

Title	リチウムイオン二次電池用高性能負極バインダーとしての 環境調和型ペクチン酸由来高分子
Author(s)	李, 澤
Citation	
Issue Date	2025-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/20086
Rights	
Description	Supervisor: 松見 紀佳, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	Ze Li		
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 613 号		
学 位 授 与 年 月 日	令和 7 年 9 月 24 日		
論 文 題 目	Pectate-Based Eco-Friendly Polymer as a High-performing Binder for Lithium-Ion Battery Electrodes		
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
	後藤和馬	同	教授
	谷池俊明	同	教授
	桶菰興資	同	准教授
	高須昭則	名古屋工業大学	教授

論文の内容の要旨

The ongoing global transition toward sustainable energy has intensified research efforts into high-performance and environmentally benign energy storage systems. Lithium-ion batteries (LIBs), with their superior energy density and long cycling life, remain the dominant technology for a wide range of applications, including consumer electronics, electric vehicles (EVs), and grid-scale storage. However, the widespread use of environmentally harmful, non-water-soluble electrode binders, such as poly(vinylidene fluoride) (PVDF), raises significant concerns due to their toxicity, high processing costs, and limited recyclability. In response, the development of water-soluble, biodegradable binder materials has become a critical focus for high electrochemical performance of next-generation LIBs.

This research begins by establishing the foundational background of LIBs, emphasizing the crucial role of binders in ensuring electrode cohesion, structural integrity, and stable electrochemical behavior during long cycling. Traditional binders are reviewed in detail, followed by an in-depth discussion of recent advancements. The limitations of current binder materials motivate the development of pectate-based PIL binders proposed in this thesis.

1-allyl-3-methylimidazolium pectate ([AMIm][Pectate]) is synthesized by neutralizing polygalacturonic acid (pectic acid) with [AMIm][OH]. The obtained binder exhibits strong interfacial adhesion due to the abundant hydroxyl (-OH) groups on the pectate polymer backbone, which interact favorably with both graphite and conductive additives. Meanwhile, the imidazolium cation enhances Li⁺ mobility, contributing to improved charge-transfer kinetics. Electrochemical testing of graphite anodes assembled with [AMIm][Pectate] demonstrates enhanced cycling stability and capacity retention compared to PVDF-based controls. Scanning electron microscopy (SEM) and X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) further confirm the binder’s ability to maintain electrode integrity over long cycling.

The synthesis of [Choline][Pectate] is via the neutralization of pectic acid with choline hydroxide ([Choline][OH]). This binder is evaluated under even more demanding conditions, including high current densities (1 C, 2 C, 5 C) and full-cell configurations pairing graphite anodes with LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (NCM) cathode. Compared to CMC-SBR binder, [Choline][Pectate] exhibits superior rate capability and coulombic efficiency, attributed to its enhanced ionic conductivity and mechanical robustness. Post-mortem analyses of

cycled electrodes reveal minimal delamination and stable solid electrolyte interphase (SEI) formation, further validating its practical viability.

Finally, these findings not only demonstrate the electrochemical viability of [AMIm][Pectate] and [Choline][Pectate] as sustainable alternatives to non-water-soluble binders but also establish a versatile platform for ongoing binder innovation. The integration of pectate-derived polymer backbones with tunable ionic liquid components offers a promising pathway for the development of next-generation binder systems. Moreover, this work makes a significant contribution to the field of LIB materials by introducing a green, scalable, and high-performance binder strategy aligned with global sustainability objectives.

Keywords: Lithium-ion battery, Graphite anode, Binder, Water soluble, High electrochemical performance.

論文審査の結果の要旨

本研究においては、ペクチン酸の中和反応により誘導可能な新規バイオベース高分子化イオン液体を各種合成し、それらをリチウムイオン二次電池のグラファイト負極バインダーとして検討した。最初の系としては、ペクチン酸を 1-アリル-3-メチルイミダゾリウムヒドロキシドと中和させることにより目的の高分子化イオン液体を得た。合成した高分子化イオン液体を用いて作製した負極コンポジットに関して銅箔基盤からの引きはがし試験を行ったところ、比較対象の PVDF と比較して顕著に高い引きはがし力を要し、接着力の向上が顕著であることが見出された。また、アノード型ハーフセルのサイクリックボルタモグラムにおいては、高分子化イオン液体において脱リチウム反応の過電圧が PVDF 系よりも有意に小さく、よりスムーズな電気化学反応の進行が示唆された。放電容量は PVDF 系の 208 mAhg^{-1} に対して高分子化イオン液体系では 240 mAhg^{-1} であり、1000 サイクル後の容量維持率はそれぞれ 63% 及び 76% と高分子化イオン液体系において改善された。アノード型ハーフセルの動的インピーダンススペクトルにおいては、観測電圧範囲において、一貫して高分子化イオン液体系において低い界面抵抗が示された。また、電荷移動プロセスの活性化エネルギー（主に脱溶媒和による）においては、PVDF 系の 56.04 kJ/mol に対して高分子化イオン液体系において 48.37 kJ/mol と顕著に低下した。

次にペクチン酸と水酸化コリンとの中和反応により、全バイオベースポリマーとしての高分子化イオン液体を合成した。得られたポリマーは、アリルメチルイミダゾリウム構造を有する前述の高分子化イオン液体と比較して、さらに好ましい電池特性を示した。例えば、アノード型ハーフセルのレート特性を検討したところ、5C においても 67 mAhg^{-1} の放電容量を示した。本系においても、前述の系と同様にサイクリックボルタモグラムにおける低い過電圧や、動的インピーダンススペクトルにおける顕著に低い界面抵抗が観測された。本ポリマー系における優れたレート特性は、アリルメチルイミダゾリウム系 ($7.13 \times 10^{-13} \text{ S/cm}^2$) と比較して大幅に改善されたリチウムイオン拡散係数 ($1.6 \times 10^{-11} \text{ S/cm}^2$) に起因していると考えられる。

以上のように、本論文は、ペクチン酸を用いて調整した各種バイオベース高分子化イオン液体をリチウムイオン二次電池負極のバインダーとしての適用した際の好ましい特性について詳細に検討したものであり、得られた知見は学術的及び実学的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアル

サイエンス) の学位論文として十分価値あるものと認めた。