

Title	リチウムイオン二次電池用負極活物質・バインダーの最適化によるSi系負極の性能向上
Author(s)	高森, 紀行
Citation	
Issue Date	2024-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/19079
Rights	
Description	supervisor: 松見紀佳, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	高森紀行		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	共博工第2号		
学位授与年月日	令和6年3月22日		
論文題目	リチウムイオン二次電池用負極活物質・バインダーの最適化による Si 系負極の性能向上		
論文審査委員	松見 紀佳	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	大島 義文	同	教授
	西村 俊	同	准教授
	當摩 哲也	金沢大学	教授
	一川 尚広	東京農工大学	准教授

論文の内容の要旨

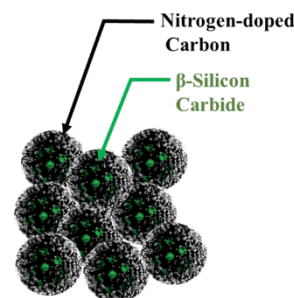
1. Introduction

Lithium-ion batteries (LIB) has been used widely as portable devices and electric vehicles. However, the commercial LIB is facing the limitations of energy density due to its anode materials. Silicon has been gathered interest owing to its high theoretical capacity (3600 mAhg^{-1}), which is higher as ten times than that of graphite (372 mAhg^{-1}). Nevertheless, Si has a huge volume change after charge-discharge process. This phenomenon resulted in cracking Si particles, continuous growth of solid electrolyte interfaces, and capacity decay as battery. Therefore, the optimization and exploring the anode materials are under proceeding to overcome above problems.

In this research, we prepared new anode active materials and binder to enhance the performance of Si-based anode. The battery evaluations and various characterizations has applied to unveil the mechanism of performance improvement.

2. Nitrogen doped C/SiC (N-doped C/SiC)

According to the group of Prof. M. Thackeray, the zinc-blend structure materials exhibited high structural stability during charge-discharge process¹⁾. Motivated by this report, we synthesized β -silicon carbide(β -SiC) which has zinc-blend structure. This β -SiC has been combined with Nitrogen-doped carbon to improve the electrical conductivity. The Nitrogen doped Carbon/ β -Silicon carbide composite (N-doped C/SiC) based cell exhibited 1200 mAg^{-1} for 400 cycles due to its improved resistance and stabilized structure.



N-doped C/SiC
Fig. 1 The of structure of N-doped C/SiC

3. Silicon@Carbon@Acetylene Black Glass (Si@C@ABG)

Micro size silicon has a high potential for increasing volumetric capacity²⁾. However, its application for battery is plagued by inadequate cycling stability and low Li^+ diffusion. Thus, we coated Micro Si particles by carbon and acetylene black glass (Si@C@ABG). Acetylene black glass contains silicon oxycarbide which has high endurance. Due to the improved the structural



Fig. 2 The of structure of Si@C@ABG

strength and its conductivity, Si@C@ABG based anode displayed excellent capacity and rate performance in both of half-cell and full cell conditions.

4. Poly (vinylphosphoric acid) binder (PVPA)

The binder materials play a considerable role in to maintain the structure of the electrode. The optimization of these binders is necessary for encouraging the energy density of LIBs. The lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) have a influence on electrochemical behavior for anode materials³⁾. Based on this report, Poly (vinylphosphoric acid) (PVPA) binder was applied as binder to Micro-Silicon oxide/graphite composite anode. PVPA-based anode half cell exhibited 650 mAhg⁻¹ for 200 cycles, which is higher than the case of other commercial binder based cells.

Reference

- 1) J.-T. Vaughey, J. O'hara, M.-M. Thackeray, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3** (2000) 13.
- 2) G. Zhu, D. Chao, W. Xu, M. Wu, and H. Zhang, *ACS Nano* **15** (2021) 15567-15593.
- 3) S.-G. Patnaik, R. Vedarajan, N. Matsumi, BIAN based functional diimine polymer binder for high performance Li ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **5** (2017) 17909.

Keywords

Lithium-ion battery, Anode active material, Anode binder, Silicon, Siliconoxy carbide, Poly (vinylphosphoric acid)

論文審査の結果の要旨

本研究ではリチウムイオン二次電池のシリコン系負極の安定化に対して、活物質設計とバインダー設計の双方のアプローチにより取り組んだ。現在最も広く活用されているリチウムイオン二次電池においては、グラファイト負極の理論容量が 372 mAhg⁻¹であるが、次世代用途としてはシリコン等の 4000 mAhg⁻¹を超える理論容量を有する活物質を活用しつつ高エネルギー密度化を図ることが求められている。一方、シリコンを一般的なリチウムイオン二次電池負極にそのまま適用すると、充放電に伴う大幅な体積膨張・収縮によりシリコン粒子が集電体から剥離したり、粒子そのものが破断したり、収縮後の粒子の分離により電気化学的なコンタクトも失われ、負極上で繰り返されるクラック形成により厚い被膜の形成に至り内部抵抗が増大すること等により、電池性能は充放電サイクル数に伴って急速に劣化する。最初のアプローチでは、負極活物質としてリチウム脱挿入に伴う体積変化が非常に少ないβ-シリコンカーバイドを採用した。β-シリコンカーバイドは閃亜鉛鉱構造を有し、リチウム挿入時の体積膨張がグラファイト (~10 vol%) よりも小さいことが知られている。シリコンナノ粒子状に緩衝溶液中でポリドーパミン形成させた後、メラミンを添加し焼成することにより、β-シリコンカーバイド/窒素ドーパカーボンコンポジットが生成した。本材料を用いて作製した負極型ハーフセルは 300 サイクルにわたって約 1200 mAhg⁻¹の放電容量を維持した。二つ目のアプローチとしては、マイクロシリコン上にポリドーパミン形成、焼成を行った後にアセチレンブラック/アミノアルコキシシランでさらに処理、焼成することにより、中間層として窒素ドーパカーボン、外殻層にシリコンオキシカーバイド/アセチレンブラックを有する二重シェル型シリコン系活物質を得た。本材料を用いて作製した負極型ハーフセルも 700 サイクルにわたって約 1000 mAhg⁻¹の放電容量を維持した。高い力学強度を有するシリコンオキシカーバイド層がシリコンの膨張を抑

制した効果と考えられる。三つ目のアプローチとしては、シリコンオキシカーバイド活物質のバインダーとしてポリ（ビニルホスホン酸）を適用することが検討された。汎用のポリアクリル酸と比較して集電体への接着力が顕著に高く、充放電特性と耐久性の両面においてより優れた性能を示すことが見出された。

以上のように、リチウムイオン二次電池用のシリコン系負極の設計において、合理的な活物質デザインやバインダーデザインにより電池特性を顕著に改善することに成功している。これらは実学的に重要な知見であることに加え、他の電池系への波及効果も有すると考えられ、学術的にも価値が認められることから博士論文として相応しいものと認めた。