様式１－３－１

論文内容要旨（和文）

2017年度入学　大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏　　名　小川 秀之　　　印

論　文　題　目　　イオン液体と深共晶溶媒を用いたゲル電解質によるリチウムイオン伝導界面形成に関する研究

可燃性有機電解液を固体状の電解質で代替した固体電池は，その高い安全性とエネルギー密度から次世代蓄電池の本命として期待される。一方で液体状の電解液を含まない固体電池では電極合材層内のイオン伝導界面形成が課題であり，実用化の阻害要因の一つとなっている。エネルギー密度の低下が無く，高イオン伝導度で，安価な界面形成材料及び手法が求められている。本研究では上記界面形成の課題解決に向けて，難燃性のイオン液体モノマーを電極合材層内で*in-situ*重合しイオンゲルを形成する新規の手法を考案した。本手法実現には，高イオン伝導度化を実現する材料の組み合わせと配合比に加え，電極内に良好に浸透して固化するプロセス適合性が重要である。また実用化の観点からは，安価で低毒性のモノマー及び添加剤の開発が鍵となる。そこで本論文では，電極合材層内のイオン伝導界面形成手法の確立に向けた検討を下記の章立てで記述した。

第1章では，固体電池の概要と実用化に向けた課題を明確にし，本研究の意義と技術的背景を詳細に記述した。

第２章では,電気化学的に安定で高いイオン伝導度を有するイオン液体型ポリマーであるポリ((ジアリルジメチルアンモニウム)-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド)の前駆体モノマー（$DADMA-NTf_2$）の電極内重合による界面形成を試み，得られたイオンゲルの組成と重合雰囲気がコンバージョン率に与える影響を検証した。イオン液体モノマーに加えるプラスチッククリスタル（1-エチル-3-メチルピロリジニウム-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド，$P12NTf_2$）の添加量増加に伴いイオン伝導度が向上する一方で，モノマーのコンバージョン率は低下することが分かった。また大気中での重合では真空下と比較し，酸素阻害によりコンバージョン率が低下することを確かめた。上記に加え，残存モノマーの有無によるイオンゲルのイオン伝導度の違いを比較し，残存モノマーがイオン伝導度の向上に寄与することを明らかとした。上記知見を踏まえた組成の適正化により，$DADMA-NTf_2:LiNTf_2:P12NTf_2$ ＝ 56：14：30 wt-%を大気中で重合したイオンゲルはコンバージョン率 33%の固体状で得られ，50 ℃で 1.0×10^{-3} S/cm を超える高いイオン伝導度を有することが分かった。このイオンゲルの 300 ℃時点での重量減少率は 3%未満であり，また 4.2 V vs. Li^+/Li を超える高い酸化耐性を有することを確かめた。イオン液体構造を有するモノマー及び添加剤の選択により高い熱的安定性と電気化学安定性

氏　名　小川 秀之

を有し，また添加剤量とコンバージョン率の制御により，固体化と高いイオン伝導度を両立する新しいイオンゲルの可能性を示した。このイオンゲル前駆体は電極合材層内に浸透し，断面観察の結果から活物質周辺に少ない空隙で固体化できることが示唆された。イオンゲルを適用した $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 正極，$Li_4Ti_5O_{12}$ 負極，及びセパレータの単純積層による電池駆動を実証し，本界面形成手法の有用性を確かめた。

第3章では，第2章で用いたモノマー又は添加剤に替わる安価な材料として期待される深共晶溶媒の固体電池適用に関する検討内容を記述した。深共晶溶媒は固体の塩と固体のアミドとの間の共晶効果により室温で液状化する溶媒の総称であり，蒸気圧が低いなどイオン液体に類似の特徴を有する材料として近年注目される。一方でこの材料を電池電解液に適用した報告は少なく，適切な設計指針が必要であった。特に材料の融点降下と電気化学的安定性を決める因子の特定は重要な知見である。本章では深共晶溶媒を界面形成用イオン液体モノマー又は添加剤へ適用することを目的に，種々のLi塩とアミドの組み合わせにおける融点降下の要因と電気化学的安定性を実験と計算の両面から検証した。融点234 ℃の $LiNTf_2$ と融点133 ℃の尿素を1：5 mol比で混合することで，融点は28 ℃と大きく低下した。量子化学計算により，本系における尿素のC=O結合と Li^+ 間の相互作用エネルギーは−60.7 kcal/molであり，尿素のN-H結合と NTf_2^- 間の−16.7 kcal/molよりも大きいことが分かった。また分子動力学計算により，Li^+ に尿素のC=O結合が0.18 nmの距離で最近接している一方で，NTf_2^- のNへの最近接原子は Li^+ で0.20 nmの距離であった。このため，$LiNTf_2$ と尿素の混合物の融点降下はC=O結合の Li^+ への配位による尿素の結晶性低下が主要因であると考えられる。強いルイス酸性のカチオンを有するLi塩では，従来知られるアミドの水素結合供与体（N-H結合）とアニオンの相互作用よりも，C=O結合と Li^+ の配位によるアミドの結晶性低下が融点降下に与える影響が大きいと示唆された。またN-H結合を有するアミド（尿素,アセトアミド，2-イミダゾリジノン）の最低空軌道（LUMO）は，N-H結合を持たないアミド（1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン，テトラメチルウレア）と比較して低い傾向にあった。CV測定によりN-H結合を有するアミドは1 V vs. Li^+/Li程度で分解する一方で，テトラメチルウレアは分解せず Li^+ の可逆的な還元・酸化が可能であり，計算結果と傾向が一致した。以上から，低融点で高い電気化学的安定性を有する深共晶溶媒として，N-H結合を持たないテトラメチルウレアや1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが有望であると分かった。得られた知見を基にテトラメチルウレアの2量体化合物を合成し,イオン液体並みの耐熱性を有し尚且つ還元不安定なN-H結合を持たないアミドからなる深共晶溶媒の調製に成功した。固体電池適用に向けた安価で有害性の少ない深共晶溶媒の開発指針を得た。

第4章では固体電池の実用化に向けた界面形成技術に関する上記内容を総括した。

様式１－３－２

論文内容要旨（英文）

2017年度入学　大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏　　名　小川　秀之　　印

論　文　題　目　Development of gel electrolytes using ionic liquid and deep eutectic solvent for formation lithium-ion conductive interface

Solid-state lithium batteries is expected to be one of the most attractive next-generation energy storage devices due to its high safety and energy density. Solid-state batteries do not contain liquid electrolyte, therefore, it is difficult to form a good interface between solid electrolyte and active material in an electrode mixture layer. In this paper, we developed a gel electrolyte using an ionic liquid monomer (*i.e.*, ionogel) and its *in-situ* interface forming technique.

Firstly, *in-situ* radical polymerization of diallyldimethyl ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (DADMA-NTf_2) in the presence of 1-ethyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (P12NTf_2) and lithium salt ($LiNTf_2$) in an electrode with an active material is proposed as a practical and an environmentally friendly process. After permeating the ternary mixed solution (DADMA-NTf_2/$LiNTf_2$/P12NTf_2) into the electrode, it is solidified by radical polymerization to form homogeneous ionogel directly in the electrodes without any detectable pores or defects. The ionic conductivity of such ionogel, obtained at a feed ratio of DADMA-NTf_2:$LiNTf_2$:P12NTf_2 = 56:14:30 wt-% during radical polymerization under air, exceeds

氏　　名　小川　秀之

1.0×10^{-3} S/cm at 50 °C. The battery fabricated by simply stacking $Li_4Ti_5O_{12}$ anode/glass-fiber membrane/$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ cathode, all of which involved *in-situ* formed ionogels, was successfully operated.

Secondly, with an aim of applying deep eutectic solvents (DESs) as an additive of ionogel, we tried to establish a design guideline of DESs suitable for lithium batteries. DESs have recently attracted attention as inexpensive materials with similar characteristics to ionic liquids. In this study, a family of Li-salt/amide-based electrolytes (DEEs) comprised of various amide derivatives and two representative Li-salts (LiCl and $LiNTf_2$) were investigated in terms of thermal and electrochemical properties. To verify the effect of the coordination state on the melting point, the coordination state between lithium salt and amide was calculated by a molecular dynamics simulation. Regarding electrochemical stability, the HOMO and LUMO were calculated by density functional theory and the correlation with the experimental result of cyclic voltammetry was verified. Hydrogen bond donor (HBD)-free DEEs comprised of amides without any N- H bonds (*e.g.*, tetramethylurea) were found to be superior to those containing HBDs derived from amides having N- H bonds (*e.g.*, urea), in terms of reduction stability, melting point and ionic conductivity. The results of this study provide important guidelines for designing DESs as additives of ionogel.

It is considered that these findings contribute to solve the problem of an interface formation for the practical application of solid-state lithium batteries.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和　2　　年　8　月　3　日

有機材料システム研究科長　殿

課程博士論文審査委員会

主査　森　秀晴　印

副査　岡田　修司　印

副査　落合　文吾　印

副査　松井　弘之　印

副査　　　　　　印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻　　氏名　小川 秀之		
論文題目	イオン液体と深共晶溶媒を用いたゲル電解質によるリチウムイオン伝導界面形成に関する研究		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和　2　年　7　月　21　日～ 令和　2　年　8　月　3　日
論文公聴会	令和　2年　8月　3日	場　　所	工学部２号館２－３０１セミナーホール
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和　2　年　8　月　3　日

学位論文の審査結果の要旨（1,000字程度）

本学位論文は、次世代蓄電池の本命として期待される固体電池の界面形成の課題解決に向けて、イオン液体と深共晶溶媒を用いたゲル電解質によるリチウムイオン伝導界面形成を実現し、その界面構造や制御因子を論じたものである。本研究テーマは十分な新規性・独自性があり、その成果について4章構成で論じている。

1章では、研究の背景として固体電池の概要と実用化に向けた課題を明確にし、本研究の意義と技術的背景を論じている。自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられている。

2章では、難燃性のイオン液体モノマーを電極合材層内でin-situ重合しイオンゲルを形成する新規手法について述べている。分子設計としては、電気化学的に安定で高いイオン伝導度を有するイオン液体型ポリマーであるポリ((ジアリルジメチルアンモニウム)-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド)の前駆体モノマー（DADMA-NTf_2）に着目し、高イオン伝導度化と材料の組み合わせ・配合比の相関、及び電極内に良好に浸透して固化するプロセス適合性について論じている。さらにイオンゲルを適用した $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 正極、$Li_4Ti_5O_{12}$ 負極、及びセパレータの単純積層による電池駆動に成功し、本界面形成手法の有用性を実証した。

3章では、第2章で用いたイオン液体モノマー又は添加剤に替わる安価な材料として期待される深共晶溶媒の固体電池への適用に関して論じている。種々のLi塩とアミドの組み合わせにおける融点降下の要因と電気化学的安定性を実験と計算の両面から検証した結果、低融点で高い電気化学的安定性を有する深共晶溶媒として、N-H結合を持たないテトラメチルウレアや1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが有望である事を見出した。これらの結果より、固体電池適用に向けた低コストで有害性の少ない深共晶溶媒の開発指針を確立した。

4章では固体電池の実用化に向けた界面形成技術に関する上記内容を総括した。本学位論文の構成は適切で、体裁も整っている。また記述が論理的で、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられている。

本研究成果は、申請者を筆頭著者とした学術論文（2報掲載済み）によってまとめられている。以上を総合的に判定し、研究成果および研究内容ともに工学的貢献が十分に認められたため合格と判定した。なお本論文は、研究倫理または利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、60分の学位論文の口頭発表と30分の質疑応答により実施した。発表内容はわかりやすく整理され、実験結果に関する考察も十分になされていた。質疑応答に関しても適切に回答がなされた。これらの結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解は十分であり、博士の学位を授与するのに十分な専門知識と研究能力を有していると判断された。以上より、最終試験を合格と判定した。