

## リチウム二次電池用電解液への有機フッ素化合物の添加効果

## Effect of Addition of Fluoroorganic Compounds to Electrolyte Solution for Secondary Lithium Battery

中島 剛<sup>†</sup>, ラマサミ チャンドラセカラン<sup>†</sup>, 永 和久<sup>†</sup>, 大澤善美<sup>†</sup>,  
高 明天<sup>††</sup>, 青山博一<sup>††</sup>

T. Nakajima<sup>†</sup>, R. Chandrasekaran<sup>†</sup>, K. Naga<sup>†</sup>, Y. Ohzawa<sup>†</sup>,  
M. Koh<sup>††</sup> and H. Aoyama<sup>††</sup>

**Abstract** Addition of a small amount of fluoroether to propylene carbonate containing solvents increased first coulombic efficiencies of graphite electrodes having relatively large amounts of mesopores with diameters of 1.5-2 and 2-3 nm at 25°C while the effect of fluoroethers was low at -10°C probably because of the low reaction rate for surface film formation on graphite.

## 1. 緒言

リチウム二次電池は正極に遷移金属酸化物, 負極にリチウムの黒鉛層間化合物, 溶液に有機溶媒を用いる新しい電池で, 種々の電子機器に利用されている。リチウム-黒鉛層間化合物のホストとしては高結晶性の黒鉛材料が主に用いられており, その理論容量は 372 mAh/g である。第 1 回目の充電の際, 有機溶媒にエチレンカーボネートを用いれば, 電気化学的還元反応によって黒鉛負極上に保護被膜が生成し, 充放電サイクルが可能となることが知られている。通常 LiPF<sub>6</sub> のような無機電解質を溶解しやすい高誘電率のエチレンカーボネートとリチウムイオンの拡散を容易にする低粘度のジエチルカーボネートやジメチルカーボネートの混合物が電解液として用いられ, エチレンカーボネートは黒鉛負極を使用する電池の極めて重要な溶媒成分となっている。しかしながら, エチレンカーボネ

ートの融点は 36°C と高いので低温での使用に問題があり, さらに, 低温ではイオンの拡散速度および被膜生成速度の減少による電池容量の低下, 初期クーロン効率の減少という問題が生じる。これまでの研究によりフッ素含有エステル, エーテルを電解液に少量添加すると炭素負極の容量が増加することがわかっている<sup>1,2)</sup>。エチレンカーボネートの電気化学的還元が起こる 0.6V より少し高い電位で還元されるフッ素含有エステル, エーテルが負極特性の向上に効果があり, これはフッ素含有エステル, エーテルの還元分解によって生成する疎水性の CF<sub>2</sub> や CF<sub>3</sub> が表面被膜内に取り込まれ, リチウムイオンの拡散を容易にするためであると考えられる。負極上の表面被膜の生成は炭素電極の表面構造によって大きく左右されるので, それぞれの炭素材料についてフッ素含有エステル, エーテルの効果調べる必要がある。本研究ではリチウム二次電池の負極として利用されている表面積の広い高純度天然黒鉛を電極材料として用い, 含フッ素エーテル, アクリレート電解液へ利用されている表面積の広い高純度天然黒鉛を電極材料として用い, 含フッ素エーテル, アクリレートを電解液へ添加してその効果と実用化の可能性を検討した。

<sup>†</sup> 愛知工業大学工学部 (豊田市)

<sup>††</sup> ダイキン工業株式会社 (摂津市)

## 2. 実験

黒鉛試料としては平均粒径 5, 10, 15  $\mu\text{m}$  の高純度天然黒鉛 (NG5, NG10, NG15, 純度: >99.95%, SEC 社製) および平均粒径 7  $\mu\text{m}$  の天然黒鉛 (NG7, 関西熱化学社製) を用いた。これらの黒鉛試料の BET 比表面積はそれぞれ 13.6, 9.9, 7.0, 4.8  $\text{m}^2/\text{g}$  で、細孔分布測定では NG5>NG10>NG15>NG7 の順に直径 2-3 nm のメソ孔が少なくなり、1.5-2 nm のメソ孔は NG5, NG7 の方が他の黒鉛より多い。ラマンシフトより求められる R 値はそれぞれ 0.26, 0.34, 0.48, 0.08 であった。また、この天然黒鉛をフッ素ガス ( $3 \times 10^4 \text{ Pa}$ ) を用いて 300°C で 2 分間フッ素化した試料も使用した。電解液には 1 M  $\text{LiClO}_4$  - EC/DEC/PC (1:1:1 または 1:1:2) (EC: エチレンカーボネート, DEC: ジエチルカーボネート, PC: プロピレンカーボネート) 50 ml に含フッ素エーテルまたはアクリレートを 2.5 ml 添加したものをを用いた。含フッ素エーテルには  $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$  (1,1,2,3,3,3-hexafluoropropyl methyl ether) (Ether 1),  $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$  (1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,2-trifluoroethyl ether) (Ether 2),  $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$  (1,1,2,2-tetrafluoroethyl ethyl ether) (Ether 3), また、含フッ素アクリレートには  $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$  (2,2,3,4,4,4-hexafluorobutyl acrylate) (Acrylate 1),  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$  (2,2,2-trifluoroethyl acrylate) (Acrylate 2),  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOOCCH}=\text{CH}_2$

(2,2,2-trifluoro-1-trifluoromethylethyl acrylate) (Acrylate 3) を用いた。電解セルは黒鉛試料を正極、金属リチウムを負極、参照極とした三極式セルを用い、電位走査法、定電流充放電を行った。電位走査は走査速度 0.1 mV/s、リチウム参照極基準で 0-2.0 V の範囲で行った。また、定電流充放電は電流密度 60 mA/g、リチウム参照極基準 0-3 V の範囲で行い、測定温度はいずれも -10°C, 25°C である。

## 3. 結果と考察

EC/DEC/PC 中およびこれにエーテルを添加した溶液中における NG5 電極の電位走査では 0.7V 付近に還元ピークが見られた。このことより添加したエーテルの分解電位は EC の分解電位 0.6V に近いと考えられる。EC/DEC 溶液中、25°C では NG5 電極の初期クーロン効率は 80% を越えるが、EC/DEC/PC 溶液を用いると PC の分解により 70.5% に減少した (Table 1)。また、初期放電容量は理論容量に近い 356mAh/g を示した。PC を含む電解質溶液に含フッ素エーテルを添加すると Table 2 に示すように初期クーロン効率が上昇した。-10°C の低温では黒鉛電極上の表面被膜生成速度およびリチウムイオンの拡散速度の減少により初期クーロン効率、放電容量ともに著しく低下した (Table 3)。しかし Table 4 に示すように含フッ素エーテルの添加により電極特性に改善が見られた。

Table 1 First coulombic efficiencies and discharge capacities for NG5 in EC/DEC/PC at 25°C

Cycle	1	2	3	4	5
First coulombic efficiency (%)	70.5	90.3	93.4	94.3	94.0
Discharge capacity (mAh/g)	356	354	352	347	342

Table 2 First coulombic efficiencies and discharge capacities for NG5 in EC/DEC/PC/ether at 25°C

CF<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (Ether 1)

Cycle	1	2	3	4	5
First coulombic efficiency (%)	74.5	93.6	95.7	96.2	97.0
Discharge capacity (mAh/g)	356	354	354	351	350

HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (Ether 2)

Cycle	1	2	3	4	5
First coulombic efficiency (%)	74.2	92.7	94.9	95.9	97.2
Discharge capacity (mAh/g)	356	355	352	348	344

HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (Ether 3)

Cycle	1	2	3	4	5
First coulombic efficiency (%)	75.5	93.6	95.1	96.3	96.5
Discharge capacity (mAh/g)	367	367	366	365	361

Table 3 First coulombic efficiencies and discharge capacities for NG5 in EC/DEC/PC at -10°C

Cycle	1	2	3	4	5
First coulombic efficiency (%)	42.1	87.1	92.4	92.3	94.5
Discharge capacity (mAh/g)	263	251	242	229	224

Table 4 First coulombic efficiencies and discharge capacities for NG5 in EC/DEC/PC/ether at -10°C

CF<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (Ether 1)

Cycle	1	2	3	4	5
First coulombic efficiency (%)	46.9	89.0	93.6	93.7	94.2
Discharge capacity (mAh/g)	290	283	278	269	260

HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (Ether 2)

Cycle	1	2	3	4	5
First coulombic efficiency (%)	46.3	88.5	90.9	92.7	94.0
Discharge capacity (mAh/g)	282	269	259	253	244

HF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (Ether 3)

Cycle	1	2	3	4	5
First coulombic efficiency (%)	52.7	87.2	89.9	92.4	93.8
Discharge capacity (mAh/g)	270	258	249	245	241

粒径の大きい NG10 電極では Table 5 に示すように初期クーロン効率、放電容量ともに NG5 の場合より小さな値になった。比表面積は NG10 の方が NG5 より小さいにも拘わらず、このようなデータが得られたのは 2-3 nm およ

び 1.5-2 nm のメソ孔が NG5 の方が多いので溶媒和したりチウムイオンが黒鉛表面に収容されやすく、従って溶媒の分解と被膜生成が NG5 の方が起こりやすいためと考えられる。含フッ素エーテルを添加した場合、Table 6 に示す

ように Ether 1 で効果が見られ、初期クーロン効率、放電容量が増加した。-10°C では NG5 の場合と同様に初期クーロン効率、放電容量ともに大幅に減少し (Table 7)、含フッ素エーテルの添加の効果は見られなかった。

Table 5 First coulombic efficiencies and discharge capacities for NG10 in EC/DEC/PC at 25°C

Cycle	1	2	3	4	5	6	7	8
First coulombic efficiency (%)	60.5	86.7	90.0	91.7	93.0	93.0	93.9	93.9
Discharge capacity (mAh/g)	290	279	278	278	278	278	277	276

Table 6 First coulombic efficiencies and discharge capacities for NG10 in EC/DEC/PC/ether at 25°C

CF<sub>3</sub>CHFCF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (Ether 1)

Cycle	1	2	3	4	5
First coulombic efficiency (%)	66.4	90.3	93.8	94.5	94.4
Discharge capacity (mAh/g)	344	325	319	310	305

Table 7 First coulombic efficiencies and discharge capacities for NG10 in EC/DEC/PC at -10°C

Cycle	1	2	3	4	5	6	7	8
First coulombic efficiency (%)	25.2	73.0	79.2	82.1	86.5	89.1	87.9	89.4
Discharge capacity (mAh/g)	126	122	114	110	109	106	102	101

さらに粒径の大きい NG15 では初期クーロン効率はさらに減少した (Table 8)。NG15 では 2-3 nm のメソ孔は NG10 よりさらに少なく表面被膜生成が困難なことによると考えられる。表面フッ素化を行うことにより初期クーロン効率は大幅に増加し、また Ether 1 を添加した場合も同様な効果が観察された (Table 9, 10)。しかし、-10°C では初期クーロン効率、放電容量ともに大きく現象し、含フッ素エーテル添加の効果も見られなかった。

Table 8 First coulombic efficiencies and discharge capacities for NG15 in EC/DEC/PC at 25°C

Cycle	1	2	3	4	5
First coulombic efficiency (%)	44.0	89.9	92.6	93.6	94.7
Discharge capacity (mAh/g)	331	320	312	307	304

Table 9 First coulombic efficiencies and discharge capacities for fluorinated NG15 in EC/DEC/PC at 25°C

Cycle	1	2	3	4	5	6	7	8
First coulombic efficiency (%)	70.9	94.3	95.6	95.8	96.4	97.2	97.2	97.7
Discharge capacity (mAh/g)	356	350	348	344	345	345	344	344

Table 10 First coulombic efficiencies and discharge capacities for fluorinated NG15 in EC/DEC/PC/ether at 25°C

CF<sub>3</sub>CHFCF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (Ether 1)

Cycle	1	2	3	4	5
First coulombic efficiency (%)	69.1	91.6	94.2	94.6	96.3
Discharge capacity (mAh/g)	347	340	336	332	330

Table 11 First coulombic efficiencies and discharge capacities for NG15 in EC/DEC/PC at -10°C

Cycle	1	2	3	4	5
First coulombic efficiency (%)	16.2	64.6	71	80.1	81.8
Discharge capacity (mAh/g)	86	84	76	76	71

NG7 では 2-3 nm のメソ孔は他の黒鉛より少ないが、1.5-2 nm のメソ孔は NG5 とほぼ同じなので表面被膜生成に必要な溶媒分解が NG10 に近く、初期クーロン効率も類似の値になった(Table 12)。含フッ素エーテルを添加する

ことにより初期クーロン効率が 10-12%増加したが、これは 1.5-2 nm のメソ孔が NG5 と同じ程度に多いため表面被膜生成が容易であったと考えられる(Table 13)。

Table 12 First coulombic efficiencies and discharge capacities for NG7 in EC/DEC/PC at 25°C

Cycle	1	2	3	4	
First coulombic efficiency (%)	54.6	92.5	94.9	95.3	
Discharge capacity (mAh/g)	355	344	333	326	

Table 13 First coulombic efficiencies and discharge capacities for NG7 in EC/DEC/PC/ether at 25°C

CF<sub>3</sub>CHFCF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (Ether 1)

Cycle	1	2	3	4	5
First coulombic efficiency (%)	65.2	91.9	93.8	94.9	96.0
Discharge capacity (mAh/g)	339	339	336	336	336

HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (Ether 2)

Cycle	1	2	3	4	5
First coulombic efficiency (%)	66.0	92.2	93.1	94.0	95.2
Discharge capacity (mAh/g)	360	356	355	352	350

HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (Ether 3)

Cycle	1	2	3	4	5
First coulombic efficiency (%)	66.4	92.5	93.1	94.0	95.2
Discharge capacity (mAh/g)	384	384	379	379	379

Table 14 First coulombic efficiencies and discharge capacities for NG7 in EC/DEC/PC at -10°C

Cycle	1	2	3	4	5
Efficiency (%)	17.6	64.6	75.6	78.3	82.3
Cell Capacity (mA/g)	98	95	95	94	93

#### 4. まとめ

プロピレンカーボネート(PC)を含む電解質溶液に含フッ素エーテル、アクリレートを少量添加して電極特性に与える効果を調べた。アクリレートは還元分解が起こりやすく、添加の効果は見られなかったが、フッ素エーテルを添加すると 25°C で初期クーロン効率が増加した。電気化学的還元分解の起こりやすい PC を含む電解質溶液中における表面被膜生成を容易にする効果があると考えられる。-10°C 低温では反応速度が遅いため、添加の効果が現れなかったと考えられる。また、黒鉛電極では 1.5-2 nm、2-3 nm の小さなメソ孔を有する黒鉛が溶媒和したリチウムイオンを電極表面に収容しやすく、脱溶媒和と電気化学的還元による被膜生成が容易に起こるため初期クーロン効率が高くなり、含フッ素エーテルの添加効果が見られることがわかった。

**謝辞** 本研究は愛知工業大学総合技術研究所プロジェクト研究の一環として行われたものである。ここに付記し深甚の謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) T. Nakajima, K. Dan, M. Koh, T. Ino, T. Shimizu, "Effect of addition of fluoroethers to organic solvents for lithium ion secondary batteries", *J. Fluorine Chem.*, **111**, 167-174 (2001).
- 2) T. Nakajima, K. Dan, M. Koh, "Effect of fluoroesters on the low temperature electrochemical characteristics of graphite electrode", *J. Fluorine Chem.*, **87**, 221-227 (1998).

(受理 2005年5月2日)