

はじめにお読みください

この文章は、研究室に所属する学生が研究活動の一環として作成してくれたものです。研究室セミナーの時間に輪番で発表してもらい、研究に関連した事項の基礎知識の向上をはかりました。内容・文章ともに未だ不完全なものもありますが、2018 年度に調査してくれたものを公開いたします。

※学生の作成してくれたファイルをそのまま公開しております。ところどころ誤った記述もあるため、内容については保証いたしかねます。ご注意ください。
(2019 年度以降、少しずつ改訂していく予定です。)

2018 年 3 月 名古屋工業大学 川崎・石井研究室
<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/tips/index.shtml>

【執筆者一覧】

・ 卒研究生

伊達 怜実、堀之内 理紗、山田 えみり、吉谷 駿、渡邊 裕介

・ M1

浅井 七海、亀岡 真祐子、近藤 航平、長谷川 毅、横井 和真、高橋 実夏子

・ M2

石亀 弘基、久野 潤也、中村 元海、林 遼治、松下 一樹、眞鍋 駿

・ D3

李 蒼昊

【ラマン・赤外分光法】

グラファイト層間化合物のステージングについて解説してください。

作成日： 2018 年 10 月 11 日

担当者： 眞鍋 駿

グラファイトはリチウムイオン電池の負極材料としてよく用いられる。その充電反応は、グラファイト層間へのリチウムイオンの挿入であり、放電反応はリチウムイオンの脱離である。Fig.1 にグラファイトの典型的な充放電カーブを示す。図より、電位を下げていくとともに、グラファイト層間にリチウムイオンが次々と挿入されていくことがわかる。

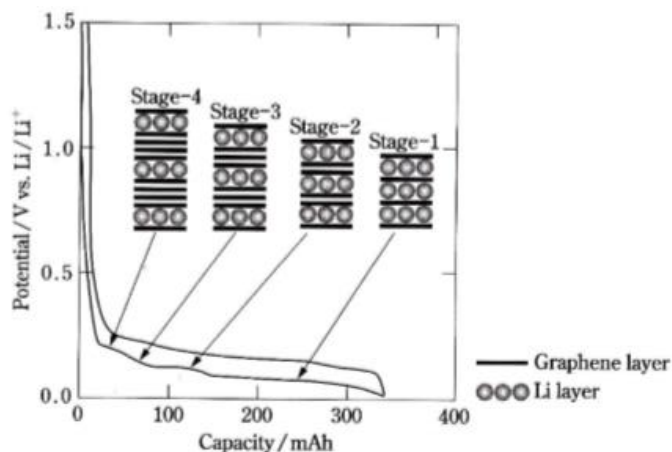


Fig.1 グラファイトの充放電カーブ [1]

Fig.2 に、電気化学的に挿入されたリチウムイオン量とステージ構造の詳細な関係を示す。図より、リチウムが挿入されることによって、グラファイトのステージ構造は常温付近で $1' \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2L \rightarrow 2 \rightarrow 1$ と変化することがわかる。ここでステージ $1'$ は挿入量が少ない時に見られ、リチウムイオンがランダムに挿入されている。また、ステージ $2L$ 構造とはグラファイト層間で面内のリチウムイオンの配置が液体のように秩序を持たない状態のステージ 2 構造を指している。なお、Fig.1 の充放電曲線に現れる階段状のステップは、各ステージ構造の共存状態に対応している。

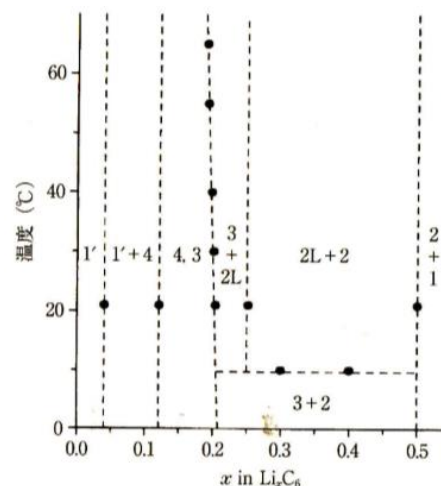


Fig.2 リチウム挿入量とステージ構造 [2]

電位が下がっていく内に、 LiC_{12} で示されるステージ 2 を介して最も充填されたステージ 1 (LiC_6) に達する。Fig.3 にステージ 1 の面内格子構造を示す。ステージ 1 ではすべてのグラフェン層間にリチウムが挿入されている。さらにグラファイトの積層構造も、AB または ABC スタッキングから AA スタッキングとなり、上下の層の炭素六印環で形成する六角柱の重心位置にリチウムが入る。Fig.1 の各電位の平坦領域では、以下のようにステージ構造が変化していると考えられている。

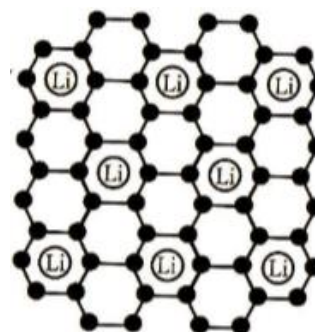


Fig.3 ステージ 1 での Li の周期構造

ステージ $1' \leftrightarrow$ ステージ 4 約 210 mV

ステージ 2L ↔ ステージ 2 (LiC_{12}) 約 120 mV

ステージ 2 ↔ ステージ 1 (LiC_6) 約 90 mV

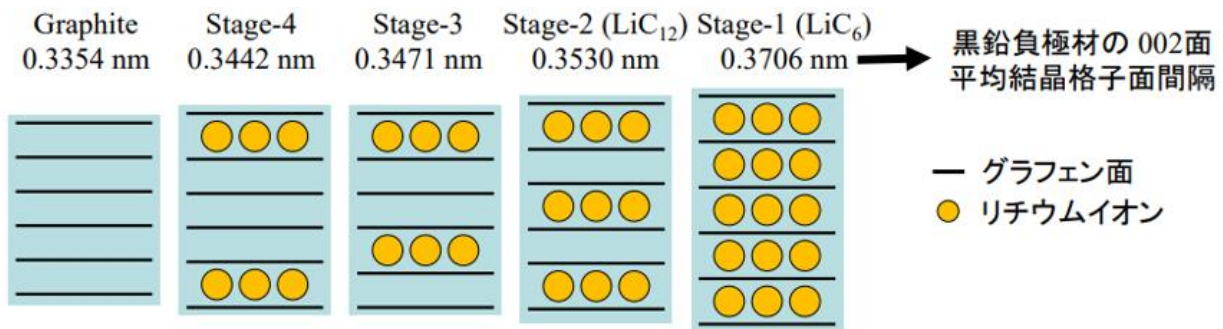


Fig.4 ステージ構造とグラファイトの面間隔 [3]

充電が進むと、グラファイトの層間にリチウムイオンが挿入されることによって層間隔が広がっていく。(Fig.4) 充電をしながらグラファイトの X 線回折測定を行うと、Fig.5 のようにグラファイトの層間距離に対応する (002) のピークが低角側にシフトしていく。

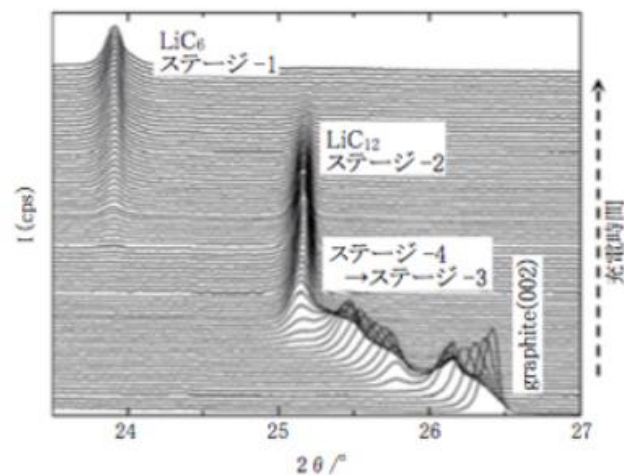


Fig.5 充電時におけるグラファイトの X 線回折パターン [4]

[1] リチウム二次電池 小久見 善八 著 株式会社オーム社

[2] リチウムイオン電池の科学 工藤 徹一、日比野 光宏、本間 格 著 株式会社内田老鶴圃

[3] ブラッグエッジ透過法を用いたリチウムイオン電池内黒鉛負極材料の結晶格子面間隔イメージング

http://www.rri.kyoto-u.ac.jp/TH/pdf/H27NRG_08.pdf

[4] x 線を用いた材料解析について(リチウムイオン二次電池の構造評価)

http://www.nissan-arc.co.jp/service/monthly/2010/vol19no12_3.html