

フッ素化リン酸エステルを含む難燃性電解液を用いた高安全かつ高性能な 12 Ah 級リチウムイオン電池の開発

Development of Higher Safety 12 Ah-class Lithium-ion Cells with High Performance Using Flame-resistant Electrolyte Containing Fluorinated Phosphate

柴田 洋平* 鋤納 功治* 田 潤 徹*
稲 益 徳 雄* 奥 山 良 一*

Yohei Shibata Koji Sukino Toru Tabuchi
Tokuo Inamasu Ryoichi Okuyama

Abstract

The application of flame-resistant electrolyte to 12 Ah-class lithium-ion cells using positive electrode with $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2 - \text{LiFePO}_4$ ($x + y + z = 1$) mixed active materials has been investigated to improve their safety performance. The electrolyte contained 30 vol.% of tris (2,2,3,3-tetrafluoropropyl) phosphate (TFPP) as flame retardant additive to the base electrolyte of $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$ in mixed solvent of ethylenecarbonate (EC): dimethylcarbonate (DMC): ethylmethylcarbonate (EMC) = 1:1:1 in volume. The following three features were obtained from the investigation on various electrochemical performance tests of these cells. First, the cell shows practicable high rate discharge capability. The delivered capacity is 95% of that at 0.33 CA (3.8 A) even at large current of 5 CA (57.5 A). Second, the discharge performances at a wide range of temperature from -20 to $55 \text{ }^\circ\text{C}$ are approximately equal to the case of base electrolyte. Third, the cycle and storage life performances at high temperature are superior to those of base electrolyte.

Key words: Lithium-ion cells; Flame-resistant electrolyte; Phosphate.

1 緒言

リチウムイオン電池は、そのエネルギー密度の高さ

から、携帯電話やノートブック形 PC など小形携帯機器用途の二次電池としての地位を確立している。今後、ハイブリッド自動車 (HEV)、プラグインハイブリッド自動車 (PHEV)、電気自動車 (EV) などの移動体用電源や、電力貯蔵、非常誘導灯などの産業用電源な

* 研究開発センター 第二開発部

ど、中・大形用途への展開が期待されている。このような新たな用途に向けて、安全かつ高性能なリチウムイオン電池の開発が求められている。

現在、リチウムイオン電池の電解液には、一般的に、低沸点かつ低引火点の可燃性有機溶媒にリチウム塩を溶解させたものを用いている。そのため、漏液時、または誤使用などの異常時に電解液が噴出した場合には、その蒸気に引火して燃焼する可能性がある。従来から、過充電・過放電防止や異常温度上昇等の検知のために外部保護回路を用いるなどの安全化対策がとられているが、さらなる安全性向上のためには、材料面からの本質的な安全化技術の確立が必要である。

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)}の電解液の適用を提案してきた。そして、種々の難燃性溶媒の中で、フッ素化リン酸エステル⁵⁾の難燃性がもっとも高く、これを従来の有機電解液に一定量混合した電解液を0.6 Ah級の小型電池に適用することによって、従来の電解液と同程度の電池特性も得られることを実証した⁵⁾。

さらに、われわれは、2007年度から新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）委託事業「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発」において、次世代自動車、とくにPHEV向けの高安全かつ高性能なリチウムイオン電池の開発を目的として、三成分系活物質（ $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, $x + y + z = 1$ ）とリン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）とを混合した「複合システム」正極を備えた12 Ah級のリチウムイオン電池の開発を進めている⁶⁾。

本研究では、このリチウムイオン電池に難燃性電解液を適用し、その電気化学的性能を評価した結果を報告する。

2 実験

2.1 電解液の調製

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、 1.0 mol dm^{-3} の LiPF_6 を溶解させたものをベース電解液とした。難燃

性電解液は、ベース電解液に対して、フッ素化リン酸エステルである Tris (2,2,3,3-tetrafluoropropyl) phosphate (TFPP) を 30 vol.% 混合添加することによって調製した。TFPP の化学式および物性値を Table 1 に示す。また、ベース電解液および難燃性電解液の物性値を Table 2 に示す。なお、電解液の粘度は、円錐-平板形回転式粘度計、イオン伝導度は交流インピーダンス法によって測定した。

2.2 電池の製作

2.1 節で調製した電解液を用いて、12 Ah 級のリチウムイオン電池を製作した。その電池の仕様および外観を Table 3 および Fig. 1 にそれぞれ示す。正極には LiFePO_4 と $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) との混合活物質（複合システム）を、負極にはグラファイトを、セパレータにはポリオレフィン系微多孔膜をそれぞれ用いた。

2.3 電気化学的性能の評価

2.2 節で製作した電池の電気化学的な充放電性能および寿命性能をつぎの試験項目および条件によって評価した。なお、C の値は 11.5 とした。

(1) 充放電特性

充電：1 CA (11.5 A) の電流で 4.2 V まで、その後定電圧で合計 3 h (25 °C)。

放電：1 CA の電流で 2.0 V まで (25 °C)。

(2) 放電率依存性

充電：1 CA の電流で 4.2 V まで、その後定電圧で合計 3 h (25 °C)。

放電：0.33, 0.5, 1, 2, および 5 CA の電流で 2.0 V まで (25 °C)。

Table 2 Physical and electrical properties of electrolyte for 12 Ah-class lithium-ion cells. Flame-resistant electrolyte: 30 vol.% TFPP to base electrolyte of 1.0 mol dm^{-3} LiPF_6 in mixed solvent of EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 in volume.

Electrolyte	Viscosity (20 °C) / mPa s	Density / g cm^{-3}	Ionic conductivity (20 °C) / mS cm^{-1}
Flame-resistant electrolyte	10.3	1.37	3.6
Base electrolyte	3.1	1.23	10.1

Table 1 Structural formula and physical properties of TFPP.

	Structural formula	Molecular mass	Viscosity (20 °C) / mPa s	Density / g cm^{-3}
tris (2,2,3,3-tetrafluoropropyl) phosphate [TFPP]	$(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	440	49.1	1.65

(3) 放電温度依存性

充電：1 CA の電流で 4.2 V まで、その後定電圧で合計 3 h (25 °C).

放電：1 CA の電流で 2.0 V まで (-20, 0, 25, 40, 45, および 55 °C).

(4) 放電 V-I 特性

充電：1 CA の定電流で充電状態 (SOC) が 30 および 50% まで.

放電：1, 3, 5 および 10 CA の定電流で 10 秒間.

(5) 最大出力

放電 V-I 特性にあらわれる直線関係を下限電圧の 2.0 V まで外挿したときの電流値と下限電圧との積から算出した.

(6) 高温充放電サイクル寿命性能

充電：1 CA の電流で 4.2 V まで、その後定電圧で合計 3 h (45 °C).

放電：1 CA の電流で 2.0 V まで (45 °C).

初期, 100, 300, および 500 サイクル後に SOC 30% における放電 V-I 特性を測定した. 放電 V-I 特性にあらわれる直線関係の傾きから直流抵抗 (DCR) を算出した.

(7) 高温保存性能

保存：60 °C, SOC 90% において 30 日間無負荷状態で保存.

初期, 30, 60, および 90 日後に容量確認, および SOC 30% における放電 V-I 特性試験を実施した. 容量確認試験の条件はつぎのとおりである.

充電：1 CA で 4.2 V まで、その後定電圧で合計 3 h (25 °C).

放電：1 CA で 2.0 V まで (25 °C).

3 結果および考察

3.1 充放電性能

試験電池の 25 °C, 1 CA における充放電特性をベース電解液の場合と比較して Fig. 2 に示す. 図から, 難燃性電解液を用いた電池は, ベース電解液の場合と比較して, 充放電曲線の分極が若干大きくなるが, 同等の放電容量が得られることがわかる.

つぎに, 大電流での放電性能を確認するために, 0.33 ~ 5 CA まで電流値を変えた場合の容量を調査した.

Table 3 Specifications of 12 Ah-class lithium-ion cell.

Positive active material	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2 (x + y + z = 1) + \text{LiFePO}_4$
Negative active material	Graphite
Separator	Polyolefin microporous film
Base electrolyte	$1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$ in EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 in volume
Nominal voltage / V	3.62
Nominal capacity / Ah	12
Dimensions / mm	W 112 × D 21 × H 81
Mass / g	350

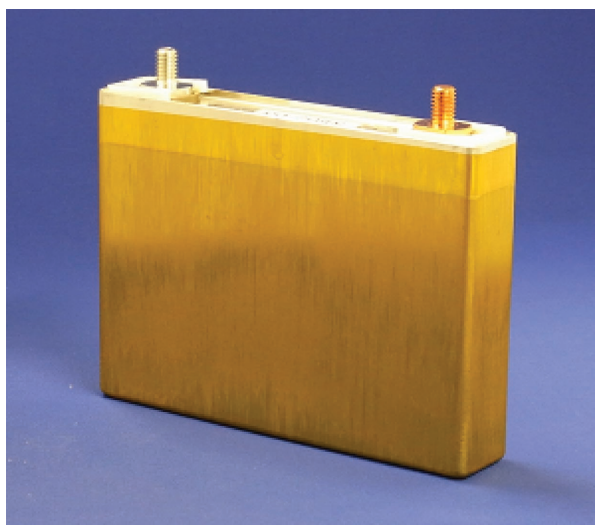


Fig. 1 Outer appearance of 12 Ah-class lithium-ion cell.

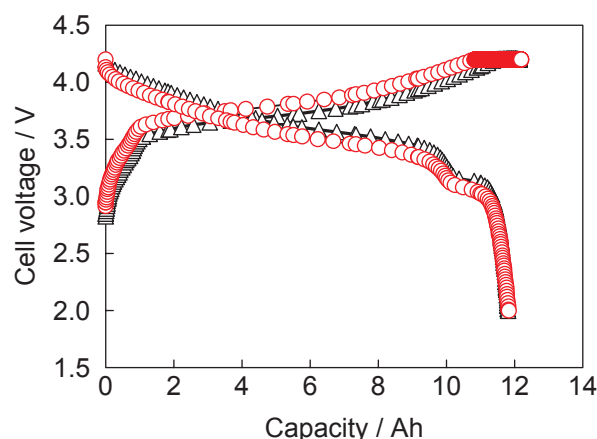


Fig. 2 Charge-discharge characteristics of 12 Ah-class lithium-ion cells with flame-resistant electrolyte (○), and base electrolyte (△) at 25 °C. Charging condition : 1 CA (11.5 A) to 4.2 V for 3 hours in total at 25 °C ; Discharging condition : 1 CA to 2.0 V at 25 °C . Flame-resistant electrolyte : 30 vol.% TFPP to base electrolyte of $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$ in mixed solvent of EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 in volume.

その結果を、Fig. 3に示す。なお、各放電率における容量は、0.33 CAを100とした時の割合として示している。難燃性電解液を用いた電池の放電性能は、ベース電解液の場合と比較して、2 CAまでは同等であるが、5 CAでは若干低くなる。このことは、難燃性電解液のイオン伝導度がベース電解液と比較して低いことに起因するものと考えられる。しかしながら、若干低いものの、5 CAという大電流放電においても、0.33 CA放電時の95%であり、実用に支障のない高い容量が得られる。

つぎに、放電温度の影響を検討するために、 $-20 \sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$ まで周囲温度を変えた場合の容量を調査した。その結果を、Fig. 4に示す。なお、各放電温度における容量は、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ を100とした時の割合として示している。図から、難燃性電解液を用いた電池の放電性能は、 $-20 \sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$ の幅広い温度領域において、ベース電解液の場合とほぼ同等であることがわかる。

つぎに、試験電池の質量エネルギー密度とSOC 30および50%における質量出力密度とをTable 4に示す。表から、難燃性電解液を用いた電池の質量エネルギー密度は、 121.0 Wh kg^{-1} であり、 120 W kg^{-1} 以上の高い質量エネルギー密度が得られていることがわかる。その値は、ベース電解液の 124.5 Wh kg^{-1} に比較して若干低い。これは、難燃性電解液の密度 (1.37

g cm^{-3}) がベース電解液 (1.23 g cm^{-3}) と比較して高いことに起因するものである。一方、SOC 30および50%における質量出力密度はともに、ベース電解液の場合と比較して大幅に低くなっている。これは、難燃性電解液のイオン伝導度が低いことに起因するものと考えられる。

3.2 寿命性能

高温環境下における寿命性能を評価するために、 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ での充放電サイクルにおける放電容量およびDCRの推移を調査した。その結果を、Fig. 5に示す。なお、各サイクルにおける容量は、1サイクル目を100とした時の割合として、DCRは初期の値に対する変化率として示している。図から、難燃性電解液を用いた電

Table 4 Specific energy and specific power of 12 Ah-class lithium-ion cells. Test condition of specific power: State of charge is 30 and 50%; Output time is 10 sec.; Flame-resistant electrolyte: 30 vol.% TFPP to base electrolyte of $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$ in mixed solvent of EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 in volume.

Electrolyte	Specific energy / Wh kg^{-1}	Specific power at SOC 30% / W kg^{-1}	Specific power at SOC 50% / W kg^{-1}
Flame-resistant electrolyte	121.0	1013	1260
Base electrolyte	124.5	1501	2170

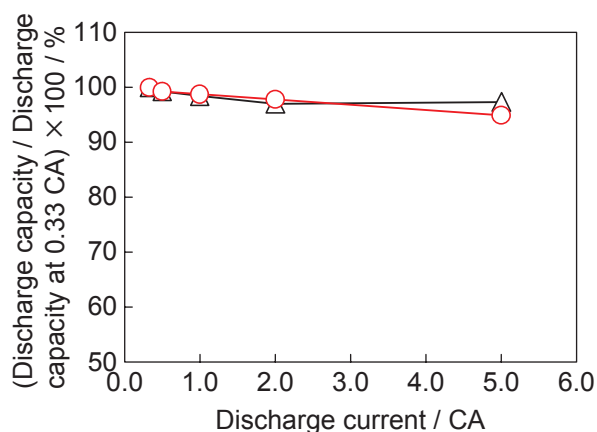


Fig. 3 High rate discharge capability of 12 Ah-class lithium-ion cells with flame-resistant electrolyte (○), and base electrolyte (△) at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Charging condition: 1 CA to 4.2 V for 3 hours in total at $25 \text{ }^\circ\text{C}$; Discharging condition: 0.33, 0.5, 1, 2, and 5 CA ($C = 11.5$) to 2.0 V at $25 \text{ }^\circ\text{C}$; Flame-resistant electrolyte: 30 vol.% TFPP to base electrolyte of $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$ in mixed solvent of EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 in volume.

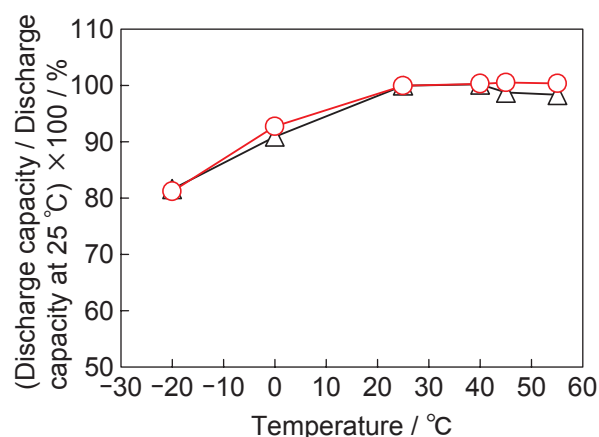


Fig. 4 Discharge performance of 12 Ah-class lithium-ion cells with flame-resistant electrolyte (○), and base electrolyte (△) at various temperatures. Charging condition: 1 CA (11.5 A) to 4.2 V for 3 hours in total at $25 \text{ }^\circ\text{C}$; Discharging condition: 1 CA to 2.0 V at 55, 45, 40, 25, 0, and $-20 \text{ }^\circ\text{C}$; Flame-resistant electrolyte: 30 vol.% TFPP to base electrolyte of $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$ in mixed solvent of EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 in volume.

池の500サイクル経過後における容量保持率は、ベース電解液の場合とほぼ同等であることがわかる。また、SOC 30%におけるDCRの増加率は、ベース電解液の場合と比較して低いことがわかる。

つぎに、高温保存性能を調べるために、60℃、SOC 90%で保存した場合の放電容量およびDCRの推移をFig. 6に示す。なお、各保存期間における容量は、初期を100とした時の割合として示している。図から、60℃、SOC 90%という高温かつ高い充電状態での保存においても、難燃性電解液を用いた電池の容量保持率は、ベース電解液の場合と比較して高いことがわかる。また、その電池のSOC 30%におけるDCRの増加率は、ベース電解液の場合と比較して低いことがわかる。したがって、この電解液をPHEV用の電池に適用することによって、抵抗増加の小さい長寿命電池の構築が可能であるといえる。

このように、フッ素化リン酸エステル(TFPP)を有機電解液に混合することによって、寿命試験におけるDCRの増加が抑制される要因を検討するために、電解液の主溶媒であるEC、DMC、EMC、およびTFPPのHOMOエネルギーを計算によって算出した。その結果をFig. 7に示す。なお、HOMOエネルギーの値が小さいほど、高い耐酸化性を示す。図から、

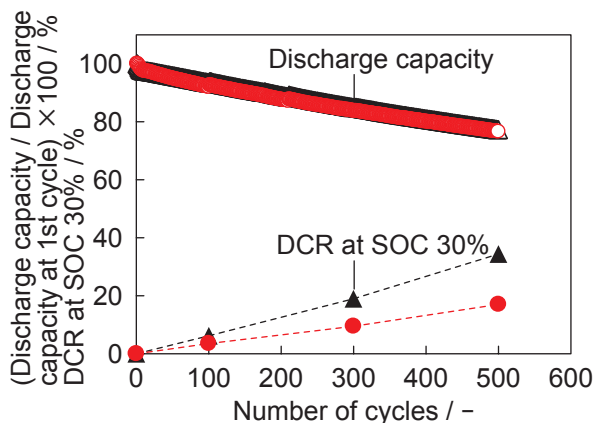


Fig. 5 Cycle life performance of 12 Ah-class lithium-ion cells with flame-resistant electrolyte (○, ●), and base electrolyte (△, ▲) at 45 °C. Charging condition : 1 CA (11.5 A) to 4.2 V for 3 hours in total at 45 °C; Discharging condition: 1 CA to 2.0 V at 45 °C. DCR was calculated from slope of linear relation region appeared in V-I characteristics obtained by various currents for 10 seconds at SOC 30% at 25 °C; Flame-resistant electrolyte: 30 vol.% TFPP to base electrolyte of 1.0 mol dm⁻³ LiPF₆ in mixed solvent of EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 in volume.

TFPPの耐酸化性は、EC、DMC、およびEMCと比較して高いことがわかる。このことから、ベース電解液にTFPPを混合添加することによって、正極上での電解液の酸化分解が抑制されるために、寿命性能が高くなるものと考えられる。

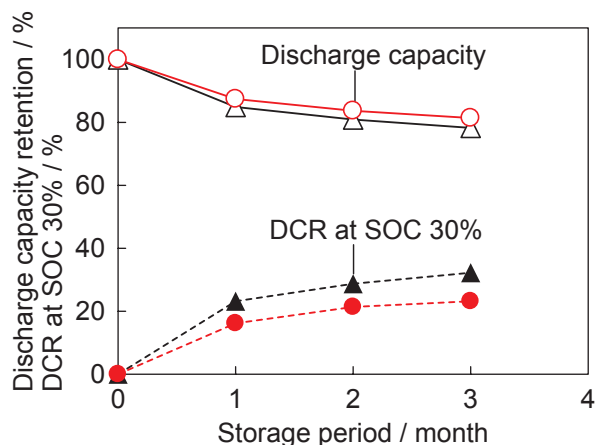


Fig. 6 Capacity retention of 12 Ah-class lithium-ion cells with flame-resistant electrolyte (○, ●), and base electrolyte (△, ▲) at SOC 90% at 60 °C. Monthly capacity check conditions: Discharge of 1 CA (11.5 A) to 2.0 V after charging of 1 CA to 4.2 V for 3 hours in total at 25 °C. DCR was calculated from slope of linear relation region appeared in V-I characteristics obtained by various currents for 10 seconds at SOC 30% at 25 °C; Flame-resistant electrolyte: 30 vol.% TFPP to base electrolyte of 1.0 mol dm⁻³ LiPF₆ in mixed solvent of EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 in volume.

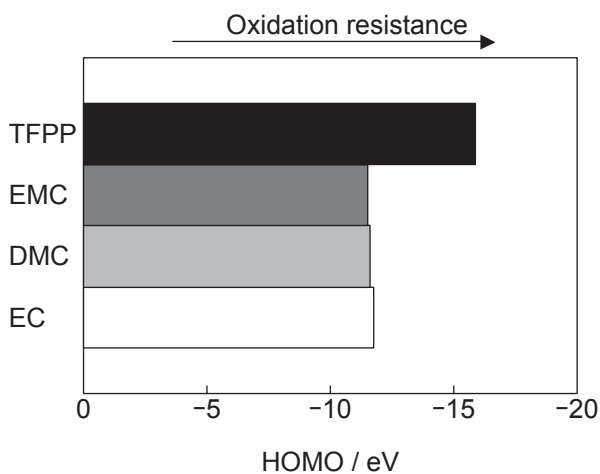


Fig. 7 Calculation values of HOMO energies for various solvents.

4 結言

フッ素化リン酸エステルを含む難燃性電解液を用いた12 Ah級のリチウムイオン電池を製作し、その電気化学的性能を評価した。その結果、難燃性電解液を用いた電池は、ベース電解液の場合と比較して、出力密度が低いものの、ベース電解液と同等の高率および低温放電性能を示し、さらに、寿命性能にすぐれていることがあきらかになった。したがって、フッ素化リン酸エステル等の難燃性溶媒を含む難燃性電解液を適用することによって、安全性と寿命性能とを兼ね備えた次世代自動車用高性能リチウムイオン電池の構築が期待できる。

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り、関係各位に深く感謝いたします。

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) Hiroe Nakagawa, Yohei Shibata, Tokuo Inamasu, and Toshio Murata, *GS Yuasa Technical Report*, **6** (2), 7 (2009).
- 6) Koji Sukino, Takashi Egawa, Toru Tabuchi, Tokuo Inamasu, and Toshio Murata, *The 50th Battery Symposium in Japan Proceedings*, 3 (2009).