

フッ化アルキル基含有リン酸エステル添加 難燃性電解液を用いた 高性能リチウムイオン二次電池の開発

Development of High Performance Lithium-ion Cells Using Nonflammable Electrolyte with Phosphates Including Alkyl Fluoride

中 川 裕 江* 柴 田 洋 平* 稲 益 徳 雄* 村 田 利 雄*

Hiroe Nakagawa Yohei Shibata Tokuo Inamasu Toshio Murata

Abstract

Phosphates including alkyl fluoride have been investigated as flame retardant additive for electrolyte of lithium-ion cells. Nonflammability of electrolyte was achieved at the content of 30 mass% of the phosphates. Lithium-ion test cells assembled using both nonflammable electrolyte and positive electrode comprising poly-anion type active material were found to show good electrochemical performances, for example cycle life performance at 45 °C. Furthermore, the cell using "composite system" positive electrode comprising multi-component transition metal oxide and poly-anion type compound mixed active materials also performed comparable characteristics with the case of cell using conventional electrolyte without phosphates. Thus, new lithium-ion cells having performance- and safety-enhanced features will be realized by application of both improvement technologies: nonflammable electrolyte and "composite system" electrode.

Key words: Lithium-ion cell; Phosphate additive; Nonflammable electrolyte; Poly-anion type positive active material

1 緒言

電子機器用、電力貯蔵用、移動体用電源用などを主な用途として、開発、実用化されているリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度という特長をもち、特に小形電池市場を支える電池の一つとなっている。一方、プラグインハイブリッド自動車（PHV）、

電気自動車（EV）、燃料電池自動車（FCHV）などの次世代クリーンエネルギー自動車の実用化を実現するためには、従来のリチウムイオン二次電池よりも高性能な蓄電システムの実現とともに、電池の安全性向上が重要である。

しかしながら、リチウムイオン二次電池に用いられている電解液は、一般的に揮発性がある可燃性の有機溶媒（たとえば、エチレンカーボネートやジエチルカーボネートなど）にリチウム塩（たとえば、LiPF₆など）

* 研究開発センター 第二開発部

を溶解させたものであるため、誤使用や高温環境下での使用においては、電解液が燃焼する可能性がある。従来、安全性を確保するためには、外部保護回路を用いるなどの対策がとられているが、さらなる本質的な安全性向上技術の確立がとめられている。このような要求に対して、われわれは、これまでに各種の難燃性溶媒^{1,2)}やイオン液体^{3,4)}を用いた難燃性電解液の適用を提案してきた。

また、正極活物質にはコバルト酸リチウム (LiCoO₂) やマンガン酸リチウム (LiMn₂O₄) が主に使用されてきたが、近年、低コスト化と高出力化との両立が可能な、層状結晶構造の含リチウム遷移金属複合酸化物正極活物質 (たとえば LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂⁵⁾) が一部実用化されている。さらに、リン酸鉄リチウム (LiFePO₄)⁶⁾ をはじめとするポリアニオン正極活物質も注目されている。ポリアニオン正極活物質は、比較的高容量で熱安定性にすぐれるなどの利点があるものの、電子伝導性が低いことから、出力密度やエネルギー密度に問題のあることが知られている。そこでわれわれは、電子伝導性向上のためのカーボン担持技術⁷⁾や、LiFePO₄ よりも可逆電位が貴となる LiMn_xFe_{1-x}PO₄⁸⁾ を提案してきた。

本研究では、電解液の難燃化剤として、フッ化アルキル基含有リン酸エステル類に着目し、検討した。その結果、特定構造のフッ化アルキル基を含有するリン酸エステル類を用いることにより、電解液に高い難燃性を付与できるだけでなく、ポリアニオン正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池に適用すると、良好な電気化学性能を示すことを見出した。さらに、これらの電解液を、「複合システム」電極を用いた高性能リチウムイオン二次電池に適用した。「複合システム」電極とは、含リチウム遷移金属複合酸化物正極活物質にポリアニオン正極活物質を複合使用したものであり、高エネルギー密度化と低コスト化との両立が期待できる。その結果、「複合システム」電極を用いた場合においてもすぐれた電気化学的性能を示すことを見出したので、これを報告する。

2 実験

2.1 電解液の作製

エチレンカーボネート (EC) およびジエチルカーボネート (DEC) を体積比 3:7 で混合した溶媒に、LiPF₆ を 1.2 mol dm⁻³ 溶解させたものと、EC、ジメチルカーボネート (DMC)、およびエチルメチルカーボネート (EMC) を体積比 1:1:1 で混合した溶媒に、LiPF₆ を 1.0 mol dm⁻³ 溶解させたものをおおの調製し、電解液とした。さらに、これらに tris (2,2,2-trifluoroethyl) phosphate (TFEP) または tris (2,2,3,3-tetrafluoropropyl) phosphate (TFPP) を 30 mass% 混合したのもも調製した。TFEP および TFPP の化学式ならびに物性値を Table 1 に示す。なお、沸点は、測定温度範囲を室温~500 °C、走査速度を 5 °C min⁻¹ として TG/DTA をおこない、10% 質量減少したときの温度とした。

2.2 電解液の難燃性発現評価

電解液の難燃性発現評価として、つぎに示す 2 種類の電解液加熱試験をおこなった。

(1) 電解液加熱試験 A

UL94 V 規格を参考に、つぎのような評価をおこなった。ガラスフィルターに各種電解液を染み込ませた試験片を常温常圧の大气中で 10 秒間試験炎にさらし、その後試験炎を遠ざけて燃焼の様子を目視により観察した。本試験は各電解液につき複数回実施し、試験炎を遠ざけた後にも燃焼が継続した回数で評価した。

(2) 電解液加熱試験 B

アルミニウム製カップに各種電解液を入れ、常温常圧の大气中で電熱ヒーター上に設置して 5 分間加熱し、着火の有無、着火および燃焼の様子を目視により観察した。本試験は各電解液につき複数回実施し、燃焼が継続した回数で評価した。

2.3 小形リチウムイオン二次電池の電気化学的性能

2.1 節で作製した電解液を用い、小形リチウムイオン二次電池を作製し、その性能を評価した。Table 2 にその仕様を示す。正極活物質には LiFePO₄、LiNi_xMn_yCo_zO₂ (x+y+z=1)、およびこれらを混合した

Table 1 Structural formula and physical properties of various phosphates including alkyl fluoride.

Phosphates including alkyl fluoride	Structural formula	Molecular mass	Density / g cm ⁻¹	Viscosity / mPa s	Boiling point / °C
tris (2,2,2-trifluoroethyl) phosphate [TFEP]	(CF ₃ CH ₂ O) ₃ P=O	344	1.59	4.67	112
tris (2,2,3,3-tetrafluoropropyl) phosphate [TFPP]	(HCF ₂ CF ₂ CH ₂ O) ₃ P=O	448	1.65	49.1	160

Table 2 Specifications of lithium-ion test cells.

	LiFePO ₄ /C	LiNi _x Mn _y Co _z O ₂ (x + y + z = 1)/C	[LiNi _x Mn _y Co _z O ₂ (x + y + z = 1) + LiFePO ₄]/C
Nominal voltage / V	3.3	3.6	3.5
Voltage at end of charge / V	3.6	4.2	4.2
Voltage at end of discharge / V	2.0	2.0	2.0
Dimensions / mm	W	34	34
	L	49	49
	T	5.2	5.2
Mass / g	18	18	18
Positive active material	LiFePO ₄	LiNi _x Mn _y Co _z O ₂ (x + y + z = 1)	LiNi _x Mn _y Co _z O ₂ (x + y + z = 1) + LiFePO ₄
Negative active material	Graphite	Graphite	Graphite
Separator	Polyolefin microporous film	Polyolefin microporous film	Polyolefin microporous film
Base electrolyte	1.2 mol dm ⁻³ LiPF ₆ in EC : DEC = 3 : 7 in volume	1.0 mol dm ⁻³ LiPF ₆ in EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 in volume	1.0 mol dm ⁻³ LiPF ₆ in EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 in volume

もの（「複合システム」電極）を用いた。負極活物質にはグラファイト、セパレータにはポリオレフィン系微多孔膜を使用した。電気化学的性能としては、各率放電性能、放電温度依存性能、充放電サイクル性能、質量エネルギー密度および出力密度を、つぎに示す条件で評価した。

(1) 各率放電性能

雰囲気温度 25℃で、充電は 1.0 CmA の電流で電池電圧が 3.6 または 4.2 V に達した後、3.6 または 4.2 V の定電圧で合計 3 時間おこない、放電は 0.2, 1, 2, 3, および 5 CmA で 2.0 V になるまでおこなった。性能は、放電容量で評価した。

(2) 放電温度依存性能

充電は雰囲気温度 25℃で 1.0 CmA の電流で電池電圧が 3.6 または 4.2 V に達した後、3.6 または 4.2 V の定電圧で合計 3 時間おこない、放電は 45, 25, 0, -10, および -20℃の各温度で 1 CmA で 2.0 V になるまでおこなった。性能は、放電容量で評価した。

(3) 充放電サイクル性能

雰囲気温度 45℃で、充電は 1.0 CmA の電流で電池電圧が 3.6 または 4.2 V に達した後、3.6 または 4.2 V の定電圧で合計 3 時間、放電は 1.0 CmA で 2.0 V になるまでを繰り返しおこなった。性能は、放電容量の変化率で評価した。

(4) 質量エネルギー密度および出力密度

(a) 質量エネルギー密度

雰囲気温度 25℃で、充電は 1.0 CmA の電流で電池電圧が 3.6 または 4.2 V に達した後、3.6 または 4.2 V の定電圧で合計 3 時間おこない、放電は 0.2

Table 3 Test results of electrolyte flammability on two types of heating tests. Occurrence of ignition was expressed as (times of ignition) / (trial number).

Base electrolyte	Phosphate	Flammability	
		Test A	Test B
1.2 mol dm ⁻³ LiPF ₆ in EC : DEC = 3 : 7 in volume	No additive	3/3	2/2
	30 mass% TFEP	0/3	0/2
	30 mass% TFPP	0/3	0/2
1.0 mol dm ⁻³ LiPF ₆ in EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 in volume	No additive	3/3	2/2
	30 mass% TFEP	0/3	0/2
	30 mass% TFPP	0/3	0/2

CmA の電流で電池電圧が 2.0 V になるまでおこなった。そのときの放電容量と放電中間電圧、および電池の質量の値から求めた。

(b) 出力密度

雰囲気温度 25℃で、充電は 1.0 CmA の電流で 30 分おこなうことによって充電深度を 50% とし、放電は 0.2, 0.5, および 1 CmA の電流で 30 秒もしくは 2.0 V までおこなった。そのときの放電開始後 10 秒目の電池電圧と放電電流の I-V 特性が、直線関係を示す領域での直線の傾きと切片 (V₀) の値から出力値を算出し、電池の質量あたりの出力密度を求めた。

3 結果および考察

3.1 電解液の難燃性発現評価

Table 3 に、電解液加熱試験 A および B による、各種電解液の難燃性発現評価結果を示す。表から、通常の電解液は、試験 A では試験炎を近づけている 10

秒の間に、試験Bでは電熱ヒーター上に設置している5分の間に、いずれも加熱によって発生する電解液構成成分の有機溶媒蒸気に着火して、継続的な燃焼がおこる。これに対して、フッ化アルキル基含有リン酸エステル類のいずれかを30 mass% 混合した電解液は、いずれの評価方法によっても電解液を主に構成している有機溶媒の蒸気への着火が抑制され、難燃性を維持できる。その理由は、つぎのように考えることができる。すなわち、本研究で用いた電解液を主に構成している有機溶媒 DMC, EMC, DEC, および EC の引火点は、それぞれ、16, 24, 25, および 143 °C であり、発火点はいずれも 460 °C 前後であるが、通常の電解液では、試験 A および B のいずれの場合も、加熱によって構成している有機溶媒の温度が引火点または発火点に達すると、気化した有機溶媒の蒸気濃度が燃焼範囲内にあるため、着火して継続的に燃焼する。これに対して、フッ化アルキル基含有リン酸エステル類を混合した電解液では、加熱によって、電解液を構成する有機溶媒と、フッ化アルキル基含有リン酸エステル類またはその熱分解生成物との混合蒸気が形成されることにより、有機溶媒の引火点および発火点のいずれの場合でも難燃性を発現する。

以上の結果から、今回用いた2種類のフッ化アルキル基含有リン酸エステル類を混合した電解液は、可燃性の有機溶媒を含有しているにもかかわらず、いずれも難燃性が良好に発現するものといえる。

3.2 LiFePO₄ を正極活物質に用いた小形リチウムイオン二次電池の電気化学的性能

まず、Fig. 1 に、LiFePO₄ を正極活物質に用いた小形リチウムイオン二次電池の各率放電性能を示す。今回検討したフッ化アルキル基含有リン酸エステル類を用いた電池の5 CmA 放電容量は、いずれも0.2 CmA のものに対して90%以上の値が得られ、通常の電解液を用いた電池とほぼ同等の性能を示すことがわかる。TFEP と TFPP を比較すると、アルキル鎖長の短いTFEPを混合しているものの方がより良好な結果となっている。これは、電解液にフッ化アルキル基含有リン酸エステル類を混合すると、その粘度に依存して電解液の粘度は高くなるとともに、イオン伝導度が低くなる²⁾が、充分速いリチウムイオンの拡散速度が維持できており、放電反応に必要な正極活物質へのリチウムイオンの供給が可能となっているためと考えられる。

つぎに、Fig. 2 に、放電温度依存性能を示す。放電容量は温度の低下にもなって低下し、その傾向は、

高率放電性能と同様に、より粘度が高いTFPPを混合しているものの方が顕著である。

また、Fig. 3 に、45 °C における充放電サイクル性

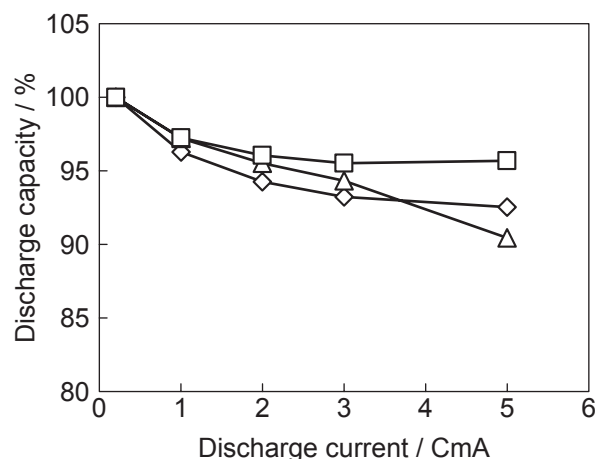


Fig. 1 Effect of phosphate additives in electrolyte on discharge capacity of LiFePO₄/C lithium-ion test cells at 25 °C. Concentration of phosphate in electrolyte is no addition (◇), 30% TFEP (□), and 30% TFPP (△). Vertical scale is normalized by rated capacity of the cell. Charging condition : 1.0 CmA to 3.6 V at 25 °C; Discharging condition : 0.2, 1, 2, 3, and 5 CmA to 2.0 V. C is based on rated capacity of cell.

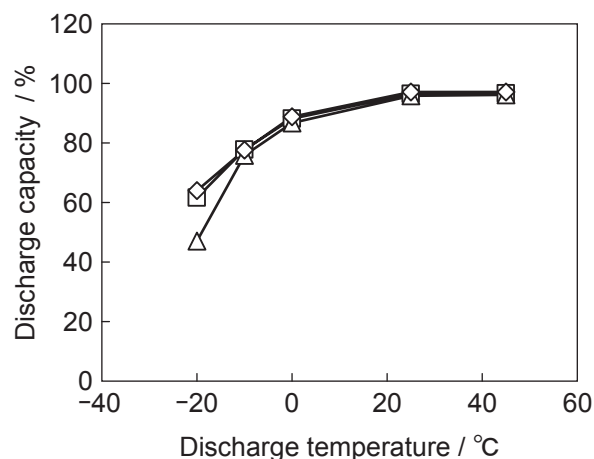


Fig. 2 Effect of phosphate additives in electrolyte on discharge capacity of LiFePO₄/C lithium-ion test cells at various temperatures. Concentration of phosphate in electrolyte is no addition (◇), 30% TFEP (□), and 30% TFPP (△). Vertical scale is normalized by rated capacity of the cell. Charging condition : 1.0 CmA to 3.6 V at 25 °C; Discharging condition : 1 CmA to 2.0 V at 45, 25, 0, -10 and -20 °C. C is based on rated capacity of cell.

能を示す。いずれのフッ化アルキル基含有リン酸エステル類を混合した電池でも急激な容量低下がおこることはなく、200 サイクル経過後の容量維持率は、TFEP を用いた場合でも 85% 以上、特に TFPP では 90% 以上を維持しており、通常の電解液と同等以上の良好な充放電サイクル性能を示すことがわかる。

以上の結果から、フッ化アルキル基含有リン酸エステル類を難燃化剤として混合した難燃性電解液を、 LiFePO_4 を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池に適用することにより、電解液の難燃性と高い電池性能とを両立できるリチウムイオン二次電池が得られるものといえる。

3.3 「複合システム」電極を正極に用いた小形リチウムイオン二次電池の電気化学的性能

3.2 節で得られた結果をもとに、フッ化アルキル基含有リン酸エステルとして、高率放電特性とサイクル充放電特性のいずれも良好であった TFPP を、また、電池の高出力化をはかるために、電解液を主に構成する有機溶媒として、DEC よりも粘度が低い鎖状カーボネートである DMC および EMC を選択し、さらに、電池の高エネルギー密度化をはかるために、正極に $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) と LiFePO_4 とを混合した「複合システム」電極を用いた小形リチウムイオン二次電池を作製し、評価した。

まず、Fig. 4 に、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)、

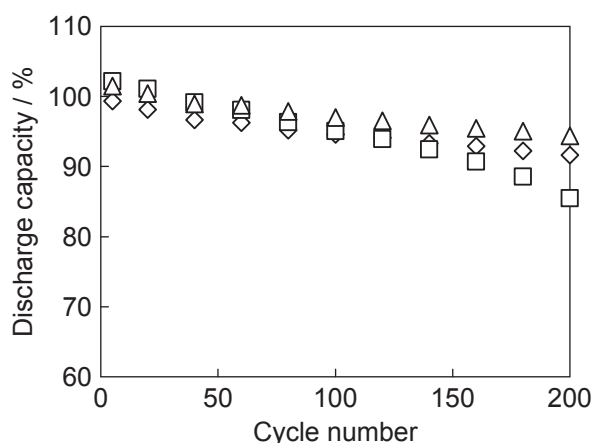


Fig. 3 Effect of phosphate additives in electrolyte on cycle life performance of LiFePO_4/C lithium-ion test cells at 45 °C. Concentration of phosphate in electrolyte is no addition (◇), 30% TFEP (□), and 30% TFPP (△). Vertical scale is normalized by rated capacity of the cell. Charging condition: 1.0 CmA to 3.6 V; Discharging condition: 1 CmA to 2.0 V. C is based on rated capacity of cell.

または「複合システム」電極を正極に用いた小形リチウムイオン二次電池の各率放電性能を示す。いずれの電池も、5 CmA 放電容量は、0.2 CmA のものに対して 85% 以上の値が得られることがわかる。また、含リチウム遷移金属複合酸化物のみを用いた電池は、TFPP を混合した電解液を用いた場合、電解液粘度の上昇により高率放電性能が低下するのに対して、「複合システム」電極を用いた電池は、TFPP を混合した電解液を用いた場合にも、より良好な高率放電特性が得られ、通常の電解液を用いた場合とほぼ同等の性能

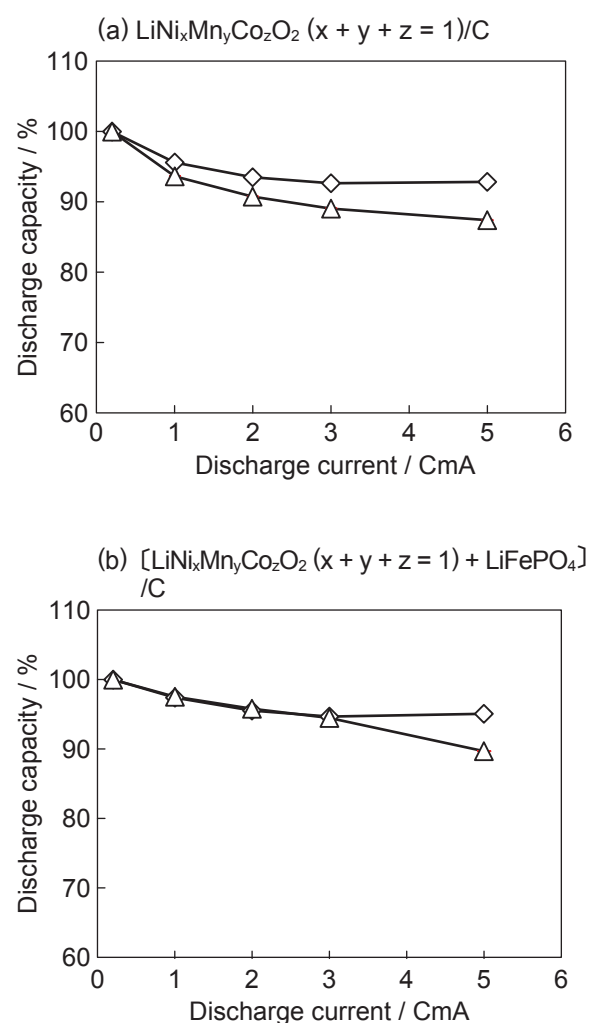


Fig. 4 Discharge performance of (a) $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)/C and (b) $[\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) + LiFePO_4]/C lithium-ion test cells with electrolyte containing phosphates including alkyl fluoride at 25 °C. Electrolyte with various phosphates: base electrolyte (◇) and containing 30 mass% TFPP (△). Charging condition: 1.0 CmA to 4.2 V; Discharging condition: 0.2, 1, 2, 3, and 5 CmA to 2.0 V. C is based on rated capacity of cell.

を示すことがわかる。したがって、「複合システム」電極を用いたセルの方が、難燃化電解液を適用した場合にも出力特性の低下を抑制できる可能性があるといえる。

つぎに、Fig. 5 に、放電温度依存性能を示す。放電容量は温度の低下とともに低下し、その傾向は、高率放電特性と同様に、電解液を構成する主な有機溶媒よりも粘度が高い TFPP を混合した場合の方が顕著であることがわかる。

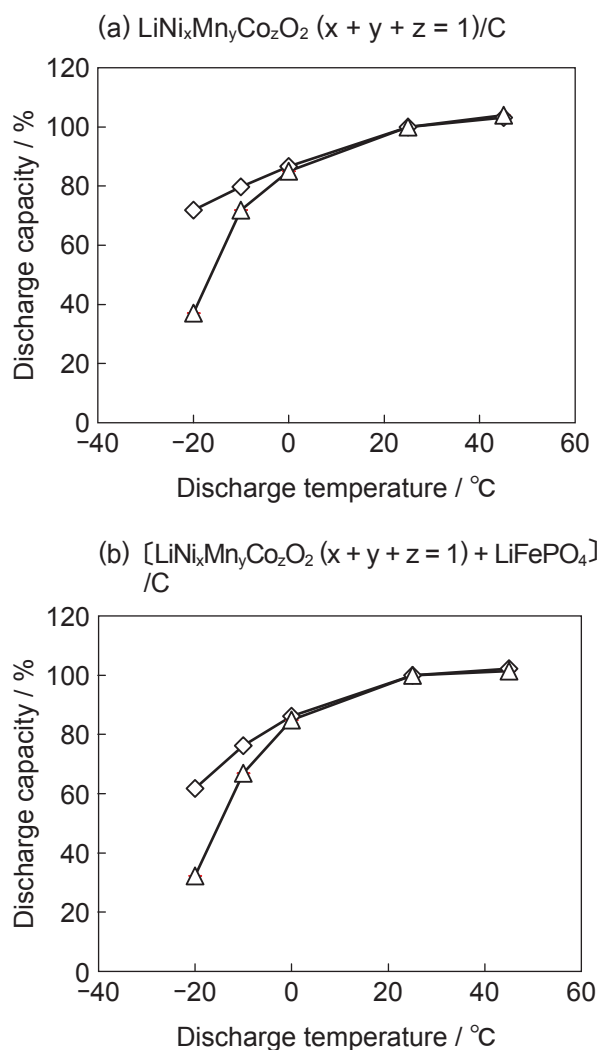


Fig. 5 Discharge performance of (a) $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)/C and (b) $[\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) + LiFePO_4]/C lithium-ion test cells with electrolyte containing phosphates including alkyl fluoride at various temperatures. Electrolyte with various phosphates : base electrolyte (◇) and containing 30 mass% TFPP (△). Charging condition : 1.0 CmA to 4.2 V at 25 °C ; Discharging condition : 1 CmA to 2.0 V at 45, 25, 0, -10 and -20 °C. C is based on rated capacity of cell.

また、Fig. 6 に、45 °Cにおける充放電サイクル性能を示す。どちらの正極を用いた電池でも、TFPP を混合した電解液を用いた場合にも、急激な容量低下がおこることはなく、200 サイクル後の容量保持率は 90% 以上を維持しており、 LiFePO_4 を正極活性物質に用いた電池での結果と同様、通常の電解液と同等以上の良好な充放電サイクル性能を示すことがわかる。

つぎに、Table 4 に、各電池の質量エネルギー密度および出力密度の値を示す。TFPP を混合した電解液を用いた場合にも、正極に「複合システム」電極を用

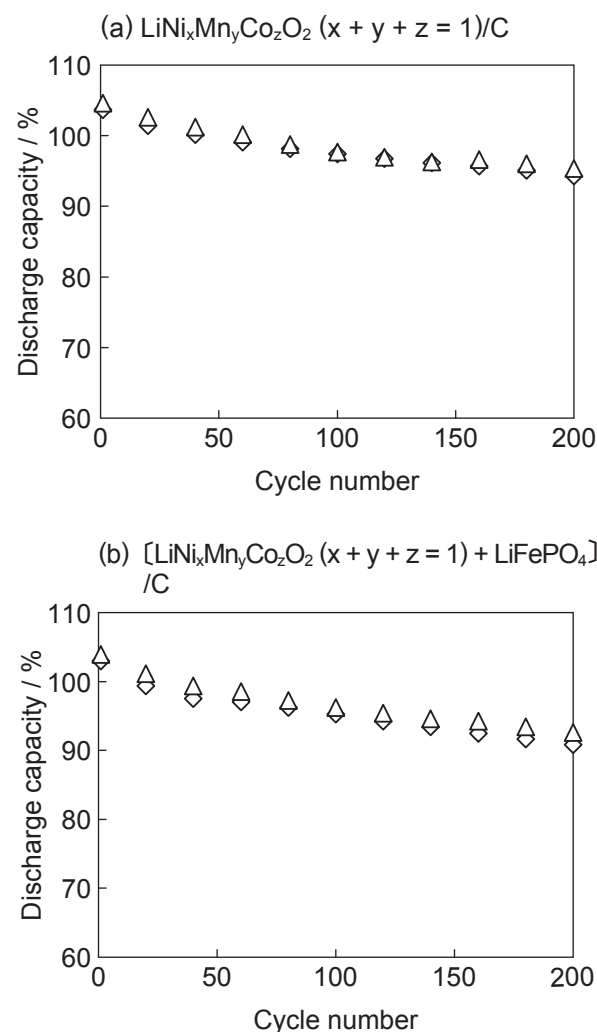


Fig. 6 Cycle life performance of (a) $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)/C and (b) $[\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) + LiFePO_4]/C lithium-ion test cells with electrolyte containing phosphates including alkyl fluoride at 45 °C. Electrolyte with various phosphates : base electrolyte (◇) and containing 30 mass% TFPP (△). Charging condition : 1.0 CmA to 4.2 V ; Discharging condition : 1 CmA to 2.0 V. C is based on rated capacity of cell.

Table 4 Specific energy and specific power of lithium-ion test cells. Test condition of specific power : state of charge is 50% ; out put time is 10 sec.

Positive active Materials	Phosphates including alkyl fluoride	Specific energy / Wh kg ⁻¹	Specific power / W kg ⁻¹
LiNi _x Mn _y Co _z O ₂ (x + y + z = 1)	No additive	124.0	1964
	30% TFPP	118.9	1234
LiNi _x Mn _y Co _z O ₂ (x + y + z = 1)	No additive	119.6	1016
+ LiFePO ₄	30% TFPP	114.5	727

いることによって、質量エネルギー密度は、100 Wh kg⁻¹以上を達成したが、充電深度50%における10秒後出力密度については、通常の電解液を用いた電池と比較して低下した。これは、粘度が高いTFPPを混合したことによる電解液の粘度上昇に起因するものと考えられ、今後の検討課題である。

以上の結果から、フッ化アルキル基含有リン酸エステル類を難燃化剤として混合した難燃性電解液と、「複合システム」電極を用いることにより、高い充放電サイクル性能をはじめとして、すぐれた電気化学的性能を示す高性能リチウムイオン二次電池の構築が可能になるものといえる。

4 結言

フッ化アルキル基含有リン酸エステル類を、難燃化剤として混合した電解液の難燃性を評価した。また、これらの電解液と、ポリアニオン正極活物質または「複合システム」電極を用いたリチウムイオン二次電池の電気化学的性能を評価した。その結果、特定の構造をもつフッ化アルキル基含有リン酸エステルを難燃化剤として混合することにより、十分な電解液難燃化効果を得られることが確認できた。また、これらの難燃性電解液を、ポリアニオン正極活物質または「複合システム」電極を用いたリチウムイオン二次電池に適用することにより、電解液の難燃化と、高い充放電サイクル性能をはじめとした良好な電池特性の両立が可能となることを実証できた。今後、これらの難燃化電解液と、「複合システム」電極をはじめとする電極の性能

改善技術を融合することにより、リチウムイオン二次電池のさらなる高性能化と安全性向上の両立が期待できる。

謝 辞

本研究の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO 技術開発機構)委託事業「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発」により実施したものである。

文 献

- 1) Suguru Kozono, Hiroe Nakagawa, Tokuo Inamasu, Yoshihiro Katayama, and Toshiyuki Nukuda, *GS Yuasa Technical Report*, **2** (1), 26 (2005).
- 2) Hiroe Nakagawa, Yukiko Fujino, Tokuo Inamasu, and Toshiyuki Nukuda, *GS Yuasa Technical Report*, **5** (2), 32 (2008).
- 3) Hiroe Nakagawa, Yukiko Fujino, Suguru Kozono, Yoshihiro Katayama, Toshiyuki Nukuda, Hajime Matsumoto, Hikari Sakaebe, and Kuniaki Tatsumi, *GS Yuasa Technical Report*, **3** (1), 26 (2006).
- 4) Hiroe Nakagawa, Yukiko Fujino, Suguru Kozono, Yoshihiro Katayama, Toshiyuki Nukuda, Hikari Sakaebe, Hajime Matsumoto, and Kuniaki Tatsumi, *J. Power Sources*, **174**, 1021 (2007).
- 5) Naoaki Yabuuchi and Tsutomu Ohzuku, *J. Power Sources*, **119-121**, 171 (2003).
- 6) Atsuo Yamada, Sai-Cheong Chung, and Koichiro Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A224 (2001).
- 7) Yoshinobu Yasunaga, Takashi Egawa, Hiroe Nakagawa, Tokuo Inamasu, Yoshihiro Katayama, Toshiyuki Nukuda, and Toshio Murata, *GS Yuasa Technical Report*, **5** (1), 27 (2008).
- 8) Akihiro Fujii, Yuta Kashiwa, Yukiko Fujino, Mariko Kohmoto, Toru Tabuchi, Tokuo Inamasu, and Toshio Murata, *GS Yuasa Technical Report*, **5** (2), 27 (2008).