

黒鉛負極の表面皮膜がリチウムイオンのインターカレーション反応に与える影響

Effect of the Surface Film on Graphite Negative Electrode in Lithium Ions Intercalation Reaction

関西大学&HRC^{○(M1)}岸田 和久, 中川 清晴, 小田 廣和

Kansai Univ. & HRC^{○(M1)}Kazuhisa Kishida, Kiyoharu Nakagawa, Hirokazu Oda

E-mail: oda@kansai-u.ac.jp

【はじめに】

リチウムイオン電池の負極には、一般に黒鉛系炭素材料が用いられており、充放電の際には Li^+ のインターカレーション反応(黒鉛層間への挿入・脱離反応)が生起する。また、有機電解液中で Li^+ が炭素負極に挿入される過程で、炭素負極表面に皮膜が形成され、この皮膜が Li^+ の挿入・脱離を可能にし、さらに、電解液の分解を抑制する働きがあるとされている。¹⁾

本研究では、有機電解液とイオン液体を用いて表面皮膜の形成の有無、さらには Li^+ の溶媒和が Li^+ の挿入脱離の反応機構に与える影響を明らかにするため、負極と電解液の関係性を中心に、炭素負極における Li^+ の挿入脱離の反応機構を比較した。

【実験方法】

負極に球状化天然黒鉛 CGB-10(日本黒鉛工業)、正極にリチウム金属、セパレーターにセルロース製のセパレーター(TF4050)を用いた。電解液に調製した有機電解液(1M $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$)、またはイオン液体(1M $\text{LiPF}_6/[\text{N}_{122}(201)]\text{[TFSA]}$)を用いて、Ar を封入したグローブボックス内で、フラットセルを組み立てた。なお、負極には活物質：バインダー(ポリフッ化ビニリデン) = 9 : 1 となるようにメノウ乳鉢で混練し、銅箔に塗布した後、直径 12 mm に打ち抜いたペースト電極を用いた。

【結果と考察】

Fig. 1 に有機電解液及びイオン液体における炭素負極(CGB-10)の充電挙動を示した。有機電解液では、約 200 mV から 5 mV にかけての充電曲線上に電位平坦領域が確認できた。このことから、炭素負極層間に Li^+ が挿入されていることが分かった。一方、イオン液体では、 Li^+ の挿入を示す電位平坦領域が認められなかった。

充電後の電極内へのリチウムの挿入を確認するために、充電前後の CGB-10 電極の X 線回折(XRD)による測定を行った。Fig. 2 には、有機電解液での充電前後の CGB-10 電極の XRD スペクトルを示した。充電前及び放電後には、C(002)面に起因するピークが 26.5° 付近に見られたが、充電後では、 24° 付近にシフトしていることがわかった。このことから、炭素負極内のグラフェンの層間に Li^+ が完全に挿入された状態(ステージ 1 構造)を示しているものと考えられる。²⁾ Fig. 3 には、イオン液体での充電前後の CGB-10 電極の XRD スペクトルを示した。イオン液体では充電後のピーク変化は見られず Li^+ が挿入されていない。このことから、電解液の違いによる Li^+ のインターカレーション反応に与える影響が認められた。これらの詳細な結果と炭素負極の表面皮膜形成との関連性を登壇当日に発表する。

【参考文献】

- 1) 小久見善八, リチウム二次電池, オーム社, 116-124, (2008)
- 2) T. Ohzuki, Y. Iwakoshi, and K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 9, (1993)

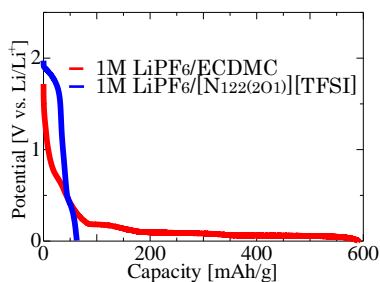


Fig. 1 Potential profiles of the first charge process.

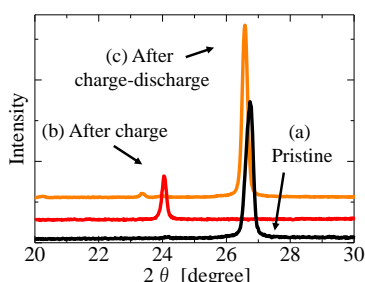


Fig. 2 XRD spectra of CGB-10 in 1M $\text{LiPF}_6/\text{ECDMC}$.

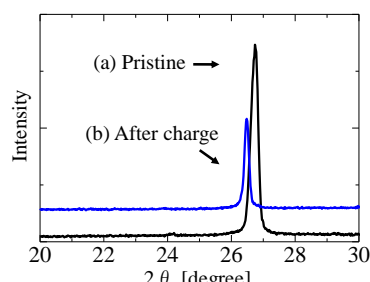


Fig. 3 XRD spectra of CGB-10 in 1M $\text{LiPF}_6/[\text{N}_{122}(201)]\text{[TFSA]}$.