

リチウム二次電池用溶媒としての 含フッ素鎖状炭酸エステルの物性および電解液特性

(東京工芸大学工, 三菱化学科学技術研究センター*)

○豊田 良之, 佐竹 春彦, 那知 徳磨, 小金井 勇, 月森 直子,
南部 典稔, 竹原 雅裕*, 宇恵 誠*, 佐々木 幸夫

【要旨】

フッ素原子の導入位置および導入個数を変化させた一連の鎖状炭酸エステル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 $\text{CF-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ や $\text{C-F}\cdots\text{H-C}$ 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. 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. 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. 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】

携帯電話やノート型パソコンをはじめとする今日の電子機器の普及と高機能化に伴い, 更なる高出力・高エネルギー密度を有するリチウム二次電池(リチウムイオン二次電池)の開発が求められている. 電解質と溶媒から構成される「電解液」または「電解質溶液」と呼ばれる溶液の設計が電池の特性向上の鍵を握る. リチウム二次電池の溶媒には高誘電率溶媒(エチレンカーボネート(EC))と低粘性溶媒(鎖状炭酸エステル)との混合物が一般に使用される. これは, 高誘電率と低粘性の相乗効果により電解液の導電率を高めるためである. 電解質にはヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF_6)等のリチウム塩が通常使用される.

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, フッ素原子の導入位置および導入個数を変化させた一連の鎖状炭酸エステルの溶媒および電解液としての特性を比較, 検討した. 比較的単純な構造を有し, かつ代表的なエチルメチルカーボネート(EMC), メチルプロピルカーボネート(MPC), ジエチルカーボネート(DEC)を基本骨格に選んだ¹⁻⁹⁾.

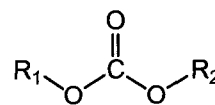


Fig. 1 Structure of alkyl carbonate.

【実験】

<合成>

ジクロロメタン中, ピリジン存在下でクロロ炭酸エチルまたはクロロ炭酸メチルとフルオロアルコールを反応させ, 分別蒸留により 2FEMC, 22DFEMC, 222TFEMC, 2FPMC, 3FPMC, 2233TFPMC, 22333PFPMC, E2FEC, E22DFEC, E222TFEC を得た. 一方, ナトリウムメトキシド存在下で 2-フルオロエタノールとジメチルカーボネート(DMC)を加熱攪拌し, メタノールを除去した後, 分別蒸留により B2FEC を得た.

<測定>

EMC 系, MPC 系, DEC 系の比誘電率, 粘性率および密度を 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_6)を 25 °C において 1 mol

dm⁻³ 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⁻² とした。さらに, 実用に向けてコバルト酸リチウム(LiCoO₂)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。鎖状炭酸エステルを低粘性溶媒, 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。鎖状炭酸エステルの比誘電率(ϵ_r)の温度(θ)変化を図 2 に示す。EMC 系では 22DFEMC > 2FEMC \approx 222TFEMC > EMC の順に, MPC 系では 2233TFPMC > 2FPMC > 3FPMC > 22333PFPMC > MPC の順に, DEC 系では B2FEC > E222TFEC > E22DFEC \approx E2FEC > DEC の順に比誘電率がそれぞれ低下した。両エチル基の末端にある炭素原子にフッ素原子が 1 個ずつ結合したビスフルオロ体である B2FEC 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。

フッ素原子を 2 個含む構造異性体どうしを比べると, 片方のエチル基の末端にある同一炭素原子にフッ素原子が 2 個結合したジフルオロ体(E22DFEC)よりも, ビスフルオロ体(B2FEC)の比誘電率のほうが高かった。E22DFEC 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, B2FEC 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 \cdots O=C や C-F \cdots 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。溶媒のアクセプター数(AN)は電子(対)受容性を示す。アクセプター数が大きいほど溶媒分子間の水素結合形成能が高く, アニオンとの溶媒和も強い。このことから, E2DFEC よりも B2FEC のアクセプター数のほうが大きいと思われる。

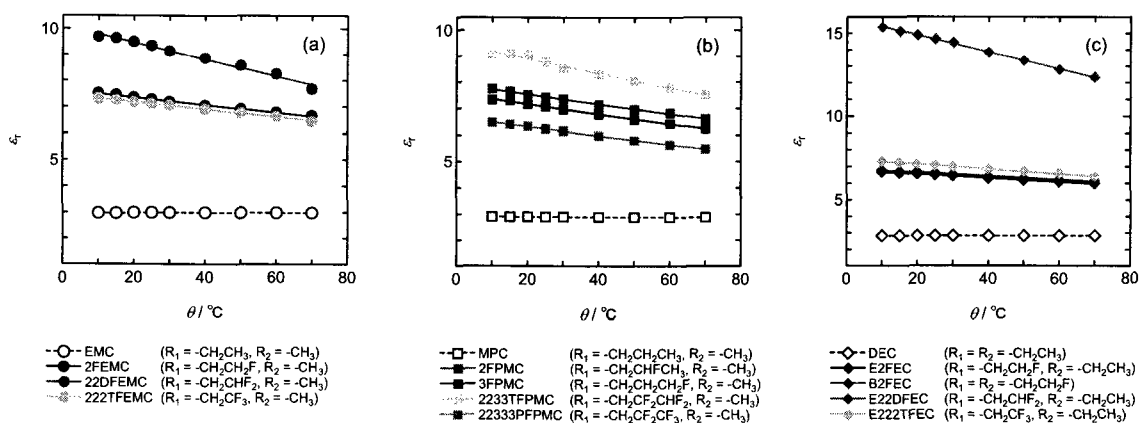


Fig. 2 Relative permittivities (ϵ_r) of (a) fluorinated ethyl methyl carbonates, (b) fluorinated methyl propyl carbonates, and (c) fluorinated diethyl carbonates as a function of temperature (θ) from 10 to 70 °C.

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。溶媒の粘性率はそのモル質量にも大きく依存する。溶媒の質量密度はモル濃度とモル質量との積で与えられる: 質量密度 = モル濃度 \times モル質量。したがって, 溶媒の動粘性率(=粘性率/質量密度)に対するモル質量の影響は小さくなる。比誘電率の結果と同様に, ビスフルオロ体(B2FEC)の粘性率が最も高かった。EMC 系および DEC 系に関しては, (ビ

スフルオロ体>)ジフルオロ体>モノフルオロ体>トリフルオロ体>無置換体の順に粘性率が低下した: EMC系では22DFEMC > 2FEMC > 222TFEMC > EMC, DEC系ではB2FEC > E22DFEC > E2FEC > E222TFEC > DEC. トリフルオロ体(222TFEMC, E222TFEC)のモル質量が最も高いにもかかわらず, これらの粘性率はEMCやDECに次いで低かった.

トリフルオロ体と無置換体の粘性率の差よりも動粘性率の差のほうが小さかった. エチル基末端の炭素原子にフッ素原子を1-2個導入したモノフルオロ体, ジフルオロ体, ビスフルオロ体では, 双極子間の相互作用が強い. それに対し, 同一炭素原子にフッ素原子が3個結合したトリフルオロ体では, C-F結合の小さい分極率のため, モノフルオロ体, ジフルオロ体, ビスフルオロ体に比較して分子間力が弱いといえる. 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. MPC系では, 3FPMCよりもフッ素原子が-OCOO-部位に近い2FPMCの比誘電率, 粘性率および動粘性率のほうが若干高かった. 2FPMCの-OCOO-部位に結合した2-フルオロプロピル基の回転障壁が3FPMCの3-フルオロプロピル基のものよりも大きいことが原因の一つとして考えられる.

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の温度変化を比較した. 電解質にはLiPF₆を用い, 25℃におけるモル濃度を1 mol dm⁻³とした. 導入フッ素原子数が増加するほど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が低下すると考えることができる. 対称性の高いB2FECでは, 電子求引性の誘起効果が-OCOO-部位の両側から強く働いていると思われ, 2-フルオロエチル基(CH₂FCH₂-)の回転が起こりにくい低温側では導電率が特に低かった. モノフッ素化MPCの中では, 3FPMCよりも2FPMCのフッ素原子のほうが-OCOO-部位に近い. 2FPMCではフッ素原子の電子求引性がより効果的に働くことから, リチウム塩の電離度が小さく, 溶液の導電率が低いと考えられる.

高温側では無置換体の系よりもモノフルオロ体の系の導電率のほうが高かった. 温度上昇とともに粘性率は大きく低下するが, 高温側においてもモノフルオロ体は比較的高い比誘電率を維持していると考えられる. モノフルオロ体を溶媒として用いる場合, -OCOO-部位の電子対供与性が低いにもかかわらず, 高温側でのイオン移動度, 電離度の向上が期待される.

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. リチウム還元析出・酸化溶解を繰り返した後のニッケル基板表面を高分解能走査型電子顕微鏡(SEM)により分析し, サイクル効率との相関性も検討した. 含フッ素鎖状炭酸エステルを用いると, 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. SEMによる表面観察の結果, リチウム酸化溶解後の表面被膜の形態が均一で, 粒径のそろった析出物が残存するときにリチウムの還元析出と酸化溶解の可逆性が向上する系が多かった.

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を比較した. 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. 含フッ素EMCをベースとする系(EC-2FEMC, EC-22DFEMC, EC-222TFEMC)の放電容量は, フッ素原子の導入数(1~3)にかかわらず, 無置換体をベースとする系(EC-EMC)のものと同程度であった. モノフルオロ体(3FPMC, E2FEC)と無置換体(MPC, DEC)をそれぞれベースとする系の違いに着

目すると、EC-3FPMC系の放電容量もEC-MPC系のものよりも高く、サイクル数の増加とともに放電容量の差が広がった。一方、EC-E2FEC系の放電容量は、EC-DEC系のものよりも10 mAh g⁻¹ほど低かった。ビスフルオロ体(B2FEC)と無置換体(DEC)をそれぞれベースとする系の違いに着目すると、EC-B2FEC系の放電容量はEC-DEC系のものよりも1.5倍程度高かった。無置換体をベースとするEC-DEC系に比べて、ジフルオロ体をベースとするEC-E22DFEC系の放電容量は同程度であったが、トリフルオロ体をベースとするEC-E22TFEC系の放電容量は10 mAh g⁻¹ほど高かった。リチウム負極上には、含フッ素鎖状炭酸エス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、炭素鎖長の違いはあるが、この表面皮膜はリチウムデンドライトの成長を抑制し、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。

【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CF-H...O=CやC-F...H-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。EMC系では22DFEMC > 2FEMC ≈ 222TFEMC > EMCの順に、MPC系では2233TFPMC > 2FPMC > 3FPMC > 22333PFPMC > MPCの順に、DEC系ではB2FEC > E222TFEC > E22DFEC ≈ E2FEC > DECの順にそれぞれ低下した。

・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。(ビスフルオロ体>)ジフルオロ体>モノフルオロ体>トリフルオロ体>無置換体の順に粘性率が低下した：EMC系では22DFEMC > 2FEMC > 222TFEMC > EMC、DEC系ではB2FEC > E22DFEC > E2FEC > E222TFEC > DEC。

・導電率

導入フッ素原子数が増加するほど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が低下すると考えられる。

・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) M. Takehara, N. Tsukimori, N. Nanbu, M. Ue, Y. Sasaki, *Electrochemistry*, **71**(12), 1201 (2003).
- 2) M. Takehara, S. Watanabe, N. Nanbu, M. Ue, and Y. Sasaki, *Synth. Commun.*, **34**(8), 1367 (2004).
- 3) M. Takehara, S. Watanabe, N. Nanbu, M. Ue, and Y. Sasaki, *Chem. Lett.*, **33**(3), 338 (2004).
- 4) Y. Sasaki, M. Takehara, S. Watanabe, N. Nanbu, M. Ue, *J. Fluorine Chem.*, **125**(8), 1205 (2004).
- 5) Y. Sasaki, M. Takehara, S. Watanabe, M. Oshima, N. Nanbu, M. Ue, *Solid State Ionics*, **177**(3-4), 299 (2006).
- 6) N. Nanbu, M. Takehara, S. Watanabe, M. Ue, and Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **80**(7), 1302 (2007).
- 7) N. Tsukimori, N. Nanbu, M. Takehara, M. Ue, and Y. Sasaki, *Chem. Lett.*, **37**(3), 368 (2008).
- 8) N. Nanbu, S. Watanabe, M. Takehara, M. Ue, and Y. Sasaki, *J. Electroanal. Chem.*, **625**(1), 7 (2009).
- 9) Y. Sasaki, H. Satake, N. Tsukimori, N. Nanbu, M. Takehara, and M. Ue, *Electrochemistry*, **78**(5), 467 (2010)