

整理番号	2018-J-134	報告者氏名	玉手 亮多
------	------------	-------	-------

研究課題名

溶媒和イオン液体とブロック共重合体からなる自己修復性ゲル電解質の創製とリチウム金属負極への適用

<代表研究者> 機関名：物質・材料研究機構 職名：独立研究者 氏名：玉手 亮多

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、究極の負極材料として有望視されるリチウム金属負極の問題であるリチウム(Li)デンドライト抑制のため、自己修復性を持つ溶媒和イオン液体と高分子からなるゲル(溶媒和イオンゲル)の創製を行った。

溶媒和イオン液体と非相溶なブロックと溶媒和イオン液体中で水素結合を示すブロックからなるジブロック共重合体をリビングラジカル重合により合成した。ブロック比などを最適化することで、このジブロック共重合体は溶媒和イオン液体中でゲルを形成した。さらに、溶媒和イオン液体中での高分子の自己集合と水素結合に起因すると推測される高い自己支持性と自己修復機能を発現した。また、ゲル電解質としての性能を評価するために、Li-Cu セルを用いたサイクリックボルタンメトリー測定を行い、安定な Li の溶解析出を確認した。今後は析出形態の解析やサイクル特性の検証など電気化学的な評価をさらに進めていく。

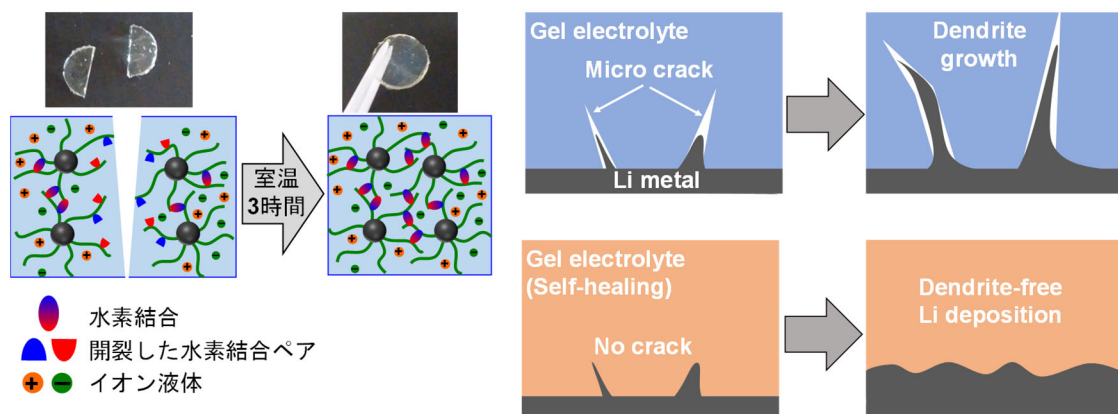


Fig. 1. 水素結合を利用した自己修復性溶媒和イオンゲルのゲル電解質への適用によるリチウムデンドライト抑制の模式図.

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【学会発表】

1. **玉手亮多**、橋本慧、Xiang Li、柴山充弘、渡邊正義、多点水素結合を利用した自己修復イオンゲルの創製、第29回日本MRS年次大会 先導的スマートインターフェースの確立、2019年11月(招待講演)
2. 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) 2019年6月(国際学会, 口頭発表)
3. **玉手亮多**、イオン液体中で発現する可逆結合を利用した自己修復性ソフトマテリアル、19-1 水素・燃料電池材料研究会「主題：エネルギー材料・デバイスの最新動向」、2019年6月(招待講演)
4. **玉手亮多**、猿渡彩、仲西梓、松前義治、上野和英、獨古薫、渡邊正義、高分子を用いた正極および電解質設計によるリチウム-硫黄電池のポリマー電池化、第68回高分子学会年次大会、2019年5月(口頭発表)
5. **玉手亮多**、橋本慧、堀井辰衛、Xiang Li、柴山充弘、渡邊正義、水素結合を利用した自己修復性ミセル型イオンゲルの創製と高分子ゲル電解質への応用、第30回高分子ゲル研究討論会、2019年1月(口頭発表)

【査読付き論文】

1. ***R. Tamate**, *M. Watanabe “Recent progress in self-healable ion gels” *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2020**, 21, 388-401.
2. 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.
3. **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.
4. K. Hashimoto, M. Hirasawa, H. Kokubo, **R. Tamate**, X. Li, M. Shibayama, M. Watanabe “Transport and Mechanical Properties of ABA-type Triblock Copolymer Ion Gels Correlated with Their Microstructures” *Macromolecules* **2019**, 52, 8430-8439.
5. ***R. Tamate**, K. Hashimoto, X. Li, M. Shibayama, *M. Watanabe “Effect of ionic liquid structure on viscoelastic behavior of hydrogen-bonded micellar ion gels” *Polymer* **2019**, 178, 121694.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

【目的】

低炭素社会の実現に向け、省エネルギー化を促進する革新的な蓄電材料が求められている。特に電気自動車の普及にはリチウム二次電池の高エネルギー密度化が不可欠である。リチウム金属負極は高い理論容量、低い作動電位から次世代負極材料として有望視されている。しかしリチウム金属負極の実用化においては、充放電に伴う樹枝状結晶(デンドライト)形成による容量劣化・内部短絡が大きな障壁となっている。

最近申請者は、異なる化学組成の高分子がブロック状に連結された「ブロック共重合体」とアニオン・カチオンのみから構成される常温溶融塩「イオン液体」を複合化することで、高い力学特性と室温での迅速な自己修復性を示す「自己修復性イオンゲル」を創製した。本研究では自己修復性イオンゲルの分子設計概念を、リチウム塩とグライム錯体から形成される「溶媒和イオン液体」へと拡張することで、リチウムイオン伝導性を持つゲル電解質「自己修復性溶媒和イオンゲル」を創製する。このゲル電解質をリチウム金属負極に適用し、自己修復機能によりリチウム金属表面でのマイクロな亀裂発生を防ぎ、均一な電極・電解質界面を維持してデンドライト成長を大きく抑制することで、リチウム金属負極のサイクル特性を飛躍的に向上させることを目的とする。

【経過】

溶媒和イオン液体と非相溶なブロックと、溶媒和イオン液体中で水素結合を示すブロックからなるジブロック共重合体の合成を行った。ジブロック共重合体と溶媒和イオン液体を複合化することで、イオンゲルを創製し、その力学特性のキャラクタリゼーションを実施した。さらに、ゲル電解質としての性質を検証するために、Li-Cuセルを用いたサイクリックボルタンメトリー測定を実施した。

【結果と考察】

Polystyrene (PS)と、Poly(*N*-isopropyl acrylamide-*r*-ethyl acrylate) (P(NIPAm-*r*-EA))からなるジブロック共重合体を、リビングラジカル重合の一種である可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合により合成し、tetraglyme (G4)と LiTfSA の等モル混合物である溶媒和イオン液体[Li(G4)][TfSA]と複合化した(Fig. 2a)。高分子濃度を変えて溶媒和イオン液体と複合化した結果、10 wt%以上で透明なゲルを形成した(Fig. 2b)。[Li(G4)][TfSA]中でPSブロックが凝集してミセルコアを形成し、P(NIPAm-*r*-EA)がミセル

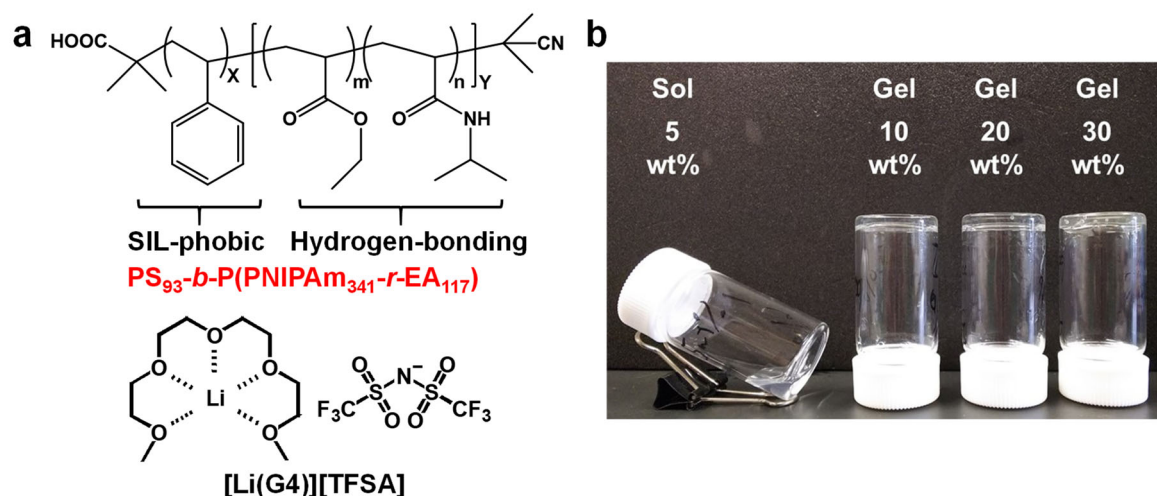


Fig. 2. (a) 合成したジブロック共重合体および溶媒和イオン液体の化学構造. (b) 高分子濃度の異なる PS-*b*-P(NIPAm-*r*-EA)/[Li(G4)][TfSA]溶液.

のコロナ部分を形成し、ミセル間で水素結合することでゲルを形成したと考えられる。これは、溶媒和イオン液体中での水素結合を利用してイオンゲルを創製した初めての結果である。

次に創製したイオンゲルの力学特性のキャラクタリゼーションを実施した。Fig. 3 に高分子濃度 30 wt% で調製した PS-*b*-P(NIPAM-*r*-EA)/[Li(G4)][TFSA]イオンゲル、および比較として P(NIPAm-*r*-EA)/[Li(G4)][TFSA]イオンゲルの温度分散測定結果を示す。いずれのイオンゲルも、低温では P(NIPAm-*r*-EA)間に水素結合が強く働くことで、高い貯蔵弾性率(G')・損失弾性率(G'')を示す。一方、高温においては、P(NIPAm-*r*-EA)/[Li(G4)][TFSA]イオンゲルは水素結合の開裂に伴い $G'' > G'$ となり粘性的な性質を示す。一方で、PS-*b*-P(NIPAM-*r*-EA)/[Li(G4)][TFSA]イオンゲルはより高温まで $G' \sim G''$ を維持する。これは、PS ブロックが凝集してジャミングミセル構造を形成することで、流動変形を抑制しているためと考えられ、

イミダゾリウム系イオン液体における結果と整合する(Ref. Tamate et al. *Adv. Mater.* 2018)。この結果、PS-*b*-P(NIPAM-*r*-EA)/[Li(G4)][TFSA]イオンゲルは P(NIPAm-*r*-EA)/[Li(G4)][TFSA]イオンゲルと比較して優れた自己支持性を示した。

次に、PS-*b*-P(NIPAM-*r*-EA)/[Li(G4)][TFSA]イオンゲルの自己修復性に関して検討を実施した。シート状に成型したイオンゲルを切断し、切断面を圧着して室温で放置したところ、自発的な切断面の修復が確認された(Fig. 4a)。14時間後の修復したイオンゲルをピンセットで引っ張ったところ、切断部位ではない部位でゲルが破断し、創製したイオンゲルは高い自己修復性を持つことが示唆された(Fig. 4b)。さらに、定量的に溶媒和イオンゲルの自己修復性を評価するために、切断前、および修復後のイオンゲルの引張試験を実施した。Fig. 5a に切断前のイオンゲルと、切断後に切断面を圧着して室温で3時間放置したイオンゲルの応力-ひずみ曲線を示す。応力-ひずみ曲線の面積からイオンゲルの破断エネルギーを計算し、切断前と修復後のイオンゲルの破断エネルギーの比率から自己修復効率を算出したところ、3時間後のイオンゲルの自己修復効率は73%に達した(Fig. 5b)。この結果より、創製した PS-*b*-P(NIPAM-*r*-EA)/[Li(G4)][TFSA]イオンゲルは、外部刺激によらない室温での迅速な自己修復機能を持つことが示された。このメカニズムとして、切断時にはイオンゲルネットワークにおいて相対的に弱い結合であるミセルコロナ間の水素結合が開裂し、切断面で開裂した水素結合が再形成することで自己修復性が発現したと推測される。

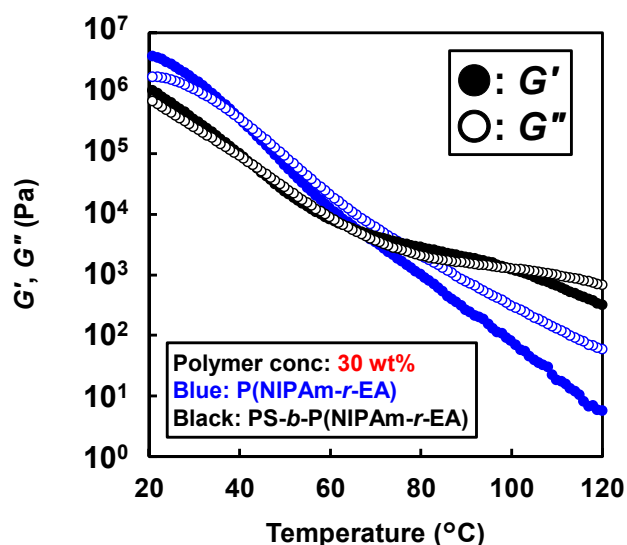


Fig. 3. 30 wt% P(NIPAm-*r*-EA)/[Li(G4)][TFSA]および PS-*b*-P(NIPAm-*r*-EA)/[Li(G4)][TFSA]イオンゲルの温度分散測定。

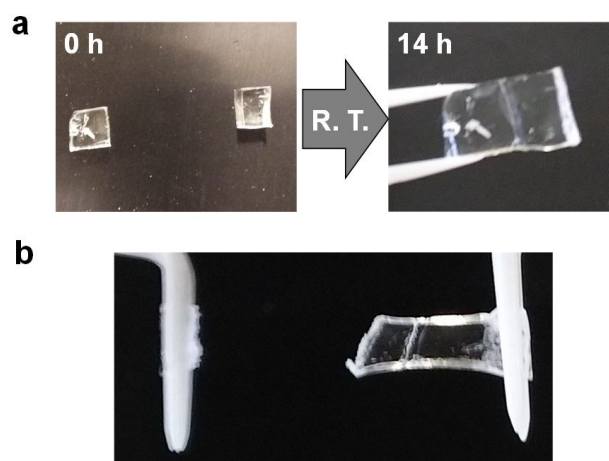


Fig. 4. (a) イオンゲルの室温での修復挙動. (b) 14時間後の修復したイオンゲルの引張写真。

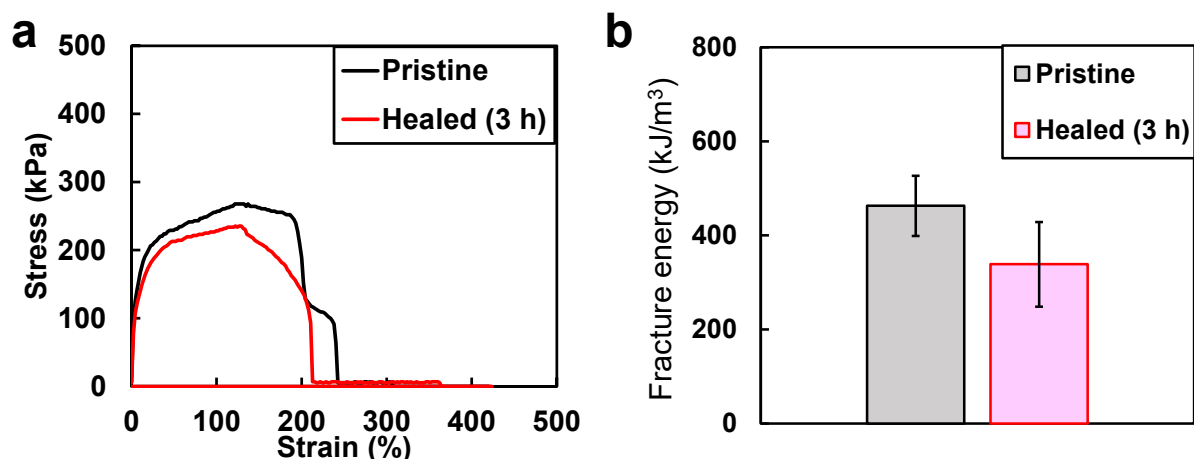


Fig. 5. (a, b) 切断前および修復3時間後のイオンゲルの応力-ひずみ曲線(a)、および応力-ひずみ曲線から算出した破断エネルギー。

最後に、PS-*b*-P(NIPAM-*r*-EA)/[Li(G4)][TFSA]イオンゲルをLi金属負極のゲル電解質に適用するための検討を実施した。まずLi金属とイオンゲルの親和性を検証するために、Li金属負極をフィルム上に成型したイオンゲルで覆い、グローブボックス内で一日放置した。その結果、Li金属の腐食などは観察されなかった(Fig. 6a)。次に、イオンゲルを電解質とするLi-Cuセルを作成し、サイクリックボルタンメトリー測定を実施した。その結果、安定なLiの溶解析出挙動が確認された(Fig. 6b)。

今後は、Li対称セルを用いたサイクル特性評価や、Li電析形態の解析など、より詳細な電池特性の解析を進める。また、近年溶媒和イオン液体の概念を拡張した、Li塩を有機溶媒に超高濃度で溶解した濃厚電解液が注目を集めており、将来的には濃厚電解液を溶媒とする自己修復ゲルへと検討を拡げていきたいと考えている。イミダゾリウム系イオン液体を用いた自己修復性イオンゲルにおいては、カチオン・アニオンと高分子の競合的な水素結合が力学特性を支配することが明らかとなっている(Tamate et al. *Polymer*, 2019)。そのため、濃厚電解液と高分子の競合的な相互作用を水素結合性やルイス酸・塩基性で整理することで、自己修復性を発現するゲル電解質の設計指針を確立し、高電圧正極-Li負極からなるフルセルへの適用が可能な電解質を探索していく。

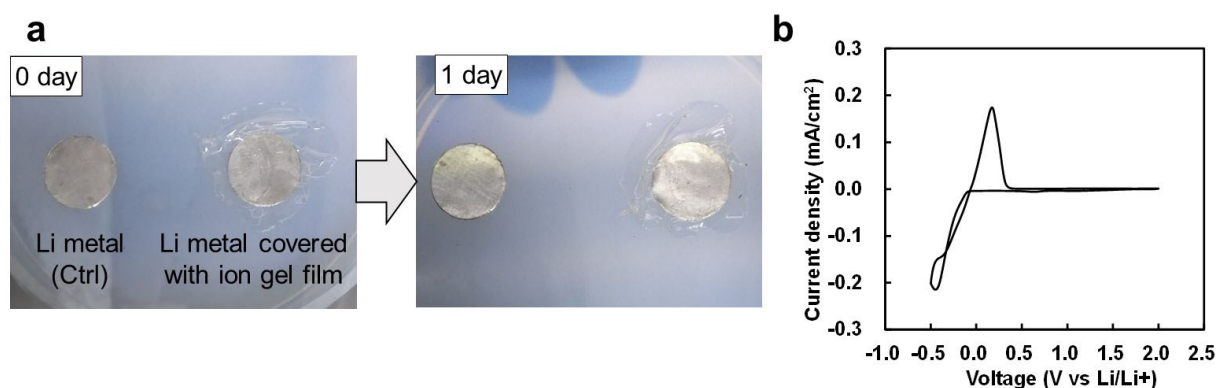


Fig. 6. (a) Li金属(左、コントロール)と溶媒和イオンゲルフィルムで覆ったLi金属(右)の外観。(b) Li-Cuセル[Li metal| 30 wt% PS-*b*-(PNIPAm-*r*-EA)/[Li(G4)][TFSA] ion gel| Cu metal]のサイクリックボルタンメトリー測定。