

チタン酸リチウム負極を用いたリチウムイオン電池の新機能電解液による低温出力性能向上 —カルボン酸エステル溶媒および有機チタン化合物添加剤の適用—

Enhancement of Low Temperature Power Performance for Lithium-ion Cells with Lithium Titanium Oxide Negative Electrode by New Functional Electrolyte : Application of Carboxylic Acid Ester as Solvent and Organic Titanium Compound as Additive

大久保 和 紗* 鋤 納 功 治* 山 手 茂 樹*
小 園 卓** 片 山 禎 弘* 温 田 敏 之*

Kazusa Ohkubo Koji Sukino Shigeki Yamate
Suguru Kozono Yoshihiro Katayama Toshiyuki Nukuda

Abstract

The authors have investigated the effect of electrolyte solvent viscosity on low-temperature-power performance of lithium transition metal oxide ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, $x + y + z = 1$)/lithium titanium oxide lithium-ion cells. When ethylmethyl carbonate (EMC) was replaced by dimethyl carbonate (DMC) by 40 volume% in EMC-DMC mixed solvent of the electrolyte, the power of cells at $-30\text{ }^\circ\text{C}$ was improved by 10 %. For the further enhancement of power performance, certain solvents with lower values of viscosity and freezing point than those of DMC were searched. Among the candidates, methyl acetate (MA) and ethyl acetate turn out to show higher ionic conductivity at lower temperature of $-30\text{ }^\circ\text{C}$, while acetonitrile has higher one at room temperature. No oxidation current was then observed in the former two carboxylic acid esters under the condition of nobler potential than 4.5 V vs. Li/Li^+ , which is usually the upper limit potential of positive electrode, although these solvents are more likely to be oxidized than the case of acetonitrile and linear carbonates. The application of MA with a low viscosity value of one-third of linear carbonates at $-30\text{ }^\circ\text{C}$ showed as high as 920 W kg^{-1} power at $-30\text{ }^\circ\text{C}$ compared to 440 W kg^{-1} of that using linear carbonates. Meanwhile, power performance of the cell using MA after high temperature storage test at $60\text{ }^\circ\text{C}$ for 15 days degraded seriously. This degradation was overcome by adoption of new functional electrolyte containing organic titanium compound. Furthermore, the cell using MA as electrolyte solvent was as safe as that using linear carbonates on nail penetration test, over charge test, short-circuit test, and oven test.

Key words: Lithium titanium oxide; Methyl acetate; Low-temperature-power performance

* 研究開発センター 第二開発部

** 研究開発センター 第五開発部

1 緒言

リチウムイオン電池は、その高エネルギー密度を活かして、携帯電話に代表されるモバイル機器の電源として近年幅広く普及している。また、小形機器用電源だけでなく、HEVを代表とする車載用電源用途への展開が見込まれているため、現在さかんに技術開発がおこなわれている。車載用電源のリチウムイオン電池は、今後需要の拡大が予想されるが、現行のそれにくらべて、幅広い温度範囲における良好な寿命性能および高い入出力性能が必要とされる。しかしながら、リチウムイオン電池は、電極での化学反応によって電気エネルギーを放出するため、電極表面でのイオンの吸脱着によってそれをおこなう電気二重層キャパシタとくらべると、特に低温における出力性能が室温でのそれに対して大きく低下することが問題であり、その解決が求められている。

チタン酸リチウムを負極活物質に用いたリチウムイオン電池は、高温環境下でもすぐれた寿命性能を示す^{1,2)}。さらに、この電池は、負極の被膜作製方法や電解液の組成を適切に選択することによって、その出力性能を向上させることが可能である^{3,4)}。しかしながら、 -30°C という極低温における出力性能には改善の余地が残されている。さて、この電池の放電反応において、リチウムイオンは、負極活物質から脱離し、負極被膜を経て、溶媒和された形で電解液中を移動し、正極と電解液との界面で脱溶媒和して正極活物質に吸蔵される。電解液に用いる溶媒を変更することは、それぞれの過程に大きく影響を与える。たとえば、その分解生成物が異なることに起因して、負極被膜の組成あるいは形状が異なるものとなる。また、リチウムイオンの解離度は誘電率の違いによって変化し、溶媒和とイオン半径はその溶媒の溶媒和能に影響される。さらに、粘度によって、リチウムイオンの拡散速度が変化する。さらに、溶媒和能の異なる溶媒では、脱溶媒和の速度にも違いが生じる。一方、電解液に添加剤を加えることは、電池の性能向上に大きな役割を果たす。添加剤には、負極での被膜形成剤以外に、シャトル反応を利

用した過充電防止剤、電池の安全性を向上させる難燃化剤、および微量に混入する水分を除去する水分捕捉剤がある^{5,6)}。そこで、本研究では、電解液の溶媒および添加剤の効果を詳細に検討した。その結果、新しい機能をもつ電解液を採用することによって、 -30°C における出力性能にすぐれた電池を開発することができた。以下、その内容を報告する。

2 実験

2.1 電池出力性能の炭酸エステル濃度依存性

正極にリチウム遷移金属酸化物 ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, $x + y + z = 1$)、負極にチタン酸リチウム、およびセパレータにポリエチレン製微多孔膜を用いて400 mAh級角形電池を作製した。電解液の溶媒は、ジメチルカーボネート (DMC) とエチルメチルカーボネート (EMC) を体積比 $x : (100 - x)$ ($x = 0, 10, 20, 40$, および 60) で混合したものをを用いた。電解質塩は、 LiPF_6 を用い、その濃度は 1.2 mol dm^{-3} とした。

この電池を室温で400 mAにて2.5 Vまで、さらに定電圧で総充電時間が3時間となるまで充電して満充電状態にしたのち、 -30°C の恒温槽に導入して5時間静置した。その後、800, 1200, 1600 および 2000 mAの電流値にて各30秒間放電し、放電開始後10秒目の電圧を測定した。なお、それぞれの電流値での放電後、1時間休止したのち、同じ温度環境下にて、その放電電量を80 mAで充電し、さらに1時間休止した。出力は、つぎの方法により求めた。放電開始10秒後の電圧と放電電流値とから得られた電流-電圧特性を最小二乗法で直線近似して、下限電圧 V_{cut} に対応する最大放電電流値 I_{max} を算出する。 I_{max} と V_{cut} との積を出力値 W とした。

2.2 新規溶媒の基本物性

つぎに示す手法により、各種電解液のイオン伝導度、電位窓および -30°C での粘度を測定した。電解液は、 1 mol dm^{-3} の LiPF_6 を含むアセトニトリル (AN)、酢酸メチル (MA)、酢酸エチル (EA)、または 1.2 mol dm^{-3} の LiPF_6 を含む $\text{DMC} : \text{EMC} = 40 : 60$ (体積%) を用いた。

はじめに、イオン伝導度の測定はつぎのようにしておこなった。あらかじめセル定数を求めた二端子式セルを用い、Solartron 製 SI1255 形周波数応答アナライザおよび 1470 形マルチスタットにて、10 mV の交流電圧を印加して、周波数を 10^6 から 10^1 Hz まで変化させた。測定は、-40, -30, -20, -10, 0, 10, および 25 °C の恒温槽内にセルを導入し、2 時間静置したのちにおこなった。イオン伝導度の値は、Nyquist plot において低周波数帯のプロットを直線近似することによって、これと実軸との交点の抵抗値を求め、その逆数にセル定数を乗じて算出した。

つぎに、電位窓の測定には、3 極式ピーカセルにて、作用極に白金を、対極および参照極に金属リチウムを用いた。測定範囲は 1 ~ 5 V vs. Li/Li⁺ とし、電位挿引速度は 1 mV s⁻¹ とした。なお、測定は 25 °C の恒温槽内でおこなった。

最後に、-30 °C 環境下での粘度測定を、回転粘度計法によっておこなった。装置はレオロジ製 MR-300 ソリキッドメータを、測定システムは共軸二重円筒形とした。剪断速度を 16, 32, 48 および 80 s⁻¹ に変化させ、つぎの方法によって測定した。同心円筒の内筒と外筒との間に試料を満たし、温度が -30 ± 0.1 °C となっていることを確認してから 2 分間静置したのち、内筒を一定の角度 ω で回転させた。その際に生じる試料の抵抗をトルク M として検出し、粘度 η を (1) 式により求めた。ここで、L は内筒の有効長、R₁ は内筒の半径、R₂ は外筒の半径である。

$$\eta = M / (4 \pi L \omega) (1/R_1^2 - 1/R_2^2) \quad (1)$$

2.3 酢酸メチルを適用した電池の出力性能および保存性能

電解液として 1 mol dm⁻³ の LiPF₆ を含む酢酸メチル、酢酸メチルに 1 質量 % の有機チタン化合物を添加したもの、あるいは 1.2 mol dm⁻³ の LiPF₆ を含む DMC と EMC とを体積比 40 : 60 で混合したものを用いたこと以外は 2.1 節と同様にして、400 mAh 級角形電池を作製した。この電池の充電条件は、400 mA で 2.5 V まで、さらに定電圧で総充電時間が 3 時間となるまでとし、放電条件は、400 mA で 1.0 V までとした。この電池を充電し、60 °C の恒温槽内で 15 日間保存した。その後、25 °C で 5 時間以上静置したのち放電して、残存容量を測定した。つづいて、充電と放電を 1 回ずつおこない、回復容量を測定した。なお、保存試験前後に、2.1 節と同様の方法で出力試験をおこなった。

2.4 酢酸メチルを適用した電池の安全性評価

2.3 節と同様の方法で 400 mAh 級角形電池を作製し、400 mA で 2.5 V まで充電した。この電池を外周短絡試験、釘刺し試験、昇温試験および過充電試験に供した。

3 結果と考察

3.1 電池出力の炭酸エステル濃度依存性

現行のリチウムイオン電池の電解液には、主にエチレンカーボネート (EC) やジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC) などの炭酸エステル系有機溶媒が用いられている。一般的には、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとを混合して用いることが多いが、チタン酸リチウムを負極に用いた場合、鎖状炭酸エステルのみを電解液の溶媒としても、電池は動作可能であり、高い出力性能を示すことが知られている⁴⁾。さらに出力性能を向上させるためには、リチウムイオンの移動を迅速におこなう必要があることから、溶媒の粘度を下げるのが有効な手段の一つであると考えられる。そこで、鎖状炭酸エステルの中で、もっとも粘度の低い DMC の電解液中での割合を増加させることが、出力性能におよぼす効果を、-30 °C の低温下で調査した。その結果を Fig. 1 に示す。その出力性能は、40 体積 % までは DMC の割合に比例して向上するが、60 体積 % 以上では低下することが

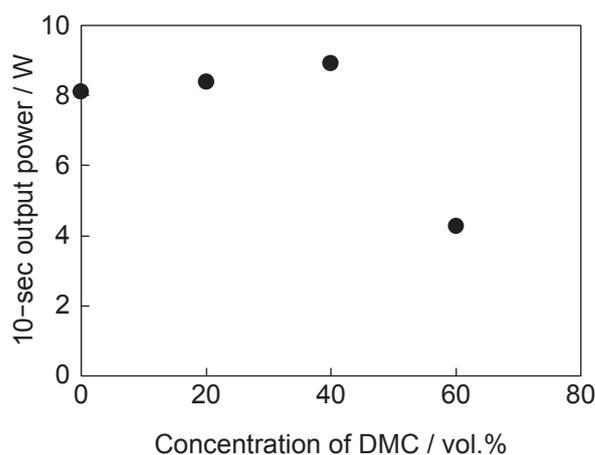


Fig. 1 10 sec-power performance at -30 °C for lithium transition metal oxides/lithium titanium oxide lithium ion cells using various DMC concentration of DMC-EMC mixed electrolyte containing 1 mol dm⁻³ LiPF₆. Out put power was calculated from I_{max} corresponding to 1.5 V of straight line obtained from V-I characteristics.

わかる。これは、DMCの凝固点が約3℃と高いために、電解液中における割合が増加すると一部で凝固がおこり、リチウムイオンの移動が阻害されることによるものと考えられる。類似の構造を持った有機化合物は、その対称性の違いによって異なる場合もあるが、おおむね、炭素鎖が短く、構造が単純になるにしたがって、粘度は低下する。DMCは炭酸エステルの中ではもっとも単純な構造を持つことから、これより粘度の低い炭酸エステルは存在せず、炭酸エステルのみを溶媒として、さらなる高出力化を目指すことは困難である。そこで、炭酸エステル以外の構造があり、DMCよりも粘度が低く、かつ融点も低い有機溶媒に着目した。

3.2 新規溶媒の基本物性

酢酸メチル(MA)、酢酸エチル(EA)およびアセトニトリル(AN)は、その凝固点が-40℃以下と低く、また室温における粘度はDMCのそれよりも低い。したがって、これらの溶媒を用いることによって、低温出力性能が向上することが期待できる。まず、これらの溶媒を使用した電解液のイオン伝導度をFig. 2に示す。この結果、MAおよびEAの温度依存性は小さいが、ANおよび炭酸エステルの混合溶媒のそれは大きいことがわかる。25℃ではANのイオン伝導度が高いが、-30℃においては炭酸エステル類であるMAおよびEAがより高い値を示す。

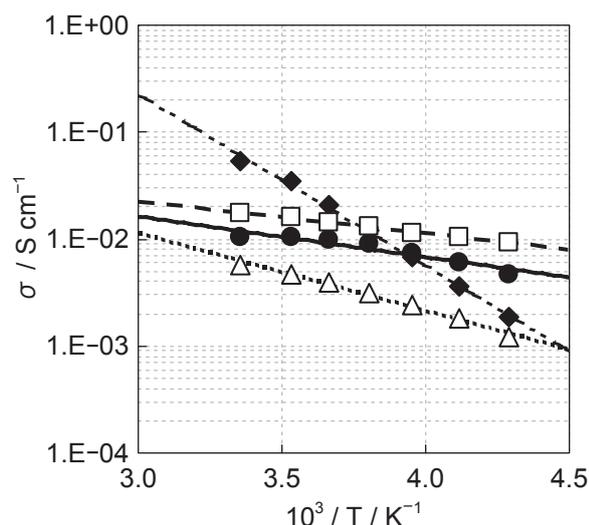


Fig. 2 Temperature dependence of ionic conductivity for electrolyte with various solvents. Solvents are acetonitrile (closed rhomboids), methyl acetate (opened rectangles), ethyl acetate (closed circles), and DMC:EMC = 40:60 (vol.%) (opened triangles) containing 1 mol dm⁻³ LiPF₆.

つぎに、同様の溶媒を用いて、1~5 V vs. Li/Li⁺の電位領域における電位窓測定をおこなった。炭酸エステル類であるMAおよびEAはどちらも5 V付近で急激な電流値の立ち上がりが見られ、炭酸エステル類にくらべて酸化電位が低いことがわかった。しかしながら、どの溶媒でもチタン酸リチウムを負極に用いた電池の動作電位範囲である4.05~1.55 V vs. Li/Li⁺の範囲で電解液の分解はみられない。したがって、チタン酸リチウムを負極に用いたリチウムイオン電池の電解液溶媒として、適用することが可能であると考えられる。

さらに、炭酸エステルの混合溶媒およびMAの-30℃環境下での粘度測定をおこなった。どちらの試料の粘度も、剪断速度に依存せず、ニュートン性を示した。そこで、各剪断速度における値の平均値を、それぞれの試料の粘度とした。その結果、炭酸エステルの混合溶媒が6.1 mPa sであるのに対して、MAは2.4 mPa sと低い値であることがわかった。

以上の結果から、作動電位範囲で分解せず、-30℃でのイオン伝導度が高く、さらに粘度が低いMAを電解液に用いることによって、低温出力性能が向上することが期待できる。

3.3 MAを適用した電池の出力性能および保存性能

MAあるいはDMCとEMCとの混合物を溶媒とする電解液を用いた400 mAh級角形セルを作製し、-30℃出力性能および60℃保存性能の評価をおこなった。

Fig. 3に、これらの電池を-30℃雰囲気にて2000 mAの電流値で放電した場合の電圧変化を示す。MAを用いた電池は、DMCとEMCとの混合物を用いたものにくらべて電圧低下の程度が小さいことがわかる。それぞれの電池の-30℃における出力は、MAを用いたものが17.5 W (= 920 W kg⁻¹, 2030 W dm⁻³)であったのに対して、DMCとEMCとの混合溶媒を用いたものは8.4 W (= 440 W kg⁻¹, 970 W dm⁻³)となった。つまり、MAを適用することによって、その出力性能はほぼ2倍に向上する。ルイス塩基性の指標であるドナー数は、リチウムイオンへの溶媒和能の指標としても用いられるが、MAとDMCのそれは、それぞれ16.8と15.1^{7,8)}であり、ほぼ変わらないことから、リチウムイオンへの溶媒和の強さは同程度であると考えられる。したがって、出力性能の向上はMAを用いることによって溶媒の粘度が低下するため、リチウムイオンの拡散が容易になることにもとづくものと考えられる。

溶媒にMA、あるいはDMCとEMCとの混合物を

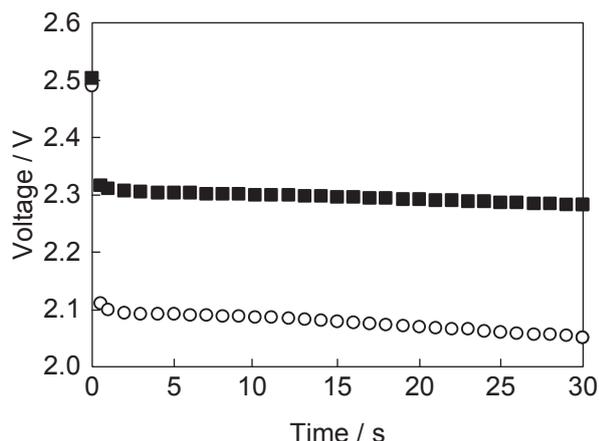


Fig. 3 Discharge curves at 2000 mA under low temperature of $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ for lithium transition metal oxide/lithium titanium oxide lithium ion cells using solvents of methyl acetate (closed rectangles), and DMC : EMC = 40 : 60 (vol.%) (opened circles) containing $1\text{ mol dm}^{-3}\text{ LiPF}_6$.

用いた電池を $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ の高温で保存したときの出力および電池容量変化を Fig. 4 に示す。DMC と EMC との混合物の電解液を適用した電池は、出力、電池容量ともにほとんど劣化がみられないが、MA を適用したものは、保存後に大きく出力低下することがわかった。この電池では、保存後に電池ふくれが観察されたことから、電解液の分解反応が進行したものと考えられる。MA の分解反応は、高温にさらされたことによる酸化反応と、電池内に混入した微量の水分による加水分解反応とが考えられる。電解液が酸化されると、正極上への被膜形成、ガス発生による電極間の膨張、ならびに電解液自身の変化によるリチウムイオン伝導性の低下がおこる可能性があり、どれもが出力性能低下につながる。一方、MA は水の存在下で容易に加水分解し、メタノールと酢酸が生成する。これらのどちらもが電池に悪影響をおよぼすことが危惧される。そこで、酢酸メチルの酸化分解反応の抑制、ならびに残留水分の除去のために、有機チタン化合物を MA に添加し、保存後の出力性能改善を試みた。電解液への有機チタン化合物の添加によって電池の $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ における出力性能は向上し、 18.8 W (990 W kg^{-1} , 2190 W dm^{-3}) を達成した。さらに、高温雰囲気下で保存試験をおこなった結果、出力性能の低下は大幅に改善され、質量出力密度 950 W kg^{-1} 、体積出力密度 2000 W dm^{-3} および出力維持率 86% となることがわかった。これは、有機チタン化合物に電池内に微量に存在する水分を捕捉する効果があることと、これによって形成された被膜

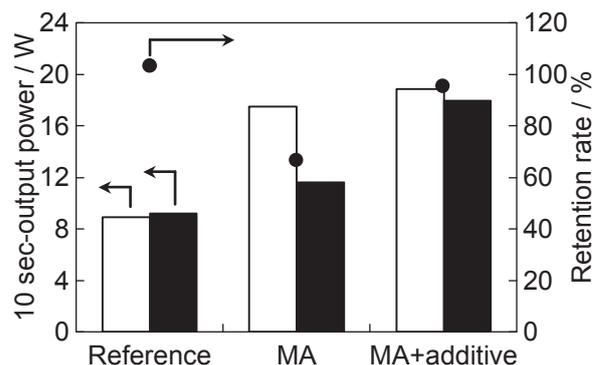


Fig. 4 Change in 10 sec-power performance at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ for lithium transition metal oxide/lithium titanium oxide lithium ion cells using solvents of methyl acetate (MA), methyl acetate with organic titanium compound (MA+additive), and DMC : EMC = 40 : 60 (vol.%) (reference) containing $1\text{ mol dm}^{-3}\text{ LiPF}_6$ after storage test at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 15 days. White bar and colored one denote initial and after values, respectively. Closed circle denotes retention rate after storage test.

が MA の分解反応を抑制することによるものであると考えられる。

3.4 MA を適用した電池の安全性評価

負極にチタン酸リチウムを用い、電解液に MA あるいはリファレンスの溶媒を適用した電池の、外部短絡試験、釘刺し試験、昇温試験および過充電試験をおこなった。その結果、電解液の溶媒に MA を用いた電池は、炭酸エステル系電解液を用いた場合と同程度の安全性を有することが確認された。

4 結言

チタン酸リチウム負極を用いた電池の低温出力性能を向上させるために、電解液の溶媒および添加剤について検討をおこなった結果、つぎのことが明らかになった。

- (1) チタン酸リチウムを負極に用いた電池では、電解液の溶媒として鎖状炭酸エステルあるいは鎖状カルボン酸エステルを単独で用いることが可能であり、 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ におけるイオン伝導度が高く、粘度が低い溶媒を用いることによって、より高出力化が達成できる。
- (2) MA 単独を電解液の溶媒として用いた場合、高温保存後に、その出力性能は大きく劣化するが、水分捕捉剤かつ被膜形成剤として機能する有機チタ

ン化合物を添加することによって、高温保存後も高い出力性能を維持することが可能となる。

- (3) MA を溶媒としたチタン酸リチウム負極電池は、昇温試験、外部短絡試験、釘刺し試験および過充電試験において、炭酸エステル系電解液を用いた場合と同程度の安全性がある。

文 献

- 1) S. Kozono, I. Tanaka, S. Yamate, T. Tabuchi, Y. Katayama, and T. Nukuda, *The 73th Meeting of The Electrochemical Society in Japan*, p.257 (2007).
- 2) S. Yamate, S. Kozono, K. Ohkubo, Y. Katayama, T. Nukuda, and T. Murata, *GS Yuasa Technical Report*, **6** (1), 27 (2009).
- 3) S. Yamate, S. Kozono, K. Ohkubo, Y. Katayama, T. Nukuda, and T. Murata, *The 215th Meeting of The Electrochemical Society*, #1291 (2008).
- 4) K. Sukino, K. Ohkubo, S. Yamate, S. Kozono, Y. Katayama, T. Nukuda, and T. Murata, *The 49th Battery Symposium in Japan*, p.295 (2008).
- 5) S. S. Zhang, *J. Power Sources*, **162**, 1379 (2006).
- 6) Z. Chen, U. Qin, and K. Amine, *Electrochimica Acta*, **54**, 6509 (2009).
- 7) S. Tobishima, K. Hayashi, K. Saito, and J. Yamaki, *Electrochimica Acta*, **40** (5), 537 (1995).
- 8) M. Morita, Y. Asai, N. Yoshimoto, and M. Ishikawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 3451 (1998).