

難燃性溶媒を電解液に用いた リチウムイオン電池の特性

Performance of Lithium Ion Cells with Electrolyte Containing Non-Flammable Solvent

小園 卓* 中川 裕江* 稲益 徳雄*
片山 禎弘* 温田 敏之*

Suguru Kozono Hiroe Nakagawa Tokuo Inamasu
Yoshihiro Katayama Toshiyuki Nukuda

Abstract

The addition-effect of various phosphate ester compounds as a non-flammable solvent has been investigated focusing on the improvement of safety performance of lithium ion cells with minimum decrease in cell performance, since non-flammable solvents cause a decrease of ionic conductivity with an increase of viscosity of the used electrolyte and an occasional decomposition of electrolyte itself on graphite negative electrode. The addition of 5 mass% of tris (2,2,2-trifluoroethyl) phosphate (TFP) to electrolyte was turned out to be optimum condition for the appearance of both non-flammability and high cell performance of lithium ion cells. The value of specific energy and specific power was found out to be 180 Wh kg⁻¹ and 2400 W kg⁻¹ respectively for 790 mAh LiCoO₂/C system aluminum laminate type lithium ion cells with this special electrolyte at SOC 50% at 25 °C .

1 緒言

小形携帯用電子機器の電源として実績のあるリチウムイオン電池は、高効率・高エネルギー密度という特長から、たとえば燃料電池自動車等の補助電源などの新たな用途が期待されている。しかし、通常使用される電解液の引火点が室温付近であることから、漏液が生じた場合、引火の危険性をともなっている。

本研究では、単独では難燃性溶媒である各種リン酸エステル化合物（ハロゲン、芳香族環を含む）を可燃

性電解液に添加することにより、電池特性を低下させることなく、電解液に難燃性を発現させることにより、安全性の向上をはかるために、リン酸エステルの種類や添加量と難燃性の関係および各種電解液組成における電池特性について検討をおこなった結果について述べる。

2 実験方法

2.1 電解液の調整

エチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC) およびメチルエチルカーボネート (MEC) を体積

* 研究開発センター 第六開発部

比1:1:1で混合した溶媒に、 LiPF_6 を 1.25 mol l^{-1} 溶解させたものをベース電解液とした。リン酸エステル化合物は、一般的なトリメチルフォスフェート(TMP)、トリエチルフォスフェート(TEP)、分子内にフッ素原子のある2,2,2-トリフルオロエチルフォスフェート(TFP)、分子内に芳香族環のあるトリフェニルフォスフェート(TPP)およびトリトリルフォスフェート(TTP)を用いた。電解液には、ベース電解液にこれらの化合物を5~20 mass%添加したものをを用いた。その構造式および物性値を、Fig. 1およびTable 1にそれぞれ示す。

2.2 電解液の難燃性、イオン伝導度および粘度

電解液の難燃性評価は、アルコールランプの上端か

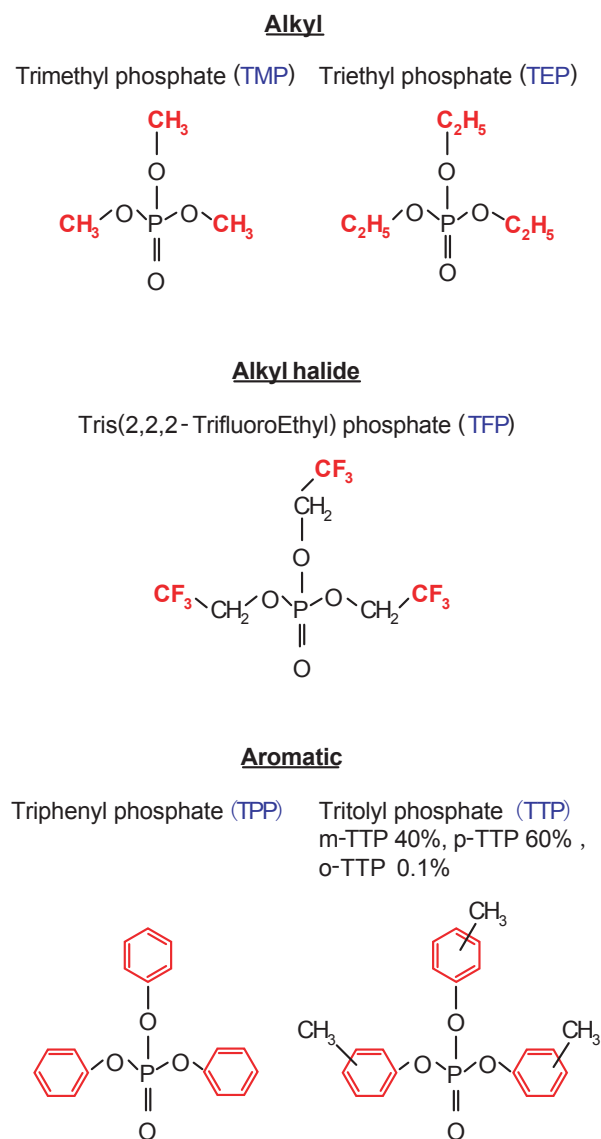


Fig. 1 Structural formula of various phosphate compounds.

Table 1 Physical properties of various phosphate compounds.

	Formula mass	Melting point / °C	Boiling point / °C	Density (20 °C) / g cm ⁻³	Viscosity (20 °C) / mPa·s
TMP	140	-46	197	1.21	2.4
TEP	182	-57	215	1.07	2.0
TFP	344	-19	185	1.59	4.7
TPP	326	49	370	1.19	—
TTP	368	-28	435*	1.17	76

* Decomposition

ら10 cmの位置にセットしたガラス繊維に各種電解液を染み込ませ、大気中にて10秒間試験炎にさらした後に試験炎を遠ざけ、引火炎の様子を目視により観察した。その評価試験の様子をFig. 2に示す。評価の指標として、この試験を5回おこない、電解液が引火し続ける頻度の割合でおこなった。また電解液のイオン伝導度は交流インピーダンス法、粘度は円錐-平板型回転式粘度計により測定した。

2.3 電池特性

正極にコバルト酸リチウム、負極に黒鉛、セパレータにポリオレフィン系微多孔膜および電解液に各種リン酸エステル化合物を添加したものを使用したLIB 383562サイズのアルミラミネートタイプの電池を作製した。この電池の設計容量は790 mAh、質量は16 gであり、エネルギー密度は、 180 Wh kg^{-1} 、 350 Wh l^{-1} であった。電池容量を確認後、その出力性能、放電性能の温度依存性およびサイクル性能を評価した。その試験条件は、以下のとおりである。

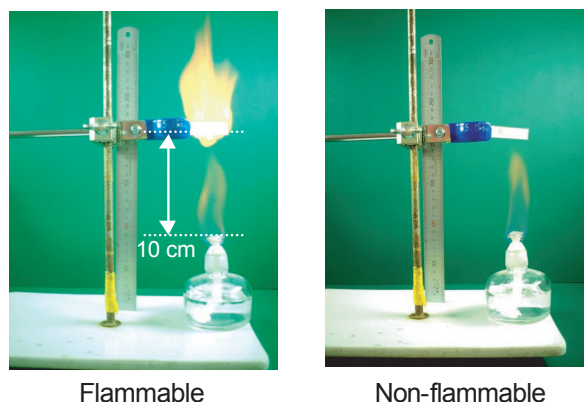


Fig. 2 Scenery of flammability tests of electrolyte. Note: Exposed to flame for 10 sec.

(1) 出力性能

25℃にて、0.2 CmA で 3.0 V までの定電流放電後、1.0 CmA で 30 分間の充電をおこなって SOC 50% に調整した。その後、2 A, 4 A, 6 A および 8 A の電流で放電し、その 10 秒および 30 秒後の電圧を測定して I-V 特性を求め、その傾きから、出力性能を評価した。なお、放電終止電圧は、2.5 V とした。

(2) 放電性能の温度依存性

25℃, 1 CmA で 4.2 V まで充電後、その電圧で定電圧充電をおこない、垂下電流の値が 0.05 CmA になるまで継続した。その後、-20℃, -10℃, 0℃ および 25℃ の温度にて 4 時間の休止後、その温度、1 CmA で終止電圧 3.0 V まで放電をおこなった。

(3) サイクル性能

20℃ および 40℃ の温度で、1 CmA で 4.2 V までの充電後、その電圧で定電圧充電をおこない、垂下電流の値が 0.05 CmA になるまで継続した。30 分間の休止後、1 CmA で終止電圧 3.0 V まで放電をおこなった。また 50 サイクル毎に、0.01 CmA で終止電圧 3.0 V まで放電をおこなった。

3 結果および考察

3.1 電解液の難燃性評価

5 種類のリン酸エステル化合物をそれぞれ 10 mass% 添加した電解液の、難燃性評価結果をまとめて Table 2 に示す。添加量は 10 mass% で統一しているので、モル数に換算すると TFP, TPP, TTP は、TMP, TEP の約半分となる。いずれの場合にも、難燃性の効果が現れているが、分子内にフッ素原子のある TFP はモル数が少ないにもかかわらず、最も効

Table 2 Effect of the additional non-flammable solvent to flammable electrolyte of 1.25 M LiPF₆ EC, DMC, and EMC mixed electrolyte with volume ratio of 1:1:1. Concentration of various phosphate compounds: 10 mass%.

	Ratio of ignition / %*
TMP	20
TEP	20
TFP	0
TPP	60
TTP	80
Blank	100

*(Number of times of ignition / Trial number of 5 times) × 100%

果のあることがわかる。つぎに、一般的なリン酸化合物である TMP および TEP に効果があり、分子内に芳香族環のある TPP および TTP は、その効果が少なかった。このような添加剤の効果は、フッ素原子やリン酸エステルの場合には、ラジカルを発生するために、燃焼反応のラジカル反応が阻害されて、燃焼が抑制される効果のあることが知られている¹⁾。また、リン酸エステルや芳香族環は炭化層の形成を促進して、熱や酸素を遮断して、燃焼を抑制するものとおもわれる¹⁾。難燃性効果の最も高かった TFP を、電解液に 5 ~ 20 mass% 添加した場合の評価結果を Table 3 に示す。添加量が 5 mass% にて難燃性が発現し、添加量の増加にともないその効果が大きくなっていることがわかる。なお、これらすべての電解液は、室温においては相分離することなく均一に混合可能であった。

3.2 電解液のイオン伝導度および粘度

リン酸エステル化合物を 10 mass% 添加した電解液のイオン伝導度および粘度の値を Fig. 3 に示す。図から、TMP および TEP の場合の値は、ベース電解液の場合とほぼ同じであることがわかる。これは、リン酸エステル自身の粘度が低いことや、支持電解質であ

Table 3 Effect of TFP to flammable electrolyte of 1.25 M LiPF₆ EC, DMC, and EMC mixed electrolyte with volume ratio of 1:1:1.

TFP concentration / mass%	Ratio of ignition / %*
5	20
10	0
20	0
Blank	100

*(Number of times of ignition / Trial number of 5 times) × 100%

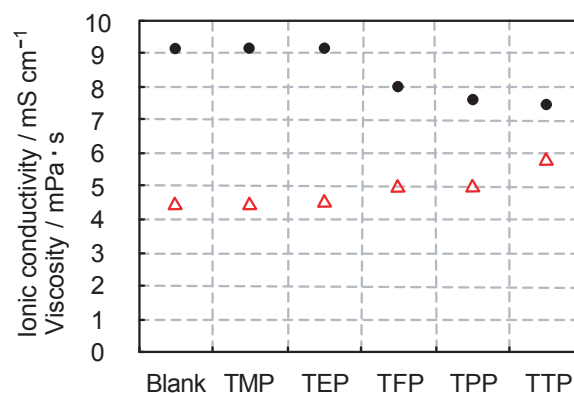


Fig. 3 Comparison of ionic conductivity (●) and viscosity (▲) for electrolytes with 10 mass% various phosphate compounds at 20 °C.

る LiPF_6 の解離能力が高いことに基づくものと考えられる。一方、TFP、TPP および TTP の場合には、イオン伝導度の値は低くなり、粘度の値は高くなることからわかる。これらのリン酸エステル自身の粘度が高いことや、支持電解質である LiPF_6 の解離能力が低いことによるものと考えられる。とくに、TTP の場合には、そのイオン伝導度の値は、19% も低下している。つぎに、TFP を添加した場合の電解液のイオン伝導度および粘度への影響を Fig. 4 に示す。図から、イオン伝導度は、添加量の増加にともない直線的に低下することがわかり、添加量が 20 mass% になると 24% も大きく低下することになる。

3.3 電池容量

TEP、TFP、TPP および TTP を 10 mass% 添加した場合の電池は、若干の容量や放電性能の低下が認められた。また、TMP を 10 mass% 添加した場合の電池は、充電時の初期にガス発生が観察され、全く放電容量が取り出せなかった。この要因解析として単極試験をおこなった結果、コバルト酸リチウムは正常に充放電が可能であったが、黒鉛は、その初期の充放電効率が大きく低下し、ガス発生も確認されたことから、負極に主原因のあることがわかった。さらに、TFP を 5～20 mass% 添加した場合の LIB 383562 サイズの電池も、若干の電池容量やレート性能の低下が認められた。

3.4 出力性能

TEP、TFP、TPP および TTP を 10 mass% 添加した場合の電池の SOC 50% における 10 秒および 30 秒目の出力性能の値を Fig. 5 に示す。いずれの場合にも、出力性能は低下することが確認された。なお、添加剤

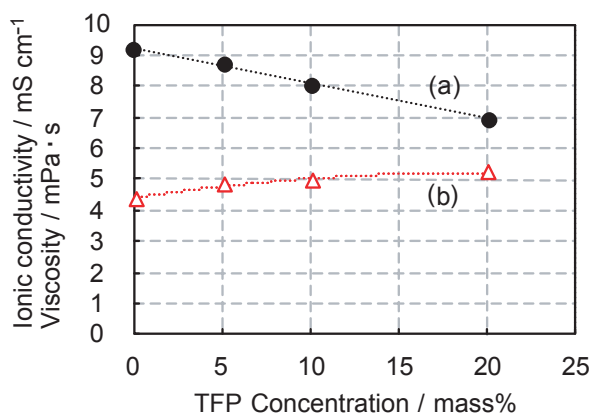


Fig. 4 Change in ionic conductivity (a) and viscosity (b) of electrolyte with TFP concentration at 20 °C.

の種類による出力性能を比較してみると、その種類による影響を大きく受けていないことがわかる。3.2 項で述べたように、添加剤の種類によって、イオン伝導度の値は影響を受けるが、出力性能には、その影響が現れていないことから、他の要因によるものであろう。また、TFP の添加量を変えた場合の出力性能の影響を Fig. 6 に示す。出力性能の値は、TEP の添加量が多くなると低下することがわかる。この傾向は、イオン伝導度の添加量依存性と同じである。

3.5 放電性能の温度依存性

TEP、TFP、TPP および TTP を添加した場合の電池の放電性能の温度依存性を Fig. 7 に示す。芳香族環のあ

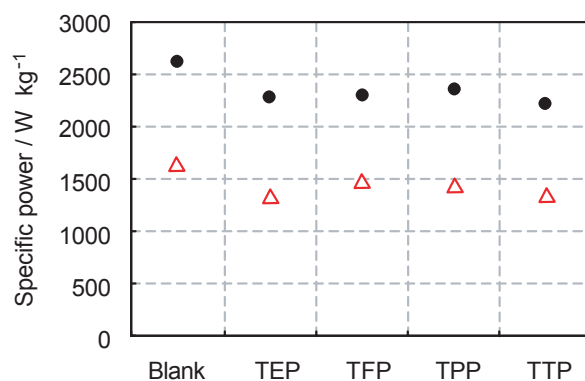


Fig. 5 Comparison of specific power for 790 mAh LiCoO_2/C system aluminum laminate type lithium ion cells containing electrolyte with 10 mass% various phosphate compounds at SOC 50% after 10 sec. (●) and 30 sec. (▲) at 25 °C. Output limit voltage: 2.5 V.

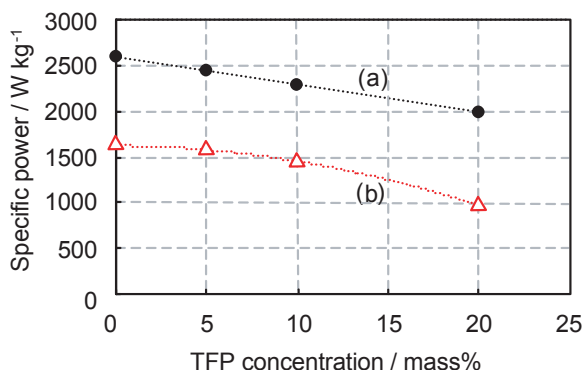


Fig. 6 Change in specific power for 790 mAh LiCoO_2/C system aluminum laminate type lithium ion cells at SOC 50% after 10 sec. (a) and 30 sec. (b) with TFP concentration at 25 °C. Output limit voltage: 2.5 V.

る TPP および TTP の場合には、温度が低下すると容量低下が大きくなり、とくに、 -20°C という低温下での容量の低下が大きいことがわかる。また、TFP の添加量を変えた場合の電池の放電温度依存性を Fig. 8 に示す。放電容量は、添加量が多くなるにしたがって、低下していることがわかり、その依存性は、温度が低下するほど大きくなることわかる。

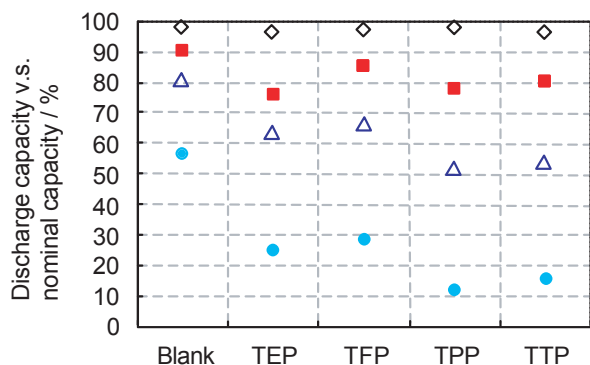


Fig. 7 1 CmA discharge capacity for 790 mAh LiCoO₂/C system aluminum laminate type lithium ion cells with 10 mass% various phosphate compounds at -20°C (●), -10°C (▲), 0°C (■), and 25°C (◇).

Charge: 1 CmA to 4.2 V followed by constant voltage of same voltage down to current of 0.05 CmA at 25°C .

Rest: 4 h at various temperatures.

Discharge: 1 CmA to 3.0 V at various temperatures.

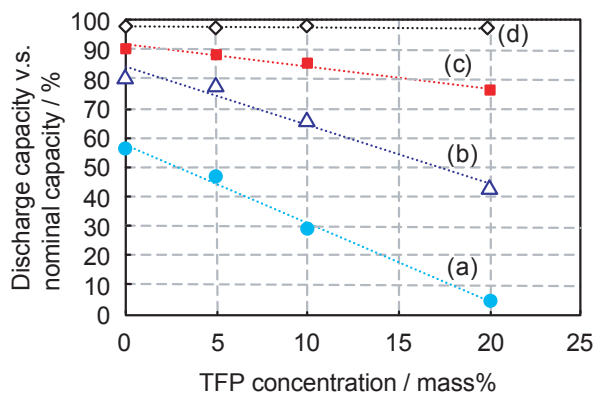


Fig. 8 1 CmA discharge capacity for 790 mAh LiCoO₂/C system aluminum laminate type lithium ion cells containing electrolyte with TFP concentration at -20°C (a), -10°C (b), 0°C (c), and 25°C (d).

Charge: 1 CmA to 4.2 V followed by constant voltage of same voltage down to current of 0.05 CmA at 25°C .

Rest: 4 h at various temperatures.

Discharge: 1 CmA to 3.0 V at various temperatures.

3.6 サイクル性能

TEP, TFP, TPP および TTP を添加した場合の電池の 20°C および 40°C におけるサイクル性能を Fig. 9 および Fig. 10 にそれぞれ示す。いずれの場合も、サ

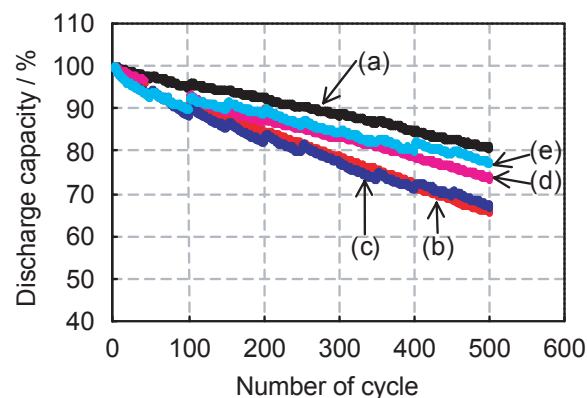


Fig. 9 Cycle life performances for 790 mAh LiCoO₂/C system aluminum laminate type lithium ion cells containing electrolyte with 10 mass% various phosphate compounds at 20°C . Various phosphate compounds: None (a), TEP (b), TFP (c), TPP (d), and TTP (e).

Charge: 1 CmA to 4.2 V followed by constant voltage of same voltage down to current of 0.05 CmA.

Rest: 30 min.

Discharge: 1 CmA to 3.0 V.

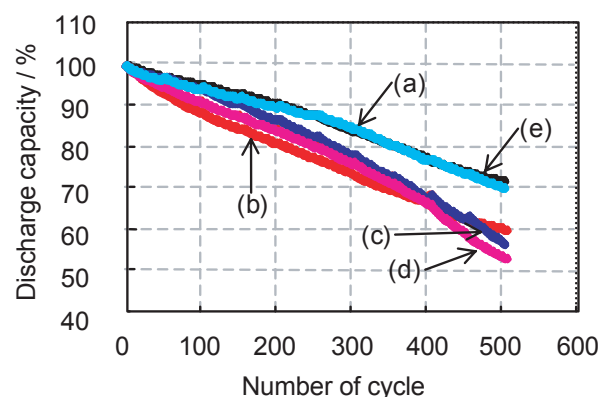


Fig. 10 Cycle life performances for 790 mAh LiCoO₂/C system aluminum laminate type lithium ion cells containing electrolyte with 10 mass% various phosphate compounds at 40°C . Various phosphate compounds: None (a), TEP (b), TFP (c), TPP (d), and TTP (e).

Charge: 1 CmA to 4.2 V followed by constant voltage of same voltage down to current of 0.05 CmA.

Rest: 30 min.

Discharge: 1 CmA to 3.0 V.

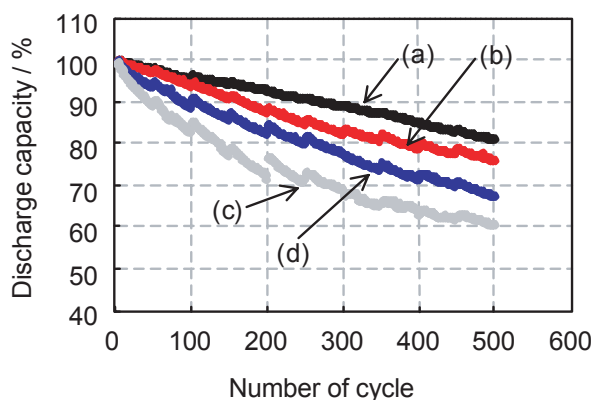


Fig. 11 Cycle life performances for 790 mAh LiCoO₂/C system aluminum laminate type lithium ion cells containing electrolyte with TFP of 0 mass% (a), 5 mass% (b), 10 mass% (c), and 20 mass% (d) at 20 °C.

Charge: 1 CmA to 4.2 V followed by constant voltage of same voltage down to current of 0.05 CmA.

Rest: 30 min.

Discharge: 1 CmA to 3.0 V.

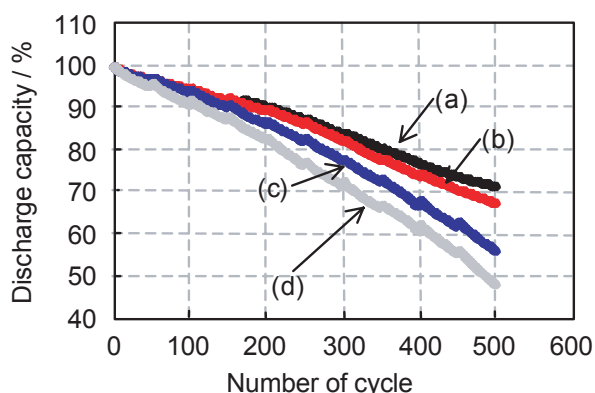


Fig. 12 Cycle life performances for 790 mAh LiCoO₂/C system aluminum laminate type lithium ion cells containing electrolyte with TFP of 0 mass% (a), 5 mass% (b), 10 mass% (c), and 20 mass% (d) at 40 °C.

Charge: 1 CmA to 4.2 V followed by constant voltage of same voltage down to current of 0.05 CmA.

Rest: 30 min.

Discharge: 1 CmA to 3.0 V.

イクル性能は低下していることがわかる。また、TFPの添加量を変えた場合の電池の、20 °Cおよび40 °Cでのサイクル性能を Fig. 11 および Fig. 12 にそれぞれ示す。この場合も添加量の増加にともない、サイクル性能は低下することがわかる。なお、50サイクル毎に0.01 CmA 放電容量も測定したところ添加量による影響は認められなかった。したがって、内部抵抗の増加による要因がサイクル性能に大きく影響を与えているといえよう。

4 結言

各種リン酸エステル化合物を添加した電解液の難燃化効果と、電池特性との相関関係について検討した結果、つぎのことがわかった。

- (1) 電解液の難燃化は、フッ素原子のある2,2,2-トリフルオロエチルフォスフェート(TFP)を添加した場合に最も高い効果が得られ、5 mass% 添加により難燃性が発現する。
- (2) TFPを5 mass% 添加した場合の電池は、無添加の場合と比較して、SOC 50%、25 °Cでの10秒後の出力性能は、その93%、-20 °Cの1 CmA 放電性能は83%、40 °Cの1 CmA サイクル性能は94%と良好である。

謝 辞

本研究の一部は、経済産業省補助金事業「燃料電池自動車等用リチウム電池技術開発 高性能リチウム電池要素技術開発」(平成15年度より新エネルギー・産業技術総合開発機構/NEDOの委託事業)の一環として実施したものである。

文 献

- 1) 田中良典, 高分子難燃化の技術と応用(西沢仁監修), シーエムシー, 第4章, (1996).