技術論文

赤外分光法による金属リチウム表面被膜の分析

松田 茂樹^{®*}, 高川 悌二*, 柴田 賢一*

Identification of surface films formed on lithium by FT-IR

Shigeki MATSUTA, Teiji TAKAGAWA and Kenichi SHIBATA*

*New Materials Research Center, Sanyo Electric Co., Ltd., 1-18-13,
Hashiridani, Hirakata-shi, Osaka 573

(Received 10 February 1997, Accepted 30 April 1997)

Films formed on the surface of lithium metal which had been immersed in organic solutions were analyzed using FT-IR. We developed a new measurement method based on FT-IR for investigating reactive compounds. It is called the "KBr covered method". Using this method, we measured films formed on the lithium metal as well as reactive powder compounds. Lithium metal and solution {methyl acetate (MA), ethyl acetate (EA), dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC)} were kept at 60°C for 11 days in button cells. In MA and DMC, films were formed on lithium metals. However, in EA and DEC, the lithium metal changed into a powder. The main reaction products were as follows: lithium acetate in MA; lithium ethylate and lithium ethylacetate in EA; Li_2CO_3 in DMC; and Li_2CO_3 , lithium ethylate and lithium ethyl carbonate in DEC. We suggest that the reaction scheme on lithium metal in EA is a two-molecule reaction, and that the other solutions' reactions on lithium metal are single-molecule reactions.

Keywords : lithium; FT-IR; surface; cell.

1 緒 言

金属リチウムは、リチウム電池の負極材料に用いられている。電池内では、金属リチウムは電解液と反応して金属リチウム表面に被膜が生成され劣化の原因となっている^{1)~4)}。これまで被膜の評価はX線回折法⁵⁾や赤外分光法^{6)~9)}などを用いて行われてきた。又、金属リチウムと電解液との反応生成ガスの分析についてもガスクロマトグラフ法^{10)~12)}が用いられてきた。しかし、X線回折法は結晶性の化合物のみの評価しかできず、又ガスクロマトグラフ法は直接被膜を評価していないなどの問

題点があった。そこで著者らは被膜を総合的に評価できる赤外分光法を用いた新しい分析手法について検討を行った。

赤外分光法としては、Aurbach らがリチウムホイルを用い KBr 板を包み込みリチウム表面から空気を遮断し、KBr 板窓より赤外光を入射する反射測定により赤外分光測定を行い被膜を評価している⁹⁾。しかし、へん平型リチウム電池の場合、負極の金属リチウムの直径は 10~20 mm と小さく、上記のように KBr 板を包み込み金属リチウム表面を保護するのが困難であった。又、反応が進んだ粉末試料を測定する場合、反応生成物(リチウムアルコラートや有機炭酸リチウムなど⁶⁾)は空気との反応性が高く評価が困難であった。

* 三洋電機(株)ニューマテリアル研究所: 573 大阪府枚方市走谷 1-18-13

Fig. 1 A schematic view of a system of the "KBr covered method"

1: screw; 2: stainless steel plate; 3: KBr plate; 4: sample (lithium metal or powder); 5: aluminium foil; 6: silicone rubber; 7: stainless steel body; 8: entering IR beam; 9: IR beam goes to the detector

そこで著者らは赤外分光法を用いて市販電池サイズの金属リチウム表面の被膜の評価及び反応性の高い化合物の測定方法の開発を行い、その有効性を確認したので報告する。又、本分析法 (KBr カバー法) により非水系有機溶剤と金属リチウムの反応について解析を行ったので合わせて報告する。

2 実験方法

2.1 試薬

非水系有機溶剤 {ジメチルカーボネート (DMC), ジエチルカーボネート (DEC), 酢酸メチル (MA), 酢酸エチル (EA)} は三菱化学製の試薬を用いた。金属リチウムは本城化学製のものを用いた。

2.2 装置

2.2.1 赤外分光装置 赤外分光装置は日本電子製 JIR-100, 正反射測定装置は同社製 RSC-100 を用いた。測定は TGS 検出器を用い、分解能 4 cm^{-1} , 積算回数 100 回で行った。

2.2.2 KBr カバー法 KBr カバー法用測定治具の概要を Fig. 1 に示す。試料 (金属リチウムや粉末試料など) は, KBr 板により抑えられ空気を遮断する構造をとっている。赤外光を KBr 板上部より入射させると, 試料が金属リチウムの場合には赤外光は金属表面で反射する。又, 粉末試料の場合には粉末試料を通過し下のアルミはく表面で反射する。反射した光は KBr 板上部の抑えのステンレス鋼板表面で更に反射する。この多重反射により測定感度の向上が望める。KBr カバー法

Fig. 2 A schematic view of the cell

1: lithium metal; 2: an organic compound with separator; 3: the cell body (button type cell)

測定用治具を正反射測定装置に設置し測定を行う。

2.3 実験操作

金属リチウムを有機溶剤に浸し保存した。金属リチウムの大きさは直径 15.4 mm を用いた。有機溶剤をセパレーター (電池材料に用いられている微多孔膜の樹脂) に染み込ませ, 金属リチウム両面に張り付け, へん平型リチウム電池缶で密閉した (Fig. 2)。用いた有機溶剤は DMC, DEC, MA, EA の 4 種類である。保存条件は 60°C , 11 日である。保存後の試料はアルゴン雰囲気ドライボックス (水分 1 ppm 以下) 中で分解し, 金属リチウムもしくは反応生成物を KBr カバー法測定治具にセッティングした。治具をドライボックスより取り出し, 正反射測定装置に取り付け測定した。

3 結果及び考察

3.1 KBr カバー法用測定治具の密閉性

KBr カバー法用測定治具の密閉性の評価を清浄金属リチウムを用いて行った (Fig. 3)。清浄金属リチウムの IR スペクトル測定では, 炭酸リチウムの吸収 ($1520, 1450, 875\text{ cm}^{-1}$) は認められなかった。又, 金属リチウムを 5 分間空気雰囲気に放置した後の試料では, 試料表面が黒くなり, 炭酸リチウムのピークが認められた。この結果から本測定用治具の密閉性は, 金属リチウム上の被膜を評価する上で問題ないことが分かった。

3.2 金属リチウムと有機溶剤との反応

DMC 及び MA に浸した金属リチウムは, 金属表面に少し曇りが認められる程度であった。DEC 及び EA に浸したものは, 金属状態ではなく粉末の反応生成物のみが缶内にあった。これらの結果より, 炭酸エステル及

Fig. 3 FT-IR spectra of lithium surfaces
a: solid lithium; b: solid lithium in air after 5 min

びカルボン酸エステルと金属リチウムの反応では、メチル基とエチル基で反応性が異なり、メチル基に比べエチル基のほうが反応性が高いことが分かった。

それぞれの有機溶剤と金属リチウムの反応生成物について KBr カバー法により測定した結果を Fig. 4 及び 5 に示す。Fig. 4 はメチル基系の有機溶剤 (DMC, MA) との反応生成物 (金属リチウム表面の被膜) を測定した結果である。又, Fig. 5 はエチル基系の有機溶剤 (DEC, EA) との反応生成物 (粉末試料) を測定した結果である。炭酸リチウム等の標準試料の赤外吸収のピーク位置を Table 1 に示す。

DMC と金属リチウムとの反応生成物は、 1500 cm^{-1} 付近のブロードなピーク及び 879 cm^{-1} のピークから炭酸リチウムであることが分かった。MA と金属リチウムとの反応生成物は 1575 及び 1430 cm^{-1} のピークから酢酸リチウムであることが分かった。

一方、反応性が高く粉末が生成したエチル基系有機溶剤と金属リチウムとの反応生成物については、DEC の場合、Fig. 5 の a) のスペクトルを Table 1 より解析した結果、

- ① 1500 cm^{-1} 付近のブロードなピーク及び 880 cm^{-1} ピークより炭酸リチウム
- ② $2600\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の CH 伸縮振動のピーク、 1396 , 1336 , 1117 及び 1057 cm^{-1} の強いピークよりリチウムエチラート
- ③ 1640 cm^{-1} 付近のブロードなピークよりエチル炭酸リチウム

の 3 成分が生成していることが分かった。又, EA の場合は、Fig. 5 の b) のスペクトルを Table 1 及びエチルアセトアセートと水酸化リチウムにより作製したエチ

Fig. 4 FT-IR spectra of lithium surfaces after contact with organic solutions
a: dimethyl carbonate; b: methyl acetate

Fig. 5 FT-IR spectra of the powder of reaction products of lithium metal and organic solutions
a: diethyl carbonate; b: ethyl acetate

ルアセトアセートリチウム塩のスペクトル (Fig. 6) より解析した結果、

- ① $2600\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の CH 伸縮振動のピーク、更に 1115 cm^{-1} のピークよりリチウムエチラート

Table 1 Band frequencies (cm^{-1}) of IR spectra of reference compounds (only major bands are listed)

$\text{Li}_2\text{CO}_3^{(8)}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OLi}^{(6)}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}^{(13)}$	$\text{CH}_3\text{COOLi}^{(14)}$	Band assignments
	2980 s	2976 m		CH stretch
	2800 s	2941 w		CH stretch
	2700 m			CH stretch
	2600 m			CH stretch
		1736 w	1575 s	CO_2^- stretch
1480~1520 s		1637 s	1425 s	CO_2^- stretch
1420~1470 s				CO_3^{2-} stretch
	1400 s	1445 s		CO_3^{2-} stretch
	1340 s	1379 s		CH bend
	1120 s	1085 s		CH bend
	1055 s			CO stretch
	900 s		1025 m	CO stretch
870~880 s		826 s		CO_3^{2-} bend
	550~650 s	500~600 s		LiO stretch

Fig. 6 FT-IR spectra of the powder of reaction products

a: lithium ethyl acetoacetate (ethyl acetoacetate and LiOH are added to water, and dry up in vacuum);
b: the reaction products of lithium metal and ethyl acetate

② リチウムエチラート以外のピークよりエチルアセトアセートリチウム塩の2成分が生成していることが分かった。

3・3 反応機構

3・3・1 金属リチウムとメチル基系有機溶剤 メチル基系有機溶剤 (DMC, MA) の反応機構を I, II に

示す。メチル基系有機溶剤の場合、金属リチウムの表面被膜として生成される反応生成物が1種類である。

Reaction Scheme I
(Dimethyl carbonate)

Reaction Scheme II
(Methyl acetate)

3・3・2 金属リチウムとエチル基系有機溶剤 エチル基系有機溶剤 (DEC, EA) の反応機構を III, IV に示す。エチル基系有機溶剤では反応生成物が複数認められる。金属リチウムと DEC との反応は、反応中間体として炭酸基にリチウムが付加された構造が考えられ、エチル炭酸リチウムやリチウムエチラートや炭酸リチウムが生成するものと推定した。又、金属リチウムと EA との反応は、反応生成物であるエチルアセトアセートリチウム塩の炭素数が6に比べ、出発物質の EA の炭素数が4と少なく2分子反応が起こっているものと考えられる。2分子反応の反応機構は、反応中間体として

Reaction Scheme III
(Diethyl carbonate)

カルボニル基にリチウムが付加した構造と推定した。この化合物の α 位が脱水素し、イオン状態になり、別の EA のカルボニル基の炭素を攻撃する。この反応によりエチルアセトアセテート及びリチウムエチラートが生成される。更にエチルアセトアセテートはリチウムにイオン交換することによりエチルアセトアセテートリチウム塩が生成される。これら一連の反応により得られた生成物は、エチルアセトアセテートリチウム塩及びリチウムエチラートであり、赤外分光法より得られた結果と一致している。

赤外分光法を用いた KBr カバー法は、へん平型の市販電池サイズの金属リチウム表面の被膜の評価に有効であることが分かった。又、KBr カバー法は、空気との反応性の高い化合物の粉末試料においても空気との反応を起こすことなく赤外分光測定が可能であることが分かった。

KBr カバー法を用いて金属リチウムと有機溶剤との反応を評価した結果、炭酸エステル及びカルボン酸エス

テルと金属リチウムの反応では、メチル基に比べエチル基のほうが反応性が高く、又それらの反応機構が異なっていることを明らかにした。

(1996 年 9 月, 日本分析化学会)
第 45 年会において一部発表

文 献

- 1) R. F. Scarr: *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 295 (1970).
- 2) E. Peled: *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2047 (1979).
- 3) Y. Geronev, F. Schwager, R. H. Muller: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1422 (1982).
- 4) Y. M. Povarov, L. A. Beketaeva, I. V. Vorob'eva: *Elektrokhimiya*, **19**, 586 (1983).
- 5) G. Nazri, R. H. Muller: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1385 (1985).
- 6) D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy, E. Yeager: *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1611 (1987).
- 7) D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy, E. Yeager: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1863 (1988).
- 8) D. Aurbach, H. Gottlieb: *Electrochim. Acta*, **34**, 141 (1989).
- 9) D. Aurbach: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1606 (1989).
- 10) K. Soga, Y. Tazuke, S. Hosoda, S. Ikeda: *J. Polym. Sci.*, **15**, 219 (1977).
- 11) M. Arakawa, J. Yamaki, T. Okada: *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2605 (1984).
- 12) 横山恵一, 島井田昌弘, 檜原昭男: 第 36 回電池討論会講演要旨集, p. 161 (1995).
- 13) V. W. Behrendt, G. Gattow, M. Dräger: *Z. anorg. allg. Chem.*, **397**, 237 (1973).

- 14) C. J. Pouchert: "*The Aldrich Library of Infrared Spectra, Edition III*", p. 324 (1992), (Aldrich Chemical Company Inc.).

要 旨

金属リチウムと有機溶剤との反応により生成した被膜の評価を行った。空気との反応性が高い金属リチウム表面の被膜の分析法として赤外分光法を用いた新しい分析方法 (KBr カバー法) を開発し、その有効性が確認できた。更に、KBr カバー法では金属リチウム表面の被膜の評価だけでなく粉末試料の測定ができることが分かった。金属リチウムと有機溶剤 [ジメチルカーボネート (DMC), ジエチルカーボネート (DEC), 酢酸メチル (MA), 酢酸エチル (EA)] との反応においては、エチル基系有機溶剤は、メチル基系有機溶剤に比べ反応性が高いことが分かった。金属リチウムと酢酸エチルとの反応生成物は、エチルアセトアセートリチウム塩及びリチウムエチラートであった。これら反応生成物より金属リチウムと酢酸エチルとの反応は、酢酸エチルの 2 分子による反応であることが分かった。