OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Mechanically Tailored Polymer-Based Artificial Solid Electrolyte Interphases Enabling Durable Lithium Metal Anode Cycling
Author(s)	Wang, Henan
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/105268
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

Form 3

Abstract of Thesis

Name （Henan Wang）	
Title	**Mechanically Tailored Polymer-Based Artificial Solid Electrolyte Interphases Enabling Durable Lithium Metal Anode Cycling** （機械的特性がチューニングされたポリマーベース人工固体電解質界面層によるリチウム金属負極のサイクル安定化）

To achieve further improvements in energy density, lithium metal anodes hold great application potential, which offer a significantly higher theoretical capacity (3860 mA h g^{-1}, approximately ten times that of graphite) and the lowest redox potential (−3.04 V vs. the standard hydrogen electrode). Despite their advantages, lithium metal anode face substantial challenges regarding safety and cyclability, blocking their commercial application. Lithium metal is highly reactive, forming a solid electrolyte interphase (SEI) layer upon contact with the electrolyte. The mechanical property of the SEI formed in conventional liquid electrolytes is insufficient, and during charge-discharge cycling, the SEI breaks down, leading to dendrite growth. Addressing these issues is essential to unlocking the potential of lithium metal anodes in next-generation energy storage systems. The design and application of artificial SEIs (A-SEIs) have emerged as a promising solution. In this thesis, the applicant proposes a multiscale modulation framework based on polymer molecular interactions for the design of A-SEIs to achieve interfacial stability and battery performance optimization of lithium metal anodes.

A clear understanding of the design principles and modification strategies for these coatings needs to be first established. A hydrogen-bonded polymer gel composed of methyl methacrylate (MMA), *N*-methyl methacrylamide (NMMAm), and methacrylic acid (MAAc) is utilized as an artificial protective layer for lithium anodes. By adjusting the monomer ratio without changing the overall composition, protective layers with different mechanical properties can be obtained. The effects of artificial protective layers with different mechanical properties on lithium dissolution and deposition behaviors were systematically investigated by assembling Li||Li cells and Li||NMC622 full cells. The results indicate that low-modulus, high-elongation gels excel under conditions of low current density and high capacity, effectively adapting to the anode's volumetric changes without cracking. Conversely, high-modulus gels are more effective at high current densities, suppressing dendrite formation and ensuring uniform lithium deposition.

More than basic, reducing the need for complex modifications and low-cost scalability have become key directions in the design of A-SEIs. This chapter innovatively introduces an artificial protective layer based on a chain entanglement-mediated self-healing mechanism, which relies solely on the physical entanglement of ultra-high molecular weight polymers (defined as UHMW PMMA) to achieve dynamic repair and flexible adaptation. This simple composition design reduces the synthetic complexity and buffers the volume change of lithium and repairs cracks through the rearrangement of chain entanglements, enhancing the interface stability of lithium metal anodes, and achieving over 1000 hours of stable operation in Li||Li half cells and long cycle life and capacity retention in Li||NMC622 full cells. The chain entanglement mechanism proposed in this study provides a more facile and scalable strategy, demonstrating that minimizing components can lead to efficient self-healing and performance enhancement, thus opening up new paths for the design of A-SEIs in lithium metal batteries.

The applicant’s research establishes a design framework that links polymer molecular architecture to interfacial mechanics and electrochemical stability. By demonstrating that both hydrogen-bond engineering and entanglement-induced self-healing can be optimized for specific operation regimes, this work advances the development of robust, scalable A-SEIs and provides guiding principles for realizing high-energy-density lithium metal batteries.

様式７

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　　名　　(Henan Wang)			
論文審査担当者		（職）	氏　　名
	主 査	教　授	中西　周次
	副 査	教　授	福井　賢一
	副 査	教　授	倉持　光
	副 査	主幹研究員	西川　慶（国立研究開発法人物質・材料研究機構）

論文審査の結果の要旨

エネルギー密度の高い次世代二次電池の開発への社会的要求が高まっており、中でも負極としてリチウム金属を使用するリチウム負極電池は大きな期待を集めている。しかし、リチウム金属負極は安全性やサイクル寿命に関して大きな課題を抱えており、このことが実用化を阻む大きな要因となっている。リチウム金属は非常に反応性が高く、電解液と接触すると固体電解質界面（SEI）層を形成する。従来の液体電解液で形成されるSEIは機械的強度が不十分であり、充放電サイクル中に破壊され、デンドライトの成長とそれによる短絡を引き起こす。本論文において、申請者は、SEIの機械的強度の設計と制御に着目し、高分子ベースの人工SEI（A-SEI）に関する研究を実施している。第1章では、A-SEIの研究背景と最近の研究動向に関する包括的な説明がなされた上で、本研究の位置づけについて述べられている。

第2章では、メチルメタクリレート（MMA)、N-メチルメタクリルアミド（NMMAm)、メタクリル酸（MAAc）からなる水素結合性ポリマーゲルのA-SIEとしての性能が調べられている。全体組成を変えずにモノマー比を調整することで、異なる機械特性をもつA-SEIを作製し、それがリチウムの溶解・析出挙動に与える影響を、Li||Liセルおよび Li||NMC622電池系において系統的に調べている。その結果、低弾性で高伸長率のゲルは低電流密度・高容量条件下で、また高弾性ゲルは高電流密度条件でそれぞれ有効に均一なリチウム析出・溶解を進行させることが明らかにされた。第3章では、高分子鎖の絡み合いによる自己修復機構に基づくA-SEIの特性について調べられている。この自己修復性は、超高分子量ポリメチルメタクリレート（UHMW PMMA）の物理的絡み合いのみにより達成される。このシンプルな組成設計により合成の複雑さを低減すると共に、充放電に伴うリチウムの体積変化の緩和と、高分子鎖の絡み合いの再配置によってA-SEIの亀裂修復を試みている。その結果、リチウム金属負極の界面安定性が向上し、Li||Li半電池で1000時間以上の安定動作を確認し、Li||NMC622全電池でも長寿命かつ高容量保持が達成されている。これらの優れた特性への自己修復性の寄与は確定的ではないが、超高分子量ポリマーの将来性を示唆する結果が得られた。

以上のように、本研究では、高分子ベースのA-SEI創成に関する新しい設計戦略が提示されている。さらに、提示された新しいコンセプトは高分子モデル材料を用いて実験的に検証されている。これは、A－SEIの設計および合成、ひいては金属リチウムの負極としての利用に繋がる重要な基礎的知見であり、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。