

博士論文

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)

2025年3月

山口大学大学院創成科学研究科

出口 正樹

目次

第 1 章 序論

第 1 節 概要	6
第 2 節 リチウムイオン電池	8
2.1 正極材料	10
2.2 負極材料	11
2.3 セパレータ	13
2.4 電解液	14
第 3 節 本論文の概要	17
3.1 分枝カルボン酸エステルを添加剤に用いた高安全性電解液の設計	17
3.2 LiFSI 系電解液における Al 集電体の腐食防止添加剤の設計	17
3.3 過放電時における Cu 集電体の溶出防止添加剤の設計	17
3.4 機能統合による高安全性・高信頼性電解液の設計	18
参考文献	19

第 2 章 分枝カルボン酸エステルを添加剤に用いた高安全性電解液の設計

第 1 節 緒言	20
第 2 節 実験方法	22
2.1 試薬	22
2.2 添加剤溶解試験	23
2.3 セパレータ濡れ性試験	23
2.4 溶媒・電解液物性評価	24
2.5 2032 コインセル性能評価	24
第 3 節 結果および考察	26

3.1	電解液ベース組成選択	26
3.2	R ₁ 構造最適化	31
3.3	R ₂ 構造最適化	35
3.4	分枝 R ₂ 構造最適化	35
3.5	濡れ性改善添加剤の作用メカニズム	37
3.6	コイン電池性能評価	39
第 4 節	まとめ	42
	参考文献	43

第 3 章 LiFSI 系電解液における Al 集電体の腐食防止添加剤の設計

第 1 節	緒言	45
第 2 節	実験方法	47
2.1	試薬	47
2.2	溶媒・電解液物性評価	47
2.3	電池性能・インピーダンス評価	48
2.4	Al 集電体解析・熱安定性評価	48
第 3 節	結果および考察	49
3.1	電解液ベース溶媒選択	49
3.2	正負極熱安定性	49
3.3	LiPF ₆ vs. LiFSI の熱安定性比較	51
3.4	正極 Al 箔腐食抑制剤	51
3.5	表面及び SEM 観察	55
3.6	表面被膜解析	56
3.7	Al 腐食防止添加剤の作用メカニズム	60
第 4 節	まとめ	61

参考文献	62
------	----

第 4 章 過放電時における Cu 集電体の溶出防止添加剤の設計

第 1 節 緒言	63
第 2 節 実験方法	65
2.1 試薬	65
2.2 電池性能評価	65
2.3 サイクリックボルタンメトリー	66
2.4 リニアスイープボルタンメトリー	66
2.5 Cu 集電体解析	68
2.6 XPS 測定用 Cu 錯体合成	68
第 3 節 結果および考察	69
3.1 ジニトリル化合物の Cu 溶解・析出挙動	69
3.2 集積二重結合化合物の Cu 溶解・析出挙動	72
3.3 充放電挙動とサイクル特性	74
3.4 表面及び SEM 観察	75
3.5 表面被膜解析	76
3.6 Cu 錯体合成/Species 特定	77
3.7 Cu 溶出防止添加剤の作用メカニズム	80
第 4 節 まとめ	84
参考文献	85

第 5 章 機能統合による高安全性・高信頼性電解液の設計

第 1 節 緒言	86
第 2 節 実験方法	87

2.1	試薬	87
2.2	電解液物性評価	87
2.3	電池性能・インピーダンス評価	87
2.4	Al/Cu 集電体解析・熱安定性評価	88
第 3 節	結果および考察	89
3.1	充放電挙動及び表面観察	89
3.2	正負極熱安定性と引火点測定	90
3.3	過放電後充放電挙動とインピーダンス測定	91
第 4 節	まとめ	92
	参考文献	93
	総括	94
	本論文に関する学術論文	96
	謝辞	97

第1章 序章

第1節 概要

リチウムイオン電池(LIB)は 1990 年代に SONY によって商品化され、小型・軽量の特徴を生かすことにより、ノートパソコンや携帯電話、スマートフォンやタブレットといった小型携帯電子機器向けの電源として近年急速に普及し、今日では電気自動車(EV)、電動工具全般、医療機器、スマートウォッチ、ドローン、人工衛星など、多様な用途で日常生活に必要不可欠なものとなっている。このように、高度情報化社会のキーテクノロジーとして益々存在価値を高めつつある LIB は、昨今課題となっている低炭素社会への実現にも大きく貢献することが期待されている。

地球温暖化防止は大きな問題となっているが、二酸化炭素排出量の削減において、LIB を活用してエネルギーを高効率で利用するという取り組みは、世界的にも注目が集まっている。その一つとして、近年のトレンドともなっている自動車の電動化があり、ガソリンエンジン車に対して EV の二酸化炭素排出量は約 50 %と試算されており、二酸化炭素排出量を大幅に削減できるものと期待されているが、実用化レベルの航続距離を持ち、且つ安全性も確保したEVの実現においては、LIB の高容量化と高安全化はどちらも必須と言える。一方で、エネルギーミックスとして再生可能エネルギーである太陽光発電や風力発電などの比率を上げることによっても、二酸化炭素排出量を削減することは可能である。しかしながら、再生可能エネルギーには時間変動性や供給安定性への懸念があるため、LIBを活用した蓄電池の導入は電力系統の円滑化に大きな役割を果たすことが期待され、スマートグリッドなどに LIB を用いた定置用蓄電池(ESS)として組み入れることで、再生可能エネルギーの導入を増加させることが可能となる。このようにして LIB は、EV 及び ESS の両方において二酸化炭素排出量を大幅に削減することができるため、低炭素社会への実現のためには必要不可欠と言える。

これまで様々な二次電池が開発及び実用化されてきたが、Figure 1-1 に各種電池の Ragon plot を示す[1, 2]。2001 年頃の民生用 LIB はニッケルカドミウムやニッケル水素電池よりも高容量且つ高エネルギー密度であり、2010 年頃には車載用 LIB が Tesla 社の Roadster や日産自動車の LEAF などに搭載され、2018 年頃からは車載への進展が加速して容量・エネルギー密度が更に向上しており、益々安全性が重要となってきているのが現状である。

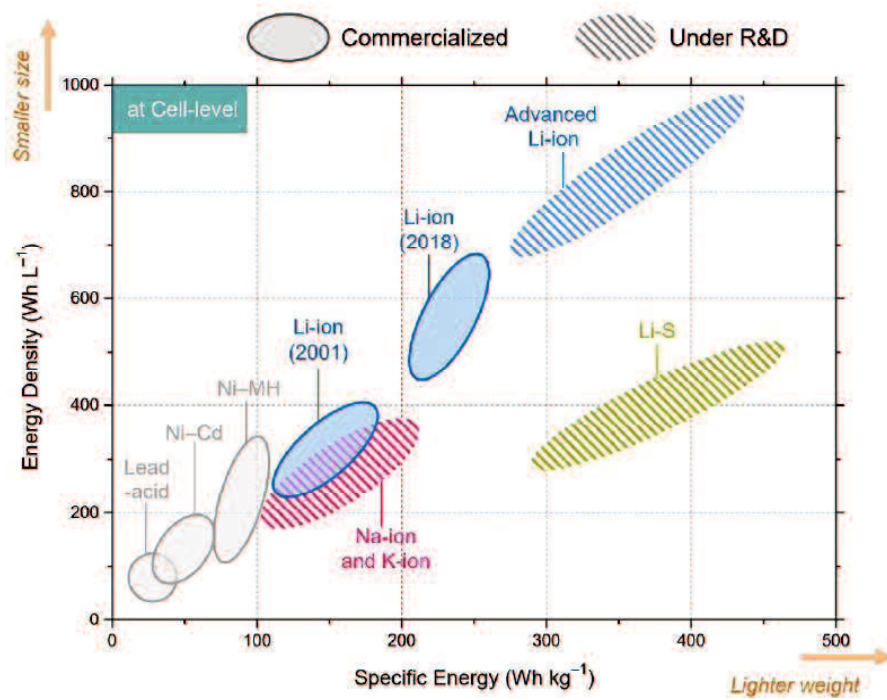


Figure 1-1. Roadmap of different battery technologies in terms of energy density and specific energy [1, 2]

第2節 リチウムイオン電池

1991年に初めて商品化された LIB は、正極にコバルト酸リチウム(LiCoO_2)を、負極に黒鉛(グラファイト)をそれぞれ使用した電池系であり、セパレータを介して電池内を電解液で満たした中を正極と負極間でリチウムイオンが可逆的に授受される反応(インターカレーション反応)により、充電・放電を可能にする二次電池として確立された (Figure 1-2)。充電時には正極から負極にリチウムイオンが移動し、放電時には負極から正極にリチウムイオンが移動する。この際、電子を集める正極の集電体には Al 箔が用いられ、負極の集電体は Al 箔ではリチウムと合金化してしまうので Cu 箔が用いられている。

LIB の電圧は電極電位によって決まり、正極と負極のフェルミ準位(E_f)の差に相当する。正負極界面において酸化・還元分解せずに電子伝導が遮断され、且つリチウムイオン伝導及び輸送を担う電解液の最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital : LUMO) は負極のフェルミ準位よりも上に位置し、また最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital : HOMO) は正極のフェルミ準位よりも下に位置する必要がある。LIB の高容量・高エネルギー密度化のためには、高電位作動の正極材料の探索、低電位作動の負極材料の探索、電極高密度化(活物質充填性向上)や部材薄肉化による高容量化に加え、電極材料が安定的に駆動する広い電位窓を持つ電解液材料の開発が必要となる。

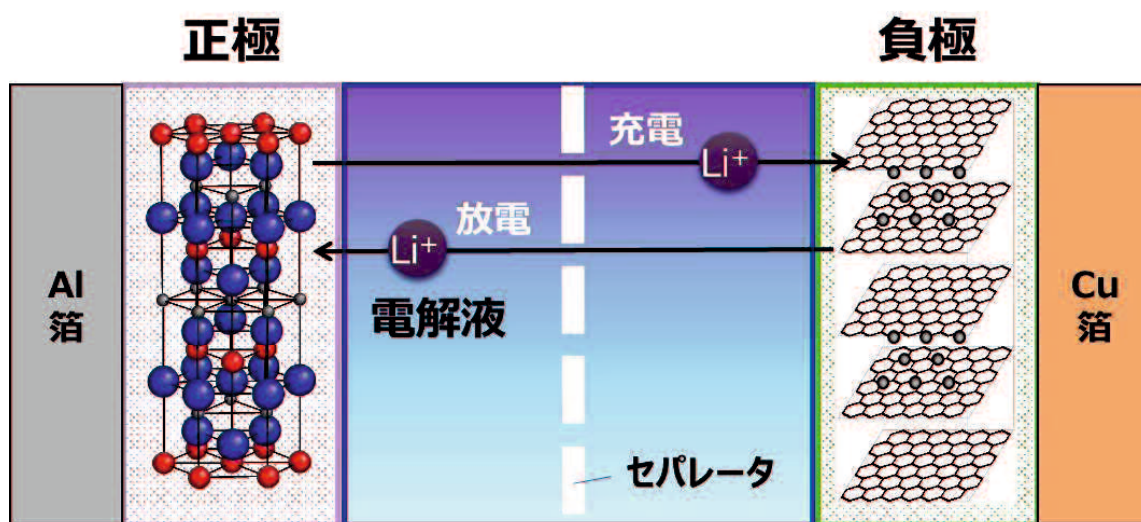


Figure 1-2. Schematic image of the operation of lithium-ion batteries

電極材料の高容量化・高エネルギー密度化に関し、正極材料の重量当たりの容量は層状酸化物 LiMO_2 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Al}$ 等)において $140\sim 200 \text{ mAh g}^{-1}$ であるのに対し、負極材料の重量当たりの容量は $250\sim 370 \text{ mAh g}^{-1}$ であり、正極材料容量が小さく律速となっている。ともにインターカレーション反応を利用しているが、挿入・脱離可能なリチウムイオン量は結晶学的な位置によって決まるため、インターカレーション反応での容量増加は困難になってきている。そのため、負極材料では新たな反応機構を見出す取り組みが行われており、例えば、負極材料の高容量化ロードマップにおいては、黒鉛系(グラファイト)、炭素系から始まって、窒化物系、合金系、及びリチウム金属(理論容量; $3,860 \text{ mAh g}^{-1}$)に向けた高容量化の指針が多岐に亘る。一方で、正極材料に関しては、容量を大きく増加させる試みは限定的となっており、着実にハイニッケル系や高電圧化により高容量化を行っている。

LIB の電池形態としては、1990 年代の黎明期においては、1750 サイズや 1865 サイズといった円筒型電池に始まって主に民生用ノートパソコンに搭載され、2000 年代に入ると動力・電動工具全般にも普及が拡大した。また、2000 年前後からは、携帯電話やデジタルスチルカメラ(DSC)向けの民生用モバイル機器用途に、小型・軽量の特長を生かした角型電池(当初は Fe ケース、後に Al ケースが主流)の搭載が加速し、その後ゲーム機器向けなどにも用途を拡大した。更に、2010 年代に入ると、スマートフォンやタブレット等の民生用薄型モバイル機器が爆発的に普及し始め、厚み 4 mm 以下の薄型・大面積化及び軽量化が可能なパウチ(ラミネート)型電池の採用が一気に加速し、現在では超薄型ノートパソコンやスマートウォッチ、ドローン等への搭載も進んでいる。

車載用 LIB としては、2010 年前後から円筒や角型電池の搭載が始まった。Panasonic Energy の円筒型電池は民生用の 1865 サイズを車載向けに転用して、Tesla 社の Model S や Model X が 1865 サイズを搭載している。その後大径化・高容量化により 2170 サイズの普及が進み、Panasonic Energy Nevada 工場製電池を使用した Tesla 社の Model 3 や Model Y は 2170 サイズを採用している。また更なる大径化・高容量化・低抵抗化により、4680 サイズの車載向けへの採用も 2020 年以降に開始され、円筒型電池はハイエンドモデル向け EV 市場では主流となっている。また、角型電池は 100 Ah クラスの長方形型の大容量電池が主流であったが、最近では BYD や CATL が開発するブレードバッテリーと呼ばれる超長細刀型の正極 LiFePO_4 /負極黒鉛系角型電池が、ローコストモデル EV 市場を席捲しつつある。一方でパウチ型電池は軽量で高容量・高エネルギー密度化に適しているものの、車載用途への採用はごく一部に限られる。これは大型パウチ電池の安全性に起因するところが大きく、セル燃焼時の発火・ガス噴出方向をコントロールし難いという欠点が主な理由である。円筒型電池では民生用途で培った高

容量化に伴うセル高安全化技術を展開及び進化させており、セル燃焼時の発火・ガス噴出方向も一方向にコントロール可能であるため、最近では EV メーカー向け車載電池用途には、円筒型電池への回帰が見られている。

車載用 LIB では年々高容量化が進展し、沢山の単電池を直列・並列に組合せての接続及び高出力化/低抵抗化対応も進み、安全性・信頼性の確保は喫緊の課題となってきた。現在の LIB における重要課題は、①新たな難燃性電解液の確立、②正極 Al 箔の腐食抑制(リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド：LiFSI 塩使用)、③負極 Cu 箔の溶出防止(過放電対策)、の3点が挙げられ、これら課題に対し、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 の安全性・信頼性向上に貢献する電解液設計を行うことは非常に需要である。

2.1 正極材料

現行技術においては、LIB は重量エネルギー密度が約 260 Wh kg^{-1} 、体積エネルギー密度が約 780 Wh L^{-1} であるが、需要が急拡大している EV への搭載などを考慮すると、航続距離を伸ばしていく、つまり更に高容量化していく必要がある。LIB の構成要素の中においては、正極材料は容量とコストが律速となっているのが現状である。LIB 商品化当初に普及し、最も一般的で汎用的な正極材料には、Table 1-1 に示すように、 LiCoO_2 (LCO, 140 mAh g^{-1})、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM, 160 mAh g^{-1})、 LiMn_2O_4 (LMO, $110\sim 120 \text{ mAh g}^{-1}$)、及び LiFePO_4 (LFP, $140\sim 160 \text{ mAh g}^{-1}$)などがある[3]。

Table 1-1. Characteristics of current cathode oxide materials [3]

正極材料	結晶構造	放電容量 (mAh g^{-1})	放電電圧 (V vs. Li/Li^+)	重量エネルギー密度 (Wh kg^{-1})
LiCoO_2	層状岩塩型	140	3.9	546
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	層状岩塩型	200	3.8	760
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	層状岩塩型	160	3.7	592
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	層状岩塩型	180	3.7	666
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	層状岩塩型	200	3.8	760
$\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$	スピネル型	110	4.0	440
LiFePO_4	オリビン型	160	3.4	544

これらの正極材料は、益々拡大傾向にあるエネルギー需要を満たすにはまだ容量が不十分であることから、更なる高エネルギー密度化を達成するための研究開発は、高容量($\geq 200 \text{ mAh g}^{-1}$)または高電圧($\geq 4.3 \text{ V}$)を満たす正極材料に注目が集まってきている。特に最近実用化されている正極材料としては、ハイニッケル系の $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}$ など)層状酸化物であり、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA, 200 mAh g^{-1})や $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (High-Ni NCM, 200 mAh g^{-1})などが挙げられる。

昨今、新規正極材料としては、まだ基礎研究レベルの段階ではあるが、Li 過剰系がある、この Li 過剰系正極材料は、結晶学的な量論組成よりも Li を過剰にすることで、挿入・脱離可能な Li 量を増加させて、正極材料の高容量化を可能にしている。Li 過剰系正極は 4.8 V (vs. Li/Li^+)まで高電位側に掃引するという、酸化物イオンの酸化還元反応(酸素レドックス)の活性化を必要とし、従来の遷移金属の酸化還元反応に加えて酸素レドックスを用いることにより、 $240\sim 300 \text{ mAh g}^{-1}$ の高容量化を実現するものである。その他の正極材料として、高電圧 4.7 V (vs. Li/Li^+)を発現するスピネル型リチウムニッケルマンガン含有複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ なども研究されているものの、重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度の観点からは層状酸化物に及ばないのが現状である。

2.2 負極材料

LIB における負極材料としては、炭素材料が一般的である。Figure 1-3 に示すように、炭素材料は結晶構造と負極特性から、インターカレーション型の黒鉛系材料(高結晶性)と、ドーピング型の炭素系材料(低結晶性)に大別されるが、 330 mAh g^{-1} 以上の高容量且つ充放電電位も低い黒鉛系材料が、現在の主流となっている[4]。

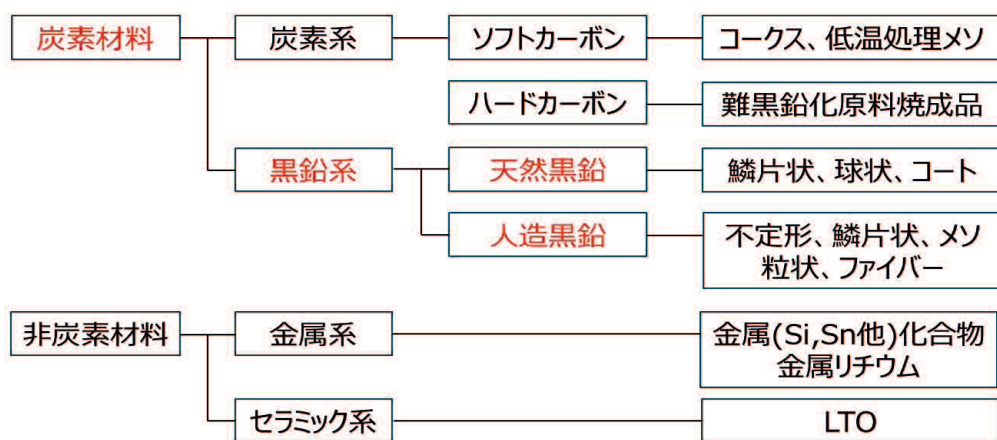


Figure 1-3. Classification and examples of various lithium-ion battery anode materials [4]

黒鉛系材料は、高容量・高配向性の天然黒鉛と、中～高容量・低配向性の人造黒鉛に分類される。天然黒鉛は、高密度化に有利で低コストという魅力があるが、配向性が高く比表面積(BET)も比較的高いので、長期耐久性の確保にやや難がある。一方、人造黒鉛は、低配向性且つ BET も比較的低いために長期耐久性は極めて良好であり、また硬い材料であるために極板圧延時にも配向し難いことから、厚膜または塗布量の大きい極板では曲路率の低下とともに液イオン抵抗が低下して急速性能が向上する利点もあるが、硬い材料であるがゆえに高密度化し難いという欠点がある。それぞれ長所、短所があるが、セル要求性能や目標コストに応じて、各電池メーカーは黒鉛系材料として天然黒鉛か人造黒鉛か、またはその混合にするかを選択している状況である。

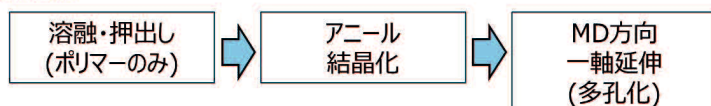
今後も黒鉛系負極材料が主流であるのは間違いないが、近年では、放電容量や高密度化観点で黒鉛系材料の限界が見えてきているために、更なる高容量化が可能となる Si や Sn 等の合金系材料や Li 金属系材料の開発も活発である。特に実用化検討では Si 系材料が注目されており、Si 系材料の最大課題である大きな体積変化を伴った膨張収縮時における粒子割れ(Si/電解液界面副反応増加)や粒子孤立化(電子伝導パス切断)に対しては、粒子ナノサイズ化やカーボンナノファイバー(CNF)添加による導電性確保等の技術開発が進展し、2010 年代には比較的膨張収縮が抑制される SiO_x と黒鉛系材料のコンポジット負極が車載円筒用途で量産が開始された。SiO_x は初回クーロン効率が約 67 %と黒鉛系材料(同約 93 %)と比較して低いのが欠点であり、添加量を上げての高容量化が難しいため、最近では黒鉛系材料と同程度の初回クーロン効率(同約 90 %)を持つ、多孔質 Si-C 複合材料の技術開発が主戦場となってきている。超微細構造を有する多孔体炭素(C)材料中にシランガス熱分解による気相法によって数ナノサイズの Si を析出させて空孔内に担持させることで、膨張収縮緩和と高効率化(高容量化)が可能となり、Si-C と黒鉛化材料のコンポジット負極により 600~700 mAh g⁻¹ 程度の高容量化も実用化段階が視野に入っている。

2.3 セパレータ

LIB 用セパレータとしての基本的な機能及び要求特性としては、正負極間電子的絶縁性、電解液含浸・イオン伝導性、耐電解液・耐薬品性、耐酸化・耐還元安定性、シャットダウン安全性、等が挙げられる。このような観点から、また高容量化対応における薄膜化と機械的強度の両立がし易いという点から、LIB には一般的にポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)のようなポリオレフィンが微多孔膜セパレータに用いられてきた[5-8]。ポリオレフィン系微多孔膜セパレータの製法としては、乾式法と湿式法の 2 つに大別される(Figure 1-4)。乾式法はポリマーのみの溶融・押出し成形方式で、1 軸延伸により多孔化しているため、製造設備面からコスト的に有利とされるが、構造・物性制御にやや難がある。一方、湿式法はポリマー + 可塑剤の溶融・押出し成形方式で、冷却工程のマイクロ相分離から 2 軸延伸を経て可塑剤抽出することで多孔化しているため、構造・物性制御し易く、また薄膜化且つ高強度化し易いため、現在のセパレータは湿式法が主流であり、シャットダウン特性に優れた PE 微多孔膜がベースフィルム材として主に製造されている。

セパレータの高機能化としては、PE ベースフィルム上に耐熱性が高いアラミド樹脂などをコートすることで、電池釘刺し安全性試験等において、シャットダウンによるセパレータ全体の収縮を高耐熱アラミド層が防ぎ、更なる短絡面積の拡大を抑制して、飛躍的に安全性を向上させることが可能となる。アルミナやチタニア等の無機微粒子をバインダー樹脂と混合して PE ベースフィルム上にコートした、セラミックコートセパレータ(CCS)も、アラミド樹脂コートと同様の耐熱性セパレータとして、今日の車載及び民生用途向け高容量・高出力 LIB においては、電池形態を問わず、ほぼ全て耐熱性セパレータが用いられて量産化されている。また、近年では、角型・パウチ電池製造工程における、ズレやシワ防止による生産性向上や、サイクル中での群変形防止・膨張抑制目的として、密着性改善機能を有した接着性セパレータの開発も活発になっており、実用化も進んでいる。

①乾式法



②湿式法



Figure 1-4. Manufacturing method for polyethylene microporous membrane separators [8]

2.4 電解液

LIB は平均作動電圧が 3~4 V と高いために、ニッケル水素電池などで用いられる水系電解液では水の電気分解が起こってしまうため使用不可であり、より耐電圧に優れる有機溶媒を用いた電解液の使用が必須となっている。有機電解液は水系電解液よりも伝導度が低いために、電池形態によらず電極板は薄膜にすることが必要で、円筒電池では長尺設計のジェリーロール型極板群が必要となる。LIB 用有機電解液は、①電解質塩、②有機溶媒、③添加剤(後述する機能性添加剤)、の3つから構成され、電解液に求められる特性としては、①優れた耐電圧性、②高いイオン伝導性、③耐反応性(耐酸化/耐還元性)、④熱的安定性、⑤低毒性/低臭性、などがあるが、特に耐電圧性に優れ、また高イオン伝導性を有する材料/組成で構成されることが好ましい。

電解質塩としては、リチウムヘキサフルオロホスフェート(LiPF_6)は耐電圧性に優れ、イオン伝導性が高く、低毒性であり、比較的安価であるため、LIB 用電解質塩の主流となっている。 LiPF_6 の弱点は熱安定性が低く、加水分解性もあり HF が発生し易い点であるが、正極 Al 箔を保護する AlF_3 を形成するので、Al 腐食抑制には有利に働く。近年では、酸化分解電位は LiPF_6 に比べて低いが 5 V(vs. Li/Li^+)を超えているため LIB 使用上は問題無く、 LiPF_6 と同等のイオン伝導性を有する LiFSI の採用・実用化が急速に進んでいる。LiFSI は特に高温環境下での耐久性の改善や電池低抵抗化に寄与するという特長がある。これは、LiFSI は HF 発生し難く、また負極表面に LiF 等の無機被膜(Solid Electrolyte Interphase : SEI)を作り易いという特長によるものだが、正極 Al 箔の腐食が欠点であるため、電池の充電電圧や LiFSI の濃度には十分に注意する必要がある。基本的には Li 塩濃度アップでイオン伝導度は向上するが、塩濃度が高くなり過ぎると粘度上昇により伝導度は低下するため、現行 LIB では約 1.2~1.4 M の領域で主に用いられている。また、Li 塩濃度アップにより低温/レート特性やサイクル性能は向上するが、安全性や製造過程における注液性は低下する傾向があるため、最適化してバランスを取る必要がある。

有機溶媒に関し、LIB が安定作動するためには、電解液の酸化/還元電位は、正負極作動域よりも高くなければならない。HOMO/LUMO 準位が溶媒電位窓に対応し、耐酸化性観点でカーボネート溶媒が LIB で主流となっている。一方で、黒鉛負極の作動電位(充電時約 0.05 V vs. Li/Li^+)に対し耐還元性で安定な溶媒は存在しないが、エチレンカーボネート(EC)が安定な負極 SEI を特異的に形成することにより、黒鉛負極の充放電が可能になるという発見が、今日までの LIB の発展に大きく寄与したと言っても過言ではない。Li 塩を解離させるためには、極性が高い、高誘電率溶媒を用いることが基本的には必要であり、比誘電率 $\epsilon_r > 30$ である溶媒が好ましい。ただ高

極性溶媒は粘度も高いので、Li 塩解離能力は低い低粘度である鎖状カーボネート等の溶媒と組合せて用いられることが一般的である。低粘度溶媒は極性が低いために、疎水性のポリオレフィン系微多孔膜セパレータへの浸透が可能になるという利点もある。以上のように、LIB 用有機溶媒としては、高誘電率溶媒+低粘度溶媒の組合せである、EC/鎖状カーボネート系がベース溶媒組成として汎用的に用いられている。

機能性電解液の概念は、1999 年に安部教授らにより提唱され、それ以降、負極/過充電防止/正極添加剤など、様々な機能を有する添加剤が次々と実用化されてきた[9,10]。機能性電解液とは、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した電解液のことである。従来までの電解液溶媒によるなりゆきの被膜形成ではなく、Figure 1-5 に示すように、狙いの LUMO あるいは HOMO を持つ化合物群の領域を設定して、負極 SEI や正極被膜(Cathode Electrolyte Interphase : CEI)を意図的に制御する、という考え方である(Figure 1-6)。

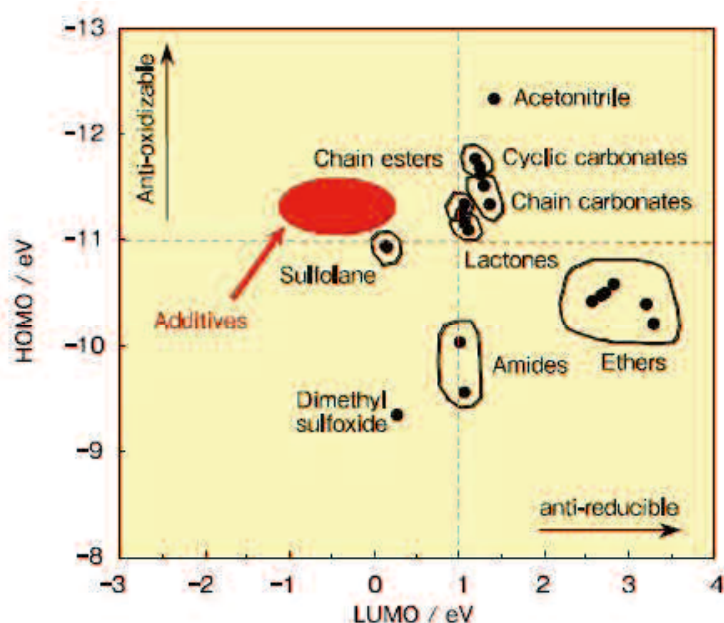


Figure 1-5. HOMO and LUMO energy of various solvent compounds and target area of anode additives [9]



Figure 1-6. Basic concept of the functional electrolytes [9]

負極添加剤の例としては、ビニレンカーボネート(VC)や 1,3-プロパンスルホン(PS)がよく知られている。VC はサイクル特性を伸ばし、現在はほとんど全ての機種に標準的に搭載されている。PS は負極 SEI 形成によりプロピレンカーボネート(PC)溶媒が負極黒鉛層間へ共挿入するのを防止する機能を有し、パウチ型電池で膨れ防止の PC 系電解液への採用が加速、更に正極 CEI 形成により高温保存時の CO₂ ガス発生を抑制し、スマートフォンが膨れて変形しないようにするため、今は iPhone などに搭載されている。過充電防止添加剤では o-ターフェニル(o-TP)やシクロヘキシルベンゼン(CHB)などが実用化されてきた[11,12]。いずれも、温度感知ではなく、電圧を感知して作動するタイプであり、通常の充放電電圧では不活性であるが、過充電状態において正極表面で重合して熱安定性を上げる機能を有し、o-TP は充電電圧 4.1 V、CHB は同 4.2 V で採用された。爆発的にヒットした CHB は Panasonic と安部教授らが同一日の同一内容の出願という非常に珍しいことが起こった。正極添加剤では、先の PS の他に、アジポニトリル(ADN)やスクシノニトリル(SN)などのジニトリル化合物がある[13-15]。ジニトリル添加剤の推定メカニズムとしては、ニトリル基の極性が高く、N 原子上の電子密度が高いことを生かして、充電時の正極活物質の高活性となった金属(高価数の遷移金属元素)に配位して失活させたり、正極表面上に吸着することで正極/電解液界面副反応(酸化分解)を抑制したりすることが考えられている。

近年では、特に NCA や High-Ni NCM 等のハイニッケル系正極材料を用いた場合の、サイクル・高温保存時の抵抗上昇を抑制する添加剤として、抵抗低減添加剤の開発が活発であり、ジフルオロリン酸リチウム(LiPO₂F₂)や、リチウムビスオキサレートボレート(LiBOB)、リチウムジフルオロモノオキサレートボレート(LiDFOB)などのようなシュウ酸骨格を持つリチウム塩がある。また最近では、我々が見出した VC とほぼ分子量が同じ三重結合を含有するシアノメチルホルメート(CMF)やプロパルギルホルメート(PrF)などのギ酸エステル系化合物が、負極黒鉛層間への PC 溶媒共挿入反応を防止する負極添加剤であることを見出し、VC に代わるような新規添加剤として期待される[16]。

第3節 本論文の概要

3.1 分枝カルボン酸エステルを添加剤に用いた高安全性電解液の設計

第2章では、現状電解液の引火点 25 °C を 100 °C 以上に上げる環状カーボネートの EC や PC のみを用いた高引火点の電解液設計を行った。引火点が高い EC や PC は、極性が高いため、疎水性のポリオレフィン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、高粘度且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、新規な濡れ性添加剤として低粘度のカルボン酸エステルに注目し、まずセパレータを濡らすことができる最小添加量を調べた。その後、EC/PC 系電解液の粘度より低粘度で、引火点が高い添加剤を調べた。更に、黒鉛負極を用いたコインセルを用いて、サイクル性能と充放電曲線から、添加剤効果を判断した。

3.2 LiFSI 系電解液における Al 集電体の腐食防止添加剤の設計

第3章では、高引火点溶媒の EC と環状エステルの γ -ブチロラクトン(GBL)を混合し、第2章で見出した疎水性ポリオレフィンセパレータの濡れ性を向上させる添加剤を加え、Li 塩には LiPF_6 より熱安定性に優れる LiFSI を用いて、満充電時の正負極の熱安定性の改善を目指した研究を行った。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 ADN が実用化されていたが、添加量とともに電池性能が低下する問題があった。そこで、新規な Al 腐食抑制添加剤として、特性基を持つ三重結合系や有機及び無機リン酸系化合物を検討し、Al 表面の黒点や孔食を目視や SEM で確認して評価を行った。その後、ラミネート型セルを用いて、安全性評価として DSC 測定による正負極熱安定性を調べ、更に電気特性評価として充放電挙動及び放電容量から、添加剤効果を判断した。

3.3 過放電時における Cu 集電体の溶出防止添加剤の設計

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 が溶出、時に短絡する問題があり、Cu 箔の溶出防止について研究を行った。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が、回復容量を著しく低下させる問題があった。そこで、新規な Cu 溶出防止添加剤として、 $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ 基を有するカルボジイミドなどの集積二重結合化合物に注目し、Cu 溶解・析出挙動を調べ、Cu 表面の黒点や孔食

を目視や SEM で確認して評価を行った。その後、ラミネート型セルを用いて、放電容量やサイクル性能を調べ、独自の工夫を凝らしたモデル電池で過放電評価を行い、併せて作用メカニズムを別途合成により詳細に調べることで、添加剤効果を判断した。

3.4 機能統合による高安全性・高信頼性電解液の設計

第 5 章では、第 2 章から第 4 章で見出した 3 つの添加剤の機能を統合して、更なる高安全性・高信頼性電解液を設計した。LiFSI EC/GBL 系の電解液に、第 2 章のセパレータ濡れ性改善添加剤、第 3 章の正極 Al 箔腐食抑制剤、及び第 4 章の負極 Cu 箔溶出防止剤を加えて、充放電後の Al 表面や過放電後の Cu 表面の損傷について目視や SEM で確認して評価を行った。その後、ラミネート型セルを用いて、安全性評価として DSC 測定による正負極熱安定性を調べ、電気特性評価として充放電挙動及びインピーダンス測定から、機能統合した電解液の総合的な電池特性について判断した。

参考文献

- [1] J. M. Tarascon, and M. Armond, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries *Nature*, **414**, 359 (2001). <https://doi.org/10.1038/35104644>
- [2] J. M. Tarascon, and M. Armond, Building better batteries. *Nature*, **451**, 652–657 (2008).
<https://doi.org/10.1038/451652a>
- [3] 秋本 順二, “正極材料酸化物の結晶構造と充放電特性”, 機能材料, **41**, No.10 (2021).
- [4] 武内 正隆, “負極”, 機能材料, **41**, No.10 (2021).
- [5] 吉野 彰, “リチウムイオン電池用セパレータの技術動向”, 機能紙研究会誌, No.54 (2015).
- [6] 山田 一博, 伊藤 達也, “Li イオン電池用セパレータ”, 日本ゴム協会誌, **92**, No.11 (2019).
- [7] 石原 毅, “リチウムイオン二次電池用セパレータ開発動向”, *The TRC News*, 201705-01 (2017).
- [8] 西川 聡, “セパレータ”, 機能材料, **41**, No.10 (2021).
- [9] 安部 浩司, “リチウムイオン電池用機能性電解液”, FB テクニカルニュース, No.75 (2019).
- [10] 安部 浩司, “電解液添加剤の技術トレンド”, 機能材料, **41**, No.10 (2021).
- [11] M. Takahashi, Z. Yasutake, K. Abe, A. Ueki, and T. Hamamoto, Electrolyte for non-aqueous battery and secondary battery utilizing the same, US patent 6,632,752 (Sanyo Electric Co., Ltd. and UBE Co., Ltd.) :(2003) applied in 1999.
- [12] S. Watanabe, K. Iwamoto, A. Ueda, J. Nunome, and H. Koshina, Non-aqueous electrolyte battery secondary cell and device using the same, WO2001-03226 (Panasonic Co., Ltd.) :(2001) applied in 1999.
- [13] K. Abe, Y. Ushigoe, and K. Kawabe, *Advanced Automotive Battery Conference on Large Lithium Ion Battery Technology and Application (LLIBTA) Symposium*, Pasadena, USA, Jan.24-28 (2011).
- [14] K. Abe, T. Hattori, and Y. Matsumori, Non-aqueous electrolytic solution and lithium battery, US patent 9,742,033 (UBE Co., Ltd.):(2017) applied in 2002.
- [15] K. Abe, T. Hattori, and Y. Matsumori, Non-aqueous electrolytic solution and lithium battery, US patent 9,742,033 (UBE Co., Ltd.):(2018) applied in 2002.
- [16] K. Abe, M. Deguchi, and Y. M. Todorov, *J. Power Sources*, **630**, 236046 (2025).
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.236046>

第 2 章：分枝カルボン酸エステルを添加剤に用いた高安全性電解液の設計

第 1 節 緒言

EV や ESS 等大型電源に使用される LIB は、沢山の単電池を直列・並列に組合せて接続することで高電圧・高容量化するため、安全性・信頼性の確保は喫緊の課題である。そのため、難燃性の固体電解質を用いる全固体電池が注目を集めているが、電池寿命や低温性能に問題があり、液系の LIB による高安全化に期待が戻ってきている。現行の電解液は、粘度が低く伝導度が高い利点がある一方で、引火点が低い問題がある。引火点は、着火源を近づけた時に燃える温度のことであるが、現行電解液の引火点は危険物第 4 類区分の第 2 石油類(引火点 21~70 °C)の下限近くの 25 °C 付近である。この課題を解決するために、盛んに行われてきたのが、電解液の難燃化や不燃化の研究である。難燃化剤としては、リン酸エステル類[1-4]、ハロゲン含有化合物[5-8]、イオン性液体[9-13]、ホスファゼン類[14-17]、などが検討されてきたが、いずれも電池性能が不十分であり、高粘度且つ低粘度が原因と考えられる。しかも、不燃性化合物については、たとえ電池性能が良くなっても、廃液の焼却が難しいので、廃棄コストの大幅アップを覚悟しなければならない。そこで、高引火点溶媒のみを用いた高安全性電解液を目指すことにした。これであれば、電池性能が悪くなることなく、廃液の焼却も可能になる。

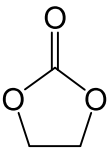
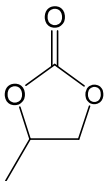
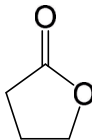
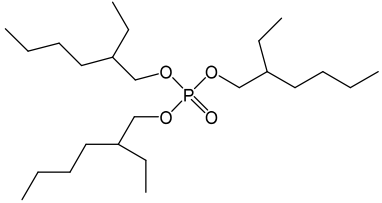
本章では、高安全性電解液として、非水溶媒に引火点 100 °C 以上の EC、PC のような環状カーボネートを用いることにした。しかしながら、このような非水溶媒は極性が高く、疎水性のポリオレフィンセパレータを濡らすことができないため、電池として作動しないという問題が生じる。そのため、電池を作動させるためには、EC や PC を溶媒として使用する場合、セパレータへの濡れ性を向上させる添加剤が必要となる。リン酸エステルの直鎖及び分枝構造異性体であるリン酸トリオクチル(TOP)とリン酸トリス(2-エチルヘキシル) (TEHP)は、電解液にセパレータへの濡れ性を付与する公知添加剤である[18,19]。

しかし、TOP に関しては、Shim らによる先行研究[20]で報告されているように、5 wt%の TOP を添加するだけでも、電池抵抗の増加により、レート特性とサイクル性能が大幅に低下してしまう。加えて、TEHP は引火点が 200 °C で高いという利点があるが、TEHP の粘度は 12 mPa s と非常に高いため(Table 2-1)、少量の添加でも電解液の粘度が上昇するという問題が生じ得る。また、TEHP は沸点が 216 °C / 0.53 kPa(常圧では推定約 400 °C)と高く、蒸留及び精製が難しいという問題があり、不純物が電池性能に悪影響を及ぼす懸念がある。

そこで、本章では、低粘度で構造改質や精製が容易なカルボン酸エステルに注目した。カルボン酸エステルは TEHP よりも低粘度であるため、伝導度の低下が少なく、電池特性への悪影響が非常に小さいことが予想される。このような理由から、鎖状カーボネートよりも粘度が低いカルボン酸エステルに注目し、引火点 100 °C 以上となる第 3 石油類(引火点 70~200 °C)を目指した電解液の設計を行った。これにより電池の安全性を向上させることができれば、鉛蓄電池代替など新たな用途への展開が期待される。本章では、高引火点溶媒によるセパレータへの濡れ性を改善する添加剤を用いて、引火点 100 °C以上の電解液、または高引火点な設計を目指した。

Table 2-1. Boiling point, melting point, flash point, and viscosity of the various solvents.

Name		Boiling point (°C)	Melting point (°C)	Flash point (°C)	Viscosity (mPa s)
Cyclic solvent					
EC	Ethylene carbonate	248	36	152	Solid
PC	Propylene carbonate	242	-49	133	2.42
GBL	γ -Butyrolactone	204	-43	100	1.75
Linear solvent					
DEC	Diethyl carbonate	126	-43	33	0.78
EMC	Ethyl methyl carbonate	107	-15	23	0.72
DMC	Dimethyl carbonate	90	3	17	0.61
Phosphate type wetting additive					
TEHP	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	400 _{est.}	N.A.	200	12.4

Cyclic solvent		
		
Ethylene carbonate (EC)	Propylene carbonate (PC)	γ -Butyrolactone (GBL)
Linear solvent		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$
Diethyl carbonate (DEC)	Ethyl methyl carbonate (EMC)	Dimethyl carbonate (DMC)
Phosphate type additive		
		
Tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP)		

第 2 節 実験方法

2.1 試薬

Li 塩としては LiPF_6 を用い、電解液は MU アイオニックソリューションズ株式会社製の、1 M LiPF_6 EC/DMC=1/2 (vol%)、1 M LiPF_6 EC/PC=7/1 (vol%)、1 M LiPF_6 EC/PC=1/1 (vol%)、1 M LiPF_6 EC/PC=1/2 (vol%)、1 M LiPF_6 PC、及び 1 M LiPF_6 EC/EMC/DMC=3/3/4 (vol%) を用い、全て H_2O : 10 ppm 以下、HF: 30 ppm 以下に精製した。SEI 形成添加剤である VC とメタンスルホン酸プロパルギル(PMS)、及び濡れ性改善添加剤であるピバリン酸 n-ブチル(PV-B)とピバリン酸 n-ヘキシル(PV-H)は全て H_2O : 10 ppm 以下に精製し、MU アイオニックソリューションズ株式会社から購入した。その他の濡れ性改善添加剤である、TEHP、酢酸 n-ブチル(Ac-B)、プロピオン酸 n-ブチル(P-B)、イソ酪酸 n-ブチル(iB-B)、酢酸 n-ヘキシル(Ac-H)、及びウンデカン酸メチル(MU)は、東京化成工業株式会社から購入した。これらの化合物にモレキュラーシーブ 4A を添加して、 H_2O : 10 ppm 以下に精製した。

トリフルオロ酢酸 n-ヘキシル (TF-H)、ピバリン酸 n-ヘプチル (PV-HP)、ピバリン酸 2-エチルヘキシル(PV-EH)、ピバリン酸 n-オクチル(PV-O)、ピバリン酸 2-オクチル(PV-2O)、ピバリン酸 3-オクチル(PV-3O)、及びピバリン酸 4-オクチル(PV-4O)は当研究室にて合成した。代表例として、PV-HP の合成方法は、17.00 g (0.165 mol)のピバリン酸と 17.77 g (0.150 mol)の 1-ヘプタノールを 1.70 g (0.0165 mol)の 95 %硫酸に加え、Ar 下で 3 時間還流した。その後、生成物を減圧蒸留し、114 °C / 3.6 kPa で 28.4 g (収率 83.3 %)の PV-HP を得た。蒸留後、これらの化合物はモレキュラーシーブ 4A を添加して、 H_2O : 10 ppm 以下に精製した。当研究室で合成したカルボン酸エステルのガスクロマトグラフ(GC)による純度測定結果は、TF-H (99.6 %)、PV-HP (99.9 %)、PV-EH (99.7 %)、PV-O (99.6 %)、PV-2O (99.4 %)、PV-3O (99.1 %)、及び PV-4O (97.2 %)であった。TF-H の質量スペクトル(MS/CI)は、計算値 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_2$: 198 に対し、 $m/z=199$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$)の結果であった。PV-HP では、計算値 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$: 200 に対し、 $m/z=201$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$)であり、PV-EH、PV-O、PV-2O、PV-3O、及び PV-4O では計算値 $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$: 214 に対し、 $m/z=215$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$)の結果であった。

2.2 添加剤溶解試験

添加剤は電解液に溶解して均一溶液になる必要がある(Figure 2-1a)。添加剤が溶解せずに均一溶液にならない場合は、二層分離が起こる(Figure 2-1b)。Figure 2-1b に示す例では、上層が濡れ性改善添加剤であり、下層がベース電解液である。添加剤は数%しか添加されていないため、目視で溶解度を判断することは困難である。そのため、電解液最表面の液を、パストゥールピペットを使用して吸い上げ、目視で均一性を確認することにした。

2.3 セパレータ濡れ性試験

本実験で使用したセパレータは、厚さ 20 μm の 3 層 PP/PE/PP セパレータ(宇部マクセル株式会社製)である。Figure 2-1 は、十分に濡れたセパレータ(Figure 2-1c)と濡れていないセパレータ(Figure 2-1d)の例を示している。接触角測定も試みたが信頼できるデータが得られなかったため、液を滴下してセパレータの色が白色から灰色に変化するのを目視で確認することで濡れ性試験を行った。添加量は、15 秒以内に十分な濡れ性を示す最小量とした。

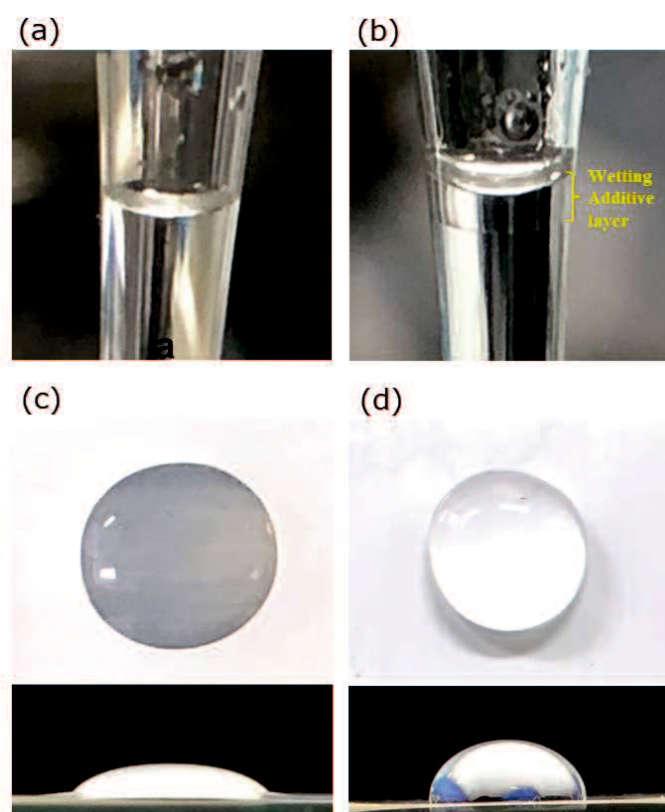


Figure 2-1. Photograph of separator wetting and electrolyte in Pasteur pipette.

(a) single phase, 1 M LiPF₆ EC/PC=1/2 (vol%)+4 vol% PV-H, (b) two-phase separation, 1 M LiPF₆ EC/PC=1/2 (vol%)+4 vol% PV-O, (c) well wetting, (d) no wetting

2.4 溶媒・電解液物性評価

粘度は、Brookfield Viscometer DV-I Prime LV(AMETEK Brookfield 製)の粘度計を使用して、25 °C で、0.5 cm³ の溶媒または電解液を用いて 5 回測定し、その平均値とした。伝導度は、CM-42X EC Meter(東亜ディーケーケー株式会社製)の伝導率計を使用して、25 °C で、3 cm³ の電解液を用いて測定した。引火点の測定には 2 種類の装置を使用した。引火点 90 °C 未満の温度では、タグ密閉式引火点測定器(TAG4、Anton Paar 製)を使用し、これより高い引火点では、ペンスキー・マルテンス密閉式引火点測定器(PMA500、Anton Paar 製)を使用した。引火点測定には 55 cm³ の溶媒または電解液を用いた。

2.5 2032 コインセル性能評価

2032 コインセルの正極活物質には $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)、負極活物質には天然黒鉛(NG)を用いた。正極シートは NCM523 : アセチレンブラック(AB) : ポリフッ化ビニリデン(PVdF) = 92 : 5 : 3 の混合物を用い、負極シートは古河電池株式会社から購入した、NG : スチレンブタジエンゴム(SBR) : カルボキシメチルセルロース(CMC) = 98 : 1 : 1 の混合物を用いた。

NG/Li ハーフセルには、Ø15 mm のステンレス鋼グリッド(100 メッシュ)に取り付けた、Ø14 mm、厚さ 0.25 mm の Li 金属箔を使用した。電極間には、Ø19 mm、厚さ 20 µm の 3 層 PP/PE/PP セパレータと、Ø16 mm のガラス繊維紙 GF/A(Whatman 製)を使用した。セパレータは NG 負極に面し、ガラス繊維紙は Li 金属箔に面するように配置した。コインセルには約 0.2 cm³ の電解液を注液した。ベース電解液は、カルボン酸エステルを添加した 1 M LiPF_6 EC/DMC=1/2 (vol%)を用いた。

NCM523/NG フルセル(Figure 2-2)には、 $\phi 14$ mm の正極板と $\phi 15$ mm の負極板を用いた。全てのセルで負極/正極容量比(N/P 比)は約 1.34 であった。フルセルの N/P 比は、初回正極充電容量に対する、初回負極充電容量の比として定義される。 0.5 C レートでの NCM523/NG フルセルの標準的な初回充電容量は 1.58 mAh cm^{-2} 、放電容量は 1.20 mAh cm^{-2} であった。NG/Li ハーフセルの標準的な初回充電容量と放電容量は、それぞれ 2.12 mAh cm^{-2} と 2.00 mAh cm^{-2} であった。したがって、N/P 比は 1.34 ($2.12/1.58=1.34$)と計算される。

NG/Li ハーフセルと同様に、NCM523/NG フルセルにも、 $\phi 19$ mm、厚さ $20 \mu\text{m}$ の 3 層 PP/PE/PP セパレータと、 $\phi 16$ mm のガラス繊維紙 GF/A(Whatman 製)を使用した。セパレータは NG 負極に面し、ガラス繊維紙は NCM523 正極に面するように配置した。コインセルには約 0.2 cm^3 の電解液を注液した。2 つのコインセルを作製し、2 つの結果の平均値を採用した。ベース電解液は、カルボン酸エステルを含む 1 M LiPF_6 EC/PC=1/2 (vol%)+1 wt% VC+1 wt% PMS を用い、参照には 1 M LiPF_6 EC/EMC/DMC=3/3/4 (vol%)+1 wt% VC+1 wt% PMS を用いた。

電池性能は、アスカ電子株式会社製 ACD-M01A を用いて評価した。NG/Li ハーフセルの充放電は、 0.5 C レートで、充電 0.005 V-cccv / 放電 2.000 V-cc で実施した。NCM523/NG フルセルの充放電は、 0.5 C または 1 C レート($1 \text{ C}=2.3 \text{ mA}$)で、充電 4.2 V-cccv / 放電 3.0 V-cc で実施した。測定温度は恒温槽を使用して、 25°C または 60°C に制御した。



Figure 2-2. Schematic and photo image of coin-type cell (NCM523/NG full cell).

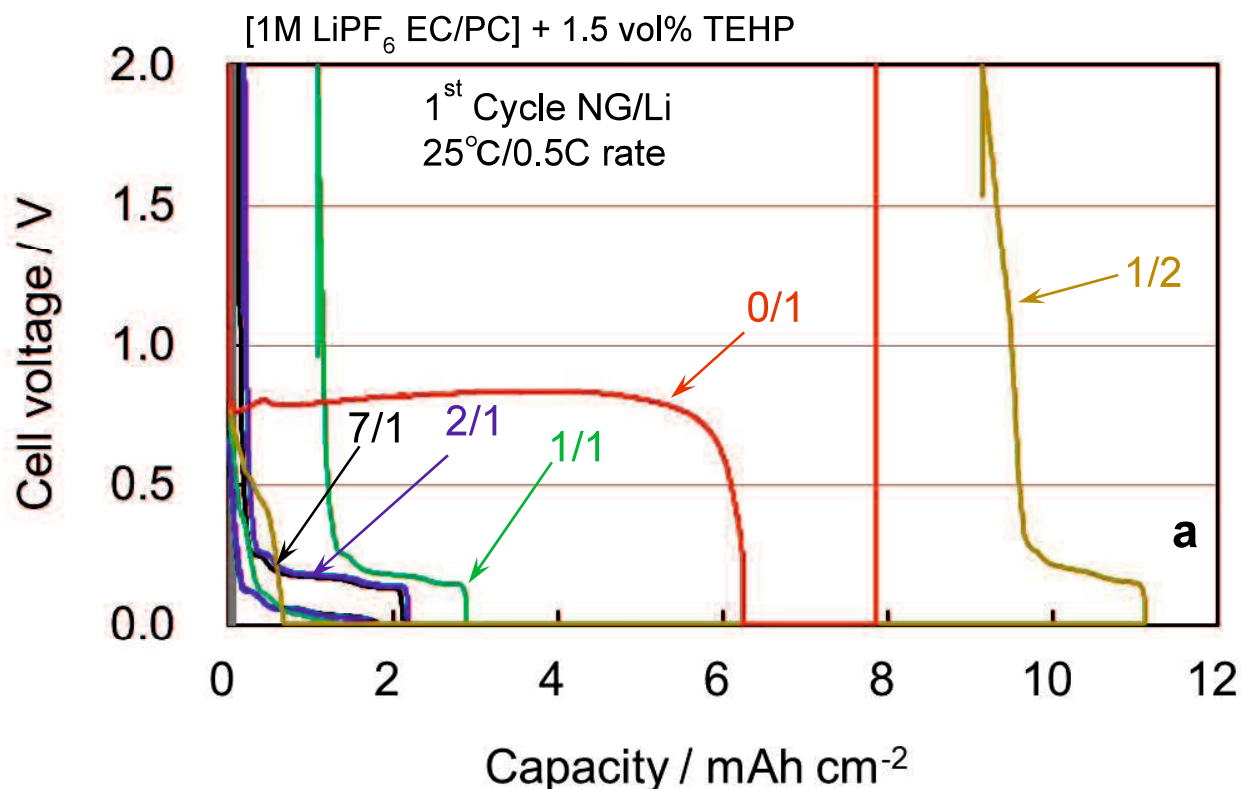
第3節 結果および考察

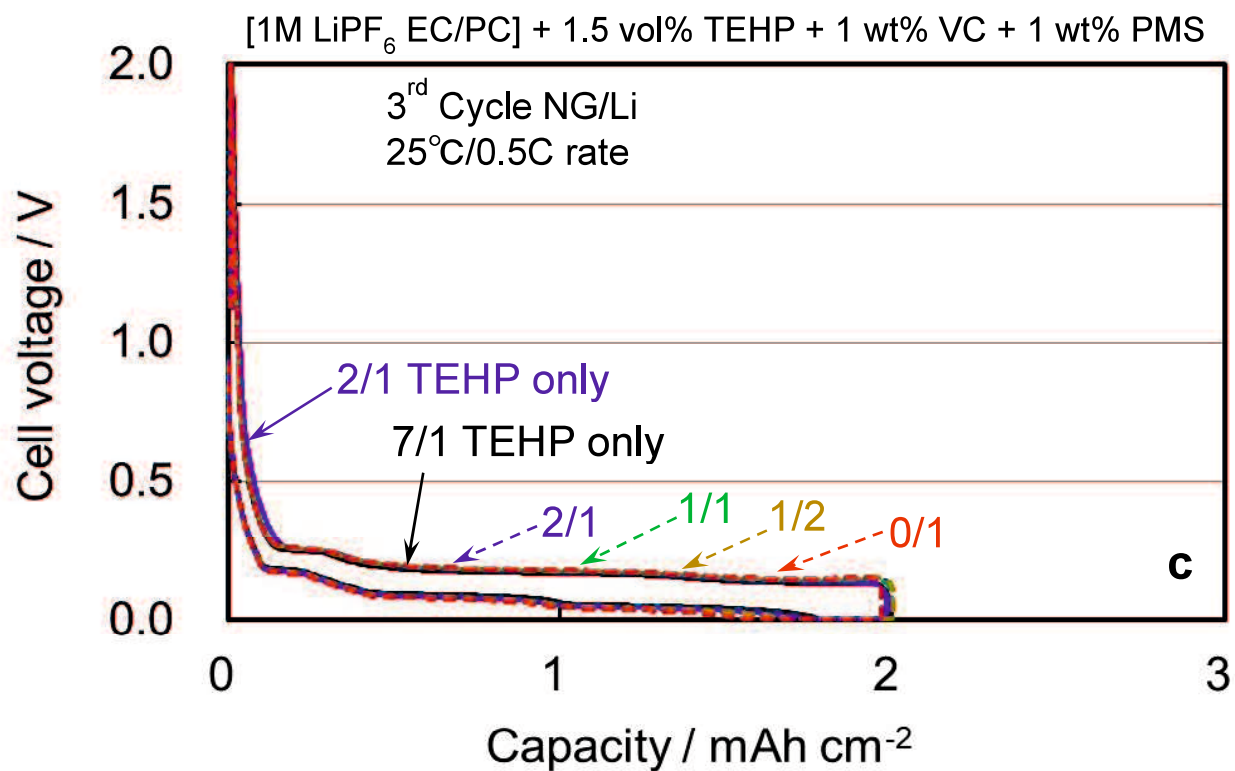
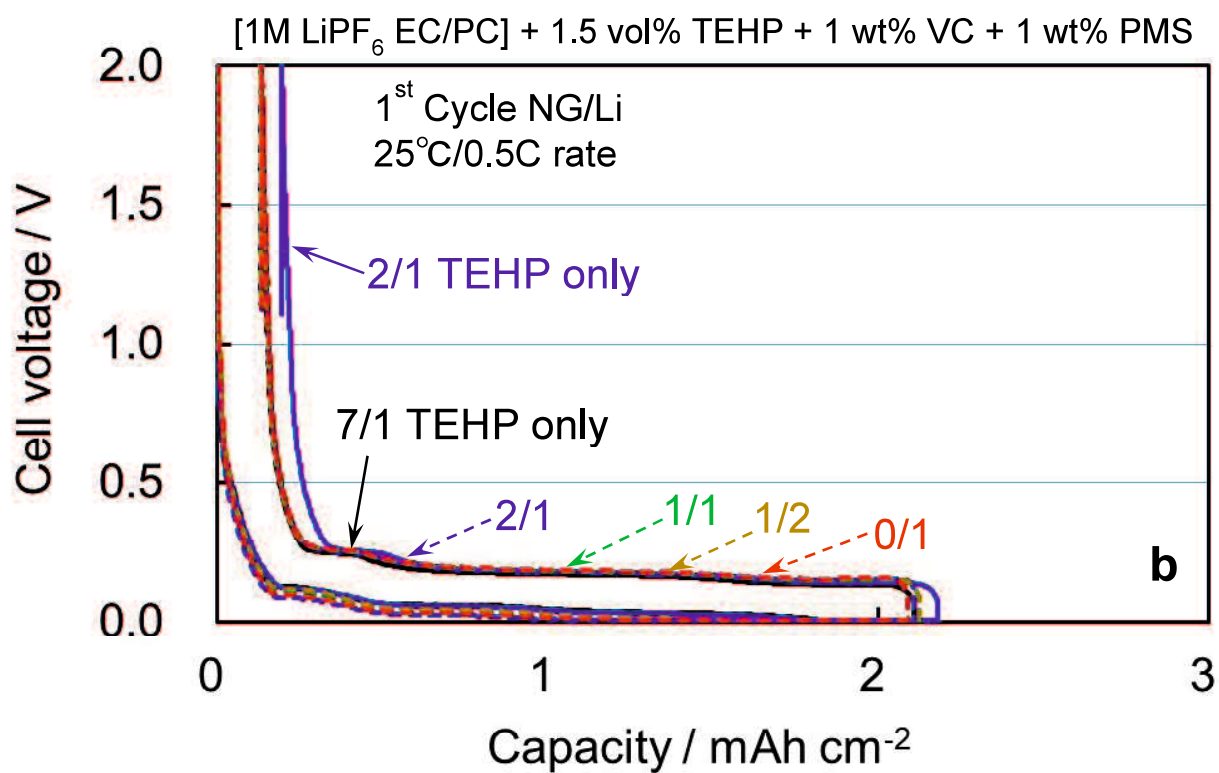
3.1 電解液ベース組成選択

電解液主溶媒の組成を検討するため、EC/PC 体積比を 7/1 から 0/1 まで変化させた電解液を使用して充放電試験を実施した(Figure 2-3)。NG/Li ハーフセルを試験セルとし、25 °C、0.5 C レートでサイクル試験を行った。NCM523/NG フルセルの 1 サイクル目の充電容量を使用して C レートを定義した。同じ電流値を NG/Li ハーフセルでも用いた。一般的に、車載用で実用化している電池は約 0.5 C で充放電を行うため、0.5 C レートを本研究でも採用している。1 M LiPF₆ EC/PC=7/1 はポリオレフィンセパレータに濡れず、充放電作動しなかった。そのため、公知のセパレータ濡れ性添加剤である TEHP を 1.5 vol% 添加すると、ポリオレフィンセパレータは即座に濡れて充放電可能になった。1 M LiPF₆ EC/PC=7/1+1.5 vol% TEHP の充放電曲線は、グラファイトからの Li 挿入・脱離反応を表す、典型的なプロファイルを示した(Figure 2-3a)。また Table 2-2 に示すように、1 M LiPF₆ EC/PC=7/1+1.5 vol% TEHP の 1 サイクル目のクーロン効率は 93.8 % となり、標準的な値であった。これは、EC や PC のような高極性溶媒を用いる際には、ポリオレフィンセパレータへの濡れ性が重要であることを示している。

PC 比率を高めた 1 M LiPF₆ EC/PC=2/1+1.5 vol% TEHP の場合でも、ポリオレフィンセパレータはすぐに濡れて充放電作動した。1 サイクル目のクーロン効率は 91.1 % であった。しかしながら、1 M LiPF₆ EC/PC=1/1+1.5 vol% TEHP を使用した場合、充電は可能も 1 サイクル目の放電容量が低下し、1 サイクル目のクーロン効率は 62.4 % と、標準値よりもはるかに低い値となった。また、PC 溶媒(EC/PC=0/1)の場合、放電容量は確認されなかった(1 サイクル目のクーロン効率が 0 %)。代わりに、1 サイクル目の充電中、約 0.8 V vs. Li/Li⁺ 付近によく知られている PC 溶媒の分解プラトーが観察された。そこで、1 M LiPF₆ EC/PC=1/1+1.5 vol% TEHP に、グラファイト負極で SEI を形成する[21-23]ことが知られている、1 wt% VC+1 wt% PMS を添加したところ、放電容量が増加した。1 M LiPF₆ EC/PC=1/1+1.5 vol% TEHP +1 wt% VC+1 wt% PMS の 1 サイクル目のクーロン効率は 93.6 % となり、標準的な値であった。これは、EC/PC=1/2 の場合でも同様だった。したがって、EC/PC=1/1 よりも PC 含有量が多い電解液の充放電に対しては、VC と PMS が必要であることが分かった。1 サイクル目充放電の Figure 2-3b、3 サイクル目充放電の Figure 2-3c からは、PC 溶媒を使用した場合(EC/PC = 0/1)でも、SEI 形成添加剤である VC と PMS を使用すれば、EC/PC=7/1 の充放電曲線とほぼ同じ結果が得られることを示している。

EC/PC 比率を変化させたセルは全て 25 °C で作動したため、25 °C での電解液イオン伝導度を測定した。Table 2-3 に示すように、EC/PC ベースの電解液伝導度は、一般的に使用されている EC/EMC/DMC ベースの電解液伝導度よりも低い結果となった(Table 2-3: Electrolytes-5,6,7 vs. 3,4)。更に、EC/PC 電解液の伝導度は、PC 比率が増えるほど直線的に低下することが分かった(Figure 2-4)。また、EC の体積比率が半分以上を占める電解液では、-10 °C 環境下で 1 時間後に EC が凝固することが分かった(Figure 2-4)。これは、EC の融点が 36 °C であるためと考えられる。実際の車載 LIB における使用では、電池は -10 °C 未満の温度で動作する必要がある。そこで、低温で動作可能となる EC/PC 比率の最適化を検討するために、Figure 2-3 に示すセルを -10 °C に冷却し、さらに 2 サイクル(4 サイクル目と 5 サイクル目)充放電を行った。Figure 2-3d の 5 サイクル目の放電曲線は、EC 比率が高い電解液(EC/PC=7/1, 2/1)では容量が低下することを明確に示している。EC/PC=1/2 で放電容量が最大となったため、この比率が低温使用には最適であると考えられる。したがって、本研究では、EC/PC=1/2 (vol%)に、SEI 形成添加剤として 1 wt% VC + 1 wt% PMS を添加したものをベース電解液として使用することとした。





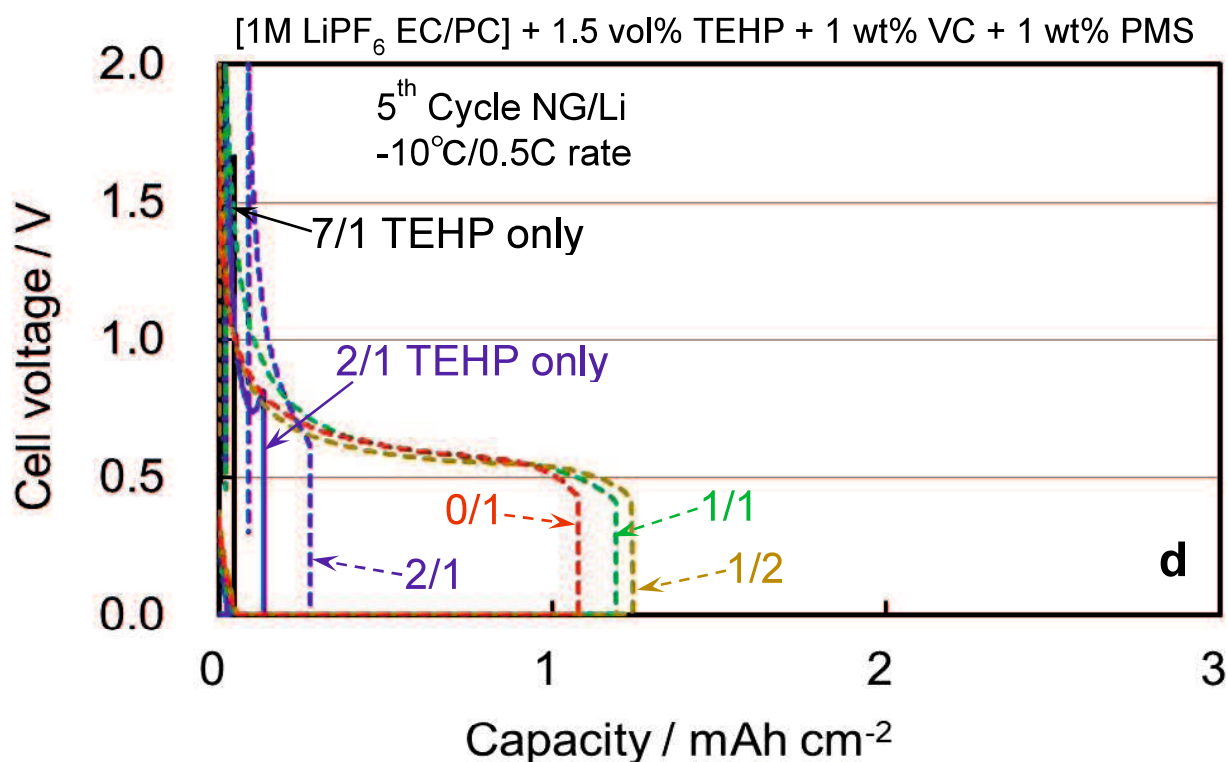


Figure 2-3. NG/Li half cell charge-discharge curves with various EC/PC volume ratios (shown in the figures) (a-c) at 25 °C and (d) at -10 °C. VC and PMS additives are necessary for EC/PC=1/1 or higher PC content. EC/PC=1/2 showed highest discharge capacity at -10 °C.

Table 2-2. Capacity of half cells in Figure 2-3.

1 M LiPF ₆ /	Additives			1 st Eff. (%)	Discharge capacity (mAh cm ⁻²)		
	TEHP (vol%)	VC (wt%)	PMS (wt%)		1 st (25 °C)	3 rd (25 °C)	5 th (-10 °C)
EC/PC=7/1	0.0	0	0	0.0	0.00	0.00	0.00
EC/PC=7/1				93.8	1.98	1.98	0.04
EC/PC=2/1				91.1	1.98	1.97	0.11
EC/PC=1/1				62.4	1.80	1.95	1.43
EC/PC=1/2				17.8	1.97	1.76	1.01
EC/PC=0/1				0.0	0.00	0.00	0.00
EC/PC=2/1	1.5	1	1	93.7	1.97	1.98	0.19
EC/PC=1/1				93.6	1.99	1.99	1.17
EC/PC=1/2				93.8	1.99	1.99	1.24
EC/PC=0/1				93.6	1.95	1.96	1.09

Table 2-3. Flash point, viscosity, and conductivity of the various solvents and electrolytes.

	Name	Flash point (°C)	Viscosity (mPa s)	Conductivity (25 °C, mS cm ⁻¹)
Electrolyte solvent (vol%)				
1	EC/EMC/DMC=3/3/4	24	1.07	-
2	EC/PC=1/2	135	2.49	-
Electrolyte (vol%)				
3	1 M LiFSI EC/EMC/DMC=3/3/4	25	2.66	11.6
4	1 M LiPF ₆ EC/EMC/DMC=3/3/4	25	3.18	10.8
5	1 M LiPF ₆ EC/PC=1/1	144	7.72	7.0
6	1 M LiPF ₆ EC/PC=1/2	142	7.92	6.7
7	1 M LiPF ₆ PC	130	8.01	6.1

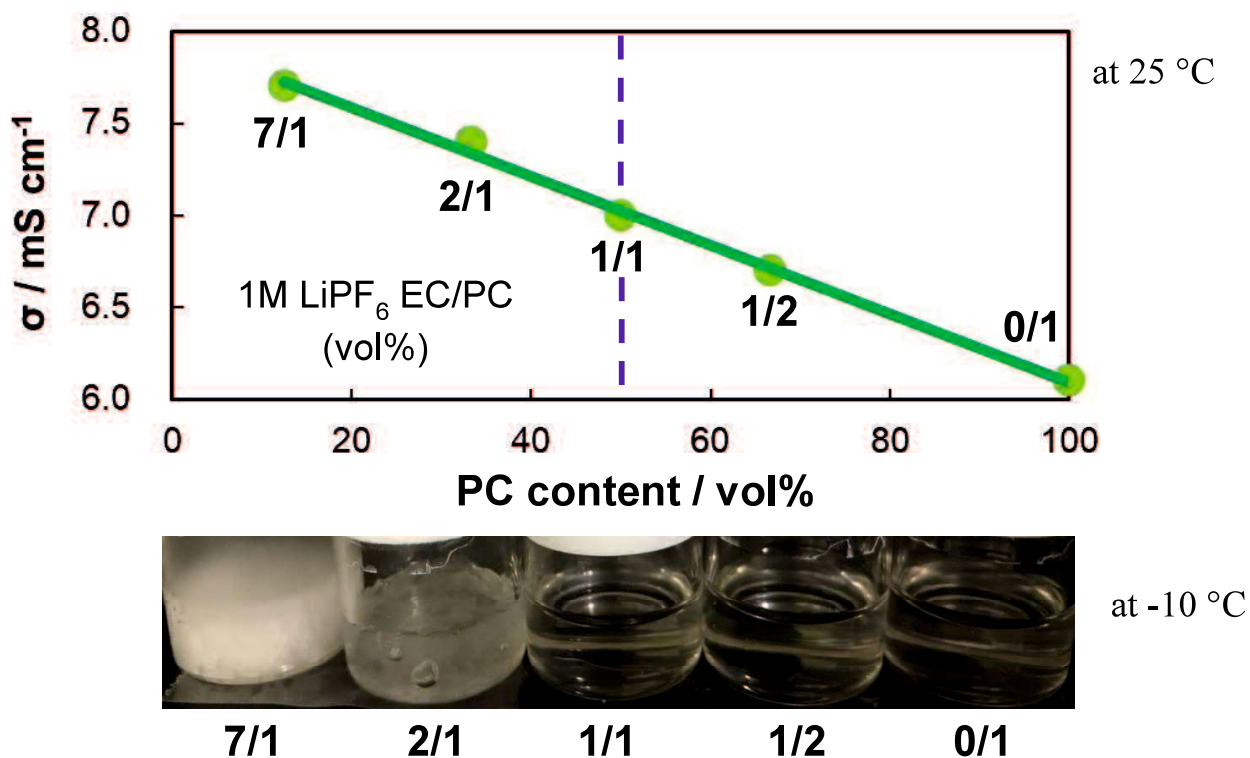


Figure 2-4. Ionic conductivity of the 1 M LiPF₆ EC/PC (vol%) at 25 °C and solubility at -10 °C.

3.2 R₁ 構造最適化

次のステップとして、セパレータの濡れ性を改善するカルボン酸エステル(R₁-COO-R₂)の R₁ と R₂ の構造最適化を行った。NG に対する R₁-COO-R₂ の還元分解性を明らかにするために、ベース電解液には SEI 形成添加剤を使用しない、一般的な 1 M LiPF₆ EC/DMC=1/2 を用いた(Figure 2-5a)。同じ添加量での比較を行うため、カルボン酸エステルの添加量は全て 12 vol%とし、添加剤なしの場合にも 12 vol%の DMC を添加した電解液を比較とした。R₂ を n-C₄H₉ 基に固定し、まず R₁ 構造を変化させた。R₁ = CH₃ 基の酢酸 n-ブチル (Ac-B)、R₁ = C₂H₅ 基のプロピオン酸 n-ブチル(P-B)、R₁ = (CH₃)₂CH 基のイソ酪酸ブチル(iB-B)、及び R₁ = (CH₃)₃C 基のピバリン酸 n-ブチル(PV-B)を比較して検討した。

Figure 2-5a に示す結果から、R₁ において全てプロトンの時が最もサイクル性能が悪化し、メチル基に置換すれば段々サイクル性能が回復することが分かり、R₁ = (CH₃)₃C 基の PV-B が最も電池性能に悪影響を及ぼさないことが分かった。この試験は、NG と Li の単極で行っているため、明らかに R₁ のプロトンが黒鉛負極上で還元分解を起こしていることが分かる。これを証明するために、R₁ に 2 つの α 水素を持つウンデカン酸メチル(MU)を評価した。R₁ = n-C₁₀H₂₁ 基を持つ MU もセパレータへの濡れ性は良好であったものの、サイクル性能は低下した(Figure 2-5b)。この結果を踏まえると、R₁ は α 水素を含まない方が良いことは明らかであり、電池性能に悪影響を及ぼさないようにするため R₁ は全てメチル基に置換することにした。これは推測に過ぎないが、サイクル経過とともに、α 水素を有するカルボン酸エステルの副反応が徐々に起こり、約 20 サイクル後にその影響が顕在化したものと推定される。

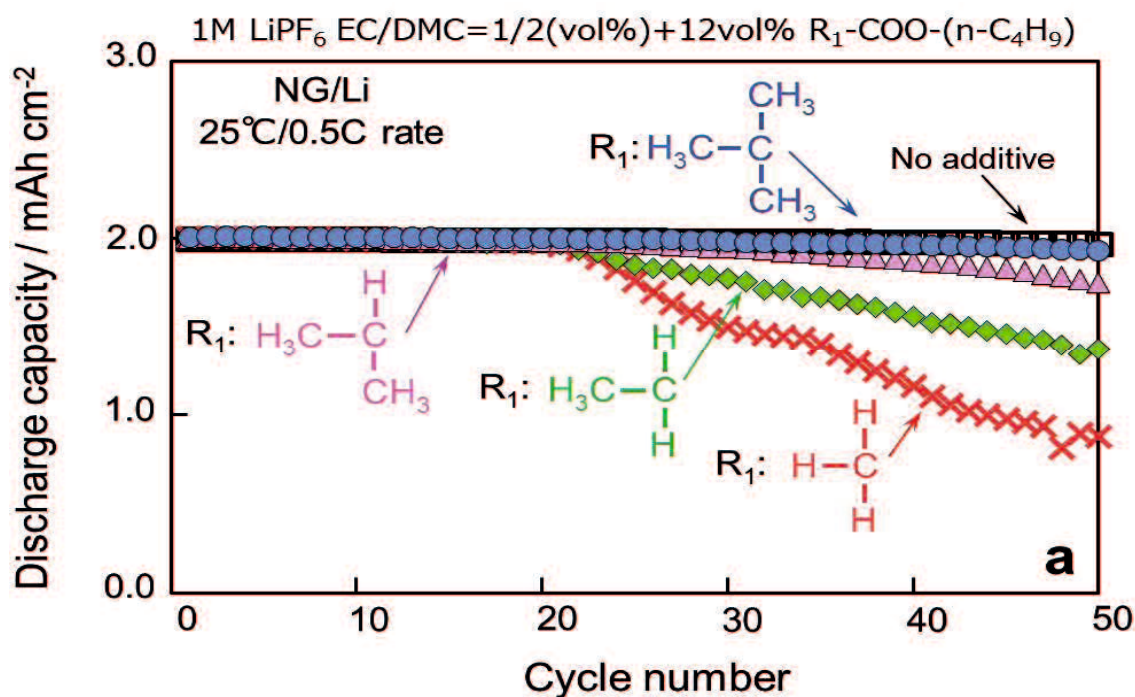
1 M LiPF₆ EC/DMC=1/2 ベース電解液の伝導度は 12.00 mS cm⁻¹ である。また、12 vol%の添加剤を含む電解液の伝導度はそれぞれ、11.21 mS cm⁻¹ (Ac-B)、10.20 mS cm⁻¹ (PV-B)、9.96 mS cm⁻¹ (MU)である。結果として、濡れ性改善添加剤を加えると伝導度は若干低下する傾向がある。しかしながら、Ac-B (R₁ = CH₃)と PV-B (R₁ = (CH₃)₃C)では伝導度に約 10 %の差が見られるが、伝導度が低い PV-B の方が電池性能に悪影響を及ぼしていない(Figure 2-5a)。そのため、本研究では、伝導度のファクターは電池性能に悪影響を及ぼしていないと考えている。更に、PV-B と MU の伝導度の差は小さいものの、サイクル性能の差は大きい(Figure 2-5a, b)ため、この比較からも伝導度のファクターは電池性能に悪影響を及ぼしていないと結論付けている。

次に、R₁-COO-R₂ の引火点に注目した。最も電池性能に悪影響を及ぼさなかった PV-B の引火点は 52 °Cであった(Table 2-4)。引火点 142 °Cの 1 M LiPF₆ EC/PC=1/2 に PV-B を添加した場合、PV-B による引火点低下のた

め、電解液引火点 100 °C以上を達成することは困難である。そのため、 $R_1\text{-COO-}R_2$ の引火点を上げるために、 R_2 の炭素数を増やすことにした。PV-B の R_2 を $n\text{-C}_4\text{H}_9$ から $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ に伸長したピバリン酸 n -ヘキシル(PV-H)は、引火点が向上して PV-B (52 °C) < PV-H (77 °C)となった。セパレータへの濡れ性も改善し、最小添加量は PV-B (5 vol%) > PV-H (4 vol%)となった。しかし、粘度は PV-B (1.13 mPa s) < PV-H (1.68 mPa s)と増加することも分かった。EC/PC=1/2 の粘度は 2.49 mPa s であるため、 $R_1\text{-COO-}R_2$ の粘度も 2.49 mPa s 未満にする必要がある。

粘度を下げるために、酢酸 n -ヘキシル(Ac-H)の $R_1=\text{CH}_3$ 基のすべての α 水素をフッ素に置き換えたトリフルオロ酢酸 n -ヘキシル(TF-H)を検討した。その結果、粘度を PV-H (1.68 mPa s) > TF-H (0.99 mPa s)に下げることができた。更に、セパレータへの濡れ性は、最小添加量が PV-H (4 vol%) < TF-H (5 vol%)となり、PV-H の値に近かった。そこで、一般的なベース電解液 1 M LiPF_6 EC/DMC=1/2 (vol%)に、4 vol% PV-H と 5 vol% TF-H を添加し、ハーフセルのサイクル性能を調べることにした。結果は、25 °C、0.5 C レートでの NG 負極を使用した TF-H のサイクル性能は PV-H と同等であった(Figure 2-5c)。しかしながら、TF-H には重大な問題があり、粘度とともに、引火点も PV-H (77 °C) > TF-H (44 °C)と大幅に低下した。

これらの結果から、セパレータに濡れ性を付与する $R_1\text{-COO-}R_2$ の R_1 構造には、 α 水素が含まれていないことが不可欠である。更に、 R_2 構造は、高引火点と低粘度という相反する特性を備えていなければならないことが明らかである。したがって、次のステップでは、高引火点と低粘度という相反する特性を備える R_2 構造の探索を行った。



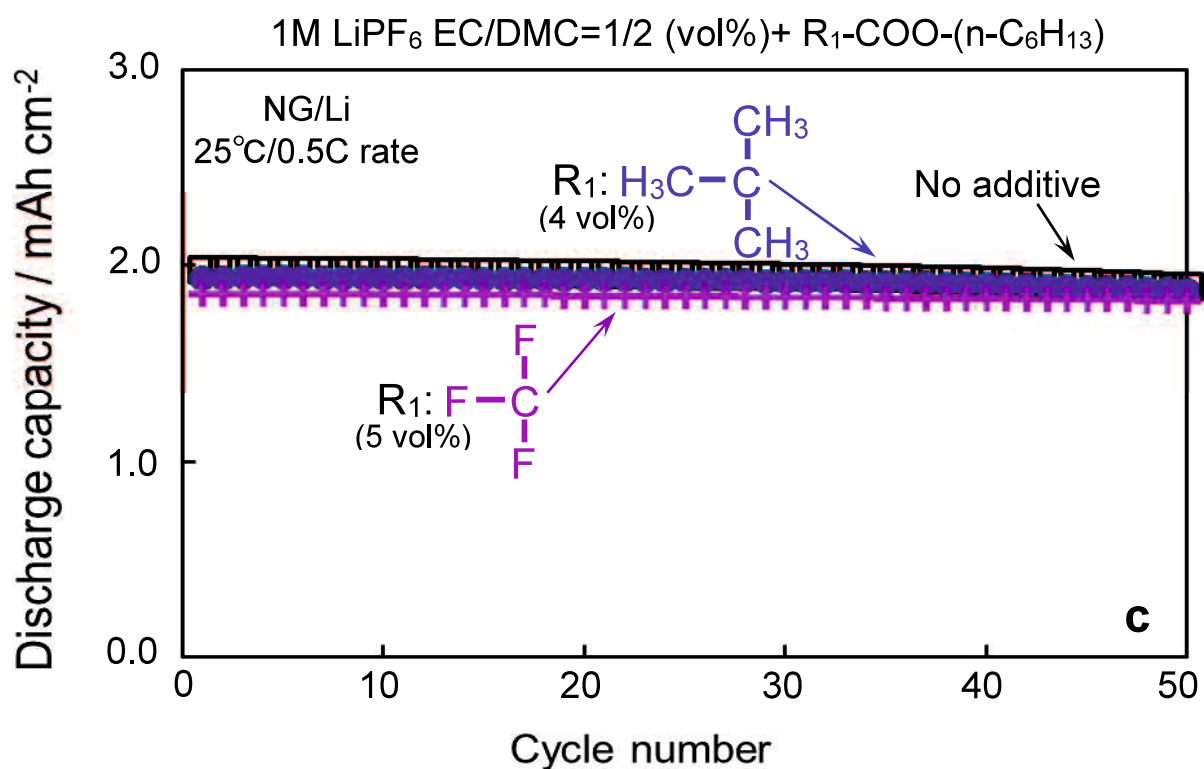
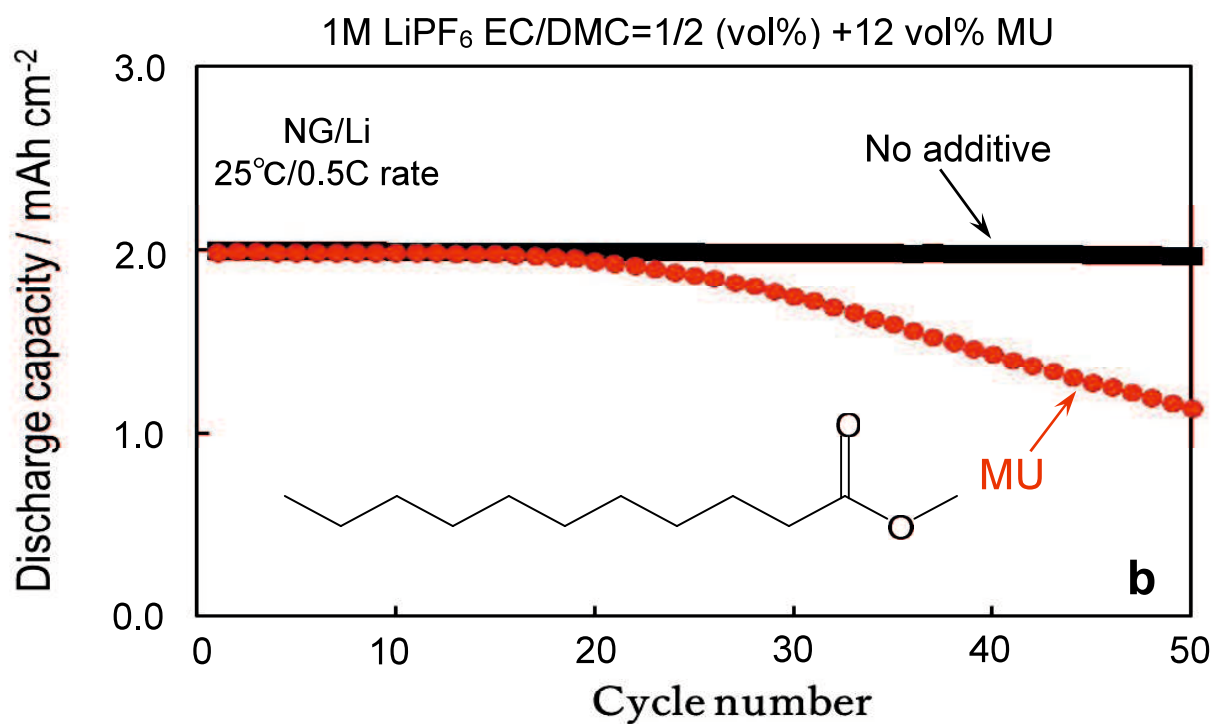
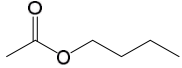
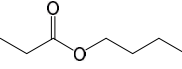
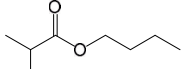
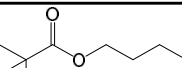
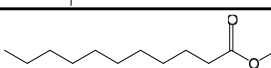
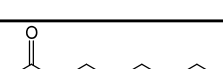
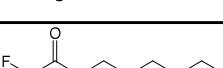
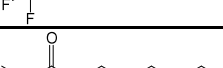
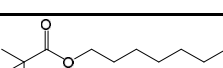
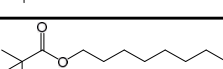
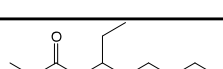
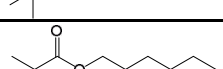
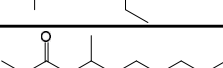
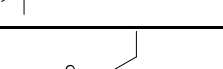


Figure 2-5. Coin-type half-cell: cycling performances of 1 M LiPF₆ EC/DMC=1/2 (vol%) using various carboxylic acid esters as additives.

Table 2-4. Viscosity, flash point, and wettability (a: single-phase solution, b: two-phase separation, c: well wetting) of some wetting additives.

Carboxylic acid ester				Carboxylic acid ester		1 M LiPF ₆ EC/PC=1/2 (vol%) + carboxylic acid ester	
$\text{R}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_2$							
Code	R ₁	R ₂	Chemical structure	Viscosity (mPa s)	Flash point (°C)	Wettability (vol%)	Flash point (°C) (Without LiPF ₆)
R ₁ optimization							
Ac-B	CH ₃	n-C ₄ H ₉		0.70	28	a, c: 15	-
P-B	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉		0.79	42	a, c: 13	-
iB-B	(CH ₃) ₂ CH	n-C ₄ H ₉		0.86	35	a, c: 9	-
PV-B	(CH ₃) ₃ C	n-C ₄ H ₉		1.13	52	a, c: 5	-
MU	n-C ₁₀ H ₂₁	CH ₃		2.60	109	a, c: 3	-
Ac-H	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃		1.12	62	a, c: 7	-
TF-H	CF ₃	n-C ₆ H ₁₃		0.99	44	a, c: 5	-
PV-H	(CH ₃) ₃ C	n-C ₆ H ₁₃		1.68	77	a, c: 4	101 (101)
R ₂ optimization							
PV-HP	(CH ₃) ₃ C	n-C ₇ H ₁₅		2.02	90	a, c: 3.5	111 (109)
PV-O	(CH ₃) ₃ C	n-C ₈ H ₁₇		2.52	104	b	-
PV-3O	(CH ₃) ₃ C	3-C ₈ H ₁₇		2.12	84	b	-
PV-EH	(CH ₃) ₃ C	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉		2.16	94	a, c: 3	120 (115)
PV-2O	(CH ₃) ₃ C	2-C ₈ H ₁₇		2.23	90	b	-
PV-4O	(CH ₃) ₃ C	4-C ₈ H ₁₇		2.16	85	b	-

3.3 R₂ 構造最適化

R₂ 構造は n-C₄H₉、n-C₆H₁₃、n-C₇H₁₅、及び n-C₈H₁₇ 基と伸長するにつれて、引火点は上昇するものの、R₂ = n-C₈H₁₇ 基のピバリン酸 n-オクチル(PV-O)は、Figure 2-1b に示すように、1 M LiPF₆ EC/PC=1/2 (vol%)と混合すると二層分離することが分かった。これは、パスツールピペットで電解液最表面の液を吸い上げることにより目視で均一性を確認した。これらの結果は、1 M LiPF₆ EC/PC=1/2 (vol%)と均一に混ざる最長のピバリン酸エステルは、R₂ = n-C₇H₁₅ 基のピバリン酸 n-ヘプチル(PV-HP)までであることを示している。PV-HP の引火点は 90 °Cであるが、1 M LiPF₆ EC/PC=1/2 (vol%)に PV-HP を添加した電解液の引火点は 111 °Cであった(Table 2-4)。そこで、二層分離することなく、更なる電解液引火点の向上を目指して、ピバリン酸エステルの R₂ の炭素数は PV-O と同じ 8 のまま、分枝構造について検討を行った。

3.4 分枝 R₂ 構造最適化

分枝構造は主鎖が R₂ = n-C₆H₁₃ である PV-H を基準として検討を行った。まず、1 位の炭素位置にエチル基を持つピバリン酸 3-オクチル(PV-3O)と、2 位の炭素位置にエチル基を持つピバリン酸 2-エチルヘキシル(PV-EH)を、R₂ が同じ炭素数 8 である R₂ = n-C₈H₁₇ の PV-O と比較した。その結果、引火点は PV-H (77 °C) < PV-3O (84 °C) < PV-EH (94 °C) < PV-O (104 °C)となり、2 位の炭素位置にエチル基を持つ PV-EH の引火点は、1 位の炭素位置にエチル基を持つ PV-3O の引火点より 10 °C上昇することが分かった。粘度は PV-H (1.68 mPa s) < PV-3O (2.12 mPa s) ≒ PV-EH (2.16 mPa s) < PV-O (2.52 mPa s)となり、分枝により粘度上昇が抑制されていることが分かった。しかし、1 位の炭素位置にエチル基を持つ PV-3O は、分枝のない PV-O と同様に、1 M LiPF₆ EC/PC=1/2 (vol%)と混合すると二層分離した。また、ピバリン酸 2-オクチル(PV-2O)とピバリン酸 4-オクチル(PV-4O)も、PV-O と PV-3O と同様に、1 M LiPF₆ EC/PC=1/2 (vol%)に添加すると二層分離した。最終的には、2 位の炭素位置にエチル基を持つ PV-EH のみが二層分離しないことが分かった。

PV-EH のセパレータへの濡れ性は、PV-EH (3 vol%) < PV-H (4 vol%) となり、PV-EH は PV-H よりも少ない量でセパレータを濡らすことが可能である。更に、PV-EH を添加した 1 M LiPF₆ EC/PC=1/2 (vol%) の引火点は 120 °C を達成した (Table 2-4)。このように、PV-O の主な構造異性体の中で、2 位の炭素位置にエチル基を持つ PV-EH のみが 1 M LiPF₆ EC/PC=1/2 (vol%) と特異的に混ざり合い、高引火点と低粘度の両方の特性を備えた電解液であることが分かった。この理由は、トータルの炭素数ではなく、主鎖+側鎖の最長炭素数が電解液の均一性に影響していると推定しており、Figure 2-6 に示すような PV-2O や PV-3O、また PV-O や PV-4O も主鎖+側鎖の最長炭素数が 8 であるが、一方で PV-EH のみが PV-HP と同様に主鎖+側鎖の最長炭素数が 7 となっており、このことがトータルの炭素数は 8 で同じであっても特異的に R₂ 基の疎水性を低下させて電解液と均一に混ざるようになったものと考えている。

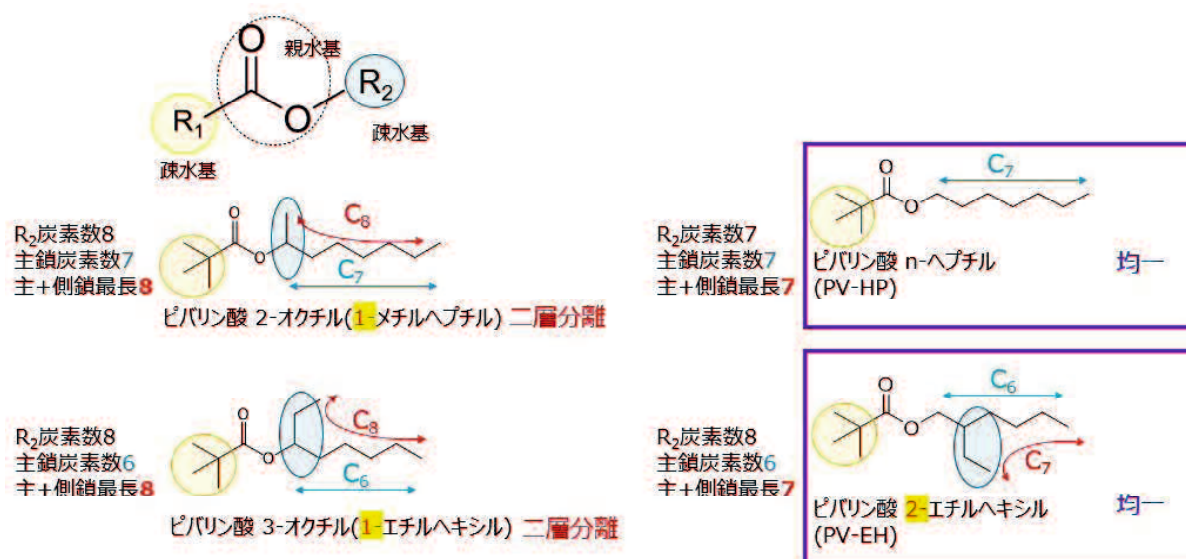


Figure 2-6. Carbon number of R₂ group of carboxylic acid ester and uniformity of electrolyte solution.

3.5 濡れ性改善添加剤の作用メカニズム

誘電率が高い極性溶媒は表面張力が高いため、PE や PP などの疎水性セパレータ表面で半球状となり、セパレータに濡れない状態となる(Figure 2-1d)。しかし、高誘電率溶媒と相溶する-COO-基(親水基)と炭素鎖(疎水基)の両方を有する濡れ性改善添加剤を加えることで、セパレータを濡らすことが可能となる。

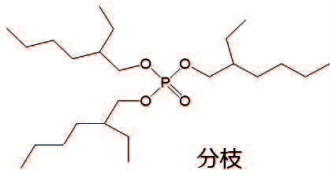
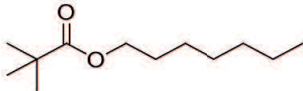
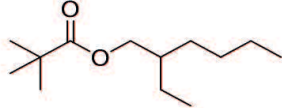
PP/PE/PP セパレータは、外側の PP が内側の PE よりも僅かに濡れ性が高いため、PP は濡れているのに PE は濡れていないことが起こり得る。それゆえ、PP を濡らした後に添加するカルボン酸エステル量を細かく調整することで、PE を濡らすための必要量を誤差なく測定できる。また、コインセルには、注液時にセパレータへの濡れ性を目視で確認できるという利点もある。コインセルよりもセパレータの面積が大きいラミネート型セルでは、セパレータへの濡れ性を目視で確認することはできないので、コインセルを使用して事前に目視確認を行うのは有用であると考えている。

セパレータに濡れ性を付与する $R_1\text{-COO-R}_2$ の R_1 構造は、グラファイト負極上での還元分解を抑制するために、全ての α 水素が CH_3 基である必要が分かった。また、 R_2 の炭素数の増加もまたセパレータの濡れ性を改善することが分かった。全ての実験結果を総合して考えると、粘度と電解液相溶性を両立する観点から、 $R_2 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ 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)やピバリン酸 n-ヘプチル(PV-HP)が、濡れ性改善添加剤としてより良い選択であることが最終的に明らかになった。

以上より、Table 2-5 に示すように、TEHP は添加量が少なく引火点も高いものの、高粘度で蒸留精製が難しく、不純物を含みやすい。一方、本研究の PV-HP、PV-EH は低粘度であり、EC/PC 溶媒に添加した時の引火点は $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上と目標の $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ を超えることが分かった。濡れ性添加剤の作用メカニズムはセパレータへの化学吸着であり、電解液に添加するのではなく、事前にセパレータに浸漬しても、添加量はコントロールできないものの、同じ効果があることは確認している。

ここで注意すべきことは、電解液自体が燃えないとしても、電池が燃えないという意味ではないことである[24]。理由は、電池には電解液に加えて、可燃性の黒鉛負極とポリオレフィンセパレータが含まれているからである。また、分極が大幅に増加するレベルまでに電解液の粘度が増加すると、電池内に Li が析出し、過充電や釘刺し等安全性試験の結果が悪化してしまう。電池の安全性確保においては、電解液の伝導度、粘度、及び相溶性を制御し、正極と負極の熱安定性を高めることが重要であるという考えに基づいて、本研究を進めてきた。

Table 2-5. Summary of wetting additives

セパレータ 濡れ性添加剤	リン酸トリス(2-エチルヘキシル) TEHP	ピバリン酸 n-ヘプチル PV-HP	ピバリン酸 2-エチルヘキシル PV-EH
構造式			
必要添加量	1 %程度	2 %以下	2 %以下
粘度	12.4 mPa s	2.02 mPa s	2.16 mPa s
引火点	200 °C	90 °C	94 °C
EC/PC系の 引火点	144 °C	111 °C	120 °C
作用メカニズム	セパレータへの化学吸着		

3.6 コイン電池性能評価

最後に NCM523/NG 系での電解液のサイクル性能を調べた。1 M LiPF_6 EC/PC=1/2 (vol%)では PC 比率が EC 比率よりも高いため、SEI 形成添加剤として 1 wt% VC+1 wt% PMS を添加した。Figure 2-7 に示す 25 °C、0.5 C レートでのサイクル試験の結果、PV-HP と PV-EH を添加すると、現行の 1 M LiPF_6 EC/EMC/DMC=3/3/4 (vol%)を用いた電解液と同等であり、電池性能に悪影響を及ぼさないことを確認した。

次に C レート特性を比較した。コインセルの充放電曲線を Figure 2-8a~c に示す。まず、Figure 2-8a の 25 °C、1 C レートでの EC/PC=1/2 (vol%)の分極は、EC/EMC/DMC=3/3/4 (vol%)の分極よりも大きくなった。Figure 2-8b で、レートを 0.5 C に変更すると、EC/PC=1/2 (vol%)の分極は EC/EMC/DMC=3/3/4 (vol%)と同等であることが分かった。Figure 2-8c では、Figure 2-8a のセルと 1 C レートは同じままだが、温度を 60 °C に上げて評価した。Figure 2-8b と同様に、EC/PC=1/2 (vol%)の分極は EC/EMC/DMC=3/3/4 (vol%)と同等であることが分かった。これらの結果から、Figure 2-8a の 25 °C、1 C レートで分極が大きい原因は、不可逆的な副反応による電極界面の劣化によるものでなく、単に可逆的な電解液粘度の違いによるものであることを明確に示している。更に、Figure 2-8d に示すように、60 °C でのサイクル性能も現行電解液と同等の結果で、電池性能に悪影響を及ぼしておらず、将来この電解液をより大型の電池で実際に使用する可能性を明確に示している。

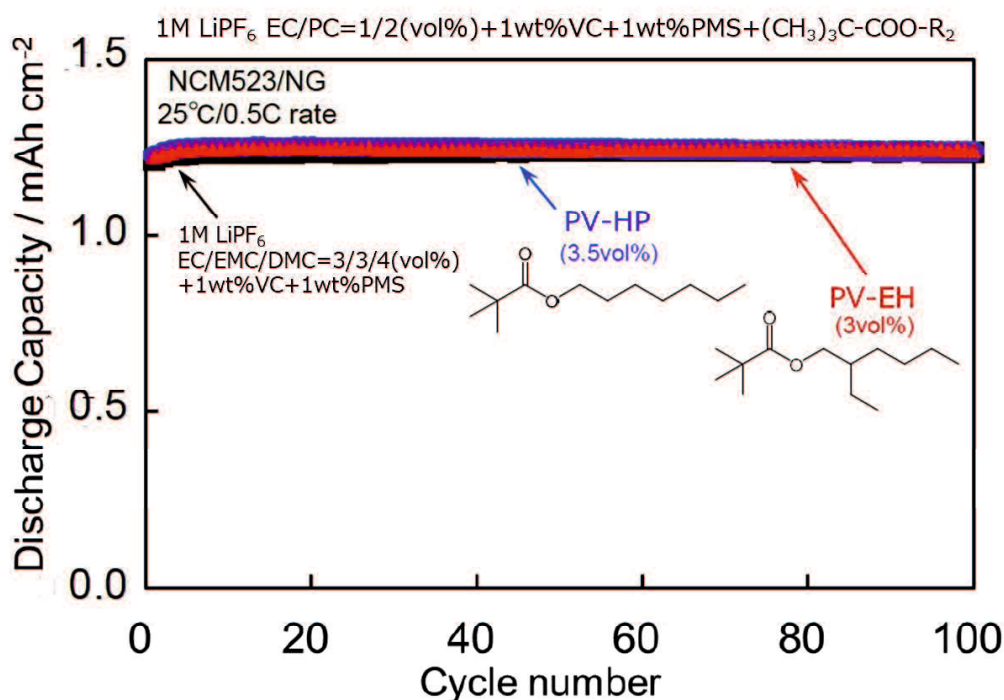
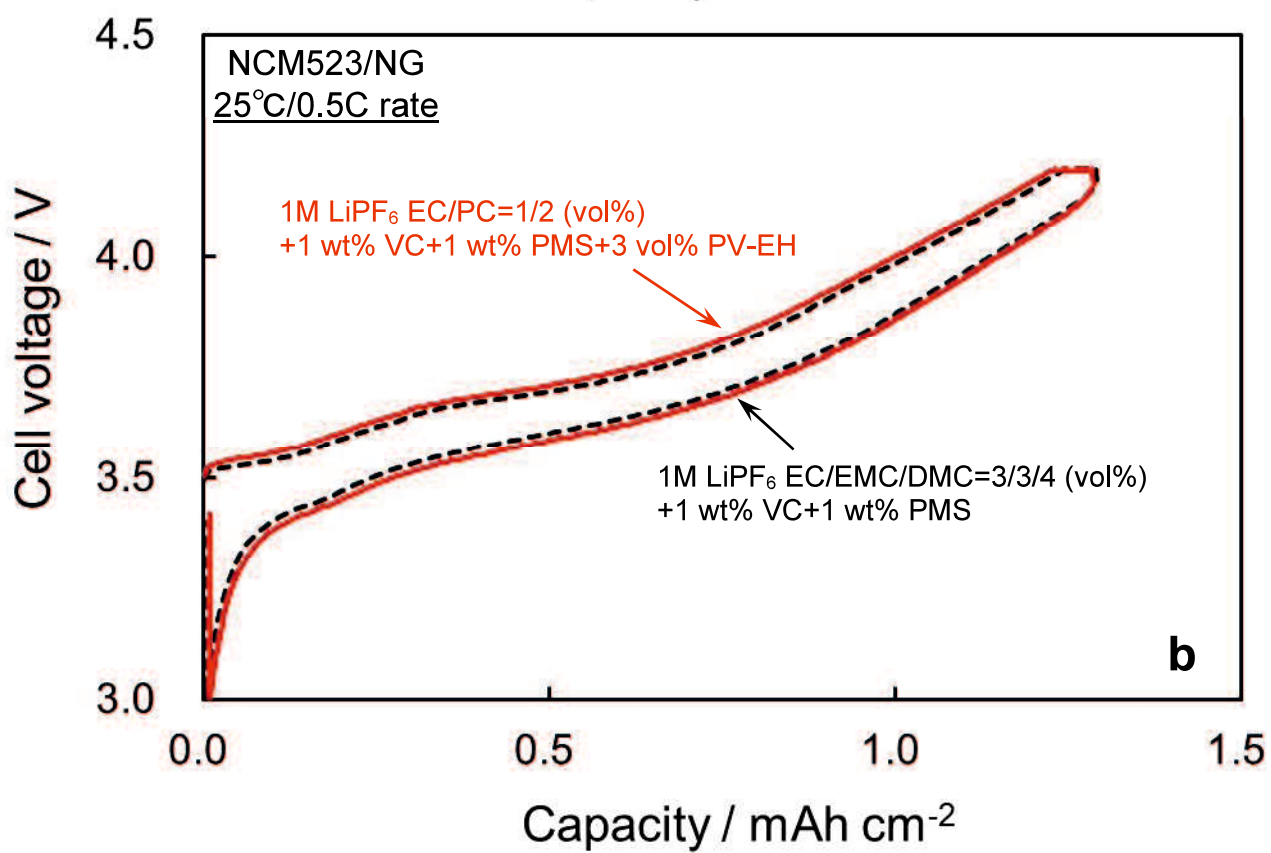
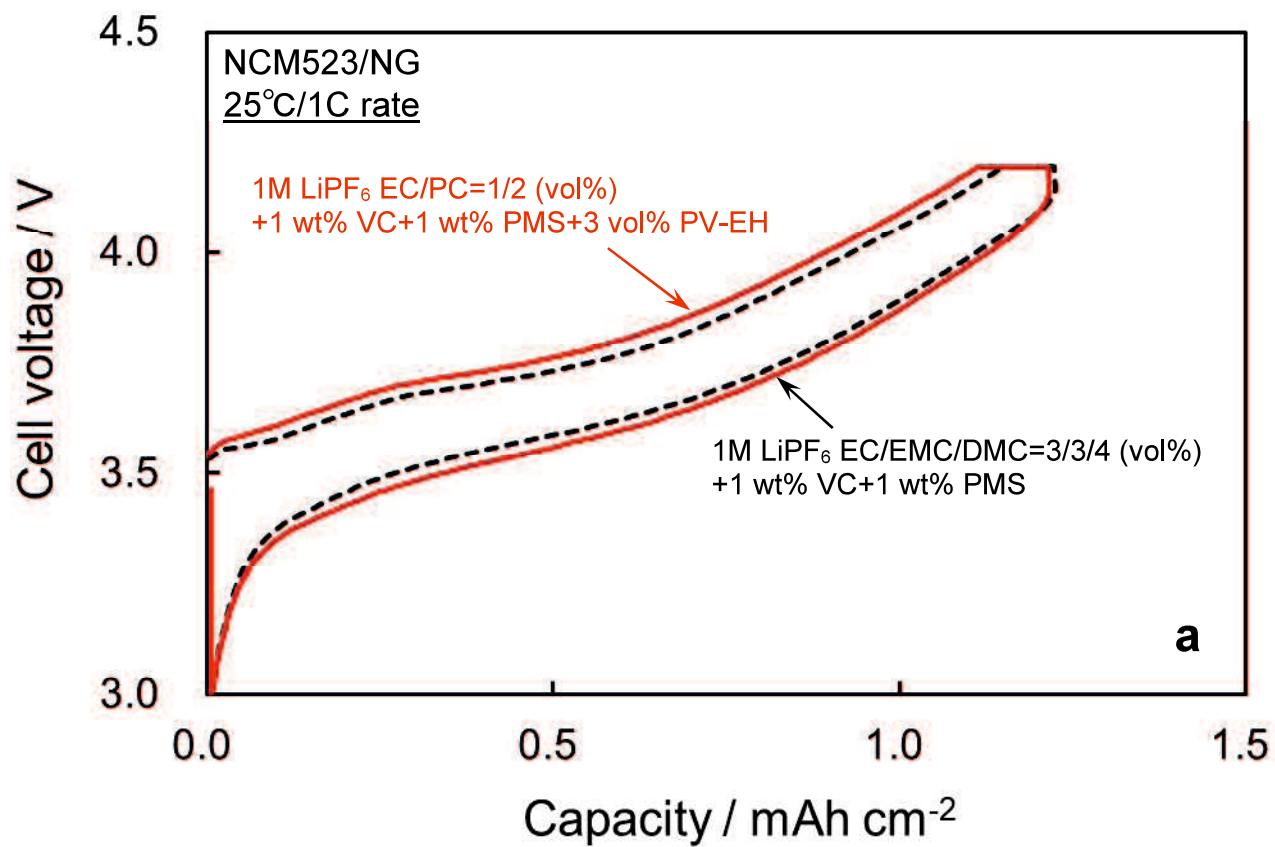


Figure 2-7. Coin-type full-cell: cycling performances of electrolytes using PV-HP and PV-EH as additives.



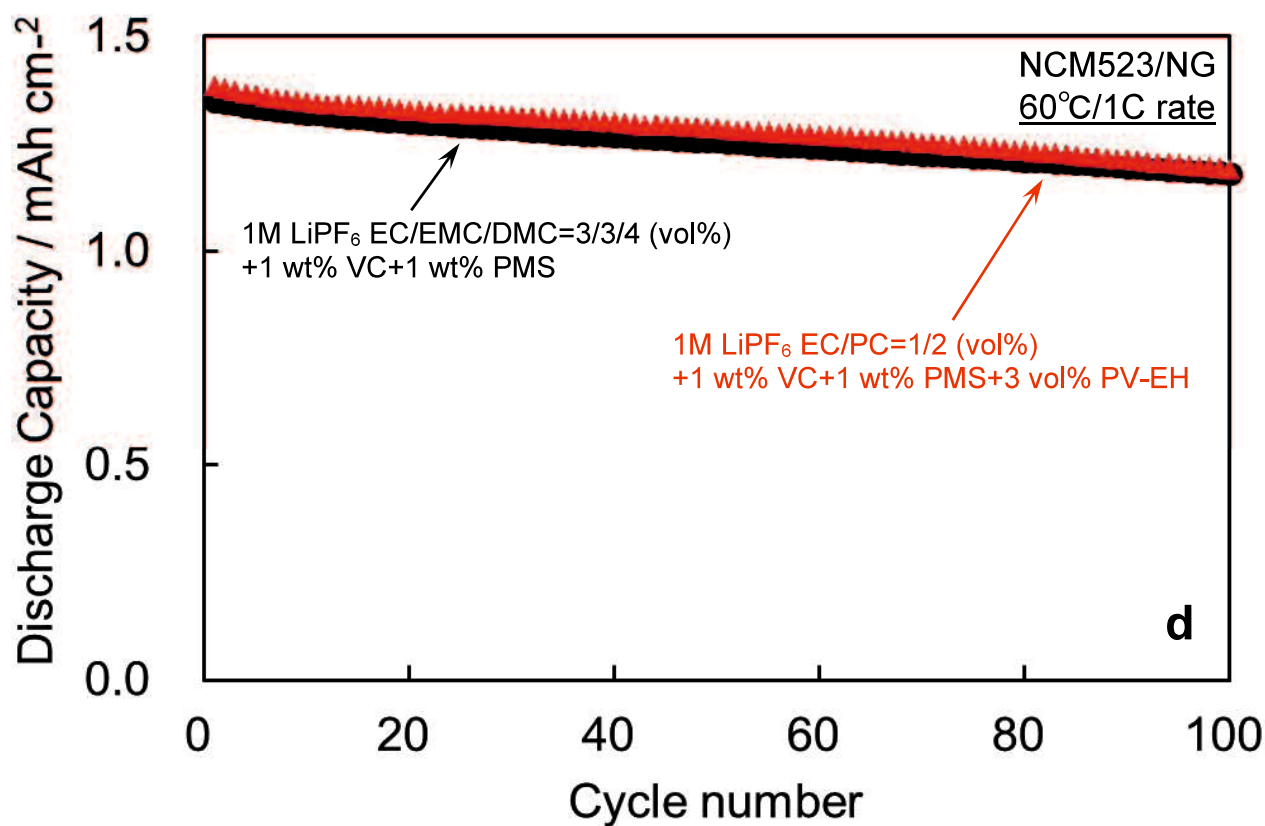
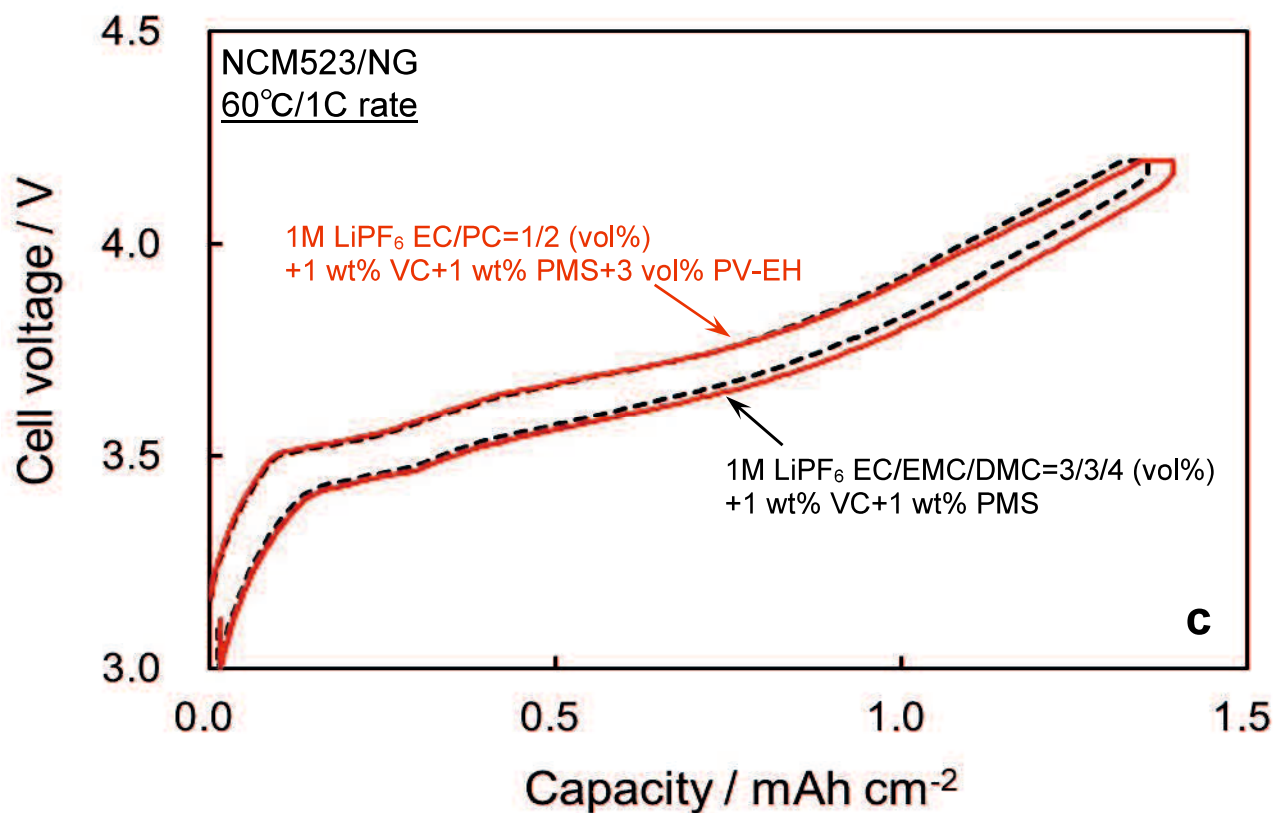


Figure 2-8. Coin-type full-cell: charge-discharge curves and cycling performances of electrolytes using PV-EH as an additive. (a) at 25 °C at 1 C rate, (b) at 25 °C at 0.5 C rate, and (c, d) at 60 °C at 1 C rate

第4節 まとめ

車載 LIB 実使用想定での $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 環境下で動作させるためには、 1 M LiPF_6 EC/PC 電解液の PC 含有量は $50\text{ vol\%}$ を超える必要があり、最適比率は $\text{EC/PC}=1/2$ であることが分かった。高誘電率溶媒の $\text{EC/PC}=1/2$ にセパレータ濡れ性改善添加剤として分枝カルボン酸エステルを使用すると、引火点が $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の高安全性電解液ができることが明らかとなった。黒鉛負極での還元分解を抑制するため、 $\text{R}_1\text{-COO-R}_2$ の R_1 構造に α 水素が含まれていないことが不可欠であることが分かった。また、 R_2 構造は、セパレータの濡れ性を得るためには鎖長が長い炭素鎖が好ましいが、粘度と相溶性を両立する観点から、 $\text{R}_2 = \text{n-C}_6\text{H}_{13}$ 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)やピバリン酸 n-ヘプチル(PV-HP)が、引火点、粘度、電解液相溶性に最適な濡れ性改善添加剤であることを見出した。

参考文献

- [1] X. Wang, E. Yasukawa, and S. Kasuya, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 1058 (2001).
<https://doi.org/10.1149/1.1397773>
- [2] H.Y. Xu, S. Xie, Q.Y. Wang, X.L. Yao, Q.S. Wang, and C.H. Chen, *Electrochim. Acta*, **52**, 636 (2006).
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.043>
- [3] Y. M. Todorov, K. Fujii, N. Yoshimoto, D. Hirayama, M. Aoki, H. Miura, and M. Morita, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19**, 31085 (2017). <https://doi.org/10.1039/c7cp06438a>
- [4] Y. M. Todorov, M. Aoki, H. Miura, K. Fujii, N. Yoshimoto, and M. Morita, *J. Power Sources*, **332**, 322 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.119>
- [5] K. Xu, M. Ding, S. Zhang, J. Allen, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, 1079 (2002).
<https://doi.org/10.1149/1.1490356>
- [6] M. Morita, T. Kawasaki, N. Yoshimoto, and M. Ishikawa, *Electrochemistry*, **71**, 1067 (2003).
<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.71.1067>
- [7] M. Ihara, B. T. Hang, K. Sato, M. Egashira, S. Okada, and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 1476 (2003). <http://dx.doi.org/10.1149/1.1614269>
- [8] T. Dagger, C. Lürenbaum, F.M. Schappacher, and M. Winter, *J. Power Sources*, **342**, 266 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.007>
- [9] A. Chagnes, M. Diaw, B. Carré, P. Willmann, and D. Lemordant, *J. Power Sources*, **145**, 82 (2005).
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.12.035>
- [10] H. Nakagawa, Y. Fujino, S. Kozono, Y. Katayama, T. Nukuda, H. Sakaebe, H. Matsumoto, and K. Tatsumi, *J. Power Sources*, **174**, 1021 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.133>
- [11] M. Watanabe, M. L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, and K. Dokko, *Chem. Rev.*, **117**, 7190 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00504>
- [12] D. Ding, Y. Maeyoshi, M. Kubota, J. Wakasugi, K. Kanamura, and H. Abe, *J. Power Sources*, **506**, 230099 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230099>
- [13] H. T. Kim, J. Kang, J. Mun, S. M. Oh, T. Yim, and Y. G. Kim, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 497 (2016). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00981>
- [14] C. W. Lee, R. Venkatachalapathy, and J. Prakash, *Electrochemical and Solid-State Letter*, **3**, 63 (2000).
<https://doi.org/10.1149/1.1390959>
- [15] M. Otsuki, T. Ogino, and K. Amine, *ECS Transactions*, **1**, 13 (2006). <https://doi.org/10.1149/1.2209348>
- [16] T. Tsujikawa, K. Yabuta, T. Matsushita, T. Matsushima, K. Hayashi, and M. Arakawa, *J. Power Sources*, **189**, 429 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.010>
- [17] L. Du, X. Hou, W. Zhao, L. Haneke, J. Wang, X. Ju, X. Liu, Y. Yang, J. M. Wrogermann, S. Künne, M. Winter, T. Placke, and J. Li, *J. Power Sources*, **541**, 231670 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231670>

- [18] A. Yanai, Y. Kida, and T. Nohma, *Non-aqueous electrolyte secondary battery*, US patent 7,378,190 (Sanyo Electric Co., Ltd.) :(2008) applied in 2004.
- [19] J.H. Kim, *Electrolyte for lithium ion secondary battery and lithium ion secondary battery including the same*, US patent 8,586,249 (Samsung SDI Co., Ltd.) :(2013) applied in 2004.
- [20] E.G. Shim, T.H. Nam, J.G. Kim, H.S. Kim, and S.I. Moon, *Met. Mater. Int.*, **15**, 615 (2009).
<https://doi.org/10.1007/s12540-009-0615-5>
- [21] K. Abe, T. Hattori, K. Kawabe, Y. Ushigoe, and H. Yoshitake, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, 810 (2007).
<https://doi.org/10.1149/1.2746570>
- [22] K. Abe, K. Miyoshi, T. Hattori, Y. Ushigoe, and H. Yoshitake, *J. Power Sources*, **184**, 449 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.037>
- [23] M. Deguchi, Y. M. Todorov, and K. Abe, *Electrochim. Acta*, **469**, 143267 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143267>
- [24] Y. Shigematsu, S. Kinoshita, and M. Ue, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A2166 (2006).
<https://doi.org/10.1149/1.2347100>

第3章: LiFSI 系電解液における Al 集電体の腐食防止添加剤の設計

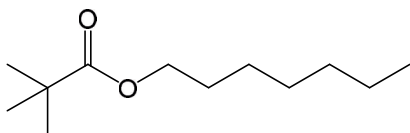
第1節 緒言

LIB は、沢山の単電池を直列・並列に組合せて接続することにより高電圧・高容量化するため、安全性・信頼性の確保は喫緊の課題である。そこで第2章では、高誘電率溶媒の EC と PC の混合溶媒に、分枝カルボン酸エステルである Figure 3-1 に示すピバリン酸 n-ヘプチル(PV-HP, 1a)とピバリン酸 2-エチルヘキシル(PV-EH, 1b)をセパレータ濡れ性改善添加剤として用いると、引火点が 100 °C 以上の高安全性電解液ができることが明らかとなった[1]。このように、当研究室では、新しい機能を持つ添加剤を高純度なベース電解液に少量添加するという「機能性電解液」の概念を 1999 年に提唱し、これまで多くの添加剤が商品化されている[2-4]。

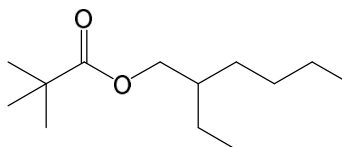
本章では、車載用 LIB を想定した更なる安全性の改善、とりわけ満充電時の正極及び負極の熱安定性改善を目指した。Table 3-1 に示す高引火点溶媒である EC と環状エステルの GBL を混合し、Li 塩には LiPF_6 より熱安定性に優れ、高伝導度、高出力化も期待される LiFSI を用い、更に PV-HP(Figure 3-1_1a)と PV-EH(Figure 3-1_1b)をセパレータ濡れ性改善添加剤として用いた[5, 6]。しかしながら、LiFSI は正極集電体の Al 箔を腐食させる大きな問題があることが知られている[7]。

三重結合を持つアセチレン系インヒビターは Fe 表面に化学吸着して腐食抑制することが古くから知られており[8]、実際に三重結合を持つ ADN や SN は Fe 系電池缶の腐食抑制剤として実用化されており、もちろんこれらは電池缶だけでなく Al 腐食抑制効果もあるということは知られている。しかし、SN や ADN は、電池抵抗の増加により、レート特性などが低下してしまう課題があった。そこで本章では、LiFSI による Al 集電体の腐食抑制を目指した新たな添加剤の設計を行った。Al 集電体の腐食抑制添加剤として評価した化合物を Figure 3-1_2a~h に示す。

Wettability improving additives

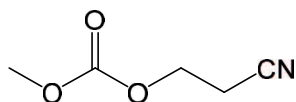


(1a) Heptyl pivalate (PV-HP)

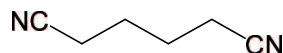


(1b) 2-Ethyl hexyl pivalate (PV-EH)

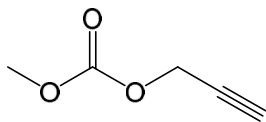
Al corrosion inhibition additives



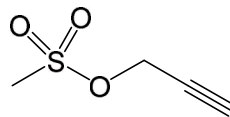
(2a) Cyanoethyl methyl carbonate (CEMC)



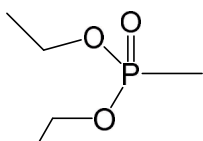
(2b) Adiponitrile (ADN)



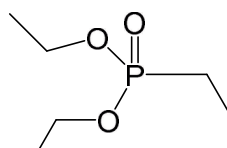
(2c) Propargyl methyl carbonate (PMC)



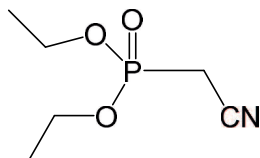
(2d) Propargyl methane sulfonate (PMS)



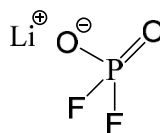
(2e) Diethyl methyl phosphonate (DEMP)



(2f) Diethyl ethyl phosphonate (DEEP)



(2g) Diethyl cyanomethyl phosphonate (DECMP)



(2h) Lithium difluoro phosphate (LiPO₂F₂)

Figure 3-1. Structures of (1a, b) the investigated wettability improving additives and (2a~h) Al corrosion inhibition additives.

Table 3-1. Boiling point, melting point, flash point, viscosity, and conductivity of various solvents, wetting additives, and electrolytes.

Abbreviation	Name	Boiling point (°C)	Melting point (°C)	Flash point (°C)	Viscosity (mPa s)	Conductivity (25 °C, mS cm ⁻¹)
Cyclic solvent						
EC	Ethylene carbonate	248	36	152	Solid	-
PC	Propylene carbonate	242	-49	133	2.42	-
GBL	γ -Butyrolactone	204	-43	100	1.75	-
Linear solvent						
DEC	Diethyl carbonate	126	-43	33	0.78	-
EMC	Ethyl methyl carbonate	107	-15	23	0.72	-
DMC	Dimethyl carbonate	90	3	17	0.61	-
Wetting additive						
PV-HP	n-Heptyl pivalate	215 _{est.}	N.A.	90	2.02	-
PV-EH	2-Ethylhexyl pivalate	224 _{est.}	N.A.	94	2.16	-
Electrolyte (vol%)						
1 M LiFSI EC/EMC/DMC=3/3/4		N.A.	N.A.	25	2.66	11.6
1 M LiFSI EC/GBL=3/7		N.A.	N.A.	107	4.51	10.9
1 M LiFSI EC/PC=1/1		N.A.	N.A.	137	6.60	7.42

第 2 節 実験方法

2.1 試薬

セパレータへの濡れ性改善添加剤として、PV-HP(Figure 3-1_1a)と PV-EH(Figure 3-1_1b)はともに当研究室にて合成し、電解液に対して、それぞれ 2 wt%添加した。PV-HP の合成方法は、ヒバリン酸 17.00 g (0.165 mol)と 1-ヘプタノール 17.77 g (0.150 mol)に 95 %の硫酸 1.70 g (0.0165 mol)を入れて、Ar 雰囲気下、3 時間還流した。その後、減圧蒸留を行い、114 °C / 3.6 kPa で 28.4 g (収率 83.3 %)の PV-HP を得た。PV-EH も PV-HP と同様の方法で合成を行い、111 °C / 2.9 kPa で減圧蒸留を行った。

また、シアノエチルメチルカーボネート(CEMC, Figure 3-1_2a)、プロパルギルメチルカーボネート(PMC, Figure 3-1_2c)も当研究室にて合成し、電解液に対して、それぞれ 3 wt%添加した。CEMC の合成方法は、200 cm³の 3 つ口フラスコに、東京化成工業株式会社製のエチレンシアニドリン 8.8 g (0.120 mol)とトリエチルアミン 1.8 g (0.16 mol)と酢酸エチル 40 cm³を入れて、Ar 雰囲気下、15 °C 以下となるようクロロギ酸メチル 15.3 g (0.16 mol)を滴下した。反応後、水洗によりトリエチルアミン塩酸塩を除去し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、有機層は減圧蒸留を行い、101 °C / 0.7 kPa で 7.1 g (収率 93.7 %)の CEMC を得た。PMC も CEMC と同様の方法で合成を行った。ADN(Figure 3-1_2b)、メチルホスホン酸ジエチル(DEMP, Figure 3-1_2e)、エチルホスホン酸ジエチル(DEEP, Figure 3-1_2f)、シアノメチルホスホン酸ジエチル(DECMP, Figure 3-1_2g)、LiPO₂F₂(Figure 3-1_2h)は東京化成工業株式会社から購入し、更なる精製を行わずに用いた。VC と PMS(Figure 3-1_2d)は MU アイオニックソリューションズ株式会社製を用いた。

2.2 溶媒・電解液物性評価

粘度は、Brookfield Viscometer DV-I Prime LV(AMETEK Brookfield 製)の粘度計を使用して 25 °C で測定した。電解液伝導度は、CM-42X EC Meter(東亜ディーケーケー株式会社製)の伝導率計を使用して測定した。引火点の測定には 2 種類の装置を使用した。引火点 90 °C 未満の温度では、タグ密閉式引火点測定器(TAG4, Anton Paar 製)を使用し、これより高い引火点では、ペンスキー・マルテンス密閉式引火点測定器(PMA500, Anton Paar 製)を使用した。

2.3 電池性能・インピーダンス評価

電池性能評価はラミネート型セル(容量 14.8 mAh)を使用して行った。正極活物質として日亜化学工業株式会社製の LiCoO_2 、負極活物質として株式会社レゾナック製の人造黒鉛、セパレータとして旭化成株式会社製の PE セパレータ(厚さ 20 μm)を使用した。電解液は MU アイオニックソリューションズ株式会社製の 1 M LiPF_6 EC/GBL=3/7 (vol%)+2 wt% VC、1 M LiFSI EC/GBL=3/7 (vol%)+2 wt% VC、1 M LiPF_6 EC/EMC/DEC =3/5/2 (vol%)+2 wt% VC を用いた。

電池性能は、東洋システム株式会社製 TOSCAT-3100 を用いて評価した。充放電評価及び AI 腐食評価は、25 °C、0.1 C レートで、1 サイクル目は電極全体に電解液を含浸させる目的で充電 4.1 V-cccv / 放電 3.0 V-cc にて行い、2 サイクル目は充電 4.2 V-cccv / 放電 3.0 V-cc で実施した。

インピーダンス評価は、ソーラトロン社製 1455A を用い、25 °C、100 % SOC (4.2 V, 2 サイクル目)、周波数 100 KHz から 0.1 Hz の範囲で行った。

2.4 AI 集電体解析・熱安定性評価

正極 AI 集電体の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)及び X 線光電子分光法(XPS)により観察した。分析サンプルは 2 サイクル目放電後のラミネート型セルを分解し、正極板を取り出して準備した。電解液の残留物を除去するために、SEM 及び XPS 測定の前に、正極板を DMC で 3 回洗浄した。SEM 観察は日本電子製 JSM-7001F を使用し、倍率 200 倍で実施した。XPS 測定は ULVAC-PHI 製 ESCA 5600 を使用した。

示差走査熱量計(DSC, TA Instruments 製 DSC Q1000)を用いて、正極と負極の熱安定性を評価した。2 サイクル目 4.2 V 充電後のラミネート型電池を分解して電極板を取り外し未洗浄のまま、電解液は追加せずに正極と負極をそれぞれ計量皿に封入して密閉し 10 °C / 分で加熱し、DSC 測定を実施した。熱安定性評価は、トータルの面積を総発熱量とし、発熱開始温度から全体にベースラインを引く方法で行った。

第3節 結果および考察

3.1 電解液ベース溶媒選択

Table 3-1 に示すように、EC/PC は引火点が高いが、伝導度が下がり、粘度が 6.6 mPa s とやや高く、実際の電池で注液し難い問題がある。一方、EC/GBL は、 LiPF_6 を用いると電池抵抗が増大することが知られ、引火点は EC/PC よりやや下がるものの、100 °C 以上であり、何より低粘度で、高伝導度が維持された。そこで、本研究では、伝導度と引火点の観点からトータルバランスの取れた電解液とするために、この EC/GBL を選択することにした。

3.2 正負極熱安定性

各種溶媒中での電極の熱安定性を調べた。Figure 3-2a に 4.2 V 充電状態での正極 DSC 結果、Figure 3-2b に同負極 DSC 結果を示す。DEC を 20 vol% 含む EC/EMC/DEC 電解液に比べ、DEC を 20 wt% 含む EC/GBL 電解液は正極及び負極ともに発熱量が抑制されており、特に負極の熱安定性を向上させることが分かった。

EC/GBL 電解液では、セパレータを濡らすために DEC を 20 wt% 添加する必要がある。一方、第2章で見出した濡れ性改善添加剤の PV-HP または PV-EH を含む EC/GBL 電解液は、添加剤を 2 wt% 加えるだけでセパレータを濡らすことが可能である。Figure 3-2a, b に示すように、PV-HP や PV-EH を入れた EC/GBL 電解液は、更に正負極の発熱量が抑制されることが分かった。この改善効果は、PV-HP と PV-EH の引火点が DMC に比べて高いためであると考えられる(Table 3-1)。上記の電解液を用いたセルの充放電挙動を Figure 3-2c に示す。EC/GBL を用いた電解液は、現行の EC/EMC/DEC を用いた電解液と比較して、いずれも同等の容量であることが分かった。特に、PV-HP または PV-EH を 2 wt% 添加した電解液は、容量が若干向上していることが分かった。

これらの電解液を用いて電気化学インピーダンス分光法(EIS)により測定したセルの電荷移動抵抗を Figure 3-2d に示す。DEC を 20 wt% 添加した EC/GBL 電解液と比較して、PV-HP または PV-EH を 2 wt% 添加した EC/GBL 電解液は、低周波数側において正極抵抗が低いことが分かった。ゆえに、その後の研究では、電池抵抗が最も低い PV-HP を使用することにした。

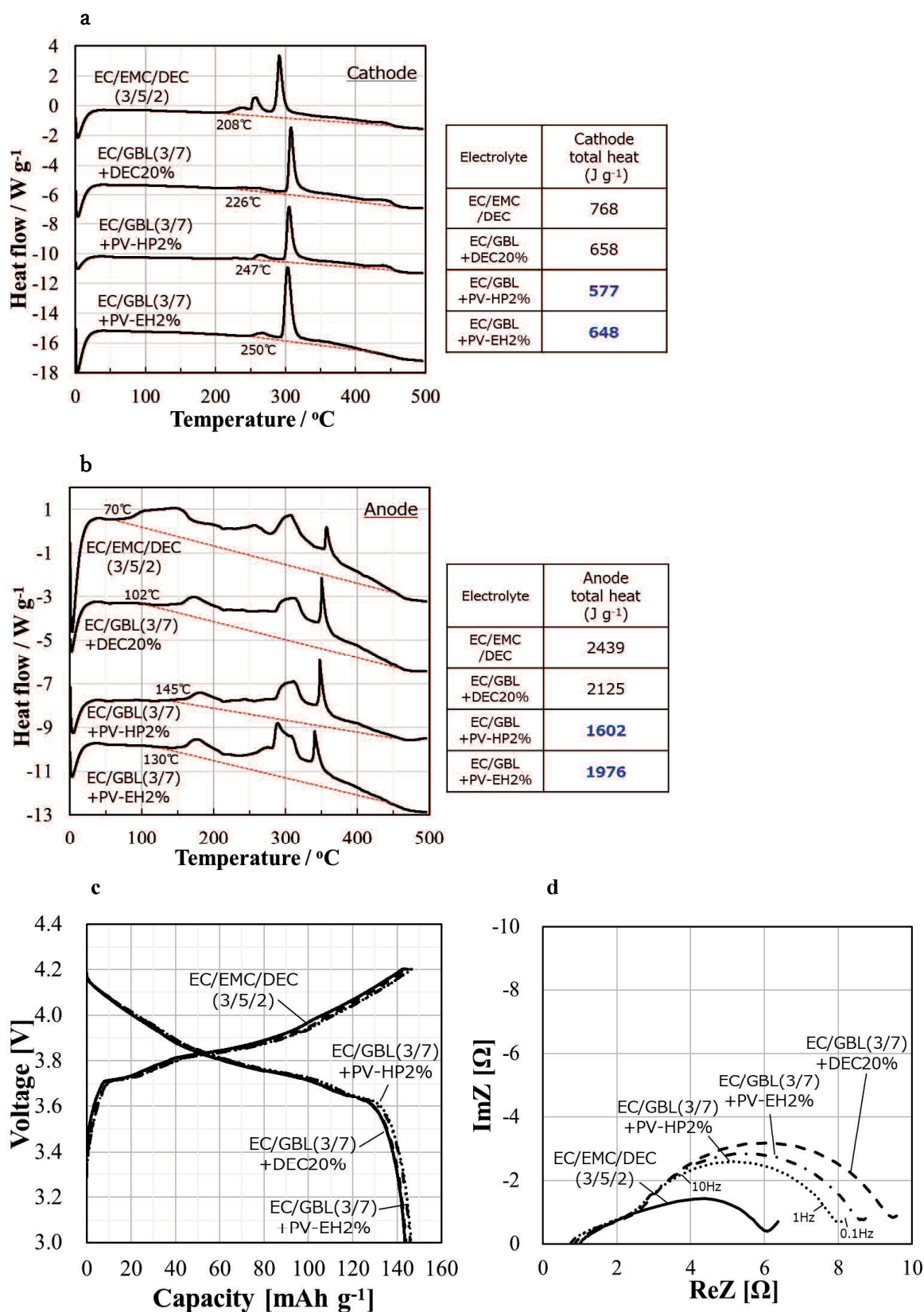


Figure 3-2. DSC profiles for the (a) cathodes and (b) anodes of the cells with 1 M LiPF₆ various solvents, (c) 2nd cycle charge-discharge curves, and (d) Impedance measurement results at 4.2 V charged state (2nd cycle charge).

3.3 LiPF₆ vs. LiFSI の熱安定性比較

LiPF₆ と LiFSI を使用して、正極と負極の熱安定性を比較した。セパレータ濡れ性改善添加剤として PV-HP(Figure 3-1_1a)を 2 wt%添加し、電解液としては、1 M LiPF₆ EC/GBL=3/7 (vol%)+2 wt% VC+2 wt% PV-HP、及び 1 M LiFSI EC/GBL=3/7 (vol%)+2 wt% VC+2 wt% PV-HP を用いてラミネート型セルを作製した。

Figure 3-3aに4.2 V 充電状態での正極DSC結果、Figure 3-3bに同負極DSC結果を示す。正極では、LiPF₆ を LiFSI に変えると、300 °C付近の鋭いピークが消失して総発熱量が下がっていることが分かり、また負極でも、総発熱量が低下していることが分かった。

3.4 正極 Al 箔腐食抑制剤

Figure 3-3c に示す充放電結果から、LiFSI 電解液は LiPF₆ 電解液と比較して充放電時に容量の低下を引き起こすことが分かった。更に、Figure 3-3d に示すインピーダンス結果から、LiFSI 電解液を用いたセルでは、低周波側の正極抵抗が増加していることが分かり、また高周波側の抵抗を拡大してみると(Figure 3-3e)、液など部材抵抗は高抵抗側にシフトしているので、これは Al 箔の孔食が原因と推定している。

この Al 腐食を抑制するためには、腐食を防止する化合物が必要となる。そこで、アセチレン系インヒビターは Fe 表面に化学吸着して腐食抑制することから三重結合を端緒として、ADN の両末端を-C≡CH 基にした 1,7-オクタジンを検討しようとしたが、第 2 章で述べたような二層分離をして均一な電解液にならなかったため、本章では、特性基として、カーボネート系、スルホネート系、そして-C≡N 基の有無を比較した有機リン酸系を無機リン酸系と比較することにした。検討した化合物を Figure 3-1_2a~h に示す。

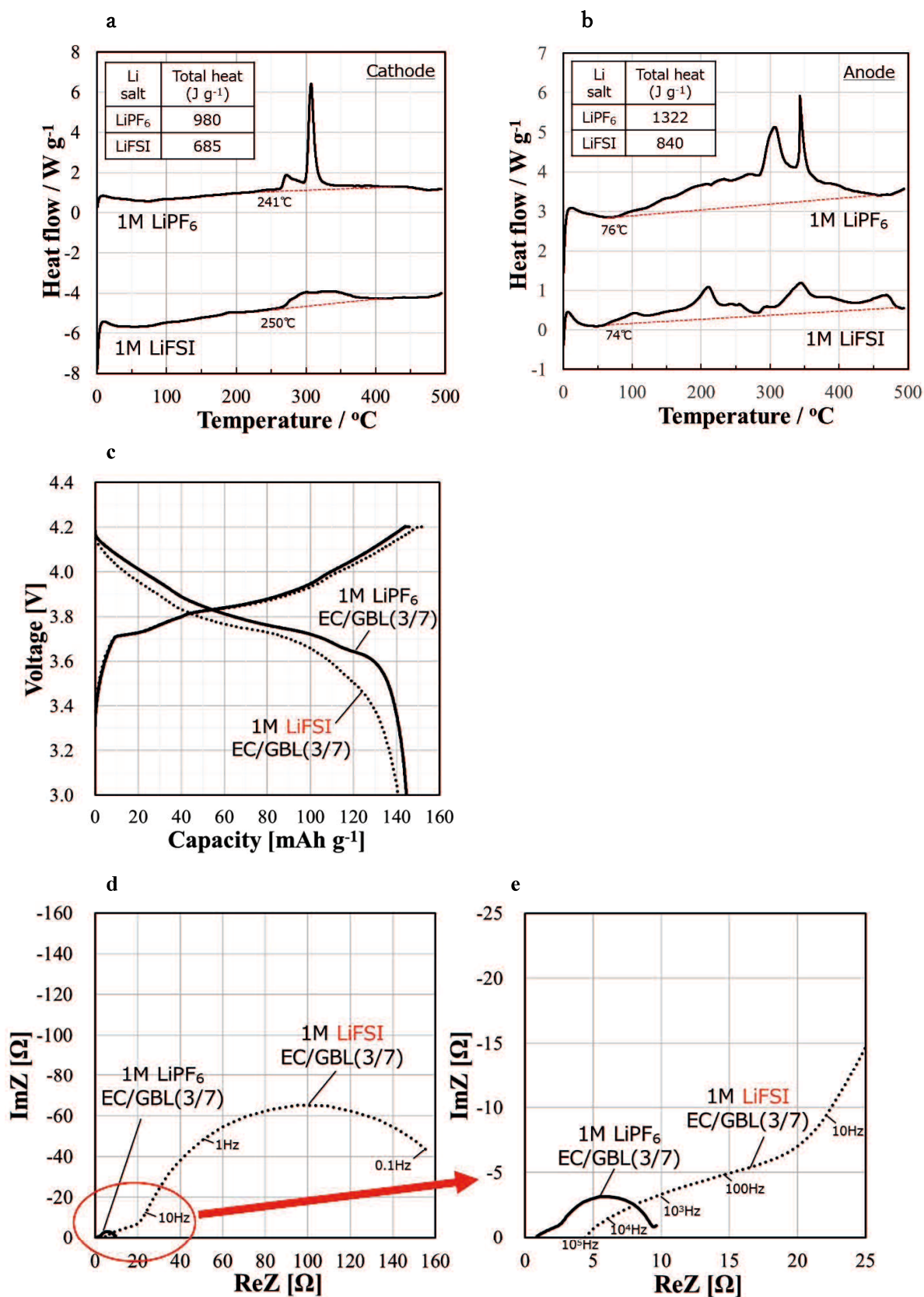


Figure 3-3. DSC profiles for the (a) cathodes and (b) anodes of the cells with 1 M LiPF₆ or 1 M LiFSI in EC/GBL = 3/7 (vol%) + 2 wt% VC + 2 wt% PV-HP, (c) 2nd cycle charge-discharge curves, (d) Impedance measurement results at 4.2 V charged state (2nd cycle charge), and (e) the zoomed high frequency side.

Figure 3-4a に、 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 基を 1 つ有する CEMC(Figure 3-1_2a)、 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 基を 2 つ有する ADN(Figure 3-1_2b)、及び $\text{-C}\equiv\text{CH}$ 基を 1 つ有する PMC(Figure 3-1_2c)と PMS(Figure 3-1_2d)の 1 サイクル目(4.1 V)の充放電曲線を示す。また、Figure 3-4c は 2 サイクル目(4.2 V)の充放電結果を示している。いずれの放電容量も無添加の放電容量よりも高く、とりわけ $\text{-C}\equiv\text{N}$ 基を有する CEMC(Figure 3-1_2a)と ADN(Figure 3-1_2b)の方が、 $\text{-C}\equiv\text{CH}$ 基を有する PMC(Figure 3-1_2c)と PMS(Figure 3-1_2d)よりも容量が伸びている結果が得られた。 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 基が $\text{-C}\equiv\text{CH}$ 基より効果が高かったのは、電子吸引力が高く Al 表面に化学吸着し易かったと推定している。

また、Figure 3-4b には、有機リン酸系化合物である、DEMP(Figure 3-1_2e)、DEEP(Figure 3-1_2f)、及び DECMP(Figure 3-1_2g)と、無機リン酸系化合物である LiPO_2F_2 (Figure 3-1_2h)の 1 サイクル目(4.1 V)の充放電曲線を示す。また、Figure 3-4d は 2 サイクル目(4.2 V)の充放電結果を示している。有機リン酸系の DEMP(Figure 3-1_2e)、DEEP(Figure 3-1_2f)、及び DECMP(Figure 3-1_2g)は 1 サイクル目から明らかに差が見られ、充電初期に電圧が上がらず留まる挙動が見られ、これは有機リン酸系化合物が黒鉛負極表面で還元分解を受けたためと考えられる。そのために放電では全て容量が小さくなり、2 サイクル目では充電も放電も容量が小さくなった。一方、無機リン酸系の LiPO_2F_2 (Figure 3-1_2h)は 1 サイクル目も 2 サイクル目も問題なく、2 サイクル目の放電は、無添加のものよりも明らかに容量が大きく、 LiPF_6 系電解液と同等であり、腐食抑制効果が極めて高いことが分かった。

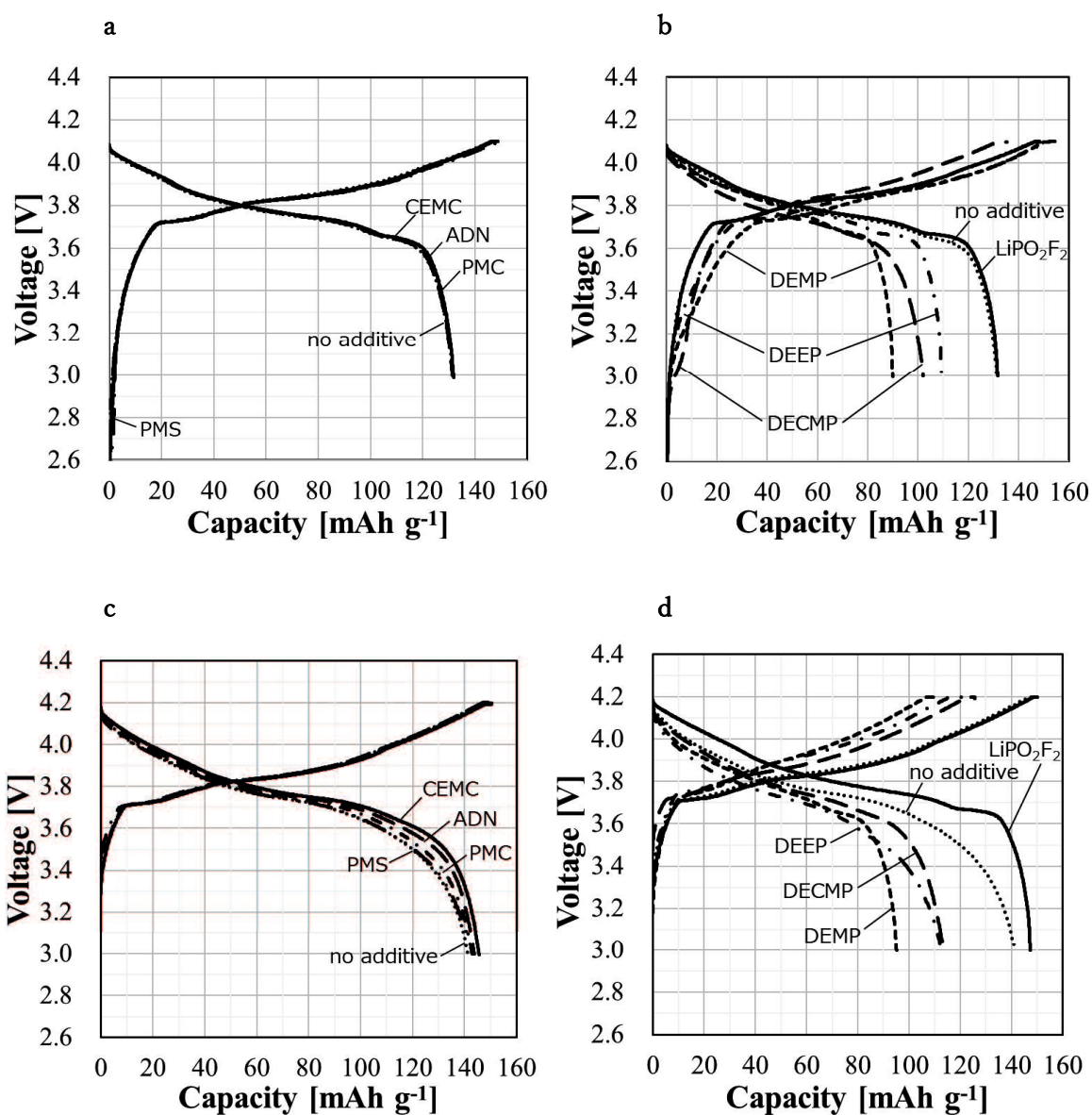


Figure 3-4. 1st cycle (4.1 V) charge-discharge curves of the cells (a) with $\text{-C}\equiv\text{N}$ or $\text{-C}\equiv\text{CH}$ triple bond compounds and (b) with organic or inorganic phosphate compounds. 2nd cycles (4.2 V) are shown in (c) and (d) respectively.

3.5 表面及び SEM 観察

正極裏側 Al 箔の表面観察から、 LiPF_6 系(Figure 3-5a)は目視でも損傷がないが、 LiFSI 系(Figure 3-5b)は黒点が多く見られた。しかし、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基を有する CEMC(Figure 3-1_2a)と DECMP(Figure 3-1_2g)ともに黒点が減少し(Figure 3-5c, d)、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 基を有する PMC(Figure 3-1_2c)と PMS(Figure 3-1_2d)についても同様であり(Figure 3-5e, f)、更に無機リン酸系化合物(LiPO_2F_2 , Figure 3-1_2h)も黒点が減少していた(Figure 3-5g)。また SEM 観察においても同様の傾向が見られ、 LiPF_6 系(Figure 3-5h)は目視でも損傷がないが、 LiFSI 系(Figure 3-5i)は孔食が見られたが、添加剤を入れたものは損傷がほとんどないことが分かった(Figure 3-5j~n)。

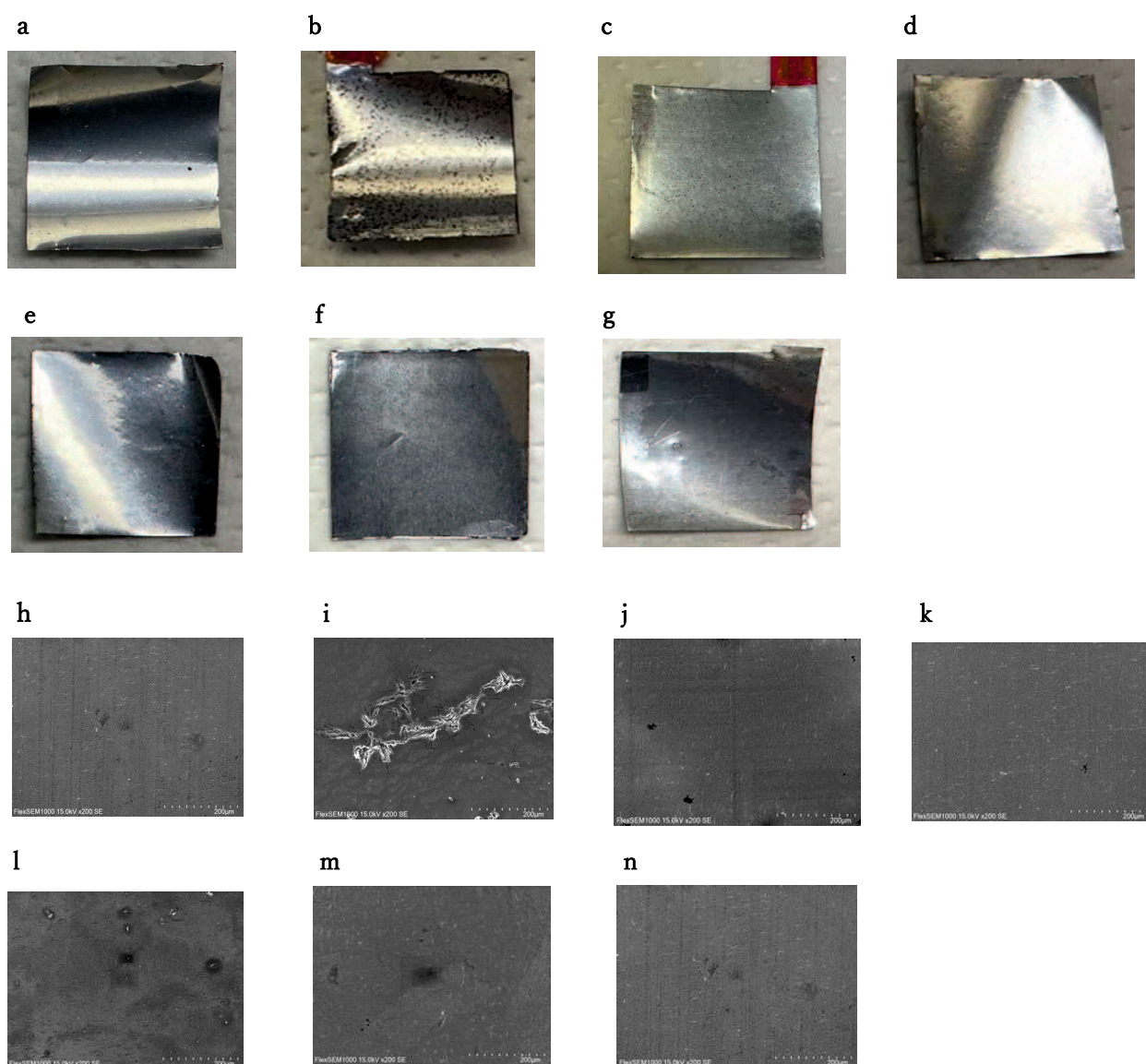


Figure 3-5. (a~g) Photo and (h~n) SEM images ($\times 200$) of Al substrates (back side of cathode) after 2nd cycle discharge. Electrolyte is (a, h) 1 M LiPF_6 or (b, i) 1 M LiFSI in $\text{EC}/\text{GBL}=3/7$ (vol%)+2 wt% VC+2 wt% PV-HP. Others are 1 M LiFSI (same as b) +3 wt% (c, j) CEMC, (d, k) DECMP, (e, l) PMC, (f, m) PMS, and (g, n) LiPO_2F_2 .

3.6 表面被膜解析

-C≡N 基を有する化合物の XPS スペクトルを Figure 3-6 に示す。XPS はスペクトルの位置だけを見ており、Species が何であるかという定性的な見方をしている。C1s スペクトルにおいて、Figure 3-6a の無添加に対し、-C≡N 基を含む Figure 3-6b の CEMC(Figure 3-1_2a)と Figure 3-6c の DECMP(Figure 3-1_2g)はどちらも、285 eV に -C≡N に帰属されるピークが出現している。また N1s スペクトルでも、Figure 3-6d の無添加に対し、Figure 3-6e の CEMC と Figure 3-6f の DECMP はどちらも、400 eV に -C≡N に帰属されるピークが出現しており、-C≡N を含む被膜増加を表しているのが分かる。DECMP の N1s スペクトルにおける 399 eV 付近のピークは、1 サイクル目において黒鉛負極上で還元分解を受けた分解生成物に由来するものと考えている。DECMP は 1 サイクル目の充電で消費されるため、Al 腐食抑制効果が小さくなっている可能性がある。

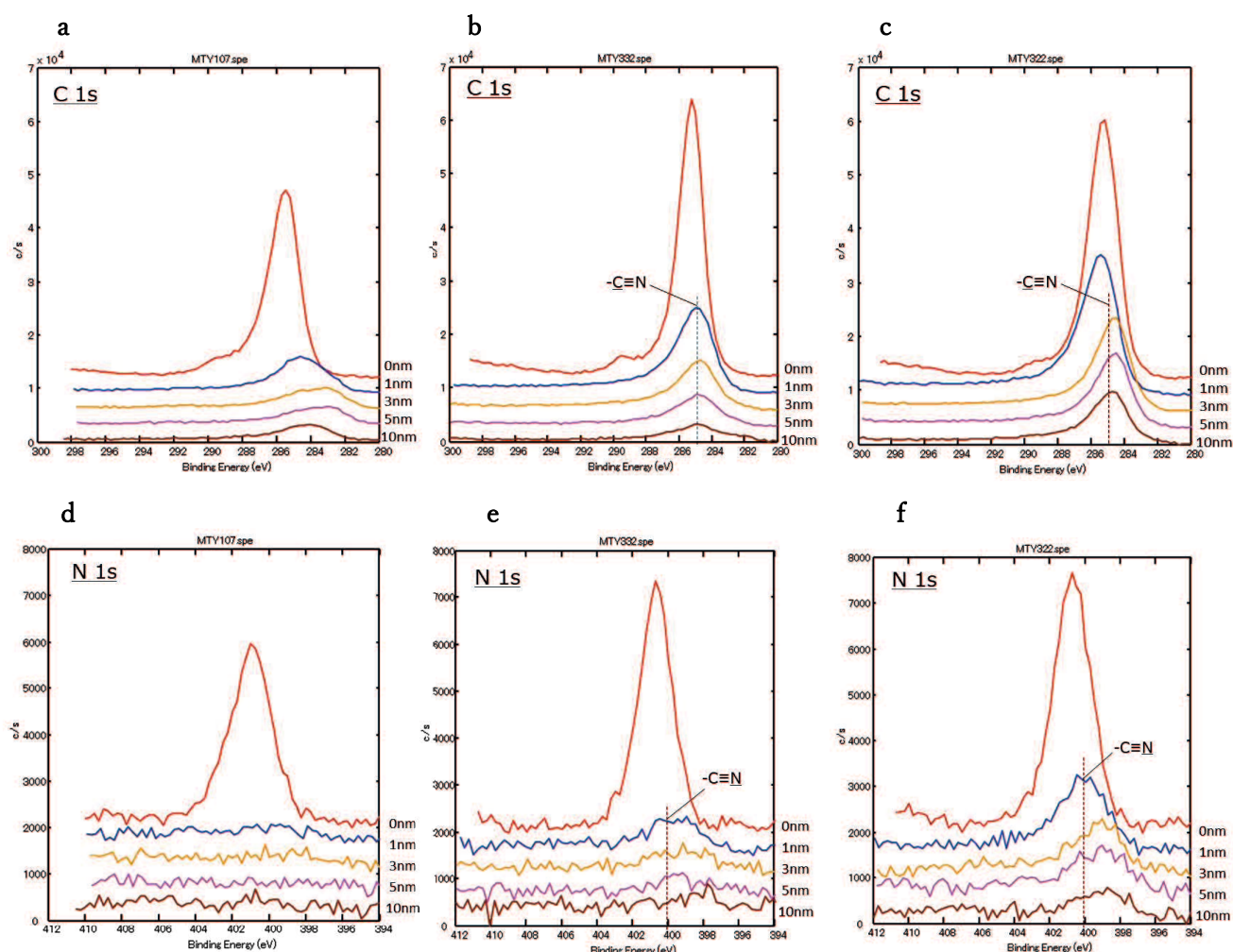
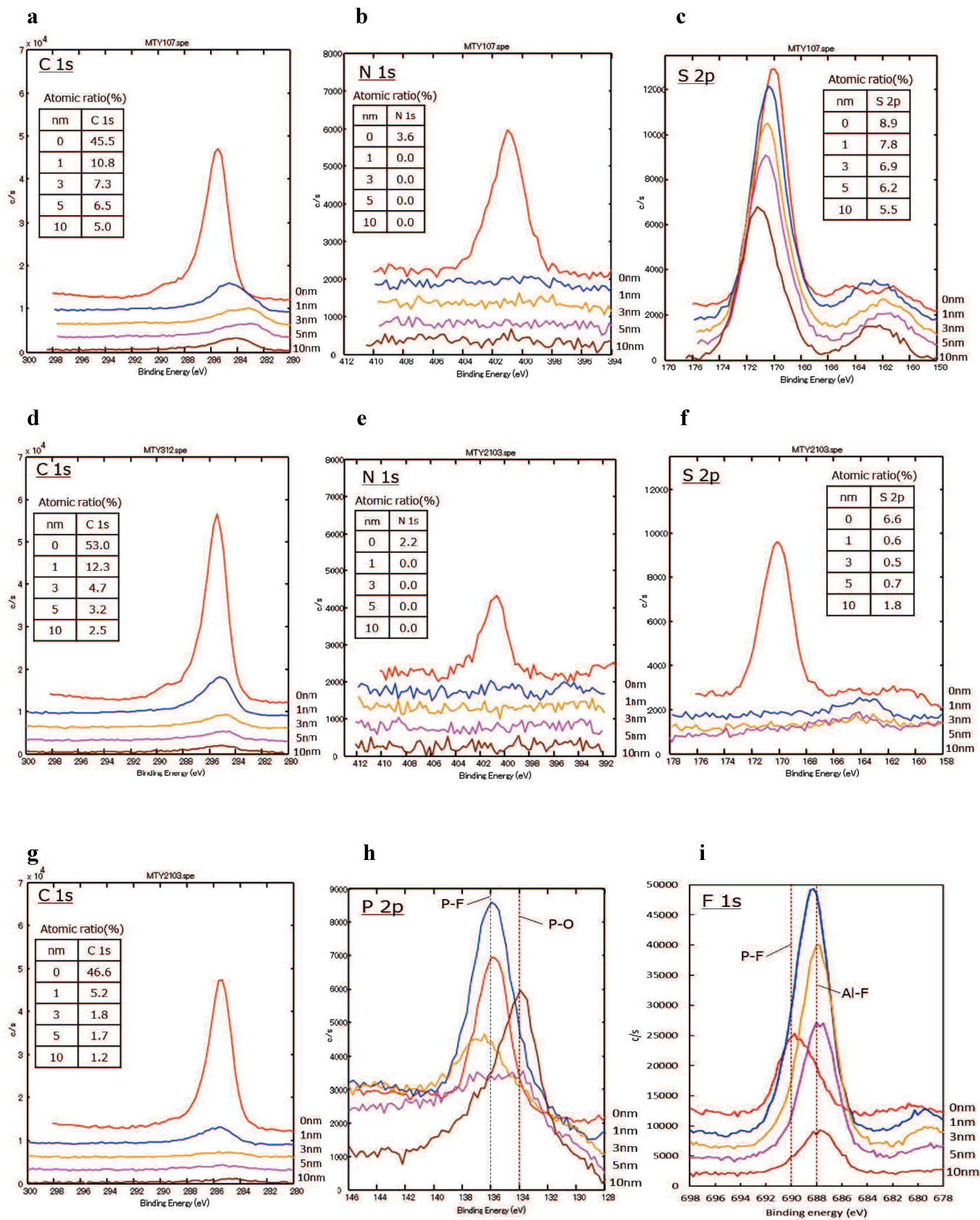


Figure 3-6. XPS analysis of Al substrate of the cathodes after 2nd cycle discharge for the cells with (a, d) No corrosion inhibitor, (b, e) CEMC, and (c, f) DECMP.

Figure 3-7d は PMC(Figure 3-1_2c)の Al 集電体の XPS 表面分析結果を示している。表層 0 nm における C1s スペクトルのピーク強度は、無添加の存在比が 45.5 atom%であった(Figure 3-7a)のに対し、PMC(Figure 3-1_2c)では 53.0 atom%と高くなっていた。また、深さ 1 nm でも同様の傾向が認められることから、PMC(Figure 3-1_2c)添加により表層では-C≡CH を含む被膜量が増加していることを示唆している。

次に、PMS(Figure 3-1_2d)の Al 集電体の XPS 表面分析結果を Figure 3-7e~g に示す。無添加の S2p スペクトル(Figure 3-7c)では、LiFSI に由来すると思われる 171 eV 付近のピークが、0 nm から 10 nm の表層で、8.9 atom%から 5.5 atom%と非常に強くなっている。これに対し、PMS(Figure 3-1_2d)添加の S2p スペクトル(Figure 3-7f)は、表層 0 nm で 6.6 atom%と高かったが、1 nm から 10 nm の深さでは消失した。更に、表層 0 nm における N1s スペクトルは、無添加では 3.6 atom%であった(Figure 3-7b)のに対し、PMS(Figure 3-1_2d)では 2.2 atom%と低かった(Figure 3-7e)。これらの結果は、PMS(Figure 3-1_2d)の添加により何らかの表面保護被膜が形成され、LiFSI 由来の S 及び N 元素が減少することを示している。表層 0 nm における C1s スペクトルのピーク強度は、無添加では 45.5 atom%であった(Figure 3-7a)のに対し、PMS(Figure 3-1_2d)では 46.6 atom%とわずかに増加した(Figure 3-7g)。従って、PMC(Figure 3-1_2c)と同様に、PMS(Figure 3-1_2d)添加により表層では-C≡CH を含む被膜量が増加している可能性がある。G.W. Poling の論文[9]にある Fe 表面への-C≡CH 基の吸着に似た現象が、正極 Al 表面で起こっている可能性がある。しかし、本研究は、-C≡N 基を含む化合物は、-C≡CH 基を含む化合物よりも Al 表面への化学吸着が強いことを示唆している。

Figure 3-7h, i, k に示す無機リン酸系化合物 LiPO_2F_2 (Figure 3-1_2h)の XPS 分析結果から、Al2p スペクトルにおいて、Figure 3-7j の無添加では元々あった Al_2O_3 ピークが消失し、Al 集電体の金属ピークが 10 nm の深さで現れるのに対し、Figure 3-7k の LiPO_2F_2 では Al_2O_3 ピークが深さ 10 nm に見えており、10 nm までは AlF_3 のピークが存在している。更に、 LiPO_2F_2 の F1s スペクトル(Figure 3-7i)では、688 eV に Al-F のピークが観測され、表面の 690 eV に P-F のピークが存在し、 LiPO_2F_2 の P2p スペクトル(Figure 3-7h)でも P-F と P-O のピークが存在することから、このフッ素化リン系の被膜も三重結合と同様に Al 腐食抑制効果を有することが明らかになった。K. Park らの論文[10]にあるような Al-F や B-O/B-F 結合に類似した $\text{Al}(\text{PO}_2\text{F}_2)_3$ が形成されている可能性がある。



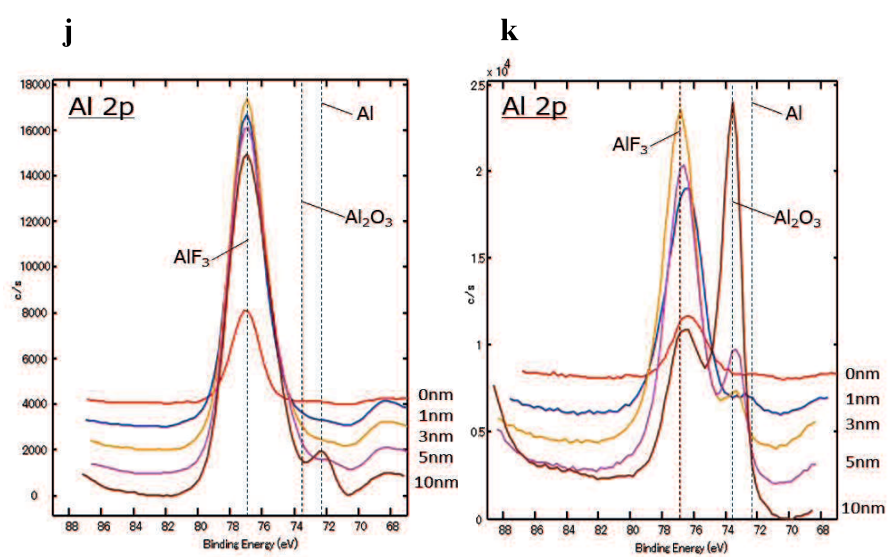


Figure 3-7. XPS analysis of Al substrate of the cathodes after 2nd cycle discharge for the cells with (a, b, c, j) No corrosion inhibitor, (d) PMC, (e, f, g) PMS, and (h, i, k) LiPO₂F₂.

3.7 Al 腐食防止添加剤の作用メカニズム

以上より、Table 3-2 に示すように、腐食抑制剤として ADN および $-C\equiv N$ 基を持つカーボネートは、容量も下がることなく、孔食も顕著に減少していることから、 $-C\equiv N$ 基は Al 腐食抑制効果があると言える。 $-C\equiv C$ 基を持つ化合物、あるいは $-C\equiv N$ 基があるとしてもリン酸系では容量が低く孔食抑制もやや低い。それに対して、無機リン酸系であれば、容量が下がることなく、孔食は最も消失することが分かった。

作用メカニズムは、三重結合系は π 電子で Al 表面に化学吸着するのに対し、 $LiPO_2F_2$ は Al と化学反応してフッ素化リン系被膜を形成している。このことは、 $LiPF_6$ を使った場合と同様のメカニズムと考えられ、電解液に添加せずに事前に Al に浸漬しても同じ効果が得られると考えている。

Table 3-2. Summary of cell performances using electrolytes with Al corrosion inhibition additives

セル性能	先行文献	有機化合物			無機化合物
	三重結合系	三重結合系		リン酸系	リン酸系
	-C≡N基	-C≡N基	-C≡CH基	-C≡N基	Li / F 基
	ADN	CEMC	PMC, PMS	DECMP	LiPO ₂ F ₂
1サイクル目放電容量 (4.1-3.0 V)	132 mAh g ⁻¹	132 mAh g ⁻¹	132 mAh g ⁻¹	109 mAh g ⁻¹	132 mAh g ⁻¹
2サイクル目放電容量 (4.2-3.0 V)	145 mAh g ⁻¹	145 mAh g ⁻¹	142 mAh g ⁻¹	114 mAh g ⁻¹	147 mAh g ⁻¹
正極Al箔腐食挙動 (目視及びSEM)	黒点/孔食は顕著に減少		黒点/孔食は減少		黒点/孔食は ほぼ消失
作用メカニズム	Alへの化学吸着 (π電子吸着)				Alとの化学反応 (フッ素化リン系被膜)

第4節 まとめ

EC/GBL=3/7 (vol%)は、低粘度で 100 °C以上の引火点を有する混合溶媒であることが分かり、高い安全性が期待される。また Li 塩としては、LiFSI は LiPF_6 よりも満充電時の正極及び負極熱安定性が高いことが分かり、更なる高安全化が期待できる。一方、LiFSI による Al 集電体の腐食を解決するために、添加剤として π 電子を持つ三重結合系化合物やリン酸系化合物の使用について検討した結果、三重結合基の中では、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基を有する CEMC(Figure 3-1_2a)と DECMP(Figure 3-1_2g)が、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 基を有する PMC(Figure 3-1_2c)と PMS(Figure 3-1_2d)よりも Al 腐食抑制に効果的であることが分かった。

一方、リン酸系化合物の中では、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基を有する有機リン酸系化合物 DECMP(Figure 3-1_2g)に Al 腐食抑制効果があったものの、新規添加剤としてフッ素含有無機リン酸系化合物の LiPO_2F_2 (Figure 3-1_2h)を添加することにより、Al 腐食抑制と電池性能を両立できることを見出した。

このように、Al 腐食抑制に優れた効果を発揮する高安全性電解液は、実際の大型電池において安全性を大幅に向上させることが期待され、より安全な LIB の開発に貢献できるものと期待している。

参考文献

- [1] M. Deguchi, D. Tazoe, Y. M. Todorov, and Koji Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **171**, 040536 (2024).
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad39cb>
- [2] K. Abe, T. Hattori, K. Kawabe, Y. Ushigoe, and H. Yoshitake, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A810 (2007).
<https://doi.org/10.1149/1.2746570>
- [3] K. Abe, K. Miyoshi, T. Hattori, Y. Ushigoe, and H. Yoshitake, *J. Power Sources*, **184**, 449 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.037>
- [4] K. Abe, M. Colera, K. Shimamoto, M. Kondo, and K. Miyoshi, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A863 (2014).
<https://doi.org/10.1149/2.086405jes>
- [5] D. Tazoe, Y. M. Todorov, and K. Abe, in *Fall Meeting, The Electrochemical Society of Japan*, 2G01 (2021).
- [6] M. Deguchi, Y. M. Todorov, and K. Abe, in *The 63th Battery Symposium in Japan*, 3A18 (2022).
- [7] A. Abouimrane, J. Ding, and I. J. Davidson, *J. Power. Sources*, **189**, 693 (2009).
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.077>
- [8] 防錆・防食技術総覧編集委員会, 防錆・防食技術総覧, 329 (2000).
- [9] G.W. Poling, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 1209 (1967). <https://doi.org/10.1149/1.2426451>
- [10] K. Park, S. Yu, C. Lee, and H. Lee, *J. Power Sources*, **296**, 197-203 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.052>

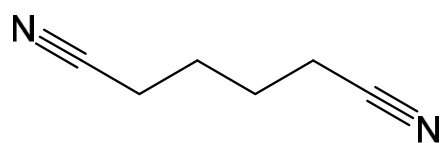
第4章：過放電時における Cu 集電体の溶出防止添加剤の設計

第1節 緒言

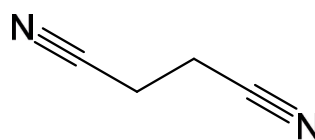
我々は1999年、「機能性電解液」の概念を提唱し、これまで多くの添加剤を実用化してきた。報告して実用化された先行研究の1つとして、ジニトリル添加剤のADN(Figure 4-1a)やSN(Figure 4-1b)を加えることで、表面に保護被膜が形成され、電池缶の腐食や孔食が抑制されるというものがある[1]。また、PSやエチレンサルフェートなどの腐食性の高いS=O結合系添加剤を加えた1 M LiBF₄ EC/GBL 電解液においては、ADNやSNを少量添加することで、Al集電体や電池ケースに保護被膜が形成され、腐食が抑制されることを見出した[2, 3]。更に第3章では、特定の-C≡CH基及び-C≡N基を持つ幾つかの三重結合系化合物やLiPO₂F₂などの無機リン酸系化合物が、LiFSIを使用したEC/GBL系電解液において、Al集電体の腐食防止添加剤として有用であることを見出した[4]。我々の研究以外にも、LiFSIベース電解液におけるAl腐食防止については多くの研究が行われている[5, 6]。

本章では、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。Figure 4-2に示すように[7]、過充電だけでなく、過放電も沢山の電池を直列につなぐと起こり得る現象で、電池の劣化の違いなどにより充電状態に差が生まれると起こり易い。過充電については、2000年前後から既に多くの研究がなされ[8, 9]、過充電防止添加剤ではo-TPやCHBが有名であることを第1章で述べたが、本章では、まだほとんど研究事例がない過放電防止添加剤について検討を行った。実セルレベルでの過放電の研究は、Ruiらの論文があり[10]、1セルのみ放電状態とした組電池を放電させていくと、正負極ともCuが析出して短絡を引き起こすことが述べられている。ただ過放電防止に関する研究はまだ少なく、新しい添加剤の研究は全くないのが現状である。

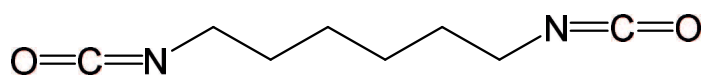
過放電防止添加剤の唯一の先行例としては、第3章の正極Al箔の腐食防止に用いたADNに構造が酷似しているSNを使った、Kimらの論文しかない[11]。Kimらは、CuとSNの錯体がCu表面を覆うことによって、追従するCuの溶出が抑えられると述べているが、結局それらは正極Al箔の腐食防止と負極Cu箔の溶出防止も兼ねているということを見つけたに過ぎない。そこで本章では、ニトリル以外の化合物で、新しい負極Cu箔溶出防止添加剤の創出を目指し、Kimらのニトリルのような三重結合に対して、-N=C=O基を持つヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI, Figure 4-1c)、あるいはそこからOをNに変換した-N=C=N-基を持つ*N,N'*-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC, Figure 4-1d)、*N,N'*-ジイソプロピルカルボジイミド(DIC, Figure 4-1e)のような集積二重結合に注目した。



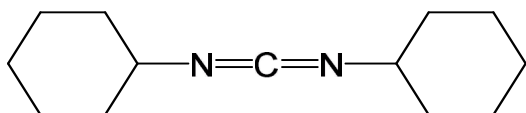
(a) Adiponitrile (ADN)



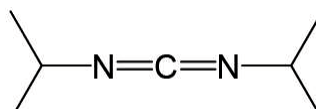
(b) Succinonitrile (SN)



(c) Hexamethylene diisocyanate (HMDI)



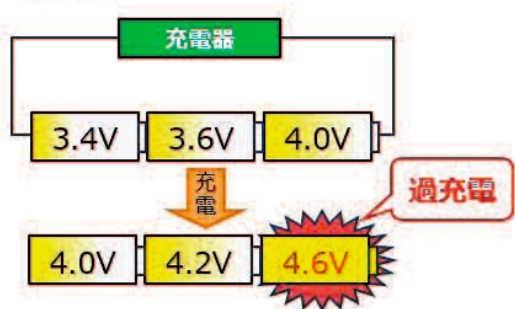
(d) *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC)



(e) *N,N'*-diisopropylcarbodiimide (DIC)

Figure 4-1. Structures of the corrosion inhibition additives.

☆過充電



☆過放電

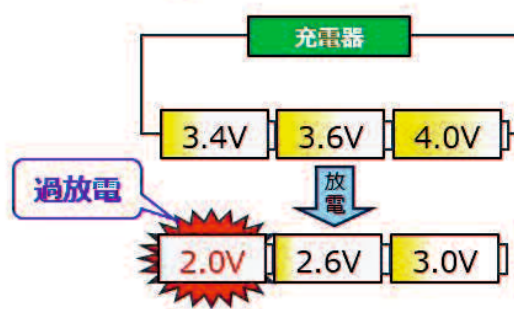


Figure 4-2. Conceptual diagram of over-charging and over-discharging

第2節 実験方法

2.1 試薬

ADN、SN、HMDI、DCC、及び DIC は東京化成工業株式会社から購入し、更なる精製を行わずに用いた。

2.2 電池性能評価

電池性能評価は以前に報告した研究に基づいてラミネート型セル(容量 14.8 mAh)を使用して行った。正極活物質として日亜化学工業株式会社製の LiCoO_2 、負極活物質として株式会社レゾナック製の人造黒鉛、セパレータとして旭化成株式会社製の PE セパレータ(厚さ 20 μm)を使用した。電解液は MU アイオニックソリューションズ株式会社製の 1 M LiPF_6 EC/EMC/DMC = 3/3/4 (vol%)+1 wt% VC を用いた。用いた添加剤は ADN、HMDI、DCC、及び DIC であり、電解液に対して、それぞれ 0.2 M 添加した。

電池性能は、東洋システム株式会社製 TOSCAT-3100 を用いて評価した。充放電評価は 25 °C、0.1 C レートで、1 サイクル目は充電 4.1 V-cccv / 放電 3.0 V-cc、2 サイクル目は充電 4.2 V-cccv / 放電 3.0 V-cc で実施した。サイクル評価は 25 °C、0.2 C レートで、充電 4.2 V-cccv / 放電 3.0 V-cc で実施した。

また、過放電評価は、オリジナルな過放電評価方法として 0 V (1 k Ω 抵抗接続)という方法を作った(Figure 4-3)。これは、ラミネートセル 1 セルで、抵抗接続して 0 V に短絡させて 60 °C で 2 週間保存するという方法で、ラボレベルでも安全に評価することが可能である。過放電試験は 2 サイクル充放電後に、この評価方法にて行った。

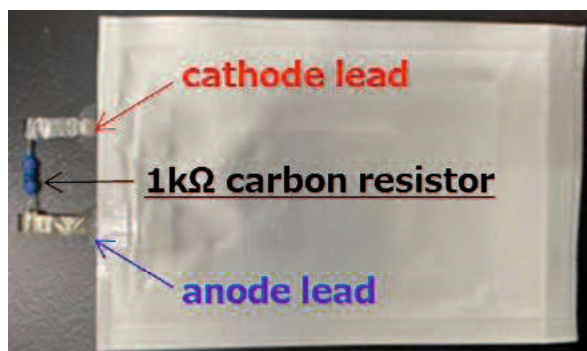


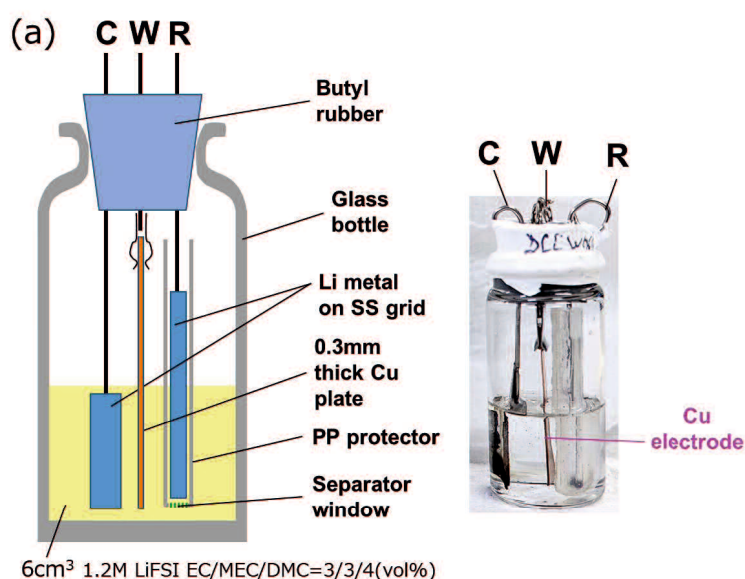
Figure 4-3. Photo image of over-discharge test using laminated cell with a 1 k Ω carbon resistor connected to the cathode and anode leads.

2.3 サイクリックボルタンメトリー

Cu 溶解・析出挙動を調べるためのサイクリックボルタンメトリー(CV)は、SP-150 ポテンシostat(Biologic Science Instruments 製)を用い、25 °C で 5 mV s^{-1} の掃引速度で 2.5-3.7 V の電位範囲で Cu/Li/Li (w/c/r) 3 電極ガラスセルを用いて行った(Figure 4-4a)。Cu 作用極は厚さ 0.3 mm の銅板を用い、電解液には 1.2 M LiFSI EC/EMC/DMC=3/3/4 (vol%) を用いた。Li 上への Cu 金属析出による電位変動を低減するために、参照極は小さなポリオレフィンセパレータを備えた、ポリプロピレンチューブの内側に配置した。また添加剤の還元分解電位を調べるための CV は、25 °C で 0.1 mV s^{-1} の掃引速度で 0.005-2.0 V の電位範囲で Graphite(Gr)/LCO/Li (w/c/r) 3 電極式コインセルを用いて行った(Figure 4-4b)。電解液には 1 M LiPF₆ EC/DMC=1/2 (vol%)を用いた。

2.4 リニアスイープボルタンメトリー

添加剤の酸化分解電位を調べるためのリニアスイープボルタンメトリー(LSV)は、SP-150 ポテンシostatを用い、25 °C で 5 mV s^{-1} の掃引速度で自然電位(OCV)から酸化側に掃引し Pt/Li/Li (w/c/r) 3 電極ガラスセルを用いて行った(Figure 4-4c)。電解液には 1 M LiPF₆ EC/DMC=1/2 (vol%)を用いた。また Cu 溶解挙動を調べるための LSV は同様にして Cu/Li/Li (w/c/r) 3 電極ガラスセルを用いて行った。



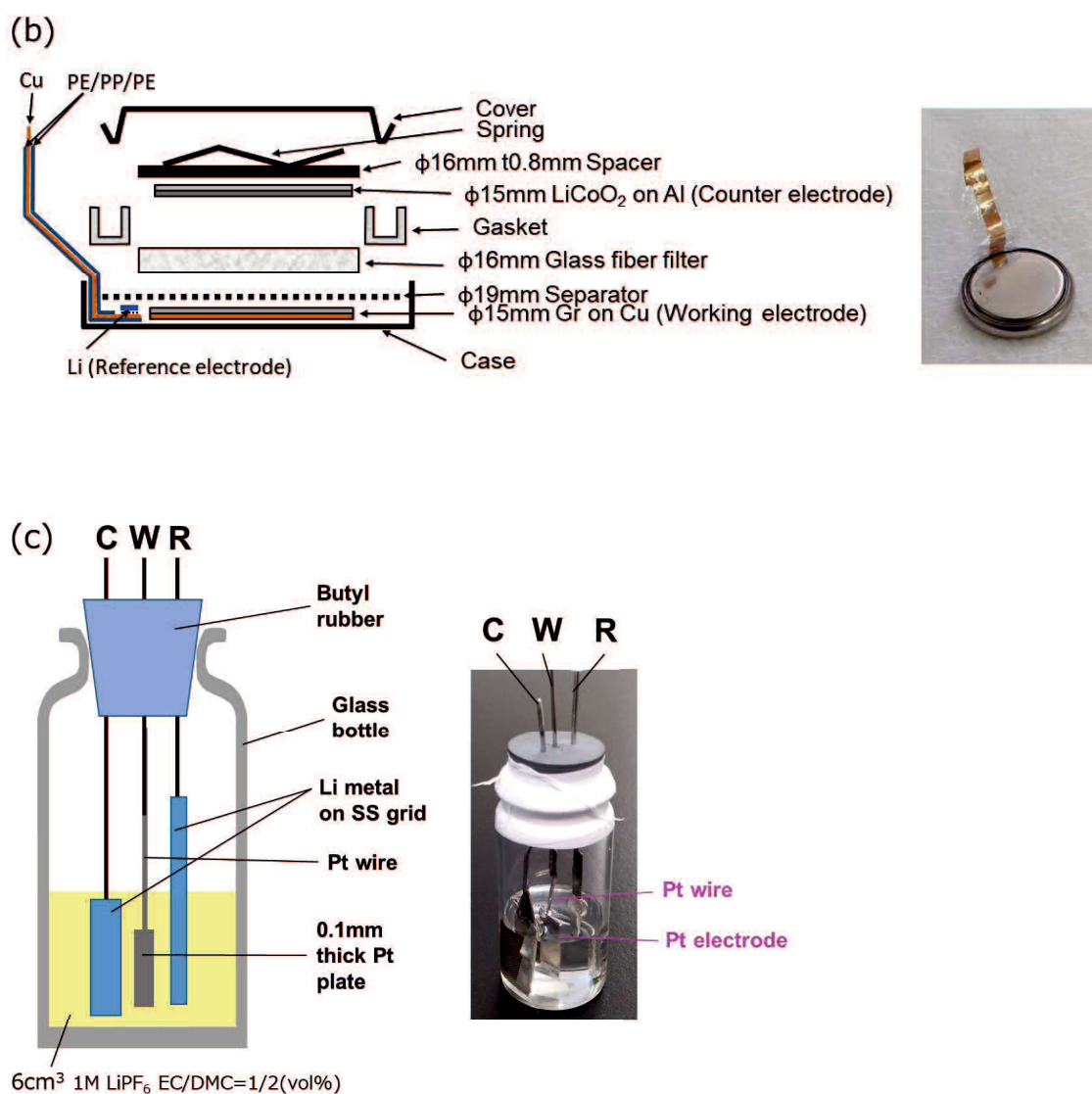


Figure 4-4. Schematic and photo images of (a) three-electrode glass cell (Cu/Li/Li) and (b) three-electrode coin-type cell (Gr/LCO/Li) for CV, and (c) three-electrode glass cell (Pt/Li/Li) for LSV.

2.5 Cu 集電体解析

負極 Cu 集電体の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)及び X 線光電子分光法(XPS)により観察した。分析サンプルは過放電試験後のラミネート型セルを分解し、負極板を取り出して準備した。電解液の残留物を除去するために、SEM 及び XPS 測定の前に、負極板を DMC で 3 回洗浄した。SEM 観察は日本電子製 JSM-7001F を使用した。XPS 測定は ULVAC-PHI 製 ESCA 5600 を使用した。

2.6 XPS 測定用 Cu 錯体合成

ヘキサフルオロリン酸銅(II)EMC 錯体 $[\text{Cu}(\text{EMC})_4](\text{PF}_6)_2$ は関東電化工業株式会社から購入した。青色の $[\text{Cu}(\text{EMC})_4](\text{PF}_6)_2$ 0.458 g (0.60 mmol) を DMC 500 cm^3 に溶解し、過剰の ADN 0.648 g (6 mmol) を加えた。目的物質の $[\text{Cu}(\text{ADN})_2](\text{PF}_6)_2$ は DMC に難溶だったので、淡白色の沈殿が即座に生成した。完全に沈降するのを待った後、ろ過して DMC で洗浄後、減圧乾燥した。

別の目的物質については、青色の $[\text{Cu}(\text{EMC})_4](\text{PF}_6)_2$ 0.333 g (0.43 mmol) を DMC 6 cm^3 に加えると、懸濁液が生成した。この懸濁液に原料の 1.5 当量の DCC 0.151 g (0.73 mmol) を加えると、懸濁液中の固体は約半分減少した。さらに 1.5 当量の DCC 0.155 g (0.75 mmol) を加えると、懸濁液はほぼ完全に溶解し、溶液は濃緑色に変化した。 $[\text{Cu}(\text{DCC})_3](\text{PF}_6)_2$ 錯体は DMC によく溶けるため、減圧下で濃縮乾固して、緑色固体である $[\text{Cu}(\text{DCC})_3](\text{PF}_6)_2$ を得た。いずれも合成はグローブボックス中の Ar 雰囲気で行い、その後の工程は Ar ガスフロー下で実施した。XPS 分析(Figure 4-5)の結果から、DCC 錯体の原子モル比(atom%)は、C:63.8、N:7.5、O:4.2、F:19.4、P:2.8、Cu:2.3 であった。これに基づくと、DCC 錯体は $[\text{Cu}(\text{DCC})_3\text{EMC}](\text{PF}_6)_2$ と推定された。

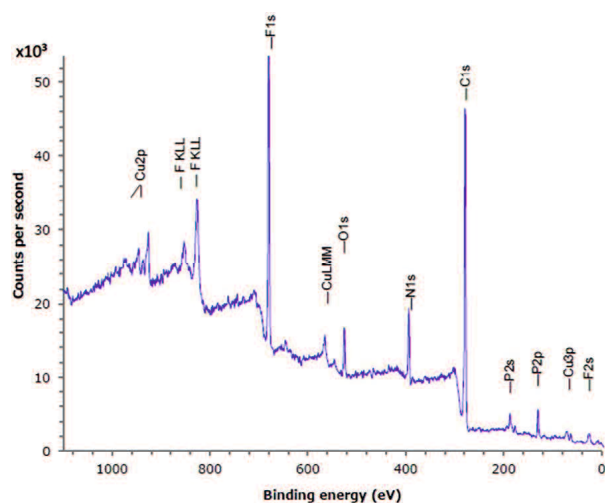


Figure 4-5. XPS analysis of wide-scan spectra of the DCC complex.

第3節 結果および考察

3.1 ジニトリル化合物のCu溶解・析出挙動

まず、第3章で挙げた ADN と Kim らの SN の性能を比較するため、3 電極ガラスセルを用いた CV により Cu の溶解・析出挙動を調べた。Figure 4-6a は 1 サイクル目、Figure 4-6b は 2 サイクル目、Figure 4-6c は 10 サイクル目の CV を示す。これら 3 つのグラフの見方は、電池の容量とは関係が無い、Cu の腐食電流だけを見ている。各グラフの 0 mA より上が Cu の溶解、0 mA より下が Cu の析出を示し、どちらにも大きく流れず横にフラットなのが一番好ましい。2.5 V から 3.7 V まで酸化側に掃引し、次に還元側に掃引すると、1、2 サイクル目は SN も ADN も無添加と同じように腐食電流が流れるが、10 サイクル目では SN は電流が低減し、ADN は全く電流が流れないことが分かった。Cu 溶解電流最大値の 10 サイクル目までの途中の推移(Figure 4-6d)を見ると、赤のラインが 0 mA であるが、ADN は電流が完全に止まっている。これより、ADN の方がより Cu の溶解・析出を止めていることが分かった。

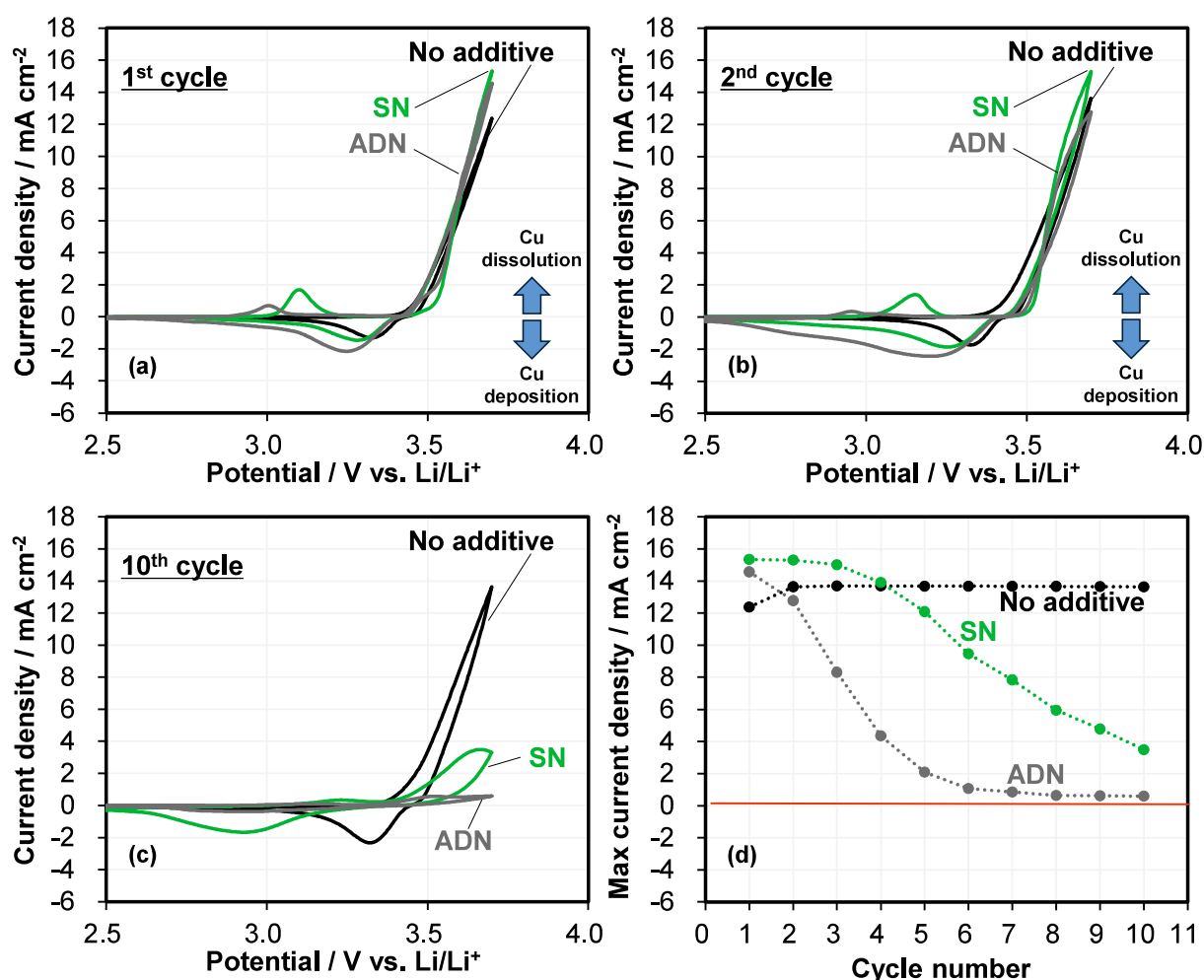


Figure 4-6. CVs for (a) 1st cycle, (b) 2nd cycle, (c) 10th cycle and (d) maximum oxidation current in three-electrode glass cells (Cu/Li/Li) with SN and ADN as Cu corrosion inhibition additives.

別途、他のジニトリル化合物についても CV により Cu の溶解・析出挙動を調べた(Figure 4-7)。Figure 4-7a は 1 サイクル目、Figure 4-7b は 2 サイクル目、Figure 4-7c は 10 サイクル目の CV を示す。ジニトリル化合物の構造式 $N\equiv C-(CH_2)_n-C\equiv N$ において、 $n=1\sim6$ までの化合物について検討を行った。マロノニトリル($n=1$)は 1 サイクル目から Cu 溶解電流が流れず、10 サイクル目もほとんど流れていなかった。その他の化合物では 1、2 サイクル目はいずれも無添加と同じように腐食電流が流れているが、10 サイクル目ではグルタロニトリル($n=3$)が SN($n=2$)と同程度に電流が低減し、ADN($n=4$)は全く電流が流れないことが分かった。Cu 溶解電流最大値の 10 サイクル目までの途中の推移 (Figure 4-7d)を見てみると、赤のラインが 0 mA であるが、マロノニトリル($n=1$)と ADN($n=4$)は電流が完全に止まっており、Cu 溶解電流抑制効果が高いことが分かった。SN($n=2$)とグルタロニトリル($n=3$)も効果が高い一方で、ピメロニトリル($n=5$)とスベロニトリル($n=6$)は効果が限定的であることから、両末端- $C\equiv N$ 基の間にあるメチレン基の鎖長が長過ぎると Cu 溶解電流抑制効果が弱まると推定される。

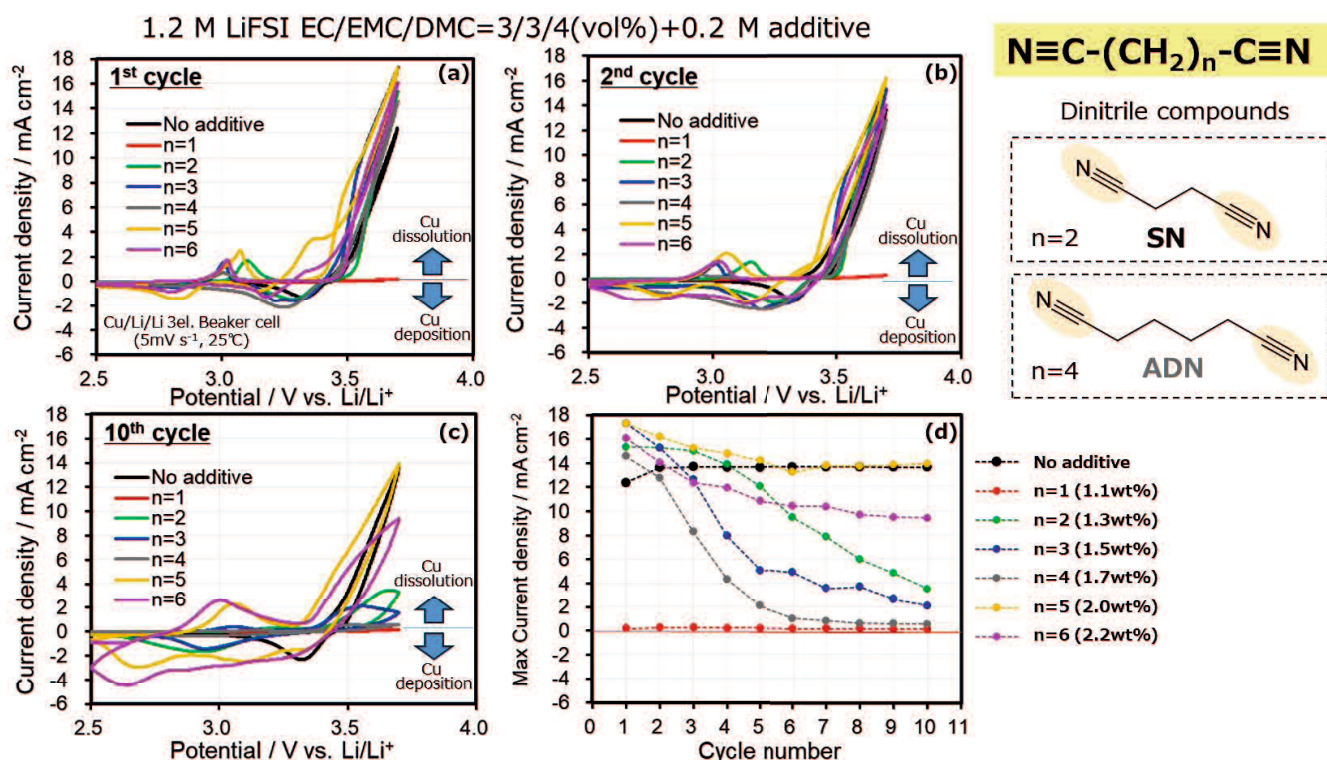


Figure 4-7. CVs for (a) 1st cycle, (b) 2nd cycle, (c) 10th cycle and (d) maximum oxidation current in three-electrode glass cells (Cu/Li/Li) with dinitrile compounds as Cu corrosion inhibition additives.

しかしながら、NCM523/NG 系での電解液のサイクル性能を調べると、Figure 4-8 に示す 25 °C、1 C レートでのサイクル試験の結果、マロニトリル($n=1$)は特性低下が顕著であり、これは構造中の $-\text{CH}_2-$ 基のプロトンが黒鉛負極上で還元分解を起こし易いためと考えられる。一方で ADN($n=4$)はサイクル性能も良好であることから、以降、ADN を比較として用いることにした。

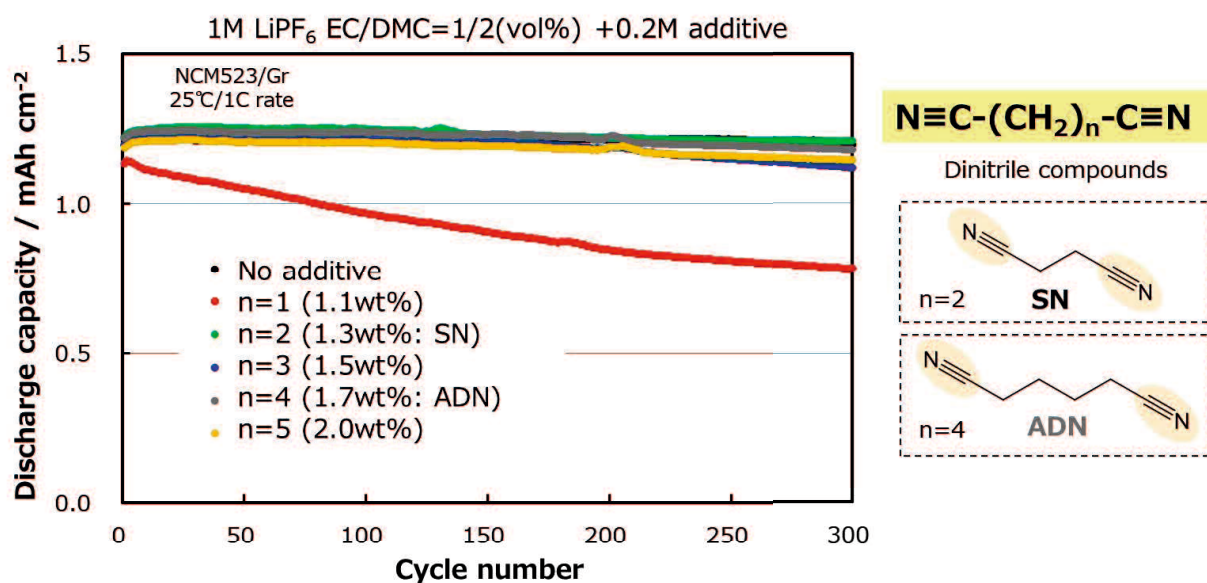


Figure 4-8. Coin-type full-cell: cycling performances of electrolytes with dinitrile compounds as Cu corrosion inhibition additives.

3.2 集積二重結合化合物の Cu 溶解・析出挙動

次に、ADN を比較として、集積二重結合系の HMDI、DCC、及び DIC について、3 電極ガラスセルを用いた CV により Cu の溶解・析出挙動を調べた。Figure 4-9a は 1 サイクル目、Figure 4-9b は 2 サイクル目、Figure 4-9c は 10 サイクル目の CV を示す。HMDI は、1 サイクル目は溶解電流が小さいものの、2 サイクル目以降は無添加と同じように腐食電流が流れて効果が全くない。一方で DCC と DIC は、1、2 サイクル目では Cu 溶解電流が低くて析出はなく、10 サイクル目では溶解は多くなっているものの析出はない。Cu 溶解電流最大値の 10 サイクル目までの途中の推移(Figure 4-9d)を見てみると、赤のラインが 0 mA であるが、DCC も DIC も溶解電流が無添加より低い所で上限となっており、しかも初回の Cu 析出が非常に小さいことが分かる。

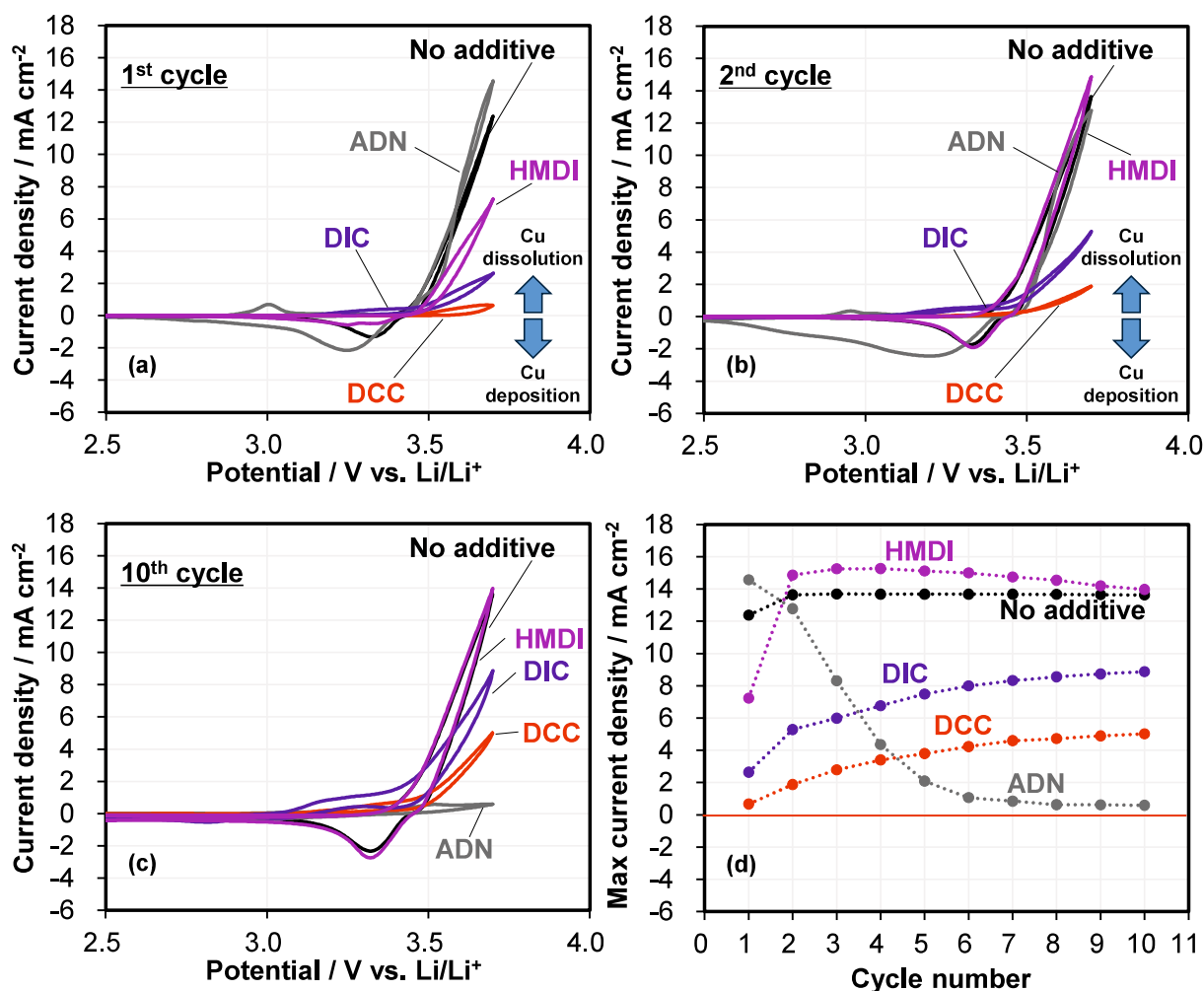


Figure 4-9. CVs for (a) 1st cycle, (b) 2nd cycle, (c) 10th cycle and (d) maximum oxidation current in three-electrode glass cells (Cu/Li/Li) with Cu corrosion inhibition additives.

Figure 4-10 には実際の 3 電極ガラスセルの写真を示す。作用極の Cu 表面を見てみると、無添加は黒っぽく (Figure 4-10a)、ADN は白い沈着物があるのに対し (Figure 4-10b)、DCC は光沢を保っていることから (Figure 4-10c)、DCC は ADN では見られない新しいタイプの添加剤であることが推察される。

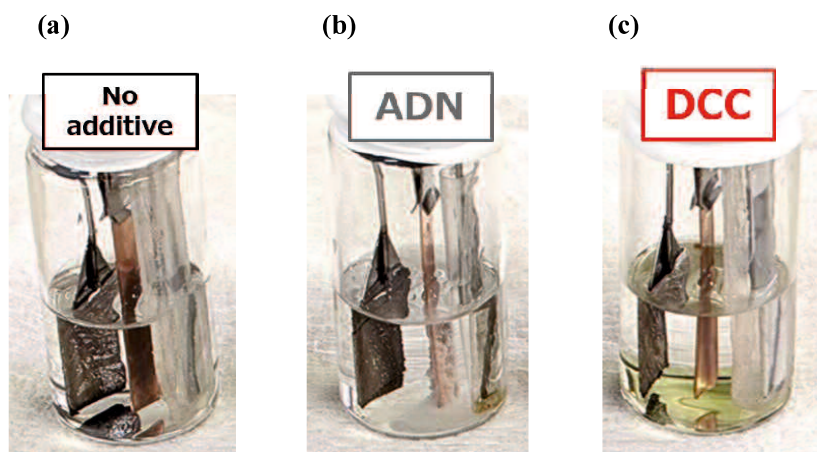


Figure 4-10. Photo images for (a) No additive, (b) ADN, and (c) DCC in three-electrode glass cells (Cu/Li/Li) with Cu corrosion inhibition additives.

3.3 充放電挙動とサイクル特性

ADN、HMDI、DCC、及び DIC を含む電解液を用いたセルの 2 サイクル目の充放電曲線を Figure 4-11a に示す。HMDI だけ充電も放電も容量が低下しており、その原因は、HMDI のイソシアネート基が水や HF との化学反応性が高いためと推察している。2 サイクル目放電容量を 100 とした相対容量(%)は、HMDI は著しく低下し、DIC はやや低下も、ADN と DCC は良好であった(Figure 4-11b)。この理由は、カルボジイミド基は HMDI ほど水や HF に弱くないためと考えられる。また DCC が DIC より良くなった原因は、当初考えていた電極界面での立体障害とは関係なく、電子供与性に関係していると考えている。Figure 4-11c は、過放電試験後の充放電挙動と容量回復率を示しており、過放電試験前の容量に対して公知の ADN は 20 %の回復率であったが、最も良好だった DCC でも 85 %であった。分極挙動を示す Figure 4-11d において、明らかに DCC は分極が小さいことが分かる。

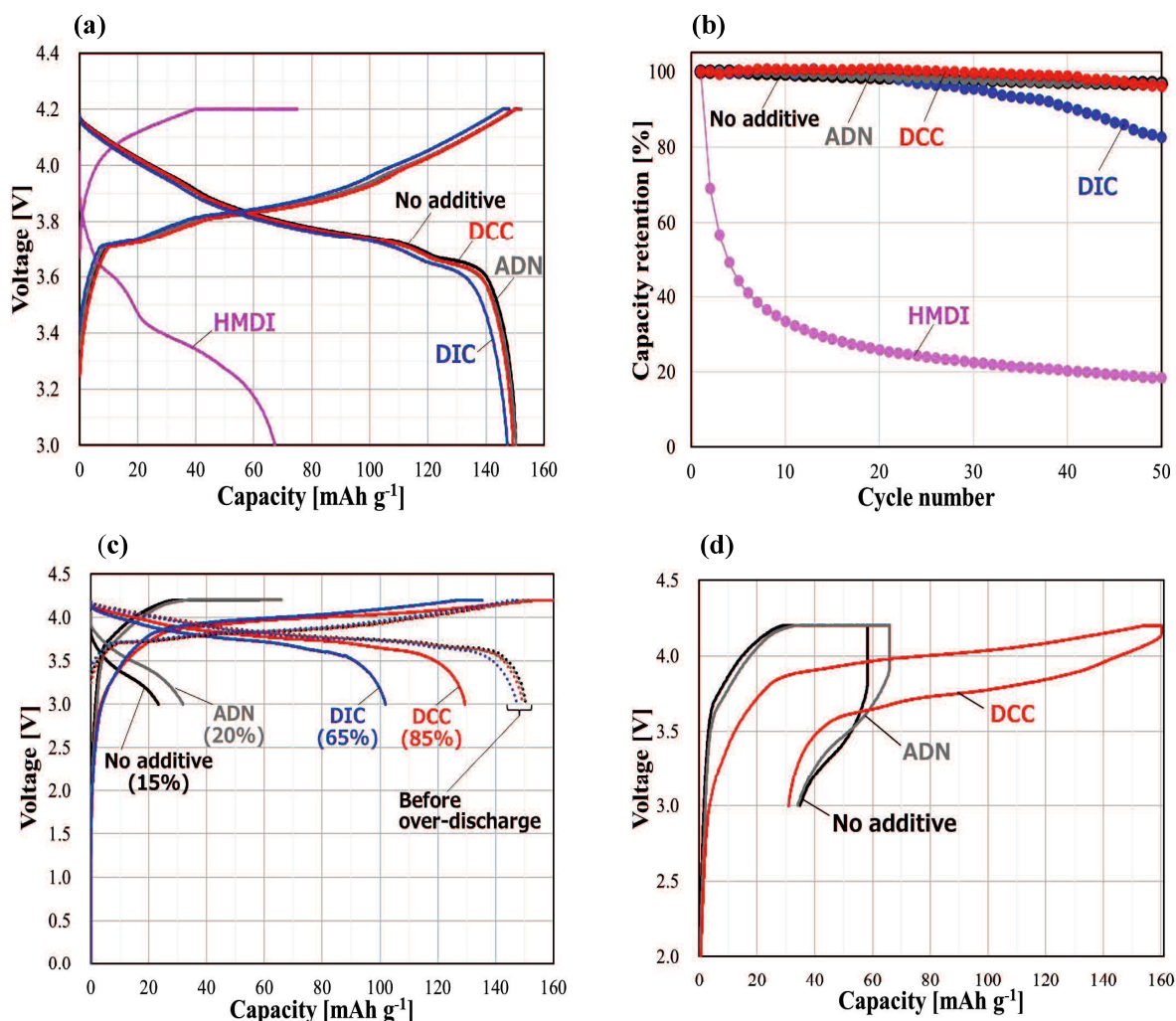


Figure 4-11. (a) 2nd cycle charge-discharge curves and (b) cycling performances of the cells with $-C\equiv N$, $-N=C=O$, and $-N=C=N-$ bond compounds, and (c) charge-discharge curves and capacity recovery rates of the cells with $-C\equiv N$ and $-N=C=N-$ bond compounds and (d) charge-discharge curves of ADN and DCC after over-discharge test.

3.4 表面及び SEM 観察

実際に、過放電試験後の負極裏側 Cu 箔の表面観察を行うと、無添加(Figure 4-12a)は黒色で損傷があり、ADN(Figure 4-12b)は損傷がないものの色が少し違い光沢はないが、DCC(Figure 4-12c)や DIC(Figure 4-12d)は損傷なく光沢があることが分かる。ADN の SEM は表面に白っぽいものが沢山付着し(Figure 4-12f, i)、無添加(Figure 4-12e)及び DCC(Figure 4-12g)や DIC(Figure 4-12h)には一切なく、断面 SEM でも試験前負極(Figure 4-12l)と比べ、ADN は白っぽいものが堆積しており(Figure 4-12j, k)、これは Kim らが述べている passivation(不働態化)、つまり Cu とニトリルの錯体と思われるが、DCC や DIC とは明らかに作用メカニズムが違うと思われる。

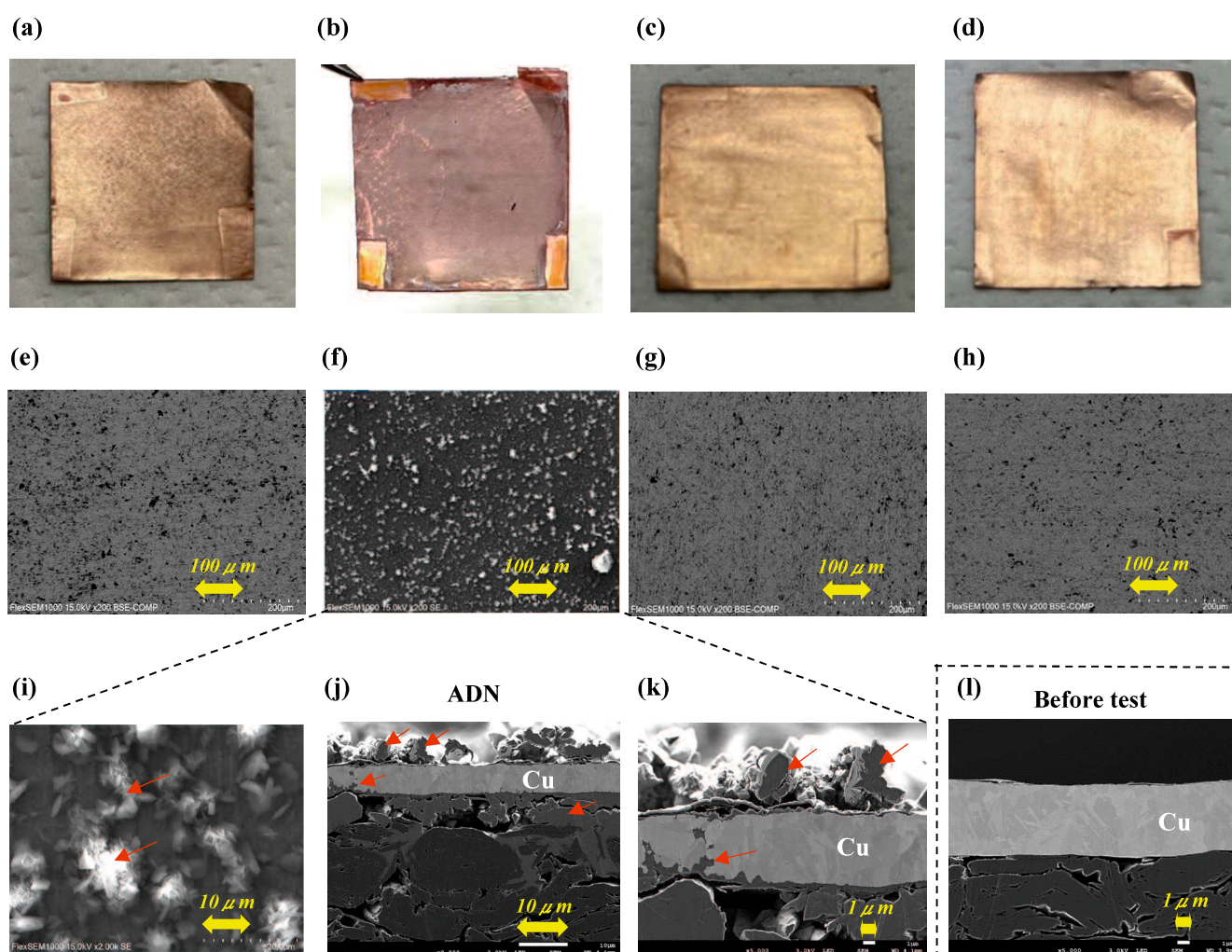


Figure 4-12. (a~d) Photo images and (e~h) corresponding SEM images ($\times 200$) of Cu substrates (back side of anode) after over-discharge test at about 0 V for 2 weeks at 60 °C: (a, e) No additive, (b, f) 0.2 M ADN, (c, g) 0.2 M DCC, and (d, h) 0.2 M DIC, and (i~k) SEM images of Cu substrates (back side of anode) of the cell with 0.2 M ADN after over-discharge test or (l) before test: (i) surface SEM ($\times 2,000$), (j) cross-sectional SEM ($\times 2,000$), (k) cross-sectional SEM ($\times 5,000$), and (l) cross-sectional SEM ($\times 5,000$) before test.

3.5 表面被膜解析

Figure 4-13a~c の Cu 箔の XPS のデプスプロファイルは、左側が負極裏側の Cu 箔の表面、右側が内部を示し、Figure 4-13d の試験前は Cu だけが存在しているので Cu 比率 100 %を基準にしている。無添加(Figure 4-13a)では内部の 120 nm 深さで Cu 比率は約 90 %であったが、ADN(Figure 4-13b)は同じ内部の 120 nm 深さで Cu 比率が約 60 %と少なく、代わりに C が約 30 %、N が約 5 %と多い。従って Figure 4-13e のように何か沈着している量が多いというのは間違いない。一方、DCC(Figure 4-13c)は表面から内部まで無添加(Figure 4-13a)とほぼ同じ Cu 比率だが、最表面の C 比率だけ無添加よりも高くなっていた。

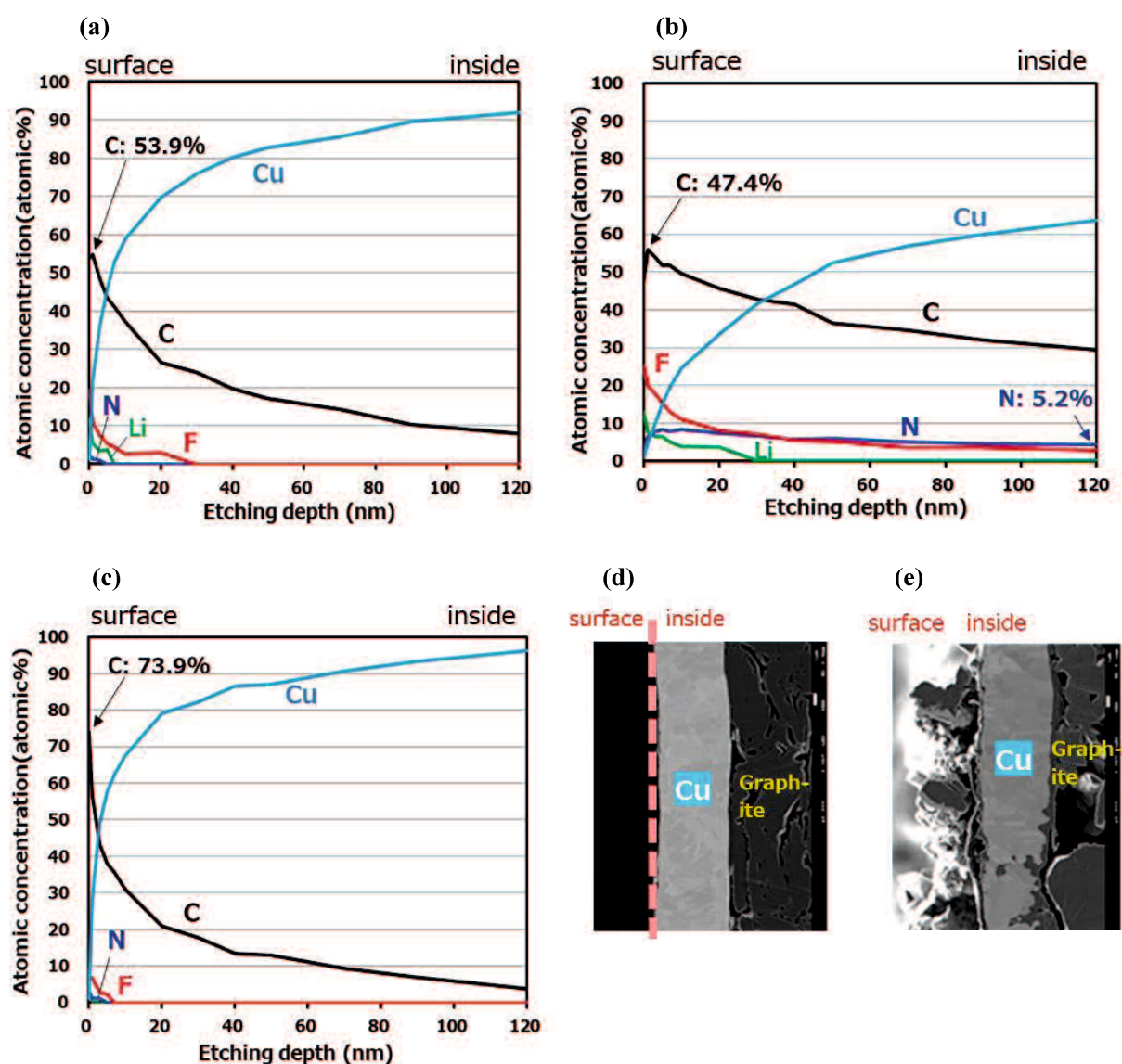


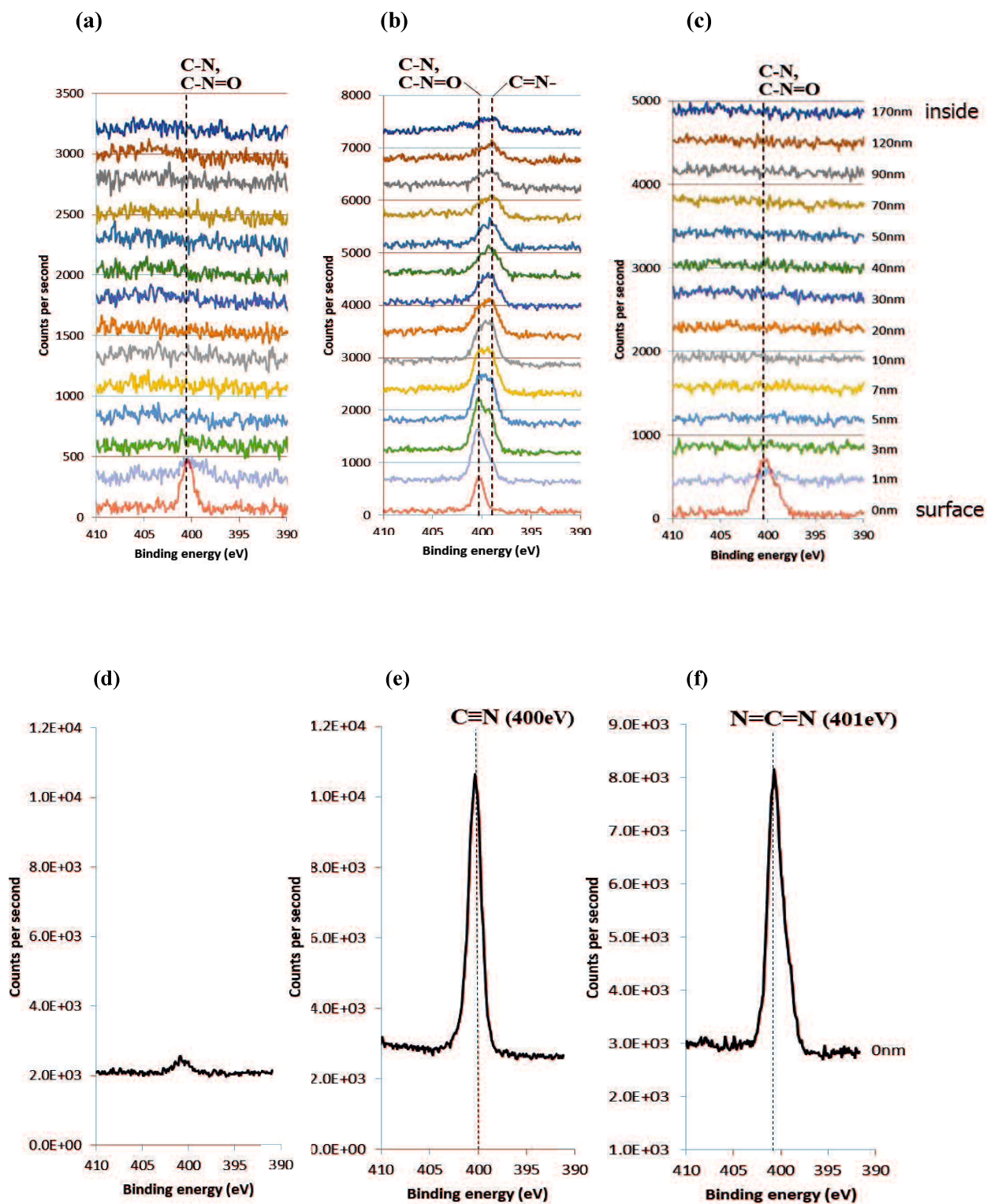
Figure 4-13. XPS depth profiles of Cu substrate of the anodes after over-discharge test for the cells with: (a) No additive, (b) 0.2 M ADN, (c) 0.2 M DCC, and Cross-sectional SEM ($\times 5,000$) images of Cu substrates (back side of anode): (d) before test and (e) after over-discharge test for the cell with 0.2 M ADN.

3.6 Cu 錯体合成/Species 特定

過放電後負極裏側 Cu 箔表面の XPS 分析の N1s スペクトルでは、無添加(Figure 4-14a)に対し、DCC(Figure 4-14c)は最表面のみ C-N 結合に基づくピークが強いものの内部には全くなく、表面に薄いバリア層を作っている。一方、ADN(Figure 4-14b)は表面から内部まで厚い堆積物がある。ただ XPS ではどういう Species かまで特定することはできなかった。そこで、物質を特定する方法として、第 2 節 実験方法の 2.6 項に記述した作製方法により、別途錯体を合成することにした。 $[\text{Cu}(\text{EMC})_4](\text{PF}_6)_2$ 溶液に ADN を加えると、元々青色だったが即座に白色沈殿が生成するほど、溶解度の低いものが出来た。一方、DCC を加えると、元々青色だったがすぐさま濃緑色になり、溶解度は逆に向上した。Figure 4-10 に示す実際の 3 電極ガラスセルを見てみると、ADN(Figure 4-10b)は白色の沈着物が見られ、DCC(Figure 4-10c)は深緑色になっていることから、ADN は Cu イオンとの沈殿物を形成するのに対し、DCC は Cu イオンとの溶液を作り、これが表面に化学吸着して薄いバリア層を形成していると断定した。

また、元の物質(Figure 4-14d)に対し、Cu 錯体化合物である Figure 4-14e の $[\text{Cu}(\text{ADN})_2](\text{PF}_6)_2$ と Figure 4-14f の $[\text{Cu}(\text{DCC})_3\text{EMC}](\text{PF}_6)_2$ では、N1s スペクトルにおいて強いピークが観測され、過放電後負極 Cu 箔表面の各被膜のピーク位置(Figure 4-14b, c)とほぼ同じであった。更に、錯体化合物のピーク位置は、 $[\text{Cu}(\text{ADN})_2](\text{PF}_6)_2$ (Figure 4-14e)と $[\text{Cu}(\text{DCC})_3\text{EMC}](\text{PF}_6)_2$ (Figure 4-14f)で異なり、 $[\text{Cu}(\text{ADN})_2](\text{PF}_6)_2$ の 400 eV に現れるピークは $-\text{C}\equiv\text{N}$ 結合に帰属され、 $[\text{Cu}(\text{DCC})_3\text{EMC}](\text{PF}_6)_2$ の 401 eV に現れるピークは $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ 結合に帰属された。

過放電後負極 Cu 箔表面の XPS 分析の Cu2p スペクトルでは、ADN(Figure 4-14h)は $\text{Cu}(\text{CN})_x$ に帰属されるピークが現れて錯体形成を示唆している。一方、DCC(Figure 4-14i)は無添加(Figure 4-14g)と同じく Cu 箔由来の 0 価 Cu ピークのみが観察されたように思われる。しかし、Cu 錯体化合物の Cu2p スペクトルから、無添加(Figure 4-14j)では 934~947 eV に現れる 2 価 Cu ピークのみ現れるのに対し、Figure 4-14k の $[\text{Cu}(\text{ADN})_2](\text{PF}_6)_2$ と Figure 4-14l の $[\text{Cu}(\text{DCC})_3\text{EMC}](\text{PF}_6)_2$ では、2 価 Cu ピークに加え、933 eV に現れる 1 価 Cu ピークも持つことが分かった。化学結合状態解析の結果、Cu(I):Cu(II)の存在比は、 $[\text{Cu}(\text{ADN})_2](\text{PF}_6)_2$ は 31:69、 $[\text{Cu}(\text{DCC})_3\text{EMC}](\text{PF}_6)_2$ は 75:25 と算出され、 $[\text{Cu}(\text{ADN})_2](\text{PF}_6)_2$ 中の Cu は主に 2 価であるのに対し、 $[\text{Cu}(\text{DCC})_3\text{EMC}](\text{PF}_6)_2$ 中の Cu は主に 1 価であることが分かった。これより、過放電時に電解液中に Cu イオンが溶出すると、ADN と DCC は PF_6 イオンを含む 1 価と 2 価の混合 Cu 錯体を形成することが示唆された。また、DCC 錯体は主に 1 価であるため、Figure 4-14i ではほぼ同じ位置に現れる Cu 箔由来の 0 価 Cu ピークが重なっているものと推測される。



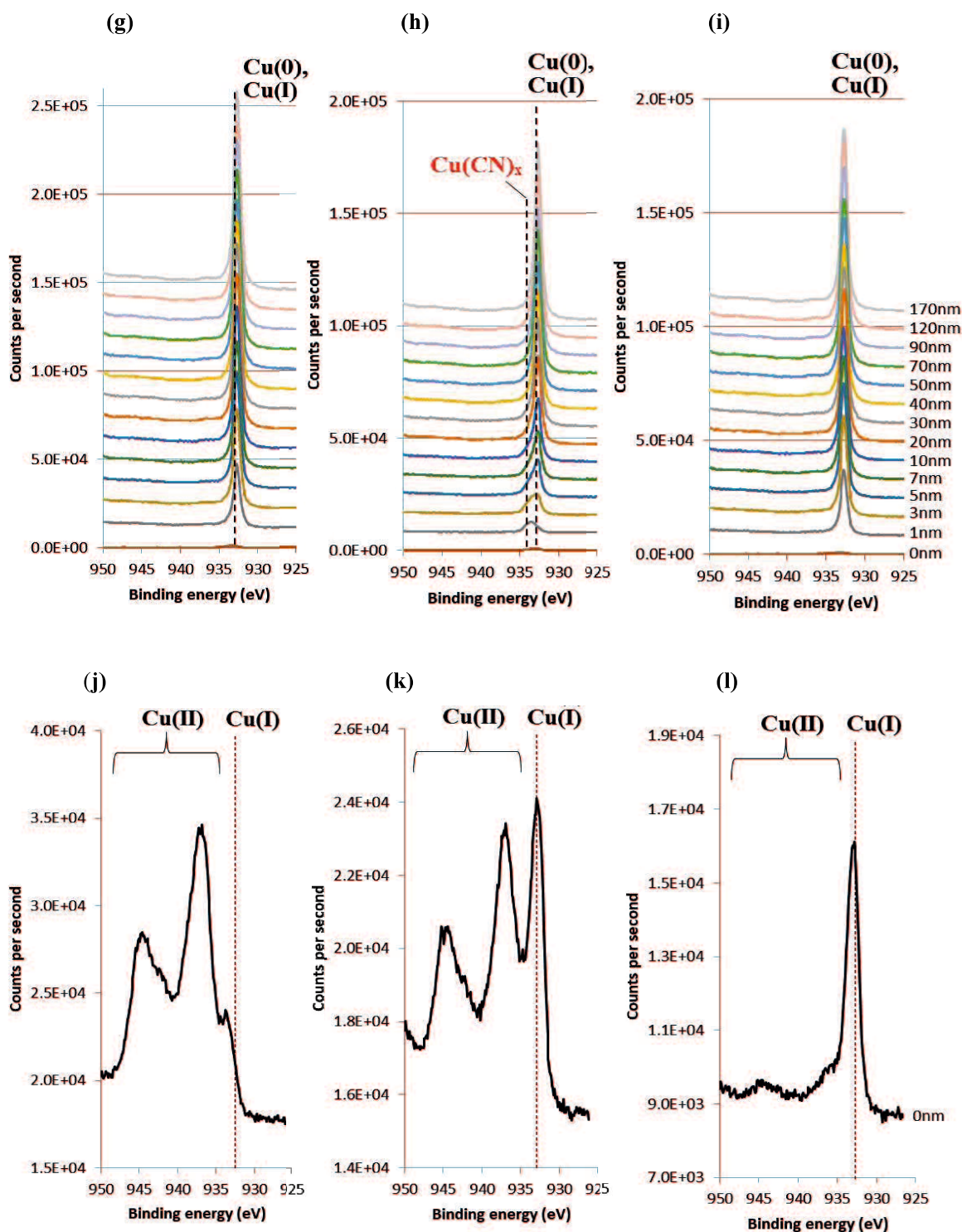


Figure 4-14. XPS analysis of (a~c) N1s or (g~i) Cu2p spectra of Cu substrate of the anodes after over-discharge test for the cells with: (a, g) No additive, (b, h) ADN, and (c, i) DCC, and (d~f) N1s or (j~l) Cu2p spectra of Cu complex compounds on the surface: (d, j) $[\text{Cu}(\text{EMC})_4](\text{PF}_6)_2$, (e, k) $[\text{Cu}(\text{ADN})_2](\text{PF}_6)_2$, and (f, l) $[\text{Cu}(\text{DCC})_3\text{EMC}](\text{PF}_6)_2$.

3.7 Cu 溶出防止添加剤の作用メカニズム

Table 4-1 に、Cu 溶出防止添加剤を加えた電解液を使用した電池特性の概要を示す。ADN は即座に沈殿物を生成し厚い堆積物を作るので回復率が悪くなるのに対し、DCC は析出しない薄いバリア層を作るので回復率が良くなる。作用メカニズムは、ADN は Cu が電気化学的に溶出した後にすぐさま錯体形成するのに対し、DCC は Cu への化学吸着により作用していると考えられる。

Table 4-1. Summary of cell performances using electrolytes with Cu corrosion inhibition additives

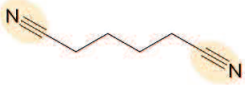
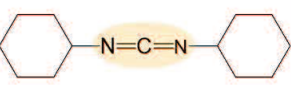
添加剤	No additive	ADN	DCC
構造式	—		
2サイクル目放電容量(4.2-3.0 V)	149 mAh g ⁻¹	149 mAh g ⁻¹	149 mAh g ⁻¹
サイクル特性(25 °C 50サイクル後)	96 %	96 %	96 %
過放電後負極Cu溶出挙動 (目視及びSEM)	黒点/孔食多数	黒点/孔食は顕著に減少	
沈殿物	-	あり	なし
合成Cu錯体の溶解性	-	極めて低い	極めて高い
過放電後負極Cu箔表面	なし	C,N含む厚い堆積物 (μmオーダー)	C,N含む薄いバリア層 (nmオーダー)
過放電後回復率	15 %	20 %	85 %
メカニズム	-	電気化学的	化学吸着

Figure 4-15 の LSV 測定で、無添加は電位約 3.5 V(vs. Li/Li⁺)から Cu 溶解電流が流れるのに対し、DCC は Cu 溶解電位が高電位側にシフトしており、DCC は充電前から Cu が溶解し難い、つまりメカニズムは化学吸着であると考えられる。一方で ADN は無添加と同様に電位約 3.5 V(vs. Li/Li⁺)から Cu 溶解電流が流れるが、Figure 4-10b に示す実際の 3 電極ガラスセルの Cu 箔には白色の沈着物が存在するため、ADN は充電後に Cu が溶解して沈殿する、つまりメカニズムは電気化学反応だと推定される。

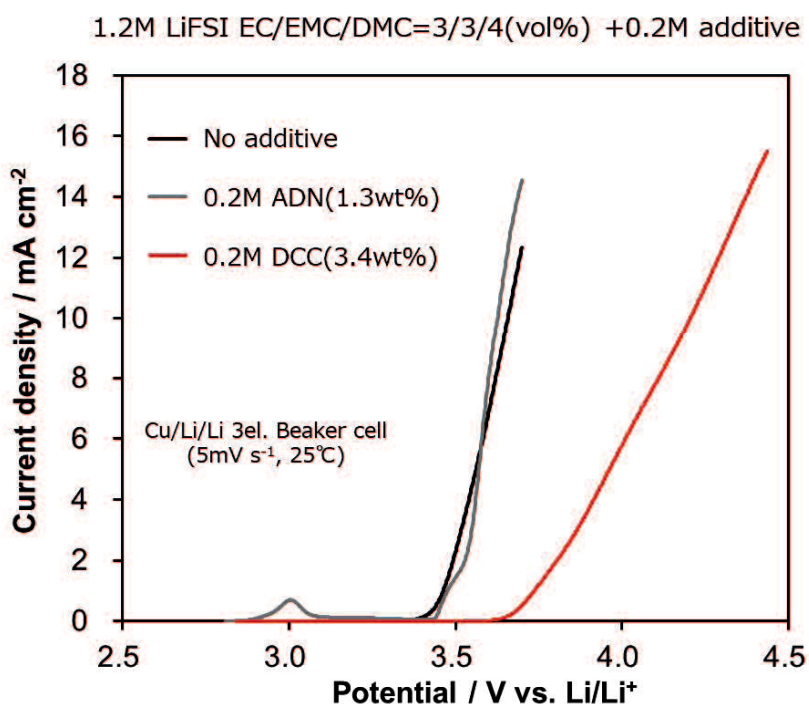


Figure 4-15. LSVs in three-electrode glass cells (Cu/Li/Li) with ADN (1.3 wt%) and DCC (3.4 wt%) as Cu corrosion inhibition additives.

また、DCC 入り電解液を Cu に浸漬(DCC soak)し、DMC で 2 回洗浄後、無添加の電解液で CV を行って Cu の溶解・析出挙動を調べた。Figure 4-16a は 1 サイクル目、Figure 4-16b は 2 サイクル目、Figure 4-16c は 10 サイクル目の CV を示す。DCC 入り電解液に浸漬するだけでは効果が小さいものの Cu 腐食電流は抑制され、Cu 溶解電流最大値の 10 サイクル目までの途中推移(Figure 4-16d)でも、DCC soak は溶解電流が無添加より低い所で上限となり、DCC soak の Cu 表面も光沢がある(Figure 4-16e)ことから、化学吸着をしていることが示唆される。

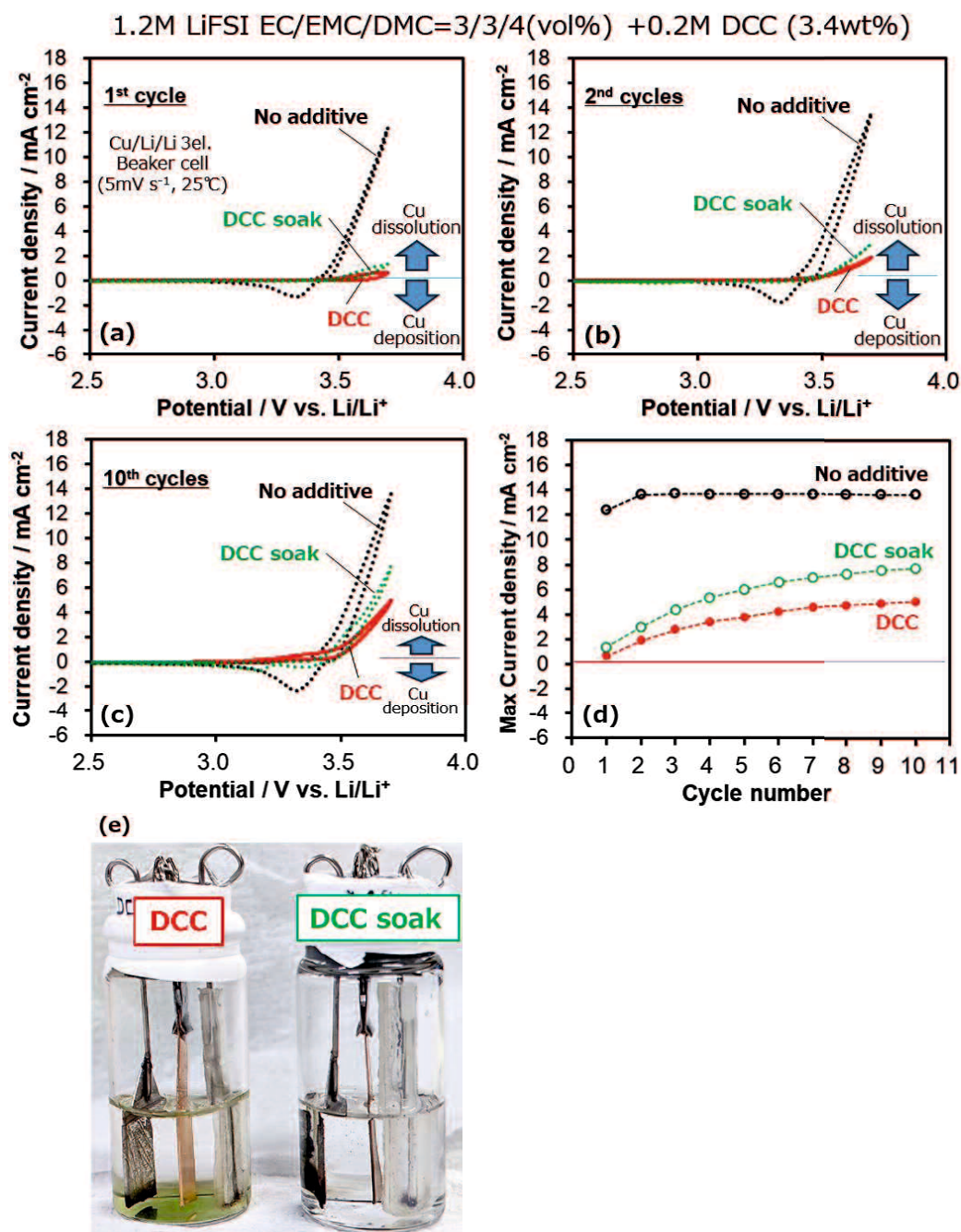


Figure 4-16. CVs for (a) 1st cycle, (b) 2nd cycle, (c) 10th cycle and (d) maximum oxidation current in three-electrode glass cells (Cu/Li/Li) with DCC as Cu corrosion inhibition additive or DCC soaked Cu working electrode, and (e) photo images for the cell with DCC additive or DCC soaked Cu working electrode.

Figure 4-17a は Cu 溶出防止添加剤の LSV 測定結果を示しているが、DCC と DIC は酸化分解電位が VC よりも低く、電池特性に悪影響が出る可能性がある。一方で、Figure 4-17b の CV 測定結果からは、HMDI は還元分解するが、ADN、DIC、及び DCC は還元分解せず悪影響が出ないものと推定される。サイクル性能を調べてみると(Figure 4-18)、DCC(3.2 wt%)と DIC(2.0 wt%)はともに約 50 サイクル以降で劣化傾向が見られており、この原因は LSV からは酸化分解によるものと推定され、添加剤量の調整及び最適化は必要であると考えられる。

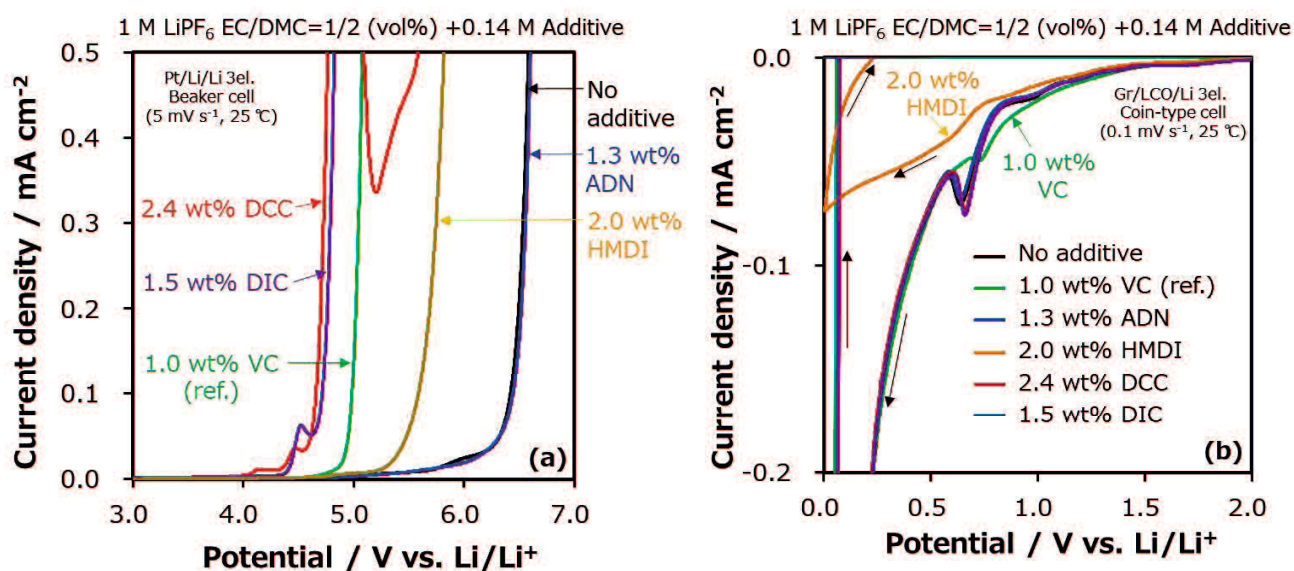


Figure 4-17. (a) LSVs in three-electrode glass cells (Pt/Li/Li) and (b) CVs for 1st cycle in three-electrode coin-type cell (Gr/LCO/Li) with VC and Cu corrosion inhibition additives.

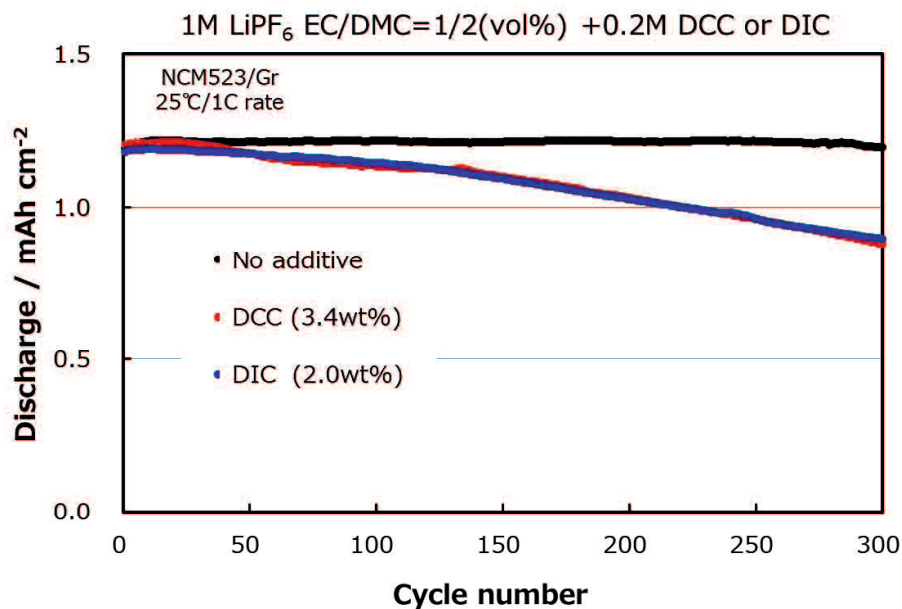


Figure 4-18 Coin-type full-cell: cycling performances of electrolytes with DCC (3.4 wt%) and DIC (2.0 wt%) as Cu corrosion inhibition additives.

第4節 まとめ

過放電時におけるCu箔の溶出を防止し、且つ電池性能を向上させる添加剤について検討した。ADN、DCC、及びDICはいずれも2サイクル目の放電容量とサイクル性能が良好であったが、HMDIはサイクル劣化が見られた。サイクル性能が良好なADN、DCC、及びDICについて、過放電後の黒点を調べたところ、いずれも減少しており、Cu溶出防止効果があることが分かった。解析の結果、ADNは μm オーダーの厚い堆積物を形成するのに対し、DCCはnmオーダーの薄いバリア層を形成することが明らかになった。これは、集積二重結合を持つDCC錯体は、ADN錯体のように白色沈殿物を形成しないことを示唆している。DCCとDICは過放電後の回復率が高く、特にDCCは2サイクル目の放電容量とサイクル性能ともに良好であった。これらの結果から、カルボジイミド基($-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$)を持つ添加剤は、Cu溶出防止と電池性能を両立する、新しいタイプの過放電時の短絡防止添加剤として今後期待されることが分かった。

参考文献

- [1] K. Abe, Y. Ushigoe, and K. Kawabe, *Advanced Automotive Battery Conference on Large Lithium Ion Battery Technology and Application (LLIBTA) Symposium*, Pasadena, USA, Jan.24-28 (2011)
- [2] K. Abe, T. Hattori, and Y. Matsumori, *Non-aqueous electrolytic solution and lithium battery*, US patent 9,742,033 (UBE Co., Ltd.):(2017) applied in 2002.
- [3] K. Abe, T. Hattori, and Y. Matsumori, *Non-aqueous electrolytic solution and lithium battery*, US patent 9,742,033 (UBE Co., Ltd.):(2018) applied in 2002.
- [4] M. Deguchi, Y. M. Todorov, and K. Abe, *Electrochim. Acta*, **469**, 143267 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143267>
- [5] K. Matsumoto, K. Inoue, K. Nakahara, R. Yuge, T. Noguchi, and K. Utsugi, *J. Power Sources*, **231**, 234 (2013) <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.028>
- [6] K. Park, S. Yu, C. Lee, and H. Lee, *J. Power Sources*, **296**, 197 (2015)
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.052>
- [7] 経済産業省_政策一覧_製品安全_電気用品安全法より一部抜粋
<https://www.meti.go.jp/policy/consumer/seian/denan>
- [8] M. Takahashi, Z. Yasutake, K. Abe, A. Ueki, and T. Hamamoto, *Electrolyte for non-aqueous battery and secondary battery utilizing the same*, US patent 6,632,752 (Sanyo Electric Co., Ltd. and UBE Co., Ltd.):(2003) applied in 1999.
- [9] S. Watanabe, K. Iwamoto, A. Ueda, J. Nunome, and H. Koshina, *Non-aqueous electrolyte battery secondary cell and device using the same*, WO2001-03226 (Panasonic Co., Ltd.):(2001) applied in 1999.
- [10] G. Rui, L. Languang, O. Minggao, and F. Xuning, *Nature. Scientific Reports*, **6**, 30248 (2016)
- [11] Y.-S. Kim, S.-H. Lee, M.-Y. Son, Y.-M. Jung, H.-K. Song, and H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 2039-2043 (2014) <https://doi.org/10.1021/am405092y>

第 5 章：機能統合による高安全性・高信頼性電解液の設計

第 1 節 緒言

車載への進展が加速した 2018 年頃から、LIB は更に大型化・高容量化し、益々安全性が重要となっている。また、すぐに電池を取り替える訳にもいかない車載用における正極 Al 箔の腐食問題や、更には、多くの電池を直列に接続する EV では、電池が過放電状態に晒され易く、長期間放置後に車が動かなくなるという大問題も起こっている。第 2 章では、安全性向上を目指して引火点 100 °C 以上の電解液設計を行い、高誘電率溶媒の EC と PC の混合溶媒にセパレータ濡れ性を付与する添加剤として、分枝カルボン酸エステルである PV-HP と PV-EH が低粘度で電池性能も良好な添加剤であることを見出した[1]。また第 3 章では、車載 LIB の更なる安全性改善のため、LiFSI を使用した EC/GBL 系電解液において、無機リン酸系化合物の LiPO_2F_2 が正極 Al 箔の腐食防止添加剤として極めて有用であることを見出した[2]。更に第 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 Cu 箔の溶出防止について検討し、新規骨格の集積二重結合を有して、更に従来の添加剤とは作用メカニズムも異なる DCC を見出した[3]。

本章では、第 2 章、第 3 章、第 4 章の研究を統合し、3 つの機能を合わせて、更なる高安全性・高信頼性電解液を設計することを目的として、第 2 章の PV-HP、第 3 章の LiPO_2F_2 、第 4 章の DCC を、第 3 章の高引火点電解液の 1 M LiFSI EC/GBL に添加して、各種電池性能の評価を実施した[4]。

第2節 実験方法

2.1 試薬

セパレータ濡れ性改善添加剤の PV-HP は既報に従って当研究室にて合成し、電解液に対して最適化した量の 2 wt% 添加した。正極 Al 箔腐食抑制剤の LiPO_2F_2 、及び負極 Cu 箔溶出防止添加剤の DCC は東京化成工業株式会社から購入し、更なる精製を行わずに用いた。 LiPO_2F_2 は溶解上限である 2 wt%、DCC はサイクル特性に悪影響が出ないよう最適化した 2 wt% をそれぞれ電解液に添加した。

2.2 電解液物性評価

粘度は、Brookfield Viscometer DV-I Prime LV (AMETEK Brookfield 製) の粘度計を使用して 25 °C で測定した。引火点の測定には 2 種類の装置を使用した。引火点 90 °C 未満の温度では、タグ密閉式引火点測定器 (TAG4, Anton Paar 製) を使用し、これより高い引火点では、ペンスキー・マルテンス密閉式引火点測定器 (PMA500, Anton Paar 製) を使用した。

2.3 電池性能・インピーダンス評価

電池性能評価は以前に報告した研究に基づきラミネート型セル (容量 14.8 mAh) で行った。正極活物質は日亜化学工業株式会社製の LiCoO_2 、負極活物質は株式会社レゾナック製の人造黒鉛、セパレータは旭化成株式会社製の PE セパレータ (厚さ 20 μm) を用いた。電解液は MU アイオニックソリューションズ株式会社製の 1 M LiFSI EC/GBL=3/7 (vol%)+2 wt% VC、1 M LiPF_6 EC/GBL=3/7 (vol%)+2 wt% VC、1 M LiPF_6 EC/EMC/DMC =3/3/4 (vol%)+2 wt% VC、1 M LiPF_6 EC/EMC/DEC =3/5/2 (vol%)+2 wt% VC を用いた。

電池性能は、東洋システム株式会社製 TOSCAT-3100 を用いて評価した。充放電評価及び Al 腐食評価は、25 °C、0.1 C レートで、1 サイクル目は充電 4.1 V-cccv / 放電 3.0 V-cc、2 サイクル目は充電 4.2 V-cccv / 放電 3.0 V-cc で行った。過放電評価は 2 サイクル充放電後に、既報の評価方法である 0 V (1 k Ω 抵抗接続) で行った。

インピーダンス評価は、ソーラトロン社製 1455A を用い、25 °C、100 % SOC (4.2 V, 2 サイクル目)、周波数 100 KHz から 0.1 Hz の範囲で行った。

2.4 Al/Cu 集電体解析・熱安定性評価

正極 Al 及び負極 Cu 集電体の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。分析サンプルとして、Al 集電体は2サイクル目放電後、Cu 集電体は過放電試験後のラミネート型セルを分解し、それぞれ正極板あるいは負極板を取り出して準備した。電解液の残留物を除去するために、SEM 観察の前に、正極板あるいは負極板を DMC で 3 回洗浄した。SEM 観察は日本電子製 JSM-7001F を使用し、倍率 200 倍で実施した。

示差走査熱量計(DSC, TA Instruments 製 DSC Q1000)を用いて、正極と負極の熱安定性を評価した。2 サイクル目 4.2 V 充電後のラミネート型電池を分解して電極板を取り外し、未洗浄のまま、電解液は追加せずに正極と負極をそれぞれ計量皿に封入して密閉し、10 °C / 分で加熱し、DSC 測定を実施した。熱安定性評価は、トータルの面積を総発熱量とし、発熱開始温度から全体にベースラインを引く方法で行った。

第3節 結果および考察

3.1 充放電挙動及び表面観察

電解液としては、1 M LiFSI EC/GBL=3/7 (vol%)+2 wt% VC にセパレータ濡れ性添加剤 PV-HP を 2 wt% 添加したものをベース(Electrolyte X)とし、ここに正極 Al 箔腐食抑制剤の LiPO_2F_2 を 2 wt%、及び負極 Cu 箔溶出防止添加剤の DCC を 2 wt% 添加して機能統合した電解液を用いて、ラミネート型セルを作製した。2 サイクル目 (4.2 V) の充放電挙動から、機能統合した電解液は明らかに容量が向上していることが分かった(Figure 5-1)。

また、2 サイクル目充放電後の正極裏側 Al 箔(Figure 5-2a)、及び過放電試験後の負極裏側 Cu 箔(Figure 5-2b)の表面観察から、機能統合した電解液は目視でも SEM でも、Al 箔及び Cu 箔に損傷は見られなかった。

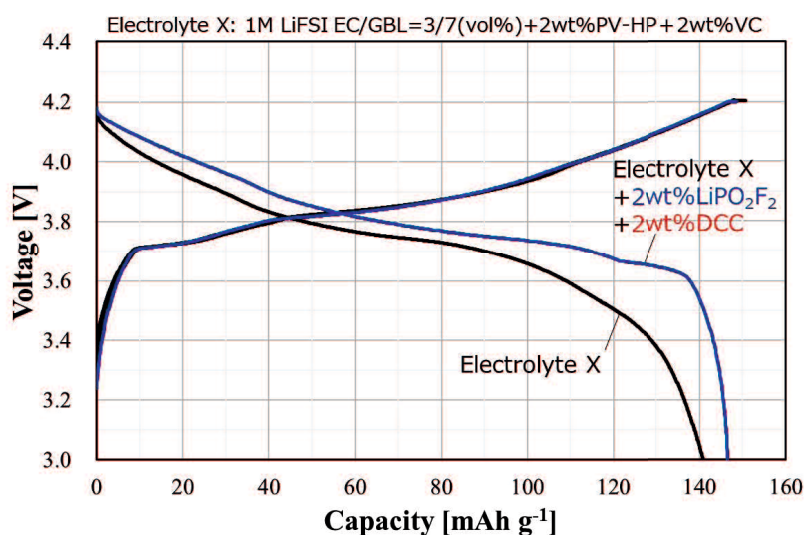


Figure 5-1. 2nd cycle charge-discharge curves of Electrolyte X and functional integrated electrolyte.

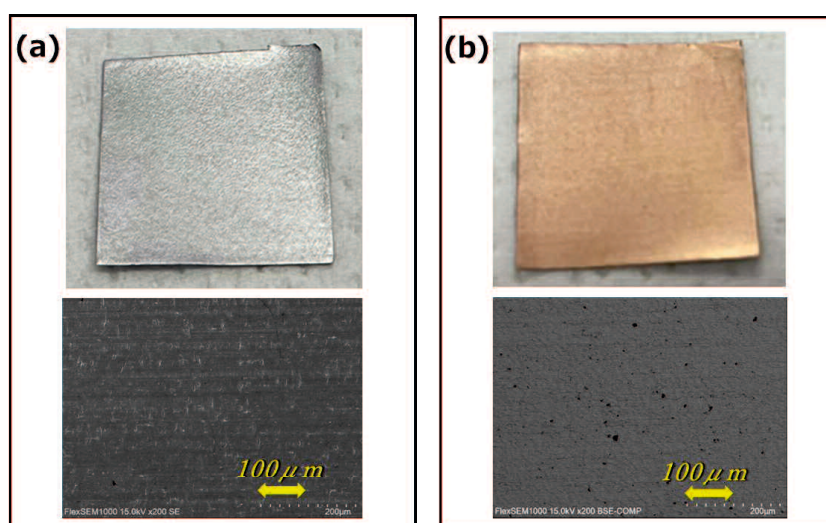


Figure 5-2. Photo images and corresponding SEM images of (a) Al substrates (back side of cathode) after 2nd cycle discharge and (b) Cu substrates (back side of anode) after over-discharge test at about 0 V for 2 weeks at 60 °C using functional integrated electrolyte.

3.2 正負極熱安定性と引火点測定

2 サイクル目の 4.2 V 充電時の正負極熱安定性を調べると、Figure 5-3a に示す正極では LiPO_2F_2 と DCC の両方の添加剤を入れた電解液でも 300 °C 付近の鋭いピークが消失し、更に総発熱量も下がっていた。また Figure 5-3b に示す負極も総発熱量が下がり、300 °C 付近の鋭いピーク強度も低下していることが分かった。

Table 5-1 に示すように、機能統合した電解液は、引火点は約 100 °C のまま、粘度は 2 倍弱の 6 mPa s 以下なので、実際の電池でも注液は可能である。昨今研究されている濃厚電解液やイオン性液体の粘度が約 30 mPa s 以上であることを考えると、遥かに実用化レベルにある電解液と言える。

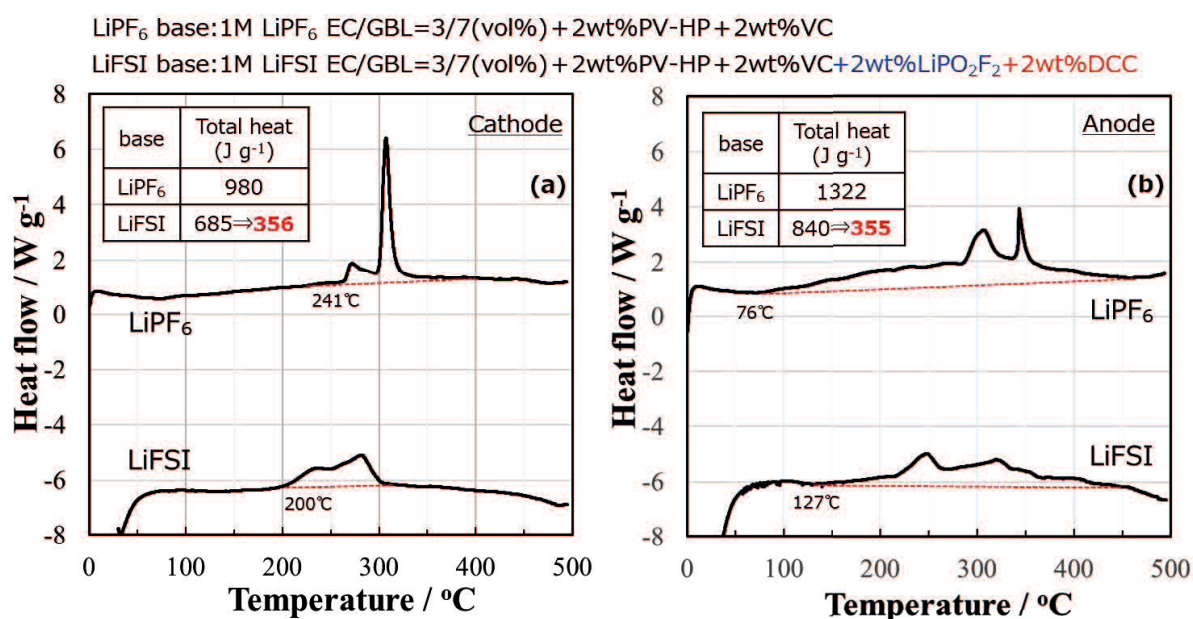


Figure 5-3. DSC profiles for the (a) cathodes and (b) anodes of the cells with 1 M LiPF₆ or LiFSI base electrolyte.

Table 5-1. Flash point and viscosity of various electrolytes.

電解液組成	引火点 (°C)	粘度 (25°C mPa s)
1M LiPF ₆ EC/EMC/DMC=3/3/4(vol%)+2wt%VC	25	2.89
1M LiFSI EC/GBL=3/7(vol%)+2wt%PV-HP+2wt%VC +2wt%LiPO ₂ F ₂ +2wt%DCC	99	5.64

3.3 過放電後充放電挙動とインピーダンス測定

過放電試験後の充放電挙動を見ると(Figure 5-4)、機能統合した電解液の容量回復率は 97 %まで改善することが分かった。これは LiPO_2F_2 による抵抗低減効果が加わったためと推定しているが、電力量を表す面積(電圧 $V \times$ 容量 $\text{mAh g}^{-1} =$ 電力量 mWh g^{-1})はまだ小さいので、100 %を目指して研究しているところである。また、当初 LiFSI EC/GBL は極めて大きな抵抗だったが(Figure 5-5a)、 LiPO_2F_2 を加えると EC/EMC/DEC 系よりも抵抗は小さくなり、DCC を加えると更に小さくなることが分かった(Figure 5-5b)。これまで GBL 系において、 EC/EMC/DEC 系より抵抗が低くなったことはなかったため、更なるメカニズム解析と大型セルによる評価を開始したところである。

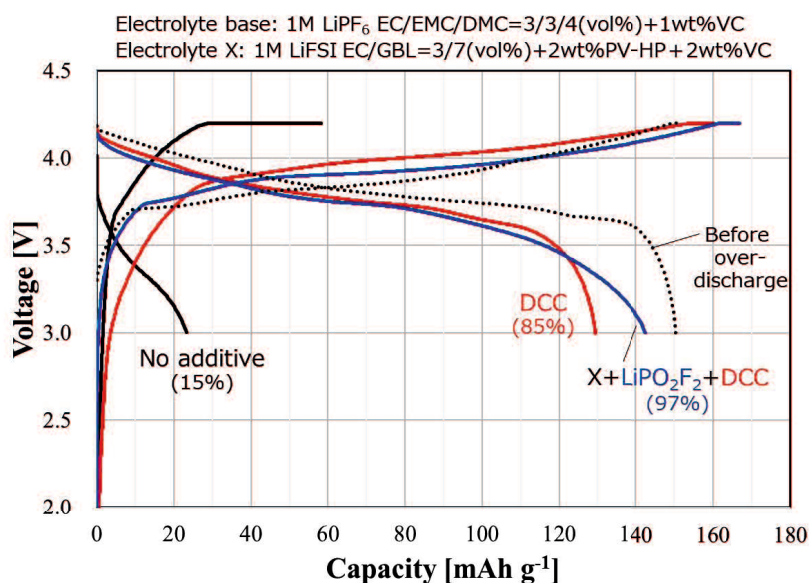


Figure 5-4. Charge-discharge curves and recovery rates of the cells using 1 M LiPF_6 $\text{EC/EMC/DMC}=3/3/4$ (vol%) +1 wt% VC with or w/o 1 wt% DCC, and Electrolyte X +2 wt% LiPO_2F_2 +2 wt% DCC after over-discharge test.

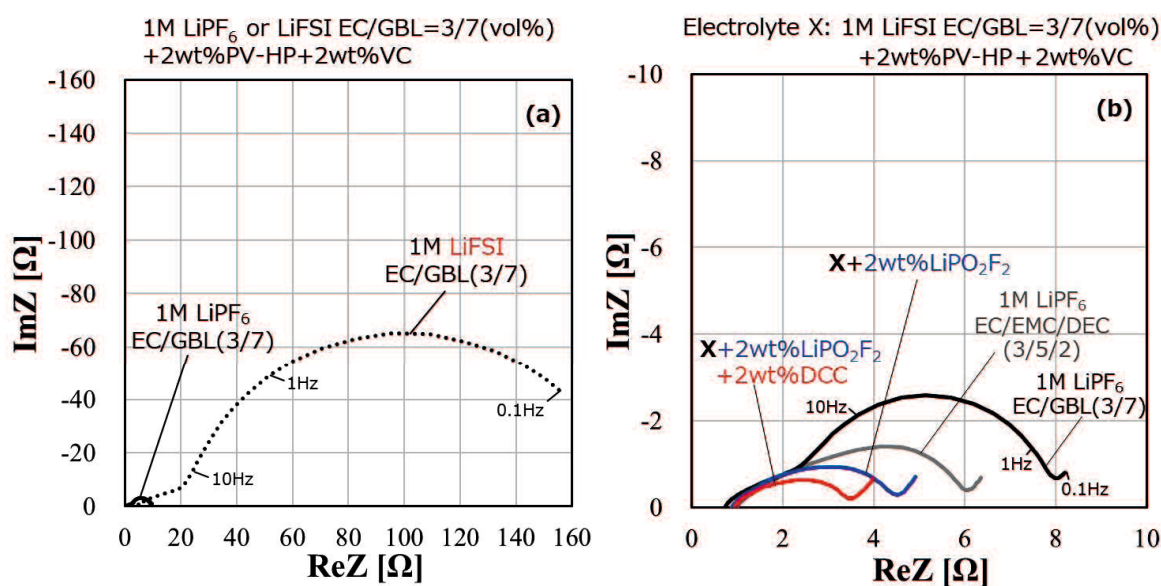


Figure 5-5. Impedance measurement results at 4.2 V charged state (2nd cycle charge).

第4節 まとめ

これまで第2章、第3章、第4章で述べてきた添加剤は、各々の研究で行ったものであるため、3つの機能を合わせて、更なる高安全性・高信頼性電解液の設計を行った。第3章の高引火点電解液である LiFSI EC/GBL 系に、第2章のセパレータ濡れ性改善添加剤 PV-HP、第3章の正極 Al 箔腐食抑制剤 LiPO_2F_2 、及び第4章の負極 Cu 箔溶出防止剤 DCC を加え、機能統合した電解液の電池特性評価を行った。充放電挙動の結果から、機能統合した電解液は容量が顕著に向上し、過放電試験後の回復率は極めて良好であった。充放電後の Al 箔、及び過放電試験後の Cu 箔表面を観察しても、損傷はほとんど見られなかった。

DSC 測定を実施した結果、機能統合した電解液は、正負極界面の熱安定性が第3章よりも更に高くなり、また、インピーダンスは第3章より低くなるだけでなく、現行電解液よりも低下することが分かった。電解液物性は、引火点は約 100 °C のまま、粘度は現行系と比べて2倍弱の 6 mPa s 以下で実際の電池でも注液は可能であるため、車載用電解液として大型電池を作製しての実用化検討を開始した。

参考文献

- [1] M. Deguchi, D. Tazoe, Y. M. Todorov, and Koji Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **171**, 040536 (2024).
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad39cb>
- [2] M. Deguchi, Y. M. Todorov, and K. Abe, *Electrochim. Acta*, **469**, 143267 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143267>
- [3] M. Deguchi, Y. M. Todorov, and K. Abe, *J. Power Sources*, **625**, 235613 (2025).
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235613>
- [4] M. Deguchi, Y. M. Todorov, and K. Abe, *PRiME 2024, Joint international meeting of The Electrochemical Society (ECS), The Electrochemical Society of Japan (ECSJ), and The Korean Electrochemical Society (KECS)*, Honolulu, USA, A05-0588, Oct.6-11 (2024)

総括

本学位論文では、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 LIB の安全性・信頼性向上に貢献する電解液設計を行った。

第 2 章では、高引火点の電解液を設計した。現状の車載用 LIB の電解液は、誘電率の高い EC と低粘度の EMC や DMC を混合しているため引火点が 25 °C 程度と低い。これを克服するため、難燃性・不燃性として古くから研究されているリン酸エステル、ハロゲン含有化合物、イオン性液体、ホスファゼンなどが検討されてきたが、これらはいずれも市場向け電池に使える性能レベルに達しておらず、新たな研究が必要であった。そこで、引火点 120 °C を超える環状カーボネートの EC や PC のみを用いた新しい電解液設計を行った。しかし、EC や PC は極性が高いため、疎水性のポリオレフィンセパレータを濡らすことができず電池が動作しない。過去に実用化されたセパレータ濡れ性改善添加剤として TOP や TEHP が知られていたが、高粘度で高純度化も難しかったのでごく一部の電解液での使用に限られていた。そこで本章では、低粘度のカルボン酸エステル($R_1\text{-COO-R}_2$)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 R_1 は α 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ことにした。また、 R_2 は炭素鎖が長い方が疎水性は高くなるが、電解液との二層分離と粘度上昇を防ぐため、 $R_2 = n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ 以下のピバリン酸 n -ヘプチル(PV-HP)と $R_2 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ 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)により TOP や TEHP の課題を解決した。

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、高引火点溶媒である EC と GBL を混合し、Li 塩には LiPF_6 より熱安定性に優れ、高出力化も期待される LiFSI を用い、第 3 章で見出した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 SN や ADN が腐食抑制添加剤として実用化しているが、添加量とともに電池性能が低下する問題があった。そこで本章では、 LiFSI による Al 集電体の腐食抑制を目指した新たな添加剤の設計を行った結果、 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 基を有するカーボネート系や有機リン酸系化合物に腐食抑制効果があることが分かったが、新規添加剤としてフッ素含有無機リン酸系化合物の LiPO_2F_2 を添加することにより、Al 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、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に組合せて接続しているので電池を放置していると過放電が起こり、負極集電体のCu箔が溶出し、時に短絡する問題も起こっている。これまで、Cu箔溶出防止添加剤の先行例として、正極集電体のAl箔の腐食を抑制するSNが知られていたが、回復容量を著しく低下させる問題があった。そこで本章では、集積二重結合のカルボジイミド基(-N=C=N-)に注目した結果、DCCは過放電後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、過放電後の回復容量も上昇することを見出した。このDCCは、先行文献のKimらの報告による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オーダーの薄いバリア層を形成する、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。

第5章では、各章で見出した3つの機能を統合して、更なる高安全性・高信頼性電解液を設計した。高引火点電解液であるLiFSI EC/GBL系に、セパレータ濡れ性改善添加剤PV-HP、正極Al箔腐食抑制剤LiPO₂F₂、及び負極Cu箔溶出防止剤DCCを加え、機能統合した電解液の電池特性評価を行った結果、充放電挙動や過放電回復率は極めて良好であり、Al箔やCu箔は損傷がほとんどなく、正負極両極の総発熱量が更に下がって熱的に安定になり、インピーダンスも現行電解液より低くなることが分かった。

以上、本学位論文では、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。今後、車載用電解液として実用化を目指す検討を続けていく。

本論文に関する学術論文

■ 関連論文

- [1] “Functional electrolyte: Design of anti-corrosion additives for Al collectors in LiFSI-based electrolyte”
Masaki Deguchi, Yanko Marinov Todorov, Koji Abe, *Electrochim. Acta*, **469**, 143267 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143267>
- [2] “Functional Electrolyte: Highly-Safe LIB Using Branched Carboxylic Acid Ester as Electrolyte Additive”
Masaki Deguchi, Daichi Tazoe, Yanko Marinov Todorov, and Koji Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **171**, 040536 (2024).
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad39cb>
- [3] “Functional electrolyte: Design of corrosion inhibition additives to protect Cu current collectors in over-discharged state”
Masaki Deguchi, Yanko Marinov Todorov, Koji Abe, *J. Power Sources*, **625**, 235613 (2025).
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235613>

■ 参考論文

- [1] “Design of functional electrolytes using triple bonded formate esters as SEI forming additives”
Koji Abe, Masaki Deguchi, Yanko Marinov Todorov, *J. Power Sources*, **630**, 236046 (2025).
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.236046>

謝辞

本研究を進め、また本学位論文をまとめるにあたり、非常に懇切丁寧な御指導、御鞭撻を賜りました山口大学 大学研究推進機構 安部浩司教授、トドロフ ヤンコ マリノフ助教 に心より厚く御礼申し上げます。リチウムイオン電池電解液研究における世界の第一人者である安部先生はまさに憧れの存在であり、先生に師事する機会を頂けましたことは電解液研究に携わる者としてまさに望外の喜びでした。安部先生には数多くのアドバイスとコメントを頂きましたが、その幅広い知識と俯瞰的な思考力、深い洞察力和緻密な論理構成力はまさに圧巻であり、大変勉強になったのと同時に、私もそうなりたく強く思い努力できたことはこの上なく幸せに思います。また安部先生には本研究の構成や論点などについて有益な御助言を賜っただけでなく、研究者としての心の底から湧いてくる動機の大切さや新規材料に対する飽くなき探求心と信念、主観を排除し自分がレフェリーであるという研究者の矜持と凛とした心構え、論理的思考のエッセンスを盛り込んだ聴衆を惹きつけるプレゼンテーションスキルや立ち居振る舞いなど、ありとあらゆることを学ばせて頂き、今後研究生生活を続けていく上で必要となる私に足りないものや至らない点を大変懇切に御指導頂きまして本当に感謝しています。今後より一層精進を重ね、安部先生からの教えを片時も忘れず研究に従事し、新規材料の発掘や事業化に向け率先垂範して取り組み、飛躍できるよう頑張っていきます。また、トドロフ先生には、研究や発表に対して非常に的確で真摯なアドバイスとコメントを頂き、データ・グラフの見方や解釈の仕方、論文や発表資料への記載方法など細部に至るまで一切手を抜かずに親身になって教えて頂いただけでなく、研究者としてのあるべき姿、心構え、自分の信念を貫き通す力を時に厳しく時に優しく教えて頂いたことは本当に感謝しかありません。トドロフ先生の曇りのない真っすぐな姿勢で研究に取り組まれる姿を見習い、トドロフ先生のように人間としても明るく力強く逞しく生きていきます。また、安部先生、トドロフ先生には、研究内容について国内及び海外において毎年学会発表の機会を頂き、貴重な経験をさせて頂いたことに心より感謝申し上げます。多くの研究者・技術者の方々と学術的に深い議論ができたことは、大変研究者冥利に尽きます。

本論文の内容について御意見や御助言を賜り、本論文の作成・審査の過程におきまして御指導頂きました、山口大学工学部 中山雅晴教授、酒多喜久教授、藤井健太教授、吉田真明准教授 に多謝申し上げます。先生方に様々な角度から多くのアドバイスやコメントを賜ったことにより本論文の考察を更に深めることができました。

本研究において、同志社大学理工学部 稲葉 稔教授、大阪大学産業科学研究所 山田裕貴教授に深く

感謝いたします。お二人の先生方の幅広い知見と学術的な鋭い御指摘によって、論文内容を深く掘り下げることができたと同時に、論文投稿の際にも多大なる御尽力を頂きまして誠に有難うございました。

本論文を作成するにあたり、元安部研究室の田添大地様に厚く御礼申し上げます。田添さんのセパレータ濡れ性添加剤の研究は非常に緻密な分子構造設計を行っており、且つ数多くの化合物を検討されている内容は学術的にも大変価値のあるもので素晴らしい研究成果であり、論文執筆や学会発表の際に引用させて頂きまして本当に有難うございました。また、本論文の作成や発表の際に純粋な視点から貴重な質問を数多くして頂いて反映させて頂き、御協力頂いた安部研究室の学生の皆様にも感謝いたします。

本研究は筆者が属しているパナソニックエナジー株式会社において、2022 年から 2024 年に遂行したものが中心であり、多くの関係者から御協力、御指導を頂きました。特に、本論文の提出にあたり、パナソニックエナジー株式会社 渡邊 庄一郎 副社長執行役員、研究開発センター所長 宇賀治 正弥様に御理解と御便宜を頂いたことを深く感謝いたします。入社当時から渡邊さんは技術者として先頭を走るお手本の存在であり、いつもお会いするたび叱咤激励をして頂き、学位を取得することの大切さを説いて頂いただけでなく、ご自身のご苦労や体験を元に技術や事業のあるべき姿を語って頂き、本当に励みになりました。渡邊さんのような誰にも負けない執念を持ちより一層研究開発に励み飛躍できるように頑張ります。また宇賀治さんは当社 No.1 の LIB 設計技術と材料技術を持つ唯一無二の存在でありながら、技術には上下関係が無いとばかりに若手技術者とも障壁なく技術議論を交わし、いつも皆を気にかけて面倒見が良いその姿は、本当に鑑であり、本研究でも御指導とご鞭撻を頂いたことは有難き幸せでした。また要素開発 1 部部長 北條伸彦様、同部 武野光弘博士にも厚く御礼申し上げます。本研究に取り組む中で、いつも温かく見守って励まして下さり、応援して頂いたことは感謝しかありません。また、本研究を博士論文にまとめるにあたり、御支援頂いた同部 喜村勝矢博士、香西 凌様、要素開発 2 部 安久津 誠様に深く感謝いたします。分析や測定結果の解釈、発表内容での数多くのアドバイスやコメントを頂いたことは感謝しかありません。更には、研究開発センターの皆様から多大なる御協力を頂き、改めてここに深く感謝の意を表します。

最後に、再度学生を続けることになり多大なる御心配と御迷惑をお掛けしながらも理解し支え続けて下さいました、妻 宏美、母 やよえ、兄 謙一、妹 いづみに心から感謝申し上げます。博士課程での大変充実したかけがえのない時間を大切にし、今後益々精進していくことで恩返ししていきます。今後ともどうぞ宜しくお願いいたします。

出口 正樹