

農工大院 BASE<sup>1</sup>, フェラーラ大学<sup>2</sup> ○井上翔一<sup>1</sup>・Shuangying Wei<sup>2</sup>・  
Jusef Hassoun<sup>2</sup>・富永洋一<sup>1</sup>

### 【緒言】

現在、リチウムイオン二次電池は高い容量や優れたサイクル特性などからスマートフォンやノートパソコンの電源などに多く用いられている。しかし、一般的なリチウムイオン二次電池の電解液に用いられている有機溶媒の熱安定性の低さから発火事故の危険性などの問題が存在する。一方、グライムは同じく液体型でありながら高性能かつ安全な電解液の溶媒として注目されている [1]。グライムとは  $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$  で表されるオリゴエーテルであり、グライムの持つ揮発性の低さから、溶媒として用いることで引火性の低い安全な電解液の開発が期待されている。また、熱安定性や粘度、電位窓などの物理化学特性や電気化学特性などはグライム鎖の長さによって変化する [2]。そこで、本研究では複数のグライムとリチウム塩を組み合わせた電解液に対して様々な電気化学測定を行うことで電池特性を評価した。

### 【実験】

2 種類の溶媒(ジグライム(DEG), トリグライム(TREG))と 2 種類の Li 塩(LiFSI, LiBETI)を用いて 4 種類の電解液を作製した。それぞれの電解液を用いてコインセルを作製し、充放電測定やインピーダンス測定などの電気化学測定を行った。また、グライムはモレキュラーシーブス中で保存しリチウム塩は加熱真空乾燥などの事前準備を行い、水分には十分注意して実験を行った。

### 【結果と考察】

充放電測定の結果(Fig.1)より、3 つの電解液では 100 サイクルを超える高いサイクル特性と LFP の理論容量 170mAh/g の約 80%にあたる 140mAh/g 近い高い放電容量が見られた。しかし DEG\_BETI 電解液では 40 サイクル付近から急激な容量低下が見られるなど低いサイクル特性を示した。DEG\_BETI 電解液におけるこの現象は電解液の劣化が原因と考えられる。また、定電流測定(Fig. 2)より、リチウム負極/電解液界面の安定性を確認した。この測定により、3 つの電解液では安定した小さな分極が継続的に見られたが、DEG\_BETI 電解液では比較的大きな分極が生じ、徐々に分極が増えたことが確認できた。界面抵抗測定においても DEG-BETI 電解液では時間が経つにつれて抵抗値が大きく増加する傾向が見られた。

DEG\_BETI 電解液の低い電池特性の原因として特有の SEI(Solid Electrolyte Interface)の形成が考えられる。SEI とは電極/電解液界面に形成される不動態膜のことで、初回充電時に電解液の還元分解によって形成される。SEI の存在によって電解液の劣化が抑制されたり、電極/電解液界面での電荷移動が促進されると考えられている。DEG\_BETI 電解液では良好な SEI が形成されなかったことから、界面抵抗の増加や電解液の分解が生じてしまったと考えられる。

### 【参考文献】

- [1] J. Hassoun et al., *Journal of Power Sources*, 334 (2016) 146-153  
[2] J. Hassoun et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (2015) 13859-13865

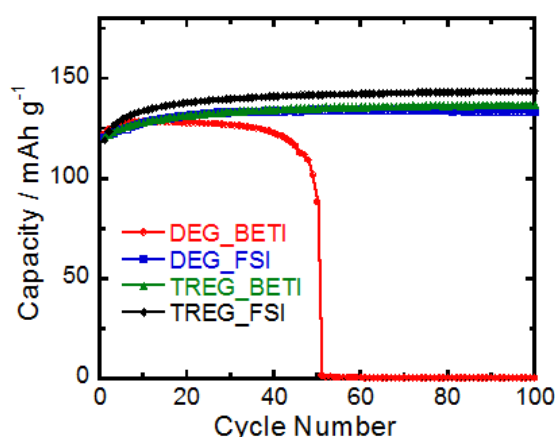


Fig. 1 Charge-discharge cycling for Li/LFP cells  
(1/3C, 2.8-3.9V, 23°C)

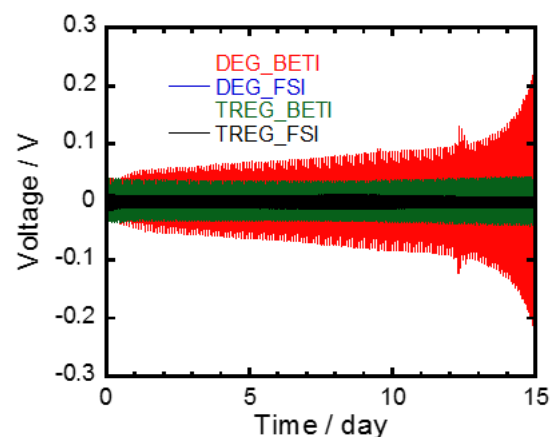


Fig. 2 Constant current measurement for Li/Li cells  
(Li/Li, 100μA/cm², 23°C)

Electrochemical characterization of glyme-based electrolytes for lithium secondary battery  
Shoichi INOUE<sup>1</sup>, Shuangying WEI<sup>2</sup>, Jusef HASSOUN<sup>2</sup>, Yoichi TOMINAGA<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering(BASE), Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Naka-cho, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan, <sup>2</sup>Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences, University of Ferrara, Fossato di Mortara 17, 44121, Ferrara, Italy)  
Tel: +81-42-388-7225, Fax: +81-42-388-7058, E-mail:s154196u@st.go.tuat.ac.jp