

学 位 論 文 要 旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目
(Dissertation Title)

Homogeneous Polymer Network Gel Electrolytes for Energy Storage Applications
(均一網目高分子ゲル電解質の開発とエネルギー蓄電デバイスへの応用)

氏 名 (Name)

Han Jihae

“Safety” is the most important issue in the development of large sized electrochemical energy storage devices (EESDs), such as lithium-ion batteries (LIBs), with a high-voltage operation. In general, organic solvents (e.g., cyclic and linear carbonate-based solvents and their mixed solvent) are necessary to use as electrolyte solvents for working LIBs in wider voltage range (~4 V); however, they are highly flammable and explosive at higher temperatures owing to high volatility of organic solvents. Utilization of a nonflammable electrolyte system is considered to be one promising approach for establishing a safer battery; in the present stage, however, it is difficult to balance battery performance and safety in LIB system.

The other approach is a solidification of liquid electrolytes to avoid electrolyte leakage from the LIB cell. Polymer gel electrolytes, i.e., organic electrolyte solidified using three-dimensional polymer networks, have attracted attention and widely investigated as a new LIB electrolyte system. In the development of polymer gel electrolytes, a major problem is the requirement of high polymer content (20~50 wt%) to obtain free-standing gels with enough mechanical strength for practical use. This leads to reducing the electrolyte content, resulting in the decrease in its inherent battery performance. Thus, a high toughness gel electrolyte with lower polymer content (in other word, higher electrolyte content) is needed to realize both high performance and safer LIBs.

It has been established that tetra-arm poly(ethylene glycol) (TetraPEG) hydrogels, which can be prepared by A-B type cross-end coupling reaction of two TetraPEGs with different polymer ends in water, exhibit high mechanical properties at low polymer concentration (<5 wt%). This feature originates from “homogeneous polymer network structure” in the TetraPEG gels, which can be widely applied to various solvents including aqueous and nonaqueous solvents and ionic liquids.

In this study, novel gel electrolytes by combining homogeneous polymer network with nonflammable electrolyte were investigated and applied to EESDs electrolyte materials. In Chapter 1, general theory and previous studies in EESDs [typically LIBs, electric double layer capacitors (EDLCs), and lithium-ion capacitors (LICs)] and the purpose of this research are described. In Chapter 2, nonflammable gel electrolyte using two key materials: homogeneous TetraPEG network and fluorinated alkyl-phosphate solvent, has been studied. The resulting TetraPEG gel showed high mechanical strength (maximum breaking stress: 58.4 kPa even at three-fold elongation) at low polymer contents (5.6 wt%) and excellent charge/discharge performance for conventional LIB electrodes (i.e., graphite and LiFePO₄ electrodes). In Chapter 3, focusing on the role of network homogeneity/inhomogeneity on electrode reaction, I prepared “defect-controlled TetraPEG gel electrolyte” in ionic liquid (IL)-based electrolyte and its electrochemical properties were investigated in detail. Time-resolved UV/Vis spectroscopy revealed that network defects can be successfully introduced into the TetraPEG network by adjusting the concentration ratio of two TetraPEG prepolymers. A linear relationship between network defects and electrochemical properties was found; i.e., Li-ion reactivity (graphite electrode reaction) are gradually enhanced with increasing network defects in the gels, which is due to improved interfacial resistance on electrode/electrolyte interface. In Chapter 4, a new in-situ gelation method in the TetraPEG-based gel electrolyte system is proposed. Based on chemical reaction kinetics, the TetraPEG gelation could be freely controlled in the time-range of seconds to days in nonflammable

electrolyte solution (ionic liquid) containing a small amount of neutral base catalyst. Based on this finding, “in-situ gelation method” was established and applied to EDLC system: injecting a prepolymer solution into an electrochemical coin cell to directly form the TetraPEG gel at complete reaction time. The resulting TetraPEG gel exhibited high network connectivity ($p > 98\%$) and superior rate performance compared to the TetraPEG gels prepared by conventional casting method. I thus concluded that “in-situ gelation method” proposed herein is a promising option to drastically improve electrochemical properties in polymer gel electrolyte system, which is largely different from the conventional gels prepared from a classical casting method. In Chapter 5, I extend my study to “highly concentrated electrolyte” (i.e., solvent-in-salt system), which is well known as a novel electrolyte material for enabling high-rate charge/discharge and high electrochemical stability. The TetraPEG network can be successfully formed in acetonitrile (AN)-based concentrated electrolyte (Li salt concentration: $c_{Li} = 4.2 \text{ M}$) to be nearly ideal polymer network gels with $p > 90\%$, which can be applied to LIC electrolyte materials to exhibit 335 mAh g^{-1} for graphite anode and 99 F g^{-1} for activated carbon cathode. This result indicates that the current TetraPEG gel electrolyte with AN-based concentrated electrolyte is applicable to lithium-ion capacitors (LICs). Finally, I summarize overall conclusion in Chapter 6, including future works contributing to the development of safer electrolyte materials for EESDs.

(様式9号)

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏名	Han Jihae
審査委員	主査：藤井 健太
	副査：中山 雅晴
	副査：鬼村 謙二郎
	副査：酒多 喜久
	副査：山吹 一大
論文題目	Homogeneous Polymer Network Gel Electrolytes for Energy Storage Applications (均一網目高分子ゲル電解質の開発とエネルギー蓄電デバイスへの応用)
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>リチウムイオン電池 (LIB) などのエネルギー蓄電デバイス開発において「安全性・信頼性」は最重要課題である。しかしながら、現行の商用 LIB では電解質成分に可燃性の有機溶媒を使用しているため、液漏れや発火・爆発など、安全面に本質的な問題を抱えており、LIB の大型化・高性能化を妨げている。したがって、安全を担保した電解質材料の開発、すなわち、電解質の固体化や不燃化に関する研究が必要不可欠であり、世界レベルで急速に研究が進展している。高分子網目で電解液を擬固体化した「高分子ゲル電解質」は、安全面に関わる懸念事項を解消する手段の一つであるが、実用レベルの機械的強度を満足する自立膜を得るには、高い高分子量 (20 wt% 以上) が必要となり、結果として、イオン輸送特性や電池特性を支配する電解液の含有量が相対的に制限されるという普遍的課題が存在する。そこで本研究では、このトレードオフ問題の根本的解決手段として「均一網目高分子」に着目し、これを電解液の不燃化技術と組み合わせることで、実用に耐えうる機械的強度と安全性を兼備した新規ゲル電解質を提案するための系統的研究を実施した。</p> <p>第1章では、LIB 研究の一般論について述べるとともに、電解液の不燃化技術および擬固体化技術について概観し、本研究で取り上げるテトラポリエチレングリコール (TetraPEG) をプレポリマーとする高分子ゲルの特徴を説明するとともに、本研究の目的および意義を明確にした。第2章では、TetraPEG ハイドロゲルを真空乾燥して得られる均一網目ドライゲルを用いて、不燃性を示すフッ素化リン酸エステル溶媒を1成分とする不燃性 LIB 電解液をゲル化 (再膨潤法) し、その基礎物性 (平衡膨潤挙動、力学特性、イオン伝導度) および電気化学特性 (電気化学的安定性、電極反応特性) を評価した。第3章では、高分子網目の均一・不均一性が電極反応にどのような影響を及ぼすのかに着目し、網目均一性 (結合欠陥率) を意図的に制御したゲル電解質を調製し、そのゲル化過程および電気化学特性を詳細に調べた。結果として、(1)網目均一性の指標となる架橋率 p を決定することでゲルの結合欠陥性を定量的かつ意図的に導入できること、架橋率</p>	

(様式 9 号)

p と電気化学特性（グラファイト負極に対する充放電反応）にはトレードオフの関係があることを見出した。第 4 章では、不燃性電解液（溶媒：イオン液体）中で TetraPEG を直接架橋する手法（直接ゲル化法）を確立し、電気化学コインセル中に高分子溶液を注入するだけでゲル電解質が生成する「in-situ ゲル化法」を提案した。in-situ ゲル化法による TetraPEG ゲル電解質（架橋率 $p > 95\%$ ）は、従来法（キャスト法）に比べて電極/電解液界面の抵抗が劇的に改善され、高分子ゲルでありながら液体電解液と同等の電気化学特性（電気二重層キャパシタ特性）を示すことがわかった。第 5 章では、高速充放電を可能とする新規電解質材料として期待される「超濃厚(solvent-in-salt)電解液」に直接ゲル化法を適用した。得られたゲル電解質に対してグラファイト負極および活性炭正極に対する電気化学特性を調べ、このゲルが Li イオンキャパシタ用ゲル電解質として適用可能であることを実証した。第 6 章では、本研究で得られた結論を要約するとともに、エネルギー蓄電デバイス用ゲル電解質としての可能性、今後の課題について述べた。

公聴会は対面形式で行い、学内から 18 名の参加者があった。公聴会における主な質問は、1) 電池、キャパシタなど、それぞれの電気化学デバイスで求められる電解質の役割・性能、2) ゲルの力学特性に及ぼす Li イオンの効果、3) ゲル化の速度と電気化学特性の関係など、実用・学術の両面から多岐にわたる内容であった。いずれの質問に対しても発表者からの的確な回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、有効性、実用性ともに優れ、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。論文内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、関連論文の発表状況は下記のとおりである。（関連論文 計 2 編）

- 1) Jihae Han, Mari Yoshitake, Takamasa Sakai, Nobuko Yoshimoto, Masayuki Morita, and Kenta Fujii, “Electrochemical Properties of a TetraPEG-based Gel Electrolyte Containing a Nonflammable Fluorinated Alkyl Phosphate for Safer Lithium-ion Batteries”, *Chem. Lett.*, 47, 909-912 (2018).
- 2) Mari Yoshitake, Jihae Han (co-first), Takamasa Sakai, Masayuki Morita, and Kenta Fujii, “TetraPEG Network Formation via a Michael Addition Reaction in an Ionic Liquid: Application to Polymer Gel Electrolyte for Electric Double-layer Capacitors”, *Chem. Lett.*, 48, 704-707 (2019).