

無機バインダを用いた合金系電極の 開発と無機骨格形成体

ア タ ッ カ ー ト
ATTACCATO合同会社

○山下直人、坂本太地、池内勇太、佐藤淳、向井孝志

ATTACCATO合同会社 向井孝志
t-mukai@attaccato.com

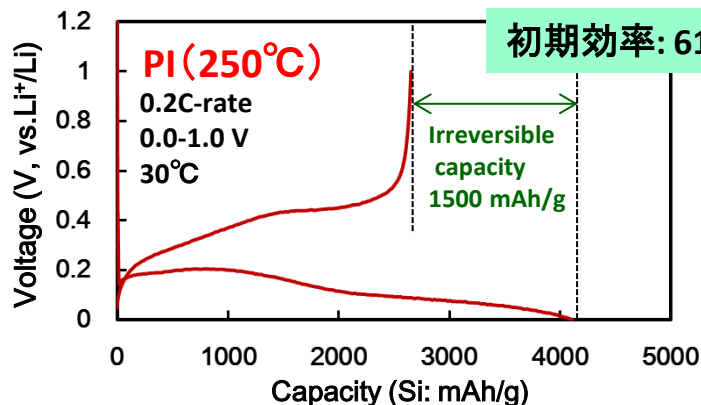
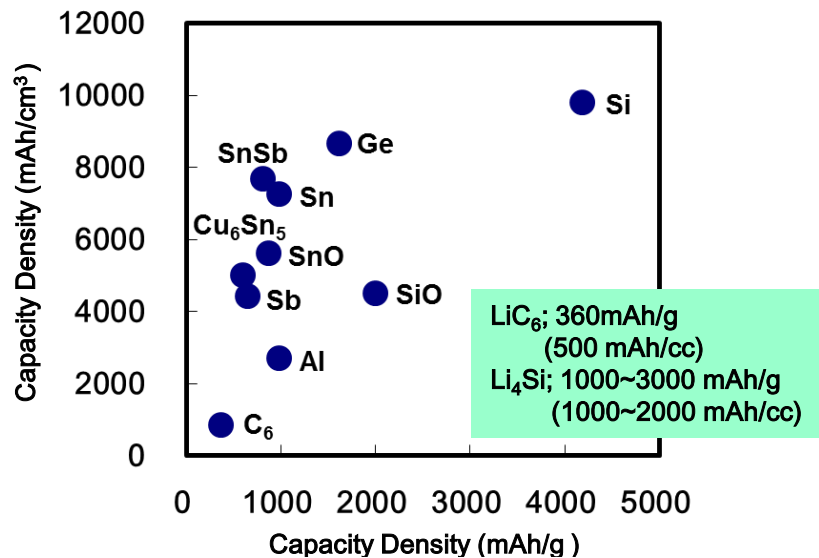
材料提供およびデータ解析等の協力

- ・ TMC株式会社
- ・ 日本メカトロニクス株式会社

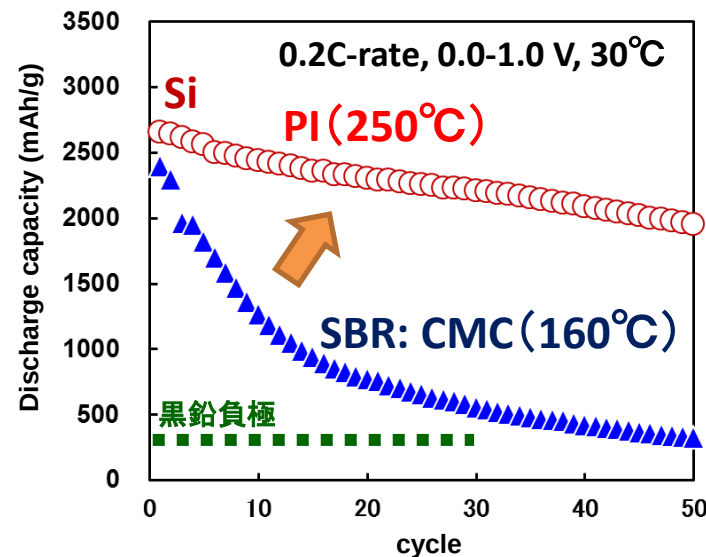
＜参考文献＞

山下、坂本、池内、向井、第57回電池討論会講演要旨集, p.118 (2016)

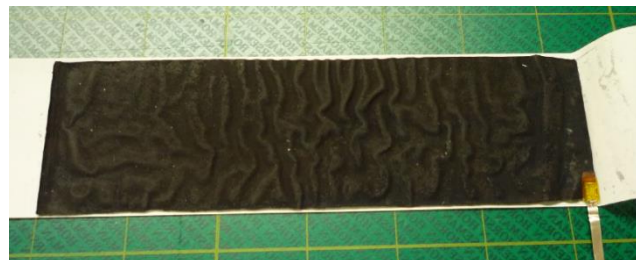
- ・次世代のリチウムイオン電池の負極活物質としてSn系やSi系などが有望視されている。
- ・高結着性バインダや高強度集電体などの周辺技術が開発されている。
- ・本研究では、強固で高結着性の**無機セラミックス**に着目し、各種の負極材料を評価した。



Fast Charge and Discharge curves of Si Electrode
DGSi: CB: VGCF: PI= 79:1:2:18 wt. %
(1M LiPF₆/ EC:DEC=1:1vol, Glass Nonwoven separator #GA100)



Cycle performance of Si Electrode
DGSi: CB: VGCF: Binder= 79:1:2:18 wt. %
(1M LiPF₆/ EC:DEC=1:1vol, Glass Nonwoven separator #GA100)



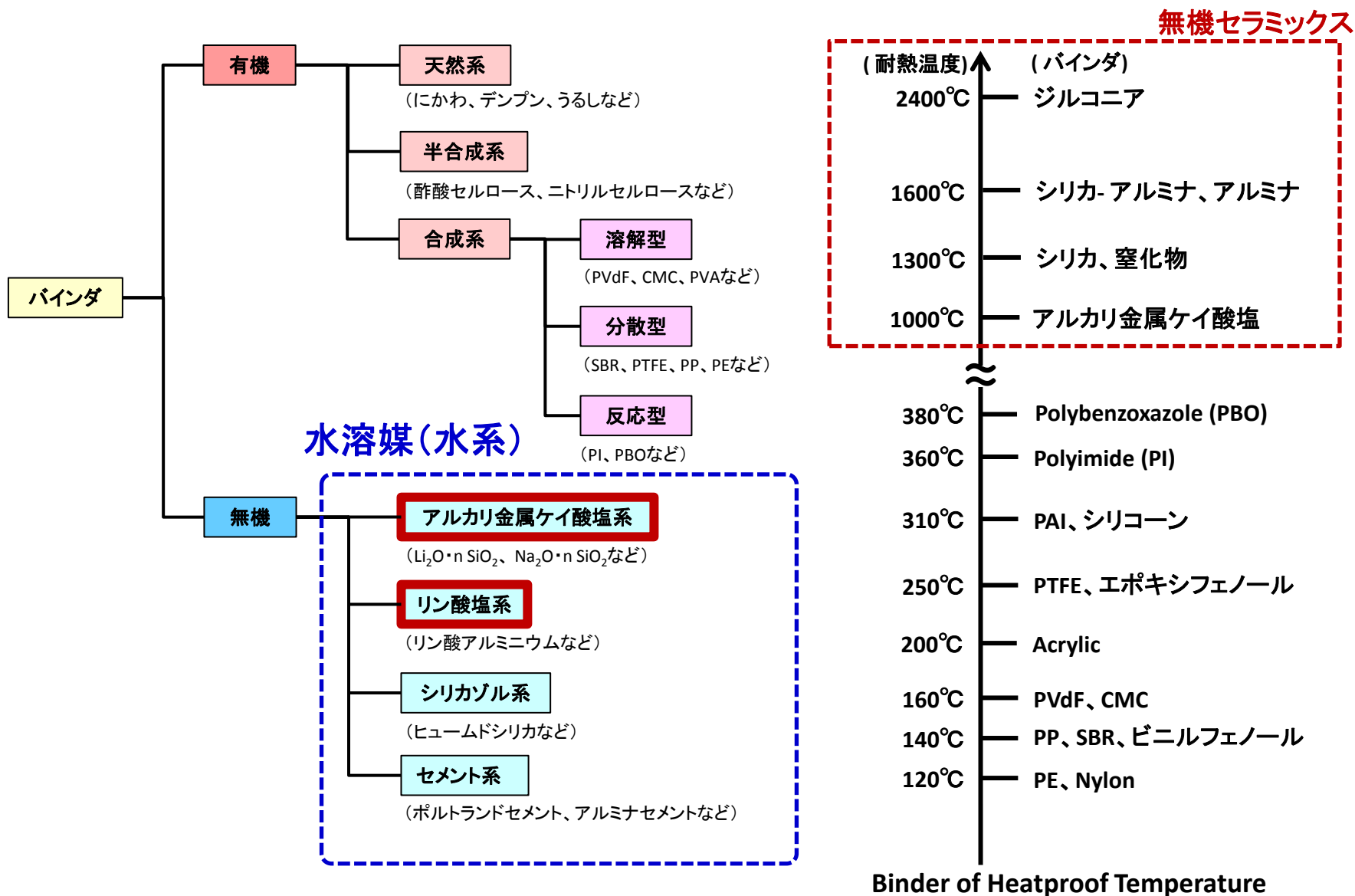
After Charge-Discharge Test Si Electrode
(After 5cycle, 0-1V, PI-base binder, Cu foil 20μm)

〈文献〉

境哲男, 電池ハンドブック, 電池技術委員会, pp.388-398, 2010.

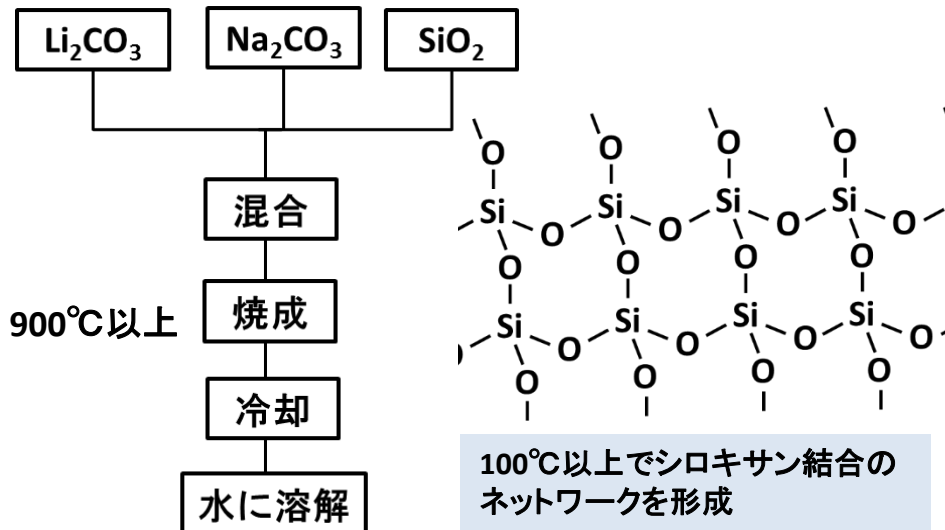
向井孝志, リチウムイオン電池活物質の開発と電極材料技術, pp.269-311, 2014

Classification of binder



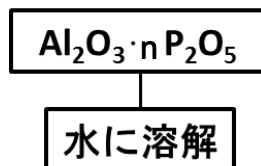
無機バインダの合成

(1) ケイ酸系

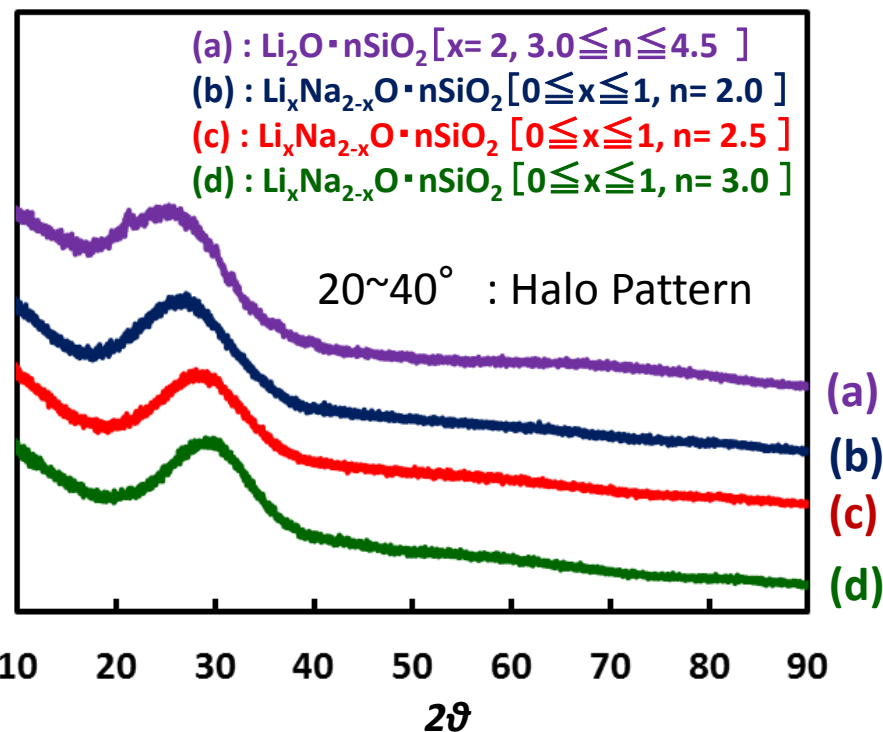


PH11以上

(2) リン酸系

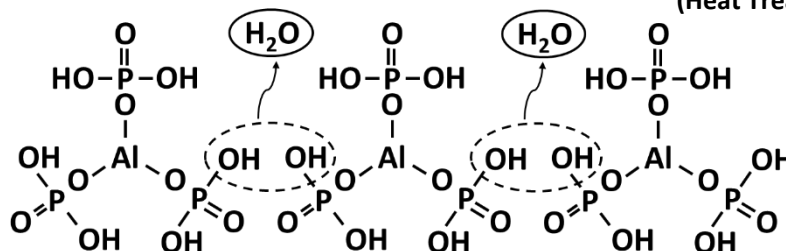


PH2以下



XRD Pattern (Cu Kα)

(Heat Treatment of Binder: 140°C)

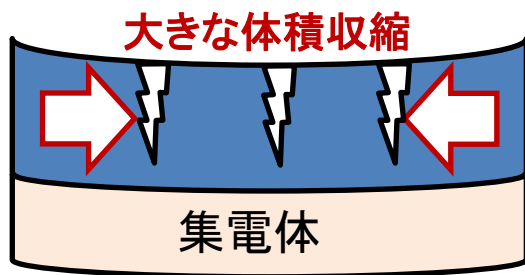
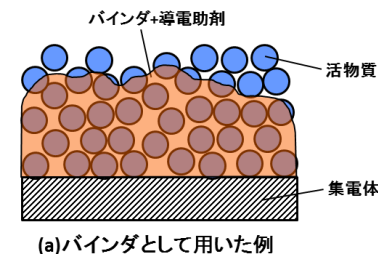


アルミノリン酸結合
のネットワークを形成

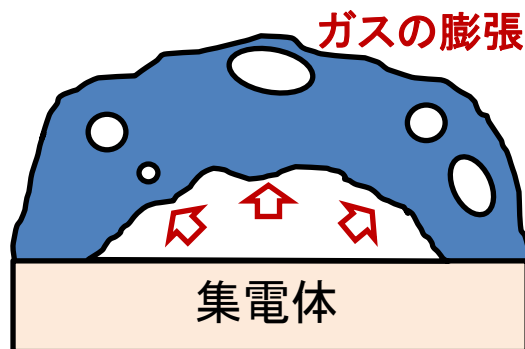
問題点の発見

- ・ 合成した無機バイндаは、電極乾燥時に起こる塩の大きな体積収縮で、活物質層にクラックや剥離が生じやすい。
- ・ 電極乾燥時に気化した水蒸気が閉じ込められ、電極が膨らむ。

⇒ そこで、骨材としてアルミナ粒子を含ませた。

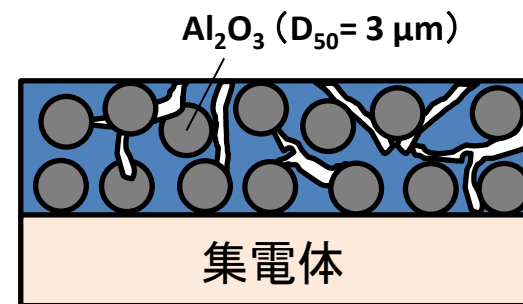


ひび割れや反り



塗膜のふくらみ

アルミナの隙間からガスを逃がす



原理は同じ

おもちを熱すると、中の水蒸気がおもち内に閉じ込められて膨張するが、小麦粉が主成分であるクッキーは、小麦粉の隙間から水蒸気が逃げるので、お餅のように膨張しない。



<フリー素材の利用>

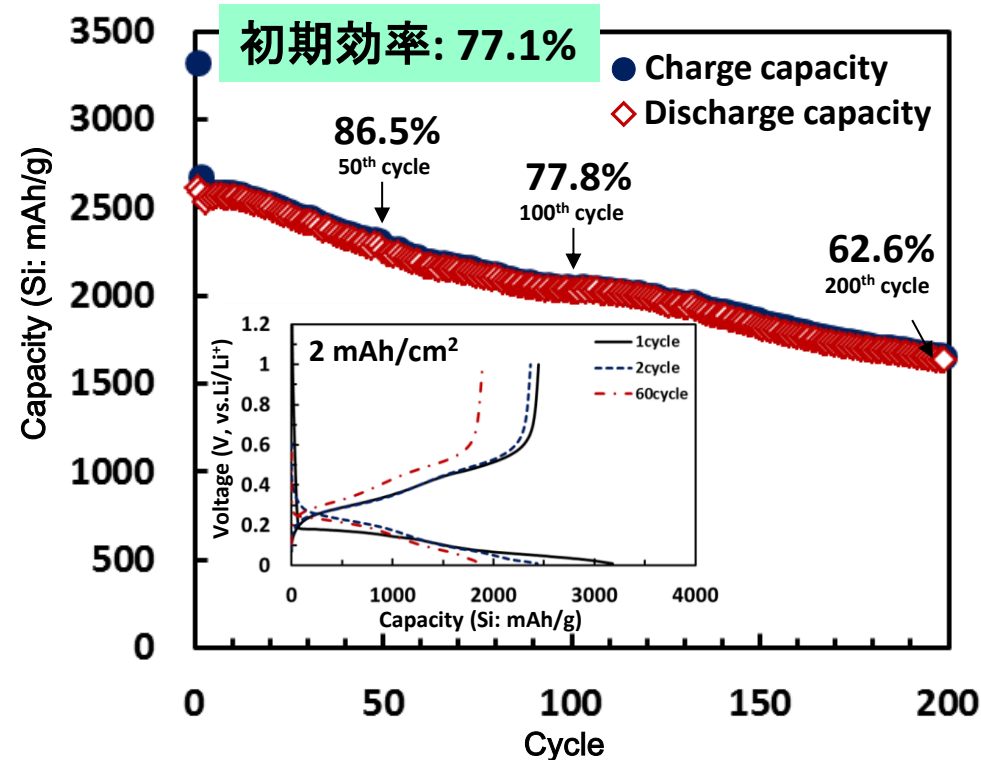
1) 素材のプチッチ

2) かわいいフリー素材集いらすとや

ケイ酸系無機バインダを用いたSi負極

厚み10 μm の銅箔でもシワなく使用することができた。

⇒ Siを用いても強固な活物質層により、集電体の変形が抑制したものと思われる。

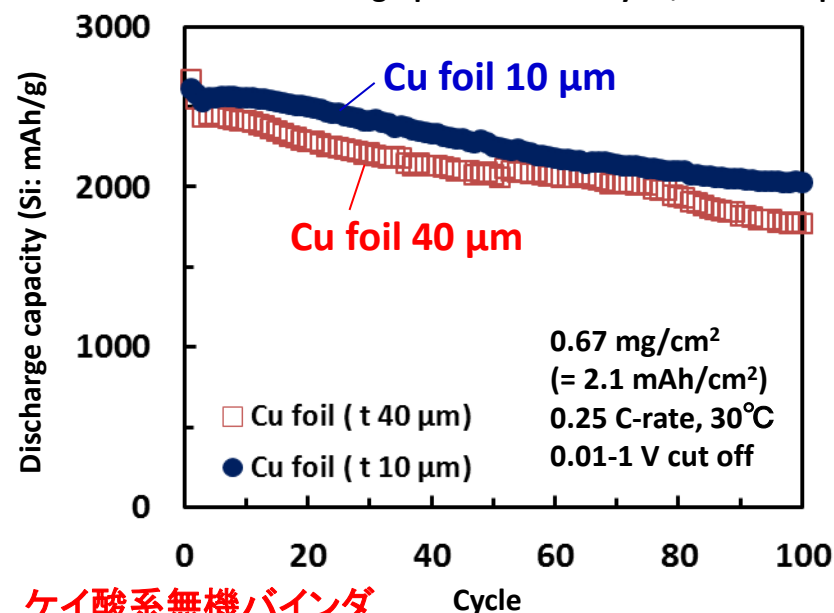


Cycle Patterns of Si Electrode at 30°C, 0.01-1.00 V(vs. Li⁺/Li⁻), 0.25C-rate.
Inset is the charge and Discharge curves.

Cu foil t10 μm
1M LiPF₆ (EC:DEC=50: 50vol, VC1 wt.%)
PE membrane t20 μm + glass nonwoven fabric t400 μm
CR2032 coin cell



Electrode Photograph After 200th cycle; Cu foil 10 μm

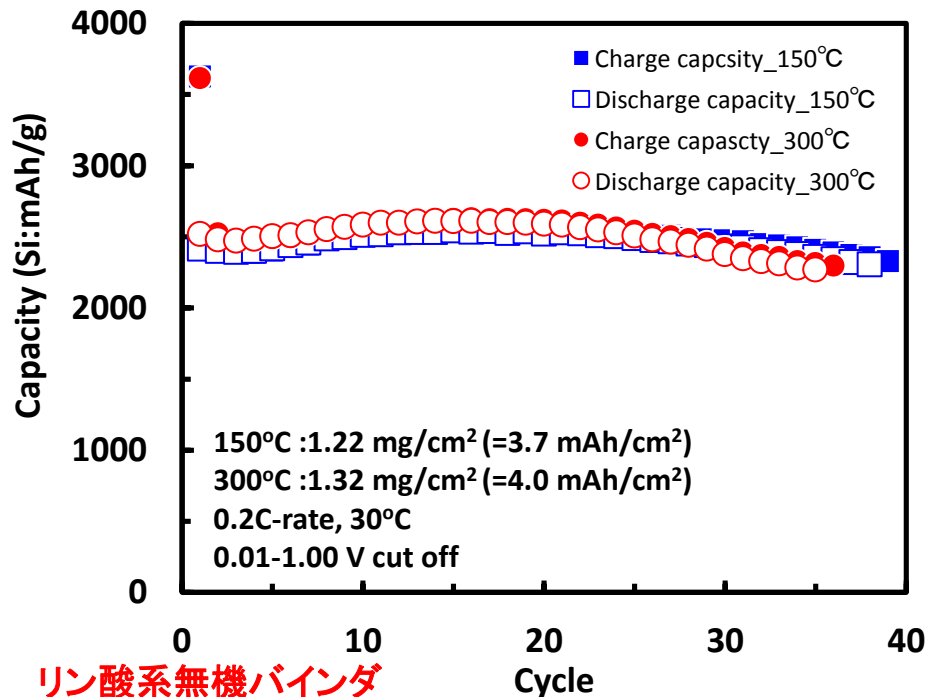


ケイ酸系無機バインダ

Heat treatment (150°C): 77.1%

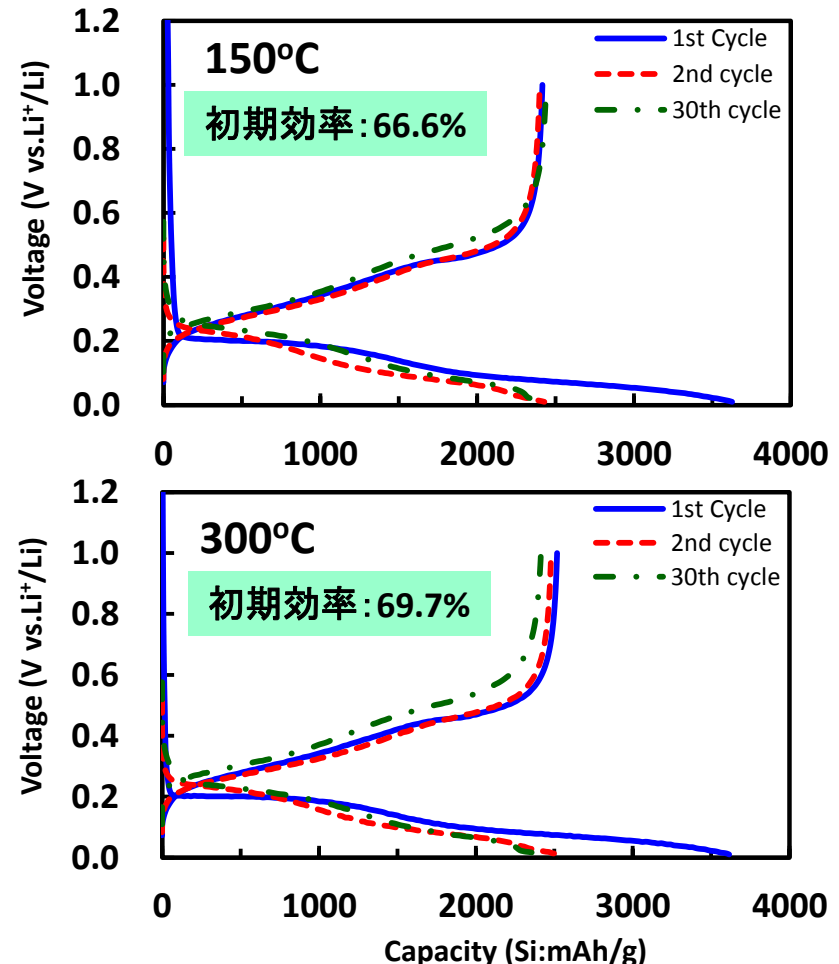
リン酸系無機バインダを用いたSi負極

- ・電極熱処理の条件を300°Cにすることで不可逆容量を小さくすることができた。
- ・それでも、ケイ酸無機バインダ(150°C)と比較すると初期効率が低い(70%以下)。



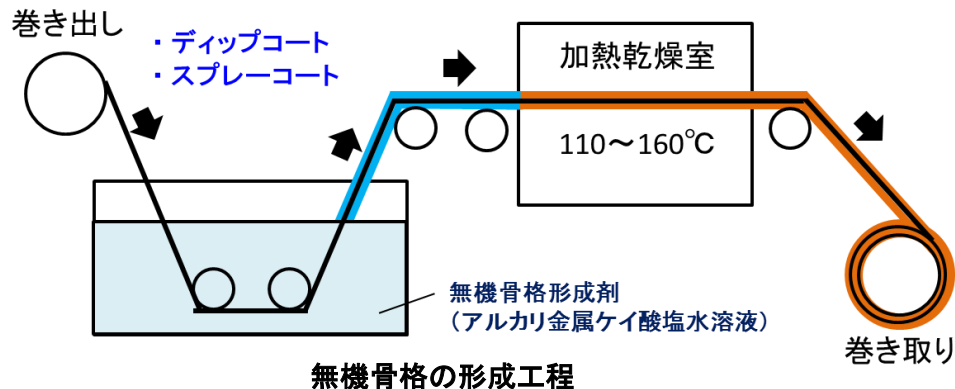
Heat treatment (150°C): 66.6%

Heat treatment (300°C): 69.7%

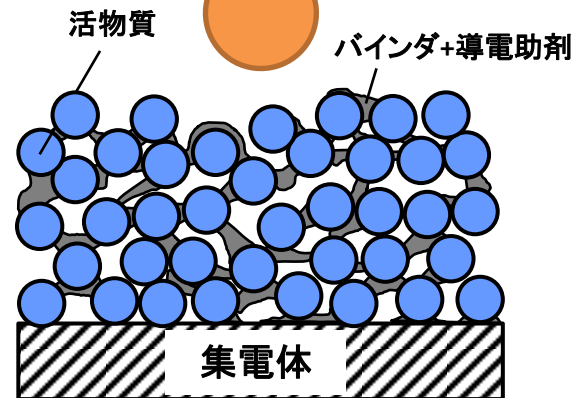


Current collector :Cu foil (40μm)
Electrolyte solution :1M LiPF₆(EC: DEC= 1:1vol%,+VC 1wt.%), 2 mL/cell
Separator :Glass nonwoven fabric
Cell type :CR2032 coin cell

無機骨格を形成した電極の開発

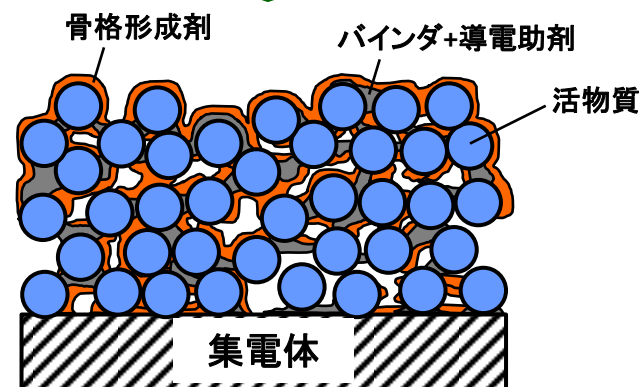


本構成によれば、骨格体に多少のシラノールが含まれていても電極特性に問題ない。

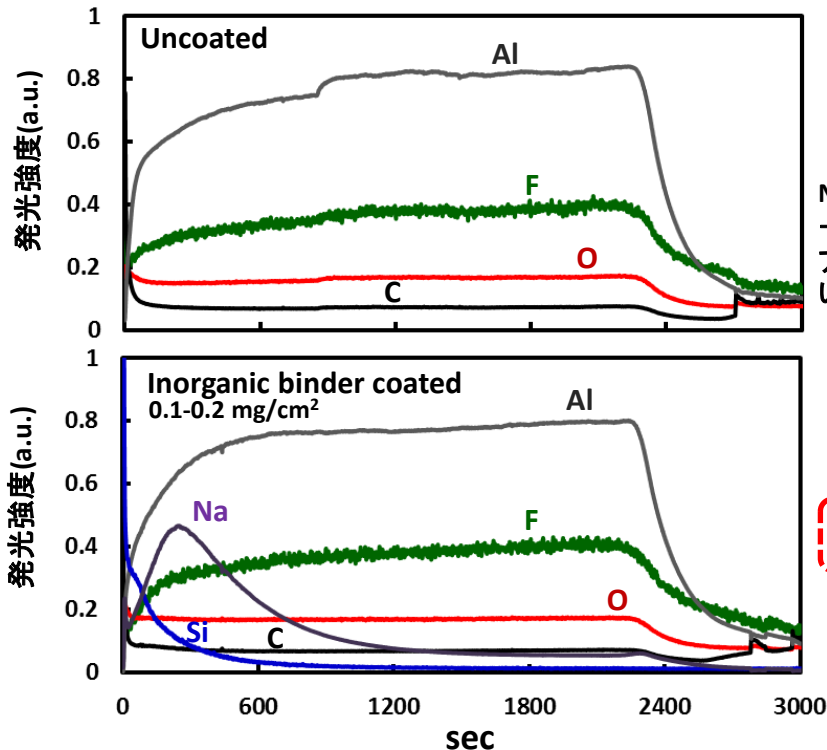


(a) 従来の電極

↓ 活物質層に塗布



(b) 骨格形成剤を形成した電極
ケイ酸コート電極の断面例



— F 685C
— O 130
— C 156
— Al 396

NaとSiの存在が表面から内部まで一定ではないものの、活物質層にアルカリ金属ケイ酸塩が浸透していることが確認された。

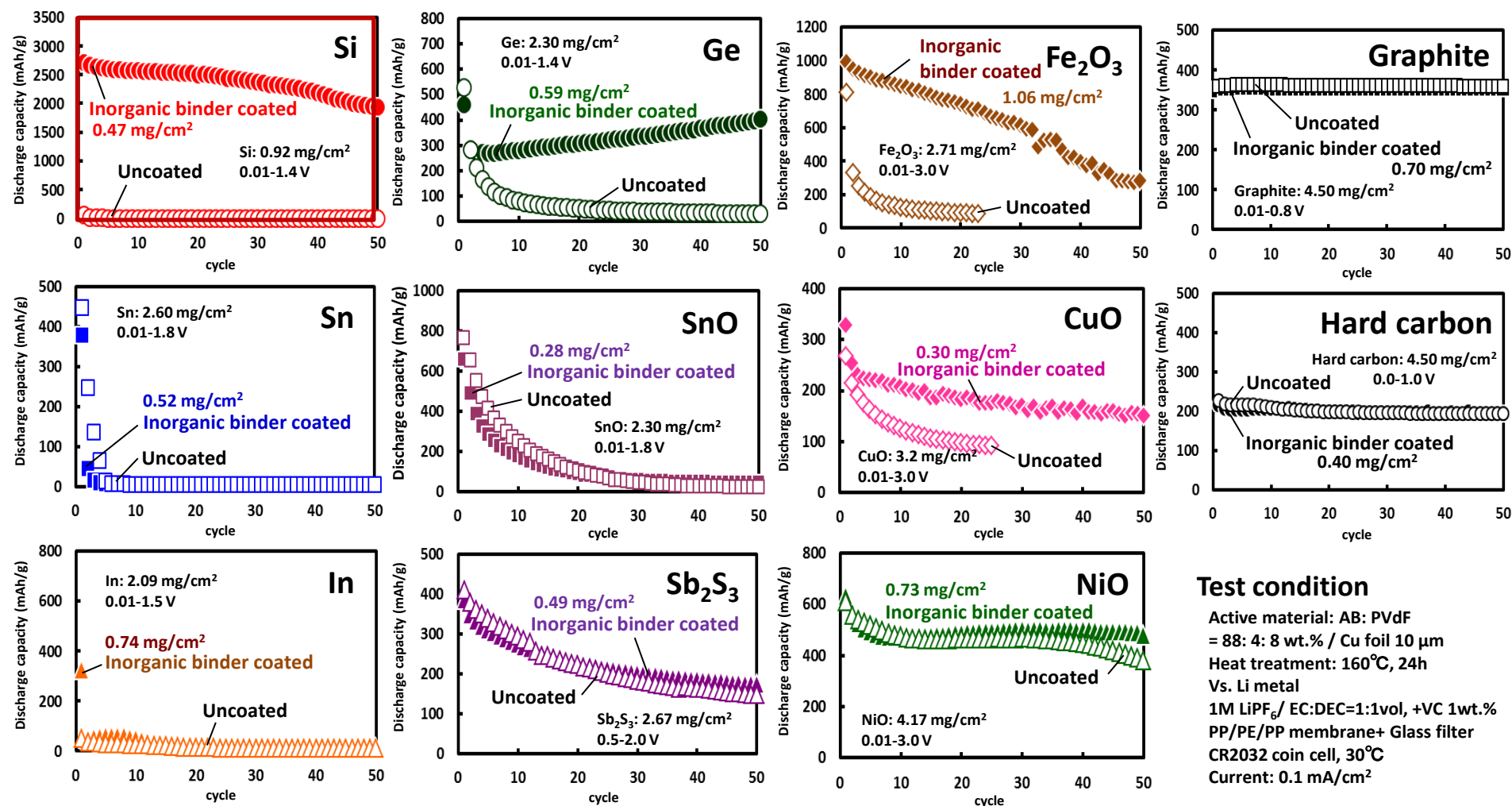
— F 685C
— O 130
— C 156
— Al 396
— Si 251
— Na 589C

Al₂O₃模擬電極のグロー放電発光分析 (GDS) 塗布厚30μm

Al₂O₃: CB: PVdF=90:5:5
測定径: 4 mmφ
Neガス圧力: 2kPa

各種無機骨格を形成した電極の開発

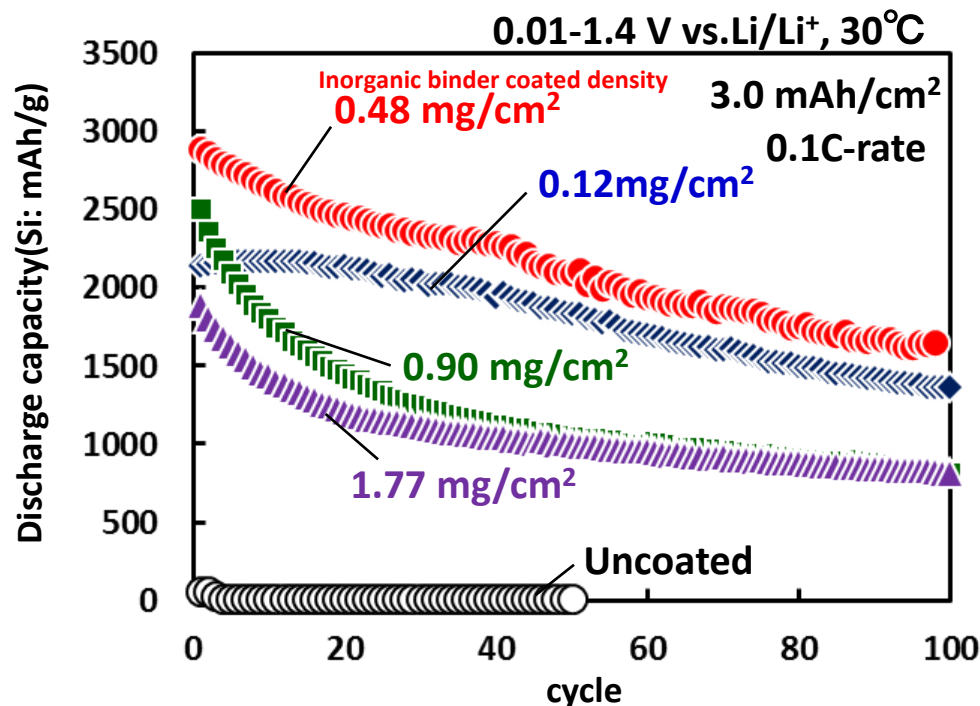
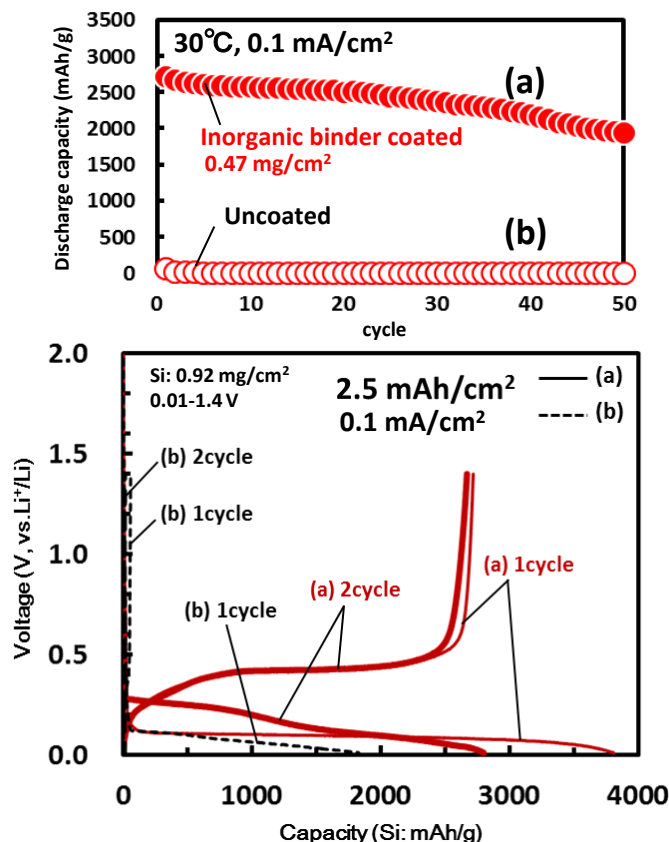
活物質としてSn, SnO, Sb₂S₃, In, Geなどの合金系や、NiO, CuO, Fe₂O₃などのコンバージョン系においても同様に電極を作製した。特に、**Si電極において寿命改善効果が高い。**



Test condition

Active material: AB: PVdF
= 88: 4: 8 wt.% / Cu foil 10 μm
Heat treatment: 160°C, 24h
Vs. Li metal
1M LiPF₆ / EC:DEC=1:1vol, +VC 1wt.%
PP/PE/PP membrane+ Glass filter
CR2032 coin cell, 30°C
Current: 0.1 mA/cm²

- ・ アルカリ金属ケイ酸塩は、Si活物質層(片面)に0.12~0.48 mg/cm²コートするとよい。
過剰なコートは、電極抵抗が増大する。



ケイ酸系バインダのコート量と寿命特性

Active material: AB:VGCF: PVdF = 85: 4: 1: 10 wt.% / Cu foil 10 μm
Heat treatment: 160°C, 24h
Vs. Li metal
1M LiPF₆/ EC:DEC=1:1vol, +VC 1wt.%
PP/PE/PP membrane+ Glass filter
CR2032 coin cell, 30°C
Current: 0.1 mA/cm²

Charge and Discharge Curves of Si Electrode at 30°C,
0.01- 1.40 V (vs. Li⁺/Li), 0.1mA/cm².

(a) With inorganic binder

[inorganic binder: 0.47 mg/cm², Active layer 25 μm]

(b) None inorganic [Active layer 25 μm]

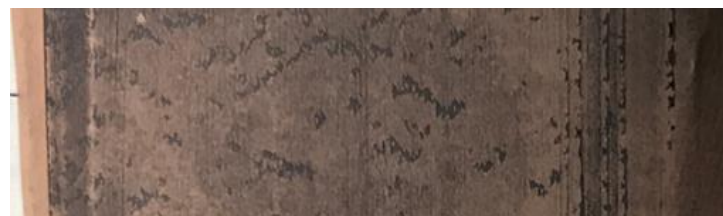
但し、使用する活物質や電極組成によって、最適なコート量は変化する。

Si負極の強度試験

- ・アルカリ金属ケイ酸塩をコーティングしたことにより、Si負極の剥離強度と引っ掻き強度が飛躍的に向上。



$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.0\text{SiO}_2$ (0.35mg/cm²)



Uncoated

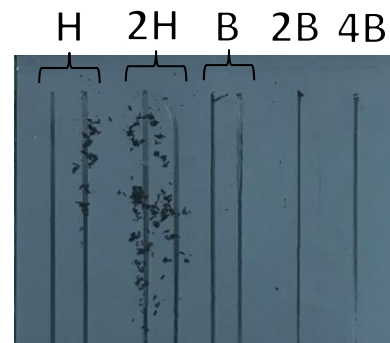
Si負極の剥離試験結果 (JIS K6854-2 参考)

(100 mm/min, 2kgローラー, 25°C, 角度 180° ,
TERAOKA ポリエステルフィルム粘着テープNo.631S#25B)

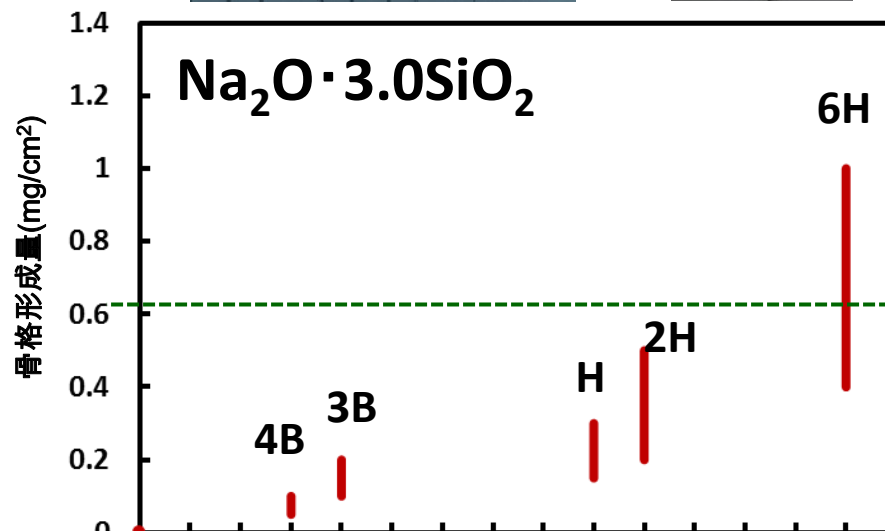
各種骨格体とSi負極の剥離試験 3 mAh/cm²

骨格体	コート量	平均荷重
-	Uncoated	0.264 N
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 4.5\text{SiO}_2$	0.38 mg/cm ²	2.137 N
$\text{LiNaO} \cdot 3.75\text{SiO}_2$	0.35 mg/cm ²	2.745 N
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.0\text{SiO}_2$	0.35 mg/cm ²	3.815 N

Inorganic binder coated (0.2mg/cm²)



Uncoated
6B



鉛筆引っ掻き硬度試験の結果

Si: PVdF: AB: VGCF=85: 10: 4:1 wt.%/ Cu foil
(角度45° , 荷重750gf, 三菱UNI鉛筆, JIS K5600-5-4)

黒鉛負極の強度試験

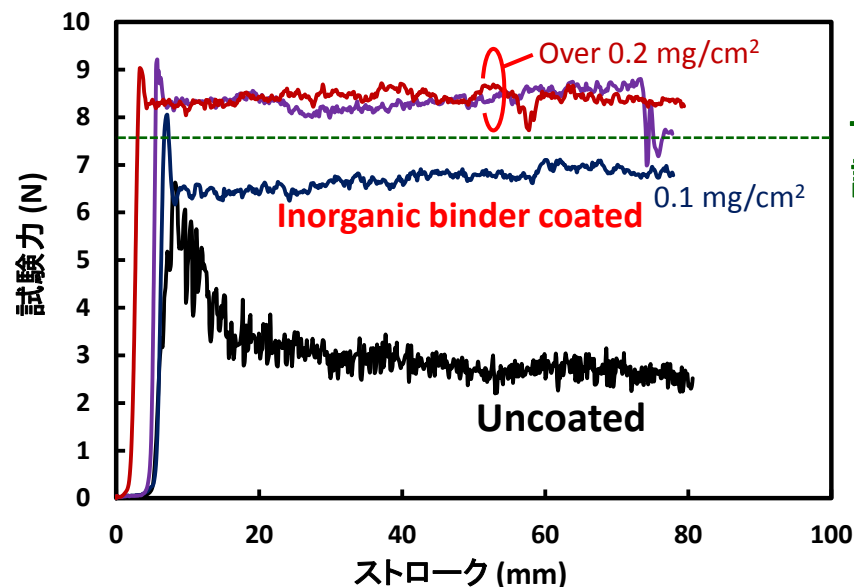
- 黒鉛負極においても剥離強度が向上する。
電極バインダとして水系バインダ (SBR, CMC, Acrylicなど) を用いて、さらにケイ酸コートすることで、電極強度がより改善される。



Inorganic binder coated



Uncoated



テープの
評価限界

Graphite負極の剥離試験結果 (JSI K6854-2 参考) 3 mAh/cm²

(100 mm/min, 2kgローラー, 25°C, 角度 180° ,

TERAOKA ポリエステルフィルム粘着テープNo.631S#25B)

Graphite: SBR: CMC: AB: VGCF

=93.5: 2.5: 1.5: 1.8: 0.7 wt. % / Cu foil (10 μm)

電極の厚み変化はサブミクロンオーダーで、骨格形成による体積エネルギー密度の低下はほとんどない。

釘刺安全性試験 (NCM/ Si (0.2 mg/cm²))

釘刺時の電圧降下: 4.143 V
釘の最大温度: 27.6°C

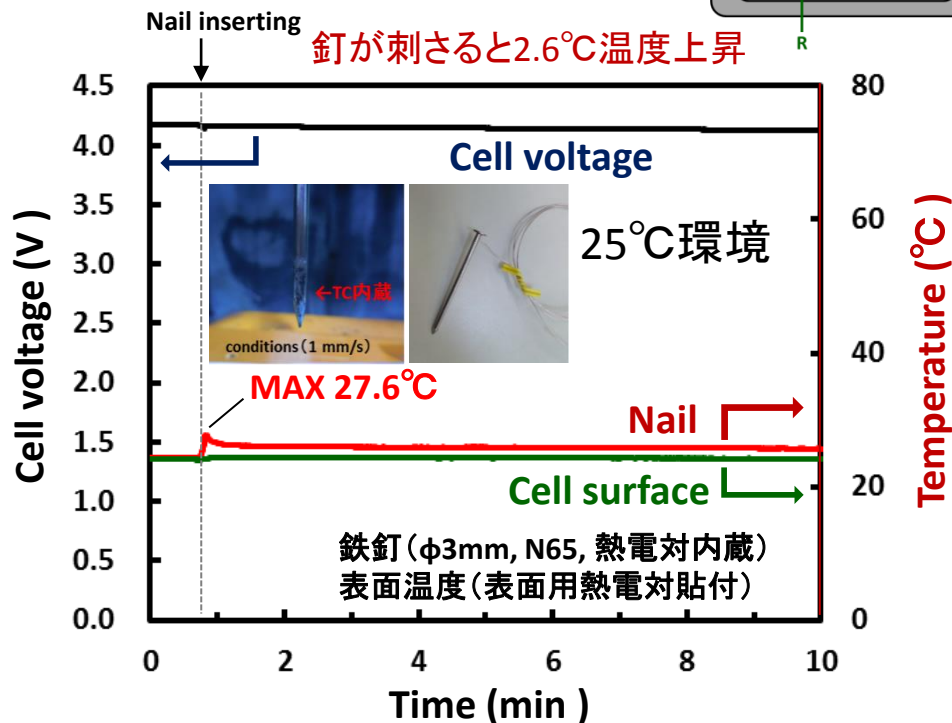
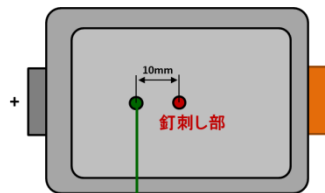
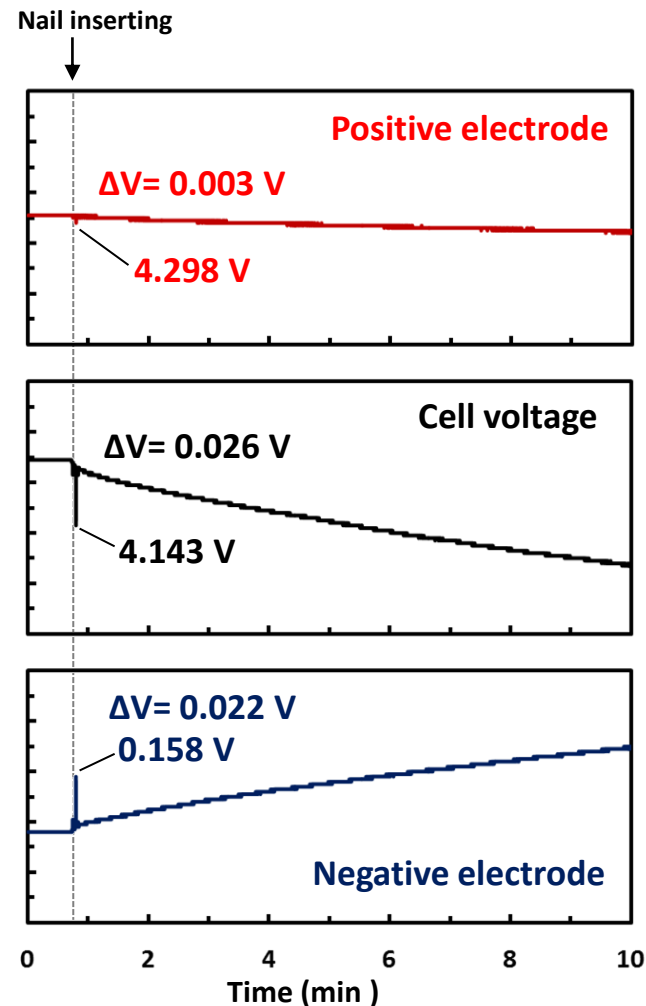


Fig. 電池の釘刺試験結果

Cell capacity: 1 Ah 4.2V
Nail: φ3 mm, Round wire iron nails
Nail speed: 1 mm/sec
Environment: 25°C ±1 °C

【NCM正極】5.1 × 8.3 cm × 6枚
NCM111: AB: VGCF: PVdF= 91: 3.3: 0.7: 5 wt.%/Al 15μm
【Si負極】5.4 × 8.6 cm × 7枚 Liドープなし
Si: AB: VGCF: PVdF= 85: 4: 1: 10wt.%/Cu 10μm
【電解液】1.2M LiPF₆ EC/EMC/DEC=30:35:35vol



電池電圧と電極電位

釘刺安全性試験 (NCM/ Si (0.34 mg/cm²))

釘刺時の電圧降下: 4.161 V
釘の最大温度: 27.2°C

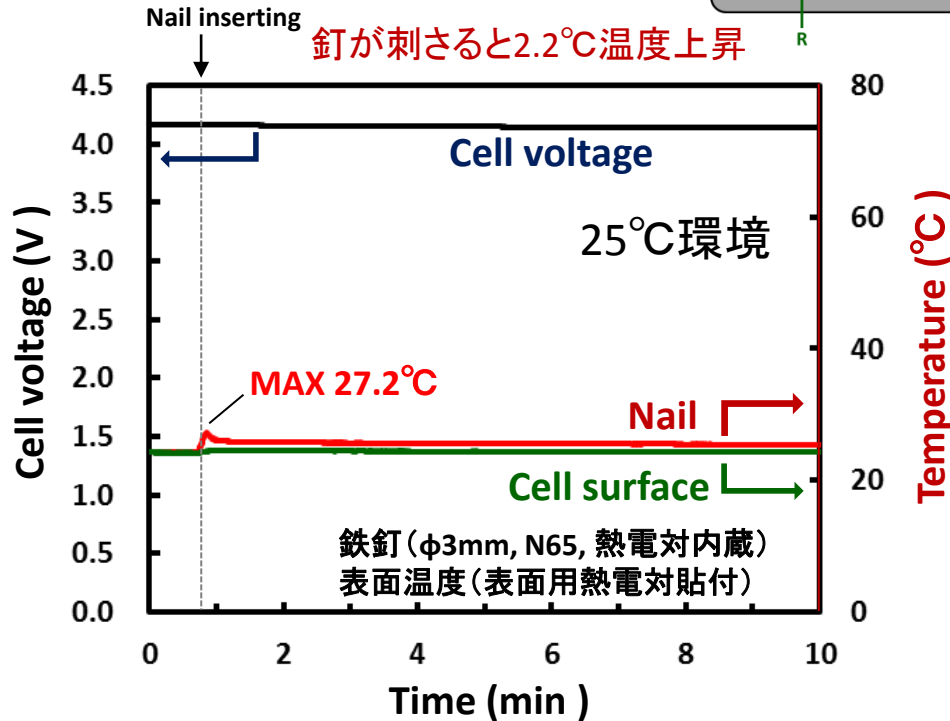
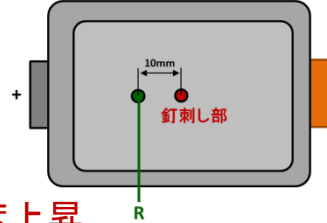
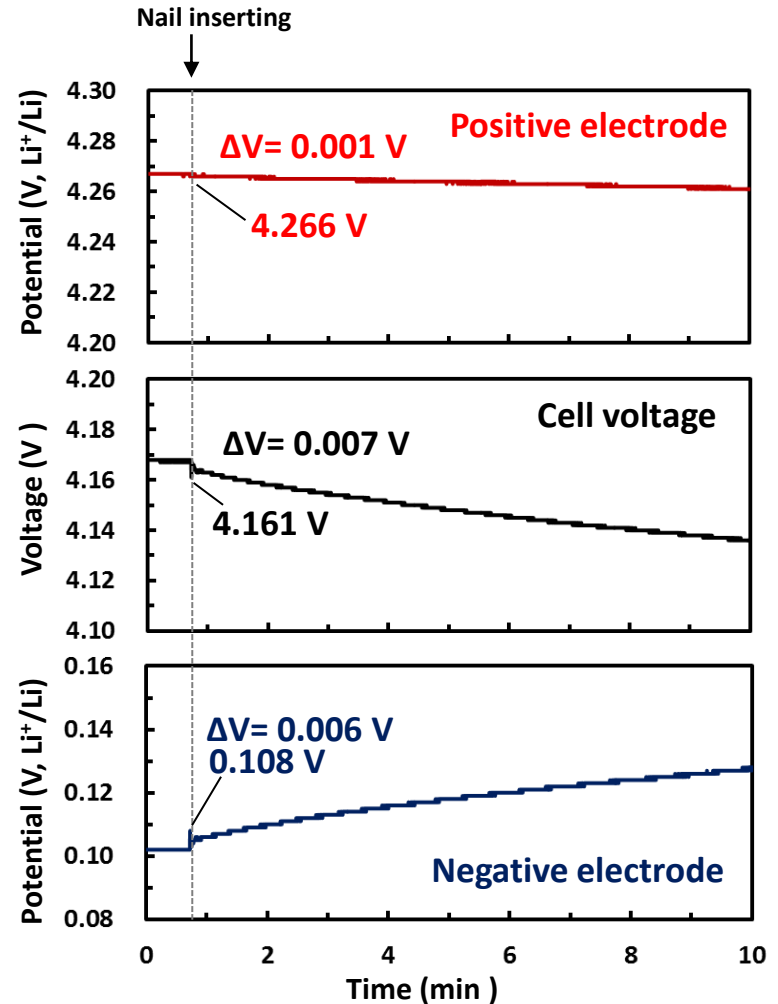


Fig. 電池の釘刺試験結果

Cell capacity: 1 Ah 4.2V
Nail: φ3 mm, Round wire iron nails
Nail speed: 1 mm/sec
Environment: 25°C ±1 °C

【NCM正極】5.1 × 8.3 cm × 6枚
NCM111: AB: VGCF: PVdF= 91: 3.3: 0.7: 5 wt.%/Al 15μm
【Si負極】5.4 × 8.6 cm × 7枚 Liドープなし
Si: AB: VGCF: PVdF= 85: 4: 1: 10wt.%/Cu 10μm
【電解液】1.2M LiPF₆ EC/EMC/DEC=30:35:35vol

【Separator】PP/PE/PP 25 μm



電池電圧と電極電位

釘刺安全性試験 (NCM/Graphite)

釘刺時の電圧降下: 4.002 V
釘の最大温度: 58.0°C

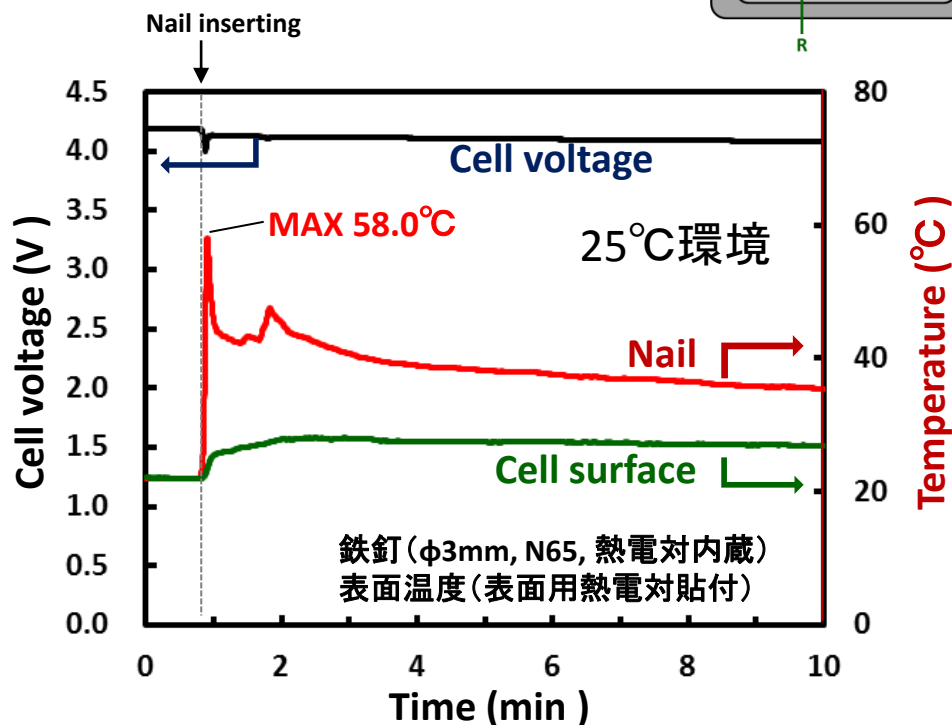
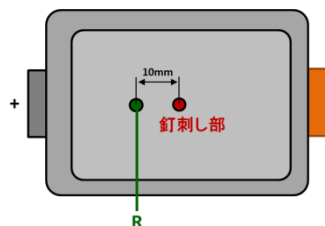
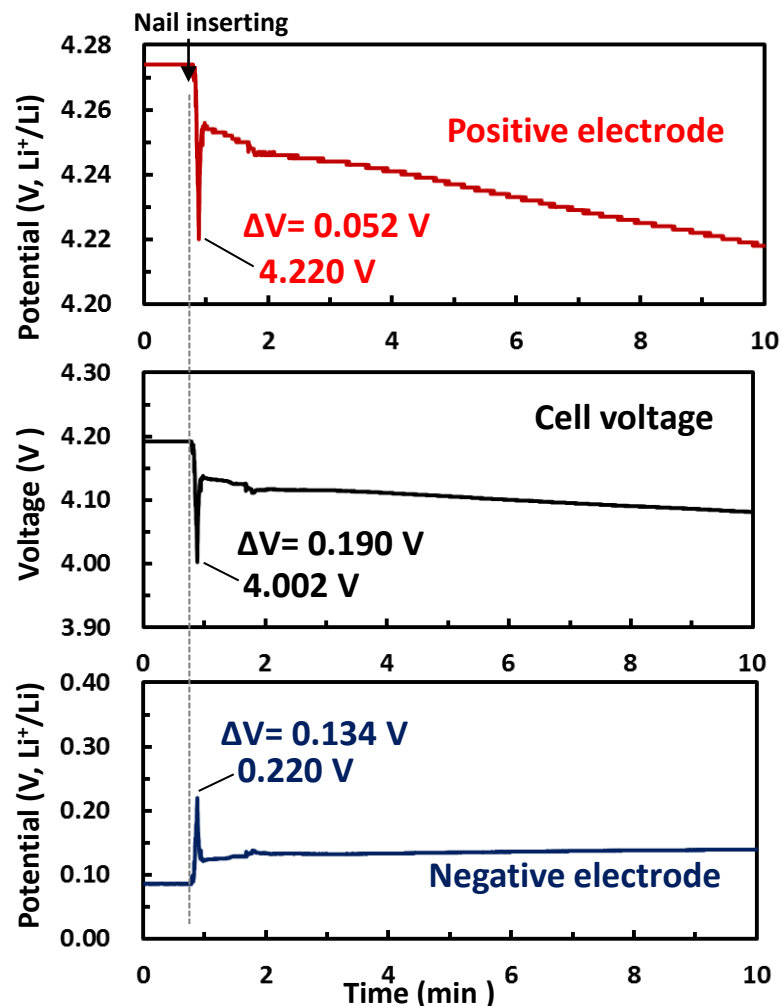


Fig. 電池の釘刺試験結果

Cell capacity: 1 Ah 4.2V
Nail: φ3 mm, Round wire iron nails
Nail speed: 1 mm/sec
Environment: 25°C ± 1 °C

【NCM正極】5.1 × 8.3 cm × 6枚
NCM111: AB: VGCF: PVdF= 91: 3.3: 0.7: 5 wt.%/Al 15μm
【Graphite負極】5.4 × 8.6 cm × 7枚 **Liドープなし**
Gr: CB: VGCF: CMC: SBR= 93.5: 1.8: 0.7: 1.5: 2.5 wt.%/Cu 10μm
【電解液】1.2M LiPF₆ EC/EMC/DEC=30:35:35vol



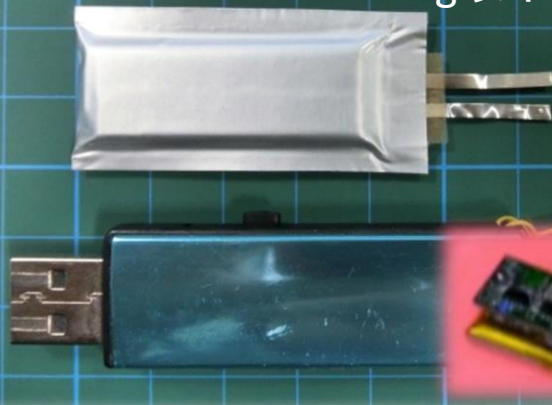
電池電圧と電極電位

【Separator】PP/PE/PP 25 μm

- ・半導体機器を動作するための電圧と出力。
 - ・生態が不快を感じない程度の大きさや重量。
 - ・動作温度が生態系や調査環境で変化。
 - ・電池が暴走しても対象生物に致命的ダメージがない。
 - ・生態系や調査目的、調査環境によって、電池の構成材料や設計が大きく変わる。
- 現状の量産市販電池では対応しにくい。

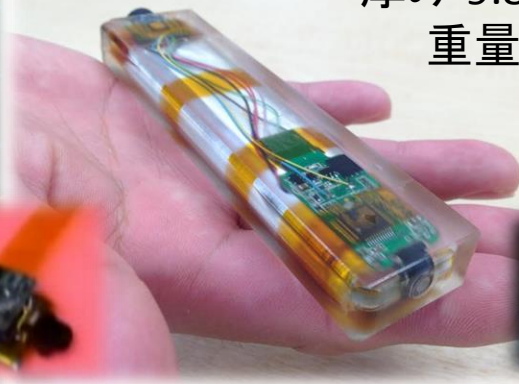
鳥類では対象の体重3~4%以内で、
できるだけ薄く、コンパクトに!!

16g以下



バイオリギング用電池の開発

厚み 9.8mm
重量 20g



バイオリギングデバイスの開発
(加速度、深度、温度、速度、水圧、GPSなどのセンサーを内蔵、マルチセンサー搭載小型カメラ)

海鳥オオミズナギドリ
(天然記念物)



バイオリギング

次世代バイオリギングデバイスの開発のチーム編成

電源開発:
ATTACCATO合同会社



ロガー開発:
有限会社リトルレオナルド



生態調査および実証試験:
東京大学 大気海洋研(佐藤研)

バイオリギングの結果は下記文献をご覧ください。

〈文献〉

佐藤克文, 青木 かがり, 中村 乙水, 渡辺 伸一, 野生動物は何を見ているのか, 丸善出版, pp.81-106, 2015.
中村乙水, 佐藤克文, 野外におけるマカジキ行動調査報告, Japan Game Fish Association, 2015.

バイオリギングの結果は、Youtubeでも見れます。

〈URL〉

https://www.youtube.com/channel/UCcn6Oh5y6eu-G1Qsl1xJ_Bw

ケイ酸系やリン酸系をバインダや骨格形成剤として用いて高容量負極を開発し、バイオロギング用電池への適用を検討した。

- ・ ケイ酸系やリン酸系の無機系バインダを用いたSi負極を開発した。
 - ⇒ ケイ酸系バインダを用いたSi負極の長寿命化を達成。
(30°C, 0.25C-rate, 0.01–1.0Vで、初期効率77.1%, 100cycle後の容量77.8%)
 - ⇒ 厚み10 μm の銅箔でもシワなく使用することができた。
強固な活物質層が、集電体の変形を抑制したものと思われる。
- ・ 結着力が不十分な有機系バインダであっても、無機系バインダを被覆複合することにより、活物質層中に形成された無機骨格体が強度を補って、サイクル寿命特性を飛躍的に向上させることを見出した。
 - ⇒ 各種の負極材料を検討したところ、特にSiを用いた電極の寿命改善効果が大きい。
 - ⇒ 開発した電極を用いた電池は、釘刺安全性が向上。

お問い合わせ先はこちらまで、お気軽にどうぞ
t-mukai@attaccato.com

商号: ATTACCATO合同会社 法人番号: 2120103002103 設立: 2014年12月22日

業務執行: (代表) 向井孝志、(副代) 坂本太地、池内勇太、山下直人、田中安則

技術顧問: 電池メーカーOB (2名参画)

- 主業務:
1. 二次電池分野 (エネルギーデバイスに関する開発、試作、評価、コンサルティング)
 2. 電子機器分野 (調査機器と無人移動機に関する開発、試作等)
 3. 硝子素子分野 (光学部材とセンサーに関する開発、改造、コンサルティング)
 4. 金属加工分野 (多品種少ロット生産企画、設計、評価装置に関する開発)
 5. 総合建設分野 (建築、工務、施工、リフォーム、スマートグリッドの企画)
 6. その他分野 (ヘルスケアに関する研究、乾燥食品の研究など)

企業理念: 面白くないとイヤです

1つの分野に属さず、異分野連携型のベンチャー企業。

異分野と連携し、その経営資源を組み合わせ、事業活動を行うことにより、イノベーション創出と高付加価値商品の実用化を目指しています。

