

# ラマン分光—充放電状態における電池のその場測定用セル—

市川貴之（工学部技術部第二技術系）

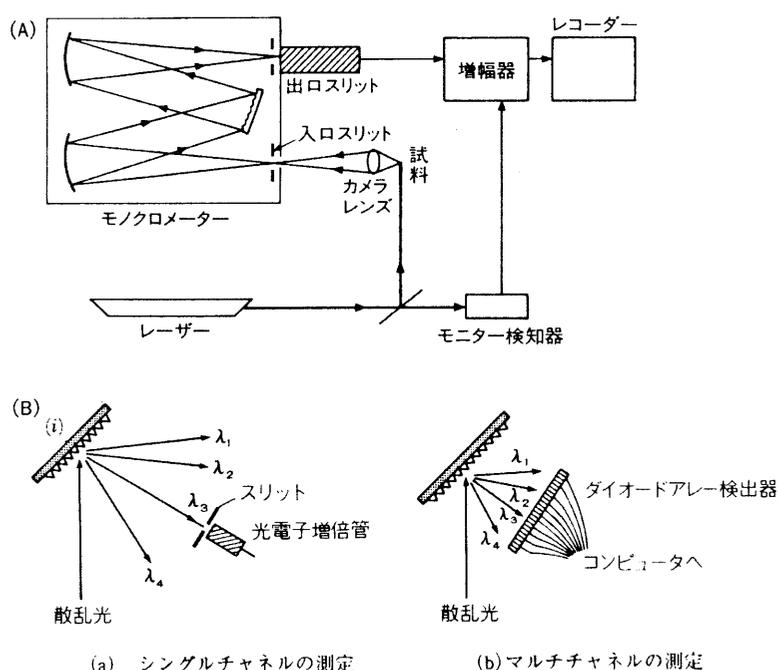
龍田雅夫、上野素裕（工学部技術部第二技術系第三班）

## （１）その場セルの作成の目的とラマン分光の原理

ラマン分光測定の原理は、光源にはレーザーを用い、レーザーからでた光りを試料に照射し、散乱された光りをカメラレンズで集光して分光器のスリットに導き、高感度検出器で検出し試料の分子構造の詳細（結合の強さや結合角など）を調べるものである。

本報告は、リチウム電池を充放電状態をおこなっている状態のままでラマン分光測定をおこなうためのセルの試作についてである。測定セルの試料はLiCoO<sub>3</sub>、参照極・対照極にはLi金属を用いた。散乱された光りを検出器に導く前にできるだけ吸収により減衰させないため電解液の層もできるだけ薄くし、窓も石英ガラスを使用した。電解液が入った状態と、抜いた状態でもその場観察ができるような構造にした。

下記にラマン分光法の概念図を示す。光源にはレーザーを用いる。レーザーからでた光を集光して試料に照射し、散乱された光をカメラレンズでできるだけたくさん集めて分光器のスリットに導く、分光器は可視・紫外の分光器と原理的には同じで、回折格子により光を分散させるのだが、可視・紫外吸収のものと違う点は、非常に分解能が高いということである。そのため用いる回折格子の線数も1800本/mm程度のものを用いたり、一度分散したものをもう一度分散させる2重分光器を用いることもある。可視・紫外吸収分光の100倍程度高分解能の測定をすることになるので、当然ながら分光された光はそれぞれ1/100程度に弱くなっている。従って検出器は高感度のものを用いる必要があるが、それ以外は可視吸収の場合と同様である。ある波長の光がどれほど検出器に到達したかを記録すればよい。



ラマン分光測定系の概念図(A)とシングルチャンネル/マルチチャンネル装置の違い(B)

## (2) その場測定セルの構造

その場測定セルの写真とその図面を下に示す。セルの容器の中には有機溶剤の電解液にやられないよう材料はテフロンである。金属部分はすべてSUSで作成した。レーザー光を取り込む窓はできるだけ散乱された光が吸収されて減衰しないよう薄い石英ガラスを使用した。測定中は電解液を入れて通電するので、石英ガラスの両面にシリコンの薄いパッキンを入れて電解液が漏れないようにした。電解液が入って通電している状態での測定と、電解液を抜いた状態でも測定できるようにするため、レーザー光が電解液で吸収されない状態で測定できるよう、シリンダーで電解液をワンタッチで抜ける構造にした。

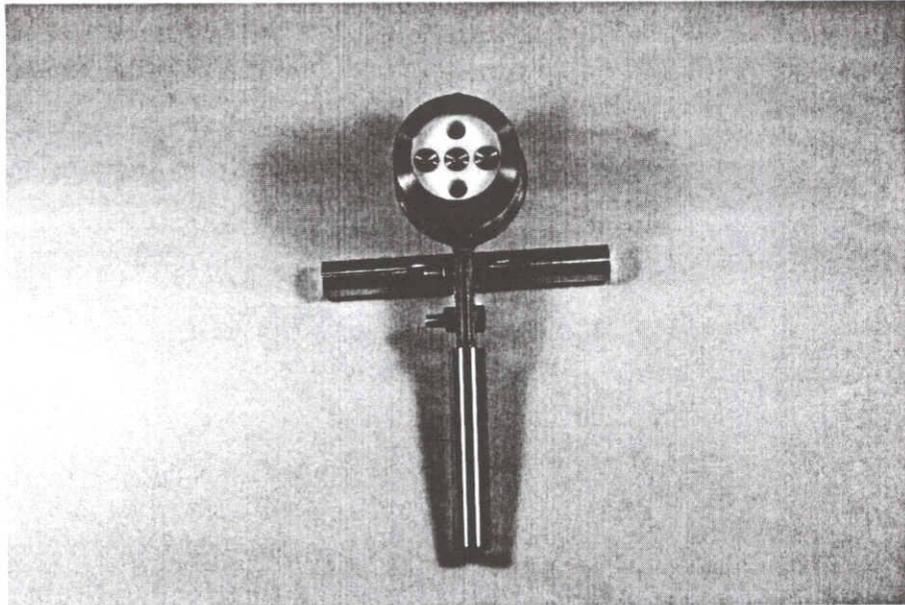


写真-1 その場測定セルの全体写真

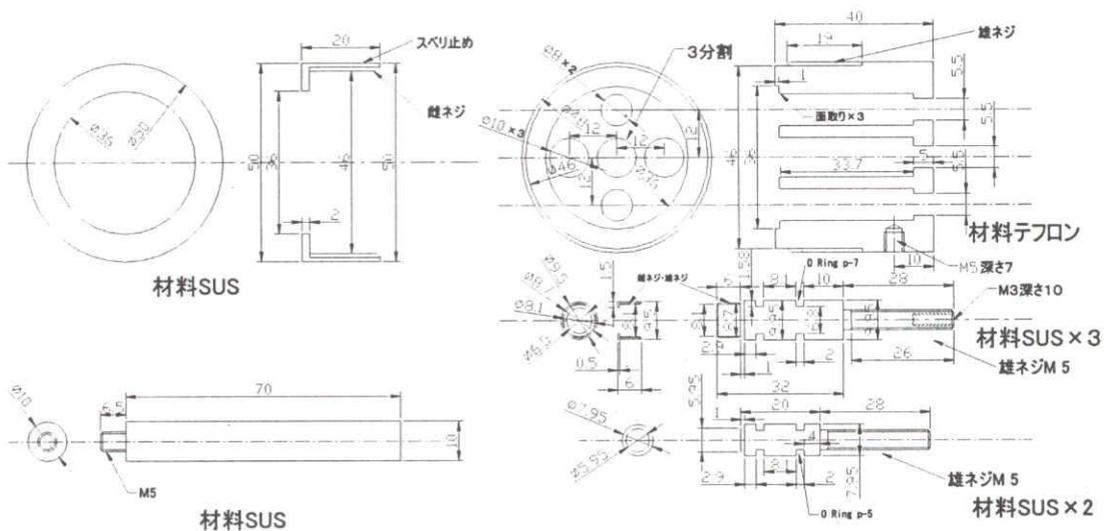


図-1 その場測定用セルの図面

その場測定セルのさまざまな部分の写真を下記に示す。写真-2は、正面から見た写真である。レーザーは真ん中の試料極にあてることになる。今回の実験では試料極としてLiCoO<sub>3</sub>を使う予定である。写真-3は側面から見た写真であり、写真-4は裏側から見た写真である。裏側のシリンダー部分にはビスねじがあり導線がつなげるようになっている。

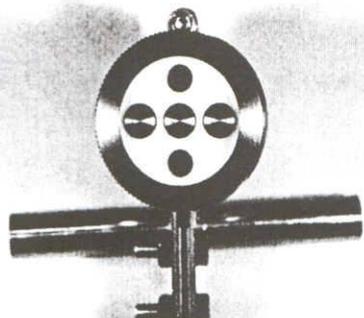


写真-2 正面写真

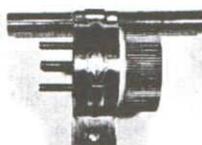


写真-3 側面写真

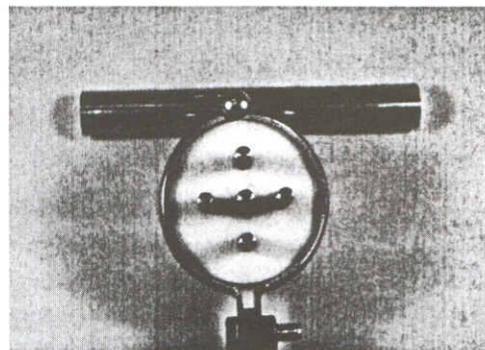


写真-4 裏面写真

セルを保持するリング状のものは、通常パイプの配管などに使用する支持部品を代用している。写真-5の一番上部の棒は試料極や参照極、対照極等を移動させる棒である。先にねじ穴が空いていて、シリンダー部分と連結して押したり引いたりしてシリンダーを移動させる治具である。

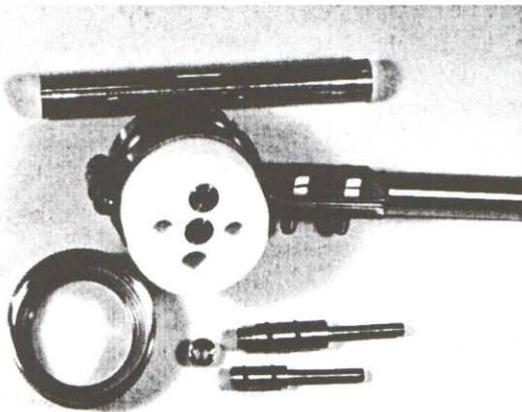


写真-5 その場測定セルの全部品

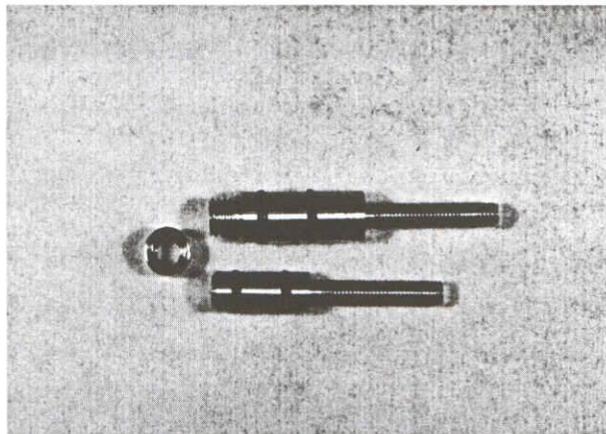


写真6 試料極、参照極、対照極になるシリンダー部分と液だめシリンダー

写真-5はその場測定セルのすべてのパーツを写したものである。写真の下の方にあるシリンダー状部品の大きい方がそれぞれの測定極であり試料極、参照極、対照極の3個ある。小さい方は、シリンダーを出したり入れたりすることにより、電解液を試料に浸けたり抜いたりすることができる。両方ともシリンダー部分は電解液が漏れないようにバイツンのOリングを2重に取り付けている。写真-6はシリンダー部分の拡大写真である。左側のリング状の部品は、試料極、参照極、対照極にそれぞれの試料をセットするホルダーである。シート状の試料の場合はそのまま試料がセットできるが、粉末の場合は、SUSのメッシュで試料を保持することになる。試料部分の液に面した面積は6 mm φである。

### (3) 結果と考察

その場測定セルを実際に使用した測定はまだ行っていないので、このセルの評価はまだできないが、予備実験の段階でシリンダーが堅すぎて無理に押したため石英の窓が割れてしまった。実際にラマンの装置の中でそのような状態になると装置を電解液で汚染してしまうことになりこのままでは安心して使うことができないことがわかった。

現在、電解液を抜くシリンダー部分を外で操作できかつ石英の窓に過重な負担がかからないような構造に改善中である。

#### (参考文献)

- 1, 機器分析のてびき 泉美治、小川雅彌、加藤俊二、塩川二郎、芝哲夫監修  
化学同人