

## 学 位 論 文 要 旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目 (Dissertation Title)	次世代二次電池材料へのポリエーテル誘導体の応用に向けた基礎的研究
氏 名 (Name)	山田 耕輝

リチウムイオン電池 (LIB) を含む二次電池は様々な電子機器の電源として利用されており、我々の生活に欠かせないものとなっている。LIB は現行の二次電池の中で最も高いエネルギー密度を有しているが、安全性への懸念・電極-電解質界面反応の制御・低い容量などの課題が残っている。本研究では、上述のような LIB の課題解決に向けて電気化学的、機械的強度に優れ柔軟な材料であるポリエーテル誘導体に着目し、LIB 材料への適用可能性を評価した。

第1章では、ポリエーテル誘導体の電解質材料としての応用を試みた。一般的にポリマー材料により構成される電解質をポリマー電解質 (SPE) と呼び、液体型電解液と比較して安全性の高い電解質として注目が集まっている。しかし、SPE はイオン伝導性が低く実用化へは至っていない。そこで、ポリマー側鎖へ種々の官能基を導入し電解質特性を改善する手法が注目されているが、官能基導入時の複雑な反応プロセスによりポリマー設計には制限がある。そこで簡便に官能基導入が可能なアミド化反応に着目した。官能基導入のし易さに優れたアミド基であるが、アミド基の導入により水素結合などの分子間相互が形成され、イオン輸送に重要なポリマー運動性を制限し最終的に SPE のイオン伝導度が低下することが懸念される。そこで、本研究ではアミド基近傍に立体障害のある分子を導入し分子間相互作用を制御することで、アミド基を有する SPE のイオン伝導度の向上を目指した。アミド基近傍に立体障害 (シアノエトキシ基) を持つポリマー (P3CEOA) と持たないポリマー (PtBuOA) を合成しその電解質特性を評価した。その結果、ポリマー運動性を制限するアミド基近傍にシアノエトキシ基を導入することで、分子間相互作用を抑制し運動性の向上、およびイオン伝導度の向上へ貢献することを明らかとした。また、側鎖官能基に含まれるシアノ基の存在によってイオン輸送が促進されることが明らかとなった。

第2章では、電池性能へ大きな影響を与えることが知られている電極-電解質界面反応の解明を試みた。その重要性から、これまで電極-液体系電解質界面反応に関する研究が広く行われてきた。一方で、電極-ポリマー (SPE) 界面反応に関する知見はほとんど得られていない。SPE の実用化へ向けて本研究では、電極表面の分析に優れた XPS 測定や電池動作時の反応を観察可能な operando ATR-IR 測定を用いることで電極-SPE 界面反応の基礎的な知見を得ることを目指した。一般的な SPE として知られるポリエチレンオキシド (PEO) の Cu 電極上での反応を観察した。XPS 測定および operando ATR-IR 測定によって、Cu 表面上において PEO-LiTFSO<sub>4</sub> に由来する分解物を観察することに成功した。得られた結果より Cu 表面上

で PEO は電気化学的に分解され、リチウムアルコキシド、アルキルビニルエーテル、リチウムアルキルカーボネートを生成することが明らかとなった。さらに、アルキルビニルエーテルは再還元されアルキル基を持つ化合物へ変化することが明らかとなった。また、PEO 以外にも LiTFSA, 不純物である H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> などが分解し、それぞれ LiF や LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を生成することが明らかとなった。さらに、これらの分解物の界面抵抗への影響を EIS 測定により調べた結果、PEO の分解反応が生じる 0.8 V<sub>Li</sub> 付近で界面抵抗は最大であり、アルキルビニルエーテルが再還元する 0 V<sub>Li</sub> 付近で界面抵抗は小さくなった。これらより、電極-SPE 界面においてポリマー由来の分解物は界面抵抗に大きく影響を与えることが明らかとなった。

第 3 章では、高容量かつ安価な次世代二次電池として注目されている Li-S 電池へのポリマー材料の応用を試みた。Li-S 電池は LIB と比較し非常に高い容量 (1675 mAh g<sup>-1</sup>) を有するが、中間体ポリスルフィドの溶解、充放電時の硫黄体積膨張による硫黄-炭素複合電極 (炭素) の破壊などを原因とする容量維持率の低さが課題となっている。本研究では、高い柔軟性を有するポリエーテルを炭素層間へ導入し、硫黄体積膨張による炭素構造の破壊を抑制することで容量維持率の向上を目指した。層状構造を有する炭素材料 (EExG) にプロピレングリコール (PPG) を導入した炭素材料 PPG-EExG を作製し、その電気化学特性を種々の炭素材料と比較することで炭素材料へのポリエーテルの影響を調べた。その結果 PPG-EExG-S 電極では、中空構造を有するケッチェンブラック-S 電極と比較して高い容量維持率を発揮し、硫黄体積膨張による炭素構造の破壊を抑制することに成功した。さらに、ポリエーテル導入後の炭素-硫黄間の強い相互作用により、導入前と比較して導電性が向上し、硫黄の可逆性が向上することが明らかとなった。炭素層間にポリエーテルを導入することで硫黄体積膨張による炭素構造の破壊を抑制するだけでなく、層間内での硫黄の反応性も向上させることが明らかとなった。

本研究により得られた二次電池へのポリエーテル誘導体の応用に関する知見は、LIB だけでなく様々な次世代二次電池の開発への一助となると考えられる。

<h2>学 位 論 文 要 旨</h2> <p>(Summary of the Doctoral Dissertation)</p>	
学位論文題目 (Dissertation Title)	The fundamental research on polyether-based materials for application to the next-generation secondary battery
氏 名 (Name)	Koki Yamada
<p>Secondary batteries including lithium-ion secondary batteries (LIBs) are now necessary for our life. LIBs are used in various electric devices, such as phones, laptops, and electric vehicles (EVs) due to their superior performance compared to conventional secondary batteries. However, LIBs are suffering from several issues, such as insufficient safety, low capacity for electric vehicle, less understanding into the electrode/ electrolyte interface. The goal of this work is to overcome the obstacles to improving LIBs using polymeric materials due to their high electrochemical stability, sufficient mechanical strength, and flexibility. The feasibility of polymeric materials and its effects on the battery performance was evaluated.</p> <p>Currently, solid polymer electrolytes (SPEs) have been much attention as a safe electrolyte because of their superior electrochemical and mechanical stability compared to conventional organic electrolyte. However, SPEs exhibit low ionic conductivity compared to organic electrolyte due to their inherent rigidity. In order to improve ionic conductivity of SPEs, we introduced amide group into poly(oxetane)-based polymer having high dielectric constant. Although introducing polar group with high dielectric constant gives polymers high salt dissociability, it leads to low mobility of polymers because of high intermolecular interaction between amide groups. To utilize amide group without decreasing mobility of the polymer, we introduced bulky side chain next to amide group and verified its effect on the ionic transportation. We synthesized a series of poly(oxetane)-based polymer having different branched side-chains, i.e., methyl (PtBuOA) and bulky cyanoethoxy group (P3CEOA), via amidation reaction. Spectro(electro)chemical analysis verified that the large steric hindrance of the cyanoethoxy side-chain effectively breaks the hydrogen bond network and dipole interaction within the polymer, both of which decrease the polymer segmental mobility, leading to better long-range Li<sup>+</sup> conduction. Furthermore, the unique Li<sup>+</sup> coordination structure consists of a cyano group, ether/carboxyl oxygen, and TFSA anion in P3CEOA electrolytes has moderate stability, which effectively promotes the short-range Li<sup>+</sup> conduction. The amide group, with a relatively high dielectric constant, improves the dissociability of lithium salt. We confirmed more than three orders of magnitude improvement in ionic conductivity by introducing cyanoethoxy side-chain, compared to that of PtBuOA electrolyte with a methyl side-chain.</p> <p>The most important electrochemical reaction at anode surface is the formation of solid electrolyte interphase (SEI) owing to the reduction of electrolyte, which is formed at first cycle and prevent further reduction of electrolyte. To reveal the electrochemical reaction at electrode/ SPE interface, we utilized operando ATR-IR measurement, which can directly detect surface species without damaging sample. We focused on the electrochemical reaction between Cu and PEO-LiTFSA which is most widely used as SPEs.</p>	

We revealed that the SEI at Cu/ PEO-LiTFSa was formed via several reduction reactions, i.e., reduction reaction of PEO, LiTFSa, and impurities. Most resistive SEI is observed at 0.8 V<sub>Li</sub>, which consists of ROLi, alkyl vinyl ether, RCOOLi, LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and a small amount of LiF. Moreover, alkyl vinyl ether is further reduced to form other alkyl ether via radical propagation, which leads to relatively low SEI resistance.

In order to achieve high capacity enough for long driving distance of EVs, Li-S batteries are considered as promising solution because of their extremely high theoretical capacity (1675 mAh g<sup>-1</sup>). Despite their high theoretical capacity, the soluble intermediates, and the significant volume expansion of sulfur during charge/ discharge result in the capacity fading at early cycle, which prevents their commercialization. To avoid the dissolution of polysulphides while accommodating the volume expansion of sulfur, we designed a new carbon material chemically inserting sulfur into the graphene layer, which is anchored by flexible and robust polypropylene glycol (PPG). The prepared carbon-sulfur composites (PPG-EEExG-S) demonstrates superior sulfur efficiency and cyclability compared to mesoporous carbon-based counterparts. The strong interfacial attraction between sulfur and highly-conductive graphene sheets at the confined interlayer space enables rapid charge transfer and effectively inhibits the polysulfide dissolution, resulting in improved reversibility and sulfur efficiency. More importantly, the structural flexibility of layered structure, derived from polymer-anchor, guarantees the stable cycling by accommodating the significant volume expansion of sulfur active materials.

In this work, to improve the safety of LIBs amide containing SPEs were synthesized and found bulky side chain plays an important role in the improvement of ionic conductivity. We also revealed the electrochemical reaction at Cu/ PEO interface by operando ATR-IR measurement. Furthermore, to improve capacity of LIBs, Li-S cathode with a new polymer anchored carbon material was prepared and revealed that anchored polymer prevents the polysulfide dissolution, leading stable cycling performance. This work emphasized that introduction of polyether-based materials into LIBs has much impact to improve the battery performance and will help the improvement of polymer materials for the next-generation secondary battery.

(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	山田耕輝
審査委員	主 査：堤 宏守
	副 査：藤井健太
	副 査：西形孝司
	副 査：岡本浩明
	副 査：山吹一大
	副 査：片山 祐
論文題目	The fundamental research on polyether-based materials for application to the next-generation secondary battery (次世代二次電池材料へのポリエーテル誘導体の応用に向けた基礎的研究)
<p><b>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</b></p> <p>リチウムイオン二次電池 (LIB) をはじめとする二次電池は携帯電子機器や電気自動車の電源として広く利用されるようになっており、そのさらなる高性能化や高容量化が望まれている。しかしながら、可燃性有機溶媒を含む電解液の使用に付随する安全性に対する懸念のほか、金属酸化物正極材料の使用に伴う資源面、価格面および性能面にも多くの課題を抱えている。このような LIB の課題を解決しうる有望な材料として、前者の課題に対しては固体高分子電解質 (SPE)、後者の課題に対しては硫黄が、それぞれ提案されているものの、これらの材料を実際の電池に応用するためには、解決すべき課題も多い。</p> <p>本論文は、(1) 高イオン伝導性を有する SPE を実現可能なポリマー材料の提案に不可欠な分子設計指針を得るための基礎的研究、(2) SPE と金属電極との界面に形成される分解生成物などを含む層 (SEI) の構造や生成機構の解明に関する研究、(3) 硫黄を正極材料に用いる際に複合化させる新規炭素材料の調製、性能評価とその作用機序に関する研究から構成されている。</p> <p>(1) では、ポリエーテル誘導体の 1 つであるポリオキセタンに注目し、このポリマーの側鎖にアミド結合や嵩高い置換基を含む誘導体を合成、これを用いた SPE の物性について検討した。さらに電解質内部におけるポリマー鎖間、官能基とリチウム塩との相互作用について、分光学的手法を用いて明らかにした。アミド結合近傍に嵩高い置換基を導入することで、アミド結合による高分子鎖間の相互作用を抑制するとともに、側鎖によるリチウム塩の解離は促進されることなどを明らかとし、SPE に用いるポリマーへの側鎖導入に際して考慮すべき点を明確にした。</p>	



(様式 9 号)

(2) では、SPE と電極との界面における反応に関する知見を各種分光法により得た。XPS 測定や電池動作時の反応を観察可能な operando ATR-IR を用いて検討を行った。ポリエチレンオキシドを用いた SPE では、リチウムアルコキシド、アルキルビニルエーテル、リチウムアルキルカーボネートなどが電位走査に伴い電極界面に生成され、他の無機物質 (LiF など) と SEI 層を形成することが明らかとなった。ポリマー由来の分解物は電池性能を左右する界面抵抗に大きく影響を与えることがインピーダンス測定などから明らかとなった。

(3) では、新規炭素材料として、ポリエーテルを炭素層間へ導入した材料を用い、これを硫黄と複合化させた材料を調製、正極材料としての性能を評価した。この電極は、従前の炭素材料を用いた電極と比較して高い容量維持率を有しており、これは硫黄の電池反応に伴う体積膨張による炭素構造の破壊が新規炭素材料では抑制されるためであることを明らかにした。

公聴会は対面とオンライン配信により実施し、参加者の合計は 25 名であった。公聴会における主な質問内容は、リチウムイオンとポリマー側鎖間の相互作用に関するもの、ポリマーの分子量とイオン伝導度の関係に関するもの、SEI の構造に関するもの、などであり、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、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) Koki Yamada, Shohei Yuasa, Riho Matsuoka, Ryansu Sai, Yu Katayama and Hiromori Tsutsumi, Improved ionic conductivity for amide-containing electrolytes by tuning intermolecular interaction: the effect of branched side-chains with cyanoethoxy groups, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 23, pp. 10070–10080, 2021.

2) Nanami Uesugi, Natsuho Kazahaya, Koki Yamada, Seiya Kojo, Hiroshi Yoshitani, Takuya Wada, Hiroji Fukui, Shoji Nozato, Yu Katayama and Hiromori Tsutsumi, Sulfur-inserted polymer-anchored edge exfoliated graphite for durable positive electrodes for lithium-sulfur batteries, *RSC Advances*, 29, 11, pp. 18093–18102, 2021.

3) Koki Yamada, Hiromori Tsutsumi, and Yu Katayama, (Electro)Chemical Processes of Poly (Ethylene Oxide)-Based Electrolyte on Cu Surface during Lithium Secondary Battery Operation, *Energy Technology*, 2201286, 2023.