

# 含フッ素鎖状ジエーテルの物性、電解液特性およびリチウム二次電池への応用

(東京工芸大工, 三菱化学科学技術研究センター\*)

○佐藤 智宏, 松下 裕弥, 島崎 源悟, 清水 春香, 南部 典稔,  
竹原 雅裕\*, 宇恵 誠\*, 佐々木 幸夫

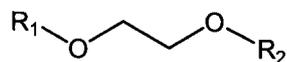
## 【要旨】

1,2-ジエトキシエタン(DEE)を基本骨格とし, 片方のエチル基の末端あるいは両方のエチル基の末端にフッ素原子を導入した誘導体の溶媒および電解液としての特性を比較, 検討した. 比誘電率の比較より, 双極子モーメントの増加に基づく極性効果以外に, 例えば  $\text{CF-H}\cdots\text{O=C}$  や  $\text{C-F}\cdots\text{H-C}$  で表される弱い水素結合の形成が配向分極に寄与していると考えられる. 粘性率の比較より, フッ素の高い電気陰性度と C-F 結合の小さい分極率のバランスにより分子間力が決まると思われる. 片方のエチル基の末端にフッ素原子を導入した DEE 系では, フッ素原子の導入個数が増加するほど, リチウムイオンに対する溶媒和が弱くなり, リチウム塩の電離度, ひいては導電率が低下する傾向があると考えられる. 両方のエチル基の末端にフッ素原子を導入した DEE 系では, 電子対供与性よりも電子対受容性のほうが溶液の導電率に大きく寄与すると思われる. リチウムの還元析出と酸化溶解とを繰り返したときのサイクル効率およびリチウム二次電池の放電容量は, 導電率等の溶液バルク特性と無関係であった.

## 【緒言】

リチウム二次電池(リチウムイオン二次電池)は高出力・高エネルギー密度でメモリ効果もないことから, 今日, 携帯電話やノート型パソコンなど携帯電子機器に多く使用されている. 携帯電子機器の高機能化に伴い, リチウム二次電池の更なる高性能化が求められている. そのためには, リチウム二次電池用新規溶媒の開発が必須である. 当研究室では, リチウム二次電池用溶媒として, 耐酸化性に優れ, 難燃性である有機フッ素化合物に着目し, 種々の特性の改善, 向上を試みている. フッ素は, 電気陰性度が最も高い, 水素に次いで立体的に小さい, イオン化エネルギーが高い, C-F 間の結合エンタルピーが高い, C-F 結合の分極率が比較的小さい等の特異的な性質を有する.

本研究では, 1,2-ジエトキシエタン(DEE)の誘導体である 1-エトキシ-2-(2-フルオロエトキシ)エタン(EFEE), 1-エトキシ-2-(2,2-ジフルオロエトキシ)エタン(EDFEE), 1-エトキシ-2-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)エタン(ETFEE), 1,2-ビス(2-フルオロエトキシ)エタン(BFEE), 1-(2-フルオロエトキシ)-2-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)エタン(FETFEE), 1-(2,2-ジフルオロエトキシ)-2-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)エタン(DFETFEE)をそれぞれ合成し, これらの物性, 電解液特性およびリチウム二次電池特性を比較, 検討した<sup>1)</sup>.



$\text{R}_1, \text{R}_2 = -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}, -\text{CH}_2\text{CHF}_2, \text{ or } -\text{CH}_2\text{CF}_3$

Fig. 1 Structure of diether.

## 【実験】

### <合成>

二フッ化水素カリウムとエチレンカーボネートをジエチレングリコール中で反応させ, 2-フルオロエタノールを得た. 得られた 2-フルオロエタノールと塩化 *p*-トルエンスルホン酸をピリジン存在下で反応させ, *p*-トルエンスルホン酸 2-フルオロエチルを

得た。得られた *p*-トルエンスルホン酸 2-フルオロエチルと 2-エトキシエタノールを水酸化ナトリウム存在下、溶媒にアセトニトリルを用いて反応させた後、分別蒸留により EFEE を得た。他の含フッ素鎖状ジエーテルも同様に合成、精製を行った。

#### <測定>

含フッ素ジエーテルの比誘電率、粘性率および質量密度を 10~70 °C の温度範囲で測定した。電解質としてヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)を 25 °C において 1 mol dm<sup>-3</sup> 溶解させ、-5~70 °C の温度範囲で導電率を測定した。3 電極式セルを用いてリチウムの還元析出(充電)と酸化溶解(放電)とを繰り返したときのサイクル効率(クーロン効率)を検討した。ニッケル板を作用電極、リチウム箔を基準電極および補助電極とし、電流密度を 1 mA cm<sup>-2</sup> とした。さらに、実用に向けてコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)を正極、リチウム金属を負極とする 2025 型コインセルをグローブボックス内で作製した。定電流一定電圧充電、定電流放電を行うことによりコインセルの性能を評価した。鎖状ジエーテルを低粘性溶媒、エチレンカーボネート(EC)を高誘電率溶媒とし、これらを等モル含む混合物を溶媒として使用した。

#### 【結果と考察】

比誘電率は、誘電分極(配向分極、原子分極、電子分極等)の起こりやすさを表し、電解質の電離度や溶解度に影響する。粘性率は、分子間力に基づく内部摩擦を表し、電解質のイオン移動度を左右する。フッ素原子の導入位置および導入個数の異なる鎖状ジエーテルの比誘電率( $\epsilon_r$ )、粘性率( $\eta$ )の温度( $\theta$ )変化をそれぞれ図 2、図 3 に示す。比誘電率は、BFEE > FETFEE > DFETFEE > ETFEE ≈ EDFEE ≈ EFEE > DEE の順に低下し、無置換体である DEE よりも含フッ素鎖状ジエーテルの比誘電率は 2 倍以上高かった。特に、エチル基の末端に 1 個ずつフッ素原子を有する BFEE の比誘電率が最も高かった。これらの比誘電率の順序は、双極子の協同的な配向分極の大きさに支配されているといえる。両エチル基の末端にフッ素原子を含むジエーテル間で比較すると、両エチル基の末端にある炭素原子にフッ素原子が 2 個および 3 個結合した DFETFEE よりも、1 個および 3 個結合した FETFEE の比誘電率のほうが高かった。さらに、FETFEE よりも BFEE の比誘電率のほうが高かった。DFETFEE の場合、フッ素原子が結合している炭素原子上に水素原子が 1 個あるのに対し、FETFEE では片側に 2 個、BFEE では片側に 2 個ずつ合計 4 個ある。これらのことから、双極子モーメントの増加に基づく極性効果以外に、例えば CF-H...O=C や C-F...H-C で表される弱い水素結合の形成が配向分極に寄与していると考えている。

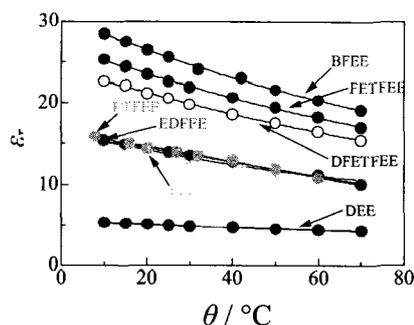


Fig. 2 Relative permittivities ( $\epsilon_r$ ) of fluorinated DEEs as a function of temperature ( $\theta$ ) from 10 to 70 °C.

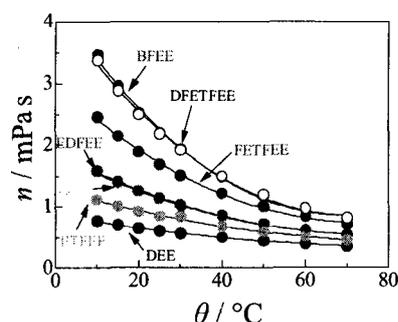
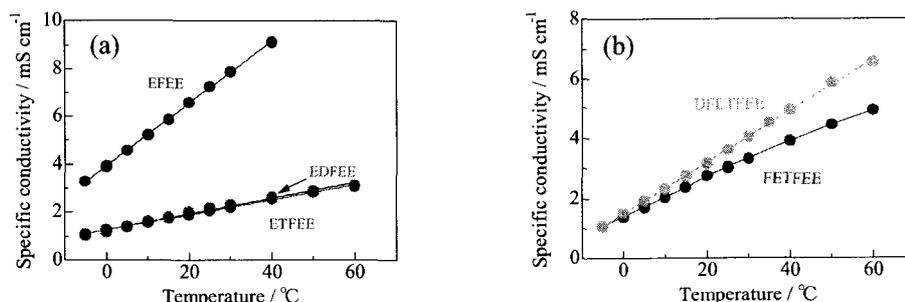


Fig. 3 Dynamic viscosities ( $\eta$ ) of fluorinated DEEs as a function of temperature ( $\theta$ ) from 10 to 70 °C.

粘性率は、BFEE  $\approx$  DFETFEE > FETFEE > EDFEE > EFEE > ETFEE > DEE の順に低下し、BFEE と ETFEE を除くと分子量の大きさの順序と一致した。BFEE では、上述したように分子間引力が強く働いているため、分子量が低いにもかかわらず粘性率は高いと考えられる。一方、C-F 結合の小さい分極率のため、トリフルオロ体である ETFEE はモノフルオロ体(EFEE)、ジフルオロ体(EDFEE)、ビスフルオロ体(BFEE)よりも分子間引力が弱い。その結果、分子量が高いにもかかわらず ETFEE の粘性率は低いと考えられる。

電解液(電解質溶液)の導電率は、エネルギー貯蔵デバイスの内部抵抗や充放電時の電流負荷特性に大きく影響する。導電率は、イオン移動度、イオン電荷数、電解質濃度、電解質の電離度等によって支配される。鎖状炭酸エステルを単一溶媒とする電解液の導電率( $\kappa$ )の温度変化をそれぞれ図 4 に示す。電解質には  $\text{LiPF}_6$  を用い、25  $^\circ\text{C}$  におけるモル濃度を  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  とした。(a)は片方のエチル基の末端にフッ素原子を導入した DEE 系、(b)は両方のエチル基の末端にフッ素原子を導入した DEE 系を表す。(a)では、EFEE > EDFEE  $\approx$  ETFEE の順に電解液の導電率が減少し、導入フッ素原子数が増加すると電解液の導電率が低下する傾向があった。フッ素は電子求引性の誘起効果を示すことから、その導入原子数の増加とともに酸素原子の電子対供与性(ドナー数:  $DM$ )が低下すると予想される。このため、リチウムイオンに対する溶媒和が弱くなり、リチウム塩の電離度が低下すると考えられる。一方、(b)では FETFEE 溶液よりも導入フッ素原子数の多い DFETFEE 溶液の導電率のほうが高かった。DFETFEE の比誘電率が低く、粘性率は高い。リチウムイオンに 1,2-ジメトキシエタン(DME)が溶媒和を形成するとき、DME 2 分子が配位したキレート類似構造が一般に考えられている。(b)のような両方のエチル基にフッ素原子を導入した DEE 系では、剛直性が立体障害となり、リチウムイオンの溶媒和を弱めていると思われる。(b)の場合、電子対供与性よりも電子対受容性(アクセプター数:  $AN$ )のほうが溶液の導電率に大きく影響すると考えている。FETFEE よりも DFETFEE の電子対受容性は高いと予想される。したがって、アニオンであるヘキサフルオリン酸イオンに対する溶媒和が強くなり、リチウム塩の電離度が増加する可能性がある。

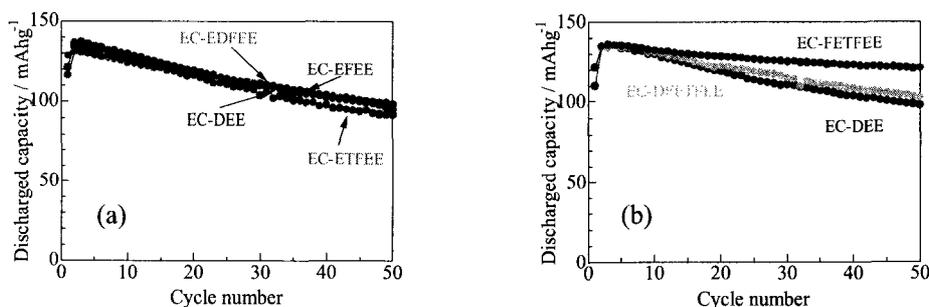


**Fig. 4** Ionic conductivities ( $\kappa$ ) of electrolytic solutions as a function of temperature ( $\theta$ ). Electrolyte:  $\text{LiPF}_6$  ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Single solvents: (a) DEE fluorinated at the end of an ethyl group and (b) DEE fluorinated at the ends of both ethyl groups.

ニッケル板を作用電極、リチウム箔を基準電極および補助電極とする 3 電極式セルを用いて、リチウムの還元析出(充電)と酸化溶解(放電)とを繰り返したときのサイクル効率(クーロン効率)を検討した。導入個数により程度の差はあるが、含フッ素鎖状ジエーテルを含む電解液を用いると、高サイクル数におけるサイクル効率の低下が抑えられる傾向が見られた。

コバルト酸リチウムを正極、リチウムを負極とする 2025 型コインセルの充放電サイクルに伴う放電容量の変化を図 5 に示す。(a)は DEE の片方のエチル基の末端にフッ素原子を導入した EC-DEE 系、(b)は DEE の両方のエチル基の末端にフッ素原子を導入し

た EC-DEE 系を表す. サイクル効率の結果と同様に, 放電容量においても導電率等の溶液バルク特性と無関係であった. (a)では, リチウム塩濃度( $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ )の低い EC-ETFEE 系を除き, ほぼ同じ放電容量を示した. 一方, (b)では EC-DFETFEE よりも導入フッ素原子数の少ない EC-FETFEE の放電容量のほうが高かった. いずれの系も無置換体(EC-DEE)の放電容量より高かった. リチウム負極上には, 含フッ素鎖状ジエーテルの還元分解により表面皮膜(不動態皮膜)(SEI)が生成する. 導入フッ素原子の数および結合位置の違いはあるが, この表面皮膜はリチウム dendrait の成長を抑制し, リチウムイオンの高い透過性を有する傾向があると考えている.



**Fig. 5** Variation of discharge capacity of Li/LiCoO<sub>2</sub> coin cells with respect to the cycle number at 25 °C. Electrolyte: LiPF<sub>6</sub> ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$  except for EC-ETFEE ( $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) at 25 °C). Equimolar binary solvents: (a) EC-DEE fluorinated at the end of an ethyl group and (b) EC-DEE fluorinated at the ends of both ethyl groups. The coin cells were charged to 4.2 V in a CC-CV (constant current (0.2 C)-constant voltage (4.2 V)) regime for 5 hour and then discharged to 3.6 V at the constant current (CC).

### 【まとめ】

#### ・比誘電率

双極子モーメントの増加に基づく極性効果以外に, 例えば  $\text{CF-H}\cdots\text{O}=\text{C}$  や  $\text{C-F}\cdots\text{H}-\text{C}$  で表される弱い水素結合が配向分極に関与していると考えられる.  $\text{BFEE} > \text{FETFEE} > \text{DFETFEE} > \text{ETFEE} \approx \text{EDFEE} \approx \text{EFEE} > \text{DEE}$  の順に低下した.

#### ・粘性率

フッ素の高い電気陰性度と C-F 結合の小さい分極率のバランスにより分子間力が決まると思われる.  $\text{BFEE} \approx \text{DFETFEE} > \text{FETFEE} > \text{EDFEE} > \text{EFEE} > \text{ETFEE} > \text{DEE}$  の順に低下した.

#### ・導電率

片方のエチル基の末端にフッ素原子を導入した DEE 系では,  $\text{EFEE} > \text{EDFEE} \approx \text{ETFEE}$  の順に電解液の導電率が減少し, 導入フッ素原子数が増加すると電解液の導電率が低下する傾向があった. フッ素原子の導入個数の増加とともに酸素原子の電子対供与性(ドナー数: *DN*)が低下する. このため, リチウムイオンに対する溶媒和が弱くなり, リチウム塩の電離度, ひいては導電率が低下すると考えられる. 一方, 両方のエチル基の末端にフッ素原子を導入した DEE 系では, 剛直性が立体障害となり, リチウムイオンの溶媒和を弱めていると思われる. この場合, 電子対供与性よりも電子対受容性(アクセプター数: *AN*)のほうが溶液の導電率に大きく影響すると考えられる.

#### ・リチウム二次電池特性

サイクル効率の結果と同様に, 放電容量においても導電率等の溶液バルク特性と無関係であった.

### 参考文献

- 1) Y. Sasaki, G. Shimazaki, N. Nanbu, M. Takehara, and M. Ue, *ECS Transactions*, **16**(35), 23 (2009).