

1. 氏名	玉手 亮多
2. 所属機関	物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点
3. 研究題目	活物質と高分子の共有結合を利用した高耐久電極の創製

4. 研究の目的:

リチウム(Li)二次電池に代表される蓄電デバイスは、電気自動車や再生可能エネルギーの利用拡大に伴います重要性を増している。特に電気自動車の普及に向けては蓄電デバイスの高エネルギー密度化が不可欠であると同時に、年単位の長期間における耐久性・安全性が求められる。

シリコン(Si)やスズ(Sn)といった合金系負極活物質や硫黄正極はLiイオン吸蔵量が多く、高容量な次世代活物質として有望視される。しかしイオン吸蔵・放出に伴う大きな体積変化が避けられず、充放電の繰り返しによる活物質の微粉化・剥離・不均一凝集などで著しく容量が劣化する。

従来、活物質・導電材を結着する高分子バインダーは、分子間力などの弱い非共有結合により相互作用して電極構造を維持していた。申請者は高分子と活物質の界面を補強し、活物質の分散性を高めることで、体積変化に伴う活物質の剥離や不均一凝集を抑制できると考えた。本研究では代表的な高容量正極であるシリコンと高分子バインダーを共有結合することで活物質/高分子間の界面補強・分散向上を図り、大きな体積変化に耐えうる高耐久性電極の創製を試みた。

また本研究を進める中で、リチウム塩が高濃度に分散した濃厚電解液がカーボンナノチューブ(CNT)を高分散できることを見出した。これを利用することで、CNTが高度に分散したゲル状硫黄正極を作成し、リチウム硫黄電池への適用を実施した。

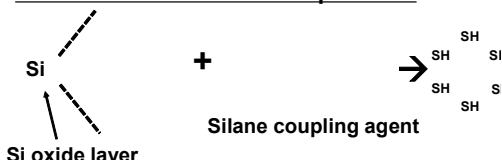
5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

【1】シリコン粒子とジエン系バインダーの共有結合を利用した活物質の分散・配置制御

シランカップリング剤を用いてシリコン(Si)粒子表面にチオール基を修飾した。次に、チオール-エン反応によりSi粒子表面のチオール基とポリブタジエンの二重結合の間に共有結合を形成した(Fig. 1)。

ポリブタジエンのSi粒子への修飾は、熱重量分析やFT-IR測定を用いて確認した。さらに、ポリブタジエン修飾Si粒子とグラファイトからなるシリコン/グラファイト混合負極を作成し、ハーフセルでの充放電特性評価を実施した。

Surface modification of Si particles



Covalent bonding between Si and binders

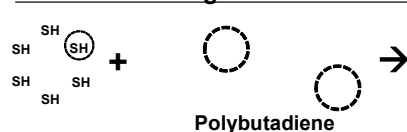


Fig. 1. シランカップリング剤を用いたシリコン粒子の表面修飾及びSBRとの共有結合形成。

【2】Li塩濃厚電解液によるCNTの高分散化を利用したリチウム硫黄電池向けゲル正極の創製

リチウム塩(LiTFSA)がテトラグライム(G4)およびスルホラン(SL)に高濃度で溶解した濃厚電解液(HCEs)と、single-walled CNT (SWCNT)の混合によりCNTを高分散し、活物質である硫黄およびフッ素系高分子PVDF-HFPと複合化することで、CNTが高度に分散したリチウム硫黄電池向けゲル正極を創製した(Fig. 2)。TEM測定や力学測定、電気化学測定によりゲル正極のキャラクタリゼーションを行った。さらに、リチウム硫黄電池の正極に適用し、充放電特性を評価した。

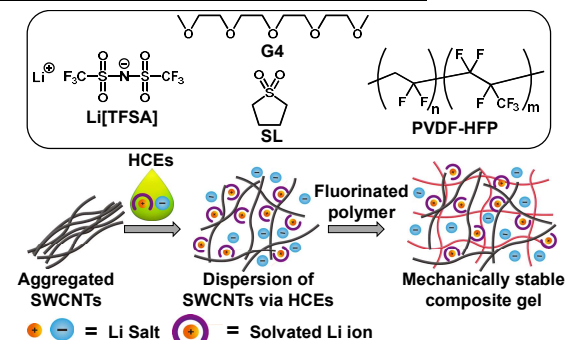


Fig. 2. 濃厚電解液によるCNTの高分散化を利用したゲル状硫黄正極の創製

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

【1】シリコン粒子とジエン系バインダーの共有結合を利用した活物質の分散・配置制御

Si ナノ粒子(平均粒径:100 nm)と(3-mercaptopropyl) trimethoxysilane をトルエン中で反応させ、チオール基修飾 Si 粒子を合成した。次にチオール基修飾 Si 粒子とポリブタジエン(PBD, 平均分子量 = 200 kDa, 36% cis, 55% trans, and 9% vinyl)、アゾビスイソブチロニトリルをトルエン中 60 °C で混合することでチオール-エン反応により Si 粒子と PBD に共有結合を形成した。熱重量測定より、PBD を修飾した Si 粒子は Si 粒子およびシランカップリング剤修飾 Si 粒子と比較して重量減少が大きく、PBD が修飾されていることが示唆された(Fig. 3a)。また ATR-FT-IR 測定により、PBD を修飾した Si 粒子は修飾前の Si 粒子と比較して 2900 cm^{-1} 近傍に C-H 伸縮振動のピークが観測された。これらの結果から、チオール-エン反応により PBD を Si 粒子に修飾できたことが確認された(Fig. 3b)。次に、創製した PBD 修飾 Si 粒子を活物質とする電極を創製し、ハーフセルの充放電特性を評価した。Si 粒子のみを活物質として用いた場合不可逆容量が大きく良好なサイクル特性が得られなかったため、グラファイトとの複合電極(グラファイト:Si = 95:5 (wt:wt))として測定した。その結果、50 サイクルを超えて良好なサイクル特性が得られた(Fig. 3c)。しかし、グラファイト単体と比較して放電容量の増加は得られなかった。SEM 測定より電極中で PBD 修飾 Si 粒子が凝集していることが分かったため、今後 Si 粒子の分散性を向上することで容量の増加が達成できると考えている。

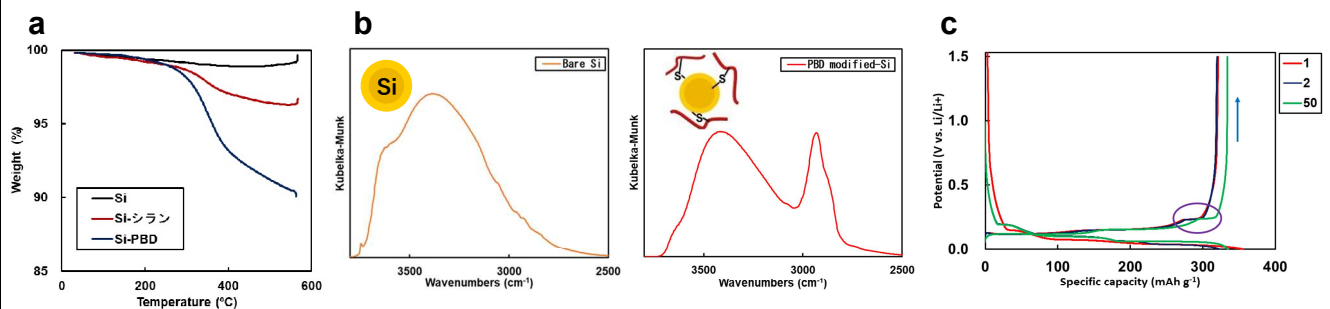


Fig. 3. (a) Si 粒子、シランカップリング剤修飾 Si 粒子および PBD 修飾 Si 粒子の熱重量測定結果. (b) Si 粒子(左)および PBD 修飾 Si 粒子(右)の ATR-FT-IR 測定結果. (c) グラファイト/PBD 修飾 Si 粒子複合電極を用いたハーフセルの充放電結果.

【2】Li 塩濃厚電解液による CNT の高分散化を利用したリチウム硫黄電池向けゲル正極の創製

本研究を進める中で、近年注目されている Li 塩が高濃度で溶解した濃厚電解液が SWCNT を高分散できることを見出した(Fig. 4)。これは、イオン液体が SWCNT を高分散するという過去の報告と同様に、高濃度電解液中の溶媒和したリチウムイオンが SWCNT と cation- π 相互作用を形成することで SWCNT のバンドルを分散させたためと考えられる。この現象を利用して、SWCNT が分散した濃厚電解液とリチウム硫黄電池の正極活物質である硫黄、および PVDF-HFP を複合化し、フレキシブルなゲル正極を創製した(Fig. 5a)。SWCNT が濃厚電解液によって高分散することで、ゲル正極は高い電子伝導性を示した(Fig. 5b, SWCNT 10 wt% で $>10 \text{ S cm}^{-1}$)。創製したゲル正極と PVDF-HFP と濃厚電解液からなるゲル電解質および Li 負極から構成されるリチウム硫黄電池は、良好なサイクル特性を示した(Fig. 5c)。

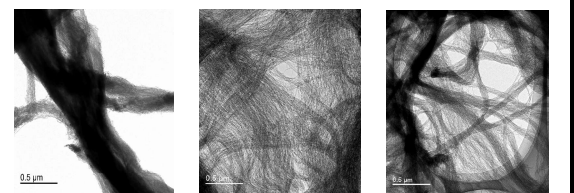


Fig. 4. SWCNT および濃厚電解液 [Li(G4)][TFSA] および [Li(SL)₂][TFSA] と複合化した SWCNT の TEM 測定結果.

ゲル正極は高い電子伝導性を示した(Fig. 5b, SWCNT 10 wt% で $>10 \text{ S cm}^{-1}$)。創製したゲル正極と PVDF-HFP と濃厚電解液からなるゲル電解質および Li 負極から構成されるリチウム硫黄電池は、良好なサイクル特性を示した(Fig. 5c)。

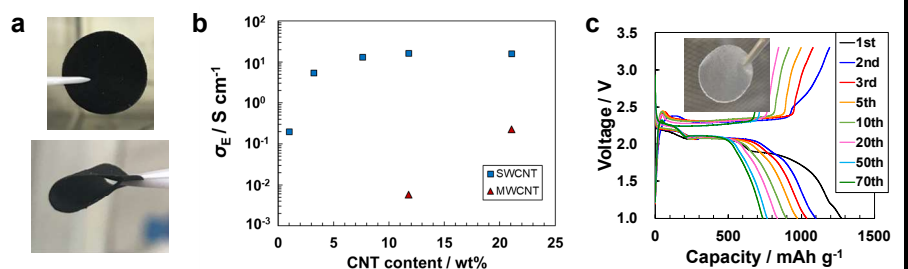


Fig. 5. (a) ゲル正極の画像. (b) CNT 量に対する電気伝導度の変化. (c) ゲル正極およびゲル電解質を用いたリチウム硫黄電池の充放電特性.

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

近年、Si 負極においてバインダーの種類が電池特性に影響を与えることが注目され始めている。しかし現在の学術的トレンドは水素結合など超分子結合を持つバインダーを利用した電池特性の改善であり、共有結合を利用した電池特性改善に関しては未だ報告が少ない。このため活物質/バインダー間の共有結合形成が活物質の界面補強や分散性に与える影響を明確化し、電池特性が向上することを示すことができれば、新たな合金系活物質の高耐久化手法として基礎学術的な波及効果は大きい。

また、従来知られていたイミダゾリウム系イオン液体のみならず濃厚電解液が CNT を高分散できるという発見は基礎学術的に興味深く、また予め電解液とカーボン材料が高分散したフレキシブルなゲル正極という新しい材料コンセプトを提示していると考えている。

7.2_社会的価値:

本研究による共有結合形成を用いた高耐久電極創製の技術が確立されれば、Si 負極のみならず、Sn 負極、硫黄正極などその他の合金系活物質への技術応用が考えられ、次世代二次電池のエネルギー密度向上に大きく貢献できる基礎技術としての長期的な波及効果が期待される。

また、濃厚電解液による CNT の高分散化を利用したゲル正極をゲル電解質と組み合わせることで、roll-to-roll プロセスによるリチウム硫黄電池のポリマー電池化が可能になると期待される。これによって電解液を導入する注液工程が不要となるといった製造プロセスにおける革新が可能になると期待される。また、ゲル正極のフレキシブル性を利用することで所望の形状で成形でき、高い耐久性を示すフレキシブル電池への応用が可能になると考えられる。

7.3_研究成果:

「研究論文」

- ・ ***R. Tamate**, *M. Watanabe “Recent progress in self-healable ion gels” *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2020**, in press. DOI: 10.1080/14686996.2020.1777833
- ・ S. Saito, **R. Tamate**, K. Miwa, S. Shimizu, T. Horii, K. Ueno, S. Ono, M. Watanabe “High performance electric double layer transistors using solvate ionic liquids” *Jpn. J. Appl. Phys.* **2020**, 59, 030901.
- ・ **R. Tamate**, A. Saruwatari, A. Nakanishi, Y. Matsumae, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe “Excellent dispersibility of single-walled carbon nanotubes in highly concentrated electrolytes and application to gel electrode for Li-S batteries” *Electrochemistry Communications* **2019**, 109, 106598.

「国際会議発表」

- ・ **Ryota Tamate**, Kei Hashimoto, Tatsuhiro Horii, Xiang Li, Masayoshi Watanabe “Self-Healing Micellar Ion Gels Based on Multiple Hydrogen Bonding” 7th International Conference on Self-Healing Materials (ICSHM 2019), June 2019.

「特許」

- ・ 渡邊正義、猿渡彩、**玉手亮多**、上野和英、獨古薫 「リチウム硫黄電池、および、リチウム硫黄電池の製造方法」 特願 2019-034605、2019 年 3 月

「受賞」

- ・ **玉手亮多**、第 36 回井上研究奨励賞、井上科学振興財団、2019 年
- ・ **玉手亮多**、高分子研究奨励賞、高分子学会、2020 年