

高電圧作動リチウムイオン電池への フッ素化エステル溶媒の適用と 低温充放電サイクル性能の改善

Application of Fluorinated Esters for Lithium-ion Cells Operated at High Voltage and Improvement of Cycle Life Performance at Low Temperature

岸 本 顕* 遠 藤 大 輔* 佐々木 丈*

Akira Kishimoto Daisuke Endo Takeshi Sasaki

Abstract

Lithium-ion cells with conventional EC : EMC-system electrolyte cause severe capacity fading during charge / discharge cycling test when they are operated at high voltage. In this study, electrolytes containing fluorinated esters, i.e. methyl-3,3,3-trifluoropropionate (FMP), was investigated in order to improve cycle life performance of the cells operated at the high voltage. Especially, fluoroethylene carbonate (FEC) : FMP-system electrolyte with low FEC ratio was found to show good cycle life performance at 45°C. On the other hand, the electrolyte containing FMP induced capacity fading during charge / discharge cycling test at 0°C. This issue was improved by introducing 2,2,2-trifluoroethyl acetate (FEA) because of its high oxidative stability and low viscosity.

Key words: Lithium-ion battery, Electrolyte, Fluorinated ester

1 はじめに

近年、リチウムイオン電池のさらなるエネルギー密度向上が求められている。その手段の一つとして、電池の充電終止電圧を上げるなどの高電圧化が挙げられる。しかしながら、一般的な電解液(たとえば、環状カーボネートであるエチレンカーボネート(EC)と鎖状カーボネートであるエチルメチルカーボネート(EMC)の

混合溶媒)をもちいた場合、電池を高電圧作動させることにより、充放電サイクル性能が著しく低下してしまうという問題がある¹。この問題を解決するための方策としては、耐酸化性の高い溶媒^{2,3}や正極上に被膜を形成する添加剤⁴⁻⁶の適用などが報告されている。

これまでに、我々は耐酸化性の高い溶媒として、種々のフッ素化炭酸エステルについて検討を進めており、その中で、ECをフルオロエチレンカーボネート(FEC)に変更することで、25°Cでの優れた充放電サイクル性能および良好な高率放電性能を示すことを明らかに

* 研究開発センター 第二開発部

してきた¹。しかしながら、ECをFECに変更しただけでは、特に45℃のような高温環境下での充放電サイクル性能は不十分であり、さらなる改善が必要である。たとえば、EMCをより耐酸化性の高い溶媒へと変更することが考えられるが、一般的に耐酸化性の高い鎖状カーボネート系の溶媒は高粘性のものが多い^{7,8}。すなわち、EMCの代わりに、電子求引性を示すフッ素を含む2,2,2-トリフルオロエチルメチルカーボネート(TFEMC)などをもちいた場合には、電解液の粘度の増加を引き起こし、高率放電性能が著しく低下してしまうことを確認している¹。

本報告では、高電圧作動時の高率放電性能と高温充放電サイクル性能の両立を目的として、耐酸化性に優れ、粘度も比較的低いフッ素化エステル溶媒の適用を検討した。まず、3,3,3-トリフルオロプロピオン酸メチル(FMP)をもちいた電解液について、種々の物性および電気化学性能の評価結果を報告する。つぎに、高率放電性能および高温充放電サイクル性能に加えて、低温での充放電サイクル性能も並立させることを目的として、酢酸2,2,2-トリフルオロエチル(FEA)を混合した電解液の評価結果についても報告する。

2 実験方法







2.1 電解液の調製

EC:EMC(30:70), FEC:EMC(30:70), FEC:TFEMC(30:70), FEC:FMP(30:70), FEC:FEA(30:70), FEC:FMP(10:90), および FEC:FMP:FEA(10:50:40) からなる各種混合溶媒に 1.0 mol dm⁻³ の LiPF₆ を溶解させたものをもちいた。(括弧内はいずれも溶媒の vol.%)。本検討にもちいた溶媒の構造式および物性は Table 1 に示す。

2.2 電池作製

正極は、LiNi_xCo_yMn_zO₂ (x + y + z = 1) (NCM) 活物質、炭素系導電剤、および結着剤を混合したペーストを、アルミニウム箔上に塗布・乾燥したのち、プレス機をもちいて厚さ調整することによって作製した。負極は、炭素材料である活物質および結着剤を混合したペーストを、銅箔上に塗布・乾燥したのち、プレス機をもちいて厚さ調整することによって作製した。これらの正極、負極、およびポリオレフィン製の微多孔性セパレータを巻回したのち、アルミニウム製の角型電池ケースに挿入した。その後、2.1 節で調製した電解液を注入して密封し、1 Ah 級のリチウムイオン電池を作製した。

Table 1 Chemical structures, flash points, and viscosities of various solvents.

	Chemical structure	Flash point / °C	Viscosity (25°C) / mPa s
EC		143	1.9 (at 40°C)
FEC		128	4.10
EMC		23	0.65
TFEMC		33	0.99
FMP		27	0.83
FEA		11	0.65

2.3 溶媒および電解液の物性評価および電池の電気化学性能評価

2.3.1 粘度測定

各溶媒および電解液について、アントンパール社製の落球式の粘度計(測定可能温度: 5 ~ 100℃)をもちいて測定をおこなった。試験温度は 25, および 5℃とした。

2.3.2 イオン伝導度測定

各電解液について、ソーラートロン社製のインピーダンスアナライザをもちいて交流インピーダンス法により測定をおこなった。試験温度は 25, 0, および -20℃とした。

2.3.3 電解液の酸化分解電位測定

各電解液について、作用極には NCM, 対極には Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) をもちいた二極式の試験電池をもちいて 0.02 CmA にて定電流充電により評価をおこなった。通常、対極としては Li 金属をもちいることが多いが、電解液の還元の影響を極力除去するために、本試験では対極に LTO をもちいた。試験温度は 25℃とした。電圧平坦部が現れはじめた電圧を電解液が酸化分解した電圧とし、LTO の可逆電極電位が Li / Li⁺ の酸化還元反応電位に対して約 1.55 V 貴であることから⁹、得られた電圧に 1.55 V を加えた値を酸化分解電位と見積もることができる。また、電圧平坦部が現れはじめた点での正極の容量は理論容量とほぼ一致していることから、電圧平坦部が現れはじめた電圧が電解液の酸化分解に起因するものであることの妥当性を確認した。

2.3.4 各率放電試験

各電解液をもちいた電池の各率放電性能について、以下の条件にて充放電をおこなった。

充電：25℃，1 CmAにて定電流充電し，4.35 Vに到達後，定電圧にて充電時間が合計3 hとなるまで保持。

放電：25℃，0.2, 0.5, 1, 2, および5 CmAにて2.75 Vまで定電流放電。

2.3.5 充放電サイクル試験

各電解液をもちいた電池の充放電サイクル性能について、以下の条件にて繰り返し充放電をおこなった。

充電：45 または 0℃，1 CmAにて定電流充電し，4.35 Vに到達後，定電圧にて充電時間が合計3 hとなるまで保持。

放電：45 または 0℃，1 CmAにて2.75 Vまで定電流放電。

3 結果と考察

3.1 FMP をもちいた電池の性能評価

測定した電解液の粘度およびイオン伝導度を Table 2 に示す。FEC : FMP をもちいた電解液は FEC : TFEMC と比較すると、より低粘性であり、かつ高いイオン伝導度を示すものであった。また、それらの酸化分解電位測定結果を Fig. 1 に示す。FEC : FMP をもちいた電解液の酸化分解電位は、FEC : EMC をもちいた電解液よりも約 0.4 V 高い値を示し、FEC : TFEMC と同等の耐酸化性を有することが示された。

つぎに、FEC : FMP をもちいた電池の各率放電試験結果を Fig. 2 に示す。Table 2 に示したように粘度が高く、イオン伝導度も低い FEC : TFEMC をもちいた電池では、高率放電性能が著しく低下するのに対して、FEC : FMP をもちいた電池では、EC : EMC もしくは FEC : EMC をもちいた電池と同等の高率放電性能を示した。加えて、Fig. 3 に示す 45℃での充放電サイクル性能についても大幅に優れる結果となった。この結果は FEC : FMP の高い耐酸化性に起因すると推測される。なお FEC はガス発生をともない容易に還元分解するため、その混合比が多い場合にガス発生量が多くなることが知られている^{1,10}。そこで、以下の電池での充放電サイクル性能評価は FEC のガス発生による充放電サイクル性能への影響を低減するために、FEC 比率は 10 vol.% にて試験をおこなった。

Table 2 Viscosities and ionic conductivities of various electrolytes. Used Li salt is $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$.

Solvents (vol. %)	Viscosity (25°C) / mPa s	Ionic conductivity (25°C) / mS cm ⁻¹
EC : EMC (30 : 70)	3.23	9.59
FEC : EMC (30 : 70)	3.27	8.82
FEC : TFEMC (30 : 70)	5.27	4.40
FEC : FMP (30 : 70)	3.86	7.36

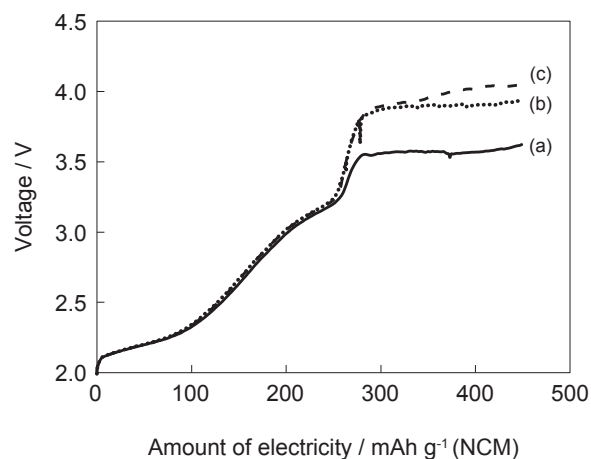


Fig. 1 Charge curves of NCM / LTO cells with (a) FEC : EMC (30 : 70), (b) FEC : TFEMC (30 : 70), and (c) FEC : FMP (30 : 70) -based electrolyte at 25°C.

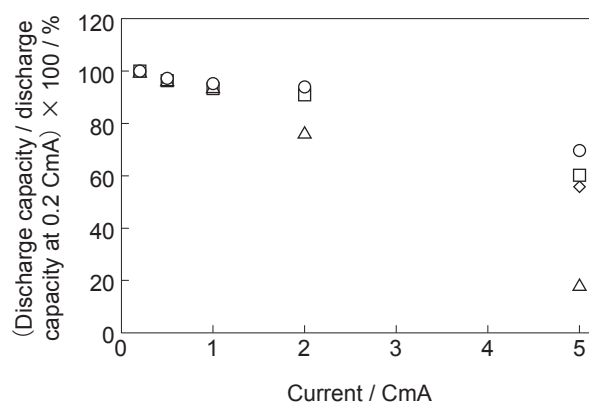


Fig. 2 Various rate discharge performances of NCM / Gr cells with (◇) EC : EMC (30 : 70), (□) FEC : EMC (30 : 70), (△) FEC : TFEMC (30 : 70), and (○) FEC : FMP (30 : 70) -based electrolyte at 25°C. Charge condition : 1 CmA to 4.35 V for 3 h in total; Discharge condition : 0.2, 0.5, 1, 2, and 5 CmA to 2.75 V.

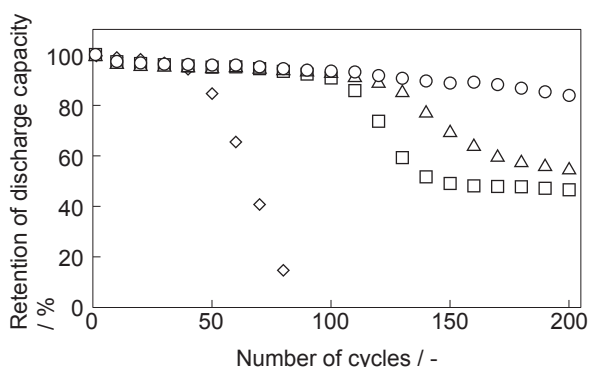


Fig. 3 Charge / discharge cycle performances of NCM / Gr cells with (◇) EC : EMC (30 : 70), (□) FEC : EMC (30 : 70), (△) FEC : TFEMC (30 : 70), and (○) FEC : FMP (30 : 70) -based electrolyte at 45°C. Charge condition : 1 CmA to 4.35 V for 3 h in total; Discharge condition : 1 CmA to 2.75 V.

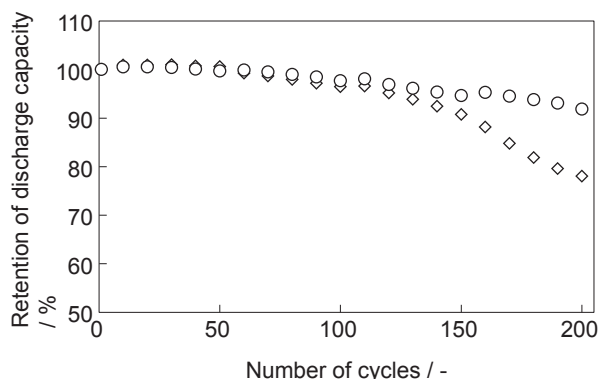


Fig. 4 Charge / discharge cycle performances of NCM / Gr cells with (◇) FEC : FMP (10 : 90), and (○) FEC : FMP : FEA (10 : 50 : 40) -based electrolyte at 0°C. Charge condition : 1 CmA to 4.35 V for 3 h in total; Discharge condition : 1 CmA to 2.75 V.

3.2 FEC:FMP をもちいた電解液への FEA の混合検討

リチウムイオン電池は 45°C などの高温だけではなく 0°C などの低温での充放電サイクル性能も持ち合わせる事が好ましい。しかしながら、Fig. 4 に示すように上述の FEC : FMP をもちいた電池の 0°C での充放電サイクル性能は、200 サイクル時点で容量維持率が 80% 以下となり、十分なものではなかった。そこで、高電圧作動時の高率放電性能および高温充放電サイクル性能に加えて、低温での充放電サイクル性能についても並立させるために、FMP と同じフッ素化エステル溶媒であり、より低粘性な FEA に着目した(構造式および物性は Table 3 に示す)。まず、FEC : FMP と同様に FEC : FEA の酸化分解電位について測定した結果を Fig. 5 に示す。FEA をもちいた電解液の酸化分解電位は、FMP をもちいた電解液と同等であることがわかる。この結果から、FEC : FMP をもちいた電解液へ FEA を混合することで、耐酸化性を損なうことなく、電池の低温性能を改善できることが期待される。一方で、Table 1 に示すように FEA は引火点が 11°C と低く、多量に混合した場合は、電解液が危険物第四類の第一石油類に分類されてしまうため、FEA の混合比は第二石油類となる FEC : FMP : FEA (10 : 50 : 40) とした。FEA を混合したときの粘度の変化を Table 3 に示す。FMP のうち 40 vol.% を FEA で置換することで、粘度が 25°C では 0.16 mPa s、5°C では 0.35 mPa s それぞれ低下し、FEA を混合することで低温において、より効果的に粘度の低減が可能であることを確認した。

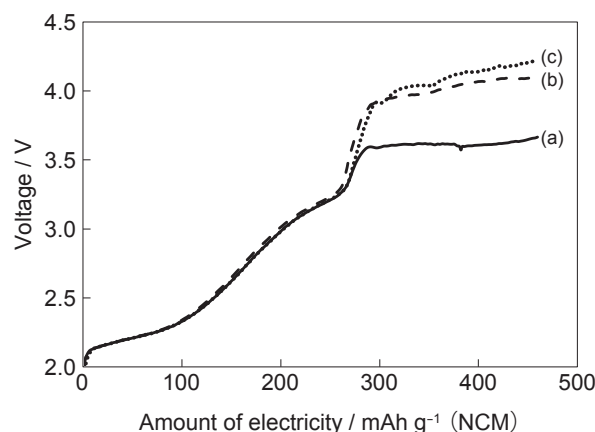


Fig. 5 Charge curves of NCM / LTO cells with (a) FEC : EMC (30 : 70), (b) FEC : FMP (30 : 70), and (c) FEC : FMP : FEA (30 : 70) -based electrolyte at 25°C.

Table 3 Viscosities of various electrolytes. Used Li salt is 1.0 mol dm⁻³ LiPF₆.

Solvents (vol. %)	Viscosity (25°C) / mPa s	Viscosity (5°C) / mPa s
FEC : FMP (10 : 90)	2.81	4.74
FEC : FMP : FEA (10 : 50 : 40)	2.65	4.39
FEC : FEA (10 : 90)	2.53	3.72

上記の電解液をもちいて、0℃での充放電サイクル試験をおこなったところ Fig. 4 に示すように、FMP のみをもちいた電池と比較すると 200 サイクルで 10% 以上容量維持率が改善した。この結果から、低粘性溶媒の適用が低温充放電サイクル性能の改善に有効であることが明らかとなった。

また、FEA の混合が高温での充放電サイクル性能に与える影響についても調査した。上記の電解液をもちいて、45℃での充放電サイクル試験をおこなったところ Fig. 6 に示すように、45℃での充放電サイクル性能は FEA を混合しても FMP のみを FEC に混合したものと同様に推移する結果が得られた。以上の結果から、FEA が FMP と同等の高い耐酸化性を示すものであると同時に、適切な溶媒組成を選択することで、環境温度によらず優れた高電圧充放電サイクル性能を示すことがわかった。

4 おわりに

充電設定電圧を上げたときの充放電サイクル性能の改善のために、FEC : FMP を電解液の溶媒としてもちいることで、高率放電性能の低下なく、優れた充放電サイクル性能を示す電池を得ることができた。また、FMP をもちいることで課題となった低温環境下での充放電サイクル性能の改善のために、より低粘性である FEA を混合した結果、45℃での充放電サイクル性能を良好に維持したまま、0℃での充放電サイクル性能の改善が可能となった。

5 謝辞

本検討にて使用した FMP および FEA は関東電化工業株式会社よりご提供いただきました。関係各位に感謝いたします。

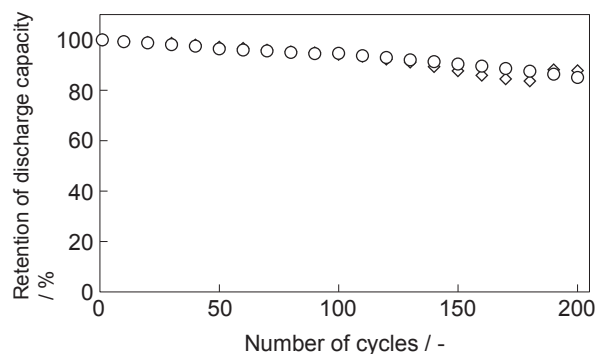


Fig. 6 Charge/discharge cycle performances of NCM / Gr cells with (◇) FEC : FMP (10 : 90), and (○) FEC : FMP : FEA (10 : 50 : 40) -based electrolyte at 45°C. Charge condition: 1 CmA to 4.35 V for 3 h in total; Discharge condition: 1 CmA to 2.75 V.

参考文献

1. A. Kishimoto, H. Nakagawa, T. Inamasu, and H. Yoshida, *GS Yuasa Technical Report*, **12** (2), 6 (2015).
2. L. Hu, Z. Xue, K. Amine, and Z. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A1777 (2014).
3. L. Xue, K. Ueno, S. Lee, and C. Angell, *J. Power Sources*, **262**, 123 (2014).
4. L. Yang, T. Markmaitree, and L. Lucht, *J. Power Sources*, **196**, 2251 (2011).
5. A. Cresce, and K. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A337 (2011).
6. X. Zuo, C. Fan, J. Liu, X. Xiao, J. Wu, and J. Nan, *J. Power Sources*, **229**, 308 (2013).
7. M. Takehara, N. Tsukimori, N. Nanbu, M. Ue, and Y. Sasaki, *Electrochemistry*, **71**, 1201 (2003).
8. T. Kitagawa, K. Azuma, M. Koh, A. Yamauchi, M. Kagawa, H. Sakata, H. Miyawaki, A. Nakazono, H. Arima, M. Yamagata, and M. Ishikawa, *Electrochemistry*, **78**, 345 (2010).
9. T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1431 (1995).
10. D. Y. Wang, N. N. Sinha, J. C. Burns, C. P. Aiken, R. Petibon, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A467 (2014).