



リチウムイオンニ次電池用シリコン系負極を 高度安定化する自己修復型高分子材料

北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科

教授 松見紀佳

2021年5月28日





リチウムイオンニ次電池におけるシリコン負極の重要性



・従来型負極材料を大幅に
 上回る放電容量

・元素としての豊富さ、 元素戦略的な利点

・低コストなアプローチに よる高性能化







制御不能な固体電解質界面 (SEI)





厚いSEI





ポリ(ボロシロキサン)交互共重合体



DFT Calculations



·水溶液系で10-10 Mのフッ化物 イオンのセンシングが可能



・45℃、30秒で傷の自己修復





Polymer Coat So

Scratched Coat Self-heal Coat

 \angle SiOB = 137.45°



ACS Sensors, 2016, 1, 1198. ; Electrochem. Commun. 2018, 1-4.







- S. G. Patnaik, T. P. Jayakumar, N. Matsumi*
- ACS Applied Energy Materials, **2021**, *4*, 2241-2247.
- (Highlighted as Supplementaery Cover)

Defined Poly(borosiloxane) as an Artificial Solid Electrolyte Interphase Layer for Thin-Film Silicon Anodes

本人工SEIの好ましい特性の一つは自己修復能にあることがSEM測定 から明らかになった。





ポリ(ボロシロキサン)のシリコン負極上における自己修復挙動









表面未処理のシリコン負極においては急激な容量減少

・ポリ(ボロシロキサン)コーティングにより300サイクル以上の安定 な充放電挙動を観測





研究コンセプト n型共役系高分子負極バインダーの負極活物質への適用検討

0



PVDF系ではECの還元分解が観測される。

PVDF系ではECの還元分解が観測され BIAN系ではECの還元分解は抑制されるBIAN系では充放電後の内部抵抗は大幅に低下

8







A. Gupta, R. Badam, A. Nag, T. Kaneko and N Matsumi* ACS Applied Energy Materials, 2021, 4, 2231-2240. Bis-iminoacenaphthenequinone-Paraphenylene-Type Condensation Copolymer Binder for Ultralong Cyclable Lithium-ion Rechargeable Batteries 1700回の充放電サイクルを経ても95%の容量維持率を示した。 国際プレスリリース後、米国、中国、ロシア、スペイン、デンマーク 等でWEB報道





P-BIANとPVDFとの力学特性の比較



Tensile properties of P-BIAN and PVDF

Samples	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (GPa)	Strain (%)
P-BIAN	$34 \pm (1.2)$	$1.1 \pm (0.7)$	$4.4 \pm (0.6)$
PVDF ¹	$22 \pm (2.9)$	$0.35 \pm (0.04)$	$2.4 \pm (1.0)$

Tensile curve for P-BAIN binder at 25

C with a draw ratio of 3 mm/min.

・PVDFの22MPaのテンソル強度に対しP-BIANは34MPaを示した。

・また、ヤング率はPVDFの0.35GPaに対してP-BIANでは 1.1GPaと力学的強靭さを示した。





長期充放電サイクル前後における負極(グラファイト)のSEM評価



The FESEM micrographs of (a) BP-based pristine electrode, (b) BP-based electrode after 1735 cycles, (c) PVDF-based pristine electrode, and (d) PVDF-based electrode after 525 cycles.

11





Si系負極用P-BIAN/PAAコンポジットバインダーの設計



A bisiminoacenaphtheneqiunone-poly(acrylic acid) (BIAN-PAA) polymer composite as a binder





作製後の負極のFT-IR 及びXPS (N 1s)スペクトル

FT-IR



XPS (N 1s)

N 1s (Pristine Electrode)



BIAN部位の水素結合形成を観測





P-BIAN-PAAにおけるHOMO-LUMOレベル(DFT計算)



The DFT-Dmol3 optimized structure of the BIAN-PAA composite in electrostatic dynamic hydrogen bonding.

(b) HOMO-LUMO energy level comparison between the electrolyte components and binder



The LUMO of BIAN-PAA is substantially lower than EC/DEC electrolyte components therefore capable of doping in the anodic environment.





電池内における電気化学(サイクリックボルタモグラム)



効率的で可逆的なリチウム脱挿入を観測





充放電試験結果(P-BIAN/PAA系)



(a) 500 mA/gにおいて600サイクル時点で2099 mAhg⁻¹、
 容量維持率98%を示した。
 (b) CV同様に二段階のLi脱離ピークを示し、一致した挙動を示した。





動的インピーダンススペクトル(DEIS)の解析結果



・比較対象としてのPAAバインダー系の1/6のR_{SEI}を観測





400サイクル後における(Si/C)負極のXPSスペクトル



The appearance of N 1s of binder and Si 2p of silicon nanoparticles on the surface confirms thinner SEI

・形成されている固体電解質界面(SEI)が薄いことを示している





長期充放電サイクル前後における負極(Si/C)のSEM評価

充放電前

充放電後



SEM images of the PAA-based electrode before cycle (A), after 50 cycles (B,C). BIAN-PAA based electrode before cycling (D) and after 400 cycles (E,F)

1) S. Lim et al., Journal of Power Sources, 2017, 360, 585-592





従来技術とその問題点

リチウムイオンニ次電池におけるシリコン負極 は従来型グラファイト系負極等と比較して極め て高い理論容量を有しているが、充放電におけ る大幅な体積膨張、収縮に伴う粒子や界面の 破壊、集電体からの剥離の問題により急速な劣 化が観測され、広く利用されるまでには至って いない。





新技術の特徴・従来技術との比較

- ・従来技術の問題点であった、Liイオンニ次電
 池用シリコン系負極を大幅に安定化することに成功した。
- 従来は、実用的にはグラファイトに対して極めて限定的な量のシリコンの添加に留まっていたが、シリコン組成を大幅に増加した系においても安定化が可能となった。





想定される用途

- 大きな放電容量という本技術の特徴を生かす ためには、自動車をはじめとする様々なビー クルに適用することで航続距離を改善するメ リットが大きいと考えられる。
- 上記以外に、ドローン等の新世代デバイスの 高性能化において効果が得られることも期待 される。
- コロナ後の社会構造変化におけるロボティク
 ス需要対応のための高容量動力源





実用化に向けた課題

- 現在、コインセル評価において有効性が実証
 可能なところまで開発済み。しかし、スケール
 アップ系における実証が未解決である。
- 今後、徐々にスケールアップした実験データを 取得し、実用系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、材料合成のスケールアップ
 法を確立する必要もあり。





企業への期待

- リチウムイオン二次電池用シリコン負極の実用研究に積極的な企業との共同研究を希望。
- よりスケールアップされた電池の設計を通した 本技術の検証、生産技術的立場からの検証 を期待する。
- 高分子合成技術を有する企業とも関わりも必要になると考えられる。





本技術に関する知的財産権

- 発明の名称:電極、電極コーティング剤、電池、導電性部品及び電極の製造方法
- 出願番号 :特願2020-158020
- 出願人 :北陸先端科学技術大学院大学
- 発明者 :松見紀佳、Sai Gourang Patnaik、Tejkiran Pindi Jayakumar
- 発明の名称 : 二次電池の負極用新規高分子バインダー組成物
- 出願番号 : 特願2020-83527
- 出願人 :北陸先端科学技術大学院大学
- 発明者 : 松見紀佳、Rajashekar Badam、Agman Gupta





お問い合わせ先

北陸先端科学技術大学院大学 産学官連携本部

TEL 0761-51-1070 **FAX** 0761-51-1427 **e-mail** ricenter@jaist.ac.jp