

研究成果報告書

研 究 題 目		新規ポリアミド系樹脂による蓄電デバイスの電極用バインダーの開発	実 施 年 度
			H28～29 年度
代 表 研 究 者	所 属	山口大学 大学研究推進機構 先進科学・イノベーション研究センター	
	氏 名	前田 修一 印	

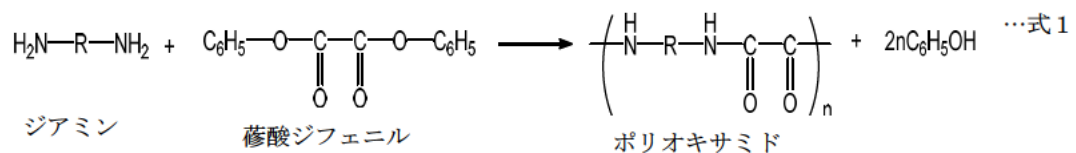
1. 研究の目的・背景

リチウムイオン二次電池（L I B）は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるため、移動情報末端の駆動電源などに広く利用されている。L I Bはニッケル水素二次電池などに比べて電池の充放電電圧が高く、その電極は高電位に晒されるため、正負極を構成する電極バインダー材料には優れた耐電圧性が要求される。さらに、L I Bの高容量化・高性能化に対応するためには、電極の高密度化、高電圧化だけでなく、活物質（L i C o O₂など）間ならびに活物質/集電体（A l , C uなど）間を効率的に接着することが必要である。現在バインダー材料として用いられているフッ化ビニリデン（P V d F、-(CH₂-CF₂)_n-）樹脂は、4.4 V以上の高電圧下で高容量化を図る場合、電極が硬くなり割れの発生や化学劣化によりサイクル耐性が悪化することがある。また、電極を高密度化した場合に接着能力にも問題があり、活物質の特性を十分に発揮させることが出来ずに容量低下を招くこともある。

このような状況を踏まえて、次期L I Bの電極用バインダー材料に求められる電気化学的特性を向上させるためには、以下の3つの特性を有する材料が有望であると考えた。

- （1）経時的に硬く、脆くなることを防ぐために、高弾性率である。
- （2）電解液であるエチレンカーボネートなどの膨潤により弾性率が低下しない。
- （3）接着性を制御するために、分子構造の変更あるいは選択の自由度が大きい

本申請者らの研究グループは、これら3つの特性を満足する高分子材料として、ポリオキサミド（P X）樹脂が適すると考え、電極用バインダー材料としての研究開発を行ってきた。式1の重合反応により得られるユニークな特性を有するP X樹脂は、ジアミンの種類、組合せ、組成を変更することにより、P X樹脂の材料特性を比較的容易に変更することが可能である。



本研究では、P X樹脂の電気化学的特性に対するP X樹脂の構造的並びに物性的因子を明らかに、電極用バインダー用途に適した材料の設計指針を得ることを目的とした。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

既存材料よりも耐電圧特性が優れることが報告されているP X樹脂を含めて8種類のP X樹脂を合成した。ただし、それらP X樹脂は耐薬品性が優れており、さらに結晶化度が大きいために、従来の重合条件では、多くの場合、高分子量化が困難であるだけではなく、多くの環状オリゴマー成分が同時に生成することが分かった。そこで、重合溶媒種、重合温度などを検討することにより、P X樹脂の分子量向上と環状オリゴマーの生成抑制を同時に達成することが可能となる重合法の探索を行った。検討結果から、重合溶媒を1-メチル-2-ピロリドンへ、重合温度をより高温の200℃へ変更することなどにより本研究に適したP X樹脂が合成できた。用いたジアミンがm-キシリレンジアミンと1,6-ヘキサメチレンジアミン（HMD）であるP X樹脂のコード名をX 6系、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンとHMDを用いたP X樹脂をB 6系、HMD、ノナンジアミン及び1,12-ドデカンジアミンを用いたP X樹脂を、それぞれH系、M系及びD系とした。なお、コード名の後の数字はジアミンのモル組成を表す。

本研究で重合したP X樹脂はすべて結晶性樹脂であり、それらの融点は200℃以上で、PVdF樹脂よりも高融点であった。また、融解熱量より脂肪族ジアミンを用いたP X樹脂の結晶化度はその他のP X樹脂のそれらより大きいことが推察された。一方、力学特性に関しては、X 6系及びB 6系のP X樹脂のヤング率及び破断伸びは、それぞれ脂肪族系P X樹脂のそれらより大きく及び小さくなった。また、電解液に対する飽和膨潤度は、X 6系及びB 6系のP X樹脂の方が脂肪族系P X樹脂よりも小さな値を示した。

P X樹脂の電気化学的特性は、サイクリック・ボルタンメトリー（CV）測定により評価した。コインセルの正極及び負極には、それぞれLiCoO₂:アセチレンブラック:P X=7:2:1の混合物及び金属Liを用いた。電解液は1.0MのLiPF₆を含むEC/DEC=50/50（v/v）を使用した。10サイクルまでのCV測定より、D-100とM-15を除く全てのP X樹脂をバインダーとして用いたLIBの放電容量とサイクル数に伴う容量の低下率は、PVdF樹脂を用いた場合よりも優れていることが分かった。得られた放電容量の序列を以下に示す。

$$B6-60 > H-100 > B6-20 > X6-20 = B6-40 > B-100 >$$
$$PVdF > M-15 > D-100$$

この放電容量の序列と一致するP X樹脂の材料特性としては、電解液に対する飽和膨潤度であることが分かった。飽和膨潤度の序列を以下に示す。

$$B6-60 < B6-20 < X6-20 < B6-40 < M-15 < D-100 << PVdF$$

ここで、H-100及びB-100の両試料は、融点が高いことに起因して、膨潤試験に適したフィルム試料を熱プレスにより調製することが出来ず、飽和膨潤度の値が得られていない。上記2つの序列を比べることにより、P X樹脂の飽和膨潤度が小さいほど、放電容量が大きくなることが分かる。このことより、LIBの電極用バインダー材料としては、電解液に対する飽和膨潤度を小さくすることが望ましいことが分かった。また、飽和膨潤度を小さ

くするためには、バインダー材料の一次構造（モノマーの化学構造）の最適化と結晶化度の向上が有効であろうと考えられる。しかし、結晶化度の大きい脂肪族系ジアミンを用いた P X 樹脂の飽和膨潤度があまり小さくないことから、モノマーの化学構造を考慮する方が有効であろうと考えられる。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

本研究では、主な経費として試薬、ガラス器具、測定器具などの消耗品の購入と、分析機器使用料を申請していた。しかし、高分子量の P X 樹脂を得るための重合検討のために、消耗品としてのモノマー、有機溶媒などの有機試薬費が計画よりも大幅に超過してしまった。また、P X 樹脂の分子量に関する測定を当初予定していた委託分析で行うと、分析費がかなり必要であることが判明したため、溶液粘度から分子量に関する情報を得る手法に変更した。溶液粘度測定に必要な設備及び消耗品として、それぞれ恒温水槽（209,822 円）及び粘度測定用ガラス器具などを購入させて頂いた。

上記以外の経費として、旅費や論文投稿料に関する経費を申請していた。旅費については、共同研究先である宇部興産（千葉）への 1 泊 2 日出張 2 回と高分子学会（愛媛大学）での研究発表（2 泊 3 日，2 人）に使用させて頂いた。また、論文投稿料に関しては、本経費から支出することはなかった。借料損料（分析費）及びその他の経費支出が抑えられた分は、試薬などの消耗品の購入と恒温水槽並びに粘度測定用ガラス機器の購入に充当させて頂いた。

助成金の使用内訳（カッコ内は申請時の額）

◇ 28 年度

消耗品費	410,060 円	(180,000 円)
借料損料	440,640 円	(600,000 円)
旅費	59,300 円	(130,000 円)
その他	0 円	(0 円)

合計	910,000 円	(910,000 円)
----	-----------	-------------

◇ 29 年度

消耗品費	626,458 円	(280,000 円)
借料損料	2,400 円	(450,000 円)
旅費	151,320 円	(80,000 円)
設備備品費	209,822 円	(0 円)

その他	0 円	(180,000 円)
-----	-----	-------------

合計	990,000 円	(990,000 円)
----	-----------	-------------

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では、特定のP X樹脂をL I Bの電極バインダーとして用いることにより、P V d F樹脂を用いた場合よりL I Bの放電容量が大きくなる結果が得られた。さらに、電解液に対するP X樹脂の飽和膨潤度を小さくするほど、放電容量が大きくなることも分かった。また、飽和膨潤度を小さくするためには、P X樹脂に用いるジアミンの化学構造の最適化を考慮することが有効であろうことも分かった。

上記結果は、次期L I Bの電極用バインダー用途に適した材料の設計指針となり得る成果であると考えられる。ただし、実用性を考えると更なる特性改善が必要であり、長時間にわたる電気化学的評価を含めた実用的評価も要求される。

L I Bは正極、負極、電解液、セパレータなどの主要材料の改良研究が精力的に進められており、それらの組合せによってL I Bの性能が大きく変化することが知られている。P X樹脂はジアミンの種類、組合せ、組成を容易に変えることが可能であり、その最適な組合せを探ることにより、L I Bを更に進化させることが出来ると考えている。また、本研究で得られた材料設計指針に基づき、コストパフォーマンスに優れるバインダー材料（P X樹脂に限らない）を見出すことが出来れば、早期の実用化も夢ではないと考えられる。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学会発表

1)「リチウムイオン二次電池の電極バインダー用途を目指したポリキサミド樹脂の重合と物性評価」, 第66回高分子討論会（愛媛大学, 松山）, 2017年9月

2)「リチウムイオン二次電池のバインダー用途を目指した各種ポリキサミド樹脂の電気化学的特性」, 第64回高分子研究発表会（神戸）, 2018年7月