

Title	BIAN型共役系高分子/ポリ(アクリル酸リチウム)バインダーを用いたリチウムイオン電池用シリコン/黒鉛負極の安定化
Author(s)	SAMEER NIRUPAM MISHRA
Citation	
Issue Date	2024-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/19075">http://hdl.handle.net/10119/19075</a>
Rights	
Description	Supervisor: 松見 紀佳, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	SAMEER NIRUPAM MISHRA
学位の種類	博士（マテリアルサイエンス）
学位記番号	博材第 580 号
学位授与年月日	令和 6 年 3 月 22 日
論文題目	Stabilization of Si and Graphite based Anodes for LIB Using BIAN Type Conjugated Polymer/ Poly (lithium acrylate) Binder
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） 長尾祐樹（北陸先端科学技術大学院大学 教授） 大島義文（北陸先端科学技術大学院大学 教授） 都英次郎（北陸先端科学技術大学院大学 准教授） 津田哲哉（千葉大学 教授）

#### 論文の内容の要旨

Energy storage systems have become integral for sustainable living, moving away from crude oils and fossil fuels. This thesis delves into the hierarchy of primary energy sources, their harvesting methods, associated disadvantages, and environmental impacts, while exploring sustainable alternatives. Focusing on lithium-ion battery (LIB) technology, it examines the evolution of crucial components defining LIB performance, such as the solid electrolyte interphase (SEI), its composition, integrity, and thickness affecting Li ion diffusion and battery efficiency. Emphasis is placed on binders and electrolyte additives influencing SEI development, particularly highlighting BIAN-based polymers and LiPAA for their mechanical and electrochemical characteristics in enhancing fast charging and SEI stabilization. The thesis aims to investigate the structural and chemical qualities of bis(imino)acenaphthene (BIAN) compounds, leveraging them to develop innovative BIAN-based functional polymers as binders for high-performance LIB anodes. Chapter 1 provides an introductory overview, while Chapter 2 details the utilization of a BIAN-LiPAA composite polymer in graphite-based anodes, facilitating extremely Fast Charging (XFC) via strategic modifications. Building upon these successes, Chapter 3 explores the synthesis of another BIAN-based composite polymer to stabilize silicon-based anodes. Chapter 4 consolidates and summarizes the research outcomes, presenting findings from the investigation into BIAN-based polymers and their impact on LIB anode performance. This thesis culminates in a conclusive reflection on the potential and significance of BIAN-based functional polymers as crucial components in advancing the efficiency and stability of high-performance LIBs.

#### Keywords-

BIAN-paraphenylene copolymer, lithium polyacrylate, extreme fast charging, high capacity, SEI.

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、高分子化した BIAN (ビスイミノアセナフテン) /ポリ (アクリル酸リチウム) 系をリチウムイオン二次電池用負極バインダーとして活用することにより電池特性の改善を検討した。

従来研究では、高分子化した BIAN をグラファイト負極用バインダーとして適用することにより、PVDF バインダー系と比較して放電容量が向上したり、耐久性が大幅に向上することが見出されていた。また、高分子化 BIAN/ポリ (アクリル酸) の自己修復性コンポジットバインダーを適用することにより、シリコン負極を大幅に安定化できることも以前に見いだされていた。一方、これまでの高分子化 BIAN 系バインダー系は急速充放電条件への適応能力は不十分であった。また、高分子化 BIAN/ポリ (アクリル酸) 系はシリコン負極を高度安定化可能である一方で、初期クーロン効率が低いことがフルセル化へ向けての障壁となっていた。

これらの点を改良する目的で、高分子化 BIAN/ポリ (アクリル酸リチウム) をグラファイト負極用バインダーとして適用し、急速充放電能の評価が行われた。本バインダー系を用いた負極型ハーフセルを構築しサイクリックボルタンメトリーを行ったところ、高分子化 BIAN や PVDF、ポリ (アクリル酸リチウム) と比較して、高掃引速度における脱リチウムピークの高電位側へのシフトが抑制されており、電気化学反応への追従性が改善されていることが見出された。種々の充放電レートにおける充放電サイクル特性の検討の結果、すべてのレートにおいて高分子化 BIAN や PVDF、ポリ (アクリル酸リチウム) 系の放電容量を上回った。急速充放電条件 (5C) における放電容量は PVDF 系と比較して約 2 倍となり、急速充放電への適性を示した。これらの結果は低い電荷移動抵抗や、低いリチウム挿入反応活性化エネルギーによっても支持された。次に、側鎖にフェノール基を有する高分子化 BIAN/ポリ (アクリル酸リチウム) をシリコン系負極用バインダーとして適用した。その結果、シリコン系負極を安定化できることに加えて、初期クーロン効率が大幅に改善されることを見出された。リチウム含量が高いバインダー材料を用いることが初期クーロン効率の向上につながるという知見につながった。

以上のように、高分子化 BIAN/ポリ (アクリル酸リチウム) 系の設計と負極バインダーとしての適用により、グラファイト系における急速充放電能、シリコン系における初期クーロン効率の改善につながるが見出された。実学的に重要な知見であることに加えて、他系の電池設計にも有益な示唆となる学術的知見が得られ、博士論文として十分に価値を有すると認めた。