

# 博士学位論文要約

## 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)

Han Jihae

Division of Material Sciences and Engineering,  
Graduate School of Sciences and Technology for Innovation,  
Yamaguchi University

## <目次>

### 1. 博士学位論文の要約

#### 1.1 博士論文各章の要約

##### 1.1.1 博士論文全文の要約

##### 1.1.2 第1章～第6章

#### 2.2 本博士論文に関連する研究業績

## 1. 博士学位論文の要約

### 1.1 博士論文各章の要約

#### 1.1.1 博士論文全文の要約

本博士論文では、均一高分子網目を機能性電解液技術、具体的には、電解液の不燃化技術と組み合わせ、実用に耐えうる機械的強度とリチウムイオン電池 (LIB) の安全性を両立した新規ゲル電解質を開発した。また、高分子の均一性が力学特性だけでなく、LIB の電気化学特性にどのような影響を与えるかに着目した系統的研究を行った。

LIB 電池や電気二重層キャパシタ (EDLC) を始めとする電気化学デバイスを構成する基本材料は電極 (正極・負極) と電解質である。電極の材料開発とそれに伴

う反応機構の多様化は近年著しく、これに合わせて電解質（電解液）に求められる機能もますます高度化、細分化されている。現行 LIB の電解液として、主溶媒に有機溶媒を使用した液体電解液は「安全性・信頼性」に恒常的な問題を抱えており、これが蓄電デバイスの大型化、高電圧化を妨げる要因となっている。したがって、安全性の高い電解質材料の開発、すなわち、電解質の不燃化、全固体化や高分子網目によるゲル化に関する技術開発が必要であり、世界的に研究が活発化している。中でも、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、安全面に關わる懸念事項を解消するソフトマテリアルとして注目を集めており、基礎・応用の両面から多数の報告がある。しかしながら、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。この「トレードオフ問題」へのアプローチとして、高分子網目を工夫することにより低い高分子量で高強度かつ高靱性なゲルを作製する研究（スライドラングゲル、ダブルネットワークゲル、均一網目ゲルなど）が報告されはじめ、特に、4分岐ポリエチレングリコール（TetraPEG）高分子を水溶液中でゲル化した「均一高分子網目ゲル」は、変形に伴う応力の集中を均一に分散できる特徴に由来して、5 wt%以下という極めて低い高分子量で強靱な自立膜（ハイドロゲル）を作製することができる。

本博士論文では、TetraPEG 高分子を用いた均一高分子網目に電解液を擬固体化した新規高分子ゲル電解質に着目し、その基礎物性（力学特性、イオン輸送特性など）と電気化学特性の関係を実験的に調べ、電解質材料としての特徴を明確にすることを目的とした。

### 1.1.2 第1章～第6章

博士論文第1章では、リチウムイオン電池 (LIB)、電気二重層キャパシタ (EDLC)、リチウムイオンキャパシタ (LIC) のエネルギー蓄電デバイスの研究の一般論について述べると共に、電解液の不燃化および擬固体化技術、高分子網目の均一・不均一性について概観し、本研究の目的および意義を明確にした。

続く博士論文第2章「**TetraPEG Gel Electrolyte containing a Nonflammable Organic Electrolytes**」では、水溶液中で作製した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）を調べた。具体的に、末端にアミンと活性エステル (NHS) を有するTetraPEG (TetraPEG-NH<sub>2</sub>およびTetraPEG-NHS) を用いて、それぞれを溶解したマクロマー水溶液を等モル比で混合するだけで末端交差反応が起こり、アミド結合が

生成される。このアミド結合が架橋点となり、結合欠陥の少ない均一網目を形成したハイドロゲルが作成できる。上記で述べた再膨潤法により不燃性LIB電解液を保持したTetraPEGゲル電解質は、5.6 wt%の少ない高分子量にも関わらず、実用に耐える機械的強度（延伸倍率3倍、破断強度60 kPa）を示した。また、LIB電池への適用性を調べたところ、一般的な電極材料（グラファイト負極、LiFePO<sub>4</sub>正極）に対して良好な充放電特性を示し、電解質材料として十分に適用可能であることがわかった。

**博士論文第3章「Role of Network Defects on Electrode Reaction in Ionic Liquid-Based TetraPEG Gel Electrolytes」**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た。先行研究により TetraPEG ゲルの網目不均一性とその力学特性およびポリマー構造について報告されている。本章では、網目均一性（結合欠陥率）を意図的に制御した TetraPEG ドライゲルを用いてゲル電解質を調製し、その電気化学特性を詳細に調べた。TetraPEG 反応末端の混合比を任意の割合に調節した高分子溶液のゲル化過程を時分割分光光度測定により調べたところ、TetraPEG のゲル化メカニズムは末端混合比に依存しないこと、そのゲル化速度は末端濃度の二次式で記述できることがわかった。得られた速度定数に基づいて、網目均一性の指標となる架橋率  $p$  を決定し、TetraPEG 末端の混合比のみで結合欠陥を意図的に導入できることを実証した。異なる架橋率を持つ LIB 用ゲル電解質

(溶媒：不燃性イオン液体) に対してイオン伝導性、電極反応特性 (グラファイト負極に対する挿入脱離反応) を調べたところ、架橋率  $p$  と電気化学特性はトレードオフの関係にあることを見出した。網目の不均一性 (結合欠陥) が増加するほど電気化学特性は向上し、 $p = 67\%$ ゲルでは対応する高分子を含まない液体電解液に匹敵する性能を示した。これは、ゲルの網目構造が電極/電解質接触面の濡れ性に寄与することを示唆しており、実際に、網目の均一性・不均一性と界面抵抗値が相関していることがわかった。

**博士論文第4章「TetraPEG Network Formation via a Michael Addition Reaction in an Ionic Liquid」**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) について検討した。第2と3章で使用したTetraPEGの末端の組み合わせでは、架橋点となるアミド結合ができるとともに、プロトンとNHS<sup>-</sup>イオンの副生成物を生成する。これは電気化学特性の劣化の原因となるため、多段階のプロセスにより副生成物を取り除いた高分子支持体を電解液に再膨潤した高分子ゲル電解質を使用してきた。そこで、本章では、副生成物を発生しない新規TetraPEGに着目した。具体的には、マレイミドおよびチオール末端を有するTetraPEG (TetraPEG-MAおよびTetraPEG-SH) を使用した。このTetraPEGのゲル化反応は、マレイミドと解離したチオラートアニオンとのマイケル付加反応により進行する。不燃性電解液中にTetraPEGを溶解しただけではゲル化が全く起こらないもの

の、イオン液体カチオンと類似骨格を有する中性塩基を触媒として添加すると、ゲル化反応は速やかに進行し、反応速度定数を定量的に決定することができた。これにより、中性塩基の濃度によりゲル化時間を秒～日の範囲で制御することが可能となり、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」を確立した。In-situゲル化法によるTetraPEGゲル電解質（架橋率  $p > 98\%$ ）は、従来法（キャスト法：自立膜を作成する法）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。

**博士論文第 5 章「TetraPEG Gel Electrolytes Prepared in Salt-Concentrated Electrolytes」**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。第 4 章の直接ゲル化法により作成した TetraPEG イオンゲルを、EDLC の非ファラデー反応とともに化学反応により作動するリチウムイオンキャパシタ (LIC) への応用を試みた。TetraPEG ゲル化の反応場としてアセトニトリル (AN) 中に Li 塩を大量に溶解した超濃厚電解液 (Li 塩濃度： $4.2 \text{ mol dm}^{-3}$ , Li : AN = 1 : 1.8 by mol) を選択し、ゲル化反応を試みた。その結果、イオン液体（第 4 章）とは大きく異なり、触媒となる中性塩基の存在なしで定量的にゲル化が進行し、架橋率  $p > 90\%$  の均一網目ゲルを作製することに成功した。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 LIC 用ゲル電解質として適用可能であることを実証した。

博士論文第 6 章では、博士論文各章から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。

## 2.2 研究業績一覧

### 2.2.1 査読付学術論文

#### 2.2.1.1 本博士論文に関連する学術論文

- J. Han, M. Yoshitake, T. Sakai, N. Yoshimoto, M. Morita, and K. Fujii, “Electrochemical Properties of a TetraPEG-based Gel Electrolyte Containing a Nonflammable Fluorinated Alkyl Phosphate for Safer Lithium-ion Batteries”, *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 909-912.

(Related Articles : Chapter 2)

- M. Yoshitake, J. Han (co-first), T. Sakai, M. Morita, and K. 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.*, **2019**, 48, 704-707. (Related Article: Chapter 4)

#### 2.2.1.2 参考論文

- J. Han, N. Yoshimoto, Y. M. Todorov, K. Fujii, and M. Morita, “Characteristics of the electric double-layer capacitors using organic electrolyte solutions containing different alkylammonium cations”, *Electrochimica Acta*, **2018**, 281, 510-516.

(Related Article: Chapter4)

- M. Sogawa, S. Sawayama, J. Han, C. Satou, K. Ohara, M. Matsugami, H. Mimura, M. Morita, and K. Fujii, “Role of Solvent Size in Ordered Ionic Structure Formation in Concentrated Electrolytes for Lithium-Ion Batteries” *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 8699-8708. (Related Article: Chapter 5)

- S. Matsuura, M. Shibata, J. Han, and K. Fujii, “Polymer Gel Electrolyte Prepared by “Salting-In” Poly(ethylene glycol) into a Phosphonium-Based Ionic Liquid with a Lithium Salt”, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2, 1276-1282.

(Related Articles: Chapter 3, 4, 5)