

## 学位論文要旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| 学位論文題目<br>(Dissertation Title) | エーテル系ポリマー電解質での高リチウムイオン伝導性を実現するニトリル基とアルキル基を用いた配位構造の制御 |
| 氏名(Name)                       | 崔 亮秀   |

リチウムイオン電池は高いエネルギー容量を有しており、広く電子機器に用いられる。一方で、事故報告が相次ぐなど、安全性に問題を抱える。これは、電解質に熱的に不安定な有機溶媒を用いるためである。リチウムイオン電池、あるいは将来的に実用化が期待される次世代リチウム電池の安全性向上のために、既存の有機溶媒を用いた電解質を、難燃性の固体電解質へと代替することが検討されている。中でも、高い電極親和性を有し、取り扱いが容易な、ポリマーを用いた電解質（ポリマー電解質）が期待される。しかし、ポリマー電解質においてはリチウムイオン（ $\text{Li}^+$ ）伝導性の低さが課題である。

$\text{Li}^+$ 輸送特性は、大きくポリマー鎖の運動性、リチウム塩の解離性、及び $\text{Li}^+$ の輸送機構に支配される。しかし、これらの物性を制御し、高い $\text{Li}^+$ 伝導性を発現するポリマーの構造設計の指針は未だ充分には構築されていない。そこで、本研究ではこれらの物性に影響しうるファクターとして、 $\text{Li}^+$ とポリマーが相互作用する時に形成する微小な局所構造である配位構造に着目し、その影響の解明と制御を試みた。検討においては、ポリマーとリチウム塩から成る最も単純な系を用い、配位構造を観察し、各種測定によって得られた $\text{Li}^+$ 輸送特性と関連づけて、その影響を考察した。

ポリマーには先行研究に広く利用されるエーテル系ポリマーの一種であるポリオキセタンに、種々の分子構造因子を導入した一連のポリマー系列を合成した。(図) 分子構造因子としては、特異な極性的/立体的性質をもたらすニトリル基、及びアルキル基を導入した。また、リチウム塩としては高い塩解離性と構造安定性を有するリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド( $\text{LiTFSA}$ )を使用した。配位構造の解明には分光学的または計算化学的手法を用いた。また、電気化学的手法で直接的に $\text{Li}^+$ 輸送特性を観察するとともに、熱分析を含めた種々の測定によって、ポリマー鎖の運動性や塩解離性など、 $\text{Li}^+$ 輸送特性に対して支配的な特性を評価することで、包括的な議論を行った。

Chapter 1では、ポリオキセタン系電解質における側鎖極性基が配位構造及び $\text{Li}^+$ 輸送特性に及ぼす影響を検討した。側鎖にエーテル基、またはニトリル基を導入したポリマー(PCEO, PEMO)について比較を行った結果、エーテル基を側鎖に有するPEMO電解質では、一般的なポリマー電解質と同様に、塩濃度の上昇に伴いポリマー鎖の運動性が低下した。これは、エーテル基が $\text{Li}^+$ へ配位することで、強固な配位構造が形成されるためである。一方で、ニトリル基を有するポリマー電解質では、逆の傾向を示した。これは、ニトリル基が $\text{Li}^+$ へ配位したことで、ポリマー鎖運動性の一因となるニトリル基の双極子間相互作用が緩和したためである。また、ニトリル基は電解質の誘電率を高め、塩解離性を上昇することでさらに $\text{Li}^+$ 輸送へと寄与すること明らかとなった。

Chapter 2では、PCEOと同様にニトリル基を有しながら、側鎖のエチル基を排したPCHOとの比較を行った。PCHOではPEMOと同様に、塩濃度の上昇に伴うポリマー鎖運動性の低下が観察された。PCEOと

異なり、PCHO ではエーテル基が  $\text{Li}^+$  へと配位していたためである。PCHO との比較から、PCEO 上のエチル基の立体障害が、ポリマー鎖の運動性低下の原因となるエーテル基による  $\text{Li}^+$  への配位を適度に緩和し、ニトリル基による  $\text{Li}^+$  への配位を促進していることが明らかとなった。このエーテル基の配位性の緩和は、PCEO の高い  $\text{Li}^+$  輸率にも貢献した。

Chapter 3 では、高い  $\text{Li}^+$  輸送特性を示した PCEO 電解質の詳細な配位構造の解明のために、分子動力学 (MD) シミュレーションを分光分析と組み合わせた解析を行なった。その結果、ニトリル基が形成する配位構造で生じる空隙が、極性基間の  $\text{Li}^+$  の交換を促進することが示唆された。また、ニトリル基とエーテル基の協奏的な配位が、隣接位間での短距離イオン輸送を促進すると同時に、高いポリマー鎖運動性による良好な長距離イオン輸送を同時にもたらすことが明らかとなった。

Chapter 4 では、Chapter 2 での影響が示唆された非極性基の寄与のさらなる解明のために、長さの異なるアルキル側鎖 ( $-(\text{CH}_2)_m-\text{H}$ ,  $m = 1, 2, 4, 6, 8, \text{および } 12$ ) を導入したポリオキセタン系電解質の特性を比較した。 $m = 2$  以上の長さのアルキル側鎖は、その立体障害によってエーテル基の  $\text{Li}^+$  への配位を抑制することが明らかとなった。これは、塩添加によるポリマー鎖運動性の低下を抑えるだけでなく、電極-電解質界面での  $\text{Li}^+$  輸送を促進した。この系列での  $\text{Li}^+$  輸送特性は、アルキル側鎖の伸長に伴う内部可塑効果によるポリマー鎖運動性の上昇、及び極性の低さによる塩解離性の低下の釣りの結果として、 $m = 2-6$  で高くなることが明らかとなった。

以上の検討によって、ポリエーテル系電解質の強固な配位構造を緩和することで、効率的な  $\text{Li}^+$  輸送が可能であることが明らかとなった。また、配位構造の緩和のために、ニトリル基の直線的な構造によってもたらされる空隙や、アルキル基の立体障害が有用であることが明らかとなった。

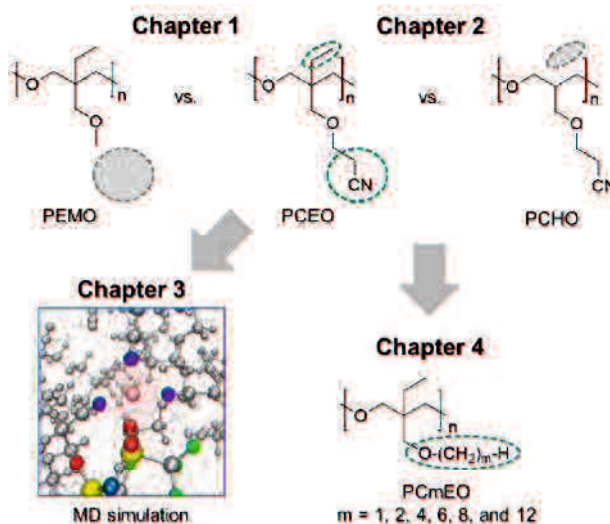


図 各章で電解質に用いたポリマー構造、及び実験手法

(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  | 崔 亮秀   |
| 審 査 委 員  | 主 査： 堤 宏守  |
|  | 副 査： 鬼村謙二郎   |
|  | 副 査： 西形孝司  |
|  | 副 査： 山吹一大  |
|  | 副 査： 片山 祐  |
| 論 文 題 目  | The control of the coordination structure using nitrile group and alkyl group for ether-based polymer electrolytes realizing high lithium-ion conductivity<br>(エーテル系ポリマー電解質での高リチウムイオン伝導性を実現するニトリル基とアルキル基を用いた配位構造の制御) |
| <p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>ポリマー電解質はリチウムイオン二次電池 (LIB) の安全性向上や薄型化に寄与する材料として注目されている。ポリマー電解質は極性基を有するポリマーと無機塩から構成されており、添加した無機塩のポリマー中における解離状態と生成したリチウムイオン (Li<sup>+</sup>) のポリマー鎖の運動による輸送が、その性能などを左右することは知られている。しかしながら、LIB に適用可能なポリマー電解質を実現するためのポリマー構造の設計方針に関しては未解明の部分も多い。</p> <p>本論文は、構造を種々変えたポリマーを用いた実験から、Li<sup>+</sup>の配位に関して、側鎖の立体的な寄与や共存する極性基との相互作用について明らかにすると共に、分子動力学的手法 (MD) と分光学的手法を組み合わせることにより電解質内部の状態を解析、それらの結果に基づいたポリマー電解質として最適なポリマー構造の設計指針を提示している。</p> <p>第 1 章では、ポリオキセタン系電解質における側鎖極性基が配位構造及び Li<sup>+</sup>輸送特性に及ぼす影響を検討している。側鎖にエーテル基やニトリル基を導入したポリマー (PCEO と PEMO) について比較を行った結果、エーテル基のみ側鎖に有する PEMO 電解質では、添加塩濃度の上昇に伴いポリマー鎖の運動性が低下した。これは、エーテル基が Li<sup>+</sup>へ配位することで、強固な配位構造が形成されるためと考えられた。一方、ニトリル基を有するポリマー電解質 (PCEO) では、これとは逆の挙動を示した。これはニトリル基が Li<sup>+</sup>に配位したことで、ポリマー鎖運動を抑制していたニトリル基の双極子間相互作用が緩和されたためである。</p> <p>第 2 章では側鎖にニトリル基を有し、エチル基を持たない PCHO を合成、PECO との比較を行った。PCHO では PEMO と同様な塩濃度の上昇に伴うポリマー鎖運動性の低下が観察された。これは PCHO では主鎖エーテル基に Li<sup>+</sup>が配位したためである。PCHO との比</p> |  |

(様式 9 号)

較から、PCEO のエチル基による立体障害が、ポリマー鎖の運動性低下の原因となる主鎖エーテル基への  $\text{Li}^+$  の配位を緩和し、ニトリル基への  $\text{Li}^+$  の配位を促進していることが明らかとなった。

第 3 章では優れた  $\text{Li}^+$  輸送特性を示した PCEO 電解質内部の詳細な配位構造の解明のために、MD と分光学的分析による解析を行なった。ニトリル基が形成する配位構造により生じる空隙が、極性基間の  $\text{Li}^+$  の交換を促進することが示唆された。また、ニトリル基とエーテル基の協奏的な配位が、隣接位間での短距離イオン輸送を促進すると同時に、高いポリマー鎖運動性による良好な長距離イオン輸送を同時にもたらすことが明らかとなった。

第 4 章では非極性基の寄与の解明のために、長さの異なるアルキル側鎖を導入したポリオキセタン系電解質の特性を比較した。アルキル側鎖は、その立体障害によって主鎖エーテル基の  $\text{Li}^+$  への配位を抑制することが明らかとなった。この系ではアルキル側鎖の伸長に伴う内部可塑効果によるポリマー鎖運動性の上昇、及び極性の低さによる塩解離性の低下の拮抗として中程度の鎖長を有するポリマーにおいて  $\text{Li}^+$  輸送特性が向上した。

総括するとポリエーテル系電解質において、ポリマーと  $\text{Li}^+$  間の強固な配位構造を緩和することにより効率的な  $\text{Li}^+$  輸送が可能であることが明らかとなった。この配位構造の緩和には、ニトリル基の直線的な構造によってもたらされる空隙やアルキル基の立体障害が有用であることが明らかとなった。

公聴会における主な質問内容は、(1)この系が実用化されるために解決されるべき課題、(2)このポリマー電解質を用いた試作セルの充放電特性や耐久性に関する質問などであり、いずれの質問に対しても発表者からの確かな回答がなされた。

以上より、本論文は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士（学術）の論文に十分値するものと判断した。

論文内容及び審査会、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、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである。（関連論文 計 3 編）

- 1) Ryansu Sai, Kazuhide Ueno, Kenta Fujii, Yohei Nakano, Naho Shigaki and Hiromori Tsutsumi, Role of polar side chains in  $\text{Li}^+$  coordination and transport properties of polyoxetane-based polymer electrolytes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 巻, 7 号, 5185–5194 (2017).
- 2) Ryansu Sai, Kazuhide Ueno, Kenta Fujii, Yohei Nakano and Hiromori Tsutsumi, Steric effect on  $\text{Li}^+$  coordination and transport properties in polyoxetane-based polymer electrolytes bearing nitrile groups, *RSC Advances*, 7 巻, 60 号, 37975–37982 (2017).
- 3) Riho Matsuoka, Masayuki Shibata, Kousuke Matsuo, Ryansu Sai, Hiromori Tsutsumi, Kenta Fujii and Yu Katayama, Importance of Lithium Coordination Structure to Lithium-Ion Transport in Polyether Electrolytes with Cyanoethoxy Side Chains: An Experimental and Theoretical Approach, *Macromolecules*, 53 巻, 21 号, 9480–9490 (2020).