

# イオン液体を用いた難燃性電解液の リチウムイオン二次電池への適用

## Application of Nonflammable Electrolyte with Ionic Liquid for Lithium-Ion Secondary Batteries

中 川 裕 江\* 藤 野 有希子\* 小 園 卓\* 片 山 禎 弘\*  
温 田 敏 之\* 松 本 一\*\* 栄 部 比夏里\*\* 辰 巳 国 昭\*\*

Hiroe Nakagawa Yukiko Fujino Suguru Kozono Yoshihiro Katayama  
Toshiyuki Nukuda Hajime Matsumoto Hikari Sakaebe Kuniaki Tatsumi

### Abstract

New electrolyte mixed with flammable organic solvent and nonflammable ionic liquid N-methyl-N-propylpiperidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (PP13-TFSL) has been investigated to improve the safety performance of lithium-ion secondary batteries. Nonflammability of the mixture-electrolyte appeared in the 40 mass% ratio of ionic liquid or more. It was found that even graphite negative electrode was able to perform in the mixture-electrolyte with graphite/LiCoO<sub>2</sub> test cell. The lithium-ion test cell with the mixture-electrolyte showed good discharge capacity almost the same as the cell with conventional organic electrolyte under the discharge current of 1 I<sub>t</sub>A. Thus the mixture-electrolyte was found to consist with nonflammability and good discharge performance for lithium-ion secondary batteries with graphite negative electrode.

*Key words*: Lithium-ion battery; Ionic liquid; Nonflammable electrolyte

### 1 緒言

電子機器用、電力貯蔵用、移動体用電源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持つ、小形電池市場を支える電池の一つである。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(例えば、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(例えば、LiPF<sub>6</sub>など)を溶解させたものであるため、誤使用時や高温環境下における安全性確保のために、電池には保護回路などの安全対策がとられている。一方、イオン液体とは常温でも液体状を示すイオン性物質の総称であり、不揮発性・難燃性というすぐれた特長を持っている。1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMI-BF<sub>4</sub>)が、単独でも常温で液

\* 研究開発センター 第三開発部

\*\* (独) 産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー  
研究部門 蓄電デバイス研究グループ

体状を示し、かつ水分などにも安定であることが Wilkes らにより報告<sup>1)</sup>されて以来、イオン液体は、従来の電解質溶液に代わり、各種電気化学デバイス用電解質への適用の可能性が高い材料として近年注目されており、たとえばリチウムイオン二次電池の電解液に用いることによって、とくに燃料電池自動車用補助電源などの中・大形電池での安全性向上が期待できる。

我々はこれまで、リチウム塩とイオン液体のみから構成される電解液を適用することにより、高い安全性を示すリチウム(イオン)二次電池を提案してきた<sup>2-10)</sup>。しかし、リチウム塩とイオン液体のみから構成される電解液は、従来のものに比較して粘度が高いことから、高率放電性能に問題があり、さらにグラファイトを負極活物質として用いた場合には、十分な充放電サイクル性能が得られていないのが現状であった<sup>9)</sup>。これに対し我々は、電解液のイオン液体による難燃性発現効果と、リチウムイオン電池に適用したときの有機溶媒による性能向上効果の両立の可能性について検討をおこなった<sup>11)</sup>。その結果、環状四級アンモニウムカチオンとイミドアニオンからなるイオン液体と有機溶媒とを混合した電解液が難燃性を発現し、かつ、グラファイト負極の適用可能性を示すことを見出したので報告する。さらに、これらの電解液をラミネート形リチウムイオン電池に適用し、その性能を評価した結果についても報告する。

## 2 実験

### 2.1 電解液の作製

本報告では、イオン液体として環状四級アンモニウムカチオンとイミドアニオンからなる N-methyl-N-propylpiperidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (PP13-TFSI) を用いた。PP13-TFSI の化学構造式を Fig. 1 に示す。PP13-TFSI の合成方法およびその物性値は、すでに報告されているとおりである。

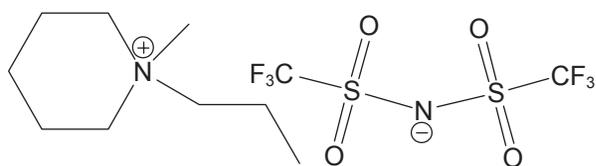


Fig. 1 Structural formula of N-methyl-N-propylpiperidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (PP13-TFSI).

る<sup>8-10)</sup>。有機溶媒としてエチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC) を体積比 1 : 1 : 1 で混合したものに、PP13-TFSI を 0 から 100 mass% まで各種質量比で加えたものを作製した。得られた混合溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を  $1 \text{ mol/dm}^3$  となるように溶解させて電解液とし、以下の評価に用いた。

### 2.2 電解液の難燃性発現評価

2.1 項で作製した電解液を用い、難燃性発現評価をおこなった。ガラスフィルターに各種電解液を染み込ませたものを試験炎にさらし、10 秒後の引火の様子を目視により観察した。本試験は各電解液につき 3 回実施し、引火が継続した回数で評価した。評価方法の詳細は、すでに報告済み<sup>12,13)</sup>である。

### 2.3 グラファイト負極の適用可能性評価

2.1 項で作製した電解液を用い、正極活物質にコバルト酸リチウム、負極活物質にグラファイト、セパレータにポリオレフィン系微孔性膜を使用して、負極によって容量制限された評価セルを作製し、グラファイト負極の適用可能性を評価した。評価方法としては、1 サイクル目の充放電挙動および充放電サイクル性能をつぎの条件でおこなった。

#### (1) 1 サイクル目の充放電挙動

20 °C において、充電は  $0.2 I_t A$  の電流で電池電圧が 4.2 V に達した後 4.2 V の定電圧で合計 15 時間、放電は  $0.2 I_t A$  で 3.0 V までおこなったときの充放電容量および効率で評価した。

#### (2) 充放電サイクル性能

60 °C において、充電は  $1.0 I_t A$  の電流で電池電圧が 4.2 V に達した後 4.2 V の定電圧で合計 2.5 時間、放電は  $1.0 I_t A$  で 3.0 V までの充放電を繰り返しおこなったときの放電容量の変化率で評価した。

### 2.4 ラミネート形リチウムイオン電池の電池性能

2.1 項で作製した電解液を用い、383562 サイズのラミネート形リチウムイオン電池を作製し、その性能を評価した。Fig. 2 に今回の評価に用いた電池の構造を、Table 1 にその仕様を示す。正極活物質にコバルト酸リチウム、負極活物質にグラファイト、セパレータにポリオレフィン系微孔性膜を使用し、外装体にはアルミラミネートフィルムを用いた。電池性能としては、各率放電性能、放電温度性能および充放電サイクル性能をつぎの条件で評価した。

#### (1) 各率放電性能

25 °C において、充電は  $1.0 I_t A$  の電流で電池電圧が 4.2 V に達した後、4.2 V の定電圧で合計 2.5 時間、

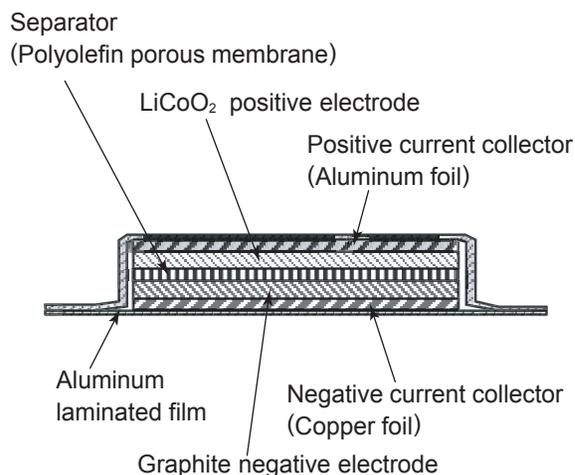


Fig. 2 Schematic construction of 383562-size lithium-ion test cell.

Table 1 Specifications of 383562-size lithium-ion test cell.

Items	Specifications
Nominal voltage / V	3.7
Rated capacity / mAh	550
Dimensions / mm	35 (W), 62 (L), 3.8 (T)
Mass / g	16
Positive active material	LiCoO <sub>2</sub>
Negative active material	Graphite
Separator	Polyolefin porous film

放電は0.2, 1.0および2.0 I<sub>t</sub>Aで3.0 Vまでおこなったときの放電容量で評価した。

### (2) 放電温度性能

充電は25℃において1.0 I<sub>t</sub>Aの電流で電池電圧が4.2 Vに達した後4.2 Vの定電圧で合計2.5時間、放電は-20～25℃の各温度において0.2 I<sub>t</sub>Aで3.0 Vまでおこなったときの放電容量で評価した。

### (3) 充放電サイクル性能

25℃において、充電は1.0 I<sub>t</sub>Aの電流で電池電圧が4.2 Vに達した後、4.2 Vの定電圧で合計2.5時間、放電は1.0 I<sub>t</sub>Aで3.0 Vまでの充放電を繰り返しおこなったときの放電容量の変化率で評価した。

## 3 結果および考察

### 3.1 電解液の難燃性発現評価

各種混合比でPP13-TFSIと有機溶媒を混合した電解液の難燃性発現評価結果をTable 2に示す。PP13-TFSIの混合比が25 mass%では、従来の有機溶媒とLiPF<sub>6</sub>から構成される0 mass%と同等の可燃性を示

Table 2 Result of flammability test of mixture-electrolyte contained PP13-TFSI and organic solvent. Each sample was tested 3 times.

Content of PP13-TFSI / mass%	Occurrence of ignition / %
0	100
25	100
30	66
40	0
50	0
100	0

し、30 mass%でも難燃性発現は不十分であったが、40 mass%以上になると十分な難燃性を示した。このような結果が得られたのは、不揮発性であるPP13-TFSIの混合比が増加することにより、試験炎付近に存在する可燃性ガスの分圧が減少し、燃焼下限濃度を下回ることが要因の一つであると考えられる。以上の結果から、一定以上のPP13-TFSI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難燃性を発現することがわかった。

### 3.2 グラファイト負極の適用可能性評価

PP13-TFSIの混合比が0, 25, 50, 100 mass%の電解液を用いた評価セルの1サイクル目の充放電容量と充放電効率をTable 3に、60℃における充放電サイクル性能をFig. 3に示す。この結果より、PP13-TFSIとLiPF<sub>6</sub>から構成される100 mass%の電解液を用いたセルは、1サイクル目より充放電が困難であることがわかる。これに対し、25 mass%および50 mass%を用いたセルは、有機溶媒とLiPF<sub>6</sub>から構成される0 mass%の電解液を用いたセルと同様の初期充放電が可能であり、さらに60℃における充放電サイクルをおこなっても急激な容量劣化などはおこらず、良好に動作することがわかる。このような結果が得られたのは、PP13-TFSIのグラファイト負極上での還元分解やグラファイト層間への挿入などのPP13-TFSI由来の副反応が、有機溶媒の共存により抑制されたことが要因の一つであるものと考えられる。

以上の結果から、PP13-TFSIと有機溶媒とを混合した電解液を用いることにより、グラファイト負極の適用が容易に可能となることがわかった。従来、イオン液体とリチウム塩のみから構成される電解液をリチウムイオン電池に適用する場合、グラファイト負極への適用が難しい<sup>9)</sup>ため、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>などの充放電電位が貴な負極活物質を用いる<sup>2-6)</sup>などの手段が必要となるが、その場合現在普及しているグラファイト負極を使用したリチウムイオン電池と比較して、電池電圧は低

Table 3 Initial charge-discharge capacity and efficiency of test cells with mixture-electrolyte contained PP13-TFSI and organic solvent at 20 °C. Charging condition: 0.2 I<sub>t</sub>A to 4.2 V; Discharging condition: 0.2 I<sub>t</sub>A to 3.0 V.

Content of PP13-TFSI / mass%	Charge capacity / mAh g <sup>-1</sup>	Discharge capacity / mAh g <sup>-1</sup>	Efficiency / %
0	158.5	141.3	89.1
25	165.6	138.7	83.7
50	170.1	136.0	79.9
100	26.8	0	0

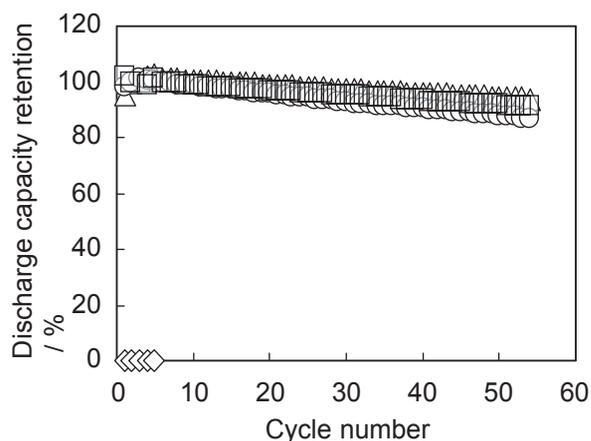


Fig. 3 Cycle life performance of test cells with mixture-electrolyte contained PP13-TFSI and organic solvent at 60 °C. The concentration of PP13-TFSI are 0 (△), 25 (○), 50 (□), and 100 (◇) mass%. Charging condition: 1.0 I<sub>t</sub>A to 4.2 V; Discharging condition: 1.0 I<sub>t</sub>A to 3.0 V.

くなる。これに対し、PP13-TFSI と有機溶媒とを混合した電解液を用いることで、グラファイト負極を使用した高エネルギー密度リチウムイオン電池の構築が容易となることがわかった。

### 3.3 ラミネート形リチウムイオン電池の電池性能

PP13-TFSI の混合比が 0, 25, 50 mass% の電解液を用いたラミネート形リチウムイオン電池の各率放電性能を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、難燃性を発現する PP13-TFSI の混合比が 50 mass% の電解液を用いた電池の各率放電性能は、2.0 I<sub>t</sub>A 容量は他の混合化のものと比較して低下するが、1.0 I<sub>t</sub>A 以下では有機溶媒と LiPF<sub>6</sub> のみから構成される 0 mass% の電解液を用いた電池と同等の放電容量を示すことがわかる。つぎに、各電解液を用いた電池の放電温度性能を Fig. 5 に示す。P13-TFSI の混合比が 50 mass% の電解液を用いた電池は、-10 °C 以下での放電容量は他に比較し

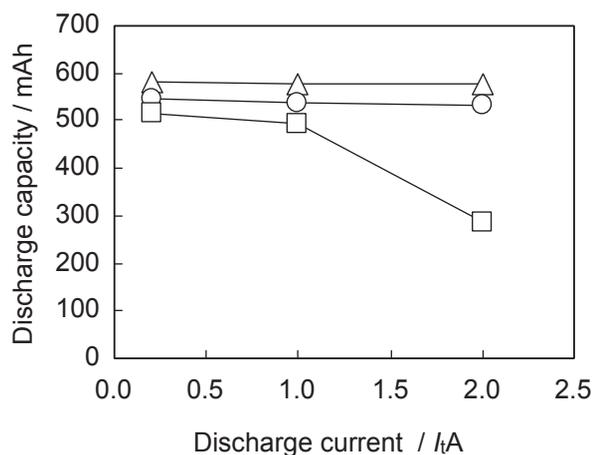


Fig. 4 Discharge performance of 383562-size lithium-ion trial cells with mixture-electrolyte contained PP13-TFSI and organic solvent at 20 °C. The concentration of PP13-TFSI are 0 (△), 25 (○), and 50 (□) mass%. Charging condition: 1.0 I<sub>t</sub>A to 4.2 V; Discharging condition: 0.2, 1.0, and 2.0 I<sub>t</sub>A to 3.0 V.

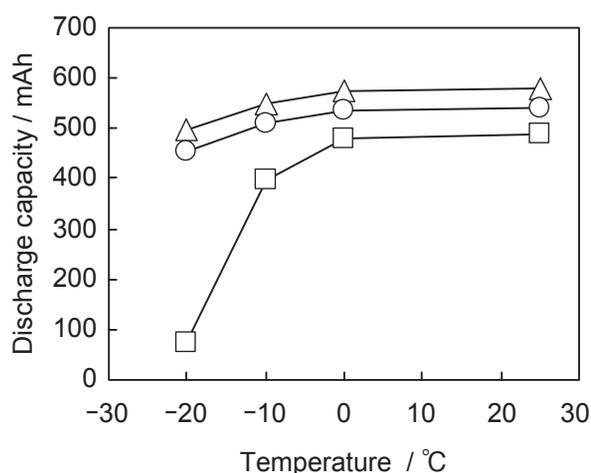


Fig. 5 Discharge performance of 383562-size lithium-ion trial cells with mixture-electrolyte contained PP13-TFSI and organic solvent at various temperatures. The concentration of PP13-TFSI is 0 (△), 25 (○), and 50 (□) mass%. Charging condition: 1.0 I<sub>t</sub>A to 4.2 V at 25 °C; Discharging condition: 0.2 I<sub>t</sub>A to 3.0 V at 25, 0, -10, and -20 °C.

て低下するが、0 °C 以上では 0 mass% の電解液を用いた電池と同等の放電容量を示す。このような結果が得られた要因は、PP13-TFSI と有機溶媒が共存することにより、PP13-TFSI 由来の副反応が抑制されるとともにイオン液体とリチウム塩のみから構成される電解液に比較して粘度が低くなったために、良好な

電池性能が得られるものと考えられる。一方、2.0 I<sub>t</sub>Aの高率放電時や-10℃以下の低温放電時には、PP13-TFSIの混合比が高いものほど電解液の粘度が高くなるために、電解液中のリチウムイオンの移動が阻害され、放電時における正極へのリチウムイオンの供給が十分におこなわれなくなり、電池性能の低下がおこるものと考えられる。

さらに、PP13-TFSIの混合比が0および50 mass%である電解液を用いた電池の充放電サイクル性能をFig. 6に示す。この結果から、PP13-TFSIの混合比が50 mass%の電解液を用いた電池も急激な容量劣化などはおこらず、50サイクル後で初期容量比90%以上を維持しており、良好な充放電サイクル性能を示すことがわかった。

以上の結果から、PP13-TFSIと有機溶媒を混合した電解液は、グラファイト負極を用いたリチウムイオン電池への適用が可能であることがわかった。ただし、高率放電性能や低温放電性能は、従来の電解液に比較して十分ではなく、その改善が今後の検討課題である。

#### 4 結言

イオン液体PP13-TFSIを有機溶媒に混合した電解液を作製し、イオン液体による難燃性発現効果と、リチウムイオン電池に適用したときの有機溶媒による電池性能向上効果の両立の可能性について検討した。その結果、一定以上の混合比でイオン液体を混合した電解液は、難燃性を発現することがわかった。また、イオン液体と有機溶媒とを混合した電解液を用いることにより、グラファイト負極の適用が容易に可能となることを見出した。さらに、ラミネート形リチウムイオン電池にて電池性能を評価したところ、1.0 I<sub>t</sub>A放電時においても大幅な放電容量の低下はおこらないことが実証できた。以上の結果から、今回我々が提案したイオン液体と有機溶媒を混合する手法により、リチウムイオン電池に使用されている有機電解液を難燃化するだけでなく、イオン液体の課題とされていた高率放電性能を向上させ、さらにグラファイト負極を用いた高エネルギー密度リチウムイオン電池の構築の可能性を示すことができた。今後、移動体用電源などの高出力用途への適用のためには、さらに高率放電性能を従来の電解液と同等にまで改善する必要があるなど、実用化にむけての課題に取り組んでいきたい。

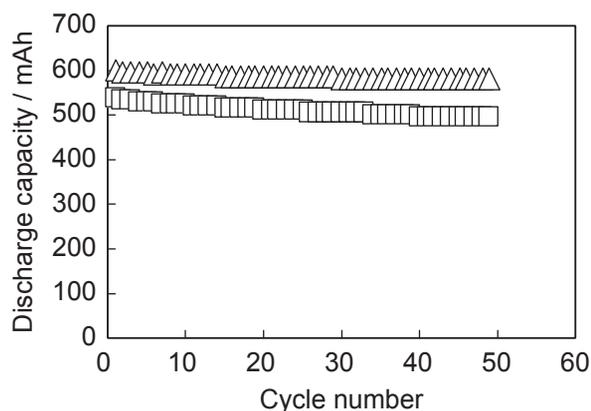


Fig. 6 Cycle life performance of 383562-size lithium-ion trial cells with mixture-electrolyte contained PP13-TFSI and organic solvent at 25 °C. The concentration of PP13-TFSI are 0 (△), and 50 (□) mass%. Charging condition: 1.0 I<sub>t</sub>A to 4.2 V; Discharging condition is 1.0 I<sub>t</sub>A to 3.0 V.

#### 謝 辞

本研究の一部は、(独)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「燃料電池自動車等リチウム電池技術開発」により実施したものである。ここに謝意を表す。

#### 文 献

- 1) J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, **1992**, 965.
- 2) 中川裕江, 井土秀一, 佐野茂, 竹内健一, 山本恵一, 荒井博男, 第41回電池討論会講演要旨集, 3C18, p.364 (2000).
- 3) 中川裕江, 井土秀一, 佐野茂, 竹内健一, 山本恵一, 荒井博男, ユアサ時報, **91**, 31 (2001).
- 4) 中川裕江, 井土秀一, 桑名宏二, 山本恵一, 荒井博男, 第42回電池討論会講演要旨集, 2B01, p.258 (2001).
- 5) 中川裕江, 井土秀一, 桑名宏二, 山本恵一, 荒井博男, ユアサ時報, **92**, 42 (2002).
- 6) H. Nakagawa, S. Izuchi, K. Kuwana, T. Nukuda, and Y. Aihara, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A695 (2003).
- 7) 中川裕江, 小園卓, 藤井明博, 遠藤大輔, 稲益徳雄, 温田敏之, 第45回電池討論会講演要旨集, 2C24, p.368 (2004).
- 8) H. Sakaebe and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.*, **5**, 594 (2003).
- 9) H. Sakaebe, H. Matsumoto, and K. Tatsumi, In "New

- Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage and Conversion", *The Electrochemical Society Proceedings Series PV 2003-20* (Eds. K. Zaghib, C. M. Julien, and J. Prakash), p.57, Pennington, NJ (2003).
- 10) H. Matsumoto, H. Sakaebe, and K. Tatsumi, *J. Power Sources*, **146**, 45 (2005).
- 11) 藤野有希子, 中川裕江, 小園卓, 片山禎弘, 温田敏之, 松本一, 柴部比夏里, 辰巳国昭, 第46回電池討論会講演要旨集, 1D11, p.436 (2005).
- 12) 小園卓, 藤井明博, 遠藤大輔, 中川裕江, 稲益徳雄, 温田敏之, 第45回電池討論会講演要旨集, 2C27, p.374 (2004).
- 13) 小園卓, 藤井明博, 遠藤大輔, 中川裕江, 稲益徳雄, 温田敏之, *GS Yuasa Technical Report*, **1**, 26 (2005).