

未来社会創造事業 探索加速型
「地球規模課題である低炭素社会の実現」領域
終了報告書(探索研究)

令和3年度
研究開発終了報告書

平成30年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名：松見 紀佳]

[北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科・融合科学共同専攻長・教授]

[研究開発課題名：特殊機能高分子バインダー/添加剤を用いたリチウムイオン
2次電池用高性能電極系の創出]

実施期間：平成30年11月15日～令和4年3月31日

§ 1. 研究実施体制

(1) 北陸先端科学技術大学院大学

① 研究開発代表者: 松見紀佳 (北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科、教授)

② 研究項目

- ・(a) 高分子化 BIAN/ポリアクリル酸コンポジット系バインダー
- ・(b) 架橋型高分子化 BIAN バインダー
- ・(c) ポリ(ボロシロキサン)のシリコン電極コーティング剤としての利用
- ・(d) β -シリコンカーバイド/窒素ドーパカーボンの負極活物質としての利用
- ・(e) シリコンオキシカーバイドをコートしたマイクロシリコンの負極活物質としての利用

§ 2. 研究実施の概要

高分子化 BIAN/ポリアクリル酸コンポジット系バインダーにおいては、600 サイクルまで 2100 mAhg^{-1} (シリコンに対して)の放電容量が維持できることを見出した。両ポリマー成分が構築する自己修復系水素結合性ネットワークが、充放電中のシリコン成分の膨張・収縮に効果的に追従した結果と考えられる。また、充放電サイクル後の負極におけるクラック形成は、比較対象のポリアクリル酸バインダーの場合に比して大幅に抑制された。充放電サイクル後の XPS 測定より、充放電サイクルによって形成される SEI は薄いものであることが示唆された。さらに、架橋型高分子化 BIAN バインダーにおいては、1000 サイクル以上にわたって 2500 mAhg^{-1} (シリコンに対して)前後の放電容量を維持するに至った。架橋型バインダーにおいては、n 型共役系高分子としての特性と架橋後の改善された力学特性が相乗的に作用したものと考えられる。

また、ポリ(ボロシロキサン)をシリコン電極の表面コーティング剤とした系においては、表面コーティングを行わない系や、PVDF をコーティングした系と比較して大幅に充放電挙動が安定化された。ポリ(ボロシロキサン)の自己修復能により、シリコン上に形成したクラックはポリマーにより埋められ、新たなシリコン表面が電解液と反応して厚い SEI を形成することを抑制したと考えられる。

β -SiC コンポジット系活物質においては 300 サイクル時点で全活物質に対して 1195 mAhg^{-1} を達成した。 β -SiC コンポジット系活物質系においてはフルセルにおいても 50 サイクルにおいて 95%の容量維持率を示した。

さらに、マイクロシリコンに対してカーボン層をコーティング後にさらにシリコンオキシカーバイド層をアセチレンブラック粒子と共にコーティングした負極活物質を開発した。シリコンオキシカーバイドの極めて高い力学的強度により、本複合活物質を用いたアノード型ハーフセルは高度に安定化した充放電サイクル挙動を示した。また、中間カーボン層を有さない活物質は、マイクロシリコンの体積変化への十分なスペースを与えないため、活物質としての適性に劣ることが分かり、本材料設計の意義が裏付けられた。