

## 学位論文要旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目 (Dissertation Title)	Molecular Design of Lithium-ion Solvation and Battery Electrode Reaction in Highly Concentrated Electrolytes (超濃厚電解液中で特有な Li イオン溶媒和と電池電極反応の分子レベルデザイン)
氏名(Name)	澤山 沙希

電解質塩を溶媒に溶解した「電解液」は、電池やキャパシタ等の蓄電デバイスを構成する主材料の1つである。中でも、リチウム (Li) 塩をカーボネート系有機溶媒に溶解した有機電解液は、Li イオン電池 (LIB) 用電解液として広く普及しており、現在では、高度な機能を有する添加剤の開発とその組成最適化を中心に高電圧作動・高速充放電が可能な新規 LIB の研究開発が進められている。しかしながら、現行の商用 LIB は電解質の主成分が「可燃性の有機溶媒」であるため発煙・発火・爆発といった安全面に本質的な問題を抱えており、これが LIB のさらなる大型化・高出力化を妨げている。したがって、安全性を確実に担保しうる電解質材料の開発、すなわち、電解質の不燃化技術の確立が急務であり、燃焼抑制剤や自己消火性液体の開発、液系電解質の固体化を中心に世界規模で技術開発が進展している。有機電解液の不燃化技術として最も簡便な手法は「燃焼抑制剤の添加」であり、中でも、高い燃焼抑制効果を有するフッ素系溶媒を任意の割合で添加した不燃性電解液の研究が古くから報告されている。しかしながら、添加量に伴う不燃化効果と電池性能 (充放電反応特性) はトレードオフの関係にあり、実用レベルの充放電性能を維持するには大幅に添加量を制限する必要がある。本研究では、燃焼抑制効果を示すフッ素化溶媒を主成分 (主溶媒) とする新規な不燃性 LIB 電解液の開発を目指し、安全性と電池性能を両立するための本質因子を特定し、これを分子レベルで制御するための基礎研究を行なった。特に、電極反応特性を直接支配する Li イオンの溶媒和状態に焦点を当て、不燃性フッ素化溶媒系で特有な Li イオンの溶媒和構造を解明するとともに、これを構造操作することで電極反応特性を向上させるための方法論の確立を目指した。

第1章では、本研究の基礎となる電解質溶液論、特に、イオン溶媒和現象について概観し、LIB 電解質研究の研究動向と電極反応メカニズムについて説明し、本研究の目的および意義を明確にした。

第2章では、本研究で対象とする電解液サンプルの詳細について述べ、実験手法や測定条件、データ解析の詳細についてまとめた。

第3章では、不燃性フッ素化溶媒の中でも、嵩高い分子構造 (分子体積:  $288.6 \text{ \AA}^3$ ) を有する tris(2,2,2-trifluoroethyl)phosphate (TFEP) に着目した。LiFSA 塩 (FSA: bis(fluorosulfonyl)amide) と TFEP 溶媒からなる希薄電解液 (塩濃度:  $c_{\text{Li}} < 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) 中の Li イオン溶媒和特性を構造化学的に調べたところ、Li イオンには TFEP 分子と FSA アニオンが競合配位したイオン対錯体を形成すること、これによりイオン輸送特性 (イオン伝導度) が著しく低下し、LIB 電極反応 (グラファイト負極) が起こらないことがわかった。そこで、LiFSA/TFEP 電解液中に分子サイズが小さいアセトニトリル (AN, 分子体積:  $60.5 \text{ \AA}^3$ ) を添加し、Li イオン溶媒和の構造操作を施したところ、Li イオンに配位した FSA アニオンの配位形態が変化することを引き金として電極反応特性が大幅に向上することを見出した。

第4章では、TFEP 溶媒に極限濃度の Li 塩を溶解した「超濃厚電解液」を調整し、不燃化技術と濃厚化技術を組み合わせた新規電解液について溶液構造および電気化学特性を調べた。Li 塩と溶媒分子のモ

(和文 2,000 字程度 / 英文 800 語程度)  
(about 800 words)

様式7号(第12条, 第31条関係)

(様式7号)(Format No.7) 日本語版

ル比が匹敵する超濃厚 LiFSA/TFEP 電解液の構造・反応特性は希薄電解液(3章)と大きく異なり、特に、(1)AN 添加による構造操作を行うことで、アニオンを介して Li イオンが秩序化した特殊な多核錯体を形成すること、(2)この特殊構造(バルク)が電極反応特性と直結しており、実際に、電極反応の反応場となる電極界面構造がバルクの特殊構造と密接に連動していることを指摘した。

第5章では、フッ素化溶媒の中でも分子サイズが小さく( $147.5 \text{ \AA}^3$ )、弱配位性を示す 2,2,2-trifluoroethyl acetate (TFEAc) を溶媒種として選択し、これらの溶媒特性がイオン溶媒和および電極反応特性に及ぼす影響を調べた。希薄 LiFSA/TFEAc 電解液( $c_{\text{Li}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ )では、上述の LiFSA/TFEP 電解液とは異なり、イオン溶媒和を制御するための分子添加を必要とせず、良好な電極反応特性(グラフアイト負極)を示したものの、充放電サイクルを重ねるにつれて顕著な容量劣化を示すことが分かった。そこで、サイクル安定性を維持するための電極被覆剤を添加したところ劇的な改善が見られ、現行の LIB 電解液を大幅に超える高速充放電が可能となった。この特異性について、構造化学的研究により決定した Li イオン溶媒和の構造およびエネルギー特性の観点から議論を行い、電極反応メカニズムを考察した。

第6章では、LiFSA/TFEAc 電解液を「超濃厚電解液」へと拡張し、超濃厚系に特有な「構造-反応相関」を分子レベルで議論した。系統的な溶液構造解析および電池電極反応研究を通じて、(1)希薄 LiFSA/TFEAc 電解液よりも安定かつ優れた充放電レート特性を示すこと、(2)超濃厚電解液中で形成するイオン秩序構造、特に、弱配位性溶媒がもたらす Li イオンの不安定化が速度論的に有利な電極反応特性をもたらすこと、(3)その活性化エネルギーは Li イオンと相互作用した TFEAc 分子の脱配位過程が支配しており、従来 LIB 電解液系と比べて極めて小さい値(1/3程度)を示すことがわかった。

第7章では、本研究で得られた結論を要約するとともに、溶液化学的観点による電池電解質開発の可能性や今後の研究展開について述べた。

(和文 2,000 字程度 / 英文 800 語程度)  
(about 800 words)

<h2>学 位 論 文 要 旨</h2> <p>(Summary of the Doctoral Dissertation)</p>	
学位論文題目 (Dissertation Title)	Molecular Design of Lithium-ion Solvation and Battery Electrode Reaction in Highly Concentrated Electrolytes (超濃厚電解液中で特有なLiイオン溶媒和と電池電極反応の分子レベルデザイン)
氏 名 (Name)	Saki Sawayama
<p>Electrolyte is one of important materials to establish energy storage devices, such as lithium-ion batteries (LIBs) and electric double layer capacitors. It is well known that conventional LIBs require the use of organic solvents (e.g., cyclic and linear carbonate-based solvents) to provide a stable and reversible LIBs over a wide 4V-class potential range. However, such organic electrolytes are highly flammable and explosive at higher temperatures owing to high volatility of organic solvents, which inhibits to establish large size and high-voltage operation LIBs. Hence, nonflammable electrolyte system has attracted attention to be one promising approach for establishing a safer battery. A simplest technique to provide nonflammability in organic electrolytes is to add a combustion retardant; especially, the organic electrolytes containing a fluorinated solvent additive with higher self-extinguishing effect have been explored over several decades. However, we face a dilemma; when increasing additive content to enhance safety, the battery performance is significantly reduced. To address this issue essentially, in this study, I tried to develop novel nonflammable electrolytes using fluorinated solvents as a main solvent (not as an additive) with high LIB performance. I focused on “Li-ion solvation” that directly controls the LIB electrode reaction, and thus investigated it in the electrolyte solutions with varying salt concentration (dilute up to highly concentrated condition) from the structural approaches including spectroscopy, scattering, and theoretical techniques. The goal of this study is to propose a structural design of solvated Li-ion complexes in the nonflammable electrolytes, resulting in controlling their reactivity in the battery electrode reaction for safer LIBs.</p> <p>In Chapter 1, general theory in electrolyte solutions (particularly, ion solvation phenomenon), previous and recent research trends in LIB study, and the purpose of this study are described. In Chapter 2, the procedures of sample preparation, experimental methods and theoretical calculations are described in details. In Chapter 3, I focused on tris(2,2,2-trifluoroethyl)phosphate (TFEP) as an electrolyte solvent for nonflammable LIBs, which has a bulky molecular structure among fluorinated solvents. The structural and electrochemical investigations were performed for the TFEP-based electrolytes containing LiFSA salt [FSA: bis(fluorosulfonyl)amide] with <math>c_{Li} &lt; 1.0 \text{ mol dm}^{-3}</math> to demonstrate successful Li-ion insertion/deinsertion reaction into a graphite electrode via the structural control of Li-ion solvation by introducing a small-size molecule (acetonitrile, AN) into the TFEP electrolytes. In Chapter 4, highly concentrated electrolytes based mainly on TFEP solvent and LiFSA salt were prepared and investigated their solution structure and electrochemical properties. The major findings are as follows: (1) Li ions form specific ion-ordered structures in LiFSA/TFEP electrolytes in the presence of AN (as a small-size additive), which is largely different from the Li-ion complexes in concentrated LiFSA/TFEP (binary system). (2) The ordered Li-ion complexes formed in the bulk phase affect the electrode interface structure, which triggers a successful charge/discharge behavior (graphite anode). In Chapter 5, focusing on less molecular bulkiness and weaker coordination power of solvent molecule, I used 2,2,2-trifluoroethyl acetate (TFEAc) as a main solvent. The dilute LiTFSA/TFEAc electrolyte (without any additive) exhibited successful Li-ion insertion reaction in early cycles; however, the performance was degraded during subsequent cycles. The cycle performance was improved by adding small amount of carbonate-based additive, enabling faster charge-discharge reaction for LIBs. In Chapter 6, the electrolyte study for LiFSA/TFEAc system was extended to “highly concentrated electrolyte”, and I discussed relationship between specific Li-ion structure and electrode reaction.</p>	

(和文 2,000 字程度 / 英文 800 語程度)

(about 800 words)

様式7号 (第12条, 第31条関係)

(様式7号) (Format No.7) 英語版

The comprehensive structural and electrochemical investigation revealed that the weak solvation power of TFEAc molecule makes unstable Li ions in the ionic ordered structures, leading to easier Li-ion decoordination during the charge transfer process. This resulted in kinetically favorable electrode reaction with lower activation energy. Finally, I summarized overall conclusion in Chapter 7, and pointed out the importance of the solvent's characteristics (i.e., solvent bulkiness and electron-pair donating ability) on the battery electrode reaction, including future works contributing to the development of safer electrolyte materials for LIBs.

(和文 2,000 字程度 / 英文 800 語程度)  
(about 800 words)

(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	澤山 沙希
審 査 委 員	主 査：藤井 健太
	副 査：中山 雅晴
	副 査：酒多 喜久
	副 査：喜多條 鮎子
	副 査：山吹 一大
論 文 題 目	Molecular Design of Lithium-ion Solvation and Battery Electrode Reaction in Highly Concentrated Electrolytes (超濃厚電解液中で特有な Li イオン溶媒和と電池電極反応の分子レベルデザイン)
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>電解質塩を溶媒に溶解した「電解液」は、電池やキャパシタなどの電気化学蓄電デバイスを構成する重要材料のひとつである。電解液の電気化学的・物理化学的特性は、電解質塩と溶媒の種類や組み合わせにより制御することができ、近年では、「塩濃度」が電解液特性、ひいてはデバイス特性を支配する重要因子であることが報告されている。そこで本研究では、希薄 (1 M 程度) から極めて高い塩濃度 (&gt;3 M, 超濃厚電解液) に調製したリチウム(Li)イオン電池用電解液を研究対象として、電解液中の Li イオンの溶存構造が塩濃度とともにどのように変化し、電気化学特性にどのような影響を与えるのかについて実験・計算化学に基づく分子レベル研究を行った。電解液溶媒には、燃焼抑制効果を示すフッ素化溶媒を選択し、発火や爆発といった安全面に本質的な問題を抱えるリチウムイオン電池 (LIB) に不燃性・信頼性を付与するとともに、不燃性フッ素化溶媒系で特有な Li イオンの溶存構造を解明し、これを制御することで電極反応特性を向上させるための方法論の確立を目指した。</p> <p>第 1 章では、本研究を展開する上で基盤となる「イオン溶媒和現象」の一般的理解を概観し、LIB 電解液の研究動向とイオン溶媒和の役割について説明した。第 2 章では、本研究で対象とするフッ素系溶媒 (tris(2,2,2-trifluoroethyl)phosphate: TFEP, 2,2,2-trifluoroethyl acetate: TFEAc) を用いた電解液サンプルの詳細について述べ、実験手法やデータ解析手法等の詳細についてまとめた。第 3 章では、嵩高い分子構造を持つ TFEP 溶媒と LiFSA 塩 (FSA: bis(fluorosulfonyl)amide) からなる希薄電解液 (塩濃度: <math>c_{Li} &lt; 1</math> M) 中の Li イオンの溶媒和構造を解析した。その結果、嵩高い TFEP 分子に起因する溶媒和の立体効果が顕著であり、従来希薄電解液系では見られないイオン対錯体を形成していることがわかった。そこで、Li イオン錯体の立体障害の緩和を目的として分子サイズが小さいアセトニトリル (AN) を添加したところ、Li イオンに配位した FSA アニオンの配位形態が変化し、電極反応特性が向</p>	

(様式 9 号)

上することがわかった。第 4 章では、上述の LiFSA/TFEP+AN 電解液を「超濃厚電解液」に拡張し、その構造特性と電気化学特性の相関関係を調べた。バルクおよび電極界面における構造解析研究を通じて、(1) AN 添加によりアニオンを介して Li イオンが秩序化した特殊構造を形成すること、(2) このバルク圏における特殊構造は、電極界面近傍のイオン構造と連動しており、電極反応を直接支配していることを指摘した。第 5 章および第 6 章では、フッ素化溶媒の中でも分子サイズが小さく、弱配位性を示す TFEAc 溶媒を主成分とした希薄および超濃厚電解液に対して、その溶媒特性や塩濃度がイオン溶媒和および電極反応特性に与える効果を分子レベルで調べた。希薄 LiFSA/TFEAc 電解液 ( $c_{\text{Li}} = 1 \text{ M}$ ) では、イオン溶媒和を制御するための分子添加を必要とせず、良好な電極反応特性 (グラファイト負極) を示したものの、充放電サイクルを重ねるにつれて顕著な容量劣化を示すことが分かった。これに対して、超濃厚系では、(1) 安定かつ優れた充放電レート特性を示すこと、(2) 超濃厚電解液中で形成するイオン秩序構造、特に、弱配位性溶媒がもたらす Li イオンの不安定化が速度論的に有利な電極反応特性をもたらすことが明らかとなった。最後に、本研究で得られた結論を要約するとともに、溶液化学的観点による電池電解質開発の可能性や今後の研究展開について述べた (第 7 章)。

公聴会には 15 名の参加者があり、主な質問内容は、1) バルク構造と実際の反応場となる電極界面付近の構造との関係、2) イオン伝導度と電極反応の関係、3) フッ素系溶媒の還元分解による不動態皮膜形成の可能性、4) アニオン種による効果など、多岐にわたる内容であった。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、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士 (工学) の論文に十分値するものと判断した。

論文内容および審査会、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 4 編、参考論文 計 4 編)

- 1) S. Sawayama, Y. M. Todorov, H. Mimura, M. Morita, and K. Fujii, "Fluorinated alkyl-phosphate-based electrolytes with controlled lithium-ion coordination structure" *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21, 11435-11443 (2019).
- 2) S. Sawayama, A. Morinaga, H. Mimura, M. Morita, Y. Katayama, and K. Fujii, "Fluorophosphate-Based Nonflammable Concentrated Electrolytes with a Designed Lithium-Ion-Ordered Structure: Relationship between the Bulk Electrolyte and Electrode Interface Structures" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 6201-6207 (2021).
- 3) S. Sawayama, R. Ochi, H. Mimura, M. Morita, and K. Fujii, "2,2,2-Trifluoroethyl Acetate as an Electrolyte Solvent for Lithium-Ion Batteries: Effect of Weak Solvation on Electrochemical and Structural Characteristics" *J. Phys. Chem. C*, 125, 27098-27105 (2021).
- 4) S. Sawayama, R. Ochi, T. Kawaguchi, Y. Katayama, M. Morita, and K. Fujii, "Effect of a Weak Coordination Solvent on a Kinetically Favorable Electrode Reaction in Concentrated Lithium-Ion Battery Electrolytes" *ACS Appl. Energy Mater.* 6, 989-996 (2023).