

博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

氏名	Achiha Takashi 阿知波 敬
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博 甲 第 31 号
学位授与	平成22年2月25日
学位授与条件	学位規程第3条第3項該当
論文題目	Electrochemical Properties of Natural Graphite in the Electrolyte Solutions Containing Propylene Carbonate and Nonflammable Organo-Fluorine Compounds for Lithium-Ion Batteries (プロピレンカーボネートと不燃性有機フッ素化合物を含むリチウムイオン電池用電解液中における天然黒鉛の電気化学的性質)
論文審査委員	(主査) 教授 中島 剛 ¹ (委員) 教授 小林雄一 ¹ 教授 平野正典 ¹ 准教授 大澤善美 ¹

論文内容の要旨

Electrochemical Properties of Natural Graphite in the Electrolyte Solutions Containing Propylene Carbonate and Nonflammable Organo-Fluorine Compounds for Lithium-Ion Batteries

(プロピレンカーボネートと不燃性有機フッ素化合物を含むリチウムイオン電池用電解液中における天然黒鉛の電気化学的性質)

Chapter 1 describes the details of lithium-ion batteries and carbonaceous anodes. Surface modification is one of the effective methods for improving electrode performance. Surface modification methods such as surface fluorination, surface oxidation, metal or metal oxide coating, polymer coating, and so on, were used to improve the electrochemical properties of carbonaceous anodes. Many kinds of composite electrodes were also presented. To increase the thermal and oxidation stability of lithium-ion batteries, nonflammable additives or solvents have been investigated. They include phosphates with methyl, ethyl or phenyl groups, fluorine-containing phosphorus compounds, organo-fluorine compounds and so on. This chapter summarized the results recently obtained on these subjects. In addition, the purpose of the present study and outline of each chapter were described.

Chapters 2-4 present the results on the surface structure changes and charge/discharge behavior of natural graphite (NG5 μm , NG10 μm and NG15 μm) fluorinated by dif-

ferent fluorinating agents samples (F_2 gas, ClF_3 gas, NF_3 gas and plasma-fluorination using CF_4 gas) in propylene carbonate-containing solvents. Natural graphite powder samples (NG5 μm , NG10 μm and NG15 μm) were fluorinated by F_2 gas (3×10^4 Pa at 200°C and 300°C for 2 min.), ClF_3 and NF_3 gases (1×10^5 Pa at 200°C and 300°C for 5 min.), and plasma-fluorination using CF_4 gas (CF_4 flow rate: 8 cm^3/min ., total gas pressure: 5.0 Pa, power: 80 W, plasma frequency: 13.56 MHz, sample temperature: 90°C and plasma-treatment time: 60 min.) in order to prepare natural graphite with high surface disorder, and electrochemical behavior of surface-fluorinated samples were examined in 1.0 mol/dm^3 LiClO_4 - EC/DEC/PC (1:1:1 vol.).

In the fluorination with F_2 gas, increase in surface areas and total pore volumes by surface fluorination was smaller for NG10 μm and NG15 μm than for NG5 μm . However, surface disorder was highly increased in NG10 μm and NG15 μm , but less in NG5 μm . Cyclic voltammetry study indicated that decomposition of PC on original graphite samples increased with increasing particle size of natural graphite, i.e. with decreasing the area of edge plane. Surface fluorination highly reduced the electrochemical decomposition of PC on NG10 μm and NG15 μm . Due to decrease in the decomposition of PC, first coulombic efficiencies for NG10 μm and NG15 μm increased by 9.9-13.2% and 20.3-23.3%, respectively. The increase in first coulombic efficiencies is attributed to the increase in surface disorder providing a large amount of surface defects and probably actual electrode area by surface fluorination. Surface fluorine would also contribute

to SEI formation by giving LiF.

The fluorination with ClF_3 and NF_3 gases increased meso-pores with diameter of 2.0 nm due to surface fluorination while those with diameters of 2.5 and 3.0 nm were reduced. R values obtained from Raman spectra increased with increasing fluorination temperature and particle size of natural graphite sample, indicating increase in surface disorder by surface fluorination. These surface structure changes would have reduced the electrochemical decomposition of PC at 1st cycle, i.e. increased first coulombic efficiencies, which was more clearly observed at a high current density of 150 mA/g and mainly for NG10 μm and NG15 μm having the larger particle sizes. The increase in first coulombic efficiencies for NG10 μm and NG15 μm fluorinated by ClF_3 reached ca. 10 and 20%, respectively.

In the case of plasma-fluorination, fluorination increased surface disorder of three natural graphite samples though surface areas were reduced by radical reaction having surface etching effect. Plasma-fluorination highly reduced the electrochemical decomposition of PC on NG10 μm and NG15 μm . As a consequence, first coulombic efficiencies for plasma-fluorinated NG10 μm and NG15 μm increased by 9.7 and 19.3% at 150 mA/g, respectively.

Chapters 5-6 deal with thermal stability and electrochemical properties of nonflammable organo-fluorine compounds (fluoro-carbonates, fluoro-ethers and fluoro-ester) for lithium-ion battery. Electrochemical behavior of organo-fluorine compounds has been investigated in EC/DEC and EC/DEC/PC mixtures using natural graphite electrodes.

In chapter 5, electrochemical oxidation using a Pt wire electrode was largely suppressed by the mixing of fluoro-carbonates with EC/DEC. The oxidation current was much smaller in 0.67 mol/dm³ LiClO_4 - EC/DEC/fluoro-carbonate than in 0.67 mol/dm³ LiClO_4 - EC/DEC and EC/DEC/PC at potentials higher than 6.0 V vs. Li/Li^+ . Cyclic voltammetry study showed that the electrochemical reduction of fluoro-carbonates started at 1.9-2.7 V vs. Li/Li^+ , which are higher potentials than those of EC, DEC, and PC. However charge/discharge capacities and first coulombic efficiencies were nearly the same in 0.67 mol/dm³ LiClO_4 - EC/DEC and EC/DEC/fluoro-carbonate. Furthermore the mixing of fluoro-carbonates with EC/DEC/PC diminished the electrochemical reduction of PC at the first cycle, highly increasing the first coulombic efficiencies for natural graphite electrodes in 0.67 mol/dm³ LiClO_4 - EC/DEC/PC/fluoro-carbonate except the data obtained for NG5 μm in 0.67 mol/dm³ LiClO_4 - EC/DEC/PC/fluoro-carbonate. The increment in the first coulombic efficiency by the mixing of the fluoro-carbonates with EC/DEC/PC increased with decreasing surface area of natural graphite from NG10 μm to NG40 μm . These results show that fluoro-carbonates not only give antioxidation ability to electrolyte solutions but also contribute to the SEI formation on natural graphite elec-

trodes. From the viewpoint of thermal and electrochemical oxidation stability, fluoro-carbonates are good candidates as nonflammable solvents for lithium-ion batteries.

Chapter 6 describes thermal stability and electrochemical behavior of fluoro-ethers and fluoro-ester. Thermal stability was evaluated by DSC for 0.67 mol/dm³ LiClO_4 - EC/DEC/PC (1:1:1 vol.) and EC/DEC/PC/fluoro-ether or fluoro-ester (1:1:1:1.5 vol.). Exothermic peaks for fluorine compound-mixed electrolyte solutions were observed at higher temperatures than that for 0.67 mol/dm³ LiClO_4 - EC/DEC/PC, which shows the higher thermal stability of fluorine compound-mixed solutions. Electrochemical oxidation currents measured using Pt wire electrode were much smaller in 0.67 mol/dm³ LiClO_4 - EC/DEC/PC/fluoro-ether than in 0.67 mol/dm³ LiClO_4 - EC/DEC/PC, which shows also high stability of fluorine compound-mixed electrolyte solutions against electrochemical oxidation. The fluoro-ester-mixed solution also gave the smaller oxidation current before and after 7.3 V vs. Li/Li^+ . Electrochemical reduction of organo-fluorine compounds occurred at the higher potentials than those for EC, DEC and PC. However, charge/discharge experiments indicated that fluorine compound-mixed electrolyte solutions highly increased first coulombic efficiencies for both NG15 μm and NG25 μm . The results revealed that fluoro-ethers are good candidates as nonflammable solvents because they not only improved thermal and electrochemical oxidation stability of electrolyte solutions but also highly increased first coulombic efficiencies due to quick formation of SEI on graphite in PC-containing solvents.

Chapter 7 summarizes the results obtained in the present study.

論文審査の結果の要旨

本論文は低融点 (-55°C) のプロピレンカーボネート (PC) を溶媒に用いることができる黒鉛電極の作製、およびリチウムイオン電池用の耐熱性、耐酸化性の高い含フッ素有機溶媒の開発を目的としたものであり、7章より構成されている。リチウムイオン電池用負極として使用されている高結晶性の黒鉛に対しては表面保護被膜を生成しやすい高融点 (36°C) のエチレンカーボネートを溶媒に用いる必要があり、そのため低温での使用に制限がある。また、リチウム電池の電解液には有機溶媒が用いられているので、高温や過充電などによる発火や爆発の危険性があり、電池の安全性を大幅に向上させる必要に迫られている。本研究では種々のフッ素化剤を用いて表面修飾を行った天然黒鉛電極を用いて、PCを含む電解液中における充放電特性を調べ、さらに、有機フッ素化合物の耐熱性、電気化学反応、および有機フッ素化合物を含む電解液中における黒鉛電極の充放電挙動を検討し、以下のような結果を得ている。

第1章は黒鉛負極の表面修飾、電解液の耐熱性の向上に関する最近の研究の状況、本研究の目的および各章の概要をまとめたものである。

Electrochemical Properties of Natural Graphite in the Electrolyte Solutions Containing Propylene Carbonate and Nonflammable Organo-Fluorine Compounds for Lithium-Ion Batteries

第2-4章は表面フッ素化天然黒鉛負極の作製とPC系電解液中における電気化学的挙動に関する研究結果をまとめたものである。フッ素ガス (F_2)、三フッ化塩素 (ClF_3)、三フッ化窒素 (NF_3)、およびプラズマフッ素化法を用いて、粒径の異なる3種類の天然黒鉛 (NG5 μm , NG10 μm , NG15 μm) の表面修飾を行い、表面構造と組成の変化、およびPC系電解液中における表面フッ素化黒鉛の充放電挙動を調べている。 F_2 によるフッ素化では本研究は、求電子反応によって黒鉛の比表面積は増加したが、 ClF_3 , NF_3 , プラズマフッ素化の場合はラジカル反応のため黒鉛の比表面積は減少している。ラマン分光分析により全てのフッ素化法において、黒鉛の表面構造の乱れが増加し、またEPR測定から格子欠陥が増加することを明らかにしている。PCを含む電解液中における定電流充放電測定より、表面フッ素化によって天然黒鉛電極 (NG10 μm , NG15 μm) の不可逆容量が大きく減少し、初期クーロン効率が10~20%向上するという結果を得ており、表面フッ素化黒鉛ではPCの還元分解と表面保護被膜の生成が速やかに起こるため、初期クーロン効率が上昇したと結論づけている。

第5-6章は有機フッ素化合物の耐熱性と電気化学的性質を調べ、リチウムイオン電池用不燃性溶媒として有機フッ素化合物が有用であることを明らかにしたものである。エチレンカーボネート (EC) / ジエチルカーボネート (DEC) およびEC/DEC/PC電解液に有機フッ素化合物 (フッ素エーテル, フッ素エステル, フッ素カーボネート) を33 vol%混合し、耐熱性、電気化学的酸化・還元挙動および充放電特性を調べている。示差走査熱量測定より、フッ素エーテルとフッ素カーボネートを混合した電解液は高い熱安定性を示し、また、リニアスイープボルタンメトリーによる酸化電流測定では、全ての有機フッ素化合物で、リチウム基準6.0 V以上の高電位で酸化電流の減少が見られ、有機フッ素化合物の混合による電解液の耐酸化性の向上が示されている。

有機化合物へのフッ素導入は耐酸化性を増加させるが、同時に還元反応が起こり易くなるので、黒鉛電極を用いた還元反応および充放電測定が重要である。サイクリックボルタンメトリーの結果から、有機フッ素化合物の還元開始電位はリチウム基準で1.9-2.7 Vであり、EC、DEC、PCの分解開始電位1.3 - 1.5 Vよりも高いという結果を得ている。しかし、定電流充放電測定では、有機フッ素化合物を電解液に混合することにより、EC/DEC系では容量、初期クーロン効率に変化はなく、またEC/DEC/PC系では不可逆容量が減少して初期クーロン効率が大幅に増加することを明らかにしている。これらの結果から、有機フッ素化合物をEC/DECに混合することによって電極特性を低下させることなく電解液に耐熱性、耐酸化性を与えることができ、また、EC/DEC/PCでは耐熱性、耐酸化性を与えるだけでなく電池特性も向上させることを示している。以上の結果から、フッ素エーテルおよびフッ素カーボネートがリチウムイオン電池用不燃性溶媒として、耐熱性、耐酸化性の向上とともに電池特性も向上させる有用な化合物であることを明らかにしている。

第7章は得られた結果をまとめたものである。

以上のように本論文は低融点 (-55°C) のプロピレンカーボネート (PC) を溶媒に用いることができる黒鉛電極を作製し、さらにエーテル系およびカーボネート系有機フッ素化合物がリチウムイオン電池の安全性を向上させる新しい不燃性溶媒であることを明らかにしたものであり、本学工学研究科課程博士の学位論文として合格であると判定する。

(受理 平成22年3月19日)