

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	リチウムイオン電池の安全性・信頼性向上に貢献する機能性電解液の研究 (Research on functional electrolytes contributing to safety and reliability improvement of lithium-ion batteries)
氏 名 (Name)	出口 正樹
<p>本学位論文は、全 4 章より構成されている。本研究では、1999 年に提唱された、高純度なベース電解液に機能発現する添加剤を少量添加するという機能性電解液の概念に基づき、添加剤のみならず、電解液溶媒や Li 塩も含めたリチウムイオン電池(LIB)の安全性・信頼性向上に貢献する電解液設計を行った。</p> <p>第 1 章では、近年、電気自動車(EV)や定置用蓄電池(ESS)等大型電源にも用途を拡大している LIB の更なる高容量化・高出力化に関する重要性を述べている。特に、車載用 LIB は沢山の単電池を直列・並列を組み合わせるため、これまでの携帯電子機器向けの民生用 LIB よりも遥かに高い安全性・信頼性の確保が喫緊の課題となっている。</p> <p>第 2 章では、安全性向上を目指して高引火点の電解液設計を行った。車載用 LIB に用いられている現行電解液は、エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート及びジメチルカーボネートを溶媒として混合しているが、低粘度ではあるものの、引火点が約 25℃と低く安全性に懸念がある。本課題に対し、古くからリン酸エステル、ハロゲン含有化合物、イオン液体、ホスファゼンなどが難燃性・不燃性溶媒として検討されてきたが、いずれも高粘度のため性能不十分であり実用化には至らず、新たな研究が必要であった。そこで、引火点が 120℃を超える環状カーボネートの EC やプロピレンカーボネート(PC)のみを溶媒に用いた新しい電解液設計を行った。しかし、EC や PC は極性が高く、疎水性のポリエチレンやポリプロピレンセパレータが濡れないため、電池が動作しない。過去に実用化されたセパレータ濡れ性添加剤としては、リン酸トリオクチル(TOP)が知られているが、高粘度のため電池性能が低下する問題があった。そこで本章では、低粘度の直鎖カルボン酸エステル(<math>R_1\text{-COO-R}_2</math>)に注目し、引火点 100 °C以上と電池性能を両立した電解液の設計を行った。その結果、<math>R_1</math> 構造は <math>\alpha</math> 位の水素が黒鉛負極上で還元分解を起こしてしまうことが分かったため、全てメチル基で置換する設計とした。また、<math>R_2</math> 構造は炭素鎖が長いほど疎水性は高くなるものの、電解液との二層分離と粘度上昇を防ぐために、<math>R_2 = n\text{-C}_7\text{H}_{15}</math> であるピバリン酸 <math>n</math>-ヘプチル(PV-HP)、及び <math>R_2 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}</math> の 2 位に分枝構造を有するピバリン酸 2-エチルヘキシル(PV-EH)が、TOP よりも低粘度であり電池性能も良好なセパレータ濡れ性改善添加剤であることを見出した。</p>	

第 3 章では、車載用 LIB を想定した更なる安全性改善、とりわけ満充電時の正極及び負極の熱安定性の改善を目指した。高引火点溶媒である EC と環状エステル  $\gamma$ -ブチロラクトン (GBL) を混合し、Li 塩としては現行のヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF<sub>6</sub>) よりも熱安定性に優れ、高出力化も期待されるリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (LiFSI) を用い、更に第 2 章で見出したセパレータ濡れ性改善添加剤を用いた。しかしながら、LiFSI は正極集電体の Al 箔を腐食させる大きな問題があり、これまでスクシノニトリル (SN) やアジポニトリル (ADN) が腐食抑制添加剤として実用化されているが、電池抵抗が増加する課題があった。そこで本章では、LiFSI による Al 集電体の腐食を抑制する新たな添加剤の設計を行った。その結果、 $\text{-C}\equiv\text{N}$  基を有するカーボネートや有機リン酸エステルにも Al 腐食抑制効果は見られたが、 $\text{-C}\equiv\text{N}$  基を持たない無機リン酸化合物のジフルオロリン酸リチウム (LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) が、Al 腐食抑制と電池性能の両立に最も優れることを見出した。

第 4 章では、これまで注目されていなかった、過放電による負極集電体の Cu 箔の溶出防止について検討した。EV は沢山の単電池を直列・並列を組み合わせで接続しているために、過放電が起こり得る。過放電状態になると、負極 Cu 箔が溶出して Cu 表面に黒点や孔食が見られ、電池抵抗が増大する。更に、過放電状態が数か月続くと、溶出した Cu イオンが充電時に負極上に析出し、正極まで到達して短絡に至り、二度と充電できなくなる問題も起こっている。これまで、Cu 腐食抑制添加剤としては Kim らの先行文献にある SN が知られているが、サイクル性能の低下や、Cu の腐食は抑制できても再充電し難いという課題があった。そこで本章では、集積二重結合のカルボジイミド基 ( $\text{-N}=\text{C}=\text{N-}$ ) に注目した結果、*N,N'*-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) は過放電後の Cu 箔表面の黒点や孔食を抑制し、サイクル性能低下の副作用もなく、過放電後の再充電も可能で回復容量が上昇することを見出した。この Cu との DCC 錯体は、Kim らの報告にある SN や ADN 錯体のような白色沈殿物を形成せず、Cu 箔表面に nm オーダーの薄い被膜をバリア層として形成する新しいタイプの過放電防止添加剤であることが分かった。

以上、本論文提出者は、機能性電解液の概念に基づき、添加剤のみならず、電解液溶媒や Li 塩も含めた LIB の電気化学特性が安全性に及ぼす影響を明らかにして、車載用などの大型電池の安全性・信頼性向上に貢献する電解液設計を可能にした。

学 位 論 文 要 旨	
(Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	リチウムイオン電池の安全性・信頼性向上に貢献する機能性電解液の研究 (Research on functional electrolytes contributing to safety and reliability improvement of lithium-ion batteries)
氏 名 (Name)	DEGUCHI Masaki
<p>This dissertation consists of four chapters. Based on the concept of functional electrolytes proposed in 1999, in which a small amount of additives are added to a high purity base electrolyte, this thesis describes the design of electrolytes that contribute to safety and reliability of lithium ion batteries (LIBs), including not only additives but also electrolyte solvents and Li salts.</p> <p>Chapter 1 describes the importance of further increasing the capacity and power of LIBs, which have expanded their application to large power sources such as electric vehicles (EVs) and energy storage system (ESS). Particularly, since many single cells of automotive LIBs are connected in series and parallel, safety and reliability are more important issues than in portable electronic devices.</p> <p>In Chapter 2, we designed high flash point electrolytes to improve safety. Current electrolyte for automotive LIBs is a mixed solvent of ethylene carbonate (EC), ethyl methyl carbonate, and dimethyl carbonate. It has a low viscosity but has a low flash point of about 25°C, raising safety concerns. Phosphate esters, halogen compounds, ionic liquids, and phosphazenes have been studied as flame-retardant solvents, but have not reached practical use level and new research was needed. Therefore, we designed a new electrolyte using only EC and propylene carbonate (PC) with flash points above 120 °C. However, they do not wet hydrophobic polyethylene and polypropylene separators due to high polarity and the battery does not work. Trioctyl phosphate (TOP) was known as an additive that improved permeability and was practically used, but it has a problem of reducing battery performance due to high viscosity. Therefore, we focused on low-viscosity linear carboxylate esters (<math>R_1\text{-COO-R}_2</math>) and designed an electrolyte that had both a flash point of 100 °C or higher and good battery performance. We found that the <math>\alpha</math>-hydrogen of <math>R_1</math> caused reductive decomposition on the graphite anode, so we decided to replace all of it with methyl groups. Furthermore, the longer the carbon chain of <math>R_2</math>, the more hydrophobic it becomes, but to prevent two-layer separation and viscosity increase, we found that <i>n</i>-heptyl pivalate (PV-HP), where <math>R_2 = n\text{-C}_7\text{H}_{15}</math>, and 2-ethylhexyl pivalate (PV-EH), where <math>R_2 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}</math> and has a branched structure at the 2-position, are separator wettability improving additives that have a lower viscosity and better battery performance than TOP.</p>	

In Chapter 3, aiming to further improve safety for automotive LIBs, particularly the thermal stability of the cathode and anode when fully charged, we mixed EC with the cyclic ester  $\gamma$ -butyrolactone (GBL) as high flash point solvents, used lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI), which has better thermal stability than current lithium hexafluorophosphate ( $\text{LiPF}_6$ ), and used wettability improving additives discovered in Chapter 2. However, LiFSI has a major problem of Al foil corrosion of the cathode current collector, and succinonitrile (SN) and adiponitrile (ADN) have been used as corrosion inhibitors. Therefore, we designed a new additive to inhibit Al corrosion by LiFSI. As a result, we found that carbonates and organic phosphate esters having a  $-\text{C}\equiv\text{N}$  group have a corrosion inhibition effect, but discovered that lithium difluorophosphate ( $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ), an inorganic phosphate compound that does not have a  $-\text{C}\equiv\text{N}$  group, achieves both battery performance and Al corrosion inhibition.

In Chapter 4, we investigated the prevention of Cu foil dissolution from the anode current collector during over-discharge. Since EVs have many single cells connected in series and parallel, over-discharge can occur. When the battery is over-discharged, Cu foil of the anode current collector dissolves, causing blackening and pitting of the Cu surface, and increasing the cell resistance. Furthermore, if the battery is left in an over-discharged state for several months, the dissolved Cu ions will deposit on the anode during charging and reach the cathode, causing a short circuit and making it impossible to recharge the battery again. Until now, SN has been known as a prior literature on Cu corrosion inhibitors, but it has side effects such as degrading cycling performance and the inability to recharge the battery even if it can suppress over-discharge. Therefore, we focused on the carbodiimide group ( $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ ) of the accumulated double bond, and found that *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) suppresses blackening and pitting after over-discharge, has no side effect of degrading cycling performance, and increases the recovery capacity after over-discharge. This DCC complex with Cu was found to be a new type of over-discharge prevention additive that does not form a white precipitate like the SN and ADN complexes, but instead forms a thin film of nm order as a barrier layer on the Cu foil.

Based on the concept of functional electrolytes, the thesis author has clarified the influence on safety of the electrochemical properties of LIBs, including not only additives but also electrolyte solvents and Li salts, making it possible to design an electrolyte that contributes to improving the safety and reliability of large batteries, such as those used in vehicles.

## 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	出口 正樹
審 査 委 員	主 査： 安部 浩司
	副 査： 中山 雅晴
	副 査： 酒多 喜久
	副 査： 藤井 健太
	副 査： 吉田 真明
論 文 題 目	リチウムイオン電池の安全性・信頼性向上に貢献する機能性電解液の研究 (Research on functional electrolytes contributing to safety and reliability improvement of lithium-ion batteries)

## 【論文審査の結果及び最終試験の結果】

5章で構成された本論文は、リチウムイオン電池(LIB)の安全性・信頼性向上に貢献する新たな機能性電解液の開発に関するものである。第1章では、沢山の単電池を直列に接続する車載用 LIB は、携帯電子機器用とは比べ物にならないくらい安全性が重要になっている中、安全性と電解液設計の研究経緯を調査した。

第2章では、現状電解液の 25℃の引火点を克服するため、難燃性・不燃性としてリン酸エステル、ハロゲン含有化合物、イオン液体、ホスファゼンなどが古くから研究されているが、いずれも電池性能が両立できていない。そこで本研究では、高引火点に着目し、環状カーボネートのエチレンカーボネート(EC)やプロピレンカーボネート(PC)のみを用いることにしたが、EC や PC は疎水性のポリオレフィン製セパレータを濡らすことができず電池が動作しない欠点があった。濡れ性改善添加剤としてはリン酸トリオクチルが知られていたが、高粘度かつ高沸点で精製も難しく電池性能を低下させる問題があった。そこで本研究では、新規な濡れ性添加剤としてビバリン酸2-エチルヘキシルを用いることにより、100℃以上の引火点と電池性能を両立できることを見出した。

第3章では、満充電時の正負極の熱安定性の改善を目指して、高引火点な EC と環状エステルの  $\gamma$ -ブチロラクトンを混合し、Li 塩にはヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)より熱安定性に優れるリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (LiFSI)を用いることにした。しかしながら、LiFSI は正極集電体の Al 箔を腐食させる問題があり、従来はアジポニトリルが実用化されていたが、添加量と共に電池性能が低下する問題があった。そこで本研究では、新規添加剤としてフッ素含有無機リン酸系のジフルオロリン酸リチウム(LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)をごく少量の 2wt%添加することにより、Al の腐食抑制と電池性能を両立できることを見出した。

第4章では、EV は電池を放置していると過放電が起こり、負極集電体の Cu 箔が溶出、時に短絡する問題がある。先行例として、第3章のニトリル類に Cu 溶出抑制効果もあることが報告されていた。そこで本研究では、集積二重結合の-N=C=N-基を有する新規添加剤 N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミドが、過放電時の孔食を抑制し、過放電後の回復容量も改善することを見出した。独自の工夫を凝らしたモデ



ル電池で評価を行い、メカニズムは別途合成により詳細に調べ、先行例とは全く異なることを明らかにした。

第5章では、第2章から第4章の機能統合による新たな高安全性・高信頼性電解液が、従来の安全性のレベルを大幅に上回ると結論した。以上より、本研究で得られた知見は今後の車載用など大型電池の安全性・信頼性向上に貢献するものと考えられる。

公聴会における主な質問内容は、添加剤構造に関するもの、Al 腐食抑制や Cu 腐食抑制の作用メカニズムに関するもの、表面分析に関するものなどについてであった。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、参考論文 計1編)。  
(関連論文)

1. Masaki Deguchi, Yanko Marinov Todorov, Koji Abe, "Functional Electrolyte: Highly-Safe LIB Using Branched Carboxylic Acid Ester as Electrolyte Additive", *Electrochimica Acta*, **469**, 143267 (2023).

2. Masaki Deguchi, Daichi Tazoe, Yanko Marinov Todorov, Koji Abe, "Functional electrolyte: Design of anti-corrosion additives for Al collectors in LiFSI-based electrolyte", *Journal of The Electrochemical Society*, **171**, 040536 (2024).

3. Masaki Deguchi, Yanko Marinov Todorov, Koji Abe, "Functional electrolyte: Design of corrosion inhibition additives to protect Cu current collectors in over-discharged state", *Journal of Power Sources*, **625**, 235613 (2025).

(参考論文)

1. Koji Abe, Masaki Deguchi, Yanko Marinov Todorov, "Design of functional electrolytes using triple-bonded formate esters as SEI forming additives in graphite anodes", *Journal of Power Sources*, **630**, 236046 (2025).