

溶媒和イオン液体及びこれを希釈する

ハイドロフルオロエーテルとの混合時における液体物性

Physicochemical properties for mixture electrolyte of high lithium salt concentration electrolyte and dilute solvent

高橋 圭太郎¹⁾, 柳澤 茉穂¹⁾, 石野 優貴¹⁾, 村田 渉¹⁾

指導教員 関 志朗¹⁾

研究協力者 梅林 泰宏²⁾, 都築 誠二³⁾, 渡邊 正義⁴⁾, 高羽 洋充¹⁾

1)工学院大学 工学部 環境エネルギー化学科

2)新潟大学大学院 自然科学系

3)産業技術総合研究所

4)横浜国立大学大学院 工学研究院

キーワード：溶媒和イオン液体, 希釈溶媒, Li-S 電池, 配位構造, 過剰密度

【緒言】 近年、次世代型の革新蓄電池として、正極に硫黄、負極にリチウム金属を用いたリチウム硫黄 (LiS) 電池の研究が精力的に進められている。この LiS 電池は理論的な可逆容量が 1,672mAh/g と従来の Li イオン電池と比較すると、約 10 倍となっている。しかし、問題点として、充放電反応時に正極中の反応中間体である多硫化リチウム (Li_2S_x) が電解液中に溶出し、電池の充放電サイクル数の低下や効率を著しく低下させる。 Li_2S_x の溶出を防ぐため、電解液として新しい電解質である「溶媒和イオン液体 (Solvate Ionic Liquid : SIL)」を適用することで、溶出を制御できることを我々のグループで見出している。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、電解液の安定性の著しい向上が報告されている。しかし、Li 塩の高濃度化は電解液の急激な粘度増大を伴い、電池のレート特性への影響等が懸念される。そのため、高濃度化された電解液の粘性を低減させるため、低粘性の希釈溶媒の添加が提案されている³⁾。この低粘性の希釈溶媒に求められる効果は①電解液の粘性を低減させ、電池のレート特性を向上させること、②電解液の持つ本来の溶媒和構造・配位構造を崩すことなく機能させること (充

放電反応の際にこれを阻害しない)、③熱的な安定性を極力維持すること、等が挙げられる。本報告では、グライム系溶媒に Li 塩をモル比 1:1、0.8:1 で混合した、SIL に希釈溶媒を添加した際の物性変化を詳細に調査した。

【実験】 Ar グローブボックス内で、テトラグライム ($\text{CH}_3\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_4\text{-CH}_3$, G4) と $\text{LiN(SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSA) をモル比が 1:1 (等モル比)、0.8:1 (高 Li 組成比) となるよう秤量・混合し、SIL である $[\text{Li(G4)}_1]\text{TFSA}$ または $[\text{Li(G4)}_{0.8}]\text{TFSA}$ を其々得た。SIL に対し、希釈溶媒の 1,1,2,2-テトラフルオロエチル 2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル (HFE) を所定量添加し、粘度、密度の温度依存性を 10°C から 80°C の範囲で測定した。

【結果と考察】 図 1 (a),(b) に各濃度の SIL 中の HFE 比率を変化させた際の粘度 (η) の温度依存性を示す。SIL よりも HFE の方が低い η 値を示し、HFE の組成の増大につれて、その粘度が下がることが確認された。図 2 (a)(b) に SIL 中の HFE 比率を変化させた際の、密度 (ρ) のモル分率依存性を示す。 ρ は SIL よりも HFE が高い値を示したが、HFE 中における F の密度が高いことが影響すると推察された。

Li 塩過剰の SIL ($[\text{Li(G4)}_{0.8}]\text{TFSA}$) の密度は SIL:HFE = 1:0.236 の時、SIL のみよりも密度が増

加するが、その後 HFE の添加量増大に伴い ρ が一旦減少することが確認された。SIL を一つの分子と仮定し、 x を SIL のモル分率とした際に、以下に示す密度の過剰量 (E_ρ)

$$E_\rho = \rho - (x\rho_{\text{SIL}} + (1-x)\rho_{\text{HFE}})$$

を計算した。なお、 ρ_{SIL} 、 ρ_{HFE} はそれぞれ SIL 及び HFE 単体の密度である。図 3 に E_ρ のモル分率依存性を示す。30°C 以下の温度範囲では、 E_ρ は常に負の値を示し、二種の液体の混合により密度は減少した。これは HFE による希釈により、SIL の Li イオンと G4 の疑似的な架橋点の密度自身の減少、これに伴う架橋点間の距離が伸び、結果として引力が低下したためと考えられた。分光学的手法等により、SIL への HFE 希釈時には、希釈 SIL 中のグライムへの Li 配位構造は大きく変化しない結果が報告されており⁴⁾、これと相関する結果と考えられる。当日は、熱分析結果も含め報告を行う。

【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. 3) K. Dokko 他, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160, A1304. 4) S. Saito 他, *J. Phys. Chem. B* **2016**, 120, 3378.

【謝辞】本研究は、JST-ALCA-SPRING からの委託により実施されました。

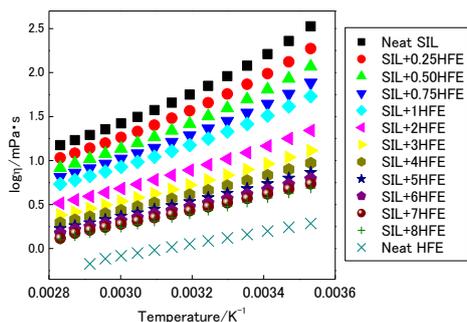


Fig.1 (a) Temperature dependence of viscosity for SIL(1LiTfSA+1G4)-HFE

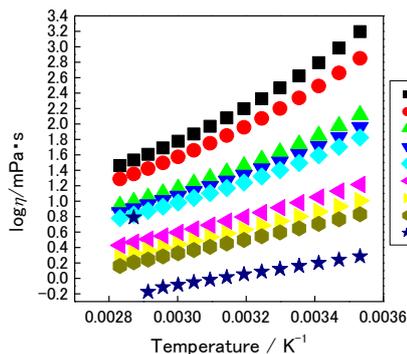


Fig.1 (b) Temperature dependence of viscosities for SIL(G4:LiTfSA=1:0.8)-HFE mixtures

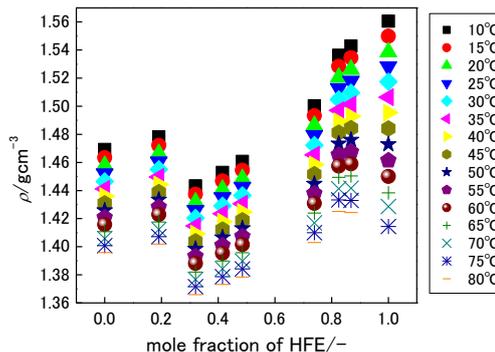


Fig.2 (a) Concentration dependence of density for SIL-HFE mixtures

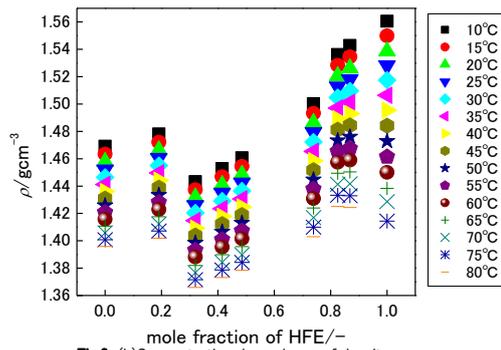


Fig.2 (b) Concentration dependence of density for SIL(G4:LiTfSA=1:0.8)-HFE mixtures

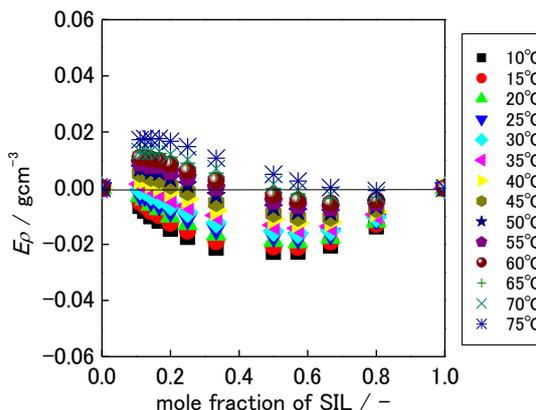


Fig.3 (a) composition dependences of excess densities for SIL(1LiTfSA+1G4)-HFE mixtures

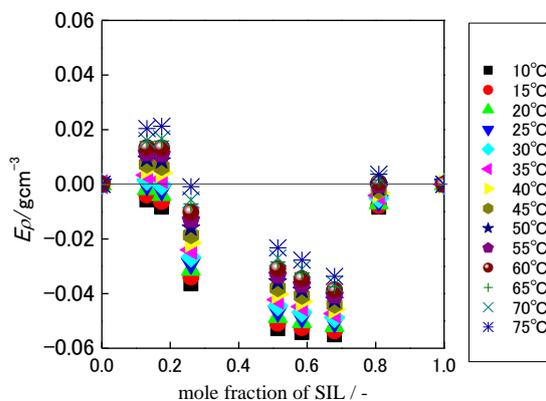


Fig.3 (b) composition dependences of excess densities for SIL(G4:LiTfSA=1:0.8)-HFE mixtures.