

# フッ化アルキル基含有有機溶媒添加による 電解液の難燃化とリチウムイオン電池の 電気化学的性能への影響

## Nonflammability of Electrolytes by Addition of Organic Solvents Including Alkyl Fluoride and Its Influence on Electrochemical Performance of Lithium-ion Cells

中 川 裕 江\* 藤 野 有 希 子\* 稲 益 徳 雄\* 温 田 敏 之\*

Hiroe Nakagawa Yukiko Fujino Tokuo Inamasu Toshiyuki Nukuda

### Abstract

Various organic solvents including alkyl fluoride have been investigated as flame retardant additive. Several phosphates and carbonates including alkyl fluoride were confirmed to be effective to prevent combustion of electrolyte solvent. Lithium-ion demonstration cells were then assembled using effective electrolytes with organic solvent including alkyl fluoride for the verification of appearance of nonflammability property and further investigation of influence on their electrochemical performances. The effect of prevention of flammability of the cells was proved from the external short-circuit test of cells. The cells were also found to show comparable electrochemical performances, for example, the specific power in the case of base-electrolyte without flame retardant additives. Thus, the application of newly developed nonflammable electrolyte to lithium-ion cells allows compatible properties of improved nonflammability and good electrochemical performance.

*Key words:* Lithium-ion cell; Flame retardant additive; 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電池は、高エネルギー密度という特長をもち、小形電池市場を支える電池の一つとなっている。しかし

ながら、リチウムイオン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、 $\text{LiPF}_6$ など）を溶解させたものであるため、誤使用や高温環境下においては、電解液が燃焼する可能性がある。そのために、安全性を確保する外部保護回路を用いるなどの対策がとられている一方で、本質的な安全性向上技術の確立が期待

\* 研究開発センター 第三開発部

されている。これに対して、特に燃料電池自動車などの移動体用補助電源用途や産業用途の中・大形電池における安全性向上を目的として、われわれは、これまでに各種の難燃性溶媒<sup>1,2)</sup>やイオン液体<sup>3-5)</sup>を用いた難燃性電解液の適用を提案してきた。

本研究では、電解液の難燃化剤として、フッ化アルキル基を含有する各種有機溶媒に着目し、検討した。その結果、なかでもフッ化アルキル基を含有するリン酸エステル類または炭酸エステル類を用いることにより、電解液に難燃性や自己消火性を付与できるだけでなく、これらの電解液を用いたリチウムイオン電池が、すぐれた電気化学的性能および難燃性を両立できる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)、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、 $\text{LiPF}_6$  を  $1.25 \text{ mol dm}^{-3}$  溶解させたものをベース電解液とした。さらに、各種のフッ化アルキル基含有有機溶媒を 0, 10 または 20 mass% 混合したのも作製した。フッ化アルキル基含有有機溶媒の化学式および物性を Table 1 に示す。

### 2.2 電解液の基礎特性評価

電解液の基礎特性としてイオン伝導度および粘度を測定した。イオン伝導度は、白金板をブロッキング電極としたイオン伝導度測定用セルに電解液を満ちし、

20 °C の恒温槽中で 1 時間以上放置した後、インピーダンスアナライザを用いて交流インピーダンス法により測定した。粘度は、20 °C において円錐-平板形回転式粘度計を用いて測定した。

### 2.3 電解液の難燃性発現評価

UL94 HB 規格を参考に、電解液の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試験片を 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も燃焼が継続した回数で評価した。なお、評価方法の詳細は、既報<sup>1-3)</sup>のとおりである。

### 2.4 ラミネート形リチウムイオン電池の電気化学的性能

2.1 節で作製した電解液を用い、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. 1 に今回の評価に用いた電池の構造を、Table 2 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多孔膜を使用し、外装体にはアルミラミネートフィルムを用いた。電気化学的性能としては、各率放電性能、放電温度依存性能および充放電サイクル性能を、つぎに示す条件で評価した。

#### (1) 各率放電性能

25 °C において、充電は 1.0 CmA 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 時間おこない、放電は 1, 2, 3, 5, 8 および 10 CmA で 3.0 V になるまでおこなった。性能は、放電容量で評価した。

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

Types of solvent including alkyl fluoride	Structural formula	Molecular mass	Density / $\text{g cm}^{-3}$	Viscosity / $\text{mPa s}$	
Phosphate	tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphate [TFEP]	$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	344	1.59	4.67
	tris(2,2,3,3-tetrafluoropropyl) phosphate [TFPP]	$(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	448	1.65	49.1
	tris(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl) phosphate [OFPP]	$(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	748	1.76	102
Carbonate	di(2,2,2-trifluoroethyl) carbonate [TFEC]	$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}=\text{O}$	226	1.51	17.8
	di(2,2,3,3-tetrafluoropropyl) carbonate [TFPC]	$(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}=\text{O}$	298	1.58	12.7
	di(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl) carbonate [OFPC]	$(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}=\text{O}$	490	1.72	24.1
Ether	2,2,3,3,3-pentafluoro-propyl-1,1,2,2-tetrafluoro-ethyl ether [FPFEE]	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$	250	1.57	—

## (2) 放電温度依存性能

充電は25℃において1.0 CmA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時間おこない、放電は25～-20℃の各温度において0.2 CmAで3.0 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

25℃において、充電は1.0 CmA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 CmAで3.0 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

質量エネルギー密度：

25℃において、充電は1.0 CmA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時間おこない、放電は0.2 CmAで3.0 Vになるまでおこなった。質量エネルギー密度および出力密度は、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。

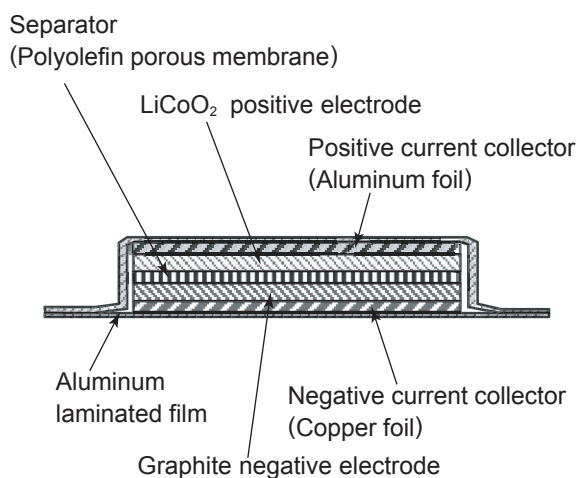


Fig. 1 Schematic inner structure of lithium-ion demonstration cell.

Table 2 Specifications of lithium-ion demonstration cell.

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

出力密度：

25℃において、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1, 2, 3, 4, 5, 6, 7および8 Aの電流で30秒もしくは2.5 Vまでおこなった。出力密度は、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直線の傾きと切片、および電池の質量の値から求めた。

## 2.5 ラミネート形リチウムイオン電池の難燃性評価

電池の難燃性の評価として、電子回路の故障などにより過充電された電池に対して、さらに外部短絡が生じるという多重の異常事態が発生した場合を想定して、本研究のために特別に考案した難燃性評価用外部短絡試験をおこない、電解液の難燃化による電池の難燃化効果を検証した。評価方法は以下のとおりである。まず、電池を20℃において、1.0 CmAの電流で電池電圧が4.5 Vに達した後、4.5 Vの定電圧で充電電流0.05 CmAになるまで過充電をおこなった。つぎに、電解液の着火源として電池の負極端子に発熱板を溶接するとともに、負極端子付近の外装体を開封した。この状態で電池を外部短絡させ、そのときの電池の外観、短絡電流、および電池温度の変化を測定した。

## 3 結果および考察

## 3.1 電解液の基礎特性評価

Table 3に各種のフッ化アルキル基含有有機溶媒を20 mass% 混合した電解液のイオン伝導度および粘度を示す。この表からわかるように、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のイオン伝導度はTFEP > TFPP > OFPPの順に低下し、粘度はTFEP < TFPP < OFPPの順に上昇した。フッ化アルキル基含有リン酸エステル類の分子量が大きい

Table 3 Ionic conductivity and viscosity of electrolyte containing various solvents including alkyl fluoride at 20℃. Concentration of solvent including alkyl fluoride is 20 mass%.

Types of solvent including alkyl fluoride		Ionic conductivity / mS cm <sup>-1</sup>	Viscosity / mPa s
Phosphate	TFEP	6.54	5.77
	TFPP	5.07	8.24
	OFPP	4.55	8.97
Carbonate	TFEC	6.95	4.89
	TFPC	5.80	6.72
	OFPC	5.19	7.63
Ether	FPFEE	3.41	4.59
Base electrolyte		9.83	4.07

ものほどイオン伝導度が小さくなるとともに粘度が大きくなっていることから、この結果はフッ化アルキル基含有リン酸エステル類単独の粘度に依存しているものと考えられる。また、フッ化アルキル基含有炭酸エステル類を混合した電解液のイオン伝導度は TFEC > TFPC > OFPC の順に低下し、粘度は TFEC < TFPC < OFPC の順に上昇した。これもフッ化アルキル基含有リン酸エステル類同様、フッ化アルキル基含有炭酸エステル類単独の粘度に依存しているものと考えられる。なお、フッ化アルキル基含有エーテル類 FPFEE を含めて、いずれの電解液のイオン伝導度も、20℃においては、リチウムイオン電池が十分な電気化学的性能を確保するために必要な  $1 \text{ mS cm}^{-1}$  以上になることが確認できた。

### 3.2 電解液の難燃性発現評価

Table 4 に各種フッ化アルキル基含有有機溶媒を 10 または 20 mass% 混合した電解液の難燃性発現評価結果を示す。フッ化アルキル基含有リン酸エステル類を 10 mass% 混合した電解液は、いずれもベース電解液と比較して試験炎を近づけてから着火するまでの時間が遅く、10 秒間そのまま着火しないか、もしくは着火してもただちに消えた。難燃化効果は、特に TFEP と OFPP がすぐれていた。これは、混合量が同じ mass% では、分子量が小さく、混合したモル数の多い TFEP や、一分子中に含有しているフッ素量が多い OFPP が、高い難燃化効果を発現することができるためと考えられる。ただし、試験炎を近づけている 10 秒の間に継続的な燃焼がおこると、試験炎を遠ざけた後も約 6 秒間燃焼が継続した後に消える現象が観察された。この燃焼が継続する傾向は、TFEP < OFPP < TFPP の順に顕著になった。難燃化効果は、

Table 4 Test results of electrolyte flammability. Occurrence of ignition was expressed as (times of ignition) / (trial number).

Types of solvent including alkyl fluoride	Nonflammability / Occurrence of ignition		
	10 mass% addition	20 mass% addition	100 mass% addition
Phosphate	TFEP	0/2	0/3
	TFPP	3/7	0/3
	OFPP	2/7	0/3
Carbonate	TFEC	4/7	0/3
	TFPC	3/3	0/3
	OFPC	4/7	0/3
Ether	FPFEE	7/10	8/10
Base electrolyte			3/3

燃焼反応において発生する  $\text{H}\cdot$  や  $\text{OH}\cdot$  などのラジカルを、リン酸エステル類の分子内に含まれるフッ素やリンによりトラップして連鎖反応を抑制するラジカルトラップ作用によって得られるものと考えられる。しかしながら、リン酸エステル類の混合量が 10 mass% である場合、試験炎を近づけている 10 秒間に、電解液を構成している主溶媒よりも先にフッ化アルキル基含有リン酸エステル類が揮発または分解して散逸する結果、残存した電解液主溶媒に着火し継続的に燃焼するものと考えられる。これに対して混合量が 20 mass% の場合には、いずれも試験炎を近づけている 10 秒間、そのまま難燃性を維持できることがわかった。

また、フッ化アルキル基含有炭酸エステル類については、TFEC と OFPC とを 10 mass% 混合した電解液に難燃化効果がみられた。TFEC と OFPC については、リン酸エステル類同様、ベース電解液と比較して着火が遅く、10 秒間そのまま着火しないか、もしくは着火してもすぐに消える現象が観察された。しかしながら、TFPC を 10 mass% 混合した電解液は、ベース電解液よりも着火は遅いが、10 秒以内に着火し、試験炎を遠ざけた後も約 6 秒間燃焼した後に消える現象が観察された。この原因は、次のとおりと考えられる。すなわち、リン酸エステル類と同様、分子量が小さく、混合したモル数の多い TFEC や、一分子中に含有しているフッ素量が多い OFPC は、高い難燃化効果を発現することができる一方、TFPC は溶媒単独においても試験炎を長時間近づけると燃焼することを確認しており、10 mass% 混合しても難燃化効果が低いためであるものと考えられる。

一方、フッ化アルキル基含有エーテル類 FPFEE を混合した電解液は、リン酸エステル類および炭酸エステル類と比較して難燃化効果は低いことが確認された。ベース電解液よりも着火が遅いという効果は認められたが、10 秒以内に着火した上、試験炎を遠ざけた後、約 4 秒間燃焼した後に消えた。これは、FPFEE の沸点が 70℃ 以下であり、ほかのフッ化アルキル基含有有機溶媒よりも低いことから、フッ素のラジカルトラップ作用が働く前に、揮発し、散逸するためであると考えられる。

以上の結果から、一定以上のフッ素量を含有し、かつ一定以上の沸点を有するフッ化アルキル基含有有機溶媒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、難燃性が発現することがわかった。フッ化アルキル基含有有機溶媒の混合量については、混合量が 10 mass% の場合、十分な難燃性を

得ることはむずかしいが、20 mass% 混合することによって、フッ化アルキル基含有リン酸エステル類および炭酸エステル類を用いた場合においては、それが可能であることがわかった。そこで、ラミネート形リチウムイオン電池に用いる電解液へのフッ化アルキル基含有有機溶媒の添加量は、20 mass% とした。

### 3.3 ラミネート形リチウムイオン電池の電気化学的性能

ラミネート形リチウムイオン電池の電気化学的性能として、まず、各率放電性能を Fig. 2 に示す。今回検討したフッ化アルキル基含有有機溶媒のうち、フッ化アルキル基含有リン酸エステル類 OFPP 以外の 6 種類を用いた電池の 10 CmA 放電容量は、1 CmA のものに対して 95% 以上の値が得られ、ベース電解液を用いた電池とほぼ同等の性能を示した。また、OFPP を用いた電池は他の電池よりも高率放電時の放電容量が低下したが、この場合においても 10 CmA 放電容量は 1 CmA のものに対して 84% の値が得られた。この結果は、フッ化アルキル基含有有機溶媒単体の粘度に依存して電解液の粘度が決定されているが、混合量が 20 mass% と比較的少ないために、リチウムイオンの拡散速度が充分速いことによるものと考えられる。なお、OFPP のみ著しく異なる結果となったのは、OFPP が今回検討した溶媒中では最もかさ高い構造を

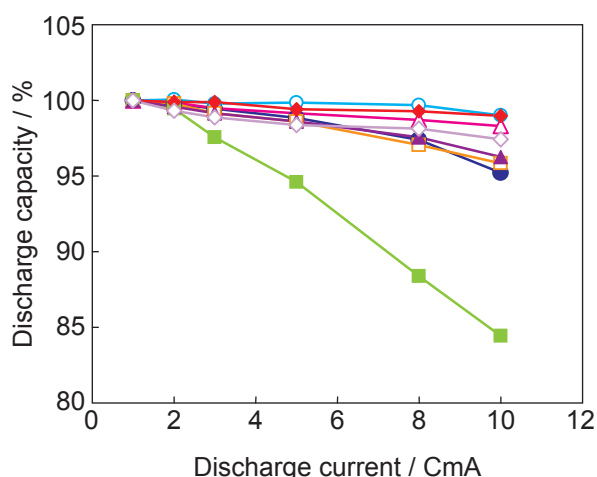


Fig. 2 Discharge performance of demonstration cells with electrolyte containing solvents including alkyl fluoride at 25 °C. Electrolyte with various solvents: base electrolyte (◆), containing 20 mass% TFEP (▲), TFPP (●), OFPP (■), TFEC (△), TFPC (○), OFPC (□), and FPFEE (◇). Charging condition: 1.0 CmA to 4.2 V; Discharging condition: 1, 2, 3, 5, 8, and 10 CmA to 3.0 V. Discharge current is based on rated capacity of cell.

しており、ほかの有機溶媒と比較して非常に粘度が高いために、それを用いた電解液の粘度がほかのものよりも特に高く、リチウムイオンの拡散速度が低いことに起因しているものと考えられる。

つぎに、放電温度依存性能を Fig. 3 に示す。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、粘度が高いフッ化アルキル基含有有機溶媒を混合しているものほど顕著であった。

また、充放電サイクル性能を Fig. 4 に示す。いずれのフッ化アルキル基含有有機溶媒を混合した電池においても急激な容量低下がおこることはなく、良好な充放電サイクル性能を示した。50 サイクル後の容量維持率は、最も小さい OFPP では初期容量比 92%、ほかのフッ化アルキル基含有有機溶媒ではベース電解液と同等の 97% 以上を維持した。

さらに、各電池の質量エネルギー密度および出力密度の値を Table 5 に示す。各電池の質量エネルギー密度は、すべて 140 W kg<sup>-1</sup> 前後の値が得られ、フッ化アルキル基含有有機溶媒を混合した場合にもベース電解液を用いた電池とほぼ同等であった。また、フッ化アルキル基含有有機溶媒を混合した電解液を用いた電池の充電深度 50% における 10 秒後出力密度は、ベース電解液を用いた電池にはおよばないが、いずれの

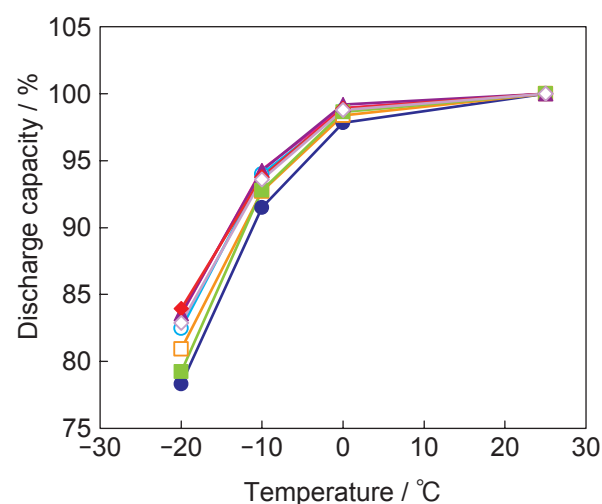


Fig. 3 Discharge performance of demonstration cells with electrolyte containing solvents including alkyl fluoride at various temperatures. Electrolyte with various solvents: base electrolyte (◆), containing 20 mass% TFEP (▲), TFPP (●), OFPP (■), TFEC (△), TFPC (○), OFPC (□), and FPFEE (◇). Charging condition: 1.0 CmA to 4.2 V at 25 °C; Discharging condition: 1 CmA to 3.0 V at 25, 0, -10 and -20 °C. Discharge current is based on rated capacity of cell.

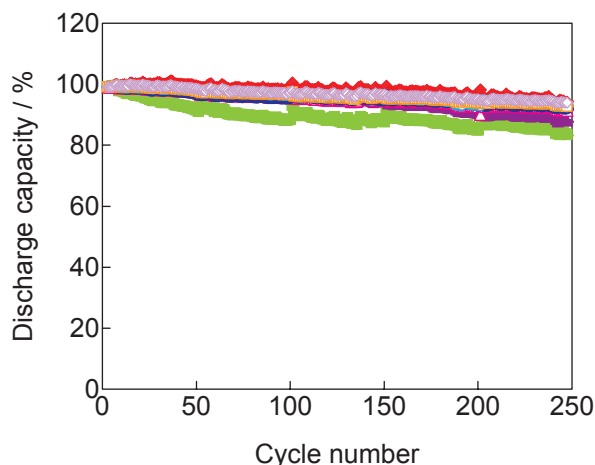


Fig. 4 Cycle life performance of demonstration cells with electrolyte containing solvents including alkyl fluoride at 25 °C. Electrolyte with various solvents: base electrolyte (◆), containing 20 mass% TFEP (▲), TFPP (●), OFPP (■), TFEC (△), TFPC (○), OFPC (□), and FPFEE (◇). Charging condition: 1.0 CmA to 4.2 V; Discharging condition: 1 CmA to 3.0 V. Discharge current is based on rated capacity of cell.

Table 5 Specific energy and specific power of demonstration cells. Test condition of specific power: state of charge is 50%; out put time is 10 sec.

Types of solvent including alkyl fluoride		Specific energy / Wh kg <sup>-1</sup>	Specific power / W kg <sup>-1</sup>
Phosphate	TFEP	139.3	2300
	TFPP	140.1	2056
	OFPP	140.6	2235
Carbonate	TFEC	141.6	2365
	TFPC	140.3	2431
	OFPC	140.0	2335
Ether	FPFEE	143.0	2625
Base electrolyte		141.7	2765

フッ化アルキル基含有有機溶媒を用いた場合においても 2000 W kg<sup>-1</sup> 以上の値が得られた。

以上の結果から、フッ化アルキル基含有有機溶媒を難燃化剤として混合した難燃性電解液を用いることにより、高い出力密度をはじめとしたすぐれた電気化学的性能を有するリチウムイオン電池の構築が可能となることがわかった。

### 3.4 ラミネート形リチウムイオン電池の難燃性評価

2.5 節で提案した難燃性評価用外部短絡試験条件は、本研究のために特別に考案した過酷なものである。その根拠となった予備検証試験結果についてのべることにする。まず、電池電圧 4.5 V までの過充電のみや、通常の充電状態（電池電圧 4.2 V）での外部短絡のみ

では、ベース電解液を用いた電池についても着火しなかった。さらに、電池電圧 4.5 V までの過充電状態で外部短絡させても、電池の端子に着火源として発熱板を溶接しない場合には、ベース電解液を用いた電池についても着火が困難であった。これらの結果を元に、ベース電解液を用いた電池を着火させることが可能となる過酷な条件として、本評価方法を決定した。

第一段階として、各種電解液を用いた電池を 4.5 V まで過充電したが、いずれの電池も着火のみならず膨れなどの外見の変化も見られなかった。そこで、過充電した状態で外部短絡試験をおこなった。まず、フッ化アルキル基含有有機溶媒を混合していないベース電解液を用いた電池では、外部短絡直後、短絡電流によって着火源の発熱板が赤熱し、ただちに電解液に着火する現象が確認された。しかしながら、着火した炎の熱によって電池端子が着火直後に溶断され、それ以上短絡電流が流れず、電池温度が上昇しなかったため、着火した炎は燃焼を継続することができず、着火 3 秒後には消える現象が観察された。また、フッ化アルキル基含有エーテル類 FPFEE を 20 mass% 混合した電解液を用いた電池では、外部短絡直後に発熱板が赤熱し、ただちに電解液に着火する現象が確認された。その後短絡状態を維持しながら 1 分 33 秒間燃焼を継続した後に消える現象が観察された。なお、3.2 節でのべたとおり、FPFEE は、20 mass% 混合した電解液の燃焼試験においても、難燃化効果を示さないことを確認している。

これに対し、電解液の燃焼試験において難燃化効果を示したフッ化アルキル基含有リン酸エステル類 TFPP を 20 mass% 混合した電解液を用いた電池では、外部短絡直後に発熱板が赤熱し、電解液に一瞬着火するが、ただちに消えて、その後も短絡電流によって電池温度が上昇するにもかかわらず燃焼が継続することではなく、発煙する現象のみが観察された。燃焼を継続させるための条件である発熱板が赤熱することによる熱源の存在、電池温度が 100 °C を超えて電解液を構成している主溶媒が揮発することによる可燃性ガスの供給、および空気中の酸素の存在という燃焼の三要素がすべてそろっているにもかかわらず、着火後すぐに消えている。この事実は、TFPP のラジカルトラップ作用によって、電解液の難燃化が発現したことを示しているものと考えられる。

これらの結果を含めて、難燃性評価用外部短絡試験の結果をまとめて Table 6 に示す。ほかのフッ化アルキル基含有リン酸エステル類 OFPP、および

Table 6 Results of external short-circuit test of demonstration cells.

Types of solvent including alkyl fluoride		Cell voltage after overcharge / V	Highest cell temperature / °C	Maximum short-circuit current / A	Nonflammability
Phosphate	TFEP	4.520	110.6	83.6	Good
	TFPP	4.519	109.4	78.2	Good
	OFPP	4.518	111.6	80.8	Good
Carbonate	TFEC	4.514	109.1	86.8	Good
	TFPC	4.515	113.9	85.6	Good
	OFPC	4.504	110.1	77.6	Good
Ether	FPFEE	4.519	114.3	80.6	Fair
Base electrolyte		4.516	106.5	91.8	Fair

TFEP ならびにフッ化アルキル基含有炭酸エステル類 TFPC, OFPC, および TFEC を用いた電池においても TFPP と同様の傾向を示し, 難燃性の発現を確認できた. なお, この電池の難燃性評価の結果は, 電解液の難燃性発現評価のものとも一致していることから, 電解液の難燃性発現を評価することにより, 電池を作製することなくその難燃性を推測することが可能であることもわかった.

以上の結果から, フッ化アルキル基含有有機溶媒を難燃化剤として混合した電解液を用いることにより, 電池の難燃化効果が得られることがわかった.

#### 4 結言

各種フッ化アルキル基含有有機溶媒を難燃化剤として混合した電解液の基礎特性と, これらの電解液を用いたリチウムイオン電池の電気化学的性能および難燃性を評価した. その結果, 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または炭酸エステル類を 20 mass% 混合した電解液は, リチウムイオン電池の十分な電気化学的性能を確保するために必要となる 20 °C でのイオン伝導度が  $1 \text{ mS cm}^{-1}$  以上という値が得られるだけでなく, フッ化アルキル基含有有機溶媒のラジカルトラップ作用により, 十分な電解液難燃化効果も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用いたリチウムイオン電池は, 高い出力密度をはじめとしたすぐれた電気化学的性能を有するだけでなく, 電池の難燃化を両立できることを実証できた. さらに, 電解液の難燃性発現を評価することにより, 電池を作製することなくその難燃化を推測することが可能であることを見出した. 今後, これらの難燃化電解液を用いることにより, 中・大形リチウムイオン電池のさらなる安全性向上が期待される.

#### 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「燃料電池自動車等用リチウム電池技術開発」により実施したものである.

#### 文 献

- 1) Suguru Kozono, Akihiro Fujii, Daisuke Endo, Hiroe Nakagawa, Tokuo Inamasu, and Toshiyuki Nukuda, *Abstract of The 45th Battery Symposium in Japan*, 2C27, p.374 (2004).
- 2) Suguru Kozono, Hiroe Nakagawa, Tokuo Inamasu, Yoshihiro Katayama, and Toshiyuki Nukuda, *GS Yuasa Technical Report*, **2** (1), 26 (2005).
- 3) Yukiko Fujino, Hiroe Nakagawa, Suguru Kozono, Yoshihiro Katayama, Toshiyuki Nukuda, Hajime Matsumoto, Hikari Sakaebe, and Kuniaki Tatsumi, *Abstract of The 46th Battery Symposium in Japan*, 1D11, p.436 (2005).
- 4) 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).
- 5) Hiroe Nakagawa, Yukiko Fujino, Suguru Kozono, Yoshihiro Katayama, Toshiyuki Nukuda, Hikari Sakaebe, Hajime Matsumoto, and Kuniaki Tatsumi, *J. Power Sources*, **174**, 1021 (2007).