リチウム金属／有機溶媒界面のその場顕微ラマン分光測定

伊藤 隆, 松谷 陽子, 内田 勇*

Raman Microprobe Spectroscopic Study of Interfacial Species between Li and Organic Solvents

Takashi ITOH, Youko MATSUTANI and Isamu UCHIDA*

Received August 2, 1995; Accepted September 5, 1995

1 緒 言

リチウム二次電池の負極材料として用いられるリチウム金属は、活性が高く、析出溶解反応時に電解液や不純物とのリチウム電極で起こる複雑な副反応が伴い、その充放電効率に大きな影響を与えている。リチウムは、還元力が強く、電解液に浸漬しただけで、その表面が反応すると言われている¹⁾。Aurbachらは、FT-IRを用いリチウム表面膜の検出を行っている^{2,4)}。また、Takeharaらは、XPS測定により、リチウムの表面構造は二重構造になっていると報告している^{5,6)}。しかし、有機電解質溶液中のリチウム表面をラマン分光法でその場測定した例は極めて少ない^{7,8)}。本論文では、PC(Propylene Carbonate)単溶媒およびPC+EC(Ethylene Carbonate)、PC+EC+DME(Dimethyl Ether)混合溶媒中のリチウム金属表面の顕微ラマン分光測定法について検討した結果を報告する。

2 実 験

Fig. 1にラマン測定用セルを示す。リチウムホイルを5×5mmにカットし、これをラマン測定用セルに入れ電

解液を充填した。PTFE製セルの構造は、前面はレーザ照射用の光学窓、背面はリチウムホイルを光学窓に押しつけるための可動ガラスロッドである。光学窓には、Optical Flatな合成サファイア30×30×0.3mmを用いた。セルの組立作業はすべてアルゴン雰囲気グロー

Fig. 1 The cell structure for in situ microprobe spectrum measurements

ーブボックス内で行った。実験で用いた電解液は、1M ($M = \text{mol/dm}^3$) LiClO_4/PC , 1M $\text{LiClO}_4/\text{PC}+\text{EC}(1:1)$, 1M $\text{LiClO}_4/\text{PC}+\text{EC}+\text{DME}(1:1:1)$ で、三菱化学製である。測定セルは、ガスタイトな構造にしてあり、測定時にグローブボックスから取り出しラマン測定に用いた。

分光系には日本分光製 NR-1800 顕微ラマン分光装置 (トリプルモノクロ) と光電子増倍管を組み合わせ使用した。ラマンスペクトルの測定波数範囲は $100 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ とし、分解能は 2 cm^{-1} である。ラマンスペクトルの測定には約 3 時間を要した。励起光はアルゴンイオンレーザー (波長 514.5 nm , 実効出力 20 mW 以下) とし、レーザースポット 5μ 以下 (対物レンズ $\times 20$) とした。励起光をリチウムホイルの切り口に焦点を合わせ、リ

東北大学大学院工学研究科(〒980-77 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉) Graduate School of Engineering, Tohoku University (Aramaki aza aoba, Aoba-ku, Sendai 980-77 Japan)

Key Words: *In situ* Raman Spectroscopy, Lithium Surface, Lithium Secondary Battery

チウム表面状態を観察しながら行った。

3 結果と考察

3. 1 表面生成物のラマンスペクトル測定

溶媒はラマン活性であるので、溶媒に起因するスペクトルを極力排除する方法をとらない限り、表面生成物のスペクトル測定は極めて難しい。また、表面増強効果は期待できないので、リチウム表面生成物のラマン散乱強度は極めて小さく、光学窓材によるラマン散乱の影響なども観測スペクトルに重畳されてくる。

Fig.2 にホウケイ酸ガラス (Cover Glass)、PYREX[®]と合成サファイアのラマンスペクトルの比較を示す。ホウケイ酸ガラス (Cover Glass)や PYREX[®]を窓材として用いた場合、幅の広いラマン線が、観測されるラマンスペクトルに重畳すると予想される。また、合成サファイアを窓材とした場合も重畳してくるが、合成サファイアによって観測されるラマン線は線幅が狭く、800cm⁻¹以上の波数領域で比較的フラットであり、PYREX[®]を用いた場合よりもラマン線の帰属は容易である。我々は、このような理由で合成サファイアを光学窓材として用いた。励起光によるリチウムの熱損傷を防ぐために、励起光強度は光学窓位置で約 20mW 以下とした。

Fig. 2 Raman spectra of (a)PYREXTM glass, (b)Cover glass, (c)Sapphire glass.

励起光強度を 100mW 以上として測定を行った場合、リチウム表面が変色したり、ラマンスペクトルのバックグラウンドの上昇がみられた。さらに、顕微ラマン散乱分光法を用いることにより、マクロなラマン散乱分光法よりも微小な領域からのラマン散乱に関する情報を得ることができた。すなわち、リチウム表面での、比較的溶媒のかぶさりの少ない領域を視覚的にとらえ、かつ不純物の汚染などが比較的少ないリチウムホイルの切り口に励起光の焦点を合わせ、その微小領域からのみのラマンスペクトルを観測した。

Fig. 3 (a) Raman spectrum of a Li surface in 1M LiClO₄/PC. (b) Raman spectrum of bulk PC.

Fig. 4 (a) Raman spectrum of Li surface in 1M LiClO₄/ PC+ EC (b) Raman spectrum of bulk 1M LiClO₄/ PC+ EC.

Fig. 5 (a) Raman spectrum of Li surface in 1M LiClO₄/ PC+ EC+DME (b) Raman spectrum of bulk 1M LiClO₄/ PC+ EC+ DME.

3. 2 リチウム金属表面のラマンスペクトル

(1) 1M LiClO₄/ PC

Fig. 3 (a)に 1M LiClO₄/ PC 中に浸漬させたリチウム金属表面からのラマンスペクトル, (b)にバルク 1M LiClO₄/ PC のラマンスペクトルを示す. (a)では, 150, 300~400, 600~950, 1000~1300cm⁻¹ にラマン線が観測された. 我々は, これらのラマン線を(b)のバルク PC 溶液のラマンスペクトル, サファイアのラマンスペクトル, Aurbach らによって報告された FT-IR のスペクトルと比較しラマン線の帰属についての検討を行った.

その結果, 150 cm⁻¹ はν(Li-OH)またはν(Li-CO₃), 300~400 cm⁻¹ はサファイア窓材, 600~950cm⁻¹ は, 窓材/リチウム表面間に微量に介在する溶液成分, 1000~1300cm⁻¹ は Li 表面に存在する CO₃ 対称伸縮振動によるものと同定された. 150cm⁻¹ のラマン線についての同定は, FT-IR などによる報告例など, 比較すべきデータが少ないために, 確定はできない. 一方, 1000~1300cm⁻¹ のラマン線が観測されていることから, 顕微ラマン分光法を用いた本実験においても, リチウム表面の上で

炭酸塩化合物の生成が確認された。

(2) 1M LiClO₄/PC+EC (1:1)

Fig. 4 (a)に 1M LiClO₄/PC+EC(1:1)中に浸漬させたリチウム金属表面からのラマンスペクトル, (b)にバルク 1M LiClO₄/PC+EC (1:1)ラマンスペクトルを示す。(a)では, 100~200, 350~420, 900~1000, 1000~1350cm⁻¹にラマン線が観測された。これらのラマン線について(1)の場合と同様に帰属を行った。100~200cm⁻¹のラマン線はν(Li-OH)またはν(Li-CO₃)。350~420cm⁻¹はサファイア窓材, 900~1000 cm⁻¹は窓材とリチウム表面間に微量に介在する溶液成分, 1000~1350cm⁻¹は Li 表面に存在する CO₃²⁻対称伸縮振動によるものと同定される。CO₃²⁻対称伸縮振動によるラマン線は, 単味の PC を用いた場合より多く観測されたことから, リチウム表面上に単味の PC の場合より多くの炭酸塩化合物が存在するものと考えられる。

(3) 1M LiClO₄/PC+EC+DME(1:1:1)

Fig. 5に 1M LiClO₄/PC+EC+DME (1:1:1)のラマンスペクトルを示す。(a)電解液に浸漬した Li 表面からのラマンスペクトル, (b)はバルク溶液のラマンスペクトルである。(a)では, 100~200, 400~500, 1100~1500 cm⁻¹にラマン線が観測された。これらのラマン線についても, (1), (2)の場合と同様の検討を行い, (1), (2)の場合と同様に帰属した。これらの結果より, リチウム表面には炭酸塩が存在する。Aurbach らは, FT-IR による観察によってリチウム表面にはリチウムアルキルカーボネートが存在する報告をしている²⁾。ここで測定されたラマン線も, リチウムアルキルカーボネート中の CO₃²⁻対称伸縮振動によるものであると考えられる。

本論文では, リチウムを電解液に浸した後, 約 1 時間後に測定を行った結果について述べた。さらに, リチウムの金属光沢の保たれている期間内で, ラマンスペクトルの溶液浸漬時間依存性を調べた。しかし,

浸漬時間を変化させても, ラマンスペクトルに顕著な変化は見られなかったことから, 表面生成物は, 電解液にリチウムを浸漬した直後に生成したものと考えている。

4 まとめ

本論文では, サファイア光学窓を用いた PC 系溶液中のリチウム金属表面の *in situ* 顕微ラマン分光法について報告した。①リチウム表面上に CO₃²⁻が存在することがラマン散乱によっても確認された。②溶媒中のリチウム金属表面において表面増強ラマン散乱(SERS)による効果は確認できなかった。溶媒, 窓材によるラマン線が強く観測され帰属に注意を要することが示された。目下, 我々は検出器をインテンシファイヤー付きマルチチャンネル検出器に変えて, さらに観測時間の短縮化, 高感度化の検討を行っている。

文 献

- 1) E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2049 (1987).
- 2) D. Aurbach, Year Ein-Ely and Arie Zaban, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L1 (1994).
- 3) D. Aurbach and Yosef Gofer, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3529 (1991).
- 4) D. Aurbach and Orit Chusid (youngman), *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L155 (1993).
- 5) K. Kanamura, H. Tamura and Z. Takehara, *J. Electroanal. Chem.*, **333**, 127 (1992).
- 6) K. Kanamura, S. Shiraishi, H. Tamura and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2379 (1994).
- 7) M. Odziemkowski, M. Krell and D. E. Irish, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3052 (1992).
- 8) H. Tachikawa, Exploratory Technology Research Program Energy & Environment Division Final Report (1992).