

(様式 11)

平成 29 年 2 月 15 日

## 学 位 論 文 審 査 要 旨 (課程博士)

東京農工大学大学院工学府長 殿

審査委員	主査	下村 武史
	副査	臼井 博明
	副査	齋藤 拓
	副査	尾池 秀章
	副査	富永 洋一
	副査	



学位申請者	応用化学専攻      平成 26 年度入学      学籍番号 14832203
	氏 名 杉原 直樹
申請学位	博 士 (工学)
論文題目	Ionic Conduction and Mechanical Studies on Slide-Ring Gel Electrolytes for Lithium Ion Batteries with Safe and Higher Performance
論文審査要旨 (2000 字程度)	
<p>本論文は、近年急速な発展を遂げているパワーデバイス的一种であるリチウムイオン二次電池の、安全性の向上ならびに高性能化を目指し行われた研究についてまとめたものである。現在リチウムイオン二次電池はその高いエネルギー密度から様々な製品に利用されている一方で、発火・爆発などといった事故も数多く起きている。そのため、安全性向上の手段の一つである高分子ゲル電解質の利用に着目した。高分子ゲル電解質は電解液の漏洩や揮発といった安全性の問題点を解決できる一方、高いイオン伝導性と高い力学強度の両立が困難であるといった問題点がある。そこで本研究では、従来ゲルとは異なり、“8 の字”型の動く架橋点をもつ新規ゲルであるスライドリング (SR) ゲルの利用を提案する。</p> <p>第一章では、リチウムイオン二次電池の現状と高分子ゲル電解質について述べた。そして、SR ゲルの構成物質や特性についての詳細をまとめている。</p> <p>第二章では、リチウムイオン二次電池に用いられる有機溶媒とリチウム塩の混合液を電解液として用いて SR ゲルを膨潤させることにより、実際のリチウムイオン二次電池用高分子ゲル電解質としての性能について検討した。未修飾、メチル (Me) 修飾の SR ゲルを電解液で膨潤させた SR ゲルのイオン伝導率は、Me 修飾率の上昇、架橋剤量の減少にともない上昇することがわかった。そのモル伝導率は最大で電解液単体の約 90% であり、また活性化エネルギーも電解液単体と非常に近いことから、SR ゲル電解質は電解液単体と近い挙動を示すことが判明した。また電位窓を測定したところ、SR ゲル電解質は架橋剤量問わず、全て 5.5 V であることがわかった。この値は他の電解液の電位窓と比較しても遜色ない値であり、このことより SR ゲルは電位窓に影響を及ぼさないことが示された。さらに圧縮による力学測定を行うことで、SR ゲル電解質全体の対圧縮性を検討した結果、</p>	



## 論文審査要旨

架橋剤量の減少にともないヤング率が低下することがわかった。また圧縮後のゲルについて、架橋剤量が多いものは破断が確認され、少ないものでは破断が確認されなかった。このことにより、架橋材量が少ないものは応力を分散しやすく破断しないといったことが示された。以上のことより、SR ゲル電解質は高いイオン伝導性と高い力学特性の両立が可能であることがわかり、次世代型高分子ゲル電解液足りうる性能をもつことが証明された。

第三章では、優れた特性をもつイオン液体を電解液として使用し、SR ゲルを膨潤させることにより、ゲルの構造によるイオン輸送への影響について検討した。親水性のイオン液体で膨潤した SR ゲルのイオン伝導率を測定したところ、ポリマー体積の影響を補正したモル伝導率は、最大でイオン液体単体の 93%と非常に高い数値を示すことがわかった。また、膨潤率をもとに網目サイズを算出し、モル伝導率と比較したところ、ゲルの網目構造によるイオン伝達の阻害が見られた。さらに膨潤率を制御したゲルを用い、圧縮しながらイオン伝導率を測定したところ、低い圧縮率ではイオン伝導率が上昇したものの、高い圧縮率では減少に転じた。これは低い圧縮率では、圧縮に対し垂直方向に網目が広がることでイオンの移動が容易になった一方、高い圧縮率では圧縮方向の網目が三次元的に近接し、横方向へのイオンの移動が抑制された結果、イオンが網目にトラップされてしまったことによるものであることを明らかにした。

第四章では、リチウムイオン二次電池の電極に対する水の影響を考慮し、ゲル内に水を含まないようにするため、疎水性のイオン液体とリチウム塩の混合液を電解液とし、さらなる発展型高分子ゲル電解質としての性能を検討した。SR ゲルの前駆体であるポリロタキサンと電解液、そしてそれらの混合物の ATR-IR を測定した結果、リチウムイオンによってシクロデキストリン間の水素結合が切断されることが判明した。このため、SR ゲルは本来親和性の低い疎水性のイオン液体でもリチウム塩が介在することにより膨潤が可能になった。またリチウム塩濃度を変化させ膨潤率、イオン伝導率を測定したところ、低濃度ではそれぞれ上昇し、高濃度では減少に転じることが示された。これは低濃度側ではリチウムイオンによる水素結合切断の効果が増加したためであり、高濃度側ではシクロデキストリン間でリチウムイオンによる物理架橋が形成したためゲル網目が縮小し、膨潤率が減少ならびにイオン伝導率も減少したと考えられる。またリチウムイオン二次電池を構成した際に考えられる、リチウムデンドライトの析出や電極活物質の脱落といった高分子ゲル電解質へのダメージを想定し、ゲルにピンを突き刺し貫通するまでの応力と歪みを測定する突き刺し試験を力学試験として行った。その結果、破断歪みは最大で 3500%以上と、従来の高分子ゲル電解質の 10 倍以上も伸びることが判明した、また破断応力はリチウムイオン濃度の上昇にともない上昇することが判明した、これはリチウムイオンによる擬似的かつ有効な物理架橋がゲル内で形成されたためであることを見出した。