を Os 染色後の EPMA による Os マッピングにより分析した。

### 3. 結果と考察

3極式セルを用い、SBR量が2部、空隙率30%（合剤密度  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ ）の場合の放電レート特性を図1に示した。正極は1Cまでは大きな分極がないことがわかる。負極のレート特性は優れていた。0.2Cから1Cまでの放電レートの下で、SBR1部及び2部の場合、水銀圧入法による負極の空隙率と容量維持率（設計容量利用率）を図2に示した。バインダ量が多い場合、特性変化はより顕著であった。空隙は、孔径1- $10\mu\text{m}$ と0.1- $1\mu\text{m}$ 領域に大別され、1- $10\mu\text{m}$ 部の空隙量は圧密化により  $0.45\text{ml}/\text{g}$ から  $0.32\text{ml}/\text{g}$ 、 $0.18\text{ml}/\text{g}$ へ減少した（図3）。これに伴い、放電での利用率は低下した（図2）。1- $10\mu\text{m}$ の空隙は、主に合剤の粒子間に存在すると考えられる。一方、SBRの分布は、極板断面の Os マッピングで、1部、2部とも偏在は観察されなかった。断面部で計測した黒鉛活物質表面の被覆率は、圧密化前はそれぞれ33%、34%で、差はなかった。圧密化につれ、被覆率は SBR1部で、33%から30%、28%へ逶減した。SBR2部で、空隙率が58%（未プレス）及び30%の場合、利用率はいずれも低下した（図2）。SBRの増量は、表面被覆率の増加というより、付着部が厚化したとの考え方が EPMA 分析からは合理的と思われる。3極式セルでは、SBR2部では1部よりも分極の進行がわずかに認められた。

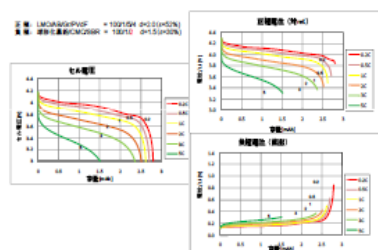


図1

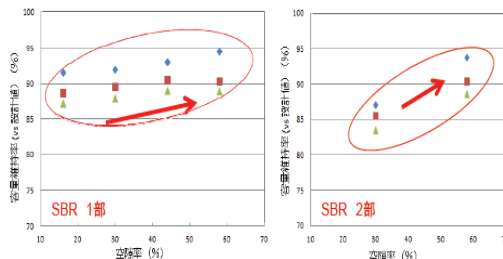


図2

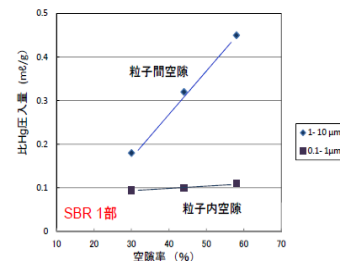


図3

謝辞 本研究は NEDO「次世代蓄電池材料評価技術開発」の助成を受けて行われたものであり、関係各位に深く感謝いたします。電極の各種分析は、株式会社 住化分析センターのお世話になりました。感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) M. Doyle, T.F. Fuller and J. Newman, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 1890-1903
- 2) K. Sawai and T. Ohzuku, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) A674-A678