

● ケイ酸系無機バインダを用いたSi負極の電極特性

TMC株式会社

○岩成大地, 吉田一馬, 田中一誠

ATTACCATO合同会社

坂本太地, 池内勇太, 山下直人, 向井孝志

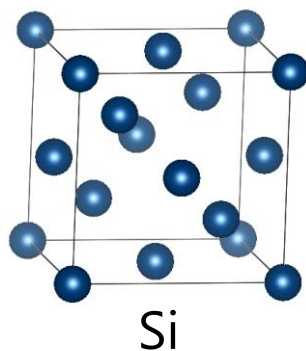
● Si負極の利点と欠点

Si負極は**サイクル寿命特性の改善**が大きな課題.

利点

大きな理論容量 (3600mAhg^{-1})

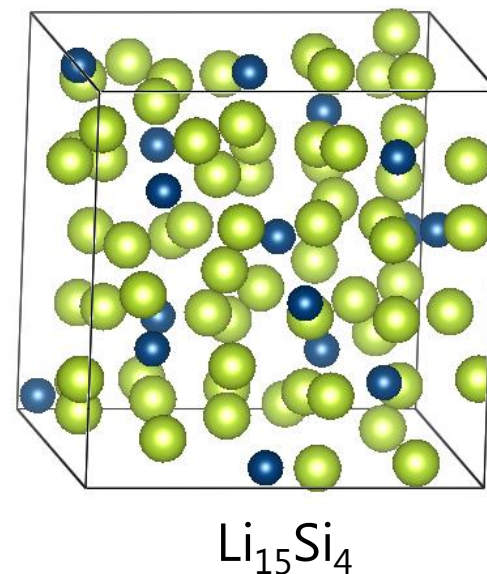
→ LIBの小型・軽量化に有効



欠点

大きな体積膨張収縮

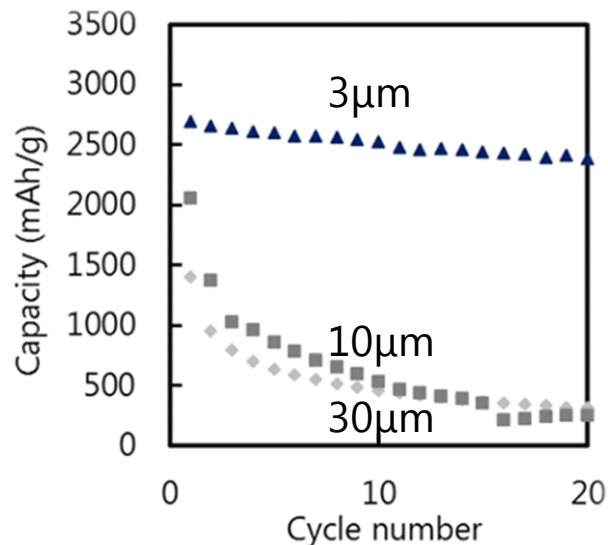
→ サイクル寿命特性の低下



● Si負極の寿命特性

Si負極の寿命特性向上には、**Si粉末の粒径**と**バインダの種類**が特に重要。
量産まで考えると**コスト**も新たな課題。

Si粉末の粒径

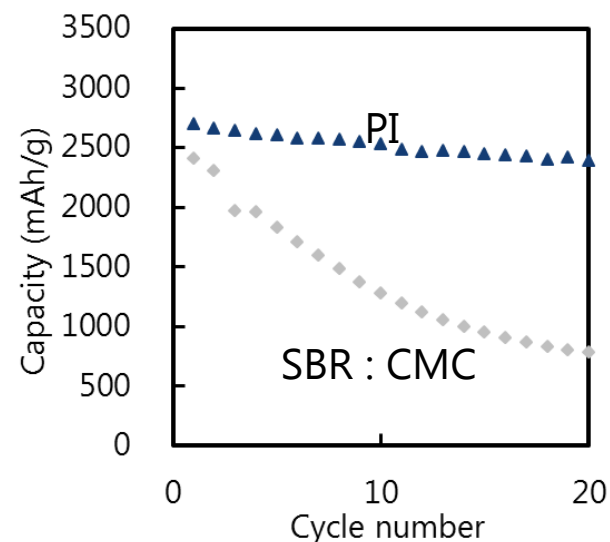


3μm(以下)が良い

→粉砕・分級工程の効率低下

コスト増大

バインダの種類



ポリイミドバインダーが良い

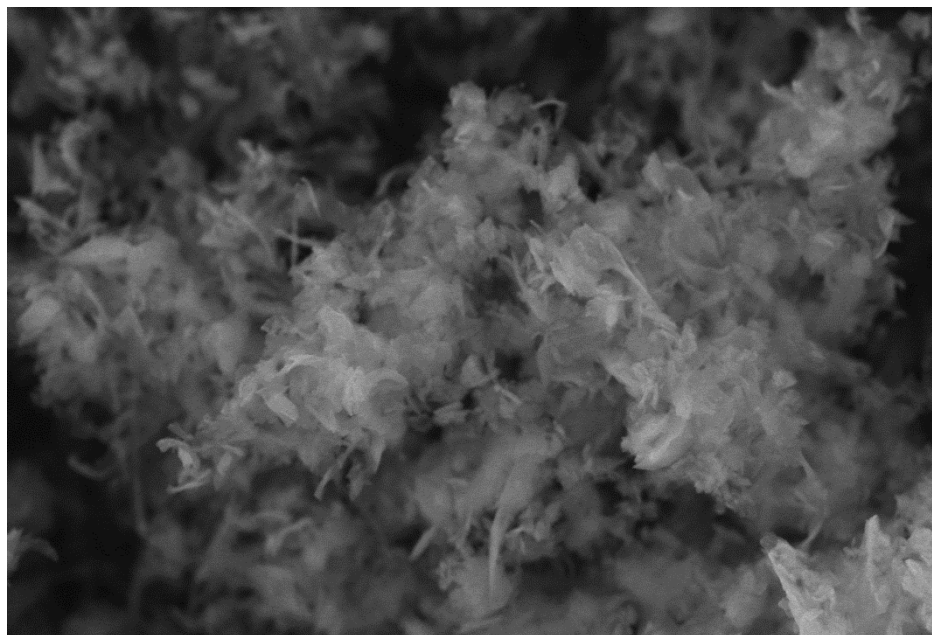
→高温熱処理, 有機溶媒, 価格

コスト増大

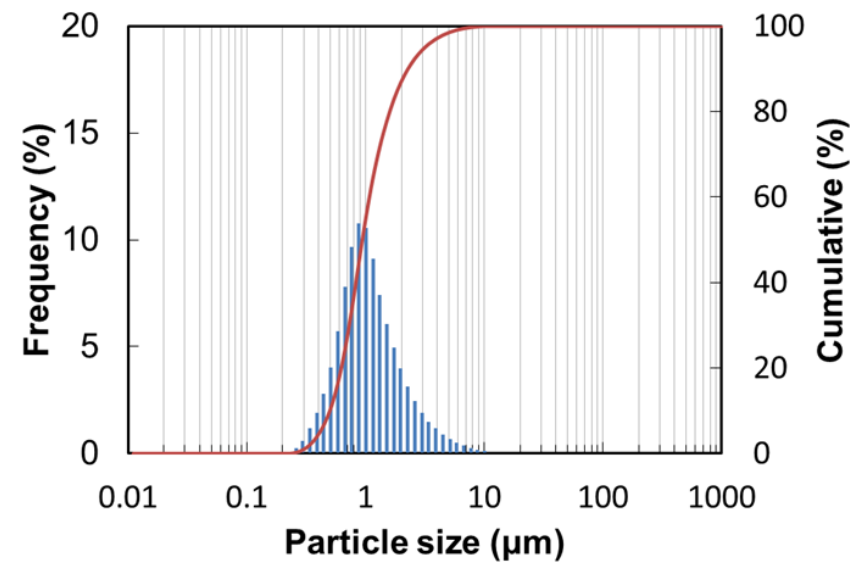
● Si負極に適したSi粉末

DGシリコンは、負極に適した粒径($D_{50} = 1.3 \mu\text{m}$)のSi粉末。
安価に製造可能。

DGシリコンのSEM像



6 μm

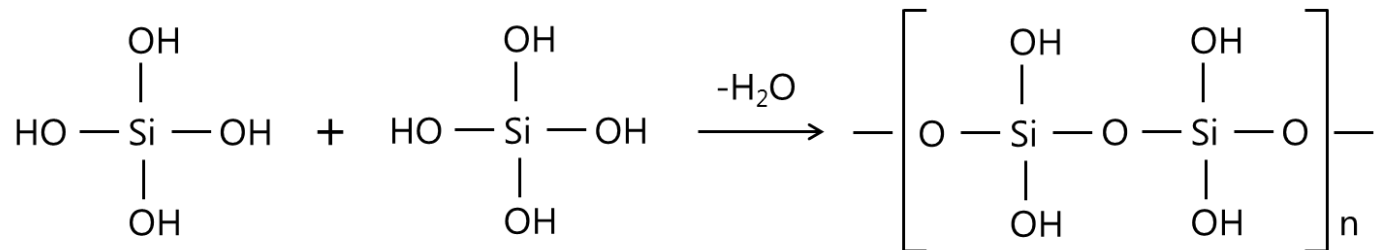
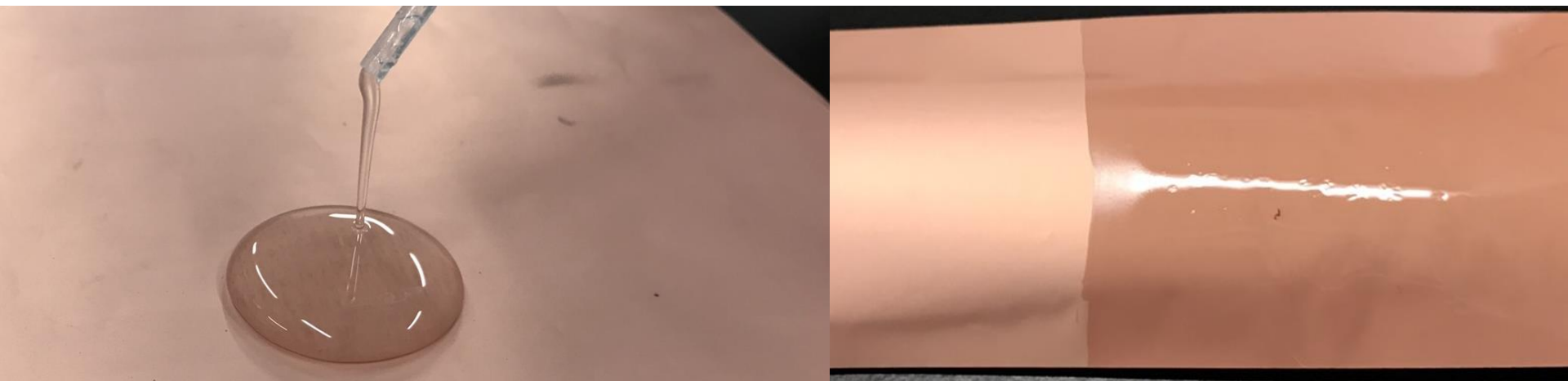


$D_{50} = 1.3 \mu\text{m}$

● ケイ酸系無機バインダ

ケイ酸系無機バインダとは**アルカリ金属ケイ酸塩**.
耐熱性の接着剤として利用可能. 他用途を含め広く使われている.

ケイ酸系無機バインダ



100℃以上で脱水縮合反応が進行しに硬化, シロキサン結合を持つ非晶質に.

● ケイ酸系無機バインダの特徴

環境負荷・コスト低減と安全性・電極性能向上を両立したSi負極が作製可能に。
アルカリ性であるためSi負極への適用には工夫が必要。

水溶媒系

安価

硬化温度が低い

環境負荷・コスト低減

耐熱・不燃性

絶縁性

安全性向上

高い接着性

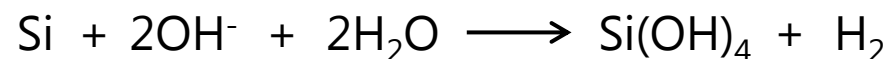
高強度

イオン透過性

電極性能向上

アルカリ性

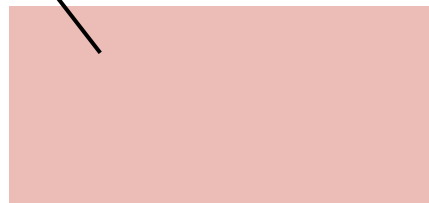
Siと反応してしまうため従来のスラリー法の適用は難しい



● 無機バインダを用いた負極作製

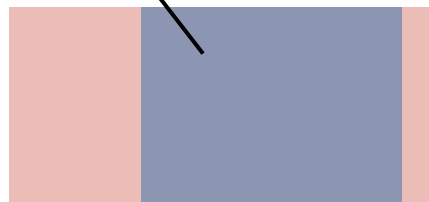
活物質スラリーの塗膜の上から無機バインダでコーティングする。
コーティング方法は問わない。（浸漬，滴下，噴霧など）

集電体(銅箔10 μ m)



活物質

↓ 活物質スラリーの塗布・仮乾燥



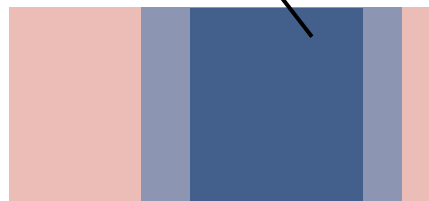
スラリー組成

DGSi: 導電助剤: バインダ = 95:2:3

(バインダはPVDF, CMC, アクリル系など)

無機バインダ

↓ ケイ酸系無機バインダのコーティング



コーティング法は，浸漬，滴下，噴霧など
乾燥後コート量は0.4 mg / cm²

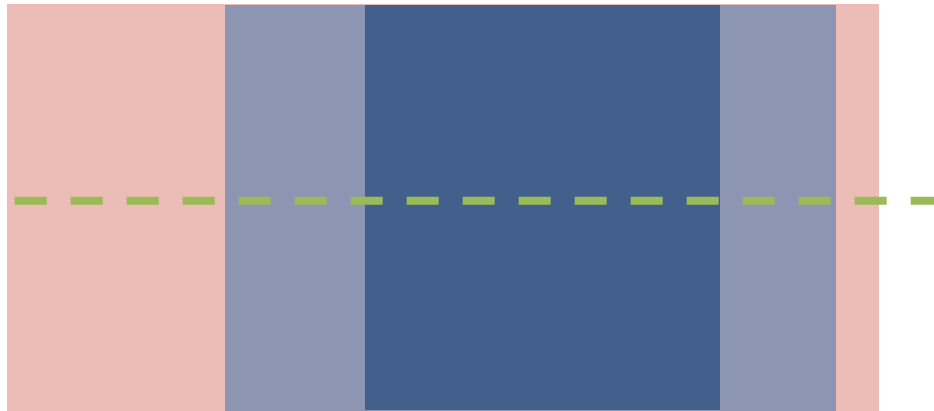
↓ 熱処理(140°C程度)

電極完成

● 無機バインダコーティング電極

無機バインダは**活物質層の隙間に浸透**し、活物質層と集電体とを**接着**する。
無機バインダコーティング前後で**電極厚みの変化はほぼ無い**。

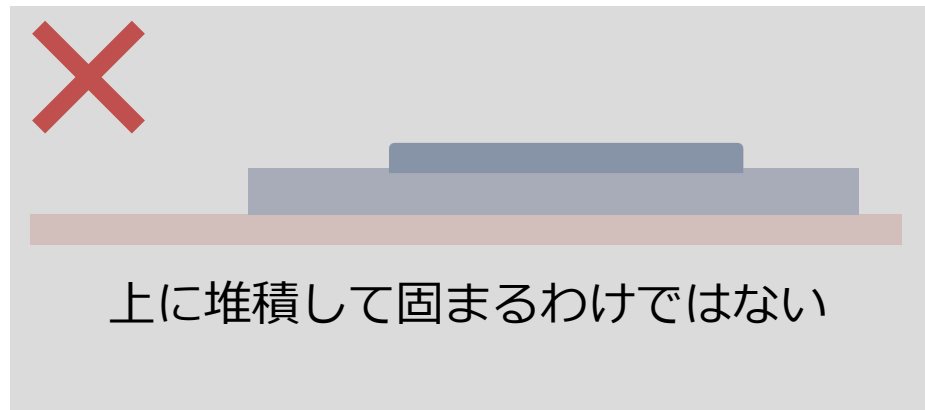
正面図



断面図



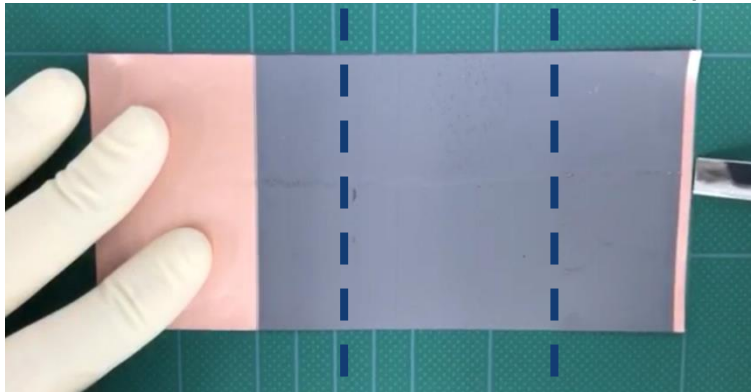
無機バインダは活物質層の隙間に浸透する
→塗布前後で**厚みの変化はほぼ無し**



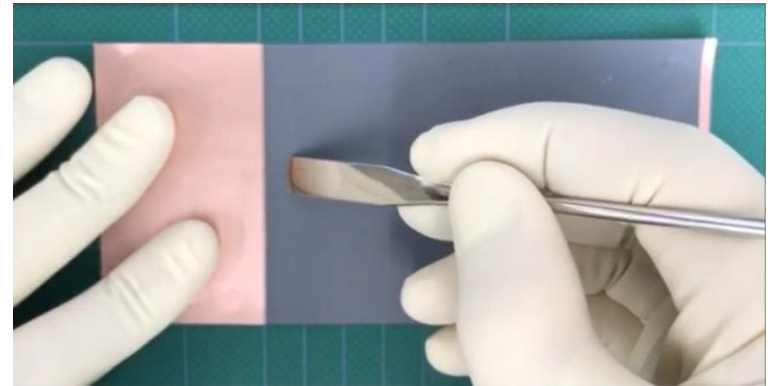
● スクラッチ試験

電極の一部に無機バインダをコーティングした電極を用意。
スパチュラで複数回ひっかく試験を行った。

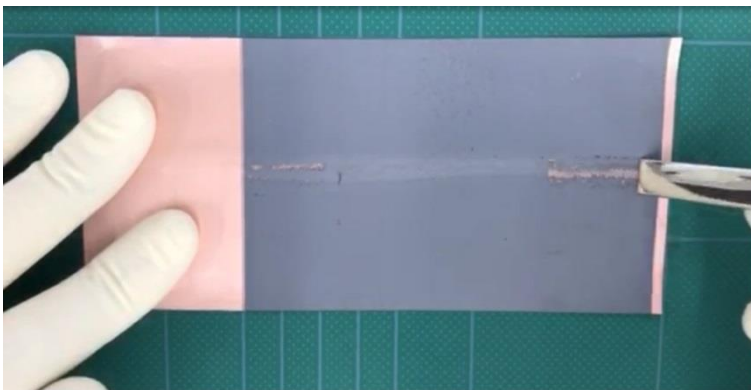
1.一部に無機バインダを塗布した電極



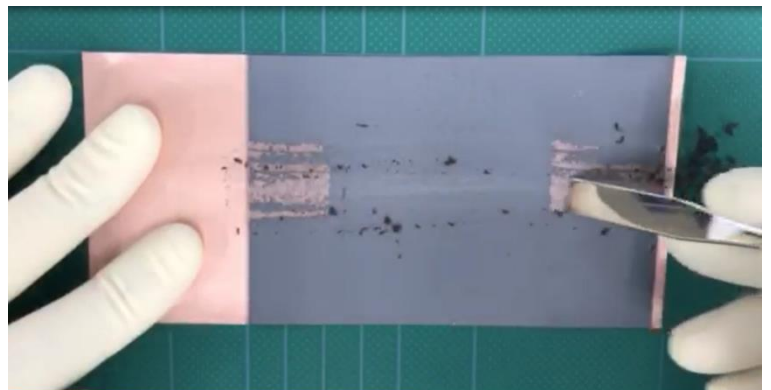
2 .左から



3 .右へ

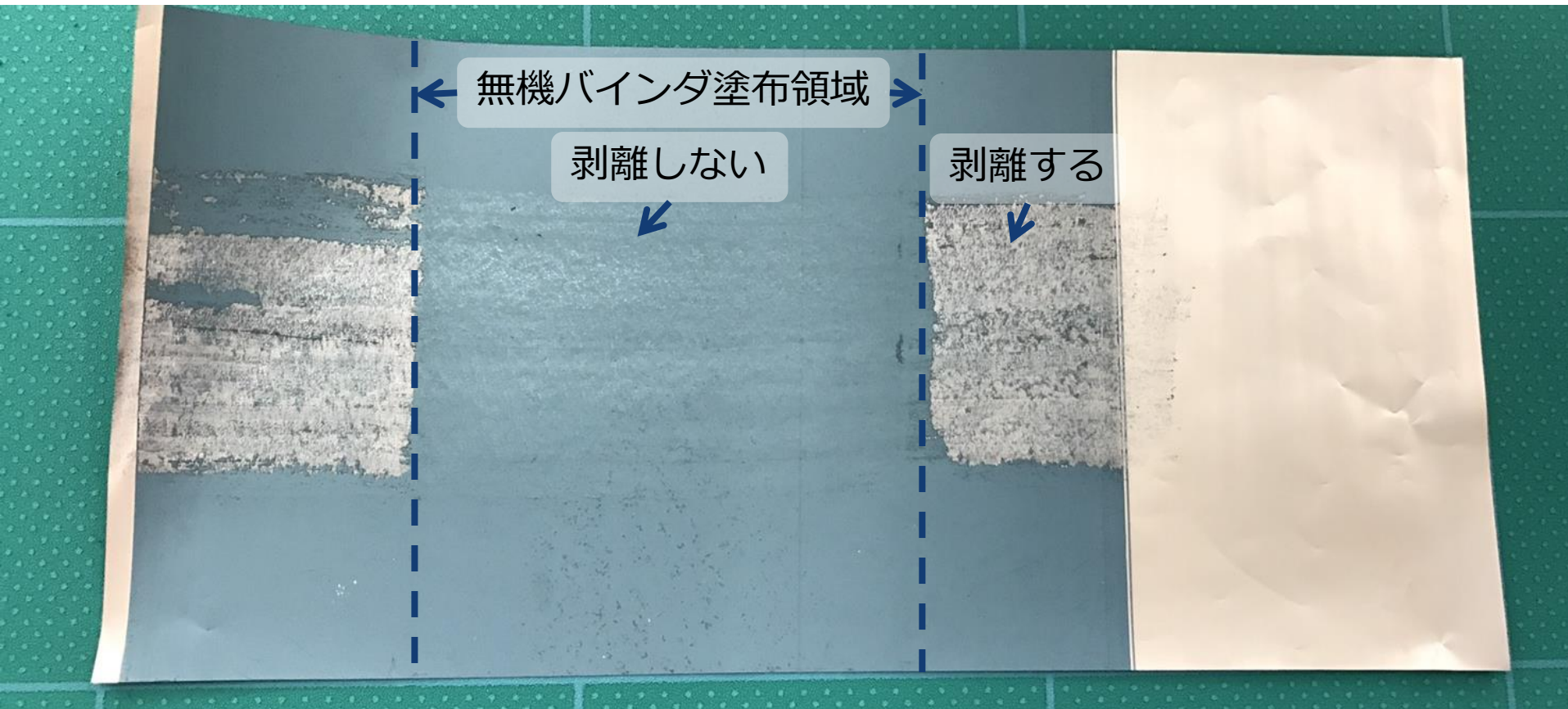


4.複数回繰り返しひっかく



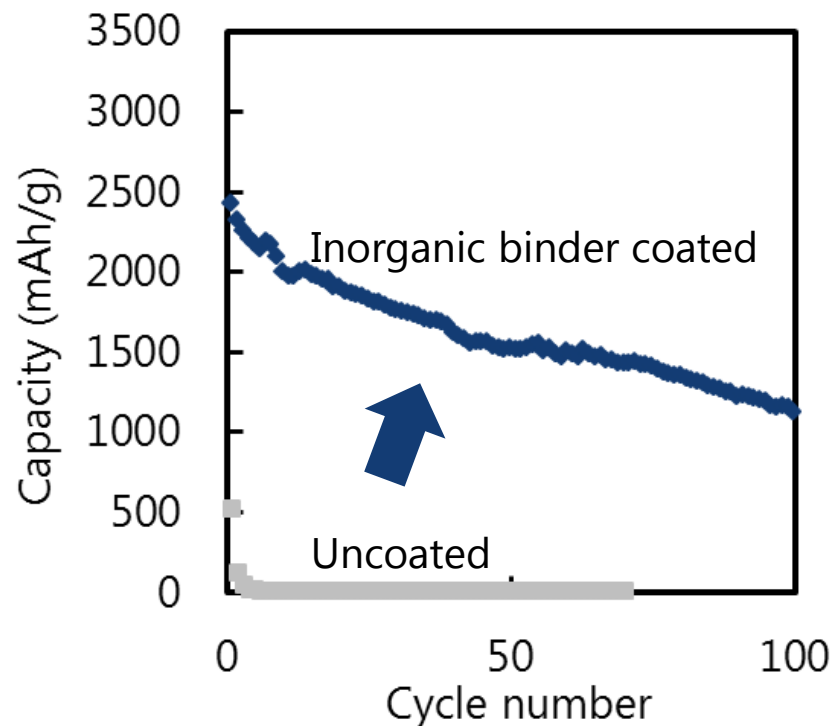
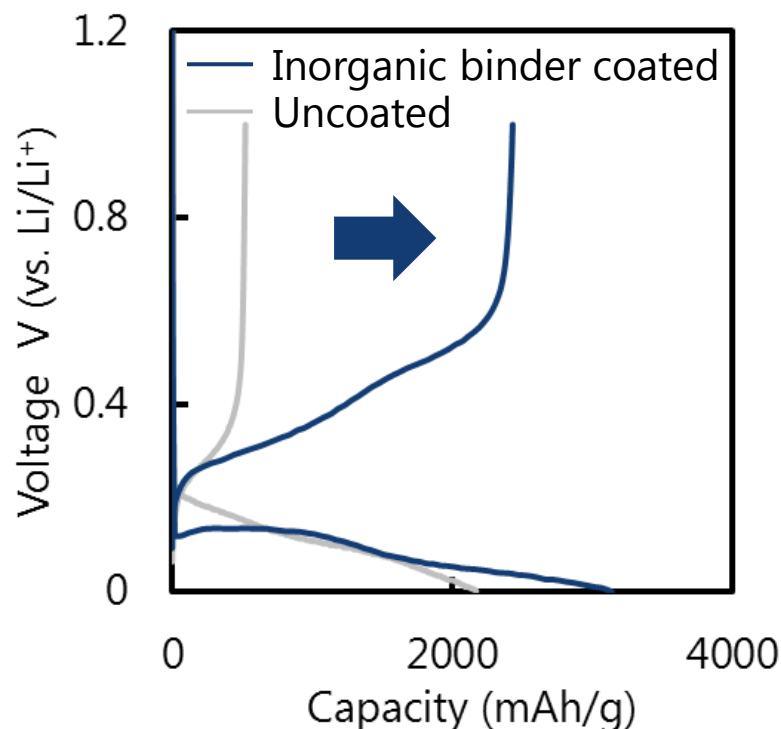
● スクラッチ試験結果

無機バインダが塗布された領域は剥離しなかった。
活物質層と集電体が強力に接着されていることが確認された。



● 無機バインダコーティングの効果

無機バインダをコーティングすることで電極性能が大きく向上した。
(コーティング前の電極は初回サイクルからほぼ動作しない)

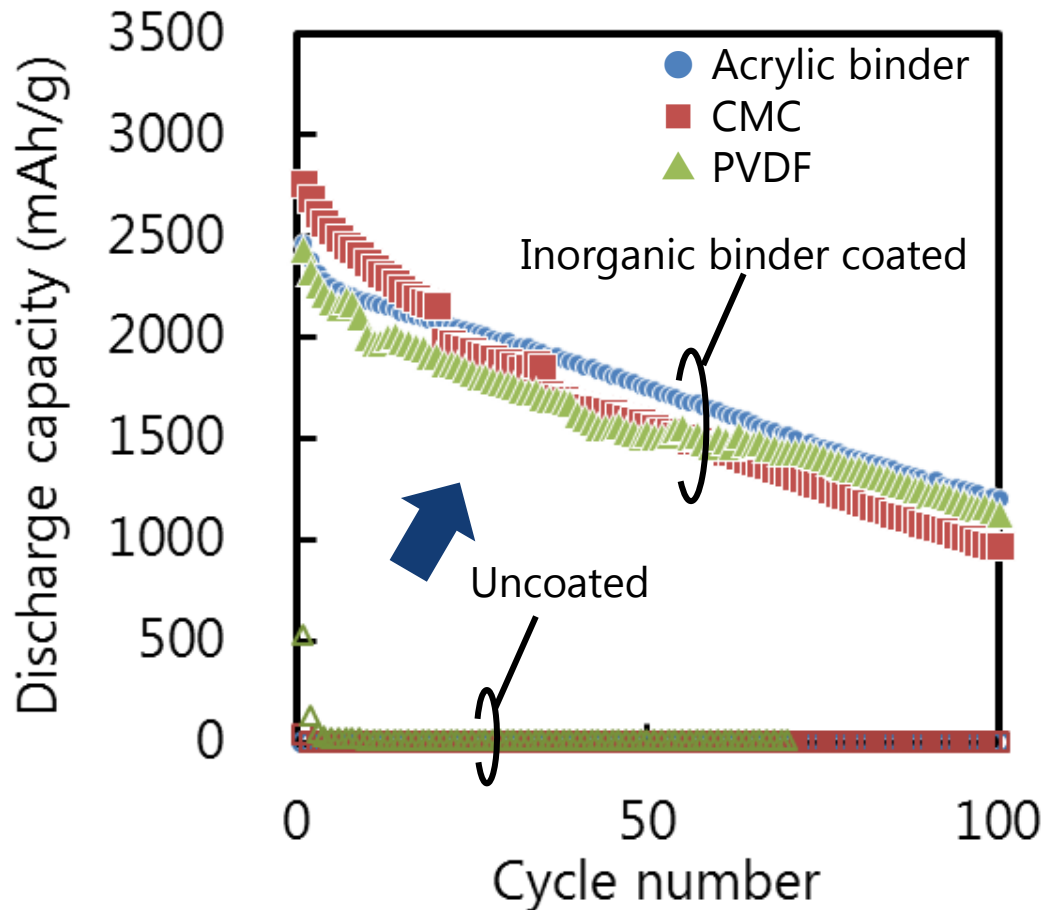


試験極 DGSi : AB : PVDF = 95 : 2 : 3 + 無機バインダ
銅箔(10 μ m) 約3.0 mAh/cm²
対極 Li箔
電解液 1M LiPF₆ / EC : DEC (50 : 50 vol.%)

充放電試験条件 0.0 – 1.0 V
0.2 CA
30°C

● 無機バインダコーティングの効果②

コーティング前の下地の電極にはどのようなバインダを用いても良い。



試験極

DGSi:AB:バインダ※= 95:2:3

※アクリル系, CMC, PVDF

+ 無機バインダ

銅箔(10 μ m) 約3.0 mAh/cm²

対極

Li箔

電解液

1M LiPF₆ / EC : DEC (50 : 50 vol.%)

充放電試験条件

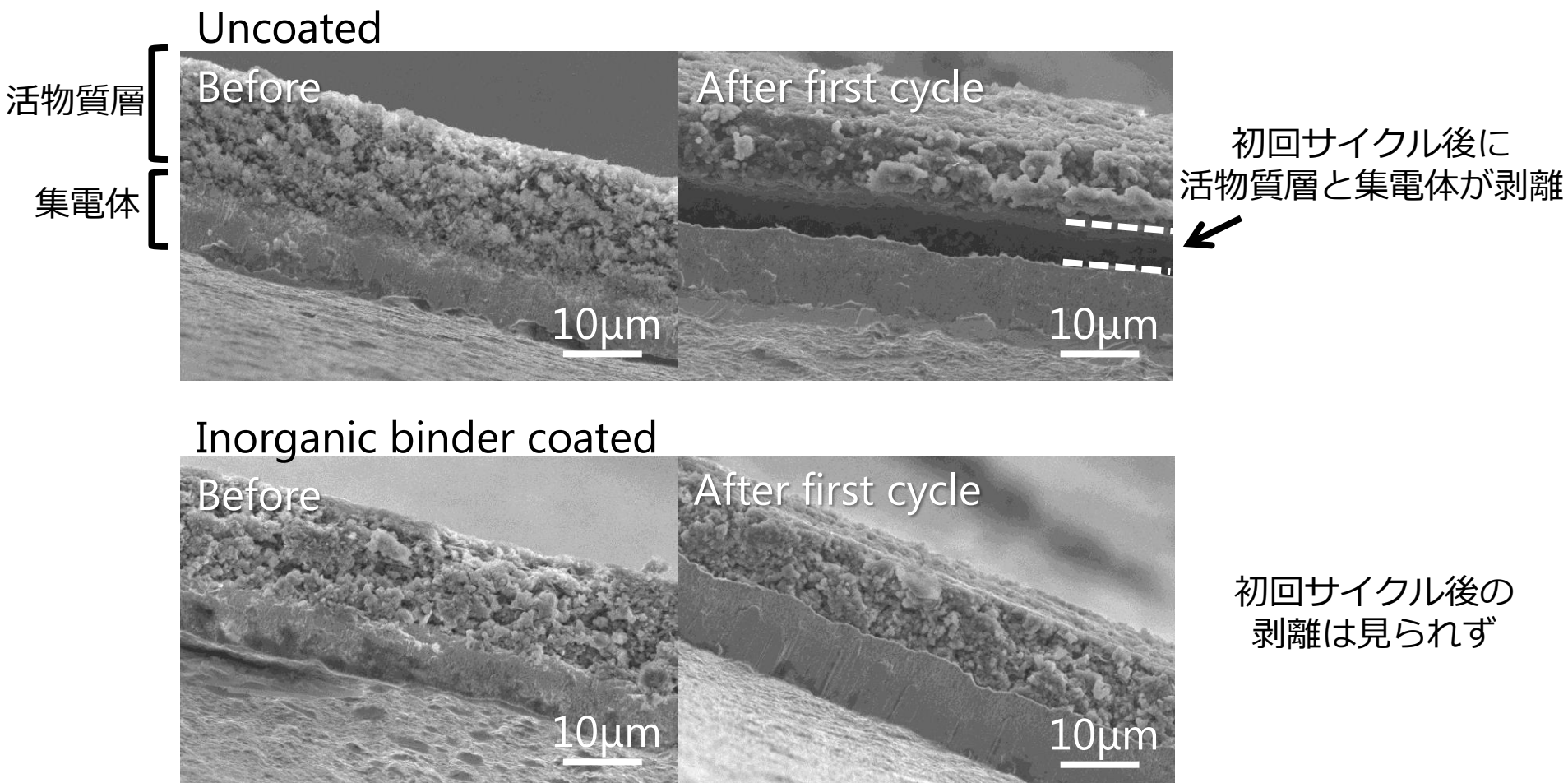
0.0 – 1.0 V

0.2 CA

30°C

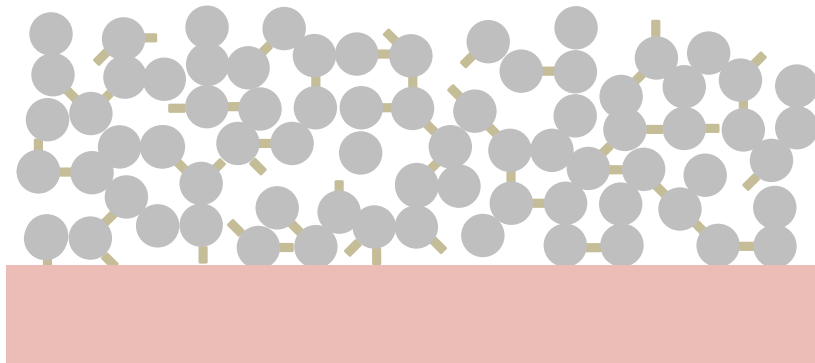
● 初回充放電後の電極の断面SEM像

コーティング前の電極は初回サイクル後に活物質層と集電体とが剥離した。
無機バインダコーティングされた電極では剥離は見られなかった。



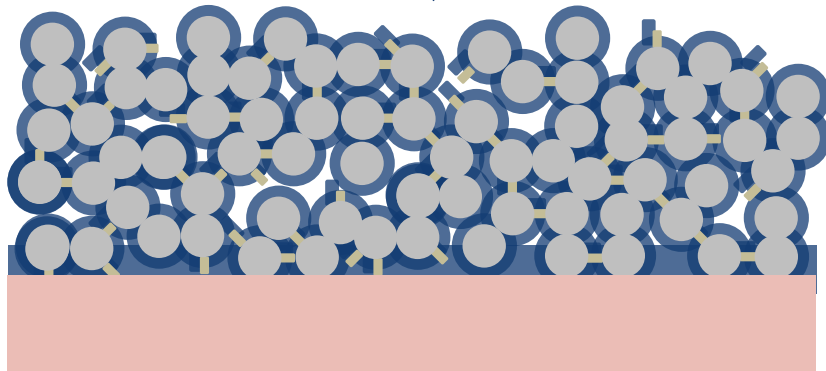
● 無機バインダによる寿命特性改善のメカニズム

寿命特性改善の要因は二点。
活物質層と集電体とのより強力な接着と硬化した無機バインダの骨格。



- Si
- 導電助剤
- 無機バインダ

無機バインダコーティング



活物質層と集電体の界面まで浸透した
無機バインダにより密着性向上

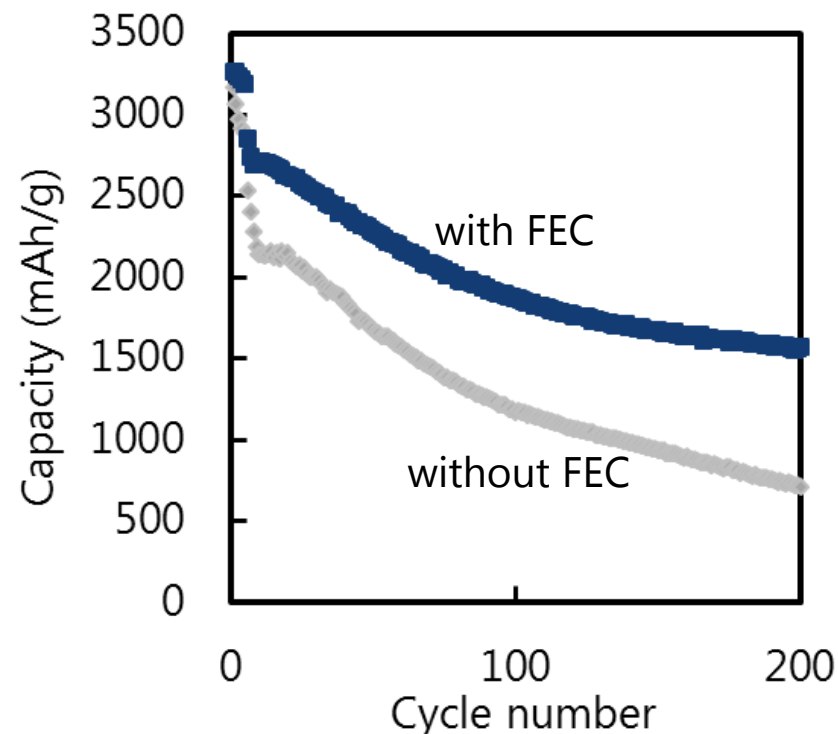
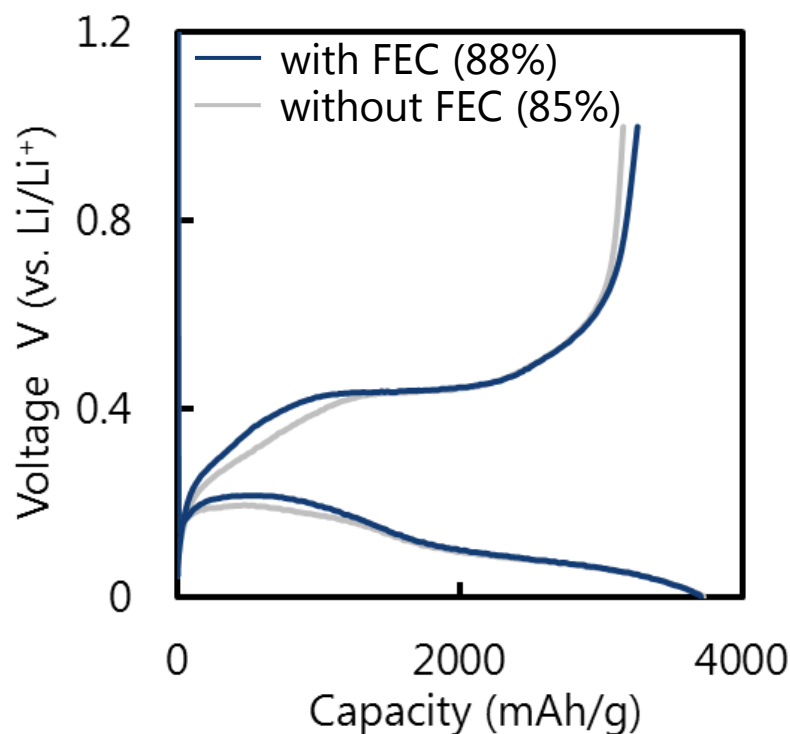
→より強力に接着される

硬化した無機バインダ自身が強固な
無機骨格を形成

→電極の耐久性向上

● 電解液添加剤による寿命特性改善

電解液にFECを10 wt.% 添加することで寿命特性がさらに向上した。
初回容量可逆率88%.

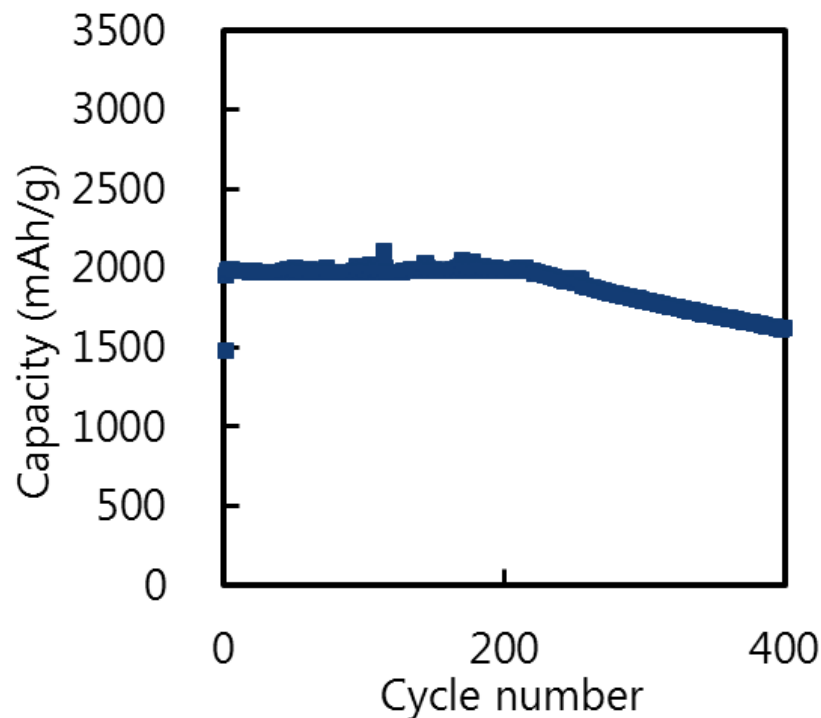


試験極 DGSi : AB : CMC = 95 : 2 : 3 + 無機バインダ
銅箔(10 μ m) 約3.0 mAh/cm²
対極 Li箔
電解液 1M LiPF₆ / EC : DEC (50 : 50 vol.%) + 10 wt.% FEC

充放電試験条件 0.0 – 1.0 V
0.2_0.5 CA
30°C

容量規制によるサイクル寿命改善

2000mAhg⁻¹での容量規制条件下でさらにサイクル寿命が改善された。
400サイクル後の容量維持率は81%であった。



試験極 DGSi:AB:CMC = 95:2:3 + 無機バインダ
銅箔(10μm) 約3.0 mAh/cm²
対極 Li箔
電解液 1M LiPF₆ / EC:DEC (50:50 vol.%) + 10 wt.% FEC

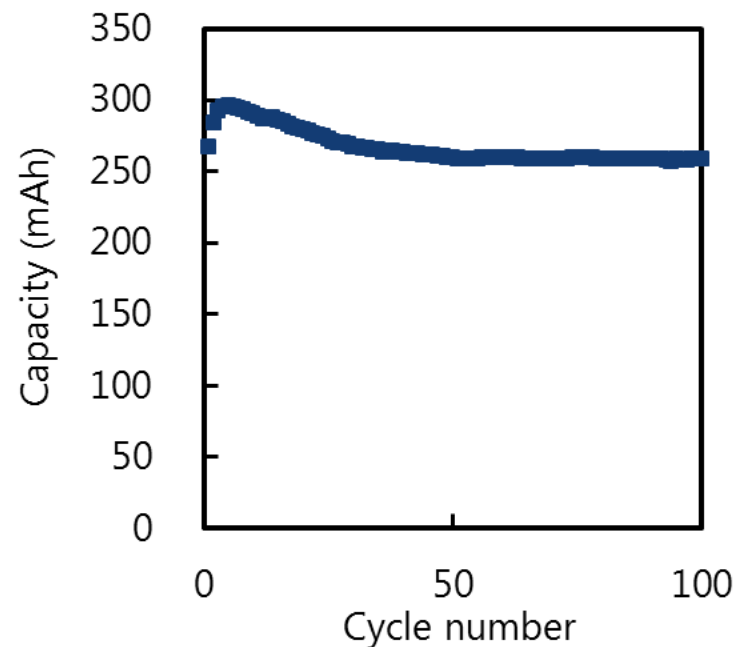
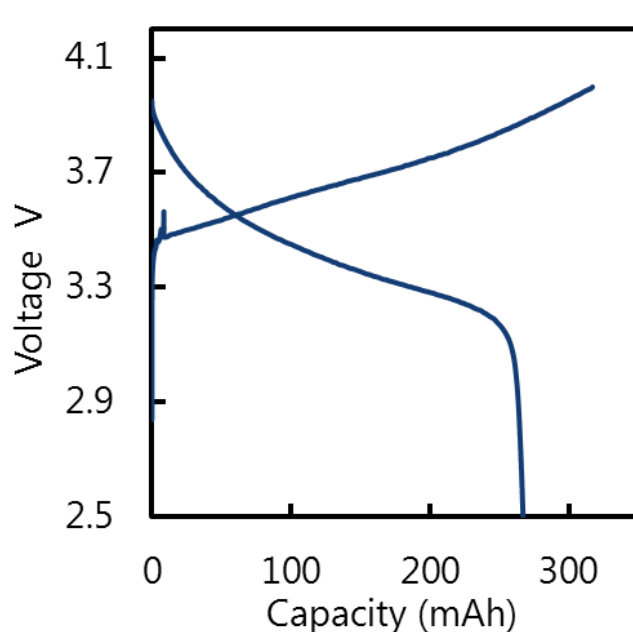
充放電試験条件 0.0–1.0 V
0.2 CA
30°C

● 試作全電池

無機バインダコーティングSi粉末を用いて全電池(300mAh)を作成.
100サイクルにわたって安定した動作を確認.



2 cm

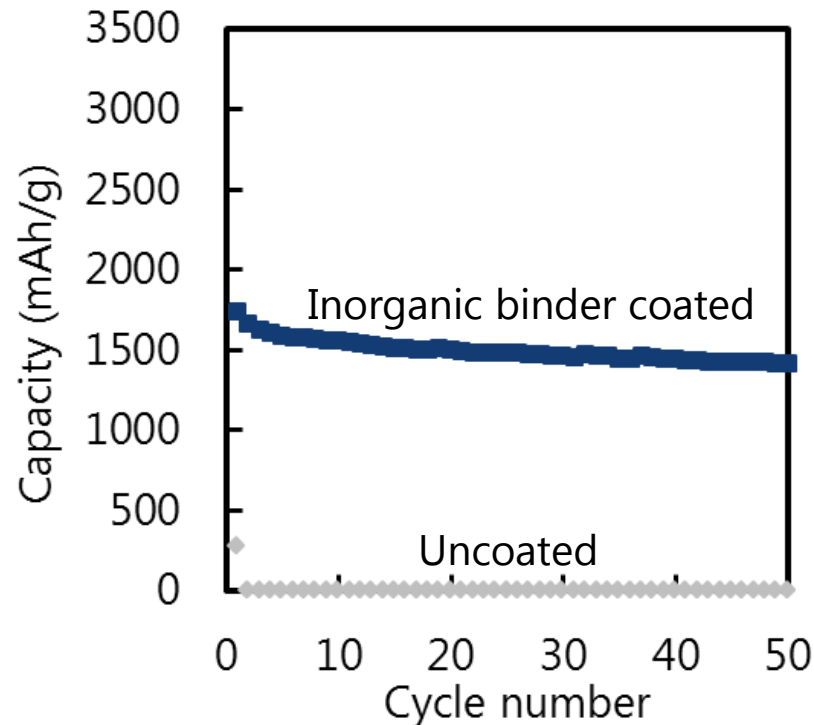


負極 DGSi:AB:CMC = 95:2:3 + 無機バインダコート
銅箔(10 μ m) 約3.0 mAh/cm²
正極 NCM 約2.0 mAh/cm²
電解液 1M LiPF₆/ EC:DEC (50:50 vol.%) + 10 wt.% FEC

充放電試験条件 0.0–1.0 V
0.2 CA
30°C

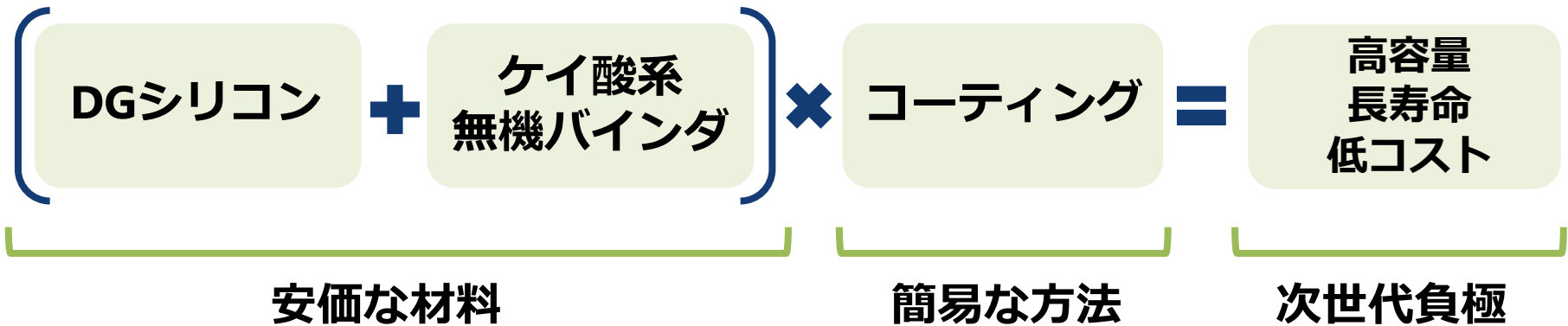
● Si+黒鉛(50: 50wt.%)混合負極への適用

Si+黒鉛(50: 50wt.%)混合負極に無機バインダコーティングを適用した。
Siリッチな組成であるにもかかわらず極めて安定な寿命特性を示した。



試験極	Si/黒鉛: AB: CMC = 95: 2: 3 + 無機バインダコート	充放電試験条件	0.0 – 1.0 V
	銅箔(10 μ m) 約3.0 mAh/cm ²		0.2 CA
対極	Li箔		30°C
電解液	1M LiPF ₆ / EC : DEC (50 : 50 vol.%)		

● まとめ



- ケイ酸系無機バインダをコーティングすることで、Si負極のサイクル寿命特性を大幅に改善できることが分かった。
- この顕著な寿命特性の改善は、無機バインダがSi粉末と集電体とを強固に接着し、同時にバインダ自体が高強度な骨格を形成したためであると推察される。
- 電解液添加剤を用いることで、無機バインダSi電極の寿命特性をさらに改善することが出来た。
- 無機バインダSi負極を用いた全電池を試作し100サイクルにわたる安定な動作に成功した。
- 他の長寿命化技術との組み合わせによりさらなる寿命特性改善が期待できることが示された。