

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4091117号
(P4091117)

(45) 発行日 平成20年5月28日 (2008.5.28)

(24) 登録日 平成20年3月7日 (2008.3.7)

(51) Int. Cl.

F I

CO 1 B 31/02 (2006.01)
 HO 1 M 4/02 (2006.01)
 HO 1 M 4/62 (2006.01)
 HO 1 M 10/40 (2006.01)

CO 1 B 31/02 1 O 1 Z
 HO 1 M 4/02 1 O 4
 HO 1 M 4/62 Z
 HO 1 M 10/40 A

請求項の数 22 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-538630
 (86) (22) 出願日 平成9年4月21日 (1997.4.21)
 (65) 公表番号 特表2000-509008 (P2000-509008A)
 (43) 公表日 平成12年7月18日 (2000.7.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR1997/000710
 (87) 国際公開番号 WO1997/041061
 (87) 国際公開日 平成9年11月6日 (1997.11.6)
 審査請求日 平成16年1月19日 (2004.1.19)
 (31) 優先権主張番号 96/05311
 (32) 優先日 平成8年4月26日 (1996.4.26)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 500356876
 サントル・ナショナル・ドウ・ラ・ルシェ
 ルシュ・シャンティフィク
 フランス国 エフー75016 パリ、リ
 ュ・ミシェル・アンジュ、3
 (74) 代理人 100105647
 弁理士 小栗 昌平
 (74) 代理人 100105474
 弁理士 本多 弘徳
 (74) 代理人 100108589
 弁理士 市川 利光
 (72) 発明者 ヤザミ, ラシ
 フランス国 エフー38330 サン・ナ
 ゼール・サン・イスミエ, シュマン・プレ
 ・ラシャール 108

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規のフッ素含有炭素、その調製法および電極材料としてのその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ素含有炭素において、

- 該フッ素含有炭素が、一般式 $C F_x I_y$ (式中、 $x > 0, 6, y < 0, 018$) に対応し；
- 格子面 (100) に対応するその結晶パラメータ a が、 $2,46 \leq a \leq 2,49$ であり；
- C - F 結合のエネルギーが、E S C A スペクトルの $687,5 \text{ eV}$ F_{1s} $688,5 \text{ eV}$ および 287 eV C_{1s} 290 eV の位置における F_{1s} および C_{1s} の最強スペクトル線によって表される；

ことを特徴とするフッ素含有炭素。

【請求項 2】

フッ素含有炭素の調製法において、

- 第1工程において、フッ化物 $I F_n$ ($n \leq 7$) の存在下で $150 \sim 800$ の温度において、天然グラファイト、合成グラファイトおよび熱処理によってモザイク組織に黒鉛化可能な炭素から選択した炭素含有化合物をガス混合物 ($H F + F_2$) と反応させ；
- 第2工程において、 $200 \sim 400$ の温度において、第1工程の終了時に得られた化合物をフッ素と $1 \sim 20 \text{ h}$ 反応させる；

ことを特徴とする方法。

【請求項 3】

第 1 工程の出発製品が、粒径が $100\ \mu\text{m}$ よりも小さい天然グラファイト、合成グラファイトおよびモザイク組織にグラファイト化可能な炭素であることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

黒鉛化可能な炭素が、石炭タールのコークスまたは石油コークスであることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

IF_7 、 IF_5 からフッ化物 IF_n を選択することを特徴とする請求項 2 の方法。

【請求項 6】

第 1 工程で使用するガス混合物が、 $8 \sim 14$ モルの C の処理の場合、 $0.8 \sim 1.2$ モルの IF_n と、 $2 \sim 6$ モルの HF と、 $6 \sim 8$ モルの F_2 とから構成されていることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

10

【請求項 7】

第 2 工程において、 F_2 の分圧が、 $5 \times 10^4 \sim 10^5\ \text{Pa}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 8】

始めの炭素含有化合物が黒鉛化可能なコークスであり、第 2 工程の温度が、 $200 \sim 1000$ の範囲にあることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 9】

始めの炭素含有化合物が、グラファイトであり、第 2 工程の温度が、 $800 \sim 4000$ の範囲にあることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

20

【請求項 10】

反応媒体中にフッ化物 IF_n を導入することを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 11】

反応器内で元素 I またはその酸化物 IO_q ($2q < n-7$) の 1 つまたはその低級フッ化物 IF_p ($p < n-7$) の 1 つにフッ素を直接に作用させてフッ化物 IF_n を形成することを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 12】

第 2 工程においてフッ素を作用させる前に、第 1 工程の終了時に得られた製品を洗浄することを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

30

【請求項 13】

リチウム電池の正電極において、該正電極が、活性材料として、請求項 1 に記載のフッ素含有炭素を含むことを特徴とする正電極。

【請求項 14】

リチウム負電極と、正電極と、電極相互間のセパレータと、電解質とを含む電池において、正電極が、活性材料として、下記フッ素含有炭素、即ち、

- 一般式 CF_xI_y (式中、 $x > 0, 6, y > 0, 0.1 \sim 8$) に対応し；
- 格子面 (100) に対応するその結晶パラメータ a が、 $2.46 \sim 2.49$ であり；

- C-F 結合のエネルギーが、ESCA スペクトルの $687.5\ \text{eV}$ (F_{1s})、 $688.5\ \text{eV}$ および $287\ \text{eV}$ (C_{1s})、 $290\ \text{eV}$ の位置における F_{1s} および C_{1s} の最強スペクトル線によって表される；

40

フッ素含有炭素を含むことを特徴とする電池。

【請求項 15】

正電極が、フッ素含有炭素以外に、電子伝導を保證する化合物と、結合剤とを含む複合材料から構成されていることを特徴とする請求項 14 に記載の電池。

【請求項 16】

電子伝導を保證する材料が、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト粉体、コークス、炭素繊維から選択されていることを特徴とする請求項 15 に記載の電池。

【請求項 17】

50

結合剤がポリエチレン・オキシド、P V D F（ポリフッ化ビニリデン）、E P D M（エチレンプロピレンジエンモノマー）、ポリアクリルニトリルまたはスチレン・ブタジエン・ゴム（S B R）から選択されていることを特徴とする請求項 1 5 に記載の電池。

【請求項 1 8】

負電極が、リチウムまたはリチウム合金または炭素・リチウムのシートまたはフィルムから構成されていることを特徴とする請求項 1 4 に記載の電池。

【請求項 1 9】

電解質が、有機性溶剤に溶解した塩からなる電解液であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の電池。

【請求項 2 0】

塩が、化合物 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 LiPF_6 から選択されていることを特徴とする請求項 1 9 に記載の電池。

【請求項 2 1】

溶剤が、炭酸ジエチル、ジエトキシエタン、ジメトキシメタン、炭酸ジメチル、炭酸プロピレン、炭酸エチレンまたは γ -ブチロラクトンから選択されていることを特徴とする請求項 1 9 に記載の電池。

【請求項 2 2】

セパレータが、ポリエチレンまたはポリプロピレンの不織布またはこれら双方を主成分とすることを特徴とする請求項 1 4 に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ素含有炭素、その調製法および電極材料としてのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素フッ化物および炭素・フッ素侵入化合物を含むフッ素含有炭素は、その用途に関して、一方では、潤滑剤として、他方では、リチウム電池の正極材料として知られている。第 1 の用途は、疎水性の C - F 基の存在に起因する低い表面エネルギーに依拠する。第 2 の用途は、電池の放電プロセス中のリチウムイオン侵入が比較的容易であり且つ C - F 結合に対するリチウムの還元性が大きいことによって可能となる。

【0003】

各種の製品を生ずるフッ素含有炭素を調製するため、各種の方法が知られている。

【0004】

炭素フッ化物は、直接フッ化によって得られる。炭素の直接フッ化法は、1934年に発表されている [Ruffら、Z. Anorg. Allgem. Chem., 217, 1 (1934)]。組成 $\text{CF}_{0.92}$ のグレーの化合物が得られる。410 ~ 550 の温度におけるグラファイトのフッ化プロセスによって、組成が $\text{CF}_{0.676} \sim \text{CF}_{0.988}$ の範囲の一連のフッ素含有炭素が得られる [Rudorffら、Z. Anorg. Allgem. Chem., 253, 281 (1947)]。かくして得られる炭素フッ化物は構造 $(\text{CF})_n$ に対応し、この場合、炭素層は、 sp^3 型の結合によって相互に結合された“椅子形”の六角形サイクルの無限格子から構成される。C - F 結合は純粋な共有結合であり、化合物は電気絶縁体である。C - F 結合が共有結合である一般式 $(\text{C}_2\text{F})_n$ の炭素フッ化物を得ることができる他の直接フッ化法は、Kitaら、J. A. C. S., 101, 3832, (1979) に発表されている。

【0005】

直接フッ化によってかくして得られた化合物、特に、 $(\text{CF})_n$ は、実際に、市販のリチウム電池の陰極材料として使用されている。上記電池は、約 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で約 2, 4 V ~ 2, 5 V の放電を行う。

【0006】

グラファイトフッ化物の本質的特徴は、例えば、ESCA (XPS) 分光分析法によって

10

20

30

40

50

測定でき、スペクトル線 F_{1s} 688, 5 eV および C_{1s} 290 eV の最大ピーク値を示す強い C - F 結合エネルギーである。更に、炭素の sp^3 の混成によって六角形内部の C - C 結合の長さが増大される。グラファイトの 2, 46 の構造パラメータは、 $(C_2F)_n$ および $(CF)_n$ の場合、2, 50 よりも大きい [Watanabe ら、"Graphite Fluorides", Elsevier (1988) p50]。更に、天然グラファイトまたは合成グラファイトまたはコークスの直接フッ化のすべての場合、電池に使用できるフッ素に富んだ化合物 ($F/C > 0, 6$) を得たい場合は、フッ化温度を 400 よりも高くする必要がある。

【0007】

$F/C < 0, 5$ の炭素 - フッ素侵入化合物は、室温における各種の炭素フッ化法によって得られる。第 1 の方法は、グラファイトをガス混合物 $F_2 + HF$ と反応させることからなり、 $C_4F \sim C_{3,6}F$ の範囲の組成のステージ 1 の侵入化合物を得ることができる [Rudorff ら、Chem. Ber. 80, 417 (1947)]。ステージ s は、フッ素の 2 つの連続層を分離する炭素層の数を表す。即ち、ステージ 1 の化合物は、 $C/F/C/F \dots$ にもとづく積層シーケンスを有し、ステージ 2 の化合物は、シーケンス $F/C/C/F/C/C \dots$ を有する。

【0008】

他の公知の方法は、HF または金属のフッ化物 (例えば、 LiF , SbF_5 , WF_6 , CUF_2 または AgF) の存在下でグラファイトをフッ素と反応させることからなり、ステージ 1 ~ 4 の C_xF ($2 \leq x \leq 16$) の挿入化合物を得ることができる [Nakajima ら、Z. Naturforsch. 36b, 1419 (1981)]。更に、室温において少量のフッ化物 HF, AsF_5 , IF_5 または OsF_6 を含む F_2 雰囲気とグラファイトを反応させて、組成 $C_2F \sim C_{10}F$ を有するステージ 1 ~ 4 の類似の製品を合成することも知られている。かくして得られるすべての侵入化合物の場合、比 F/C は、0, 5 以下である。さて、よく知られているように、電極の活性材料としてフッ素含有炭素を含む電池の容量は、フッ素の割合とともに増加する。従って、0, 5 よりも小さいフッ素割合は、不十分である。更に、上記化合物に含まれるフッ素は、それ程強く炭素に結合されてなく、従って、面間の移動性が与えられる。従って、フッ素は、分離され、電解質に溶解し、リチウム電極と反応し、自己放電現象が誘起されることになる。HF または金属フッ化物の存在下で調製された上記侵入化合物は、フッ素含量が極めて僅かな場合 ($F/C < 0, 1$) はイオン性を有し、高いフッ素含量 ($0, 2 < F/C < 0, 5$) ではイオン共有結合性を有する。いずれにせよ、ESCA で測定した結合エネルギーは、スペクトル線 F_{1s} の最大ピークについて 687 eV よりも小さい数値を示し、スペクトル線 C_{1s} について 285 eV よりも小さい数値を示す [Nakajima, Fluorine - carbon and Fluoride - Carbon, Chemistry, Physics and Application, Marcel Dekker (1995) p13]。更に、炭素は、 sp^2 の混成状態にあり、格子面の結晶パラメータ a は、グラファイトの場合と同様、約 2, 46 である。

【0009】

$F/C > 0, 5$ の炭素 - フッ素侵入化合物は、HF, F_2 および金属フッ化物または非金属フッ化物 MF_n のガス混合物を使用するフッ化法によって得られる [Hamwi ら、SYNT. Metall, 26, 89 (1988)]。この方法によって、0, 52 ~ 0, 8 の範囲の F/C 比及び 0, 02 ~ 0, 06 の範囲の M/C 比を有するステージ 1 の一般式 C_xM_y の化合物を得ることができる。しかしながら、この方法には、電極の活性材料として利用されるフッ素含有炭素の調製について問題がある。即ち、得られた化合物は、リチウム負電極を有する電池の電極の活性材料として使用した場合、比較的不安定である。この不安定性は、特に高温における自己放電による電池容量のロスを誘起する。このロスは、基本的に、多量の不純物含量に起因する。更に、 y の数値が極めて小さく下限 $y = 0, 02$ に近い化合物は、上記方法によって調製するのは困難である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題は、不純物の割合が低く、従って、リチウム負電極を有する電池に使用した際に良好な安定性を示し、電池に使用するのに十分なフッ素量を有する新規のフッ素含有炭素を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

従って、本発明は、フッ素含有炭素、その調製法および負電極がリチウム電極である電池の正電極の活性材料としてのその使用を対象とする。

【0012】

本発明のフッ素含有炭素は、

- 一般式 $C F_x I_y$ (式中、 $x > 0, 6, y < 0, 018$) に対応し；
- 格子面 (100) に対応するその結晶パラメータ a が、 $2, 46 \text{ \AA}$ $a \text{ } 2, 49 \text{ \AA}$ であり；
- C-F結合のエネルギーが、E S C Aスペクトルの $687, 5 \text{ eV}$ $F_{1s} \text{ } 688, 5 \text{ eV}$ および 287 eV $C_{1s} \text{ } 290 \text{ eV}$ の位置における F_{1s} および C_{1s} の最強スペクトル線によって表される；

ことを特徴とする。

【0013】

このような結合エネルギーは、イオン共有結合のタイプの結合に対応する。

【0014】

本発明のフッ素含有炭素の調製法は、

- 第1工程において、フッ化物 $I F_n$ ($n \text{ } 7$) の存在下で $15 \sim 80$ の温度において、天然グラファイト、合成グラファイトおよび熱処理によってモザイク組織に黒鉛化可能な炭素から選択した炭素含有化合物をガス混合物 ($H F + F_2$) と反応させ；
- 第2工程において、 $20 \sim 400$ の温度において、第1工程の終了時に得られた化合物をフッ素と $1 \sim 20 \text{ h}$ 反応させる；

ことを特徴とする。

【0015】

第1工程のために、粒径が $100 \mu m$ よりも小さい、好ましくは、 $4 \sim 30 \mu m$ の天然グラファイト、合成グラファイトおよびモザイク組織に黒鉛化可能な炭素を使用するのが好ましい。グラファイト化可能な炭素のうち、石炭タールのコークスおよび石油コークスが好ましい。

【0016】

フッ化物 $I F_n$ は $I F_7, I F_5$ から選択するのが好ましい。

【0017】

本方法の第1工程で使用するガス混合物は、 $8 \sim 14$ モルの C の処理の場合、 $0, 8 \sim 1, 2$ モルの $I F_n$ と、 $2 \sim 6$ モルの $H F$ と、 $6 \sim 8$ モルの F_2 とから構成するのが好ましい。

【0018】

本方法の第2工程において、温度は出発化合物が黒鉛化可能なコークスを主成分とする場合は、 $20 \sim 200$ の範囲にあれば好ましく、出発化合物がグラファイトを主成分とする場合は、 $80 \sim 400$ の範囲にあれば好ましい。更に、 $5 \times 10^4 \sim 10^5 \text{ Pa}$ の範囲の F_2 分圧の下で操作するのが好ましい。

【0019】

本発明の方法の第1工程は、化合物 $I F_n$ を反応器に導入するか、反応器内で元素 I またはその酸化物 $I O_q$ ($2 q < n \text{ } 7$) の1つまたはその低級フッ化物 $I F_p$ ($p < n \text{ } 7$) の1つにフッ素を直接に作用させて上記化合物を調製することによって実施できる。

【0020】

本方法の第2工程は、第1工程の直後に、得られた製品に対して実施できる。

第2工程は、更に、第1工程で得られた製品を、例えば、純水または弱酸性水またはアルコール、エーテル、エステルまたは好ましくは炭素原子数が8以下のカルボン酸から選択した有機溶剤によって洗浄した後、実施できる。

【0021】

本発明のフッ素含有炭素は、特に、リチウム負電極を有する電池の電極材料として使用される。

【0022】

本発明に係る電池は、リチウム負電極と、正電極と、電極相互間のセパレータと、電解質とを含む。この電池は、正電極が、活性材料として、下記フッ素含有炭素、即ち、

- 一般式 $C F_x I_y$ (式中、 $x > 0$, 6 , $y < 0$, 0.18) に対応し；

- 格子面 (100) に対応するその結晶パラメータ a が、 2.46 a 2.49 であり；

- C-F結合のエネルギーが、E S C Aスペクトルの 687.5 e V F_{1s} 688.5 e V および 287 e V C_{1s} 290 e V の位置における F_{1s} および C_{1s} の最強スペクトル線によって表される；

フッ素含有炭素を含むことを特徴とする。

【0023】

本発明に係る電池の場合、正電極は、本発明に係るフッ素含有炭素と、電子伝導を保証する化合物と、場合による結合剤とを含む複合材料から構成される。

【0024】

電子伝導を保証する材料は、カーボンプラック、アセチレンブラック、グラファイト粉体、コークス、炭素繊維から選択できる。

【0025】

結合剤としてはポリエチレン・オキシド、P V D F (ポリフッ化ビニリデン)、E P D M (エチレンプロピレンジエンモノマー)、ポリアクリルニトリルまたはスチレン・ブタジエン・ゴム (S B R) を使用できる。E l f A t o c h e m 社から名称 K y n a r F l e x として市販されている共重合 P V D F が、特に好ましい。

【0026】

負電極は、リチウムまたはリチウム合金 (例えば、L i A l) または炭素ーリチウム (例えば、L i $_x$ C $_6$) のシートまたはフィルムから構成できる。

【0027】

電解質は、有極性溶剤に溶解した塩からなる電解液である。塩は、化合物 L i A s F $_6$ 、L i B F $_4$ 、L i C F $_3$ S O $_3$ 、L i C l O $_4$ 、L I N (C F $_3$ S O $_3$) $_2$ 、L i P F $_6$ から選択できる。溶剤は、炭酸ジエチル、ジエトキシエタン、ジメトキシメタン、炭酸ジメチル、炭酸プロピレン、炭酸エチレンまたは γ -ブチロラクトンから選択できる。

【0028】

セパレータは、ポリエチレンまたはポリプロピレンの不織布またはこれら双方から構成できる。例として、微孔性ポリエチレンフィルム、特に、H o e c h s t C e l a n e s e 社から名称 C e l g a r d 2 4 0 0 または 2 5 0 2 として市販されているフィルムを使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

フッ素含有炭素の調製例および電池の正電極の活性材料としてのフッ素含有炭素の使用例を参照して、以下に、本発明を詳細に説明する。

【0030】

(実施例1)

フッ素含有炭素の調製

本発明の方法にもとづき、各種の原料炭素から各種のフッ素含有炭素を調製した。

本方法の第1工程において、300 において5hあらかじめ真空脱気した炭素120g (10モル)を反応器に導入した。次いで、I F $_5$ 266g (1,2モル)をF $_2$ 300g

10

20

30

40

50

(約 8 モル) および HF 120 g (6 モル) に加えた。窒素掃気によって反応器を脱気した。次いで、反応生成物を回収し、水洗し、次いで、化学分析および ESCA 分析を行った。得られた各製品の分析結果を下表 1 に示した。

【 0 0 3 1 】

【 表 1 】

表 1

原料炭素 のタイプ	平均粒径 (μm)	化学組成	CF 結合のエネルギー(eV)		試料no
			$\text{F}_{1s}^{\dagger}$	$\text{C}_{1s}^{\dagger}$	
GN $\dagger$ -4	4.2	$\text{CF}_{0.75}\text{I}_{0.02}$	687.5	289.2	GN-4F (I)
GN-8	8.5	$\text{CF}_{0.7}\text{I}_{0.025}$	687.2	289.0	GN-8F (I)
GN-18	18.2	$\text{CF}_{0.72}\text{I}_{0.03}$	687.3	289.1	GN-16F (I)
GN-32	32	$\text{CF}_{0.68}\text{I}_{0.022}$	687.1	288.5	GN-32F (I)
Coke A $\dagger\dagger$	6.2	$\text{CF}_{0.71}\text{I}_{0.022}$	687.2	289.1	CokeAF (I)
Coke B $\dagger\dagger$	6.2	$\text{CF}_{0.55}\text{I}_{0.008}$	685.8	287.1	CokeBF (I)

* 最強線の位置

* * GN=天然グラファイト

* * * 1100℃で前処理

【 0 0 3 2 】

Coke A は、比較例として利用した Coke B とは異なり、モザイク構造を有する。

【 0 0 3 3 】

第 1 工程後に得られたすべての化合物は、2, 46 a 2, 49 のパラメータ a を有する。

【 0 0 3 4 】

本発明の方法の第 2 工程において、第 1 工程で得られた約 300 g の製品を反応器に導入し、次いで、フッ素 (約 1 ~ 2 モル) を導入し、次いで、温度を 150 とし、上記温度を 2 h 保持した。

【 0 0 3 5 】

次いで、反応器を室温に冷却し、次いで、乾燥した窒素の掃気によって 2 h 脱気した。

【 0 0 3 6 】

第 2 工程の終了時に得られた製品を分析した。結果を以下の表 2 に示した。

【 0 0 3 7 】

【 表 2 】

表2

原料炭素 のタイプ	化学組成	CF結合のエネルギー(eV)		試料no
		F _{1s} *	C _{1s} *	
GN-4	CF _{0.15} I _{0.012}	687.8	289.5	GN-4F (Ⅱ)
GN-8	CF _{0.11} I _{0.011}	687.5	289.3	GN-8F (Ⅱ)
GN-18	CF _{0.15} I _{0.016}	687.7	289.4	GN-18F (Ⅱ)
GN-32	CF _{0.09} I _{0.013}	687.3	289.0	GN-32F (Ⅱ)
CokeA	CF _{0.06} I _{0.014}	687.5	289.3	CokeAF (Ⅱ)
CokeB	CF _{0.11} I _{0.022}	686.2	287.5	CokeBF (Ⅱ)

* 最強線の位置

【0038】

表2に示した結果から明らかな如く、モザイク構造を有していない炭素含有化合物を出発材料として使用すれば、ヨウ素含量が比較的高いフッ素含有炭素が得られる。

【0039】

(実施例2)

本発明に係る電池の形成

表2に示した得られた各フッ素含有炭素を使用して、ボタン電池の形の本発明に係る電池を作製した。比較例として、表に示した第1工程の終了時に得られたフッ素含有炭素を使用してボタン電池を作製した。

【0040】

負電極として、厚さ150μmのリチウムシートを使用した。

【0041】

電解質は、炭酸プロピレン/炭酸エチレン/ジメトキシエタンの容積比1/2/2の三成分混合物に溶解した過塩素酸リチウムの1M溶液である。セパレータは、ポリエチレンCelgard2502のシートである。

【0042】

正電極は、表1及び表2に示したうちの1つのフッ素含有炭素80重量%と、アセチレンブラック10重量%と、Elf Atochem社から名称KynarFlex 2821として市販されているポリフッ化ビニリデン10重量%とからなる混合物30mgを 2.5×10^8 Paでプレスして得た複合材料から構成した。

【0043】

このように構成した各テスト電池を、電位の経時的変化を1ボルト以下として一定電流で放電させた。1Vの電位において、フッ素含有炭素はリチウムによって完全に還元された。設定した放電定格値は、C/10である。ここで、Cは理論的比容量から計算できる理論的放電容量である。

【0044】

理論的比容量Q(単位: mAh/g)は、下式で与えられる:

$$Q = x \cdot 96500 \cdot 1000 / 3600 \cdot M_{CF_xLy}$$

【0045】

ここで、xは作用する電子数に対応し、 M_{CF_xLy} は、フッ素含有炭素のモル重量を表す。

【0046】

テスト電池の理論的容量（単位：mA h）は、 $q = m \cdot Q$ である。ここで、 m は、活性材料 $C F_x I_y$ の質量（単位：g）である。

【0047】

放電定格値 $C / 10$ は、式 $q / 10 = i$ で与えられる設定電流 i によって定義される。

【0048】

時間 $t < 10$ h で放電を行う場合、実際の容量は $q_{pr} = i \cdot t$ （単位：mA h）である。質量 m に依拠すれば、 q_{pr} は、フッ素含有炭素化合物の実際の比密度の数値 Q_{pr} （mA h / g または A h / kg） $= q_{pr} / m$ を与える。

【0049】

表3に、 Q 、 Q_{pr} 、平均放電電位 e （V）および得られるエネルギー密度 D_E の数値を示した。 D_E （単位：Wh / kg）は、単純化した式によって得られる： $D_E = Q_{pr}$ （A h / kg） $\times e$ （V）

【0050】

【表3】

表3

フッ素含有化合物 の記号	理論容量 Q (mAh/g)	実容量 Q_{pr} (C/10) mAh/g	平均電位 e (V)	エネルギー密度 D_E (Wh/kg)
GN4F (I)	698	602	3.00	1806
GN8F (I)	658	557	3.05	1700
GN18F (I)	654	564	3.02	1703
GN32F (I)	634	530	2.96	1569
CokeAF (I)	644	550	3.02	1661
CokeBF (I)	592	505	3.10	1566
GN4F (II)	806	705	2.96	2086
GN8F (II)	795	670	2.98	1997
GN16F (II)	758	680	2.89	1965
GN32F (II)	743	680	3.02	1881
CokeAF (II)	784	682	2.85	1944
CokeBF (II)	692	590	3.00	1770

【0051】

表3を分析すれば明らかな如く、すべての場合、本発明の方法によって実施される二重フッ化によって、第1工程の終了時に得られる先行技術の炭素含有化合物に比して、フッ素含有炭素の比容量を増大でき、しかも、放電電位が有意に低下されることはない。かくして、エネルギー密度が増大する。本発明のフッ素含有炭素よりもヨウ素に富んだフッ素含有炭素BF (II) の性能は、より低い。

【0052】

（実施例3）

本発明に係る電池および先行技術に係る電池の電気化学的挙動の検討

本実施例では、本発明に係るフッ素含有炭素を含むボタン電池の形の電池の電気化学的挙動と、先行技術の方法に基づき高温で得られたフッ素含有炭素を含む同様の電池の電気化学的挙動とを比較する。先行技術の炭素含有化合物（以下、HT - $C F_n$ と呼ぶ）は、上表にGN4で示した炭素含有化合物を600において5h直接フッ化することによって調製した。この化合物HT - $C F_n$ は、下記の特性を有する： $F / C = 1, 05$ ，格子面の結晶パラメータ $a = 2, 53$ ，ESCAスペクトルの最強線 $F_{1s} = 689$ eV および $C_{1s} = 290, 5$ eV で表されるC - F結合エネルギー。

【 0 0 5 3 】

本発明に係る電池を“電池LT”で示し、先行技術に係る電池を“電池HT”で示した。電池LTは、実施例2にもとづき、上表2に記載のフッ素含有炭素GN4F(II)(LT-CF_{0.95})について)から作製した。電池HTは、実施例2にもとづき、上記の高温フッ素含有炭素HT-CF_nから作製した。

【 0 0 5 4 】

電池は、漸増する放電定格値C/nで放電させた。ここで、nはフッ素含有炭素の完全な還元に必要な理論的時間数を表す。各電池の初期電位を表4に示した。表4には、更に、平均放電電位、比容量および比エネルギーの実測値を示した。

【 0 0 5 5 】

【表4】

表4

フッ素含有炭素	電定格値	初期電位 (V対Li/Li+)	平均放電電位 (V対Li/Li+)	比容量 (Ah/kg)	比エネルギー (Wh/kg)
(HT-CF _n)	C/30	3.18	2.54	735	1867
	C/20	3.19	2.52	726	1830
	C/10	3.20	2.52	632	1592
	C/5	3.20	2.46	640	1574
	C/3	3.18	2.15	246	529
(LT-CF _{0.95}) (GN4FII)	C/30	3.70	3.15	724	2280
	C/20	3.77	3.10	709	2198
	C/10	3.62	3.00	705	2115
	C/5	3.78	2.97	681	2022
	C/3	3.80	2.50	507	1268

【 0 0 5 6 】

上表から明らかな如く、本発明の電池LTは、先行技術の電池HTよりも約25%大きい高い放電電位を有する。

【 0 0 5 7 】

急速な放電定格値において、本発明の電池LTは、先行技術の電池HTよりも大きい比容量および比エネルギーを有する。

【 0 0 5 8 】

(実施例4)

本発明に係る電池および先行技術の電池の加速劣化

典型的な加速劣化テストは、電池を所定温度Tに保持し、所定時間tの経過後になお電池が含むエネルギーを測定することからなる。以下の例では、60℃の温度において1週間、実験を行った。これらの数値は、本タイプの電池に適用される。

【 0 0 5 9 】

放電テストは、実施例2に記載の条件と同一の条件において、室温において定格値C/10で実施した。本発明に係るフッ素含有炭素[GN4FII, CokeAF(II)]を含む

10

20

30

40

50

ボタン電池を、先行技術のフッ素含有炭素〔GN4F(I)およびHT-CF_n〕を含む電池およびフッ素含有炭素BF(II)を含むボタン電池と比較した。

【0060】

表5に、劣化前後の試料の比較結果を示した。劣化後の試料の記号には文字Vを付した。劣化前の試料について、結果は、表4に示した結果と同一である。

【0061】

各試料について、容量およびエネルギー密度の相対的減少を劣化前の初期値に対する% ($\Delta Q_{pr}/Q_{pr}$ 、 $\Delta D_E/D_E$) で示した。

【0062】

【表5】

表5

試料記号	Q_{pr} Ah/kg	$\Delta Q_{pr}/Q_{pr}$ (%)	e (V)	D_E (Wh/kg)	$\Delta D_E/D_E$ (%)
GN4F-(I)	705		2.96	2087	
GN4F-(II)-V	694	1.56	2.92	2026	2.9
CokeAF-(II)	682		2.85	1944	
CokeAF-(II)-V	664	2.47	2.81	1866	4.0
GN4F-(I)	602		3.00	1806	
GN4F-(I)-V	582	3.3	2.81	1635	9.5
CokeAF-(I)	550		3.02	1661	
CokeAF-(I)-V	521	5.3	2.79	1463	12.5
CF _{1.02} -HT	632		2.52	1592	
CF _{1.02} -HT-V	616	2.5	2.47	1521	4.46
CokeBF-(II)	590		3.00	1770	
CokeBF-(II)-V	563	4.6	2.80	1578	10.8

【0063】

表5から下記事項が知られる：

1) 本発明に係る第2フッ化処理は、自己放電率 $\Delta Q_{pr}/Q_{pr}$ を可成り減少する〔GN4F(I)：3.3%およびGN4F(II)：1.56%〕。

2) 自己放電率は、ヨウ素含量とともに増大する。 $\Delta Q_{pr}/Q_{pr} < 2.5\%$ の化合物は、 $y < 0.018$ の化合物、即ち、GN4F II ($y = 0.012$)、CokeAF II ($y = 0.014$)である。

3) 本発明のフッ素含量炭素〔GN4F(II)およびCokeAF(II)〕について得られた自己放電率に比して、本発明によらないフッ素含量炭素〔CokeB(II)〕または先行技術の試料について得られた自己放電率は、大きい〔GN4F(I)について：3.3%；CokeAF(I)について：5.3%；CokeB(II)について：4.6%〕、近似する〔HT-CF_nについて：2.5%〕。

4) エネルギー密度のロスは、本発明のフッ素含有炭素によって、先行技術のフッ素含有炭素およびモザイク組織を有していない黒鉛化可能な炭素から調製したフッ素含有炭素に比して改善される。

【0064】

即ち、本発明に係る第2フッ化処理によって、エネルギー密度が増大されるのみならず、自

10

20

30

40

50

己放電率が、著しく減少され、先行技術の $HT - CF_n$ の極めて低いレベルとなる。

フロントページの続き

- (72)発明者 アムヴィ , アンドレ
フランス国 エフー6 3 0 0 0 クレモンーフェラン , リュ・パブロ・ネルダ 5 1
- (72)発明者 アニー , パスカル
フランス国 エフー3 8 1 0 0 グルノーブル , リュ・アンドレ・アブリィ 1 0

審査官 繁田 えい子

- (56)参考文献 特開平0 8 - 0 3 1 4 0 4 (J P , A)
特開平0 7 - 3 1 2 2 1 8 (J P , A)
特開平0 9 - 2 8 9 0 1 9 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- C01B 31/00
 - H01M 4/00
 - CA(STN)
 - JSTPLUS(JDREAM II)