

革新蓄電池の実現を目指したリチウム塩高濃度のスルホラン電解液の提案

Proposal of sulfolane electrolyte with high lithium salt concentration for realization of next generation batteries

電気環境化学研究室

稲葉 航平¹⁾, 高橋 圭太郎¹⁾, 石野 優貴¹⁾, 潮田 祐丞¹⁾, 加藤 哲¹⁾
指導教員 関 志朗¹⁾

1) 工学院大学 先進工学部 環境化学科 電気環境化学研究室

近年、高電圧革新蓄電池の開発が進められているが、高耐電圧電解液が必要とされている。そのため、耐酸化性の高いスルホラン溶媒の更なる高電圧化を目的として Li 塩高組成電解液の開発を試みた。試料を作成し、常温での状態・熱重量分析・示差走査熱分析による評価を行った。Li 塩高組成であるほど熱安定性が向上するが、Li 塩過剰系では常温で固体状態を示した。ガラス転移温度は Li 塩濃度に対して直線的に変化した一方、融点の変化挙動は極めて複雑であった。即ち、液体/固体転移の支配因子は、液体形成の安定性/不安定性パラメータを示唆する結論を得た。

キーワード：革新蓄電池, 電解液, 熱安定性, 耐酸化性

1. 緒言

近年、高エネルギー密度を有する革新蓄電池の開発が進められている。しかし、高エネルギー密度にするために電圧を高くすると、電解液が酸化分解してしまう。電解液が酸化分解すると、電池の充放電が起こる電極/電解質界面で高抵抗の皮膜形成が起こるなど、電池の性能が低下し使用できなくなってしまう。よって、高電圧にも耐えることのできる電解液が求められている。高耐電圧の電解液にするために、溶媒としてスルホランを用いる。また、Li 電池電解液内の溶媒（エーテル系¹⁾、アセトニトリル²⁾）の Li 塩の高濃度化により、Li 塩と溶媒が強く相互作用（溶媒和・配位）し、電解液の安定性が著しく向上することが報告されている。以上の2つの方法を併用し、耐酸化性の高いスルホラン溶媒の更なる高電圧化を目的として Li 塩高組成電解液の開発を試みる。本報告では、スルホラン溶媒に Li 塩をモル比 4 : 1, 3 : 1, 2 : 1, 1.5 : 1, 1 : 1, 0.8 : 1, 0.6 : 1, 0.5 : 1, 0.45 : 1, 0.4 : 1 で混合した。上記の試料において熱物性を調査した。

2. 実験

Ar グローブボックス内（露点：-80℃以下, O₂ 濃度：4 ppm 以下）で、スルホラン（SL）と LiN(SO₂CF₃)₂（LiTFSa）を前述のモル比となるように秤量・混合し試料を作製した。常温において溶解しなかった組成の試料は、ホットスターラーを用いて加熱し、溶解を試みた。

作製した 10 種類の試料において、常温まで放冷し、液体となるか固体となるか観察した。また、熱重量分析（TG-DTA, Rigaku）において 30℃から 480℃の範囲で熱安定性を測定し、結果をもとに示差走査熱分析（DSC, Rigaku）を測定した。モル比 4 : 1, 3 : 1, 2 : 1, 1.5 : 1, 1 : 1, 0.8 : 1 は -100℃から 100℃まで、モル比 0.6 : 1 は -100℃から 170℃まで 0.5 : 1, 0.45 : 1, 0.4 : 1 は -100℃から 200℃まで測定した。

3. 結果・考察

図 1 に各組成の試料における常温での状態を示す。SL:LiTFSa=4 : 1, 3 : 1, 2 : 1, 1.5 : 1 においては室温で液体状態を示し、SL:LiTFSa=1 : 1,

0.8 : 1, 0.6 : 1, 0.5 : 1, 0.45 : 1, 0.4 : 1 では固体となることが分かった。さらに、これらの電解液はいずれも高粘性の液体であった。

図 2 に各組成の試料における熱重量分析の測定結果を示す。Li 塩が高組成であるほど、熱安定性が向上することが分かった。さらにスルホラン溶媒単体の熱安定性に基づいて解析すると、スルホラン自身の揮発温度も Li 塩濃度増大とともに上昇した。スルホランが揮発した点・前後 3% をプロットしたところ、線形が交差も確認されず、高い精度で熱物性を測定できていることが分かった。

図 3 に各組成の試料における示差走査熱分析の結果を示す。図 4 は、示差走査熱分析をもとに作成した各試料のスルホラン組成の相図を示す。ガラス転移温度 (T_g) はスルホランの組成によって直線的に変化している。一方、融点 (T_m) はスルホランの組成によって複雑に変化した。液体/固体転移の支配因子は組成によって一義的に決まるものではなく、液体形成の安定性/不安定性パラメータと考えられる。

当日は、液体の粘性、電池への適用、及びその課題についても議論を行う。

4. 参考文献

1) K. Yoshida 他, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13121. 2) Y. Yamada 他, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5039.

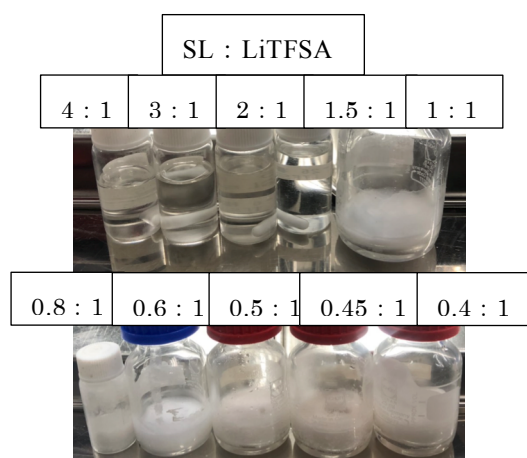


図.1 常温における試料の外観.

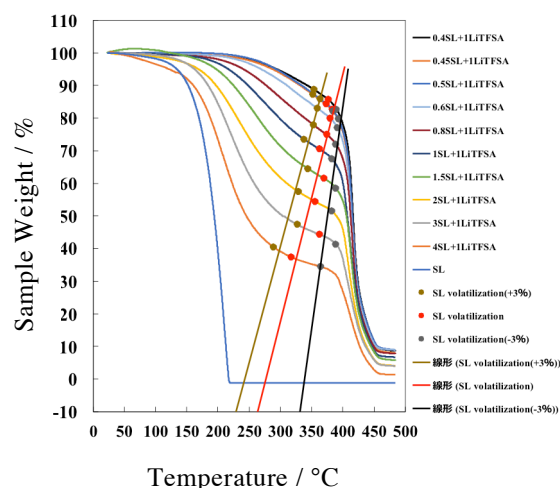


図.2 熱重量分析 (TG-DTA) の結果.

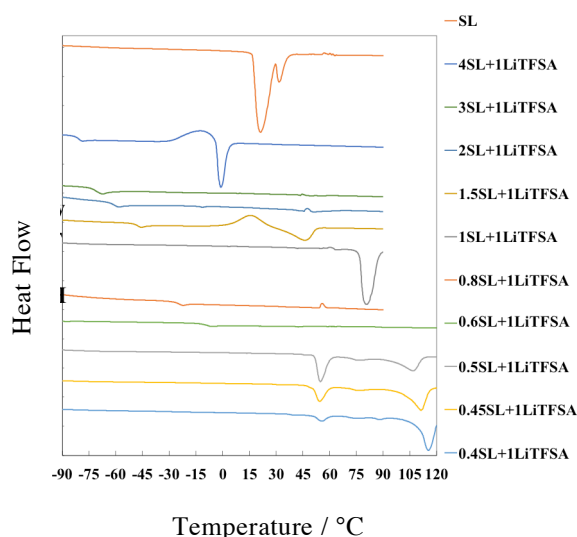


図.3 示差走査熱分析 (DSC) の結果.

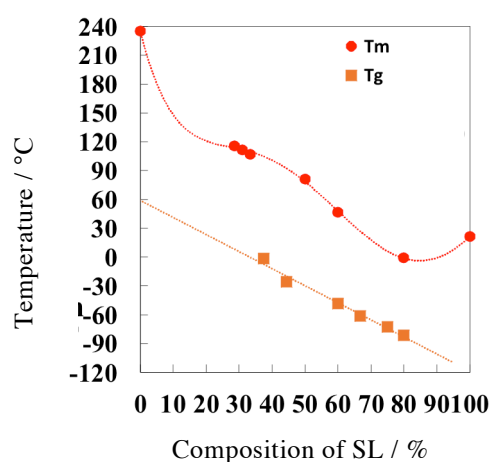


図.4 示差走査熱分析 (DSC) の結果より作成した相図.