

Ionic liquid-based Lithium Secondary Batteries for Space Use and Its Future Design

Masaki Yamagata

Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University,

3-3-35 Yamate-cho, Suita, Osaka, 564-8680, Japan

E-mail: yamagata@kansai-u.ac.jp

Abstract:

The global lithium-ion battery (LIB) market has rapidly grown since they first appeared in 1991, spurred in part by the development of portable electronics. Compared with conventional aqueous electrolyte-base secondary batteries, LIBs offer high energy density, high operation voltage, wide operation temperature, and long cycle life without memory effect. In recent times, LIBs have also attracted much attention because of their potential use in electric and hybrid electric vehicles, as well as renewable and CO₂-neutral primary energy sources, which will ensure continued demand for advanced LIBs in the near future. LIBs are also promising for space applications where energy storage devices with high specific energies are desired. In general, batteries for space applications should be designed with careful consideration of an ultra-high vacuum environment and the violent vibration during lift-off. Thus, because of the use of liquidus and volatile electrolytes, which can cause serious problems such as electrolyte leakage, expansion of the cells, and deterioration of cell performance, the cells usually require reinforcement with a rigid anti-vacuum exterior or resin mold.

Room temperature ionic liquids have attracted growing interest as next-generation electrolytes for energy storage devices including LIBs, because of their advantageous properties such as electrochemical stability, wide liquidus temperature range, and acceptable ionic conductivity. With regard to safety, the application of ionic liquids in LIBs exploits their lower flammability and non-volatility. Such advantages should also be beneficial for LIBs in aerospace applications as well as electronics, vehicle and home energy management systems.

Here, a prototype lithium-ion battery with a bis(fluorosulfonyl)imide (FSI)-based ionic liquid electrolyte was developed. The prototype was mounted on a demonstration module of the “Hodoyoshi-3” microsatellite, which was successfully launched on June 20, 2014. Qualification tests for space application, including radiation tolerance and vacuum tests, revealed negligible degradation of the ionic liquid-based lithium-ion battery (IL-LIB) cell. According to the flight data, the IL-LIB cell can exist stably in an ultra-high vacuum environment despite its thin and flexible pouch casing without any rigid anti-vacuum reinforcements. Furthermore, the power unit showed the same charge–discharge performance as that predicted by the charge–discharge behavior of an identical cell on the ground, suggesting that the IL-LIB cell maintains performance in high vacuum a microgravity environment. These results prove that LIB cells with FSI-based ionic liquids can be used as a power source for space applications.

The advantages of the stable charge-discharge behavior provided by FSI-based ionic liquids for lithium ion batteries are also discussed based on a double-layer-based interface (not a solid electrolyte interface (SEI)), which is proposed to stabilize the surface of graphite negative electrodes.

宇宙利用を目指したイオン液体リチウム二次電池と特性向上のアイデア

山縣 雅紀

関西大学化学生命工学部; 〒564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は、既に携帯電話やノートパソコンなどの電源として利用されているが、その電解質として使用されている有機溶媒は可燃性であるため、過充電や短絡の際に発火を起こし事故を引き起こす危険性がある。特に、現在電気自動車や電力貯蔵システムといった大型機器への用途拡大も検討されており、安全性の確保や耐久性向上の観点から電解液を難燃化することが急務となっている。近年、非水系電解質から構成されるエネルギー貯蔵デバイス用の新しい電解質材料として、イオン液体が注目を集めている。これは、イオン液体独特の性質である難燃性、低揮発性、熱的安定性、そして高いイオン濃度といった特徴が、電解質材料として使用する上での大きなメリットになるからである。これまでに、イオン液体を電解質材料としたリチウムイオン二次電池の構築が試みられているが、粘性が高い（イオン伝導性が低い）、あるいは電解液として有望なイオン液体の還元分解電位がリチウムイオン挿入／脱離の電位に比べて高いため負極の作動が難しいとされてきた。負極安定作動については、有機添加剤を利用することが提案されながらも、添加剤の還元分解による固体界面層（SEI）形成による電極/電解質界面抵抗の増加が避けられず、元々高粘性のイオン液体系の電流特性がさらに悪化してしまう。我々は、上述のような問題点の根本的解決を目指して検討した結果、数あるイオン液体の中で、アニオンにビス(フルオロスルホニル)イミド（以下、FSI⁻）(Figure 1) を有するイオン液体を用いることで、有機溶媒の添加剤なしで、グラファイトに対してリチウムイオンを可逆的に挿入／脱離させることが可能であることを見出すに至った。[1] その後の研究により、従来のイオン液体では実現が不可能であった炭素負極の高出力特性、種々の正極の安定作動および高出力特性が確認でき、イオン液体が有する低蒸気圧で難燃性という特徴も相まって、次第に、安全性の高い次世代リチウム二次電池としての有用性が見えてきた。

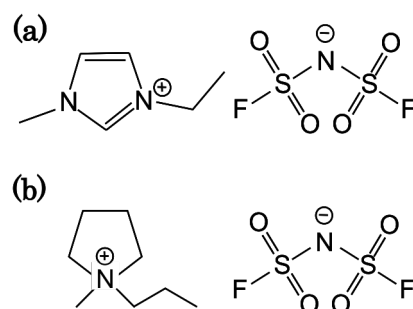


Figure 1. Typical FSI-based ionic liquids; (a) EMImFSI (EMIm⁺ = 1-ethyl-3-methylimidazolium), (b) MPPyrFSI (MPPyr⁺ = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium).

2. 無溶媒イオン液体電解液による「宇宙用リチウム二次電池」[2,3]

近年、小型の人工衛星ではエネルギー密度の高いリチウムイオン電池が搭載されるようになってきた。しかし、スマートフォンやノートパソコン、自動車、航空機など様々な地上用途において、リチウムイオン電池の発火事故が絶えず起きており、人工衛星でも同じリスクを負うこととなる上に、リチウムイオン電池の電解液は揮発性の有機溶媒が用いられているため、宇宙空間での利用に際し、ポッティングなどによる補強などの対策は必須である。そこで、極めて低い蒸



Figure 2. Photograph of the IL-LIB cells mounted on the demonstration module.

気圧であり、高真空下において液体として安定に存在できるイオン液体を電解液として用いたリチウムイオン電池の利用は、発火のリスク回避に加えて、ポッティングなどの補強を必要としないことから、軽量かつ小型衛星内の制限された空間に対して、高い搭載性を提供できると考えた。

まず、宇宙空間の極限環境下での作動を想定した種々の基礎的な評価を行い、放射線試験、高真空試験、その他環境試験を行うこ

とで、イオン液体を含む電池材料および外装品の評価や選定、セルの構築方法を決定し、最終的に Table 1 のセルを FM セルとして決定した。これを東京大学が開発した小型衛星「ほどよし 3 号機」のデモンストレーションモジュールに搭載し、2014 年 6 月 20 日(日本時間) に打ち上げられた。なお、イオン液体リチウム二次電池は 2 直列で接続し、保護回路および計測回路と併せて評価用電源システムを構成している。イオン液体リチウム二次電池の宇宙空間での安定作動確認のためにラミネート型セルとし、一切の補強をせず絶縁処理のみを施した極めてシンプルな状態で搭載されており (Figure 2)、主電源からの電力供給と定負荷放電を行う回路で構成されている。

Figure 3 にイオン液体リチウム二次電池から構成される電源ユニットの軌道上での充放電 (2014 年 10 月 28 日) 時の電圧および電流変化 (実線) を示す。なお、充放電前の開回路電圧と地上セルとの比較により、軌道上セルの SOC を決定し、その SOC 情報から、地上セルにおいても軌道上と同条件 (SOC: 84%, 作動温度: 15°C) で充放電を行った際の電圧および電流変化 (点線) も加えてある。両者の充放電曲線を比較したところ、ほぼ一致した。この事実から次のような結論が導き出せる。①一切の補強をしていないラミネート型のイオン液体リチウム二次電池は、宇宙空間でも電池として存在できる上に、作動が可能である。②地上での充放電挙動と軌道上でのそれは、特に違いが見られない。③高真空下で想定されるセルの変化として、構成材料の気化あるいは充放電中に発生するガスなどによるセルの膨張、宇宙線などによる電池材料の化学的変化、その他電池の劣化現象が挙げられるが、これらは一般的に DC インピーダンスに反映され、充電と放電の折り返し時の電圧降下から推測できる。しかしながら、打ち上げから 4 ヶ月以上経過したにも関わらず、DC インピーダンスの大きな変化は見られず、よって、軌道上でも安定に作動することが明らかとなった。その後の軌道上充放電データなどから、少なくとも打ち上げから 1 年半の間、セルの内部インピーダンスの変化がほとんど見られず[3]、よって比較的長期的な運用においても、安定した電力の供給が行えることが期待される。

Table 1. Specifications of the ionic liquid-based lithium-ion battery for vacuum test and flight.

Capacity	1.0 Ah
Discharge voltage	3.7 V
Cut-off voltage	2.7 (lower limit) / 4.2 V (higher limit)
Materials	
Positive material	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂
Negative material	Graphitized carbon
Electrolyte	LiFSI/MPPyFSI
Mass of one cell	39.5 ± 0.5 g
Size of one cell	W 56 × L 87 × H 7.4 mm

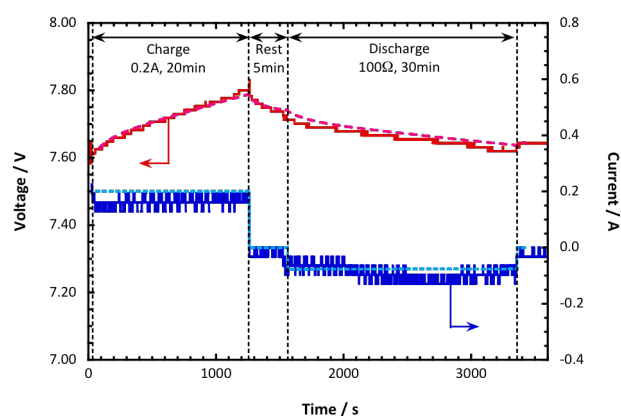


Figure 3. Voltage-time and current-time curves of the power unit composed of two IL-LIB cells during charge-discharge operation in orbit (solid line). The open-circuit voltage before power unit operation was measured. Then, constant current of 0.2 A was applied for 20 min to charge the power unit. After 5 min interval, the unit was discharged to a load resistor (100 Ω) for 30 min. The curves predicted a charge-discharge ground test of an identical cell is also shown as dotted lines. [2]

3. FSI系イオン液体を用いたリチウム二次電池の安定作動メカニズムの解析

2006年の第一報から、FSI系イオン液体中における黒鉛の安定作動[1,4,5]のみならず、黒鉛負極の入出力特性が通常の有機溶媒系電解液と同等あるいはそれ以上となり得ること[6]を見出し、さらに、高用量負極として注目されている金属シリコンについても、FSI系イオン液体の適用が効果的であること[7,8,9]、一方で、層状構造の次世代正極である $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ についても、FSI系液体中においては圧倒的に高い入出力特性[10]を示すことを明らかにしてきた。このような従来のイオン液体では実現不可能な電池特性を発揮することができる理由として、電極／電解液界面のインピーダンスが非常に低い[4]ことを初期の頃から見出しており、つまり、電解液の低いイオン伝導性を電極／電解液界面抵抗の圧倒的な低さが貢献することにより、トータルとして内部抵抗の低い電池系の構築が可能といえる。このFSI系イオン液体のみがもたらす特異的な電極／電解液界面のメカニズムについて、当方では長らく追求してきた。我々は電極／電解液界面における微分電気二重層容量の電位依存性に着目し、上記のFSI系イオン液体の特異性の説明を試みた。得られた電気化学的な解析から、分極された電極上においては、FSI系と他の系（例えばbis(trifluoromethylsulfonyl)imide, TFSI系など）ではっきりと違いが現れ、FSI系では電極上第一層に小さなカチオン（この場合は Li^+ ）が整列することで、本来であれば電気化学的に不安定なイオン液体構成カチオン（例えば EMIm^+ など）が電極表面に接近せず、よって擬似的なパッシベーション層を形成していると推測している。（Figure 4）この圧倒的にコンパクトな界面構造の形成により、界面の抵抗軽減に大いに貢献し、よって、比較的高粘性のFSI系イオン液体電解液でも、一般的な有機溶媒系電解液と同等あるいは上回る出力特性が可能になる。[11] この特異的な界面構造については、その後の赤外可視和周波発生分光法(IV-SFG)による評価 [12] および分子動力学法 (MD 法)によるシミュレーション[13] から、その存在を明らかにすることができている。

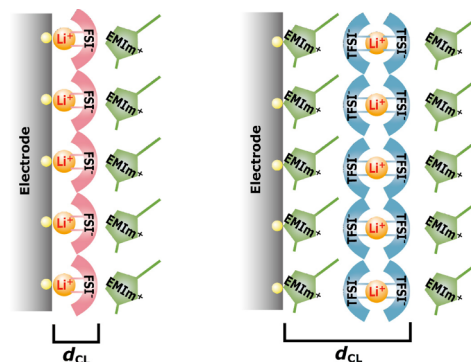


Figure 4. Proposed illustration of the adsorption structure on the electrode surface in LiTFSI/EMImFSI and LiTFSI/EMImTFSI, when the electrode is negatively charged.

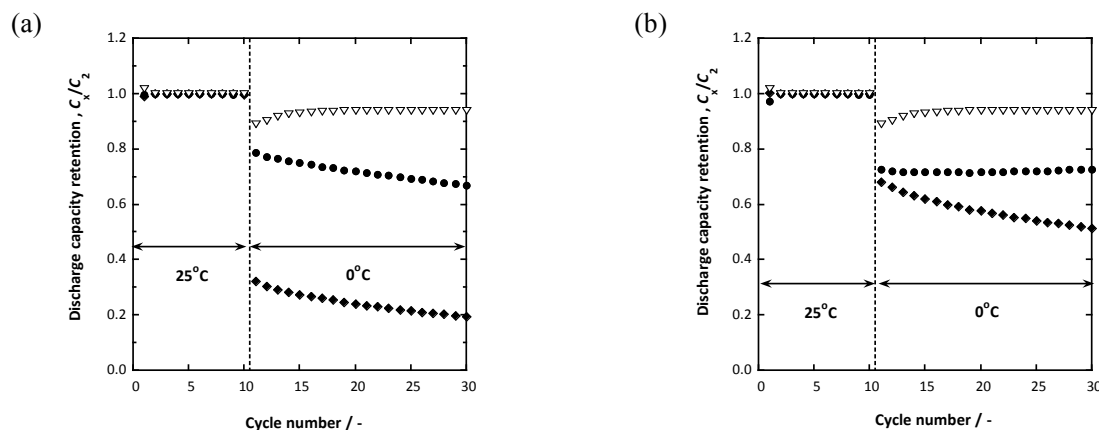


Figure 5. Operation temperature dependence of discharge capacity retention of the test cells for LiFSI/EMImFSI (●) and LiTFSI/EMImFSI (◆) in which (a) 0.43 and (b) 1.46 mol dm⁻³ lithium salts are dissolved, and LiPF₆/EC+DMC (▽) at a charge–discharge rate of 1.0/1.0 C, except for at the first cycle (0.1/0.1 C). The test cells were cycled at 0°C after 10 cycles operation at 25°C.

4. イオン液体リチウム二次電池の特性向上をめざして

(a) FSI 系イオン液体電解液の最適化による高安定性と高レート特性の実現[14]

FSI 系イオン液体が電極／電解液界面に形成する特異的な電気二重層構造が、リチウム二次電池の安定作動と高レート特性を実現しており、よって、この構造をより強化させることで、一層の電池特性向上を見込めると推測し、それを実現するための電解液組成について検討した。Figure 5 は 0.43 および 1.46 mol dm^{-3} のリチウム塩濃度の異なる系について、その炭素負極の低温作動安定性を比較したものである。1.0/1.0C の入出力にも関わらず、高濃度系 (Figure 5b) は低濃度系 (Figure 5a) に比べて圧倒的な安定作動を実現できた。一般的な常識として、溶解させる塩濃度が高いほど、電解液のイオン伝導性が下がり、電池特性は悪くなるが、FSI 系イオン液体の場合はそれに反する。この新しい電解液デザインの視点から、現在、さらに電解液組成の最適化を進めており、より高特性の電池系が実現しつつある。

(b) 5V 級リチウム二次電池の実現可能性[15]

電源の高エネルギー密度化の一つの手法として、高電圧系電池の採用が挙げられる。5 V 級リチウム二次電池を実現可能なスピネル系正極 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNM) 正極に対して、種々の電解液中での作動を評価したところ、FSI 系イオン液系はその充放電安定作動、入出力ともに、有機電解液系を凌駕する特性が得られた。

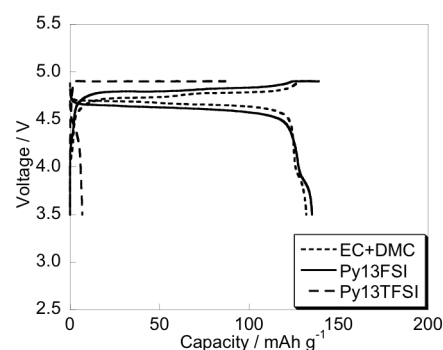


Figure 6. Charge-discharge curves of Li/LNM cells with LiTFSI/MPPyrFSI, LiTFSI/MPPyrTFSI and $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ at rate of 1.0 C in the voltage range of 3.5-4.9 V.

5. おわりに

FSI 系イオン液体を用いたリチウムイオン二次電池の宇宙空間での実証は、これまでの学術的成果を裏付けることとなり、我々には大きな自信となった。当方のイオン液体リチウム二次電池は開発途上であるが、宇宙などの極限環境に耐えうる高性能電池の実現可能性は高いと期待しており、報告した知見を一部でも生かしていただければ幸いである。

References

- [1] M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, and M. Kono, *J. Power. Sources*, 162 (2006) 658.
- [2] M. Yamagata *et al.*, *Electrochemistry*, 83 (2015) 918.
- [3] M. Ishikawa *et al.*, 2015 NASA Aerospace Battery Workshop, Huntsville, Alabama, USA (2015).
- [4] T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, M. Ishikawa, *J. Power Sources* 183 (2008) 436.
- [5] T. Sugimoto *et al.*, *Electrochemistry* 77 (2009) 696.
- [6] M. Yamagata *et al.*, *J. Power Sources* 227 (2013) 60.
- [7] T. Sugimoto *et al.*, *J. Power Sources* 195 (2010) 6153.
- [8] 古賀景子 他, 第 52 回電池討論会講演要旨集, 1A06, p.7 (2011); 第 53 回電池討論会講演要旨集, 1H27, pp.523 (2012).
- [9] 高橋卓矢 他, 第 54 回電池討論会講演要旨集, 3B19, p.137, (2013).
- [10] Y. Matsui *et al.*, *Electrochemistry* 80 (2012) 808.
- [11] M. Yamagata, *et al.*, *Electrochim. Acta* 110 (2013) 181.
- [12] T. Iwahashi *et al.*, *Electrochem. Commun.* 72 (2016) 54.
- [13] K. Kiyohara, M. Yamagata, M. Ishikawa, *J. Chem. Phys.* 144 (2016) 134701.
- [14] Y. Matsui *et al.*, *J. Power Sources* 279 (2015) 766.
- [15] 塩谷尚行 他, 電気化学会第 78 回大会要旨集, 3M21, pp.349 (2010); 第 52 回電池討論会, 1A07, pp.8 (2011).