

電池材料革新：表面加工による 相界面の能動的制御

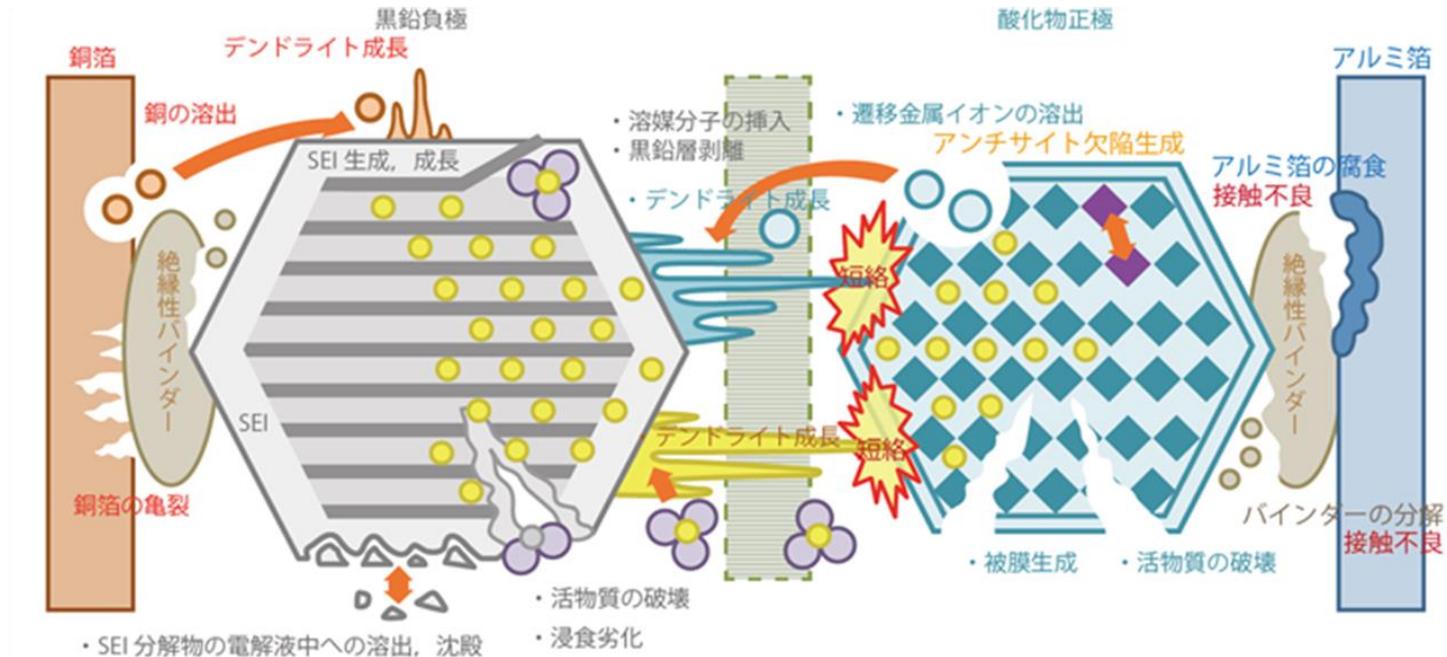
信州大学 工学部 物質化学科
教授 是津 信行

2019年8月6日

車載用蓄電池の性能目標 (2020年)

- 電池パックエネルギー密度 (Wh/kg) :
PHEV: 200, EV: 250
- 電池パック出力密度 (W/kg) :
PHEV: 2,500, EV: 1,500
- コスト (円/kWh)
PHEV: 20,000, EV: 20,000
- カレンダー寿命 (年)
PHEV: 10~15, EV: 10~15
- サイクル回数 (回)
PHEV: 4,000~6,000, EV: 1,000~1,500

電池の劣化メカニズム



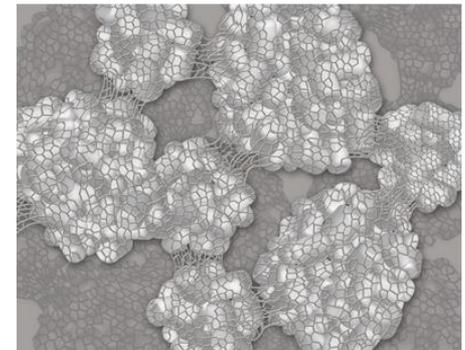
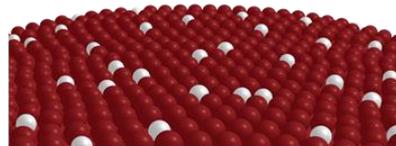
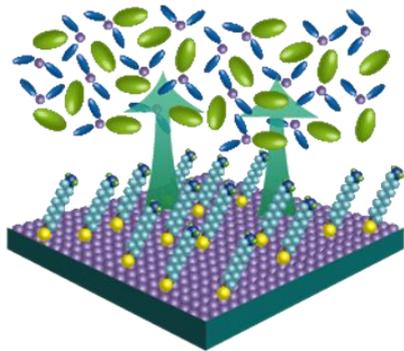
出典： <http://pgbgroup.materials.ox.ac.uk/research/li-ion.html>の一部改訂

劣化要因の多くは、**電極/電解液界面で起こる副反応**と密接に関与する。表面に生成した劣化要因は充放電にともなって内部に進展し、破碎や集電箔からの剥離による活物質の利用率低下、容量損失に進展する。その他、膨張・収縮による電極活物質の不可逆的構造破壊（活物質の利用率低下、集電体からの剥離）とSEI層被膜の破壊（内部インピーダンス成長）が挙げられる。これらの破壊はセルの過充電を誘導し、ガス発生、熱暴走・発火に急速進展する。

信州大学の提案する表面加工技術

「エネルギー密度×出力密度×サイクル特性」の共立

- 自己組織化単分子膜技術
- 複合アニオン化表面技術
- カーボンナノチューブ内包技術



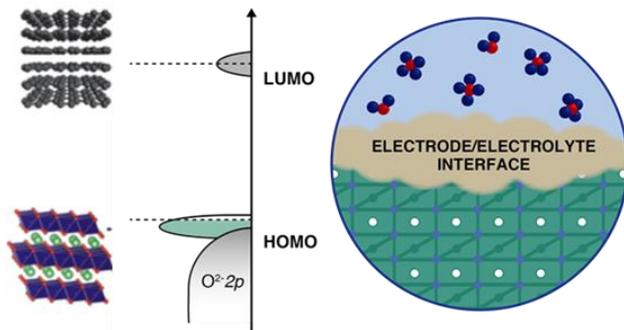
自己組織化単分子膜技術(1)



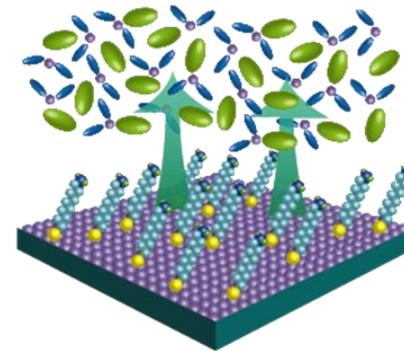
界面で起こる副反応とSEI層の構造を制御

【従来技術】：電解液 & 添加剤

【信大技術】：分子技術で活物質表面を機能化
【化学増幅】



出典：J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6, 4653 を元に一部改訂



電極表面と電解液（添加剤）の HOMO-LUMO の相対的位置が現象を支配

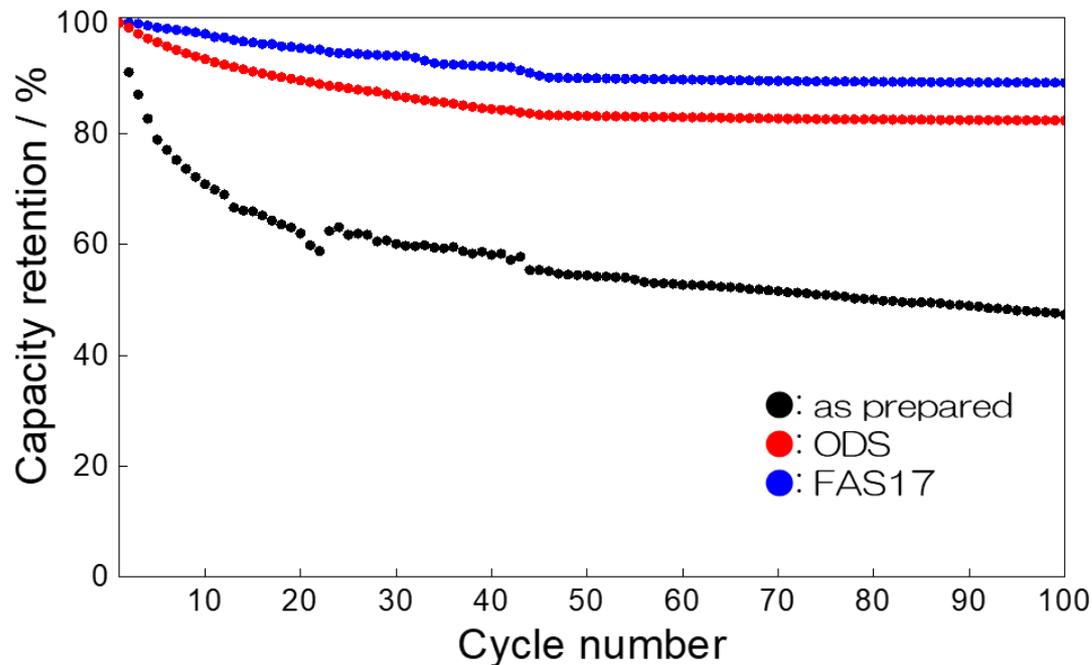
活物質表面に単分子膜を修飾することにより、正・負極表面の副反応を個別に制御して、SEI層の階層構造を設計
(電極表面の化学状態の転写)

自己組織化単分子膜技術 (2)

Carbon||LiPF₆, EC-DMC||LiNi_{0.5}Ni_{1.5}O₄-FAS

☆サイクル数に対する容量維持率変化

N. Zettsu et al., *Sci. Rep.* 2016, 2017



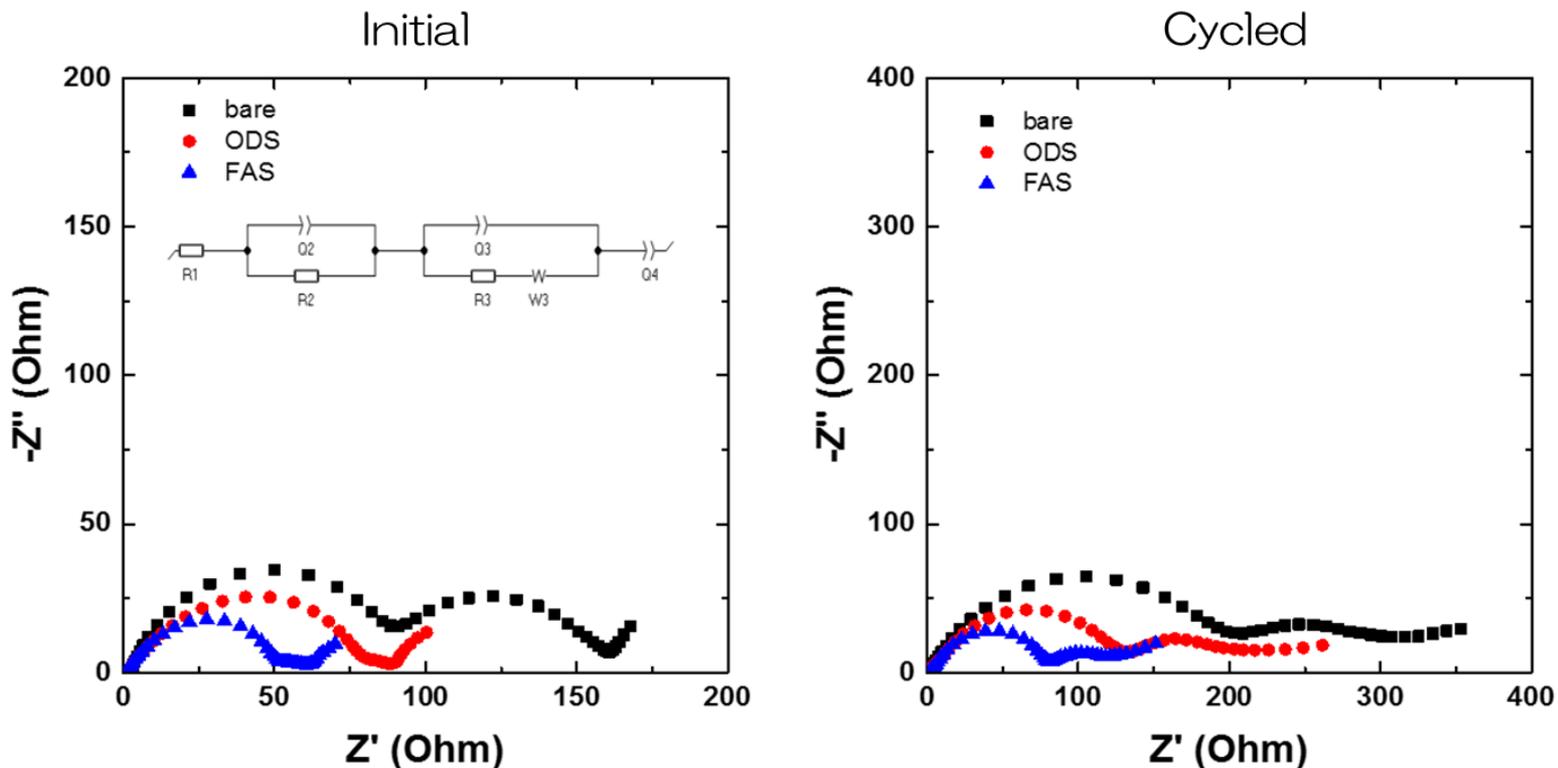
ODS: (X: C₁₈H₃₇)

FAS17: (X: (CH₂)₂(CF₂)₇CF₃)

- 単分子膜修飾により，サイクル安定性の飛躍的向上
- 炭酸ビニレンなどの添加剤との組み合わせにより，サイクル特性がさらに向上

自己組織化単分子膜技術 (2)

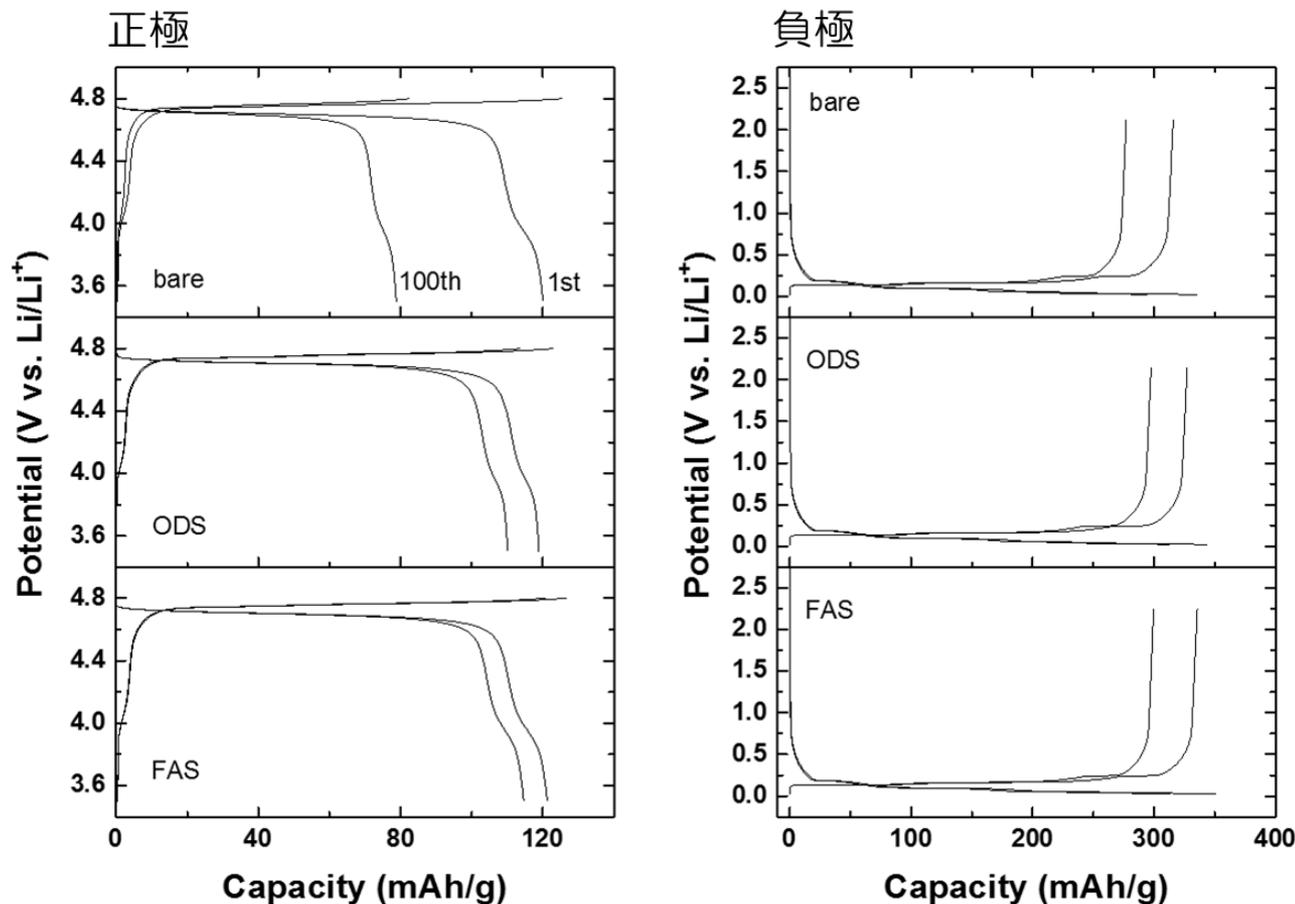
☆サイクル試験前後のナイキスト線図変化



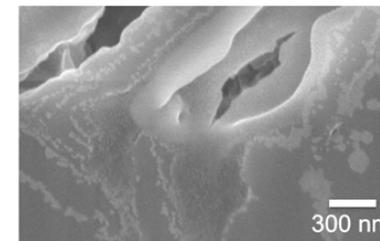
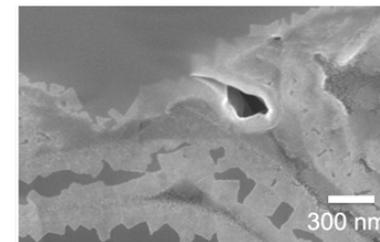
- 単分子膜修飾により、被膜抵抗や電荷移動抵抗の低抵抗化
- 単分子膜修飾により、サイクル後のインピーダンス成長を大幅に抑制

自己組織化単分子膜技術 (3)

☆充放電サイクルにともなう定電流充放電曲線変化



☆充放電サイクル後の黒鉛負極の断面FE-SEM像



- 正極表面の単分子膜修飾により、正・負極の両極のサイクル安定性が相乗的に向上
- 黒鉛負極表面に形成されるSEI層の一次・二次構造が劇的に変化

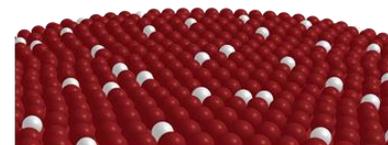
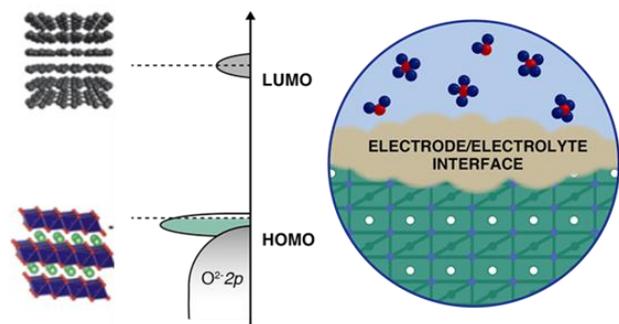
複合アニオン化表面技術(1)



界面で起こる副反応とSEI層の構造を制御

【従来技術】：電解液&添加剤

【信大技術】：複合アニオン化技術で
活物質表面を機能化 【化学増幅】



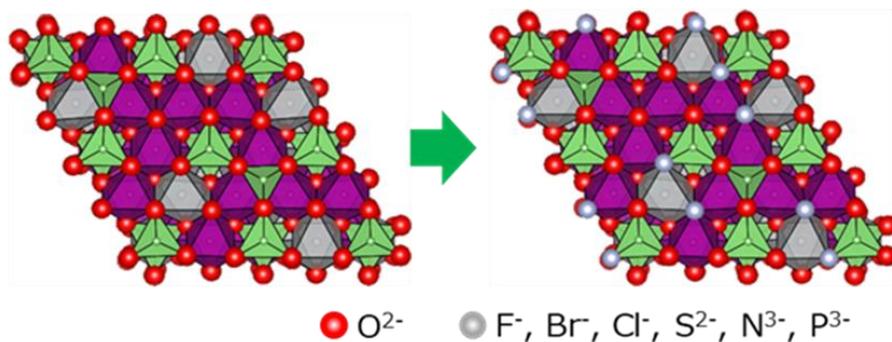
電極表面と電解液（添加剤）の
HOMO-LUMOの相対的位置が
現象を支配

活物質表面の末端酸素原子の一部を任意の
アニオンに置換により、溶媒和イオンの特
異吸着など、正・負極表面の副反応を個別
に制御して、SEI層の階層構造を設計
（電極表面の化学状態の転写）

複合アニオン化表面技術 (2)

界面で起こる副反応とSEI層の構造を制御

【信大技術】：活物質表面の終端酸素原子の一部を任意のアニオンに置換
【複合アニオン】



期待される新機能創発

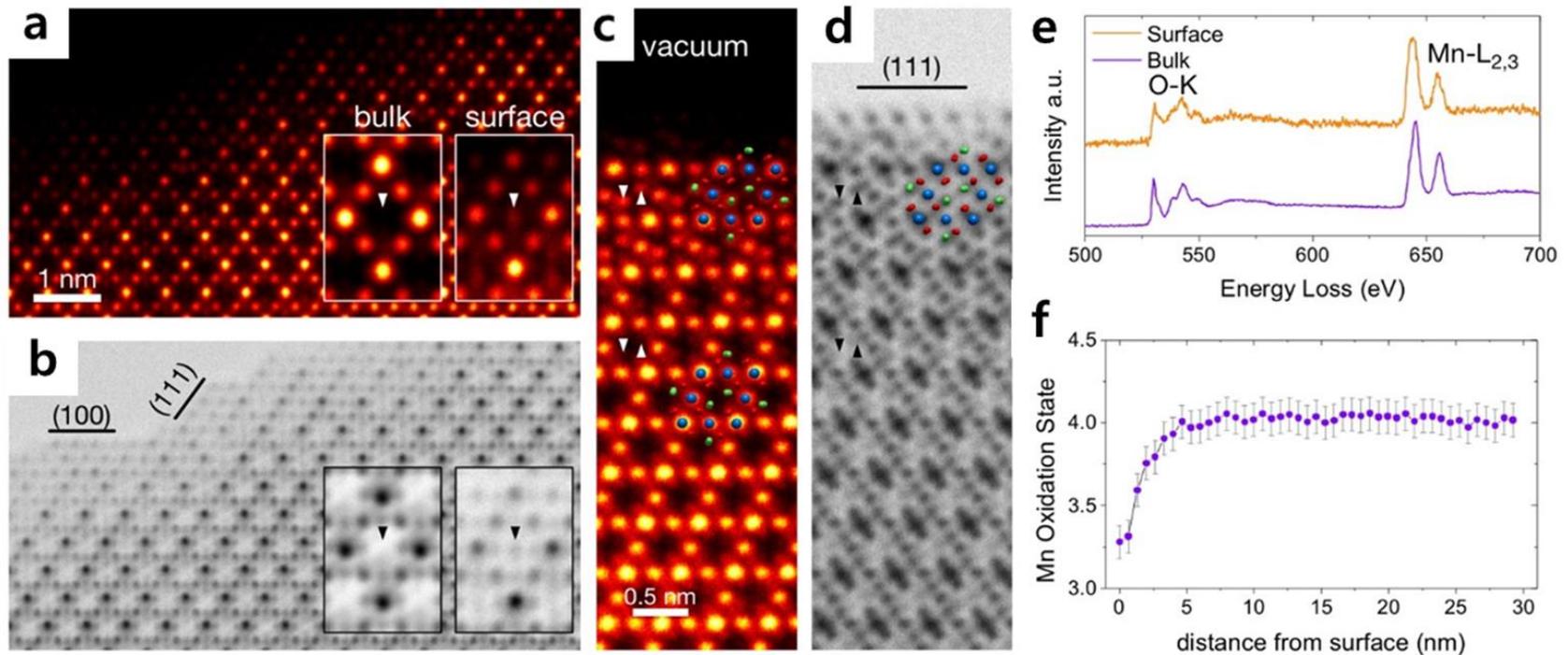
- 表面電子構造変化
- 表面エネルギー変化
- 電解液の吸着配向
- イオン伝導度の高速化

複合アニオン化表面技術 (3)



N. Zetsu et al., *NPG Asia Mater.* 2017

走査型透過電子顕微鏡像と電子エネルギー損失分光スペクトル



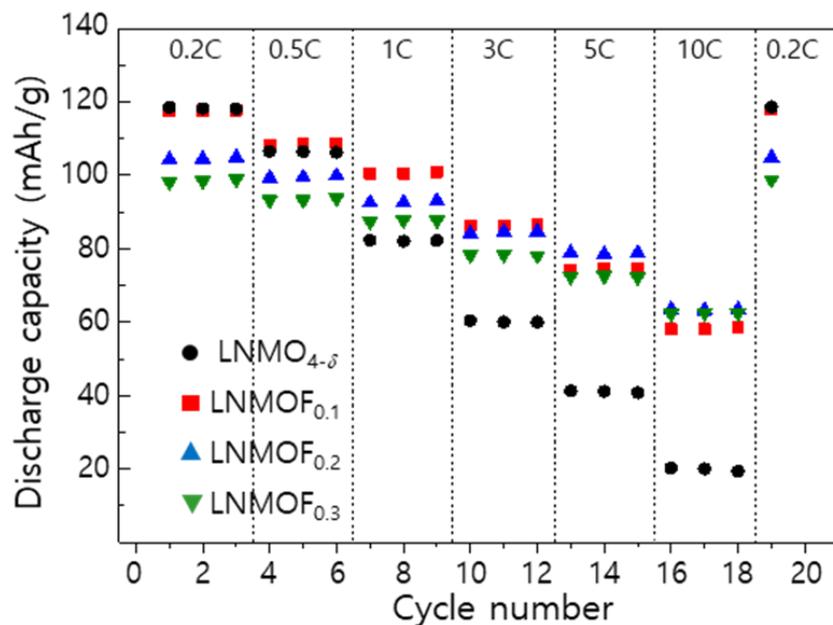
- 酸フッ化表面の形成により，100面が安定化されて，晶相が変化
- 表面層に存在する酸素空孔をフッ化物イオンが置換，置換量に比例して Mn^{3+} が生成

複合アニオン化表面技術 (4)

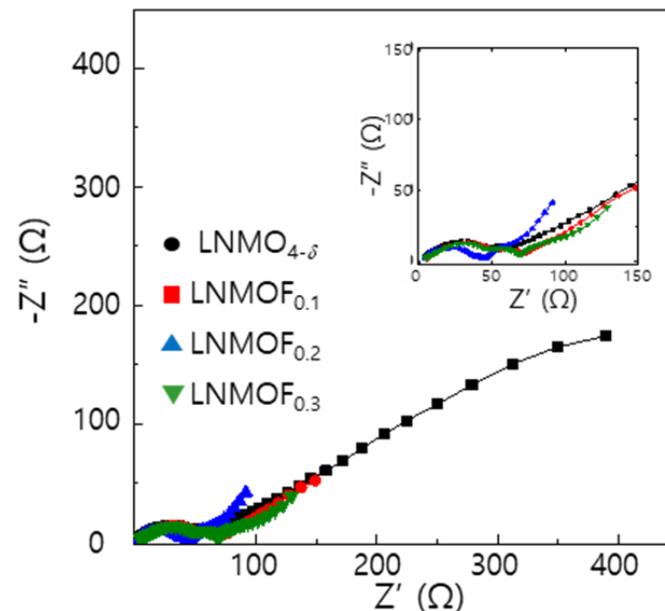


N. Zetsu et al., *NPG Asia Mater.* 2017

☆負荷特性評価



☆交流インピーダンス測定



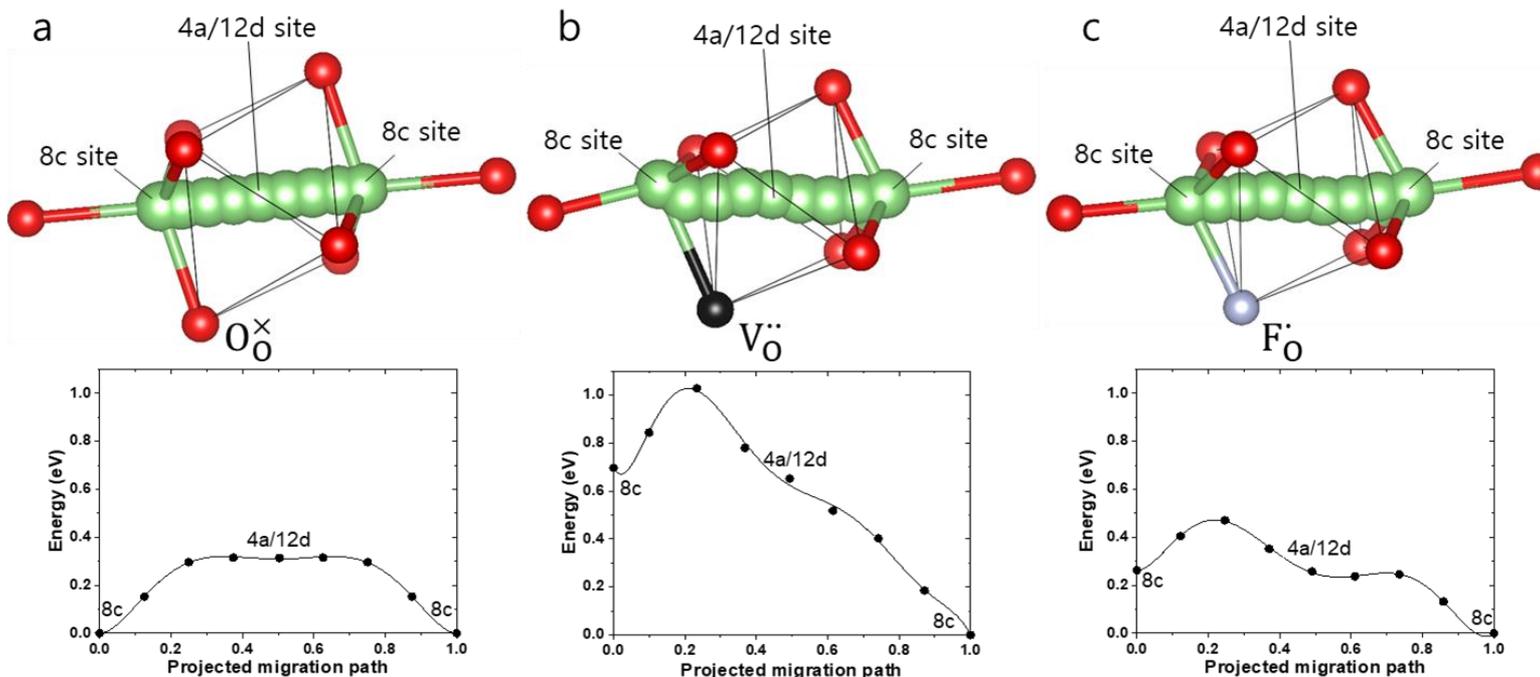
- 酸フッ化表面の形成により、高出力化（電子伝導性の向上と電荷移動抵抗の低抵抗化が寄与）

複合アニオン化表面技術 (5)



N. Zetsu et al., *NPG Asia Mater.* 2017

☆DFT計算によるリチウムイオン拡散軌跡解析



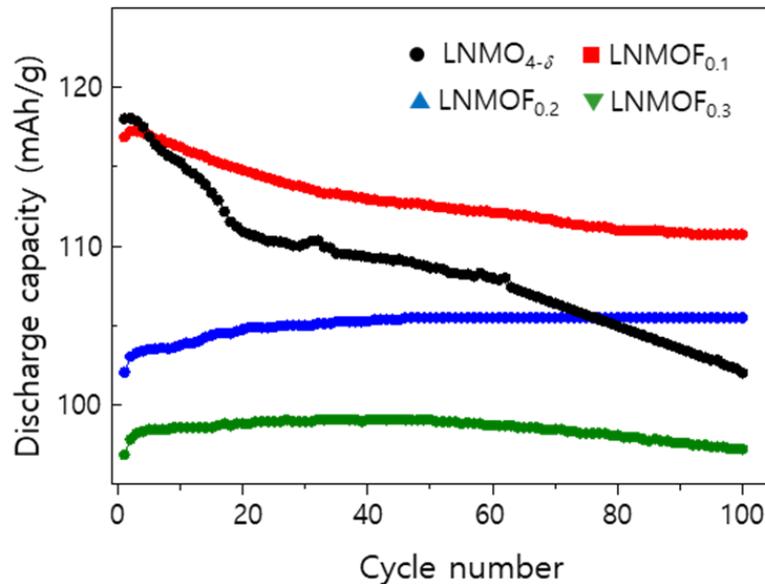
- 酸空孔のF⁻置換により、Li⁺イオンホッピングに必要な活性化エネルギーの低エネルギー化

複合アニオン化表面技術 (6)

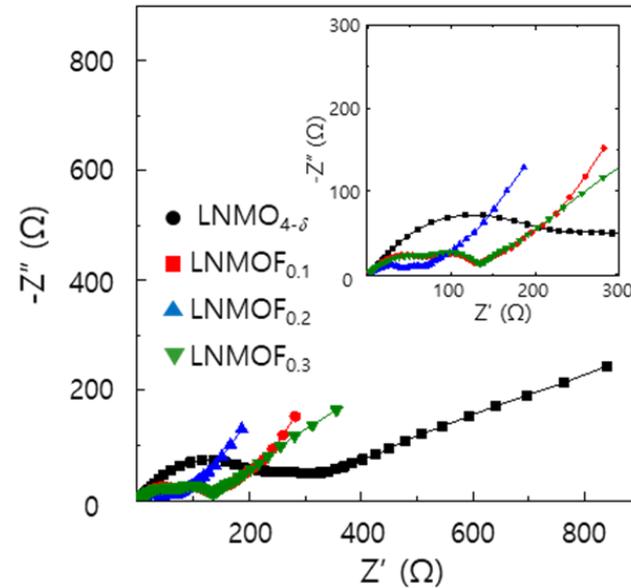


N. Zettsu et al., *NPG Asia Mater.* 2017

☆サイクル数に対する容量維持率変化



☆サイクル試験後のナイキスト線図



- 単分子膜修飾により、サイクル安定性の飛躍的向上
- 単分子膜修飾により、サイクル後のインピーダンス成長を大幅に抑制

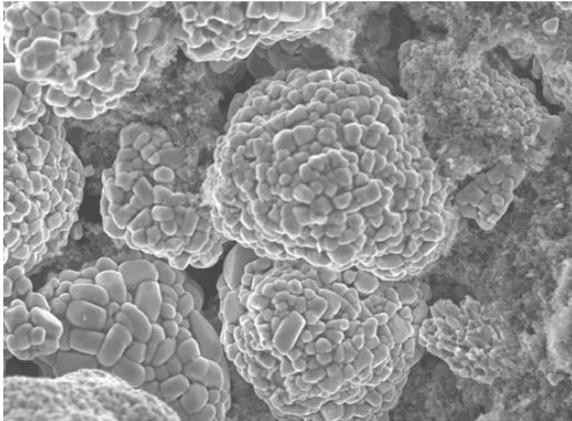
カーボンナノチューブ内包技術(1)



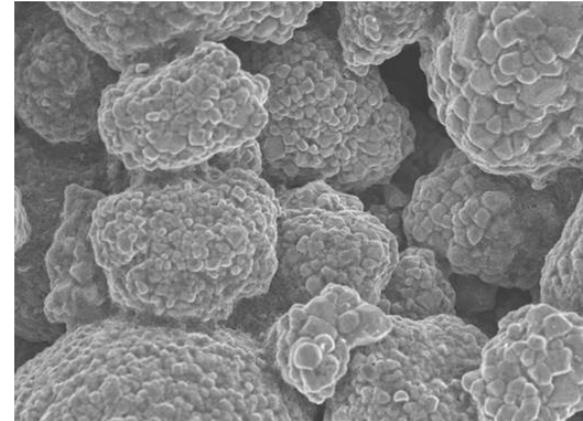
導電助剤，絶縁性バインダー使用量の低量化

【従来技術】：なりゆきの助剤分散性

【信大技術】：活物質と複合化による低量化



分散技術の高度な発達により，助剤量は劇的に低量化されている一方で，助剤の配置はなりゆきのため，低量化は高抵抗化とのトレードオフになりがち

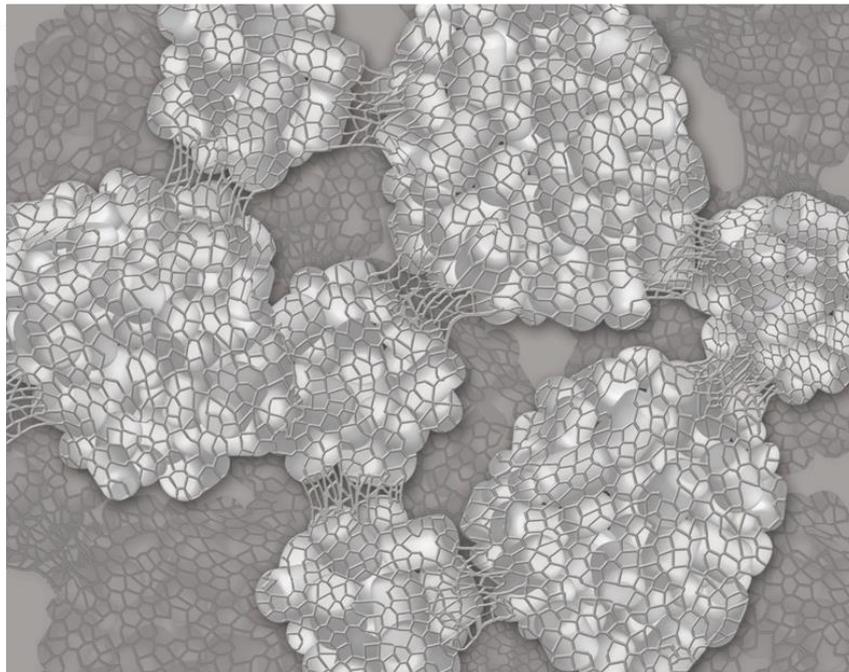


CNTと活物質の自己組織化により，マイクログリットネットワークを形成。CNTがバインダーと導電助剤の役割を両立

カーボンナノチューブ内包技術(2)

導電助剤，絶縁性バインダー使用量の低量化

【信大技術】：カーボンナノチューブネットワーク形成による
電極高密度化，活物質高濃度化，PVDFバインダーフリー化
【バインダーフリー電極】



カーボンナノチューブ内包技術 (3)

☆電極抵抗

	AB/NCM	CNT/NCM95-PAA	CNT/NCM95	CNT/NCM97	CNT/NCM98
Resistivity (Ω cm)	8.21	4.72	1.18	1.39	1.48

☆集電体/電極界面抵抗

	AB/NCM	CNT/NCM95-PAA	CNT/NCM95
Interfacial resistivity (Ω cm ²)	$6.08 \pm 0.58 \times 10^{-3}$	$2.39 \pm 0.31 \times 10^{-3}$	$7.57 \pm 0.63 \times 10^{-4}$

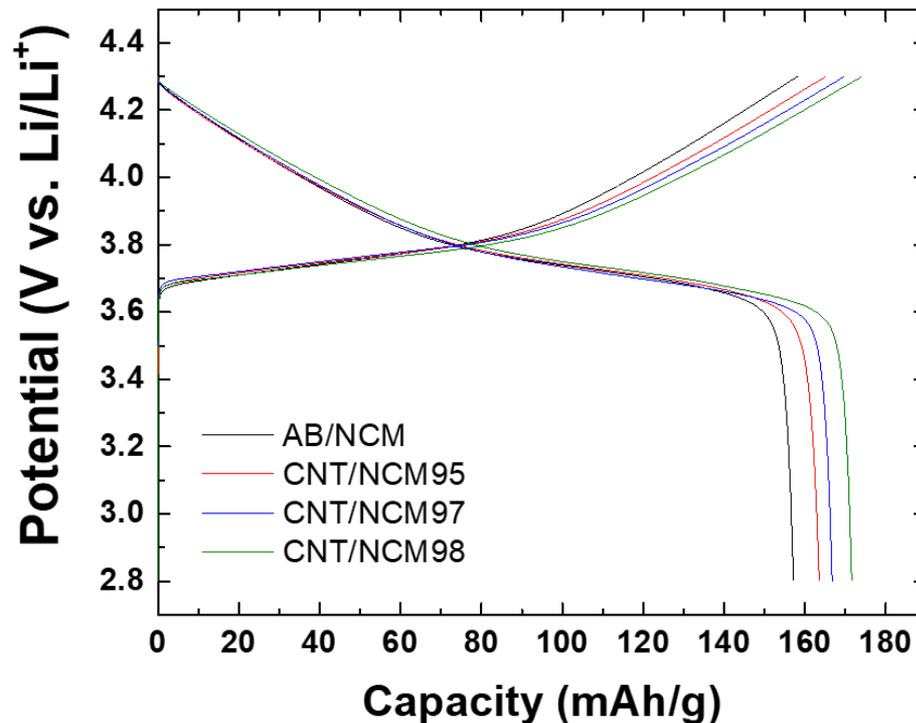
N. Zettsu et al., *J. Mater. Chem. A*, **2017**

- CNTとの複合化により、電極抵抗、集電体界面抵抗の大幅な低抵抗化
- PVDFバインダーと同程度の密着強度
- 剥離試験では、集電体との界面で剥離、電極内の密着強度はかなり高い

カーボンナノチューブ内包技術(4)

Li||LiPF₆, EC-DMC, VC||LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂+ MW-CNT

☆定電流充放電試験

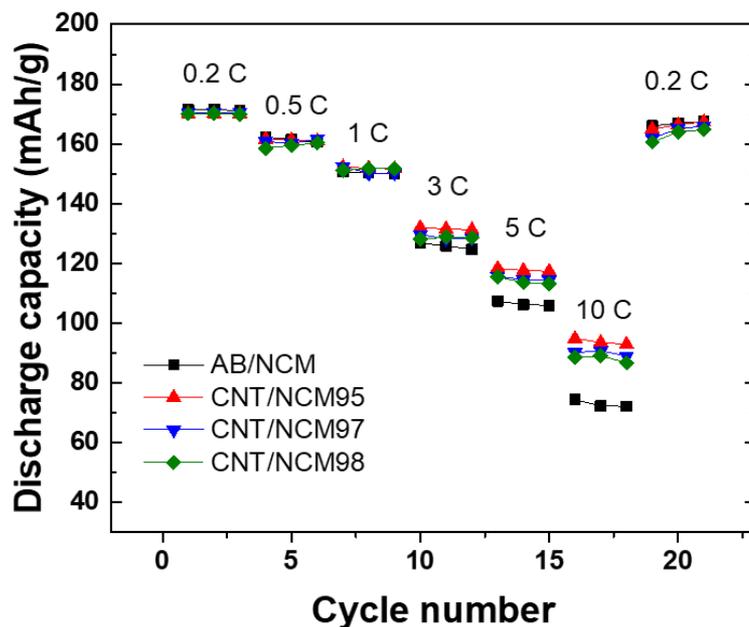


- CNTとの複合化による助剤量の低量化により、電極あたりの比容量が増加
- PVDFバインダー無しでも安定した電池動作（電極密度：3.8g/cc）

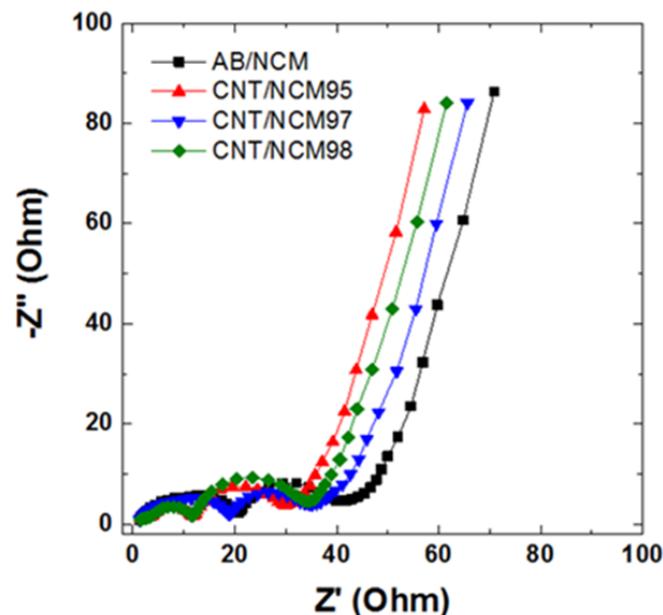
カーボンナノチューブ内包技術 (5)



☆ 負荷特性評価



☆ 交流インピーダンス測定

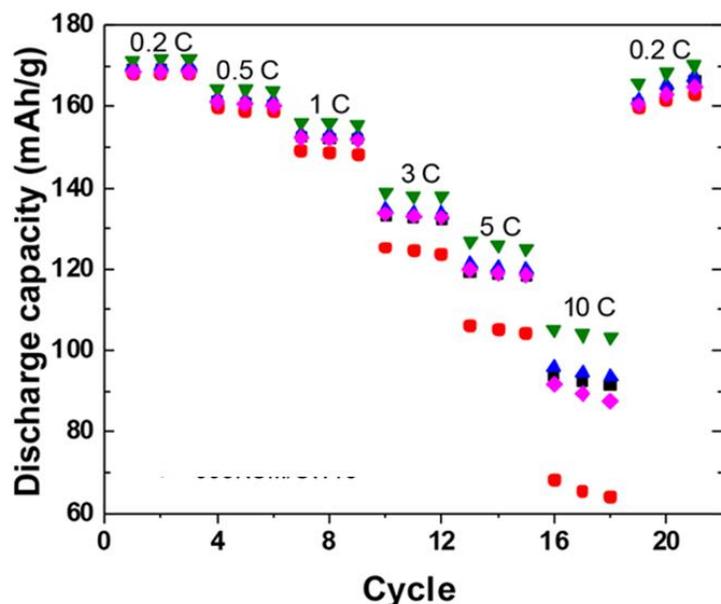


- CNTとの複合化による出力特性の向上
- 出力特性向上には、CNT複合体の構造制御が鍵

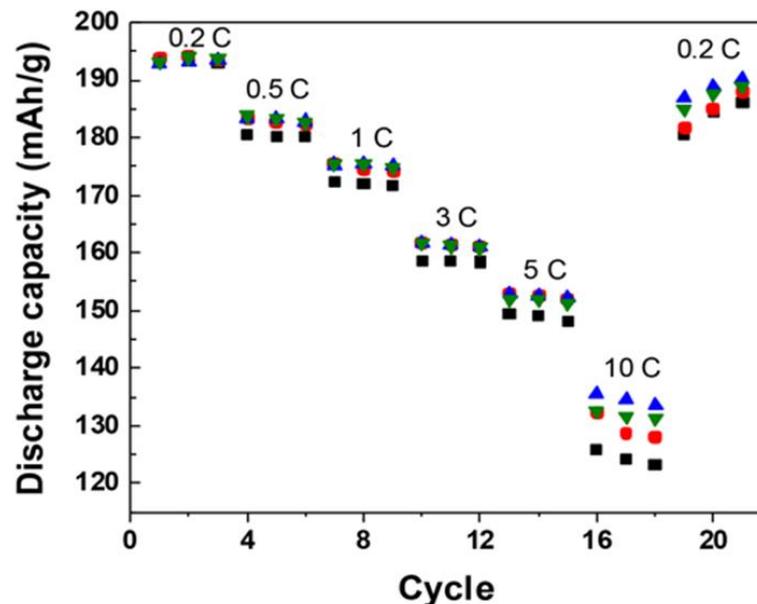
カーボンナノチューブ内包技術 (b)

Li||LiPF₆, EC-DMC, VC||LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂, LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O₂,

☆負荷特性評価(NCM523)



☆負荷特性評価(NCA)

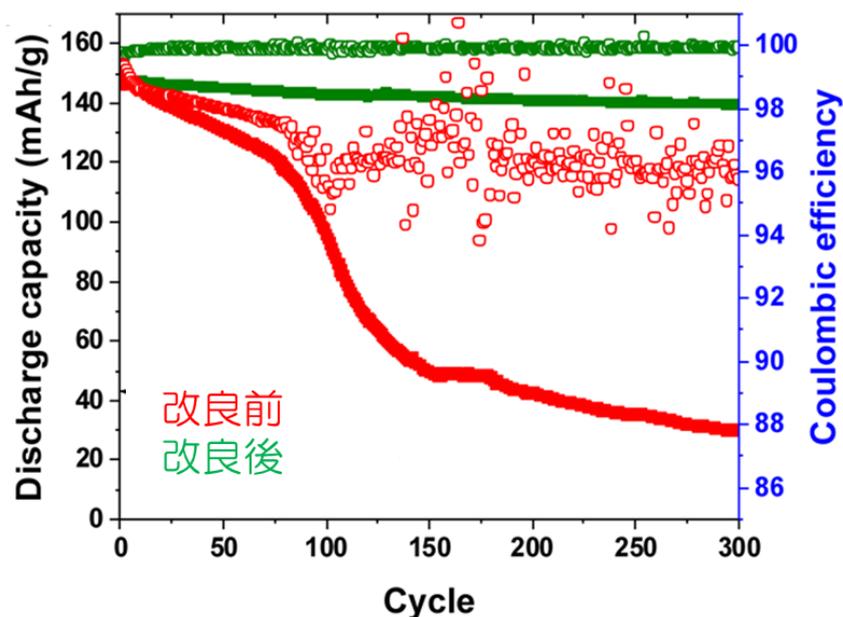


- CNTとの複合体制御により、活物質濃度を **99.5 wt%**まで高濃度化
- NCA正極にも適用可能（活物質組成、形態の制限は極めて低い）

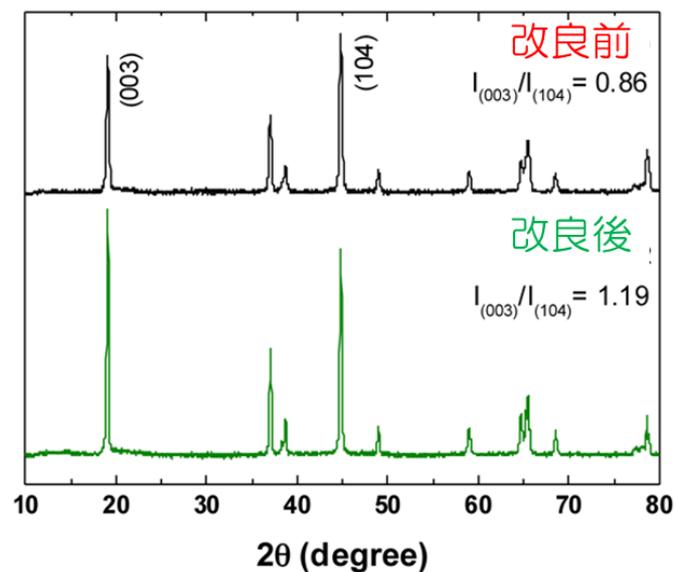
カーボンナノチューブ内包技術 (1)

Li||LiPF₆, EC-DMC, VC||LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O₂

☆サイクル試験(1C)



☆サイクル試験後のXRD



- CNTとの複合化により、PVDFバインダーレスでもサイクル安定性
- CNTとの複合化により、電極内の不均化反応を抑制し、充放電サイクルにともなう活物質の破碎や結晶構造相転移を大幅に抑制

新技術の特徴・従来技術との比較

- 電極と電解液界面で起こる副反応を，活物質表面の加工（機能化）により能動的に制御できるようになった。出力特性とサイクル特性の両立に成功した。
- CNTと活物質の超分子複合体を形成することにより，電極抵抗の飛躍的向上と導電助剤量の低量化，PVDFバインダーレス化の共立に成功した。

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、高出力特性とサイクル特性が求められる二次電池に適用することで、ワランティコストも含めて、Wh単価の低価格化に貢献できる。
- 正極に限らず、負極にも適用できる。
- リチウムイオン電池以外に、ナトリウムイオン電池、全固体電池においても類似の効果が得られる。

実用化に向けた課題

- 単分子膜, CNT技術については極板レベルでも製造可能なレベルまで来ている。今後は, 実セル試作の上で, 電池特性の実験データを取得し, 車載等に適用していく場合の条件設定を行っていく。
- 実用化に向けて, コストまで見据えた材料・プロセス設計を確立する必要がある。

企業への期待

- 電解液などの周辺部材によって、適切な材料設計を提供できる。用途に合わせて、当該技術を広く展開したい。企業のニーズや製造設備に合わせた材料・プロセスの改良を通して、当該技術を進化させたい（下学上達）。
- 分子技術に強い企業と共同したい。
- 半導体プロセス技術に強い企業と共同したい。
- ナトリウムイオン電池開発に協力してほしい。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : リチウム複合酸化物、二次電池用電極材料、二次電池及びリチウム複合酸化物の製造方法
- 出願番号 : 特願 2018-066581
PCT/JP/2019/011996
- 出願人 : 信州大学
- 発明者 : 手嶋勝弥、是津信行

産学連携の経歴



- 2007年-2010年 大阪大学大学院工学研究科
「原子論的製造技術」
- 2011年-2012年 名古屋大学大学院工学研究科
「バイオミメティクス, ソリューションプラスマ」
- 2013年～
信州大学工学部
「原子論的結晶育成技術」
「原子論的表面設計」

現在は電池材料・技術を中心に産学連携を実施中

お問い合わせ先

株式会社信州TLO



T E L 0268-25-5181

F A X 0268-25-5188

e-mail info@shinshu-tlo.co.jp