

環状分子構造最適化に基づく先進リチウムイオン電池用新規溶媒設計

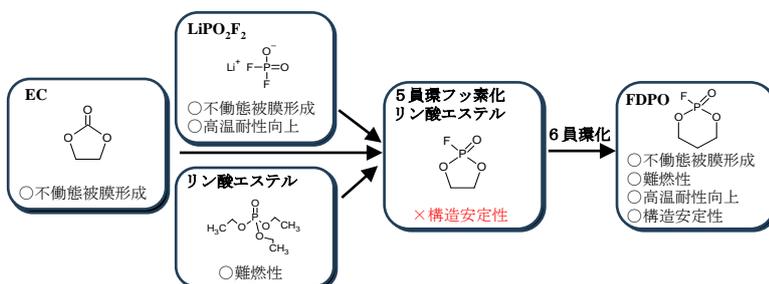
(阪大産研¹・NIMS²・東北大多元研³) ○近藤靖幸¹・竹内一輝¹・片山祐¹・袖山慶太郎²・岡弘樹³・山田裕貴¹

Designing a novel electrolyte solvent for advanced lithium-ion batteries based on optimization of cyclic structures (¹SANKEN, Osaka University, ²NIMS, ³IMRAM, Tohoku University) ○ Yasuyuki Kondo,¹ Kazuki Takeuchi,¹ Yu Katayama,¹ Keitaro Sodeyama,² Kouki Oka,³ Yuki Yamada¹

High-voltage lithium-ion batteries (LIBs) that can operate even at high temperatures (70°C) are highly demanded. To this end, a novel solvent with (i) passivation ability on negative electrodes, (ii) flame retardancy, and (iii) high-temperature and high-voltage stability is required. Inspired by the molecular structures of passivation-film-forming ethylene carbonate, flame retardant phosphate esters, and well-known electrolyte-additive LiPO₂F₂, we designed and synthesized a novel cyclic fluorophosphate ester solvent (FDPO) that exhibits all their advantageous characteristics. We also found that a six-membered ring structure can significantly increase its thermal and chemical stabilities. In this talk, we report the high-voltage and high-temperature LIB performance employing FDPO-based electrolytes.

Keywords : Lithium-ion Battery; Electrolyte Solution; Cyclic Solvent; Passivation Film;

近年、広範囲の温度条件で動作する高電圧リチウムイオン電池 (LIB) の需要が高まっており、それを実現する新規電解液が求められている。従来



電解液としては、黒鉛負極上に電解液の還元分解の抑制に必要な不働態被膜を形成し得る 5 員環の炭酸エチレン (EC) を主溶媒としたものが用いられてきた¹⁾。しかし、可燃性であることや、高温・高電圧作動時に電解液が酸化・還元分解するといった問題を有する。そこで本研究では、EC の構造をベースに、難燃剤であるリン酸エステル²⁾構造、及び電池の高温耐性向上に有効な添加剤塩である LiPO₂F₂³⁾と類似の構造を導入した。加えて、溶媒の構造安定性の向上を目的として、5 員環構造からより安定な 6 員環構造に変更し、不働態被膜形成能、難燃性、高温・高電圧安定化能を兼ね備えた 2-fluoro-1,3,2-dioxaphosphorinane 2-oxide (FDPO) を新たに設計・合成した。

FDPO 含有電解液中で黒鉛負極および LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 正極の室温および 70°C 下での充放電試験を行った結果、各電極の容量維持率がともに、従来電解液中よりも向上することを確認し、新規電解液としての優位性が示された。

1) V. A. Agubra, J. W. Fergus, *J. Power Sources* **2014**, 268, 153. 2) L. Wu *et al.*, *J. Power Sources* **2009**, 188, 570. 3) S. Kuang *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14, 19056.