

## Li イオン二次電池:PVDF 代替としての導電性高分子

2024 年 4 月 4 日

Li イオン二次電池のバインダーとしては主に PVDF が用いられている。PVDF は活物質の接着性及び化学的・電気化学的安定性に優れまた、有機溶媒に不溶という長所を有している。しかし電気的には絶縁体であり、高速での充・放電用途には最適なバインダーとはいえない。高速な充・放電には上記の特性以外に良好な電子及びイオン伝導性が必要となる。

Pace ら<sup>1)</sup>はカチオン性の導電性高分子とアニオン性の高分子電解質とのコアセルベーションにより良好なイオン及び電子伝導性を示す有機溶媒に不溶な複合体を製造している。この複合体はイオン架橋により有機溶媒に不溶となっている。具体的には、主鎖にポリチオフェン骨格を持つ導電性高分子の側鎖にイオン液体を付加したカチオン性の導電性高分子 3 種類を一成分とし、アニオン性の高分子電解質である PSSNa と組み合わせ、コアセルベーションにより複合体を得ている(図 1)。コアセルベーションによる複合体の具体的な製造方法については Pace らの文献を参照して下さい。導電性高分子をコアセルベーションの一方の成分として用いていることによる長所として、共役系の発達した導電性高分子の効果により生成する複合体に直線性あるいは平面性が付与され電子及びイオン伝導性が向上する効果が見込まれる点がある。例えば、LiTFSI (Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)をドーパンとして用いた時、複合体のいずれも電気伝導度はコアセルベーションする前に比較して改善される(図 2)。また、LiTFSI を添加した際のイオン伝導度は室温で  $10^{-7}$  S/cm 以上、 $80^{\circ}\text{C}$  では  $10^{-5}$  S/cm と高い。複合体は正極では 4.6 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) と高い電位安定性を示し、支持電解質(1 M LiPF<sub>6</sub> in 1:1 v EC/DMC)中でのイオン伝導度は  $10^{-4}$  S/cm 以上と高い(図 3)。さらに、複合体を正極活物質 LFP(LiFePO<sub>4</sub>)のバインダーとした充・放電サイクル試験結果を PVDF と比較すると、過電圧が低下し、高速での充・放電性能が良好である(図 4)。

以上、カチオン性導電性高分子とアニオン高分子電解質のコアセルベーションから得られる複合体の Li イオン二次電池用の正極活物質のバインダーとしての有用性を紹介したが、実用面ではこの文献では述べられていないサイクル寿命などの長期安定性については課題が残るように思われる。複合体に PVDF を添加するなど工夫が必要となろう。

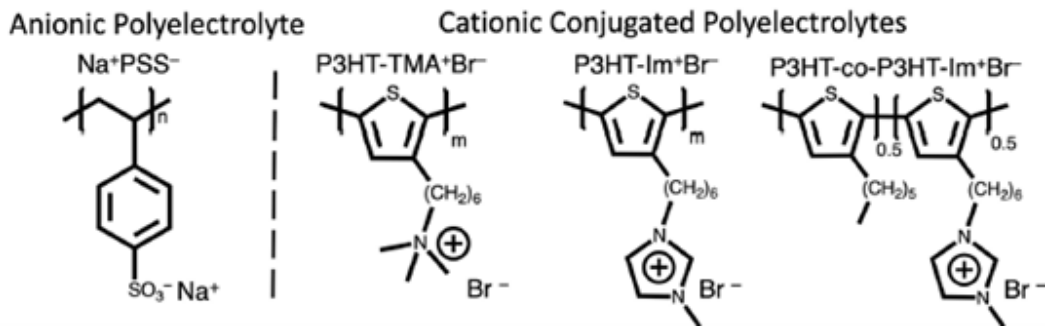


図1 用いたアニオン性高分子電解質の PSSNa (左) とカチオン性導電性高分子 (右) の構造式

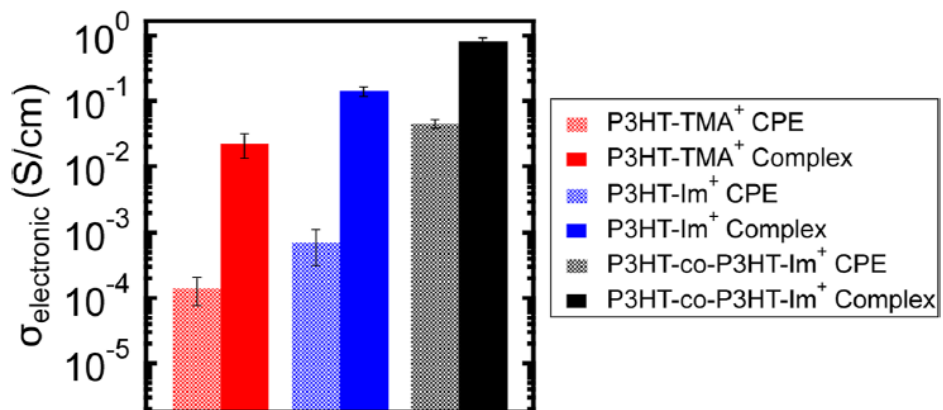


図2 LiTFSIをドーパントとして用いた時の複合化する前のカチオン性導電性高分子と複合体の電気伝導度の比較

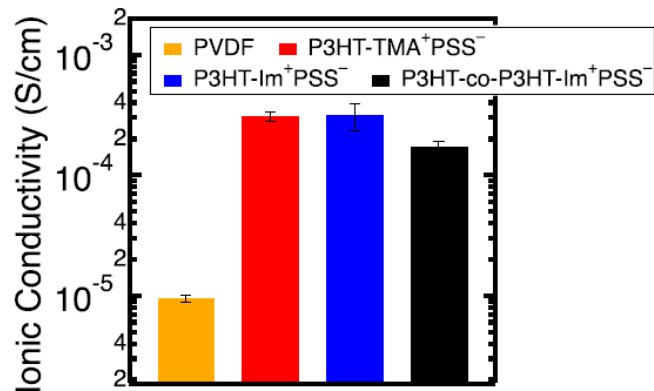


図3 電解液 (1 M LiPF<sub>6</sub> in 1:1 v EC/DMC) 中での PVDF と複合体のイオン伝導度の比較

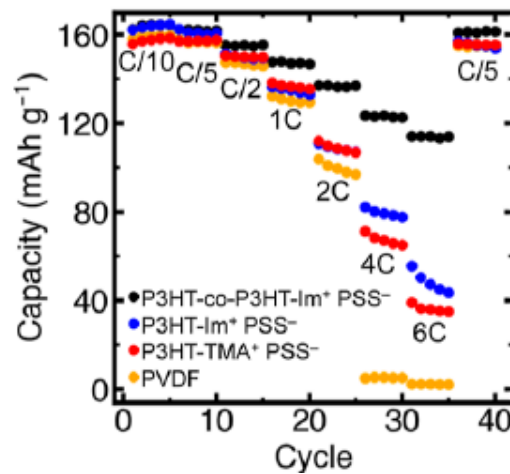


図4 複合体とPVDFをバインダーに用いた 正極(LFP/carbon/binder (85:6:9 wt %)) の充・放電サイクル

文献

<sup>1)</sup> G. Pace et al., Mixed Ion–Electron-Conducting Polymer Complexes as High-Rate Battery Binders, *Chem. Mater.*, 2023, 35, 8101

HP のトップへ : <http://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/>