リチウム電池特性に与える電解液組成の影響

高島 真一*, 林 克也, 根本 康恵

Influence of Electrolyte Composition on the Performance of Rechargeable Lithium Cells

Shin-ichi TOBISHIMA*, Katsuya HAYASHI and Yasue NEMOTO

Received July 3, 1997; Accepted December 5, 1997

This paper reports the influence of composition of mixed solvent electrolytes on the discharge capacity and charge-discharge cycle life of lithium metal/amorphous V_2O_5 - P_2O_5 (95 : 5 in molar ratio) cells. The solvents used were ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), 2-methyltetrahydrofuran (2MeTHF) and THF. $LiAsF_6$ was used as the solute. The electrolyte solutions examined here contain ternary and four solvent mixed systems. The purpose of this work is to obtain an electrolyte solution which realizes a higher rate capability and/or a longer cycle life than the previously studied EC/PC/2 MeTHF (15:70:15) ternary mixed system. Among the electrolyte systems examined here, EC/PC/2 MeTHF (30:40:30) ternary solvent system showed the best cell performance. Also, the heating test was carried out for AA-size lithium cell with EC/PC/2 MeTHF (30 : 40 : 30) as the fundamental abuse test to ensure the cell safety.

1 緒 言

リチウム金属を負極に用いた二次電池（リチウム金属二次電池）の特性に与える非水溶媒電解液の影響について、多くの研究がなされている¹⁻⁶⁾。電解液材料を最適化することで改善が期待されるリチウム金属二次電池の重要な問題点として、(i) 充放電サイクル寿命が短いこと、(ii) 放電電流を増加させた時の容量の低下が大きいこと（本報告では“レート性能が低い”と表現する）、および (iii) 安全性の確保が難しいことの3点が挙げられる。リチウム金属負極の充放電効率を高めるためには電解液の溶媒にエーテル類を使用すると効果的であり、3 V 系電池では使用可能なエーテル類が存在する⁴⁻⁶⁾。しかし、電池の安全性や電池製造上の観点からエーテル類を大量に使用することは避ける必要がある。エーテル類の問題は、引火点および沸点が低く、爆発の危険性がある過酸化物を生成し易いこと、および材料コストが高いことである。たとえば、エチレンカーボネート (EC) およびプロピレンカーボネート (PC) の引火点は130 °Cおよび160 °Cであるのに対し2-メチルテトラヒドロフラン (2 MeTHF) の引火点は-11 °Cである⁶⁾。

NTT 入出力システム研究所 (〒319-1193 茨城県那珂郡東海村白方白根 162) NTT Integrated Information & Energy Systems Laboratories (Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1193, Japan)

Key Words: Lithium Battery, Organic Electrolyte, Vanadium Oxide

また、2 MeTHF の価格は EC や PC の約7倍である⁷⁾。これらにより、電解液中のエーテル溶媒の混合量は15 vol. %以下が望ましいことは既報において述べた⁴⁾。そして、我々はエーテル溶媒の混合量が15 vol. %の電解液を検討した結果、EC, PC, 2 MeTHF 3成分混合溶媒電解液が良好なサイクル特性を示すことを報告した^{4, 5)}。

本報告では、従来検討してきた EC/PC/2 MeTHF (15 : 70 : 15) 3成分混合電解液よりさらにレート性能が高く、かつ充放電寿命に優れたリチウム金属二次電池を実現することを目的に、EC/PC/2 MeTHF/THF 4成分系および EC/PC/2 MeTHF 3成分系電解液の組成が電池特性に与える影響について検討した。

2 実 験

2.1 電解液の調整

本報告で試験した電解液の組成と略語を Table 1 に示す。本報告では、エーテル混合量が15 vol. %以上の電解液も検討の対象とし、エーテル類の最大混合量を30 vol. %とした。電解液は、予め脱水および精製した混合溶媒に溶質である $LiAsF_6$ ⁴⁻⁶⁾ を溶解させたものを使用した。本報告では溶媒の混合量は全て体積基準で示し、例えば、1 M $LiAsF_6$ -EC/PC/2 MeTHF (15 : 70 : 15) は、EC, PC および2 MeTHF の体積混合比が15 : 70 : 15 の混合溶媒に1 mol dm⁻³ (M) に相当する量の

LiAsF₆を溶解させて作製した電解液を表す。また、EC (15)/PC/2 MeTHF (30) という別の表現を用いた場合、EC が 15 vol. %, 2 MeTHF が 30 vol. % の混合溶媒を意味する。電解液の調整は既報⁶⁾に準じた方法で行い、使用した電解液の含水量は 20 ppm 以下とした。電解液の導電率は、1 kHz の交流ブリッジ法で測定した。

2.2 Li/a-V₂O₅ 電池の作製・評価

性能試験に使用した Li/a-V₂O₅ 電池は、外寸で厚さが 2 mm、直径が 23 mm のコイン形電池であり (Fig. 1), 表面積が 2 cm² の Li フォイル負極 (厚さ 150 μm), a-V₂O₅-P₂O₅ (モル比は 95 : 5) を活物質とした塗布正極 (塗布基板を含めた厚さは 130 μm) およびポリプロピレン製セパレータ (厚さ 25 μm) を用い構成した。このコイン形電池では、上記の電極、セパレータを使用するだけでは、厚さ方向の内寸に 1.2 mm ほどの大きな空隙が生ずる。このため、より実用的電池に近い構造となるように、言い換えると、リチウム電極への加圧効果⁹⁾が実現できるように、Fig. 1 に示すように負極側に 0.4 mm、正極側に 0.8 mm のステンレス製のスペーサーを挿入した。電池の充放電試験は、放電電流 (*I_d*) は大電流放電 (ハイレート放電) を想定した 6 mA (3 mA cm⁻², 後述のように 1 時間放電率に相当する), 充電電流は急速充電を想定した 2 mA (1 mA cm⁻²) (3 時間充電に相当) で、充電終止電圧は 3.3 V, 放電終止電圧は 1.5 V の条件で 21 °C の恒温槽内で行った。こ

Table 1 Electrolyte abbreviations used in this report (1 M LiAsF₆).

Electrolyte abbreviation	Solvents (vol. %)			
	EC	PC	2 MeTHF	THF
type-A	15	70	15	-
type-B	50	-	50	-
type-C	30	40	30	-
type-D	15	55	30	-
type-E	15	65	15	5
type-F	15	70	10	5
type-G	10	75	10	5
type-H	5	85	5	5
type-I	15	60	15	10
type-J	15	55	15	15
type-K	10	90	-	-

Fig. 1 Construction of a coin cell.

の電池の平均放電電圧は、2.35 V となり、放電容量がサイクル初期の 50% になるサイクル数を電池の充放電寿命とし、式 (1) で表される FOM (Figure of Merit) で評価した¹⁰⁾。この FOM はリチウムの充放電効率 (*E_{ff}* %) とは式 (2) の関係にある¹¹⁾。リチウムの充放電効率とはリチウムを充電するのに要した電気量に対する放電可能なリチウムの電気量の比である。

$$\text{FOM} = [\text{積算放電容量}] / [\text{仕込 Li の放電容量}] \quad (1)$$

$$\text{FOM} = 100 / (100 - E_{ff}) \quad (2)$$

一方、本報告では、電池のレート特性は、0.58 mA (0.29 mA cm⁻²) で測定した時の容量に対して、各放電電流 (*I_d*) での放電容量の比を放電利用率 (式 (3)) として、評価した。なお、200 cm² の電極を使用し単三電池を作製したとすると、単三電池の容量は 600 mAh に換算されるため、0.58 mA は、10 時間放電率 (0.1 C) に相当する。0.58 mA 放電時のコイン形電池の容量は、電解液に無関係に約 6.5 mAh であった。また、本実験で使用した最大の放電電流値は、10 mA (5 mA cm⁻²) とした。

$$\text{放電利用率} = [\text{各電流値の放電容量}] / [0.58 \text{ mA 放電時の放電容量}] \quad (3)$$

Fig. 2 に、Li/a-V₂O₅ コイン形電池の充放電寿命に与える電極加圧効果の一例を示す。図中に示した電池 (a) および電池 (b) は、それぞれ、スペーサーを有している電池、およびスペーサーのない電池である。いずれの電池も EC/PC/2 MeTHF 3 成分混合溶媒電解液 (Table 1 の type-A 電解液) を使用している。スペーサーを用いることで電池のサイクル寿命は、124 サイクルから 433 サイクルに増加し、FOM は 4.1 から 20 へ

Fig. 2 Cycling test results for Li/a-V₂O₅ coin cells with 1 M LiAsF₆-EC/PC/2 MeTHF (15 : 70 : 15) cycled between 1.5 and 3.3 V at a discharge current density of 3 mA cm⁻² and a charge current density of 1 mA cm⁻², cell (a) : with spacer, cell (b) : without spacer.

と約5倍の値に改善されている。他の電解液系でも、この加圧効果は見られ、以下に示すコイン形電池の実験結果は、全てスペーサー入りの電池の結果である。

2.3 安全性試験

電池の加熱試験は、設定温度に予熱した恒温槽に電池を投入する方法で行った⁴⁾。加熱試験に使用した電池は単三サイズであり、放電容量が約600 mAhの実験室タイプの電池である⁴⁾。このLi/a-V₂O₅電池は、リチウム負極シート、a-V₂O₅-P₂O₅を活性物質とする正極シートおよびセパレータ・シート（ポリエチレン製）を渦巻状にワインディングした素子を単三電池缶に装填した構造を有し、電池底部に電池内圧が高まると壊裂する安全弁を備えている。

3 結果と考察

3.1 EC/PC/2MeTHF/THF 4成分混合溶媒電解液

EC/PC/2MeTHF/THF 4成分混合溶媒電解液の組成が電池性能に与える影響について検討した結果について以下に示す。

最初にTHF混合量の影響について述べる。Fig. 3に、EC/PC/2MeTHF/THF 4成分混合電解液の導電率と温度およびTHF混合量の関係を示す。図中のアルファベットは、Table 1の電解液タイプを示している。Fig. 3に示した4成分電解液では、ECおよび2MeTHF混合量はいずれも15 vol.%であり、これは従来検討してきた3成分混合溶媒電解液（type-A電解液）と同一である。残りの70%はTHFとPCであり、これらの4成分混合溶媒電解液では、THF混合量が増加すると、エーテル混合量は増加し、PC混合量は減少する。電解液の導電率の測定は、リチウム電池の一般的な使用温度範囲である-20℃～60℃で行った。Fig. 3

Fig. 3 Relationship between temperature (t) and conductivity (κ) of 1M LiAsF₆-EC (15)/PC/2MeTHF (15)/THF electrolytes defined in Table 1.

に示したように、-20℃～60℃の温度範囲において、4成分混合溶媒電解液はtype-A電解液より高い導電率を示し、THFの混合量が増加するにつれ導電率は高くなった。この理由は以下のように説明される。電解液の導電率は、解離したイオンの数とイオンの移動速度の積に比例し、それぞれ、溶媒の誘電率と粘度が影響する¹⁵⁾。しかし、LiAsF₆のようなアニオン半径が大きい溶質を使用した場合、導電率とイオンの解離定数の間に顕著な相関関係はなく、粘度の減少によってイオンの移動性向上が導電率により大きな効果を与えることが分かっている^{4,13,14)}。例えば、LiAsF₆を使用した電解液で、室温で10 mS cm⁻¹の導電率を得るためには溶媒粘度は1.5 cP以下であることが効果的である^{13,14)}。また、type-A電解液の25℃における溶媒粘度は1.98 cPであるのに対し、type-C電解液では約20%低い1.59 cPであった⁵⁾。従って、エーテルの混合量が増加すると導電率が向上する主たる原因は、粘度の減少であると考えられる。

Fig. 4には、THF混合量と放電利用率あるいは電池のFOMの関係を示す。THF混合量の増加に伴い、電池の放電利用率は高くなることが分かった。Fig. 3に示したように、THF混合量が増加すると電解液の導電率も高くなることから、電解液の導電率を向上させることが電池の放電利用率の向上に効果的であることが分かる。しかし、THF混合量が増加するとFOMは減少し、特にTHF混合量が10 vol.%を越えるとFOMは大きく減少した。放電利用率（レート性能）とFOM（サイクル寿命）を総合して判断すると、EC/PC/2MeTHF/THF 4成分混合溶媒電解液中のTHF混合量は10%

Fig. 4 Relationship between THF content and cathode utilization or FOM for a Li/a-V₂O₅ coin cell cycled between 1.5 and 3.3 V at a discharge current density of 5 mA cm⁻² and a charge current density of 1 mA cm⁻² with 1M LiAsF₆-EC (15)/PC/2MeTHF (15)/THF electrolytes defined in Table 1.

程度に抑える必要がある。THF 混合による充放電寿命の低下の原因は以下のように説明される。熱力学的には、全ての有機溶媒はリチウムによって還元される¹²⁾。しかし、多くの場合、還元生成物は電解液に不溶なリチウム表面膜を形成し、さらなるリチウムと溶媒の反応を抑制する。この反応速度とリチウム表面膜の特性がリチウムの充放電効率に影響する。THF の場合、リチウムとの反応性は高く、しかも、THF とリチウムによる還元生成物であるリチウムブトキサイドは THF に 1M 以上も溶解するためリチウム表面保護膜を形成し難いという問題点がある¹⁵⁾。これが原因で、2 MeTHF と THF ではリチウムの充放電効率は大きく異なり、例えば、1.5 M LiAsF_6 を溶質に使用した単独溶媒電解液中でのリチウムの充放電効率の測定値は、2 MeTHF で 96.4 % (FOM は 27.7)、THF で 88.0 % (FOM は 8.3) であり¹⁶⁾、FOM で 3.3 倍もの違いがある。単独溶媒電解液ほど大きな充放電効率の違いを示す訳ではないが混合溶媒で使用しても THF はリチウムの充放電効率の減少に関与することは知られている。例えば、THF 混合量が増加するとリチウムの充放電効率が減少することは、THF/2 MeTHF 2 成分混合電解液¹⁷⁾、あるいは EC/2 MeTHF/THF 3 成分混合電解液¹²⁾でも報告されている。これは THF はリチウムイオンに対する溶媒和力が強く、リチウム負極界面での混合溶媒中の THF 濃度がバルクの混合溶媒組成より高くなっているためと解釈されている^{12,14)}。

次に、2 MeTHF 混合量の電池特性に与える影響について述べる。Fig. 5 に EC/PC/2 MeTHF/THF 4 成分混合電解液の導電率、温度および 2 MeTHF 混合量の関係を示す。また、Fig. 6 に、2 MeTHF 混合量と 5 mAcm^{-2} 時の放電利用率あるいは電池の FOM の関係を示す。THF の場合と同様、2 MeTHF 混合量が増加

Fig. 5 Relationship between temperature (t) and conductivity (κ) of 1M LiAsF_6 -EC (15)/PC/2 MeTHF/THF (15) electrolytes defined in Table 1.

するにつれ導電率は向上し、電池の放電利用率も向上する傾向を示す。2 MeTHF 混合量が増加すると導電率が向上する原因は、2 MeTHF 混合による低粘度化の効果であると考えられる。2 MeTHF は嵩高いメチル基を有するため溶媒和されたリチウムイオンの実質的なイオン半径が大きいため、全導電率が低く^{5,12)}、また、リチウム電池の放電および充電に影響するリチウムイオン導電率が低いことも不利である^{4,17)}。一方、2 MeTHF 混合量が増加すると FOM は向上する。導電性に関しては THF が圧倒的に有利である。しかし、FOM の向上に関しては 2 MeTHF が有利であることが分かる。上述のように、本報告の THF/2 MeTHF 混合溶媒では THF と 2 MeTHF の溶媒和力はほぼ同等でリチウムイオンは混合溶媒和状態になっており、電極界面にはバルクと同じ組成の混合溶媒が存在していると考えられる。例えば、type-H 電解液では 2 MeTHF/THF のモル比が 0.81 なのに対し、type-E 電解液では 2 MeTHF/THF のモル比は 2.4 と 2 MeTHF のモル数は約 3 倍になる。従って、2 MeTHF 混合量が増加すると、電極表面が反応性が低い 2 MeTHF で覆われていくためにリチウムの充放電効率が增加すると考えられる。

次に、EC 混合量の電池特性に与える影響について述べる。a- V_2O_5 を正極に使用したリチウム電池の場合、EC は放電生成物を溶解させ FOM を低減させるため⁴⁾、EC 混合量は少ない方が望ましい。しかし、一方では、EC 混合量が増加するとリチウム負極の充放電効率が向上する。このため、Li/a- V_2O_5 電池では電解液中の EC 混合量は実験的に最適化する必要がある。ちなみに

Fig. 6 Relationship between 2 MeTHF content and cathode utilization or FOM for a Li/a- V_2O_5 coin cell cycled between 1.5 and 3.3 V at a discharge current density of 3 mAcm^{-2} and a charge current density of 1 mAcm^{-2} with 1 M LiAsF_6 -EC (15)/PC/2 MeTHF/THF (15) electrolytes defined in Table 1.

エーテル溶媒を含まない EC/PC 2 成分混合電解液では最適混合比は EC/PC=10:90 である⁹⁾。Fig. 7 に、EC 混合量と 5 mAcm⁻² 放電時の放電利用率および FOM の関係を示す。EC 混合量が増加すると、電解液の導電率は増加し電池の放電利用率も向上する。例えば、EC/PC/2 MeTHF/THF (15:70:10:5) (type-F 電解液) の 20 °C および -20 °C の導電率は、7.64 mS cm⁻¹ および 2.24 mS cm⁻¹ であり、EC/PC/2 MeTHF/THF (10:75:10:5) (type-G 電解液) の 20 °C および -20 °C の導電率は、7.34 mS cm⁻¹ および 2.06 mS cm⁻¹ である。これは、溶質のイオン解離数の増加に対する EC の高い誘電率の効果が、貢献しているものと考えられる。しかし、EC 混合量の変化による導電率は、エーテル混合量を変化させた時ほど大きく変化はしない。前述したように LiAsF₆ のような大きなアニオンを有する電解液の導電率には粘度の影響の方が大きいためである。EC 混合量が増加すると FOM も若干向上したが、2 MeTHF 混合量ほど FOM 向上に対する大きな効果はなかった。

以上得られた EC/PC/2 MeTHF/THF 4 成分混合溶媒電解液の組成が電池のサイクル寿命とレイト性能に与える影響についての検討結果を総合判断すると、EC/PC/2 MeTHF/THF (15:60:15:10) が最も優れた性能を示す。つまり、2 MeTHF 混合量は 15 vol. %, THF 混合量は 10 vol. %, エーテル溶媒の総混合量は 25 vol. % である。もしレイト性能をより強く重視する場合には、EC/PC/2 MeTHF/THF (15:55:15:15), すなわちエーテル溶媒の総混合量が 30 vol. % の電解液

Fig. 7 Relationship between EC content and cathode utilization or FOM for a Li/a-V₂O₅ coin cell cycled between 1.5 and 3.3 V at a discharge current density of 3 mAcm⁻² and a charge current density of 1 mAcm⁻² with 1 M LiAsF₆-EC/PC/2 MeTHF (10)/THF (5) electrolytes defined in Table 1.

も使用可能である。これらの結果から、エーテル溶媒の混合量が 30 vol. % の EC/PC/2 MeTHF 3 成分混合溶媒電解液の特性を検討した。以下に結果を示す。

3.2 EC/PC/2 MeTHF 3 成分混合電解液

検討した電解液は、EC/PC/2 MeTHF 混合比が 30:40:30 (type-C 電解液) であり、EC 混合量は 30 vol. % で EC と 2 MeTHF の混合比は 1:1 になっている。これは従来の EC/2 MeTHF 2 成分混合溶媒電解液の検討では EC と 2 MeTHF の混合比が 1:1 の場合に最も長いサイクル寿命が得られることが分かっているためである¹⁸⁾。この type-C 電解液の性能を判断するため、上記 3.1 で述べた 4 成分混合溶媒電解液で最も優れた特性を示した type-I 電解液、従来から使用している type-A 電解液および EC/2 MeTHF (50:50) 2 成分混合溶媒電解液 (type-B 電解液)¹⁸⁾ と比較した。この type-B 電解液はエーテル溶媒の混合量が 50 vol. % であるため実用上の使用が難しい電解液であるが、電池のサイクル寿命およびレイト特性共に優れた電解液である。Fig. 8 に電解液の導電率を示す。導電率の大きさの順は、type-A < type-C < type-I < type-B 電解液であり、THF を含む type-I 電解液を除いて、2 MeTHF の混合量が大きくなると導電率が高くなる傾向を示した。Fig. 9 に電池の放電利用率を、また Fig. 10 に FOM を示す。これまで述べてきた電解液系と同様に、電解液の導電率が高いほど放電利用率は大きくなる傾向を示した。FOM の大きさの順は、type-I < type-A < type-C < type-B 電解液であり、THF を含む type-I 電解液を除いて、2 MeTHF 混合量が大きい程高い FOM を示した。本報告で検討した 3 成分および 4 成分混合溶媒電解液の特性を Fig. 11, Fig. 12 および Fig. 13 に示す。

Fig. 8 Relationship between temperature (t) and conductivity (κ) of different electrolytes defined in Table 1.

図の●は4成分混合電解液であり、○は2成分あるいは3成分混合電解液のデータである。電解液のエーテル混合量が増大すると放電利用率および電解液の導電率は向上し、特に THF 混合量の増加は効果が大きいことが分かった。FOM に関しては、THF 混合量の増加は FOM を減少させ、逆に、2 MeTHF 混合量の増加は FOM を増加させた。EC/PC/2 MeTHF (30 : 40 : 30) 3 成分混合溶媒電解液 (type-C 電解液) の特性を他の電解液と比較すると以下ようになる。type-A 電解液、type-D 電解液および 4 成分混合溶媒電解液 (type-I 電解液) と比較すると、type-C 電解液の方が導電率および放電利用率が高く、さらに FOM も高いという結果であった。

Fig. 9 Relationship between cathode utilization and discharge current density (I_d) for a Li/a- V_2O_5 coin cell with different electrolytes defined in Table 1.

Fig. 10 Relationship between cathode utilization at a discharge current density of 5 mAcm^{-2} and FOM for a Li/a- V_2O_5 coin cell cycled between 1.5 and 3.3 V at a discharge current density of 3 mAcm^{-2} and a charge current density of 1 mAcm^{-2} with different electrolytes defined in Table 1.

type-B 電解液と比較すると、type-C 電解液の方が放電利用率は 12%, FOM は 23% 低かった。つまり、type-B 電解液を除くと EC/PC/2 MeTHF (30 : 40 : 30) 3 成分混合溶媒電解液が最も高い放電利用率と FOM を示した。

3.3 安全性試験

これまで述べてきたレート性能およびサイクル寿命の電池性能試験結果からは、2 MeTHF を 30 vol. % 含んだ type-C 電解液 [EC/PC/2 MeTHF (30/40/30)] は従来使用してきた type-A 電解液 [EC/PC/2 MeTHF (15

Fig. 11 Relationship between cathode utilization at a discharge current density of 5 mAcm^{-2} and total ether content for a Li/a- V_2O_5 coin cell with different electrolytes defined in Table 1.

Fig. 12 Relationship between cathode utilization at a discharge current density of 5 mAcm^{-2} for a Li/a- V_2O_5 coin cell and conductivity (κ) of different electrolytes defined in Table 1.

Fig. 13 Relationship between FOM and total ether content for a Li/a- V_2O_5 coin cell cycled between 1.5 and 3.3 V at a discharge current density of 3 mAcm^{-2} and a charge current density of 1 mAcm^{-2} with different electrolytes defined in Table 1.

/70/15), つまり 2 MeTHF は 15 vol. %]より性能が優れていることが分かった。しかし, type-C 電解液で危惧される問題点として安全性の確保と材料コストが挙げられる。以下にこれらの点について説明する。

電池が不安全になる基本的な原因は, 何らかのトリガーによって電池温度が上昇し, 電池内部からの発熱が放熱を上回り熱暴走することである¹⁹⁾。熱暴走が起こった場合, リチウム金属電池は発火する。電池内部で起こる可能性がある発熱反応としては, 例えば, 負極による電解液の還元反応, 電解液の熱分解反応, 正極上での電解液の酸化反応, 正極の熱分解反応等が挙げられる。セパレータの融点以上の温度で起こるセパレータの液化流動は, 電池の内部短絡を引き起こし, しばしば大きな発熱の引き金となる。さらに, リチウムの融点は 180°C と低く, 電池温度の上昇により容易に液化し, 激しい内部短絡を引き起こす。従って, 電池の安全性は電池構造にも依存する。電池の安全性試験は多種多岐にわたるが, リチウム金属電池の安全性を評価する最も効果的な試験は電池の加熱試験であると我々は考えている。しかし, コイン電池では安全性評価が難しく, より実用的な試験電池が必要である。このため, 本報告では, 単三電池を試験電池とし基本的な安全性試験として加熱試験を行った。

単三型のリチウム金属電池を, 0.1 C (10 時間放電率, 60-80 mA)の放電電流で 100%の放電深度で, 充放電を 25 サイクル繰り返した電池をサンプルとして加熱試験を行い, 電池の最高到達温度を比較することが有効であると提案されている²⁰⁾。加熱試験温度として, セパレータの融点を越えた温度を設定するのが一つの方法である。本報告では, ポリエチレン製セパレータ (融点 125°C)

Fig. 14 Heating test result at 130°C for an AA-size Li/a- V_2O_5 cell cycled 25 times with 60 mA charge and discharge currents between 1.5 and 3.3 V with 1 M LiAsF₆-EC/PC/2 MeTHF (30 : 40 : 30).

を使用しており, 130°C の加熱試験を行った。Fig. 14 に type-C 電解液を使用した Li/a- V_2O_5 単三電池の加熱試験の結果を示す。エーテル類を含む電解液の熱安定性は劣化すると考えられている²⁰⁾。type-C 電解液を使用した単三サイズの Li/a- V_2O_5 電池の最高到達温度は 150°C で type-A 電解液の場合⁴⁾より 15°C 高くなったが, 内圧の上昇も少なく安全弁は開放されず発火や発煙はなかった。また, 600 mA で放電するサイクルを 50 回行った後の電池の加熱試験結果では, 電池の最高到達温度は 140°C で発火や発煙はなく, 60 mA 放電の結果より安定していた。これらの試験結果の範囲では, 2 MeTHF 混合量が増加すると電池の安全性は劣化するものの 2 MeTHF 混合量が 30 vol. % の電解液は安全性の確保は可能であると推定された。

また, 工業生産品として許される電解液コストの具体的な価格は種々の条件で変化するものであり, しかも実際の量産時の価格は残念ながら予想が難しい。ここでは, 参考として少量購入の試薬価格⁷⁾から算出した結果を示すに留めたい。結果は, type-C 電解液の材料コストは, type-A 電解液の約 1.5 倍であり, エーテル溶媒を含まない EC/PC 2 成分混合溶媒電解液の 2 倍であった。

4 ま と め

従来使用してきた LiAsF₆-EC/PC/2 MeTHF (15 : 70 : 15) 3 成分混合溶媒電解液と比較して, レイト性能およびサイクル寿命に優れた電解液材料を実現することを目的に, EC/PC/2 MeTHF/THF 4 成分および EC/PC/2 MeTHF 3 成分混合溶媒電解液の組成が Li/a- V_2O_5 電池特性に与える影響について検討した。レイト性能とサイクル寿命を総合判定すると, EC/PC/2 Me

THF (30 : 40 : 30) 3 成分混合電解液が最も優れた特性を示すことが判った。また、レイト性能を重視する場合には、EC/PC/2 MeTHF/THF (15 : 60 : 15 : 10) あるいは EC/PC/2 MeTHF/THF (15 : 55 : 15 : 15) 4 成分混合溶媒電解液を使用することが有効であることも判った。

文 献

- 1) Y. Matsuda, M. Morita and M. Ishikawa, Extended Abstract of 8th International Meeting on Lithium Batteries, Nagoya, Japan, p. 29 (1996).
- 2) Y. Sasaki, M. Hosoya, M. Handa and Y. Kobayashi, Extended Abstract of 8th International Meeting on Lithium Batteries, Nagoya, Japan, p. 397 (1996).
- 3) H. Nakamura, C. Wang, E. Mitani, T. Fuzita and M. Yoshio, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **46**, 1187 (1995).
- 4) 齋島真一, 林 克也, 斎藤景一, 根本康恵, 山木準一, *電気化学*, **64**, 1000 (1996).
- 5) 齋島真一, 林 克也, 根本康恵, 山木準一, *電気化学*, **65**, 772 (1997).
- 6) S. Tobishima and T. Okada, *Electrochim. Acta*, **30**, 1715 (1985).
- 7) Catalogue Handbook of Fine Chemicals, Aldrich Chemical Company, Inc., USA (1994-1995).
- 8) Y. Sakurai and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 512 (1985).
- 9) T. Hirai, I. Yoshimatsu and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 611 (1994).
- 10) K. M. Abraham, J. L. Goldman and D. L. Natwig, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2404 (1982).
- 11) J. Yamaki, M. Arakawa, S. Tobishima and T. Hirai, Proc. Lithium Batteries, The Electrochem. Soc., PV 87-1, p-266 (1987).
- 12) L. A. Dominey, Industrial Chemistry Library, vol. 5, Lithium Batteries, (Ed. G. Pistoia) chap. 4, Elsevier, Netherlands (1994).
- 13) S. Tobishima, M. Arakawa and J. Yamaki, *Electrochim. Acta*, **35**, 383 (1990).
- 14) S. Tobishima, K. Hayashi, K. Saito and J. Yamaki, *Electrochim. Acta*, **40**, 537 (1995).
- 15) V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 181 (1979).
- 16) J. L. Goldman, R. M. Mank, J. H. Young and V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1461 (1980).
- 17) K. M. Abraham and J. L. Goldman, *J. Power Sources*, **9**, 239 (1983).
- 18) S. Tobishima, M. Arakawa and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **20**, 293 (1987).
- 19) S. Tobishima and J. Yamaki, *Progress in Batteries & Battery Materials*, **16**, 309 (1997).
- 20) D. P. Wilkinson, J. R. Dahn, U. von Sacken and D. T. Fouchard, Ext. Abstr. ECS Fall Meeting, Seattle, WA, Abstract No. 53, p. 85 (1990), The Electrochem. Soc. Inc., NJ, USA.