

無機系バインダを被覆したSi系負極の開発と電極特性

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, 山下直人, 池内勇太, 佐藤淳, 綿田正治, 向井孝志

第58回電池討論会, 1B16 (2017)

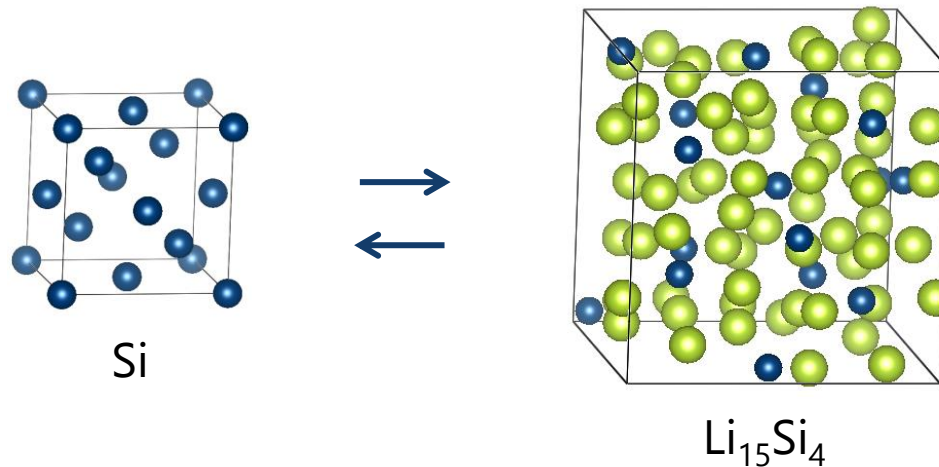
Si負極

Si負極は**サイクル寿命特性の改善**が大きな課題.

Si負極の特徴

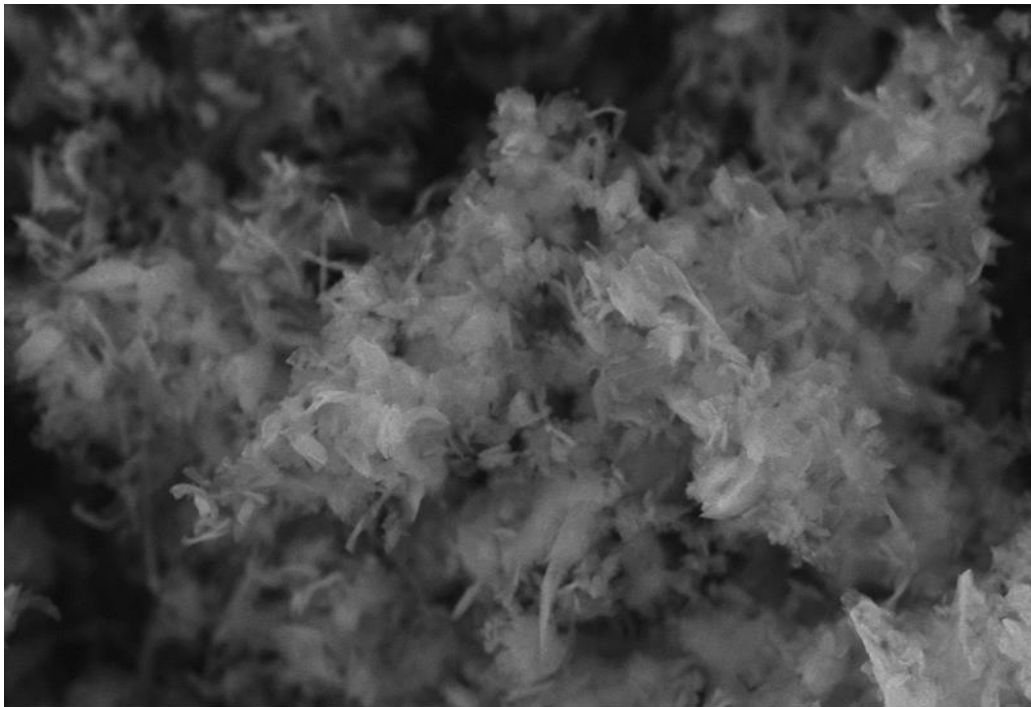
大きな理論容量 (3600mAhg^{-1}) → LIBの小型・軽量化に有効

大きな体積膨張収縮 → サイクル寿命特性の低下

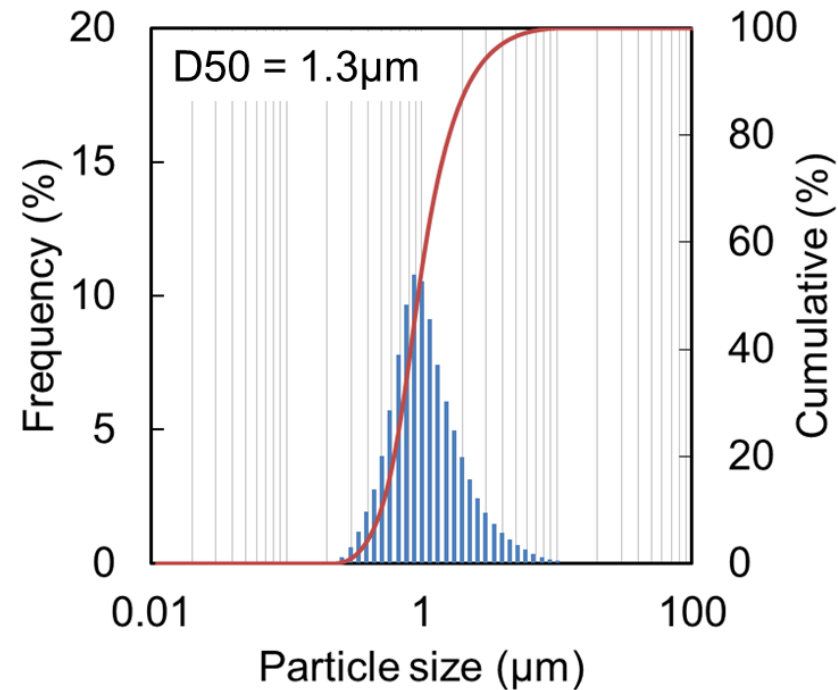


DGシリコンの特徴

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。



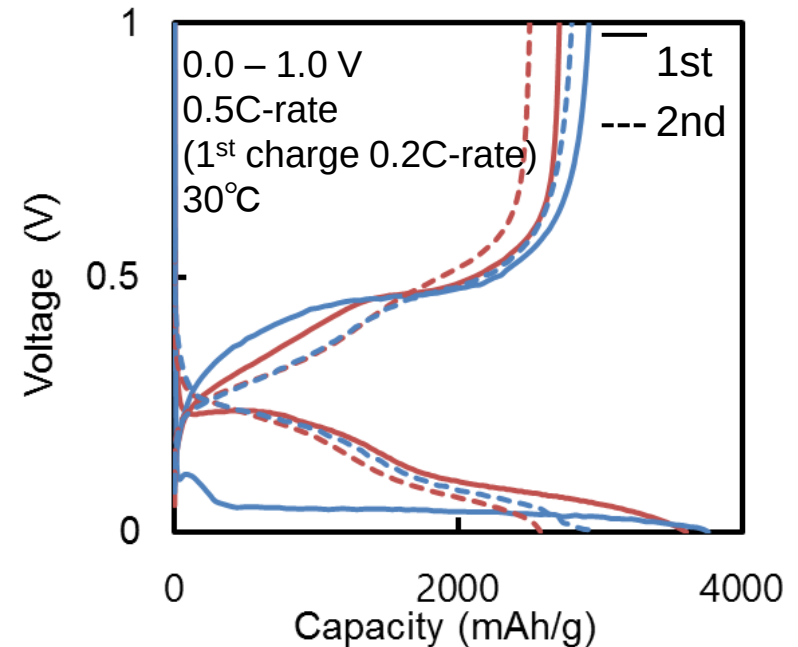
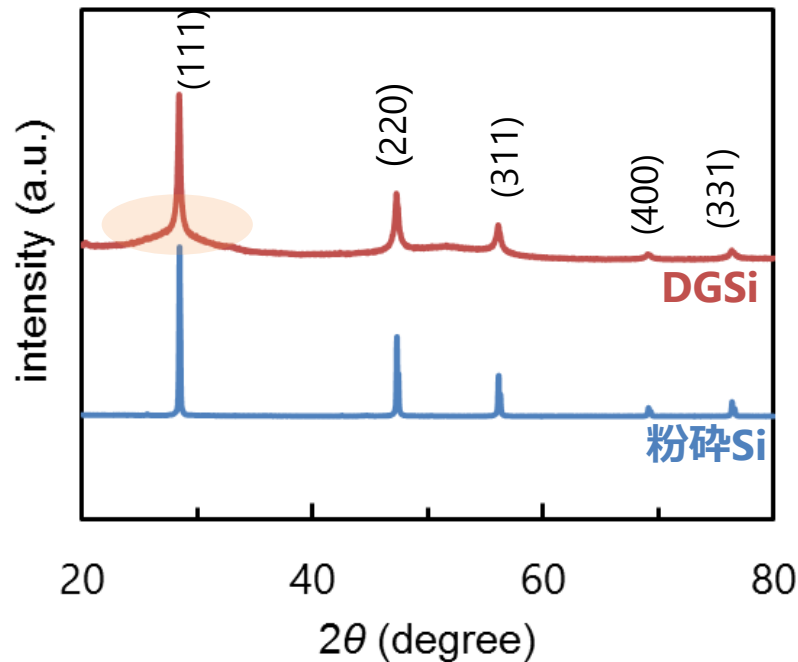
6 μm



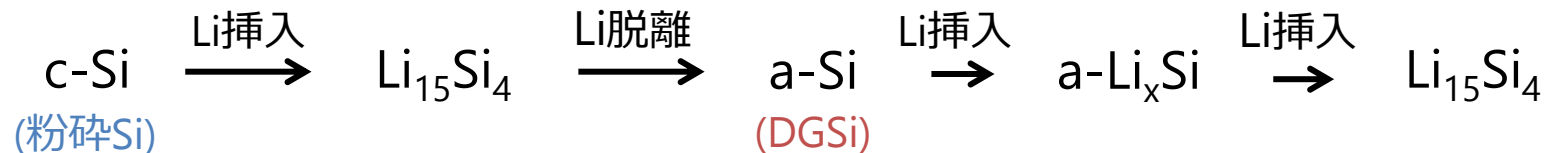
第54回電池討論会講演要旨集, p.140 (2013).

DGシリコンの特徴②

DGシリコンは、表面の結晶性が低い。
初回の充電時から二段のプラトーがみられる。



Si負極の反応

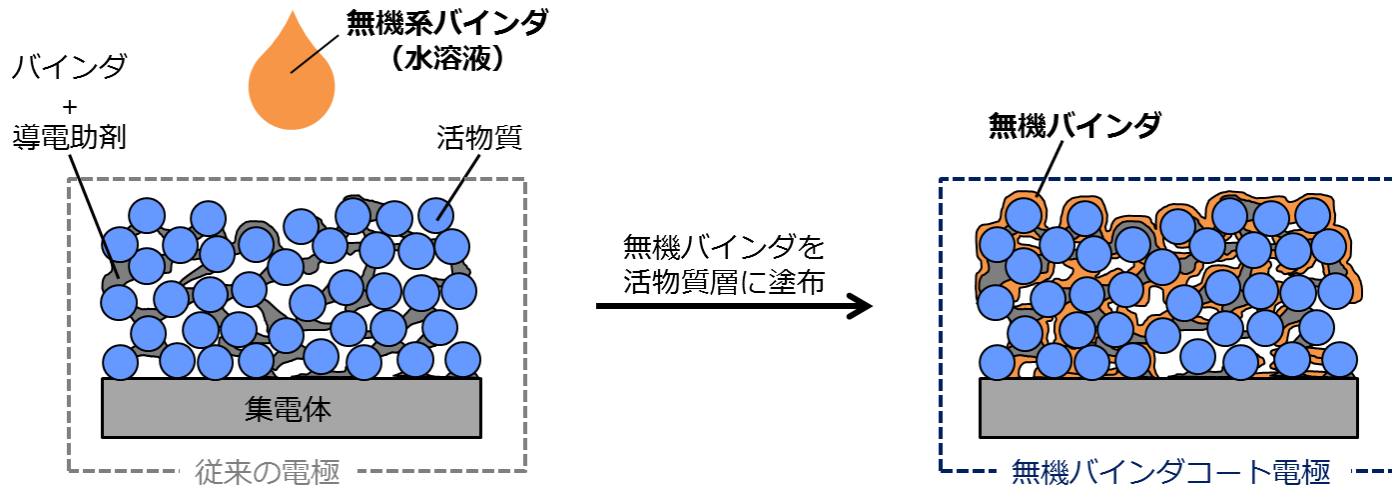


第54回電池討論会講演要旨集, p.140 (2013).

無機バインダコーティング

Si負極に対して**無機バインダ**をコーティングするという新しい手法を提案.

無機系バインダコート電極



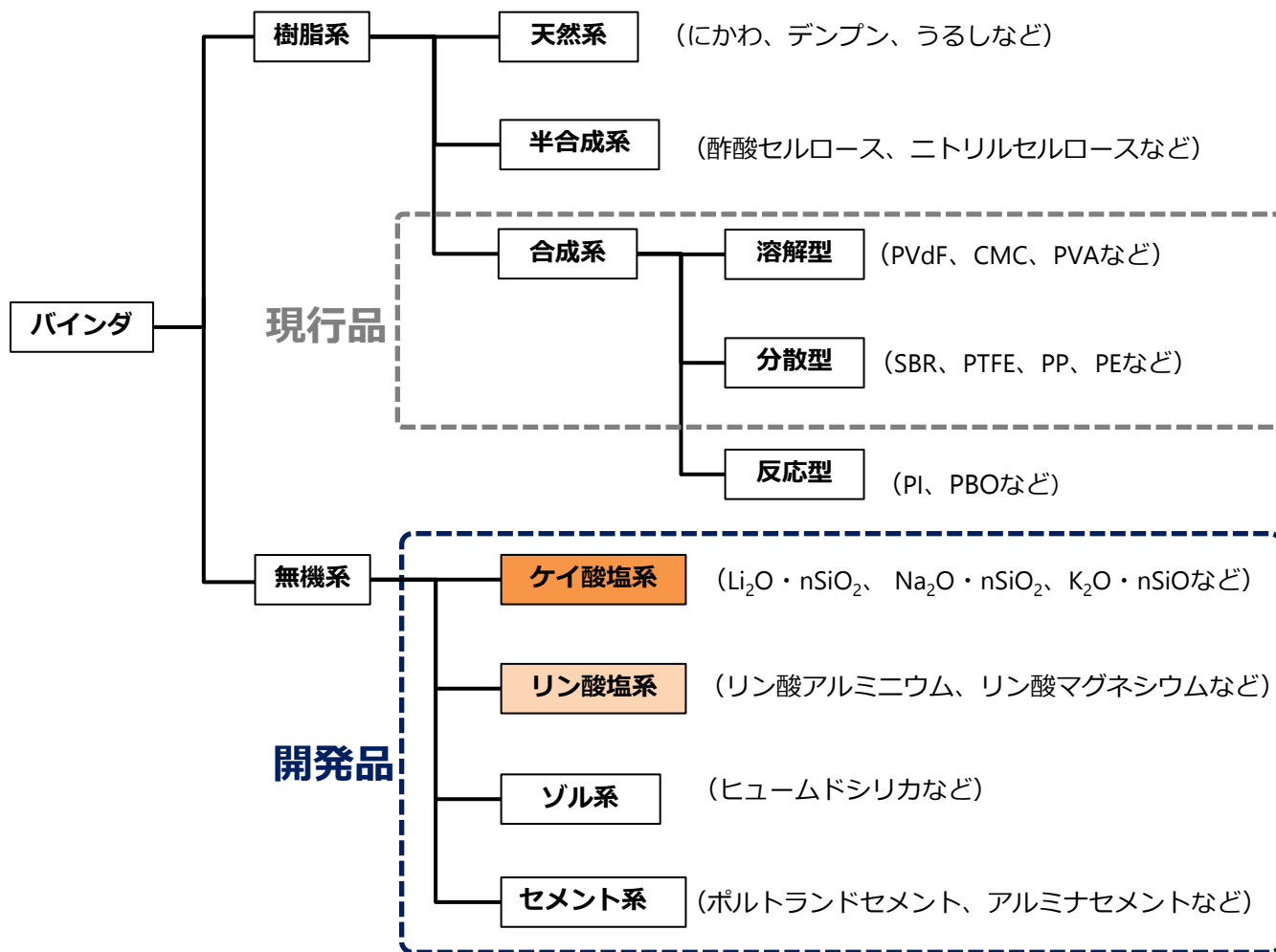
第57回電池討論会講演要旨集, p.117-118 (2016).

日本セラミックス協会2017年年会講演予稿集, 1P159 (2017).

第64回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 15a-P3-6, 01-046 (2017).

無機系バインダの種類

無機バインダと現在電池用に使われるバインダとは主成分による分類上異なる。
Si負極に対しては**ケイ酸系・リン酸系**が特に効果大きい。



第57回電池討論会講演要旨集, p.117-118 (2016).

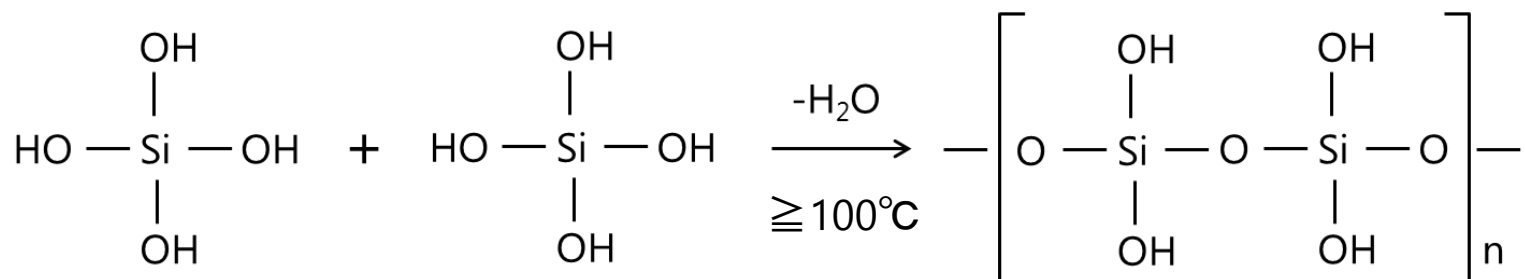
ケイ酸系無機バインダ

ケイ酸系無機バインダとは**アルカリ金属ケイ酸塩**.

水溶性. 加熱により脱水縮合反応が進行し, 非晶質固体となる.

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

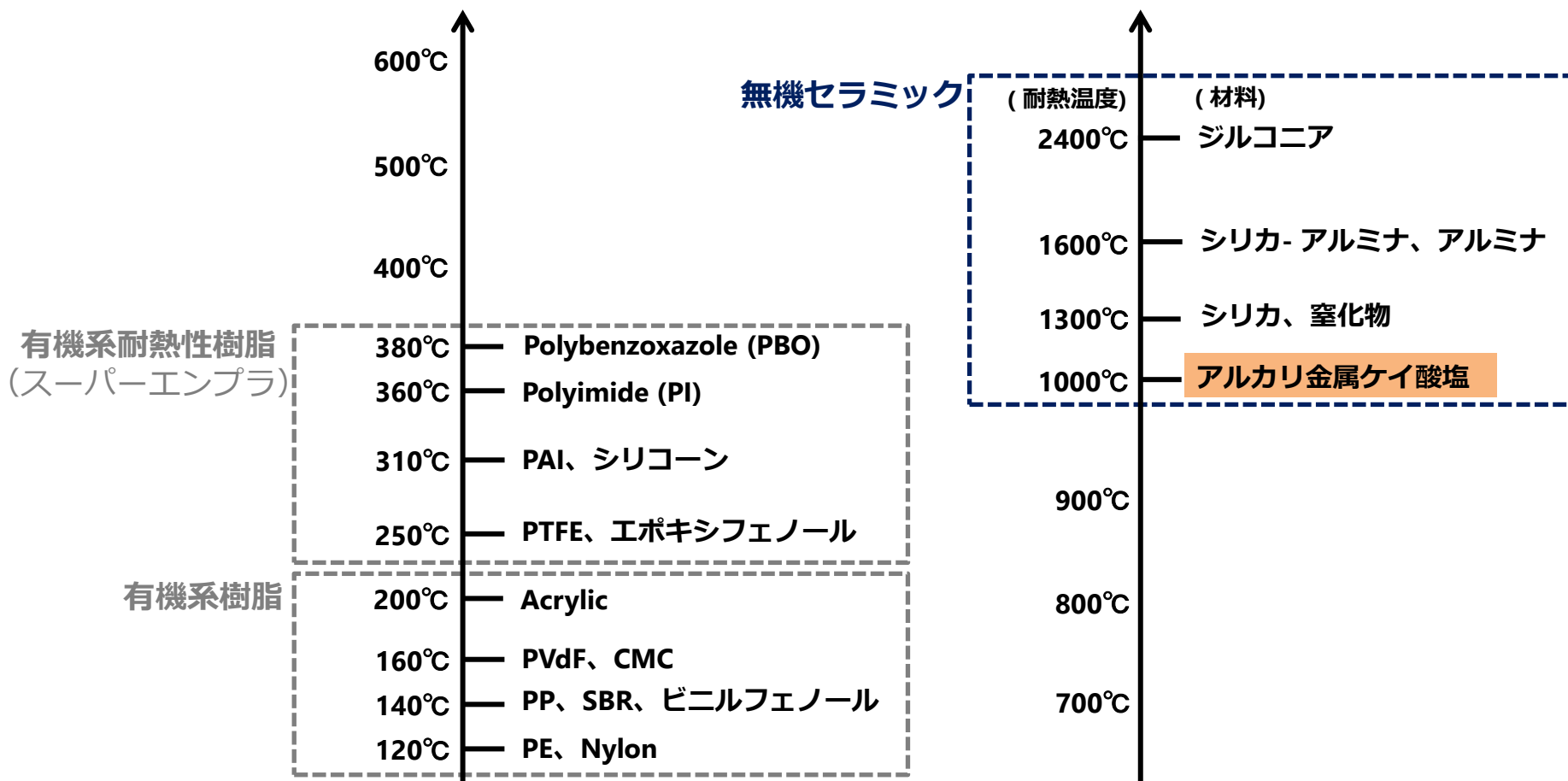


第57回電池討論会講演要旨集, p.117-118 (2016).

無機バインダの耐熱性

無機バインダは従来の有機系バインダ遥かに凌ぐ耐熱性を有する。
1000℃で電池を動作させたいときに最適。

Binder of Heatproof Temperature

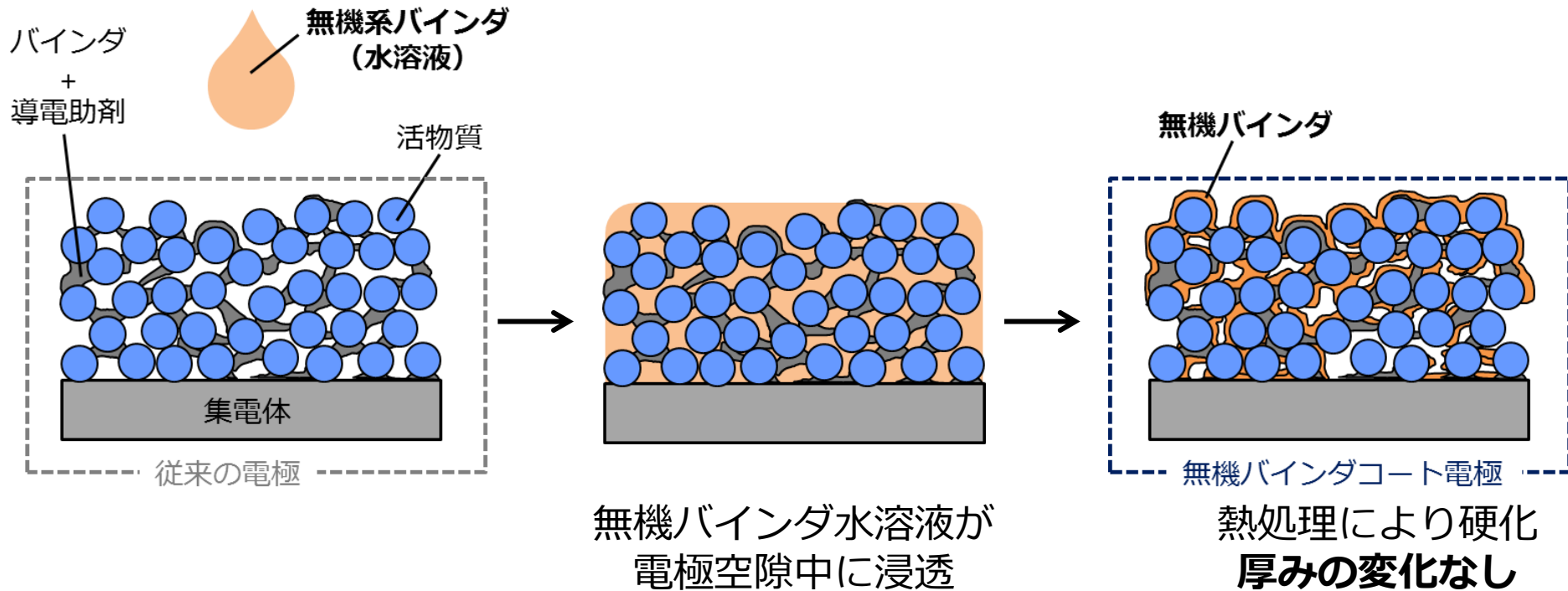


第57回電池討論会講演要旨集, p.117-118 (2016).

無機バインダコーティング工程

無機バインダ水溶液は電極空隙中に浸透する。
熱処理によって硬化，接着する。
コーティング処理前後において**電極の厚み変化はない**。

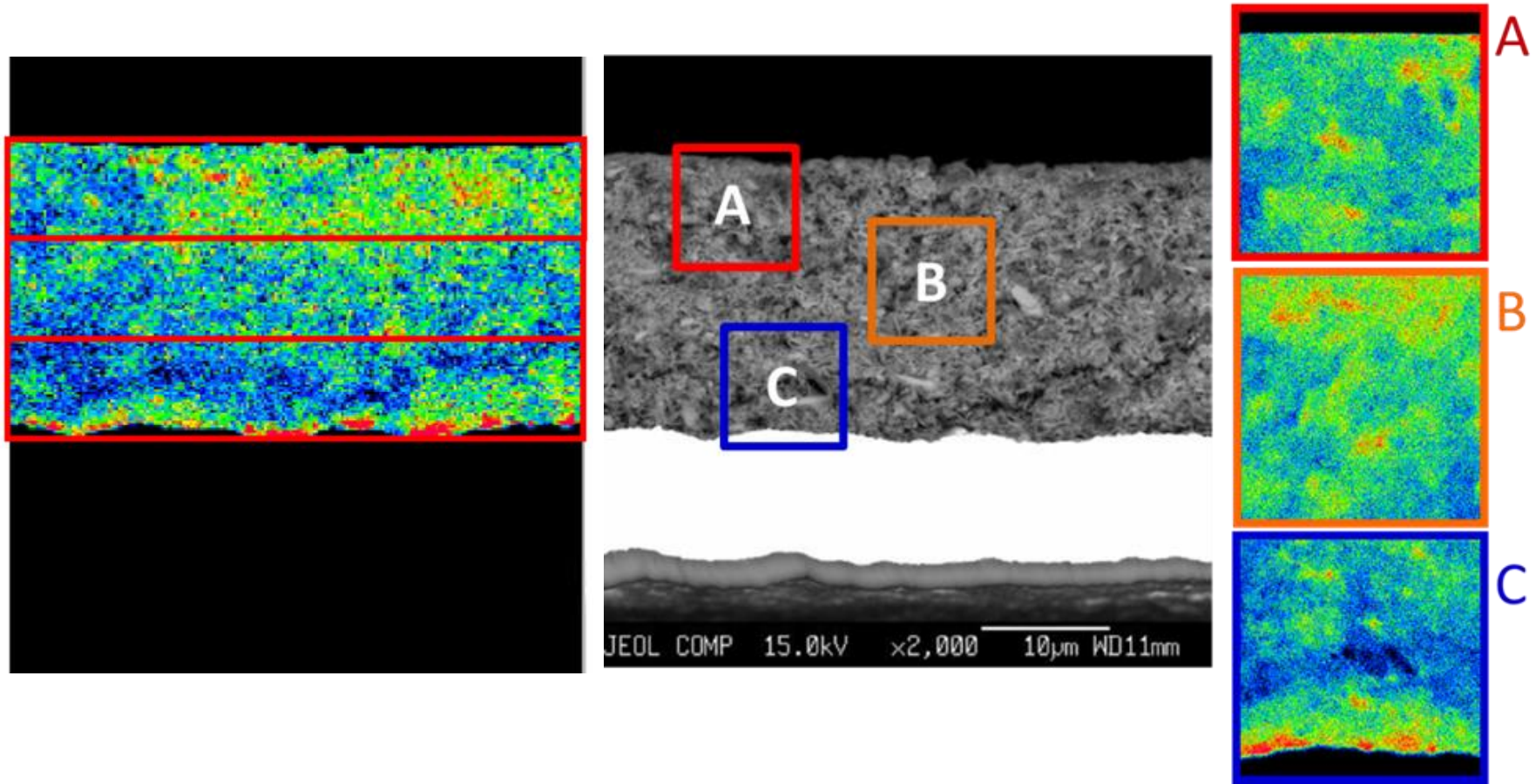
無機系バインダコーティングの断面模式図



第57回電池討論会講演要旨集, p.117-118 (2016).

電極断面のFE-EPMAによるNa元素マッピング

電極活物質層の表面，内部を問わずNa(無機バインダ)の存在を確認。
活物質層中に均一に分布し接着していることを示唆。

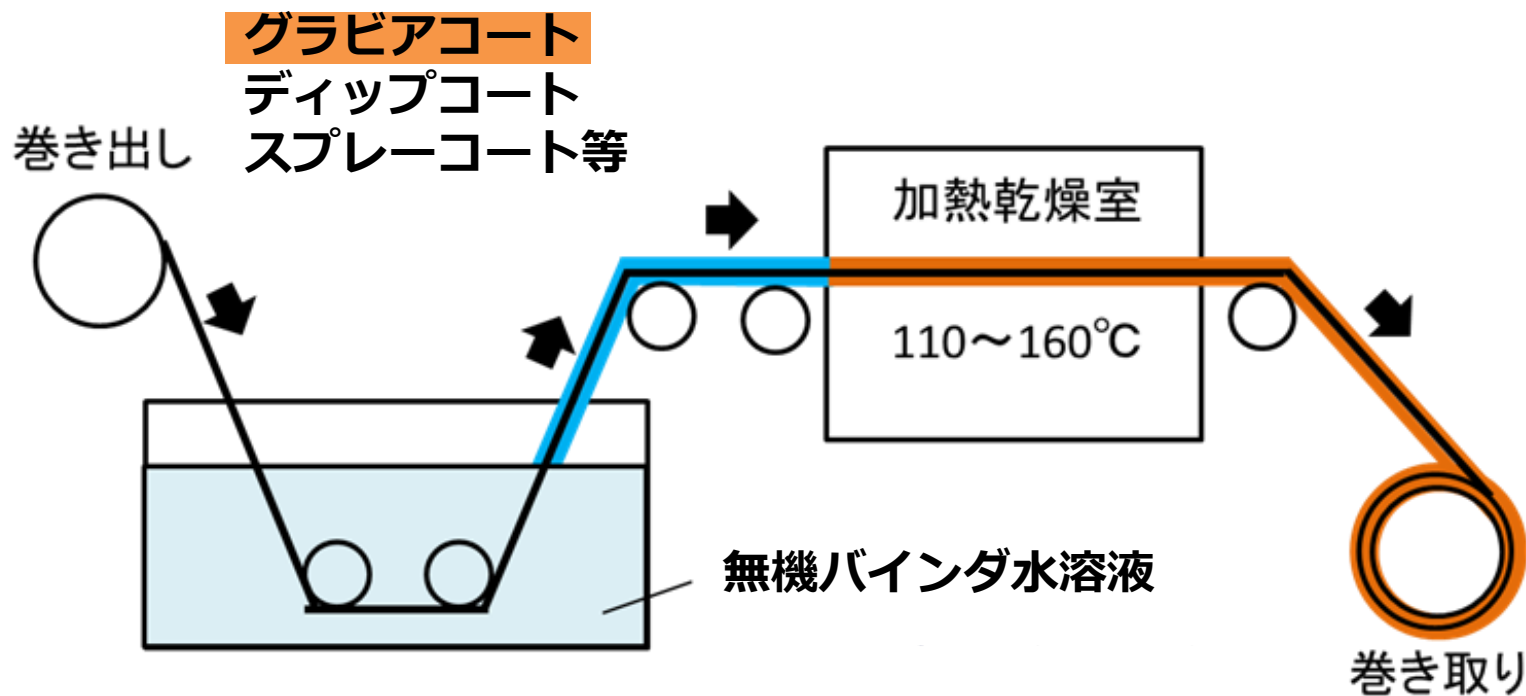


第57回電池討論会講演要旨集, p.117-118 (2016).

無機バインダコーティング工程

連続式の電極作成プロセスに対し容易に適用可能。
本発表で報告する電極はグラビアコートにより作製。

無機バインダのコーティング工程の一例

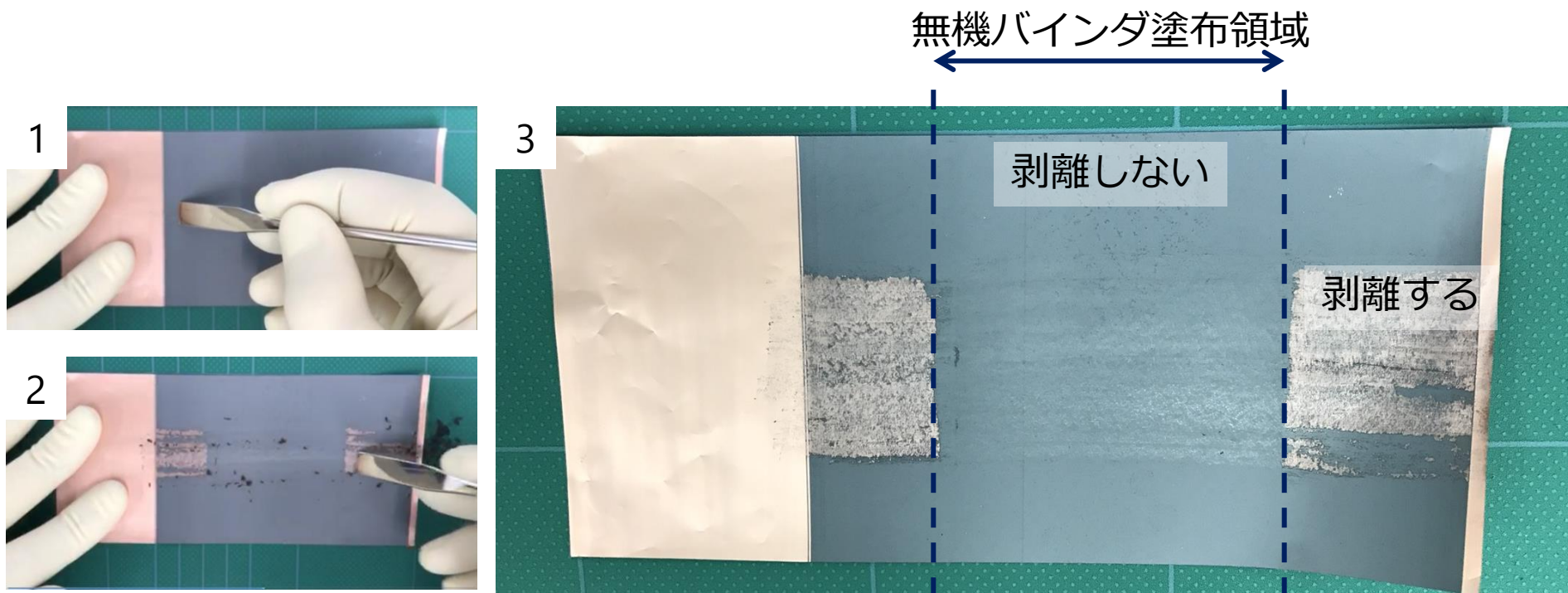


第57回電池討論会講演要旨集, p.117-118 (2016).

無機バインダコーティングによる電極強度向上

無機バインダコーティングにより電極の強度が大幅に向上.

一部が無機バインダ被覆された電極を金属製のヘラで擦る様子



無機バインダ被覆された領域のみ剥離せず

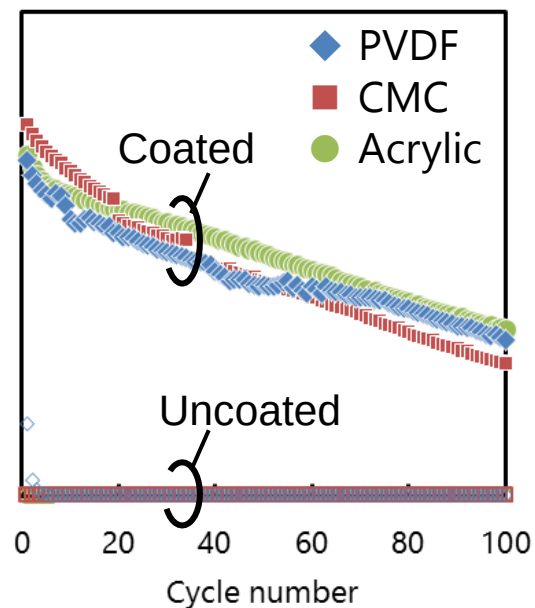
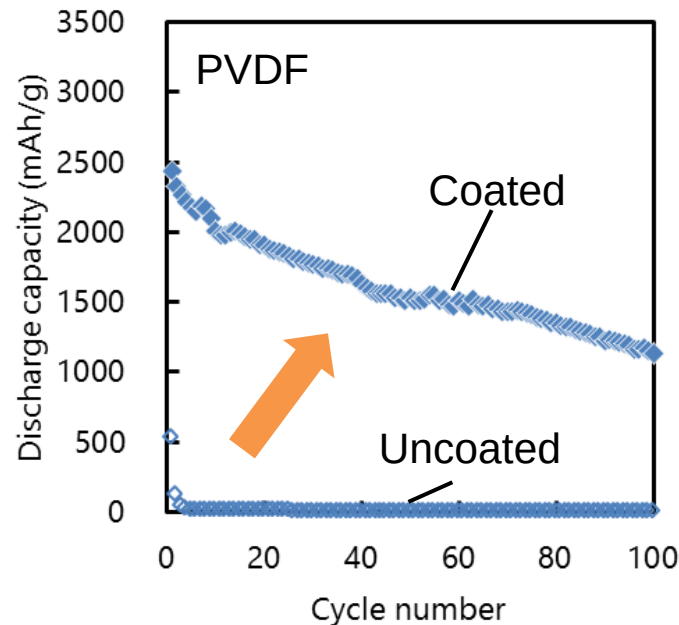
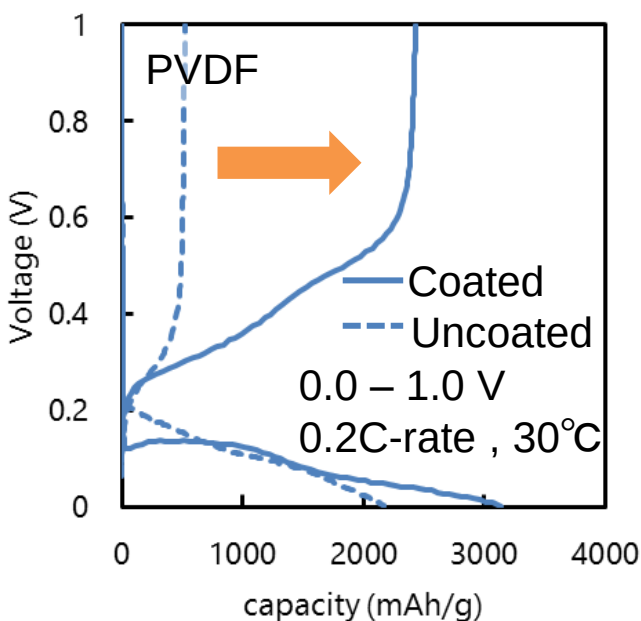
第57回電池討論会講演要旨集, p.117-118 (2016).

無機バインダコーティング電極のサイクル特性

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)

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(アクリル, CMC, PVDF) = 95:2:3 + 無機バインダ

銅箔(10 μ m) 約3.0 mAh/cm²

対極 Li箔

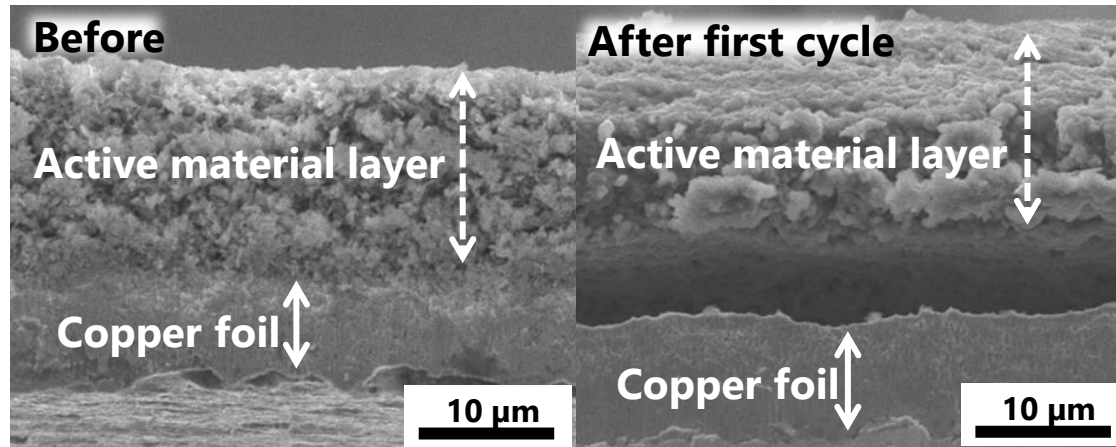
電解液 1M LiPF₆ / EC : DEC (1 : 1 vol.%)

第57回電池討論会講演要旨集, p.117-118 (2016).

初回充放電前後の断面SEM像

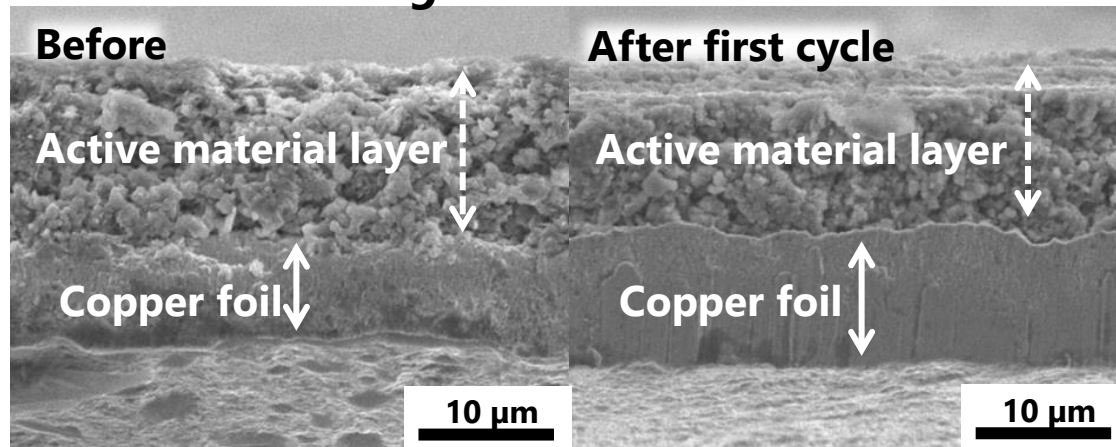
コーティング前の電極は初回サイクル後に活物質層と集電体とが剥離した。
無機バインダコーティングされた電極では剥離は見られなかった。

Uncoated



活物質層と
集電体とが剥離

Inorganic binder coated

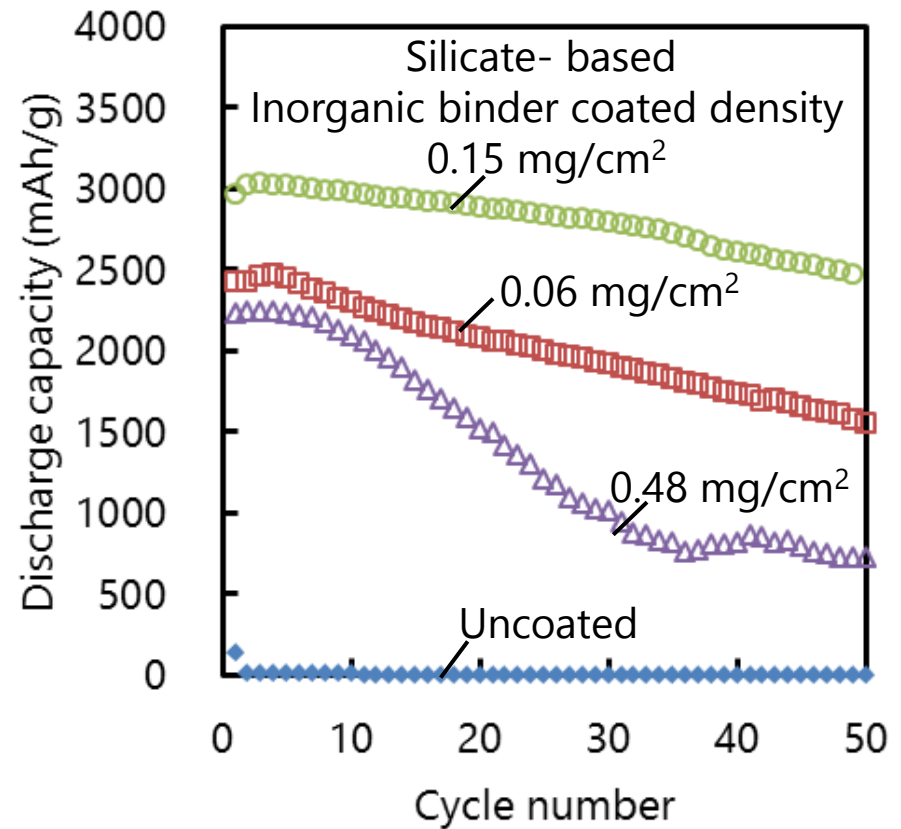
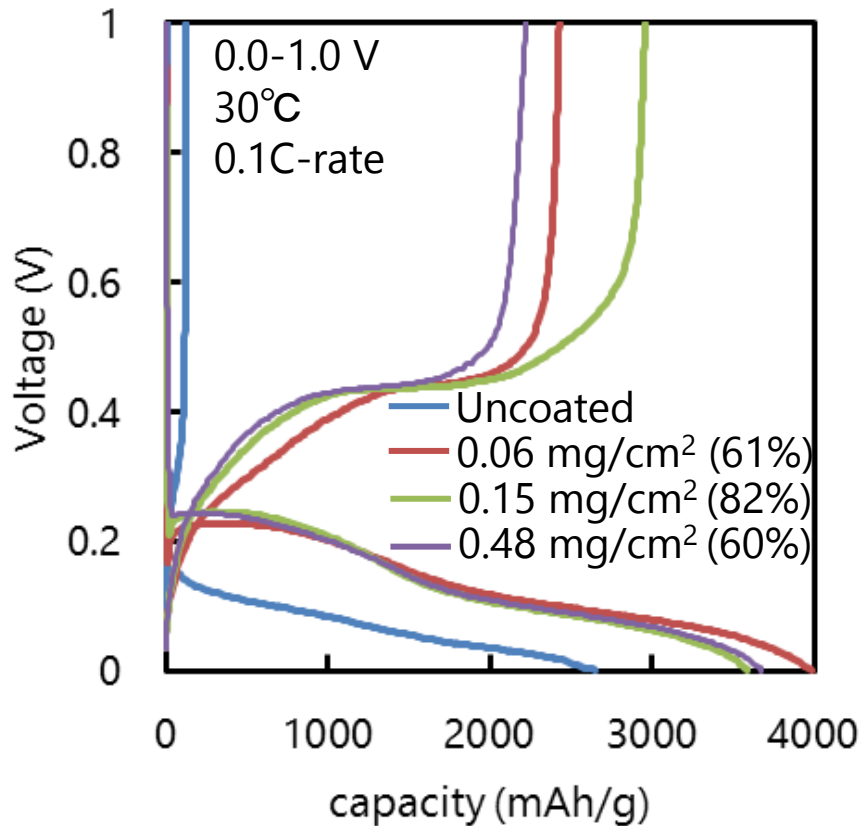


剥離なし

第57回電池討論会講演要旨集, p.117-118 (2016).

無機バインダコーティング量の最適化

無機バインダのコート量は多すぎても少なすぎても良くない。
最適量は 3.2mAh/cm^2 のDGSi負極に対し無機バインダ 0.15mg/cm^2 。



試験極 DGSi: 導電助剤: PVDF= 90:5:5 + 無機バインダ
銅箔($10\mu\text{m}$) 約 3.2mAh/cm^2

対極 Li箔
電解液 1M LiPF_6 / EC : DEC (1:1 vol.%)

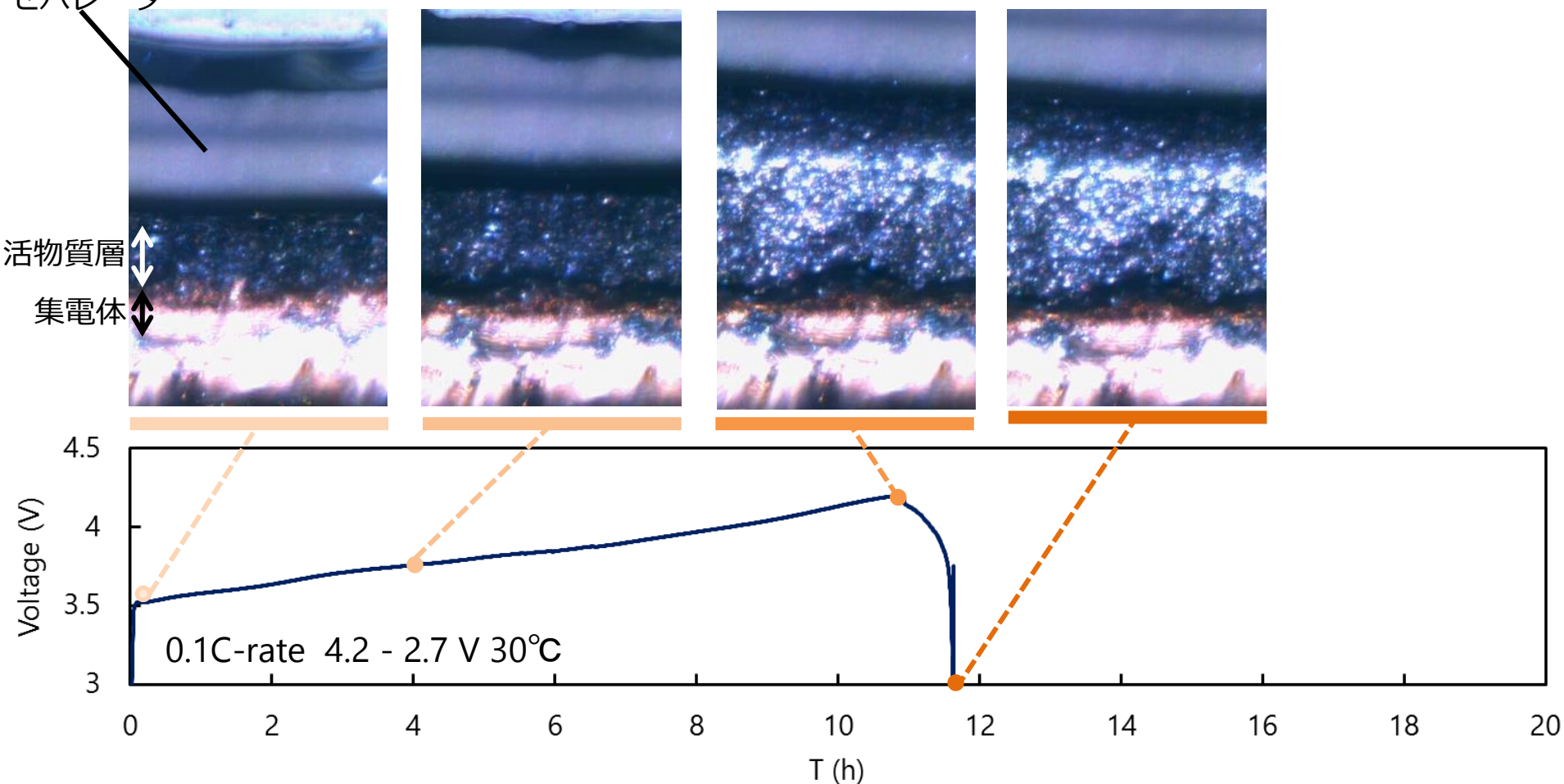
In-Situ 観察 無機バインダコートなし

初回充電時に活物質層と集電体が剥離.

セパレーター

活物質層

集電体



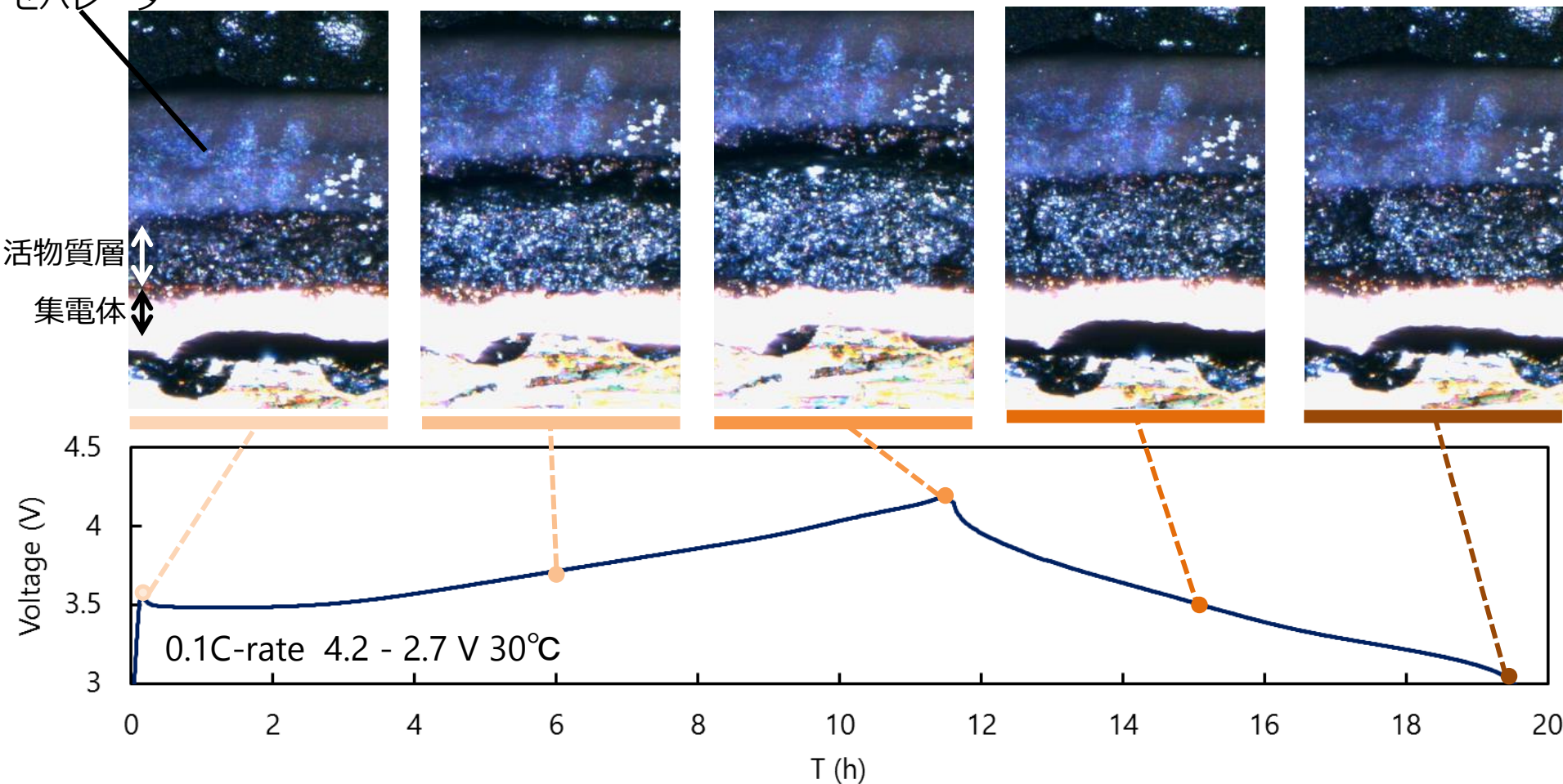
In-Situ 観察 無機バインダコートあり

コート量 0.15 mg/cm^2
剥離は見られず.

セパレーター

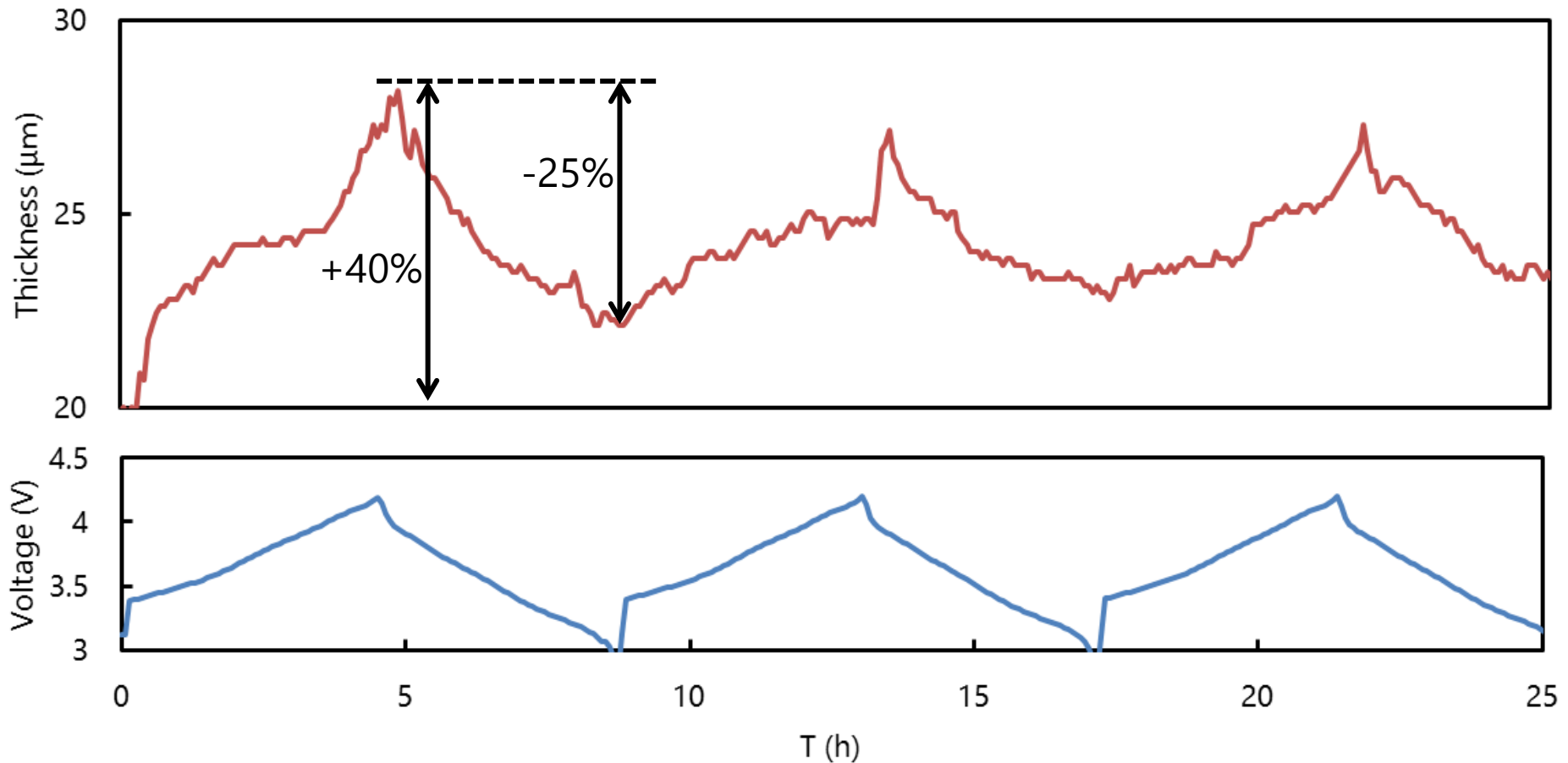
活物質層

集電体

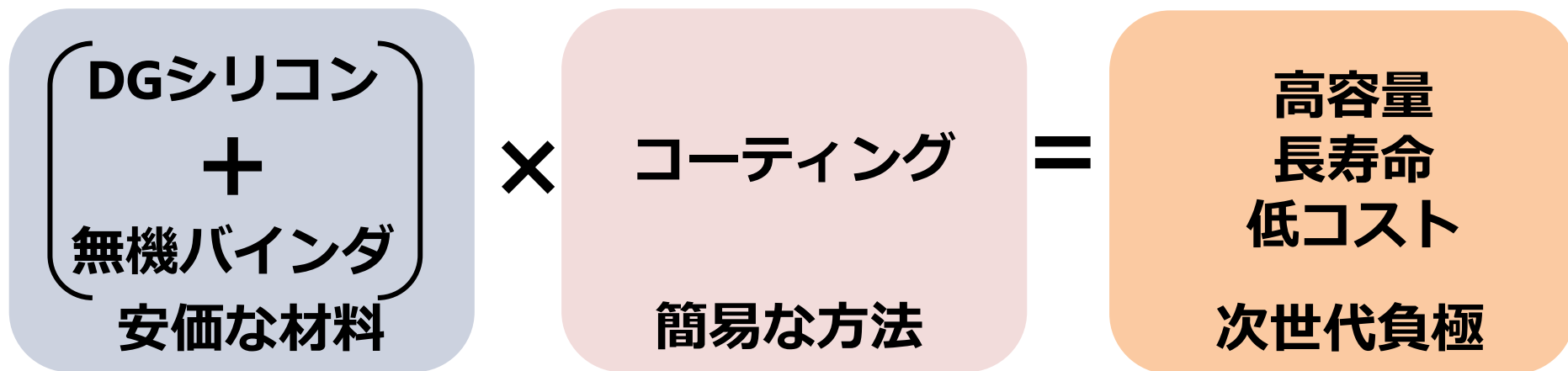


無機バインダコーティング工程

動画の画像処理により厚み変化を測定。
充放電に伴う可逆的な膨張収縮が確認された。



まとめ



DGシリコンと無機バインダコーティングを組み合わせることで、サイクル寿命特性に優れる負極を低コストかつ簡易な方法で作製できることが分かった。

無機バインダコーティングによる寿命特性改善効果のメカニズムが明らかになった。

無機バインダコーティング量には最適な量があることが分かった。
(3.2mAh/cm² のDGSi負極に対し無機バインダ0.15mg/cm²)

無機バインダが活物質層と集電体とを強固に接着していることが確認された。

お問い合わせ先はこちらまで、お気軽にどうぞ
ATTACCATO合同会社：t-mukai@attaccato.com
TMC株式会社：kazuma@townmining.co.jp