

リチウムインサージョン反応の 交流法による機構解析

平成 18 年 度

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻

宮 田 昌 時

リチウムインサージョン反応の 交流法による機構解析



平成 18 年度

三重大学 大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

エネルギー変換化学講座

宮田 昌時

目次

第1章 序論

| | | |
|-----|------------|---|
| 1-1 | 二次電池に関する背景 | 2 |
| 1-2 | 電池の種類 | 5 |
| 1-3 | リチウム二次電池 | 6 |
| 1-4 | 電池に求められる特性 | 8 |
| 1-5 | 本研究の目的 | 9 |

第2章 実験

| | | |
|-------|---------------------------------|----|
| 2-1 | X線回折測定 | 12 |
| 2-2 | スパッタリング法 | 14 |
| 2-3 | 電気化学測定 | 15 |
| 2-3-1 | 交流インピーダンス測定法 | 15 |
| 2-3-2 | インピーダンスに関する基本原理 | 18 |
| 2-3-3 | Z'' vs Z' 複素平面プロットにおける半円の発生 | 20 |
| 2-4 | 実験操作 | 25 |
| 2-4-1 | 測定用電極の作製 | 25 |
| 2-4-2 | 固体電解質（ポリエチレンオキサイド=PEO）の作製 | 25 |
| 2-4-3 | スパッタ膜の観察 | 25 |
| 2-4-4 | 測定用セルの種類と作製 | 25 |

第3章 結果・考察

| | | |
|-------|-------------------------------------|----|
| 3-1 | 電極反応における電解液の種類と濃度による影響 | 31 |
| 3-1-1 | LiCoO_2 スパッタ電極の X 線回折測定 | 31 |
| 3-1-2 | LiCoO_2 薄膜の観察 | 37 |
| 3-1-3 | 電極反応における電解液の種類と濃度による影響 | 39 |
| 3-2 | 固体電解質を用いたセルのインピーダンス解析 | 54 |
| 3-2-1 | PEO 固体電解質を用いたセルの作製 | 54 |
| 3-2-2 | WO_3 スパッタ電極の X 線回折測定および膜観察 | 55 |
| 3-2-3 | WO_3 薄膜の観察 | 56 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3-2-4 | PEO を用いた LiCoO_2 , WO_3 の電気化学特性 | 57 |
| 3-2-5 | WO_3 の放電深度依存性 | 59 |
| 3-2-6 | LiCoO_2 と WO_3 電極の膜厚依存性の比較 | 62 |
| 3-2-7 | 放電深度による活性化エネルギーの変化 | 66 |

第4章 総括

| | | |
|-----|------------------|----|
| 4-1 | 薄膜の作製 | 75 |
| 4-2 | インピーダンス測定用セルの最適化 | 75 |
| 4-3 | 電極反応機構解析 | 75 |

| | |
|------|----|
| 参考文献 | 77 |
|------|----|

第 1 章 序論

1-1 二次電池に関する背景

近年の情報化社会の発達に伴い、携帯電話、ノートパソコンや PDA（携帯型情報端末）などの携帯型小型情報機器の需要が急増し、機器の小型化、軽量化、長時間連続使用などの高性能化の要求も日々強くなるばかりである。又、機器の電子化はメモリーバックアップ用として電池の需要を生み出した。

腕時計、携帯ラジオ、電卓、カメラなどの比較的消費電力の少ない電子機器に関しては一次電池が使用されてきた。これまで乾電池、水銀電池、銀電池、アルカリ乾電池などの改良が進められ、高エネルギー密度化、高出力化によってその高性能が図られてきた。さらに、負極に金属リチウムを、正極にフッ化黒鉛を用いるリチウム一次電池が 1973 年に民生用リチウム電池として世界に先駆けて我が国で初めて開発され、1975 年には正極に二酸化マンガンを用いるリチウム電池が市販されるようになり、リチウム一次電池が大量に生産されるようになった。リチウム電池のエネルギー密度が他の電池に比べると飛躍的に高いことがその最大の理由である。

電気回路の設計や材質の改良などの面からもこれらの要求に答えることはできる。しかし、機器の重量と体積の多くの部分を電池が占めている現状を考えると、電池を小型化、軽量化、高エネルギー密度化、長寿命化することが機器の使い勝手をよくする根本的な方法であることは明らかである。

このような背景の下、鉛蓄電池やニカド電池の高性能化と共に、新型二次電池が開発された。まず、負極に水素吸蔵合金、正極にニッケル／金属水素化物二次電池が開発され、さらに高容量のリチウムイオン二次電池が市販されるようになった。

また、今後は EV (Electrical Vehicle:電気自動車) やエンジンとモーターを併用するハイブリッドカーへの大幅な需要の伸びも予想される。最適に設計された EV はガソリンエンジン車(軽自動車)に比べて原油 1 リットルあたりで走れる距離が 3 倍以上とエネルギー効率が良い。また、現在商用化されているハイブリッドカーはガソリンエンジン 1500cc 相当の出力を達成しながらガソリンの燃費は 660cc の軽自動車並みになっている。よって、ガソリン車よりも二酸化炭素や窒素酸化物などの大気汚染物質を大幅に減少させることができる。

1990 年、米国カリフォルニア州は 2003 年から同州で販売される自動車のうち 10%を ZEV (Zero Emission Vehicle) にするようにメーカーに義務づけた (ZEV 規制)。また、1990 年代に段階的に導入するなどの修正もなされた。

現在のところ、ZEV は事実上 EV のみである。しかし、バッテリーや燃料電池の開発ペースが予想を下回ったため、規制の施行が延期され続けているのが現状である。

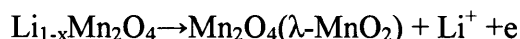
これらの状況により、今後できるだけ軽く、体積が小さく、サイクル特性がよい二次電池が求められており、ニッケル／金属水素化物電池やリチウムイオン二次電池などの大型化の研究・開発が世界で競われている。

二次電池としての必要条件の中で正極活物質として多くの材料が検討されている。その最も代表的なものが層状構造の無機化合物、あるいはチャンネル構造を有する有機化合物、無機化合物である。現在の、金属リチウムを負極とする低温有機電解液型リチウム二次電池の開発は、電子腕時計用のコインセルとして層状遷移金属カルコゲナイド系 TiS_2 が正極活物質にもちいられたものが最初で 1970 年代中頃である。二次元層状構造の層間にリチウムが入り出し、容量は 70mAh を有したが、サイクル寿命は化学量論比からずれると悪化するため 5 回程度と短く、合成及び保存には注意が必要であった。

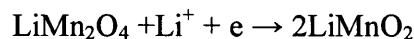
次に、同様な系で MoS_2 を正極として用いた電池が開発された。この電池は 1987 年に商品化され、日本ではこの電池を直列にした携帯用電話の電源として使用された。 MoS_2 は天然に存在し、資源的に豊富で安価であり、リチウム挿入に伴い結晶系が α から β へと相転移し、 β 型は容量が大きくサイクル寿命も長いものであった。しかし負極である金属リチウムのサイクル特性が低く、電池として普及するには至らなかった。

このような系では、リチウムの拡散は二次元性であり、共有結合性の強いカルコゲナイドでは高い起電力が期待できない。エネルギー的に考えて電気陰性度が高く、イオン結合性の強い酸化物系の方が高起電力を期待できるため有望である。そこで 1980 年初頭 Goodenough らによって LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 を正極として使用する提案がなされ、4V 級のリチウム複合酸化物正極材料が注目を浴びるようになった。

正スピネル構造(空間群:Fd-3m)を有する LiMn_2O_4 は酸素アニオンが立方最密充填し、リチウムイオンは 4 配位の 8a サイトを、マンガンイオンは 6 配位の 16d サイトを占有している。スピネル骨格中には空の 16c、8b、48f サイトが連なって三次元的なパスを形成しているため、4 配位位置にあるリチウムイオンの可動性は高い。 LiMn_2O_4 を正極として使用し次式で表されるように、充電によってリチウムイオンを 1 モル当量脱離すると 4V の電位を生じる(4V 領域)。



この 4V 領域において、 $0.5 < x < 1.0$ では LiMn_2O_4 の単一相であり、この相の 8a サイトにリチウムが固溶し、可逆性は比較的高い。また $x < 0.5$ では別の立方晶が共存する。一方、次式で表されるように、空の 16c サイトに 1 つリチウムを挿入すると、3V の電位が生じる。



3V 領域では LiMn_2O_4 (スピネル構造)と LiMnO_2 (atacamite 構造)が共存する。 LiMnO_2 ではリチウムイオン挿入に伴う電荷補償により、マンガンの平均酸化数が 3.5 から 3 に還元される。Jahn-Teller イオンが増加するため結晶の対称性が崩れ、立方晶から正方晶になり、格子定数の大きな変化を伴う。このため 3V 領域において充放電サイクルは好ましくなく、容量低下を招く。

AMO_2 化合物には 2 種類のカチオンが存在するためのカチオン配列の仕方によって異なった構造をとるが、一般に $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型である層状リチウム遷移金属酸化物は LiMO_2 として $\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ がある。これらは層状構造であるがために高いイオン移動度を有すると考えることができるが、この中でリチウムの脱離が容易に行われるのは LiCoO_2 、 LiNiO_2 だけである。例えば、アルカリ金属が Na、遷移金属が Fe の場合、立方最密充填酸素配列中の 6 配位位置を Na と Fe が立方晶(111)方向に交互に層状に占有する $\alpha\text{-NaFeO}_2$ を選択するが、アルカリ金属が Li の場合、高温で焼成した LiFeO_2 は 2 種類のカチオンがランダムに配列した岩塩型となり、低温で合成した LiFeO_2 は Li と Fe が同一層内で交互に規則配列した正方晶 $\gamma\text{-LiFeO}_2$ 型となる。この AMO_2 化合物が採用する構造は 2 種類のカチオンのイオン半径によって決定する。A カチオンと M カチオンのイオン半径に大きな差がある場合、ほとんどの化合物が $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型である。一方、イオン半径にほとんど差がない場合は、ランダムにカチオンが配列する傾向があり、正方晶 $\gamma\text{-LiFeO}_2$ 型となる。

$\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造は LiCoO_2 、 LiNiO_2 に代表される構造であり、Li と $\text{M}(\text{Co}, \text{Ni})$ が立方最密充填酸素配列に基づく、立方晶岩塩型構造における(111)面上に交互に配列した層状構造を選択し、Li が 3a サイト、M が 3b サイト、O が 6c サイトを占有し、空間群 $R\text{-}3\text{m}$ に属する。この(111)面の配列はわずかに格子を歪ませるため六方晶対称となる。当初、 LiCoO_2 はリチウム金属負極に対し、約 4V の高電位を示し、電解液が分解する可能性があるためなかなか注目を浴びなかったが、合成が容易であり、カーボン材料がリチウムを挿入し負極材料として期待できることが判明してから、これを正極に用いたリチウムイオン二次電池が携帯電話やノート型パソコンの電源として実用化されている。

しかしコバルト材料は材料コスト、埋蔵量、環境規則の問題があり、セルのさらなる量産化、大型化に伴って深刻化するおそれがある。そこで将来はより安価で大量に存在するニッケルあるいはマンガン系に移行すると考えられているが、こちらも実用までこぎつけてはいない。

1-2 電池の種類

電池は大別すると化学電池と物理電池に分けられる。太陽エネルギーや原子力などの物理エネルギーを電気エネルギーに変換しているのが物理電池で、太陽電池がその代表的なものである。これに対し日常我々が使用しているのは化学電池とよばれ、電池内で進行する化学エネルギーの電気エネルギーへの直接変換はカルノーサイクルの制約を受けず、熱機関に比べて理論的に高いエネルギー変換効率が期待される。化学電池は起電反応に関わる化学物質をその系内に含むパワーデバイスである。すなわち、電池では取り出せるエネルギーはその中に包含している化学物質の持つエネルギーの量による制約を受ける。

これらの電池はさらに3種類に分類される。

1. 一次電池：いわゆる使い捨て電池
2. 二次電池：使用により電気エネルギーがなくなると、充電によってエネルギーを補って、再使用する電池。(蓄電池とも呼ばれる)
3. 燃料電池(燃料電池は一次電池の一種であるが通常、一次電池と呼ばれているものは発電時に外部から反応物をその内部に取り込まない為、一次電池と燃料電池を機構上分類した)：発電するための化学物質を連続的に供給することによって長時間の使用を可能にした大型電池。メタノールなどから水素を取り出し、酸素と反応させて起電力を得る。

一次電池として正極に酸化マンガン(IV)(MnO_2)、負極に亜鉛(Zn)、電解液に塩化アンモニウム(NH_4Cl)水溶液を用いたマンガン電池、電解液に塩化アンモニウムではなく水酸化カリウム(KOH)水溶液を用いたアルカリ電池、酸化マンガン(IV)の代わりに酸化水銀(II)(HgO)を用いた水銀電池、正極に酸化マンガン(IV)(MnO_2)、負極に金属リチウム(Li)、電解液にリチウム塩を溶解した有機溶媒を用いたリチウム電池などがある。

二次電池としては正極に酸化鉛(IV)(PbO_2)、負極に鉛(Pb)、電解液に硫酸(H_2SO_4)を用いた鉛蓄電池、正極にオキシ水酸化ニッケル(NiOOH)、負極にカドミウム(Cd)、電解液に水酸化カリウム(KOH)水溶液を用いたニッケル-カドミウム(Ni-Cd)電池、負極にカドミウムではなく水素吸蔵合金(主にパラジウム(Pd))を用いたニッケル水素(Ni-MH)電池、正極にコバルト酸リチウム(LiCoO_2)、負極に炭素、電解液にリチウム塩を溶解した有機溶媒を用いたリチウムイオン電池などがある。

二次電池の主流は、ニッカド(Ni-Cd)電池からニッケル水素(Ni-MH)電池、リチウムイオン電池と、よりエネルギー密度が高いものに移り変わってきた。

Fig.1-1 は、一般的な二次電池のエネルギー密度比較を示したものである。

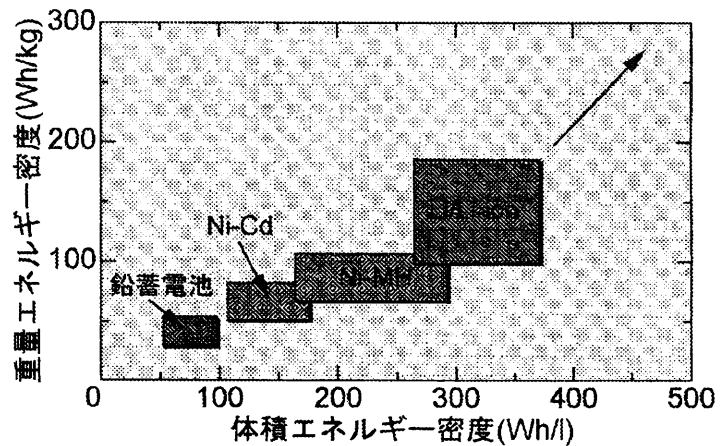


Fig.1-1 二次電池のエネルギー密度

1-3 リチウムイオン二次電池

リチウムイオン二次電池は、金属リチウムあるいはリチウム合金を負極に使用する代わりに充放電プロセスにおいてリチウムイオンをインターカレーションあるいはディインターカレーションできるカーボンを用いた電池である。(負極に金属リチウムあるいはリチウム合金を用いるものをリチウム二次電池と呼ぶ。) 正極活物質は、充放電時にリチウムイオンのディインターカレーションあるいはインターカレーション可能なリチウム化金属酸化物である。充電時には正極からは電子が外部へ移動しリチウムイオン(Li^+)が電解質側に放出(ディインターカレーション)され、負極では電子が外部から移動し電解質側からリチウムイオン(Li^+)が浸入する。放電時には正極では電子が外部から移動しリチウムイオン(Li^+)が電解質側から浸入(インターカレーション)し、負極からは電子が外部へ移動しリチウムイオン(Li^+)が電解質側に放出される。

常温で作動するリチウム二次電池は、従来の民生用電池に比べて以下の長所を有する。

1. エネルギー密度が高い(150Wh/kg, 300Wh/l)
2. 高いセル電圧(セル当たり約 4V)
3. 自己放電が少ない
4. 長期にわたる使用が可能

リチウム二次電池がこれらの長所を有するのは、リチウムという物質が電池材料として優れた特性を持っているためである。すなわち、単体金属中最も軽い金属(原子量:6.94)であること、酸化還元反応が可逆な一電子反応であること、電気化学当量が最も小さいこと(0.26g/Ah)である。また比重も小さく、軟らかく、

非水系溶媒の電解質に対して安定であること、資源的に豊富なため低コストかつそのイオンは環境適応性があることなどである。特にリチウム系電池負極の持つエネルギー密度の高さは、電池の長寿命化、軽量化を可能にする点で注目されている。リチウム金属は、標準酸化還元電位が最も低い(-3.045V vs. SHE)ため、動作電圧の高い電池、すなわち高いエネルギー(Wh)の電池を得ることが可能である。その理論容量は、3861Ah/kg(マンガン乾電池の理論容量 308Ah/kg)で標準電位を-3.0V として計算するとエネルギー密度は、11.583Wh/kg となる。よってリチウム二次電池は従来の二次電池に比べて大幅な大容量化が可能であり、携帯機器用等だけでなく、電力貯蔵用、電気自動車用としても期待されている。

しかし、このような長所を有する一方で以下のような欠点も併せ持つ。

1) サイクル寿命

リチウムイオン電池の動作原理を Fig.1-2 に示す。リチウムイオン電池とは、正極、負極、電解質、セパレータで構成され、正極に LiCoO_2 、負極にカーボンのような Li^+ を層間にインターカレート、ディインターカレート出来る層状化合物を用い、充電時にはリチウムイオンが正極から負極へ、放電時には負極から正極へとリチウムイオンが極間を移動することにより電池として働く単純な電池反応から成り立っており、これらの電池反応が繰り返されることで充電放電がなされる。現在、一般に市販されている二次電池のサイクル寿命は、500~1000 サイクルであるが、この充放電サイクルの途中では、様々な副反応も同時に起こっており電池を劣化させる。以下に示す因子は、いずれもサイクル寿命を低下させる要因となる。

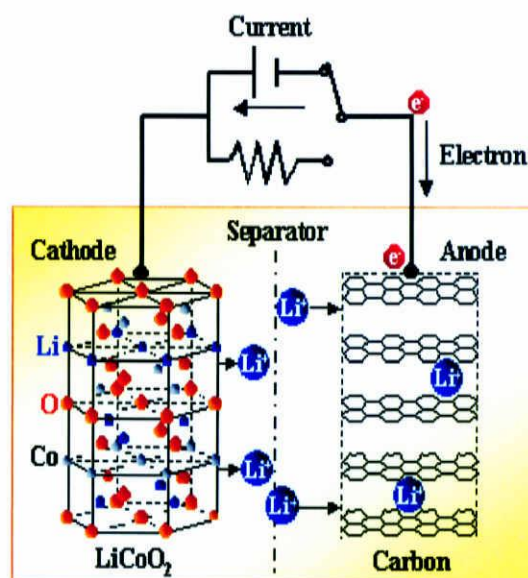


Fig.1-2 Li イオン電池の構造

1. リチウム極上での電解液の反応
2. 正極活物質の充放電に伴う劣化
3. 正極上での電解液の反応

2)安全性への不安(金属リチウム電池)

金属リチウムは、放電時にはイオンとなって電解液中に溶出し、充電の際に再析出するという反応を繰り返すが、充電時のリチウムの析出形態が安全性と深く関わってくるのが分かっている。再析出するリチウムはもとの平滑な箔に戻るのではなく樹枝上ないしは針状の結晶（デンドライト）

(Fig.1-3)や微細な粒子状結晶として析出する。この様な結晶は、表面積が大きいため反応活性度が非常に大きくショート状態になると急激なエネルギー放出が起こり、発火などの可能性が増す。また、デンドライト析出物は折れて脱落しやすいため、容量劣化(サイクル劣化につながる)をもたらすとともに、セパレータを突き破って正極側に到達し、内部ショートの原因にもなる。

活性の高い部分に集中して
Liが析出しやすい

ショートの発生

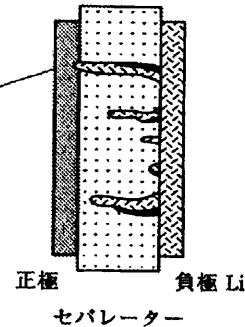


Fig.1-3 デンドライト結晶の生成

1-4 電池に求められる特性

リチウム二次電池として次のような条件が要求される。

1. 高いエネルギー密度

電池性能の重要な尺度の一つとしてエネルギー密度という数値が使われる。電池の持つエネルギー(放電容量(Ah)と電池電圧(V)を掛けた値、単位は Wh)を電池重量または電池体積で割った数字で示し、前者を重量エネルギー密度、後者を体積エネルギー密度と呼ぶ。通常、それぞれの値を重量 1kg、体積 1dm³ 当たりの数値に換算し、Wh/kg、Wh/dm³ で表している。同じエネルギー(Wh)を有する電池を比較すると、体積エネルギー密度が大きい電池ほど小型化でき、重量エネルギー密度が大きければ軽い電池となる。

2. 出力特性(負荷特性)が良い

小さい電池で大きなパワーが得られる。容量の大きな電池は消費電力の大きな機器に用いられる。電池の起電力が大きいと大きな出力を得やすい。又、半導体の駆動が単一の電池で行えるような高電圧が望ましい。また大きな出

力を取り出しても電池の電圧があまり下がらないことが望ましい。出力の逆
に充電することを考えると、実用の点から言えば短時間で充電できることが
望ましい。すなわち、充電受入能が高いことが望まれる。

3. 温度特性が良い

出来るだけ広い温度範囲にわたって、エネルギー密度や出力特性の変動が
少ないことが望ましい。

4. 寿命が長い

一次電池については、保存中の自己放電量が少ないことを意味し、二次電
池については、充放電サイクル寿命が長いことと自己放電量が少ないことを
意味する。

5. 安全である

6. 経済性が優れている

上記の要請を全て充たした理想的な二次電池を実現することは困難である。
電池の用途に応じてその特性を強調した二次電池の開発が目指されている。
電池の特性とそれに影響する因子を念頭において、高性能二次電池の電池構
成材料に望まれる性質を持った材料の開発を進め、さらに、電池の形状を含
めたそのアセンブリ技術の高度化が望まれている。

1-5 本研究の目的

現在までに、携帯電話やノート型 PC などのモバイル製品の需要に伴い、高エ
ネルギー密度を有するリチウム二次電池が盛んに研究・開発されてきた。今後
は、これら携帯機器の高性能化に伴い消費電力が増加すること、あるいは従来
の小型デバイス用途の他にも、HEV や据え置き用電源としての用途が期待され
ており、その実現のためには高出力リチウム二次電池の実現が必要である。本
研究は、高出力リチウム二次電池の実現を達成するための基礎研究である。

電池の高機能化に対する要請として、電池の高速充放電や不可逆反応（SEI
の生成・結晶構造の変化）の抑制などが挙げられるが、本研究では前者の高速
充放電に注目した。電極界面での反応機構の解明や反応速度の見積もりを行う
ことで高速充放電へ繋がると考えられる。そのためには単純な構造の電極を用

いて解析を行うことが有効であり、このような電極として LiCoO_2 や WO_3 によるスパッタリング薄膜を用いることとした。そして、作製した電極を用いて交流インピーダンス法によって充放電深度、測定温度、電解液の濃度および種類、電極の膜厚を変更し、インピーダンススペクトルにどのような影響を及ぼすかを観察・解析することで、また、 LiCoO_2 および WO_3 を用いての実験結果を比較することで電極反応の新たな知見の獲得を試みた。

第 2 章 実験

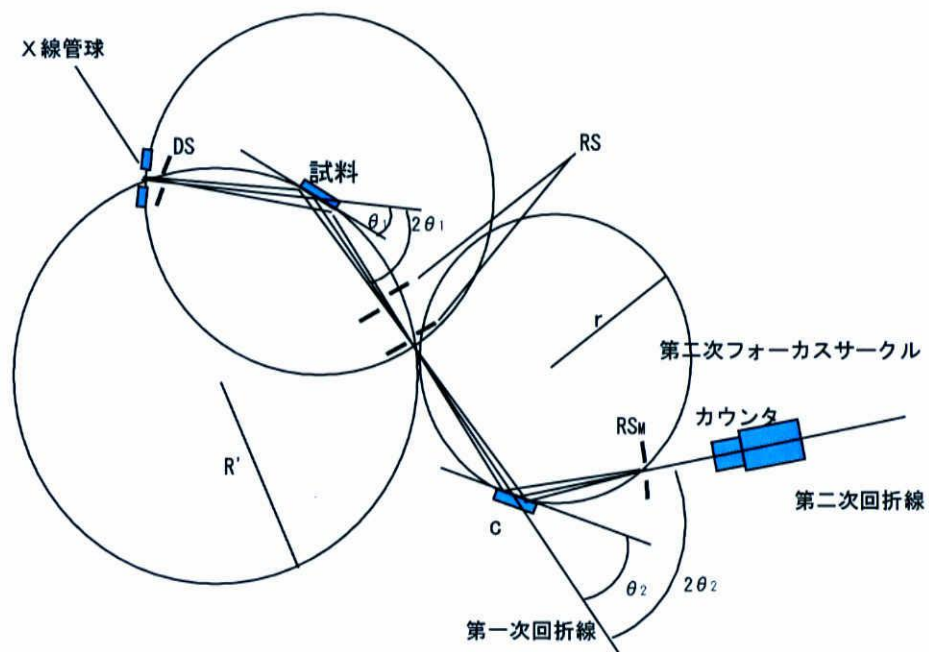
2-1 X線回折測定

合成した電極材料の同定にはX線回折測定を用いた。

測定には、理学電気（株）ローターフレックス RU-200B 回転陰極型強力X線装置（最大出力 12kW ; 60kV-200mA）を用いた。測定時の諸条件を Table 2-1 に示す。測定した強度データは、演算システム RINT2000 によりスムージング処理、バックグラウンド除去、 $K\alpha_2$ 除去、ピークサーチを行った。その後、粉末回折ファイル（JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA）をもとに試料の同定をおこなった。

Table 2-1 X線回折測定の条件

| | |
|------------------|---------------|
| X線源 | CuK α |
| 管電圧 | 40kV |
| 管電流 | 150mA |
| ダイバージェントスリット(DS) | 1deg |
| レシービングスリット(RS) | 0.15mm |
| スキャッタリングスリット(SS) | 1deg |
| 単色化 | 単結晶湾曲モノクロメーター |
| 計数管 | NaI 単結晶 |
| 測定角 | 10° ~80° |
| スキャンスピード | 2° /min |
| サンプリング幅 | 0.02° 連続スキャン |



- θ_1 : 試料の回転角
- θ_2 : 結晶の回転角
- R' : 第一フォーカスサークルの半径
- r : 第二フォーカスサークルの半径
- DS : ゴニオメータ ダイバージェント スリット
- RS : ゴニオメータ レシービング スリット
- RS_M : モノクロメータ レシービング スリット
- C : 湾曲単結晶 (単結晶グラファイト)

Fig.2-1 XRD 原理図

2-2 スパッタリング法

スパッタリングとは、高運動量エネルギーをもつ粒子のターゲットへの衝突により、叩き出されたターゲット粒子が基板に堆積する現象のことである。特徴として、膜の吸着力が強く、比較的高融点材料の作製が可能である。

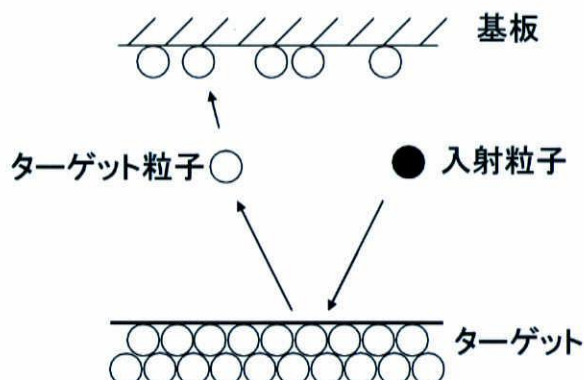


Fig.2-2 スパッタ現象のイメージ図

一般にスパッタ蒸着は、電極間のグロー放電により発生したプラズマ中のスパッタガス正イオンが電極近傍の電位降下で加速され、ターゲット陰極表面に衝突しターゲット構成原子をスパッタ粒子として叩き出し、このスパッタ粒子が陽極上に配置された基板に堆積してターゲット材料からなる薄膜を形成するというものである。本研究では、 LiCoO_2 および WO_3 薄膜電極を作製するにあたり、このスパッタリング法を用いて作製した。スパッタリング装置は ULVAC 製、SCOTT-C3 (VTR-150M / SRF)を用いた。

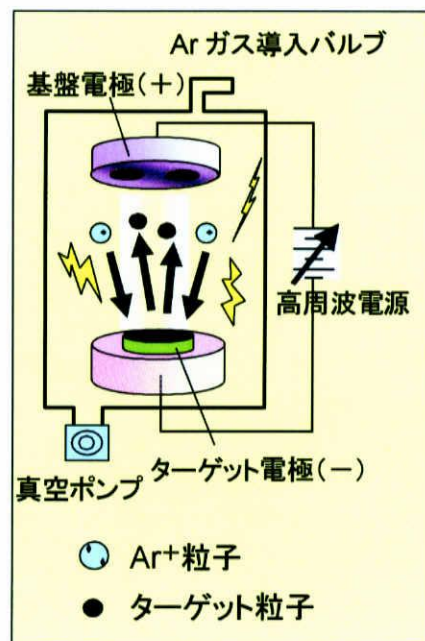
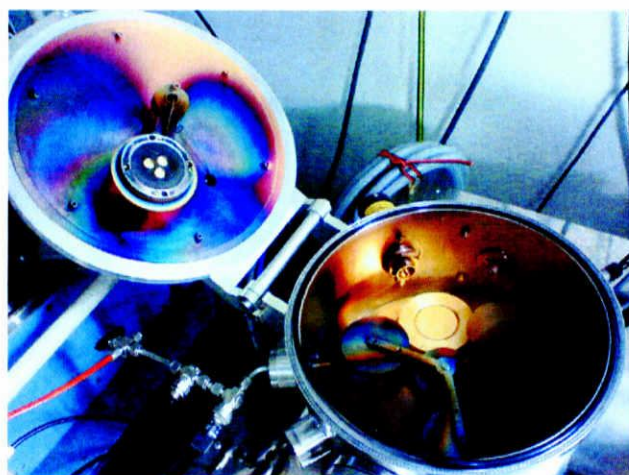


Fig.2-3 スパッタ装置

2-3 電気化学測定

電極反応を議論するにあたり、その界面で起こっている反応の情報を得る手段として、電極反応の抵抗（インピーダンス）を測定することは、非常に有用な方法である。本研究では交流インピーダンス測定法を用いて電極反応の解析を行った。測定装置として英国 Solartron 社製インピーダンス/ゲイン-フェーズ-アナライザ Solartron1260 とポテンショスタット Solartron1287 を組み合わせて使用し、測定制御・データ解析用ソフトウェアとして Scribner-Associates, Inc. Z view for Windows を使用した。

測定条件は周波数 $10^6 \sim 0.05$ Hz、振幅 10 mV でおこなった。

2-3-1 交流インピーダンス測定法

電極反応の抵抗を測定するにあたり直流で測定すると、得られた抵抗 R_{DC} には、電解液抵抗、電極界面抵抗、電極内拡散抵抗などの様々な抵抗が同時に測定されることになってしまう。(Fig.2-4) 一方、交流インピーダンス測定法では各成分抵抗における緩和時間の違いを利用し、交流周波数 f を変化させることで各抵抗成分の値を分離することができる。

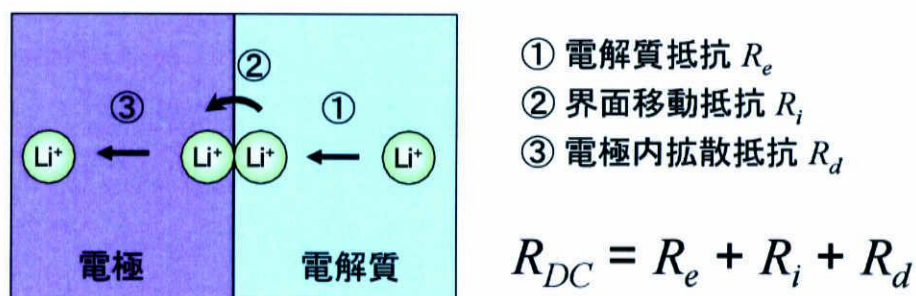


Fig.2-4 電極反応の例

Fig.2-4 のような試料に対して、ある時刻 $t = 0$ に電圧を印加したとする。電子導電体の場合、文字通り瞬間的に $t = 0$ でオームの法則で表される電流が流れ始めるが、電子に比べて数千～数万倍重いイオンは動き始めるまでにある程度時間を必要とする。この時間を緩和時間 τ と定義する。電解液、電極界面、電極内拡散それぞれの抵抗成分での緩和時間は異なるため、 $t = 0$ に印加した

電圧に対して、それぞれの緩和時間分だけ遅れて電流値（抵抗成分）が応答することになる。このような電流値の時間依存性を記録できるように開発されたのが交流インピーダンス法である。

交流インピーダンス法では周波数を変化させながらインピーダンスを測定することで緩和時間の異なる様々な抵抗成分を分離できるが、例えば試料に高周波電場を印加した場合、緩和時間の小さな成分は電場の変化に応答できるが、緩和時間の大きい成分は電流が流れる前に逆の電場が印加されるため交流電場の変化に追従することができず、結果として緩和時間の小さい抵抗成分のみ検出することが可能となる。

実験によって、インピーダンスデータは単純に Bode 線図を用いて抵抗成分を分離することも可能だが、緩和時間の値が近い成分がある場合に抵抗値を分離・区別することや、現象論的な解釈は難しい。そこで試料に見合った等価回路を設計し、回路を構成する抵抗 R やキャパシタンス C の値を算出して比較するのが普通である。等価回路とは、例えば Fig.2-4 のような電極反応に対して、起こっている反応を電気化学的に解析するために、その電極反応を電気回路に置き換えたものである。

各抵抗成分には実抵抗 R と電場に対する応答遅れ（緩和時間 τ ）という 2 つの成分を持つ。後者の応答遅れは一般的な電気回路ではコンデンサー成分に対応する。そこで、一つの抵抗成分に対しては、抵抗 R とコンデンサーのキャパシタンス C を並列に組み合わせた RC 並列回路が対応すると考えられる。(Fig.2-5)

Fig.2-4 のように 3 つの抵抗成分があるときは Fig.2-6 に示すように RC 並列回路を直列に組んだものが適用される。ここで W は濃度勾配による拡散抵抗に適用される因子である。

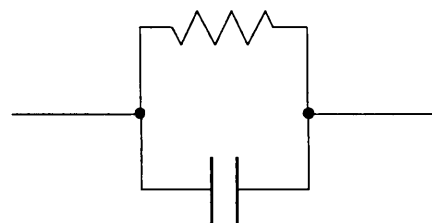


Fig.2-5 等価回路の一成分
R：抵抗成分, C：コンデンサー成分

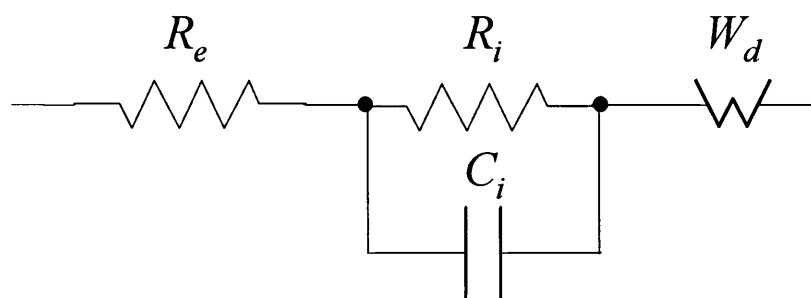


Fig.2-6 等価回路の例

交流インピーダンス測定の結果を図示する方法として **Cole-cole plot** による複素平面表示法がある。その例を Fig.2-7 に示す。インピーダンス $Z(=Z'+jZ'')$ の実数成分 Z' を横軸に、虚数部分 Z'' を縦軸にとると、1つあるいはいくつかの円弧が得られる。円弧の原点に最も近い側が周波数が高く、周波数が小さくなると原点から遠ざかる。各抵抗成分の情報は、虚数軸(電流成分)と実数軸(抵抗成分)の直交座標を使うと、円弧あるいは直線になる。円弧が実数軸を切る二つの交点の距離(直径)が抵抗成分 R_E であり、縦軸の頂点からは容量成分 C_E が得られる。

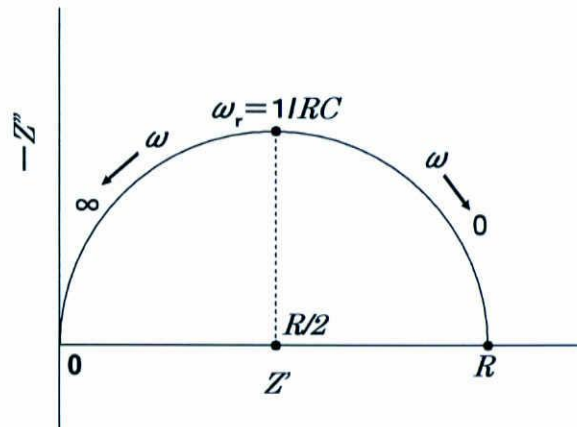


Fig.2-7 複素平面表示(Cole-cole プロット):縦軸は虚数、横軸は実数(抵抗値)。周波数が大きくなるに従って円弧の測定点は右から左に移動。弦の長さは反応抵抗 R 、円弧の頂点の高さは容量 C を示す。

さらに、周波数に対してインピーダンスをプロットすると **Bode 線図** と呼ばれる Fig.2-8(ii)(iii)のようなグラフが得られる。Fig.2-8(ii)は周波数に対してインピーダンスの実数部 Z' (すなわち実抵抗値) をプロットしたもので、平坦な段が2つ観察されるが、これが各抵抗成分の抵抗値を示している。Fig.2-8(iii)は周波数に対して **Cole-cole plot** 上でのプロット位置と原点および実軸がなす角 θ をプロットしたもので、それぞれのピークが **Cole-cole plot** 上の半円成分に対応している。Bode 線図からも電気化学的な解析を行う上で重要な情報が得られる。

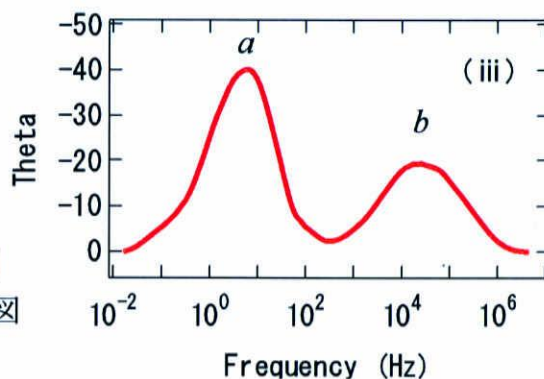
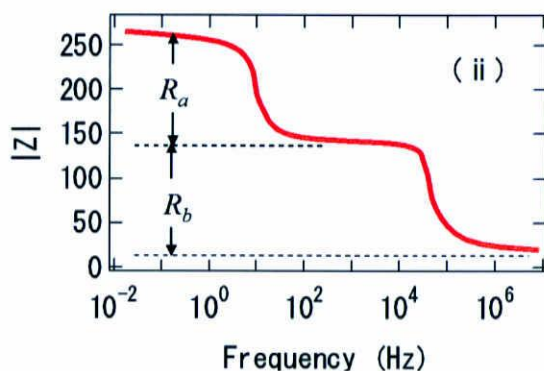
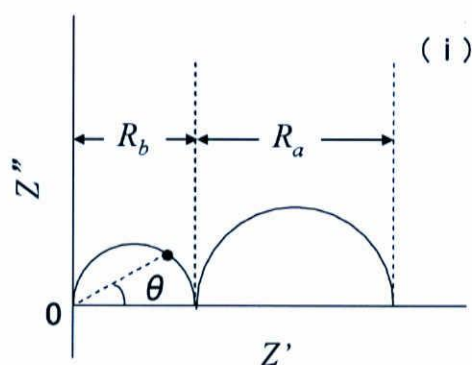


Fig.2-8 Cole-cole プロットと Bode 線図
(i) Cole-cole プロット (ii)(iii) Bode 線図

2-3-2 インピーダンスに関する基本原理

正弦波の交流電圧は時間により $V(t)$ の大きさが異なり、次のように表せる。
ここで V_0 は交流電圧信号の(最大)振幅である。

$$V(t) = V_0 \sin \omega t \quad (1)$$

$\omega t = \pi/2$ の時に $V(t) \equiv V_0$ となる。式中の正弦関数は、図で図示されているように V_0 の大きさを持つ回転ベクトルの縦軸方向の成分に対応する。 ω は $2\pi f$ rad/s であり f は周波数で単位はヘルツ、すなわちサイクル/秒である。

$V(t)$ が抵抗(R)に印加されると、電流応答は、

$$I = \frac{V(t)}{R} = \frac{V_0}{R} \sin \omega t \quad (2)$$

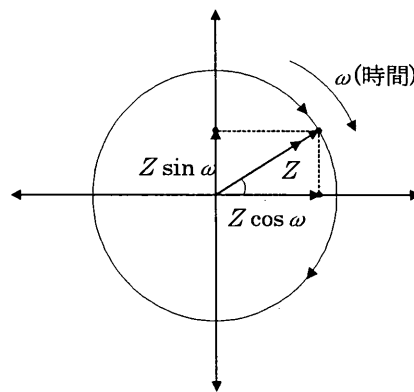


Fig.2-9 周波数 $f \text{ rads}^{-1} = \omega/2\pi \text{ Hz}$ の交流電圧の時間依存性についての回転ベクトル(Z)

応答電流の最大値あるいは電流の振幅は、

$$I_0 = V_0 / R \quad (3)$$

となり、次式を得る。

$$I(t) = I_0 \sin \omega t \quad (4)$$

この結果、 $I(t)$ は $V(t)$ と同じ位相になる。すなわち I と V は直流回路における場合と同様な関係にある。

図に $I(t)$ と $V(t)$ の関係を示す。また、抵抗に関する回転ベクトルを図に示す。 $V(t)$ と $I(t)$ が ωt で同じベクトル上にあることに注意する。

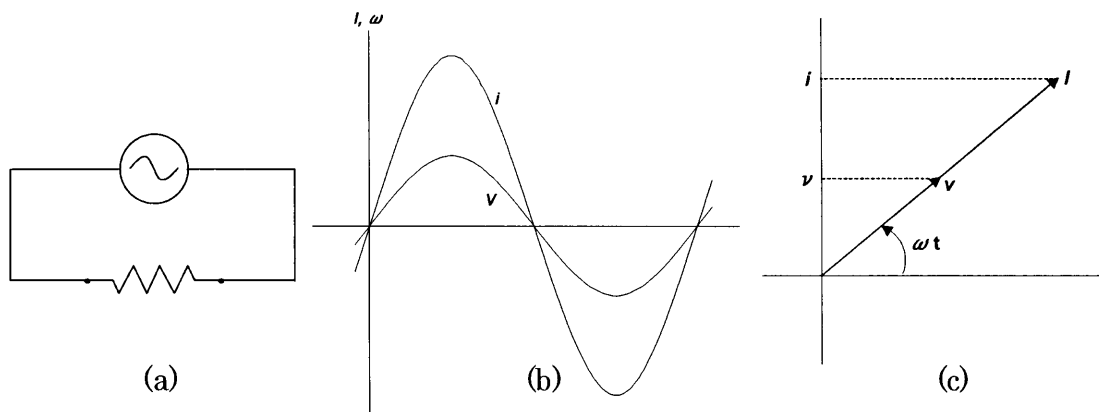


Fig.2-10 抵抗 R にかかる交流電圧における I と V の時間との関係。(a)回路, (b)信号, (c)回転ベクトル図

理想分極性を示す電気二重層キャパシタの容量 C の場合、キャパシタに瞬時に蓄積される電荷 q は、

$$q = CV(t) = CV_0 \sin \omega t \quad (5)$$

となる。その時の充電電流、つまり t に対する電荷 q の通過速度は次のようになる。

$$I = dq/dt = \omega CV_0 \cos \omega t \quad (6)$$

また、

$$I(t) = C dV(t)/dt \quad (7)$$

$$= \omega CV_0 \cos \omega t \quad (8)$$

この時、最大電流 I_{\max} (電流振幅) は、

$$I_{\max} = \omega CV_0 (\cos \omega t = 1) \quad (9)$$

となる。したがって交流電圧が $\sin \omega t$ の関数ならば、対応する応答電流は $\cos \omega t$ の関数となる。 $\cos \omega t$ は $\sin(\omega t + \pi/2)$ に等しいため、電流 $I(t)$ は電圧 $V(t)$ より 90° の位相差を持つことがわかる。この回転ベクトルを図に示す。同時に図に時間に対する $I(t)$ と $V(t)$ の変化を示す。交流電圧をインダクタンス L に印加したときには、 $I(t)$ と $V(t)$ は逆方向に 90° 位相がずれる。

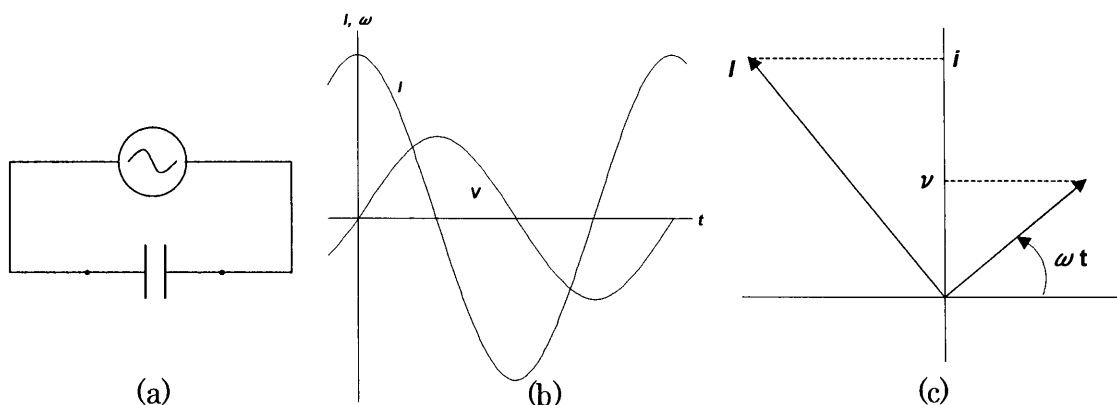


Fig.2-11 容量 C にかかる交流電圧における I と V の時間との関係。(a) 回路, (b) 信号, (c) 回転ベクトル図 (I は V と -90° だけ位相がずれる。)

キャパシタのインピーダンスはその等価抵抗、つまり電圧÷電流で表すことができる。ここで $I_{\max} = \omega C V_0$ であるので、次式が導かれる。

$$I_{\max} = V_0 / (1/\omega C) \quad (10)$$

上式よりインピーダンス Z_C は $1/\omega C$ と定義される。電流 I は電圧 V と位相がずれているため、 $j = \sqrt{-1}$ の時は $1/j\omega C$ 、または、

$$Z_C = -j/\omega C \quad (11)$$

と書ける。これは虚数量である。抵抗 R のインピーダンスは単に $Z_R = R$ となり実数量となる。

C と R あるいは L 成分から構成される、より複雑な等価回路の分析には、 Z の実数成分 (Z') と虚数成分 (Z'') の数学的な分離が必要である。一般に、 ω を関数とするインピーダンスの式では有理化を行わなければならない。

2-3-3 Z'' vs Z' 複素平面プロットにおける半円の発生

電気化学系におけるインピーダンス Z の複素平面表示では、対象となる周波数領域において、 Z の虚数(通常容量性を示す)成分 Z'' を実数(オーミックな)成分 Z' に対してプロットする。 C と R 成分を組み合わせた単純な系では、そのようなプロットは通常複素平面上で1つあるいはそれ以上の半円になる。

全体のインピーダンス Z は周波数 ω の関数である。各成分のインピーダンスの関係を以下に示す。

$$Z(C) = 1/j\omega C \equiv -j/\omega C (=Z'') \quad (12)$$

$$Z(R) = R (=Z') \quad (13)$$

回路の並列にある 2 つの Z 成分を組み合わせる、つまり逆数の和は次式で表される。

$$\frac{1}{Z} = j\omega C + \frac{1}{R} \quad (14)$$

$$= (j\omega RC + 1)/R \quad (15)$$

Z^{-1} の虚数成分(j に関わる成分)から実数成分を分けるために、この式の分子と分母に有理化の $j\omega RC - 1$ をかけると次式が得られる。

$$\frac{1}{Z} = \frac{(j\omega RC + 1)(j\omega RC - 1)}{R(j\omega RC - 1)} \quad (16)$$

$$= -\frac{\omega^2 R^2 C^2 + 1}{R(j\omega RC - 1)} \quad (17)$$

よって、次式となる。

$$Z = \frac{-j\omega R^2 C + R}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} \equiv \frac{-j\omega R^2 C}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} + \frac{R}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} \quad (18)$$

式の右辺の最初の項は、 j を含むため Z の虚数成分(Z'' で示される)であり、2 番目の項は実数成分(Z' で示される)となる。色々な ω の値に対して複素平面図上でプロットされるのは、 Z の実数成分と虚数成分を表す 2 つの項 Z' と Z'' である。次に Z の ω について次のように書ける。

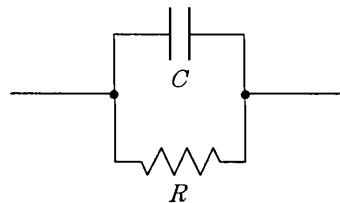


Fig.2-12 回路 1

$$Z' \omega^2 R^2 C^2 + Z' = R \quad (19)$$

$$\omega^2 = \frac{R - Z'}{Z' R^2 C^2} \quad (20)$$

となる。同様にして、

$$(Z'')^2 = \frac{\omega^2 R^4 C^2}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)^2} \quad (21)$$

$$= \frac{R - Z'}{Z'} \cdot R^2 \cdot (R/Z')^{-2} \quad (22)$$

$$= (R - Z')Z' \quad (23)$$

それゆえ、

$$(Z'')^2 - RZ' + (Z')^2 = 0 \quad (24)$$

となり、次の形で表すことができる。

$$(Z'')^2 + (Z' - R/2)^2 = (R/2)^2 \quad (25)$$

交流インピーダンス表示法では式(25)に示されるように、 Z' と Z'' の関係は半円になる。つまり中心座標は $(R/2, 0)$ 、半径 $R/2$ の円となる。すなわち抵抗値 R は円の直径として求められる。

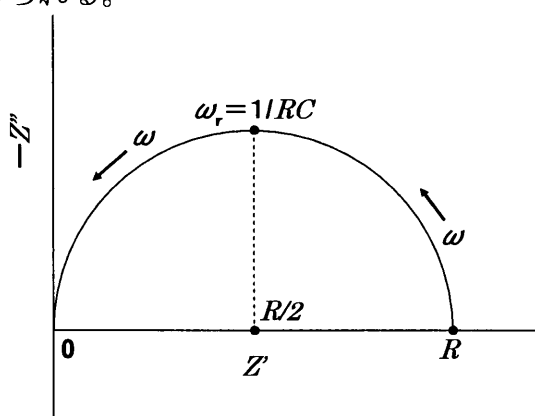


Fig.2-13 単純な RC 並列回路 1 についての複素平面インピーダンスプロット。頂点には特性周波数 $\omega_r = 1/RC$ を示す。

次に示すように、回路が抵抗 R_s (接触抵抗(esr)など)を含む場合、

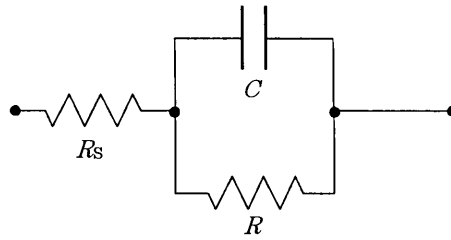


Fig.2-14 回路 2

$$Z = R_s + \frac{R(1 - j\omega RC)}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (26)$$

となる。この場合、 Z'' と Z' の半円状のプロットはその形状を保つが、 Z' 軸に沿って半円が切片 R_s 分だけずれる。このとき半円の式は、

$$(Z' - R_s - R/2)^2 + (Z'')^2 = (R/2)^2 \quad (27)$$

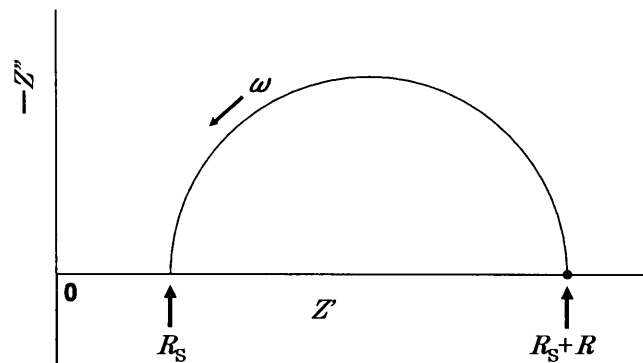


Fig. 2-15 R_s を含む RC 回路 2 の複素平面インピーダンスプロット

となる。二つの RC 回路が直列につながり、さらに R_s が直列につながる場合には、高周波数側の Z' 切片が R_s となる 2つの半円が発生する(Fig.2-17)。その場合の等価回路は Fig.2-16 のようになる。

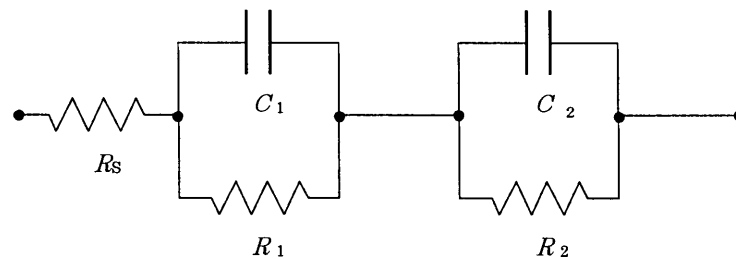


Fig.2-16 回路 3

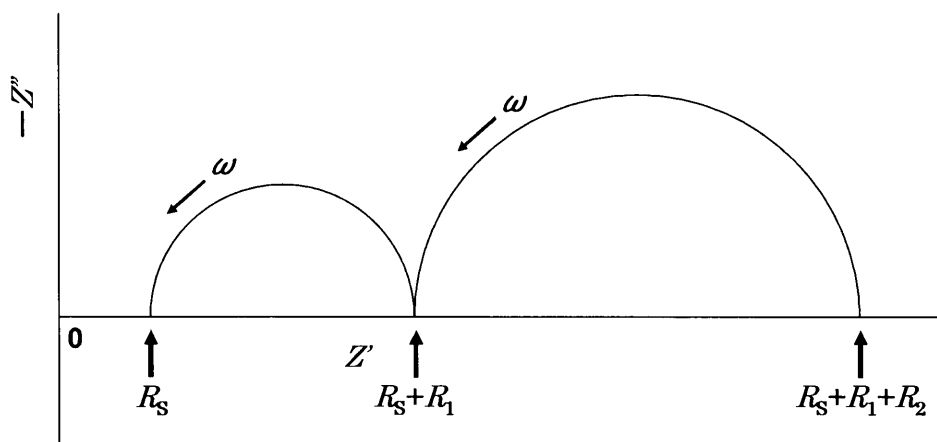


Fig. 2-17 RC 直列回路 3 (RS を含む) の複素平面インピーダンスプロット

理想的につくられた電極/電解質を含む反応系では、電解質の抵抗、電極内の抵抗、界面の抵抗などがそれぞれ分離した円弧になる。

2-4 実験操作

2-4-1 測定用電極の作製

薄膜電極作製にはスパッタリング法を用いた。基板には Au 基板($\phi 12\text{mm} \times 0.05\text{mm}$)、ガラス基板($10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$)、石英基板($10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$)、アルミナ基板($10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.7\text{mm}$)を用いた。ターゲットには LiCoO_2 粉末試料 (Merck 社製) および WO_3 粉末試料 (キシダ化学社製) を使用した。スパッタ条件はスパッタガス種に Ar を 0.4 Pa でフロー、出力は 100 W で行い、スパッタ時間を 1 h , 2 h , 4 h と変えることで作製される膜厚を調節した。スパッタ後は Air 雰囲気下、 750°C で 30min アニールを行い、最後に XRD 測定によって目的の試料が作製されているか確認した。

2-4-2 固体電解質 (ポリエチレンオキサイド=PEO) の作製

Ar 雰囲気下において粉末状の PEO (MW: 6×10^5 , ALDRICH 社製) 0.44 g およびイミド塩 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (Fulka 社製) 0.57 g (PEO の Li/O 比が Li:O = 1:18 になる) をアセトニトリル (ナカライテスク社製) 40 ml に加えて 36 h 攪拌して溶解させ、その後 $\phi 98\text{ mm}$ のテフロンシャーレに流し込み 24 h 乾燥させ、さらに 90°C で 3 h 真空乾燥させたものを PEO 電解質膜とした。

2-4-3 スパッタ膜の観察

作製したスパッタ電極の表面および断面 (膜厚) を SEM および光学顕微鏡で観察した。断面 (膜厚) の観察は YSZ もしくはアルミナを基板にスパッタしたものを割り、基板に対して垂直な断面を観察した。

2-4-4 測定用セルの種類と作製

作製した電極はコインセル、ブロックセル、ビーカーセル、加圧式 2 極セル (Fig.2-19~23 に示す) を用いてそれぞれ充放電測定およびインピーダンス測定を行った。セル作製はすべて、Ar 雰囲気下のグローブボックス内で行った。電解質には $1\text{M LiClO}_4/\text{EC} \cdot \text{DEC}$ 電解液 (キシダ化学社製)、 $1\text{M LiClO}_4/\text{DMSO}$ (キシダ化学社製) 電解液および PEO 固体電解質膜を用いた。

Fig.2-18 に実験の全体の流れを示す。

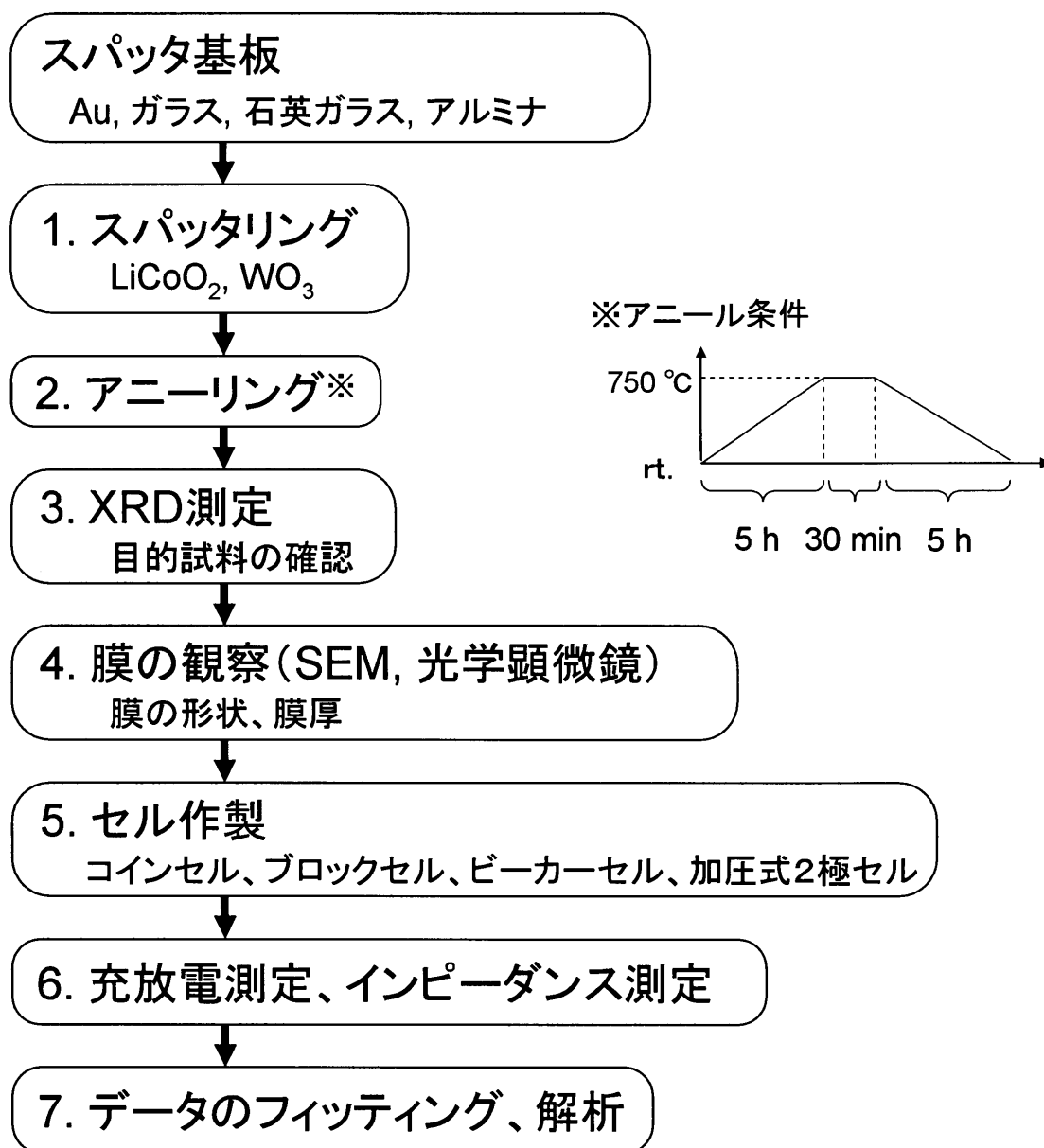


Fig.2-18 実験の全体の流れ

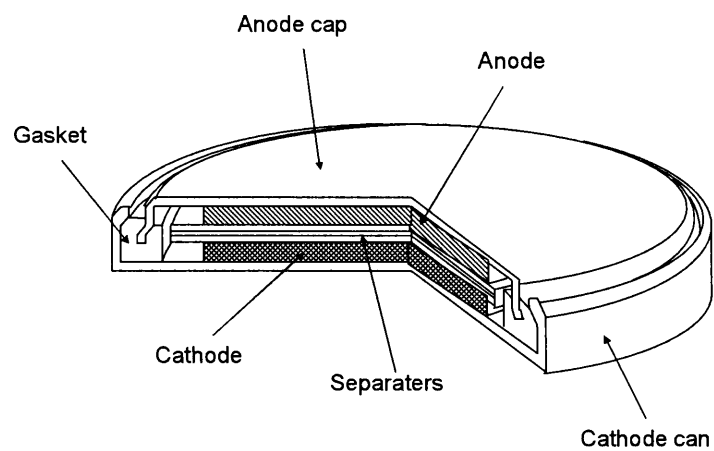


Fig.2-19 コインセル

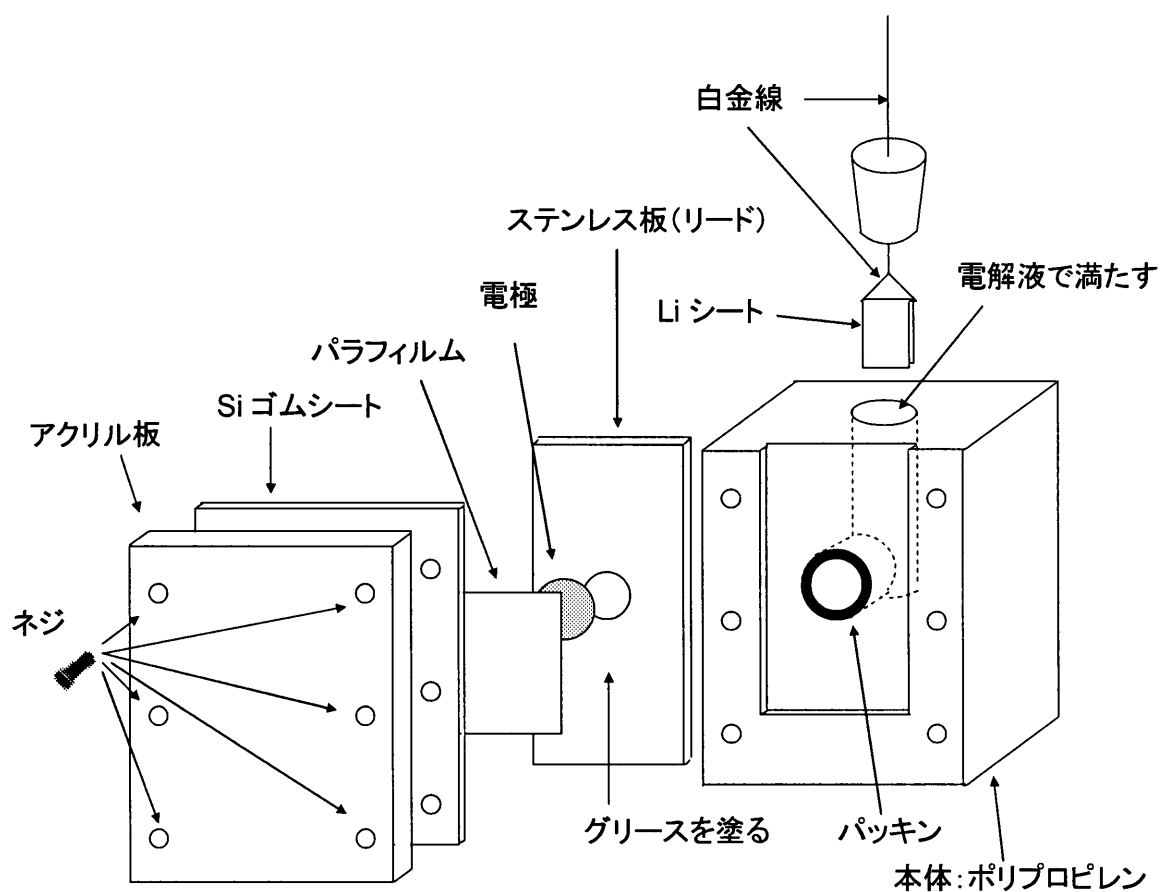


Fig.2-20 ブロックセル

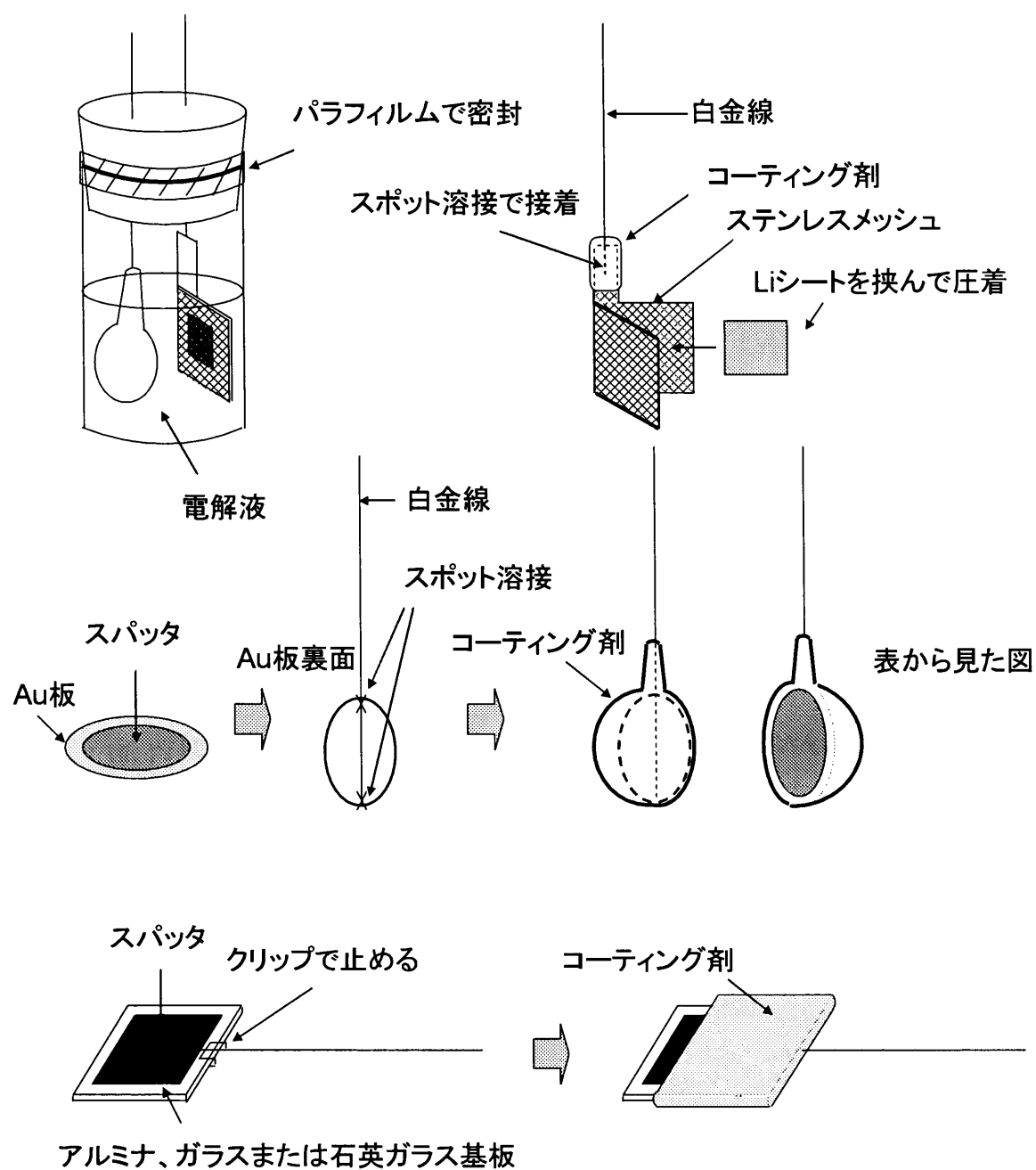


Fig.2-21 ビーカーセル

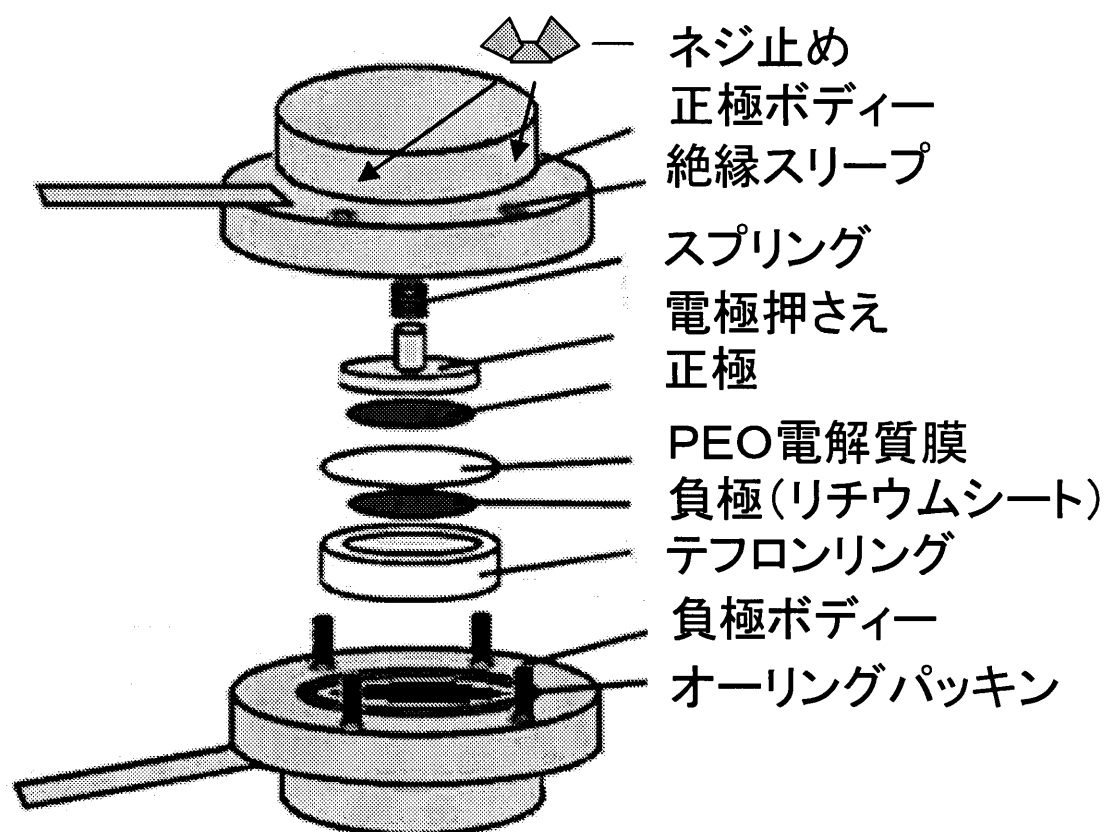


Fig.2-22 加圧式2極セル

第 3 章 結果と考察

3-1 電極反応における電解液の種類と濃度による影響

3-1-1 LiCoO_2 スパッタ電極の X 線回折測定

測定電極を作製するにあたって、スパッタ基板の最適化をおこなった。最適化のために使用した基板はアルミナ、ガラス、石英、Au の 4 種類である。スパッタリングによって作製された電極が目的の電極であるかどうか X 線回折測定を用いて確認した。

アルミナ基板

アルミナを基板とする LiCoO_2 スパッタ薄膜を作製した。スパッタ出力は 100 W で行い、アニールは 750°C で 30 min 行った。作製された LiCoO_2 スパッタ薄膜の XRD 測定結果を Fig.3-1 に示す。

全ての試料において 37° 、 45° 、 59° 、 65° 、 69° 付近に LiCoO_2 のピークが観察された。また、アニールの前後でピークは変化せず、不純物ピークも観察されなかった。よって、アルミナを基板とする LiCoO_2 スパッタ膜の作製はこれらのスパッタ条件、アニール条件で最適なものであると言えた。しかし、基板の形状が粗いため作製された膜の形状も粗くなるという欠点が浮上した。

ガラス基板

ガラスを基板とする LiCoO_2 スパッタ薄膜を作製した。ガラス基板はアルミナ基板に比べて表面が鏡面性を有しているために、作製される膜も鏡面性を有する緻密な膜になることが期待される。スパッタ出力は 100 W で行い、アニールはガラスの融点（約 650°C ）を考慮して 600°C で行った。作製された LiCoO_2 スパッタ薄膜の XRD 測定結果を Fig.3-2 に示す。

アルミナ基板のものと比べて観察された LiCoO_2 のピークの数が増減し、さらに現れたピークもブロードなものであった。これは基板がアモルファスであることと、低いアニール温度のために形成されたスパッタ膜もアモルファスに近い膜が作製されたと考えられる。結晶性を向上させるために 750°C でのアニールも試みたが、予想通りガラスが溶けて膜が変形していた。また、 26° 、 31° 、 52° 付近に CoO_3 または Co_3O_4 によるものと思われる不純物ピークが観察された。これはスパッタによって作製された膜と基板のガラスがアニール時に反応して膜の一部の Li がガラスに吸われたものと思われる。

石英基板

セキエイを基板とする LiCoO_2 スパッタ薄膜を作製した。石英は融点が 1500°C 以上と高く LiCoO_2 との反応性も低いことからガラス基板の欠点を克服できるものと期待される。スパッタ出力は 100 W で行い、アニールは 750°C で 30 min 行った。作製された LiCoO_2 スパッタ薄膜の XRD 測定結果を Fig.3-3 に示す。

ガラス基板のものと比べると現れた LiCoO_2 のピークの数と位置は同じであったが、高い温度でアニールしたことによりピークはシャープになっており、結晶性が上昇していることが分かる。しかし、 26° 、 31° 付近にはガラスと比べて弱くなったものの CoO_3 または Co_3O_4 の不純物ピークが現れたことから膜の Li と石英の反応を抑え切れていないことがわかった。

Au 基板

Au を基板とする LiCoO_2 スパッタ薄膜を作製した。Au はガラスと比べて劣るがアルミナに比べると高い鏡面性を有しており、また Li との反応性も極めて低いことから良好なスパッタ膜作製が期待される。スパッタ出力は 100 W で行い、アニールは 750°C で 30 min 行った。作製された LiCoO_2 スパッタ薄膜の XRD 測定結果を Fig.3-4 に示す。

ガラスや石英基板に比べてピークがシャープになっており結晶性の高い薄膜が作製された。不純物ピークも観察されず、また膜の表面は、ガラス基板の時と比べると鏡面性は劣るものの良好な膜が作製された。

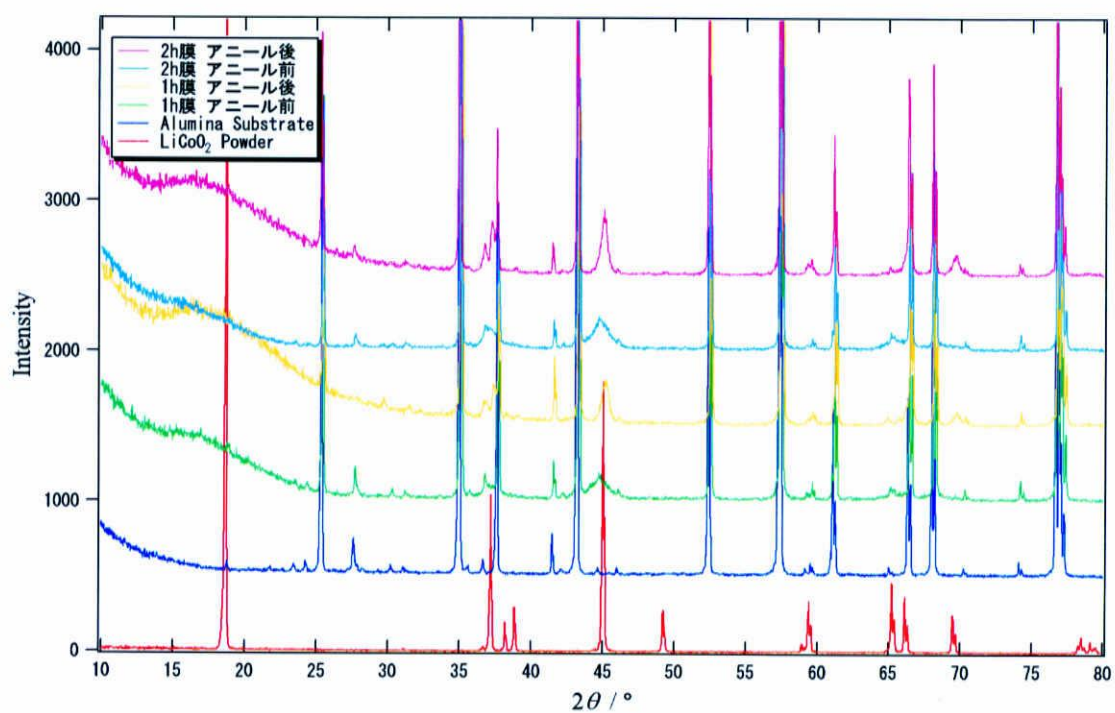


Fig.3-1 アルミナを基板とする LiCoO_2 薄膜の XRD パターン

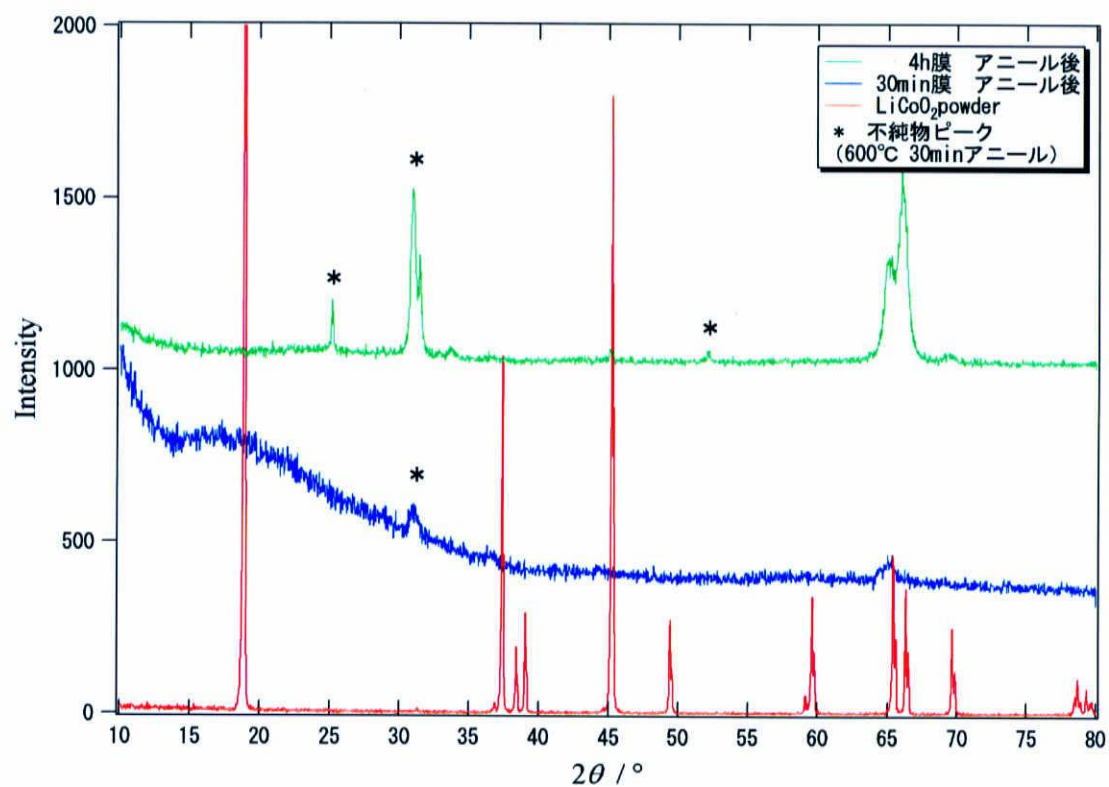


Fig.3-2 ガラスを基板とする LiCoO_2 薄膜の XRD パターン

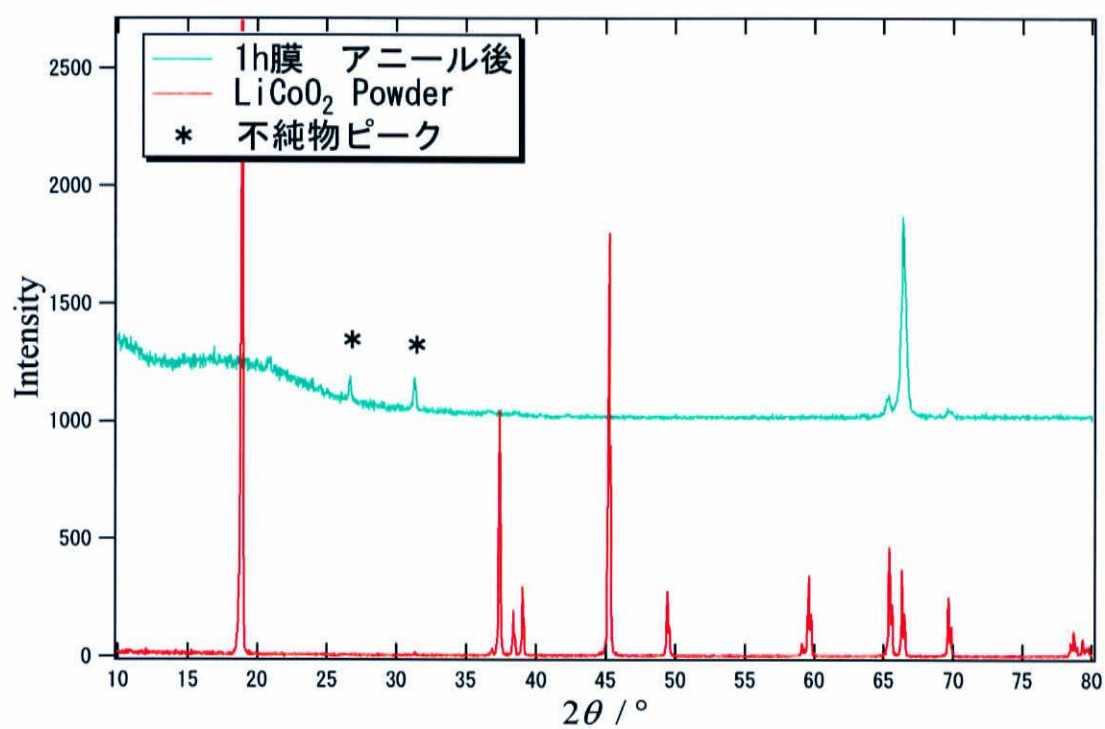


Fig.3-3 石英を基板とする LiCoO₂ 薄膜の XRD パターン

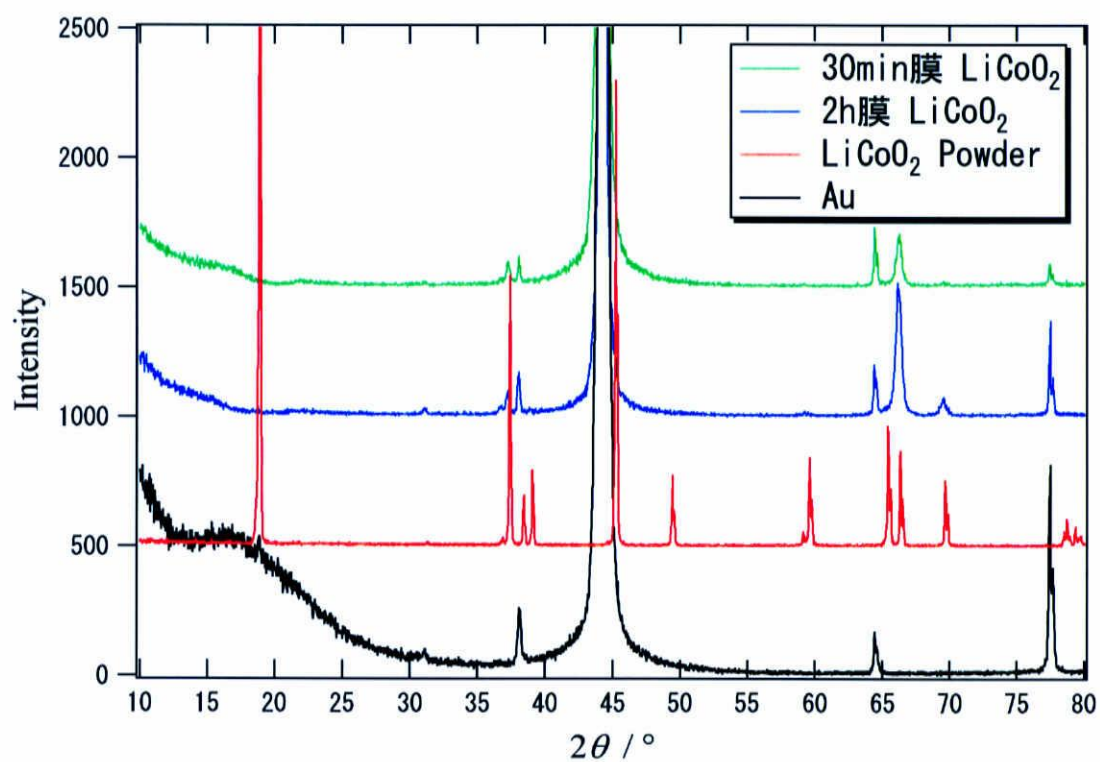


Fig.3-4 Au を基板とする LiCoO_2 薄膜の XRD パターン

3-1-2 LiCoO_2 薄膜の観察

スパッタによって作製した薄膜の形状と膜厚を SEM および光学顕微鏡で観察した。観察した膜は膜厚を正確に観察できるように厚めのスパッタ 4 h 膜を使用した。

アルミナ基板およびアルミナを基板とした LiCoO_2 スパッタ膜の表面の SEM 写真を Fig.3-5(a),(b)に示す。 LiCoO_2 膜の表面は粗く、基板であるアルミナの表面と類似していた。次に Au を基板とした LiCoO_2 スパッタ膜の表面の SEM 写真をおよび Au 表面の光学顕微鏡写真を Fig.3-6(a),(b)に示す。Au 基板の表面はアルミナ基板より平坦であった。 LiCoO_2 の膜の表面はひだ状になっておりアルミナ基板の時と比較して粒子は細かく緻密な状態になっていた。これらの結果からスパッタ膜の成長は著しく基板の影響を受けていることがわかった。

最後に LiCoO_2 スパッタ膜の断面の SEM 写真を Fig.3-6(c)に示す。矢印で示してある部分が LiCoO_2 であり、その膜厚は約 $4\mu\text{m}$ であった。スパッタ時間に比例してスパッタ膜の重量も変化していたので膜厚もスパッタ時間に比例したものが作製されていると考えられる。

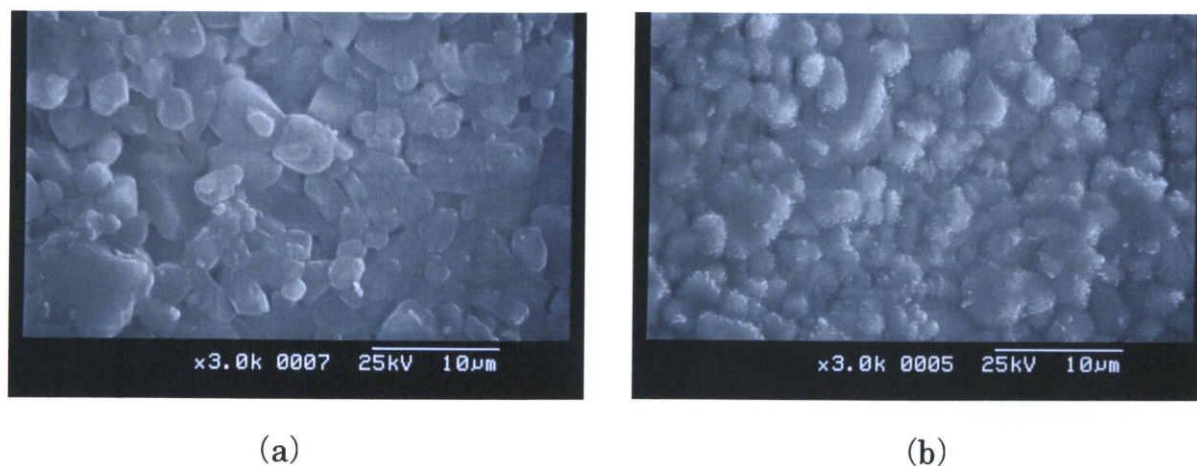
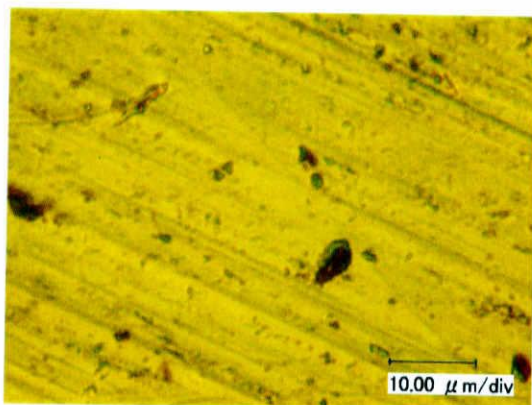
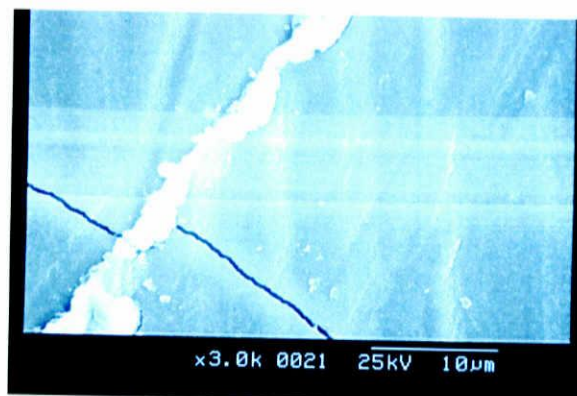


Fig.3-5 LiCoO_2 スパッタ電極の SEM 写真：

(a) アルミナ基板表面(3000 倍) (b) アルミナ基板上の LiCoO_2 薄膜表面(3000 倍)



(a)



(b)



(c)

Fig.3-6 LiCoO_2 スパッタ電極の SEM 写真および光学顕微鏡写真
 (a) Au 基板表面 (光学顕微鏡・5000 倍) (b) Au 基板上の LiCoO_2 薄膜
 表面 (SEM・3000 倍) (c) LiCoO_2 薄膜断面 (SEM・5000 倍)

3-1-3 電極反応における電解液の種類と濃度による影響

充放電時に、リチウムインサージョン材料の電極界面において、リチウムインターカレーション過程についての情報を目で直接観察して得ることは不可能である。そこで、このような電極反応の情報を得る手段として交流インピーダンス法を用いることは有用な方法である。本項では電解液の種類と濃度を変えることによって現れるインピーダンススペクトルの変化からリチウムインターカレーション過程についての新たな知見の獲得を試みた。

加圧式2極セル

まず初めに、加圧式2極セルを用いて充放電測定およびインピーダンス測定を行った。充放電測定結果を Fig.3-7 に示す。

1 サイクル目の充電容量が電極界面の被膜形成による副反応のために $200\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ と理論容量を超えた値を示しているが、2 サイクル目以降は充放電効率も高く良好な充放電を繰り返していた。

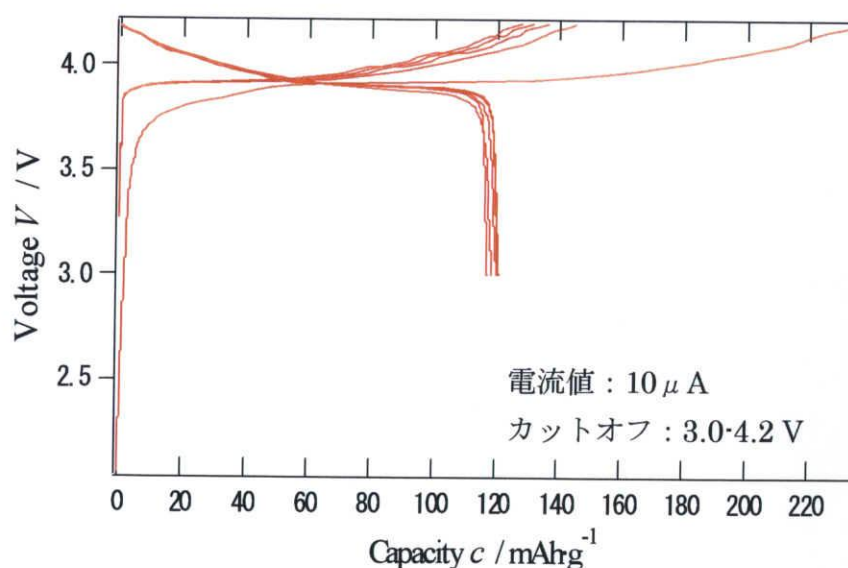


Fig.3-7 加圧式2極セルを用いた
 LiCoO_2 薄膜の充放電曲線

次に、電解液の LiClO_4 濃度を $1.0\text{M} \sim 0.1\text{M}$ および 0.01M と変えた系においてインピーダンス測定を行った。そのインピーダンススペクトル結果を Fig.3-8 に示す。

どのスペクトルにも共通して2つの半円が観察された。しかし、抵抗の大きさ（半円の大きさ）は電解液濃度とは関係性をもたず、ばらついた値をとっていた。抵抗の値と電解液濃度の関係についてまとめたものを Fig.3-9 に示す。ここで R_1 成分は小さい方の抵抗成分を R_2 成分は大きい方の抵抗成分を示している。電解液濃度が低くなるにつれて抵抗の値は大きくなるものと予想されたが、 R_2 成分について 0.1M で急激に上昇した抵抗が、 0.01M では逆に抵抗が減少した。高い濃度の電解液においては抵抗の値がばらついた状態になった。この時点で抵抗の値がばらつく原因として考えられることは、加圧式2極セルの構造に問題がある。加圧式2極セルは文字通り加圧式の構造をとっているのでセル上部からのバネにより試料電極（正極）と Li （負極）を圧着し、その間に入り込める電解液の量はごくわずかなものになる。その結果、電解液濃度の変化がインピーダンススペクトル結果に影響を及ぼしづらいものになると考えられる。よって、この問題を解決する手段として、次の実験では測定セルにコインセルを用いることとした。コインセルの内部はスペーサーとしてのセパレーターを挟み込んだだけのものとなっており加圧式の構造をとっていないので、加圧式2極セルに比べて電解液濃度の変化の影響がインピーダンススペクトル結果に現れやすいと考えられる。

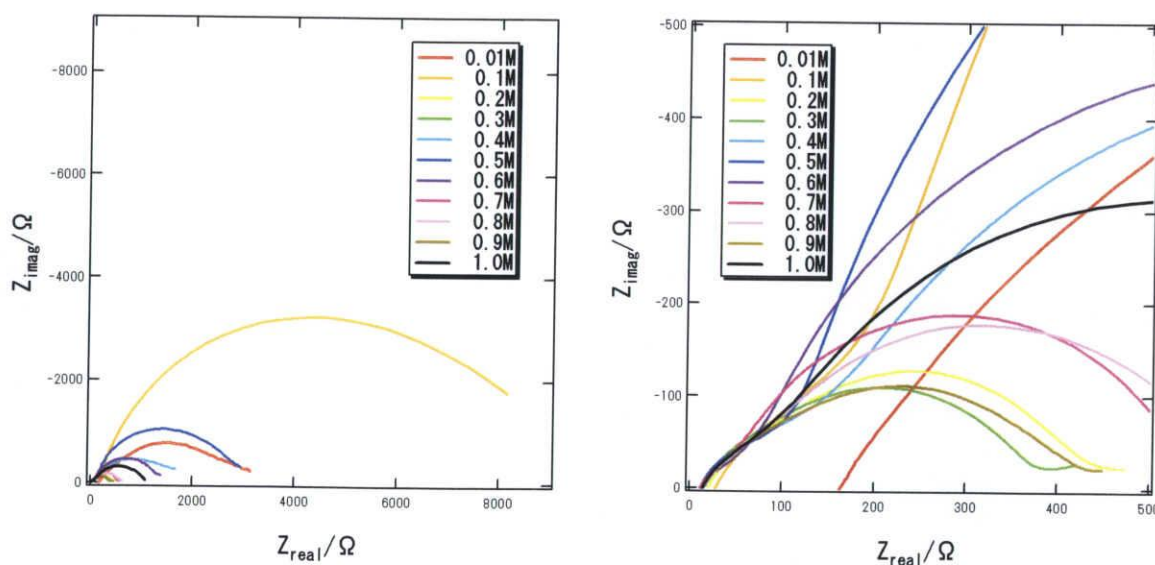


Fig.3-8 加圧式2極セルを用いた LiCoO_2 薄膜電極インピーダンススペクトルの電解液濃度依存性

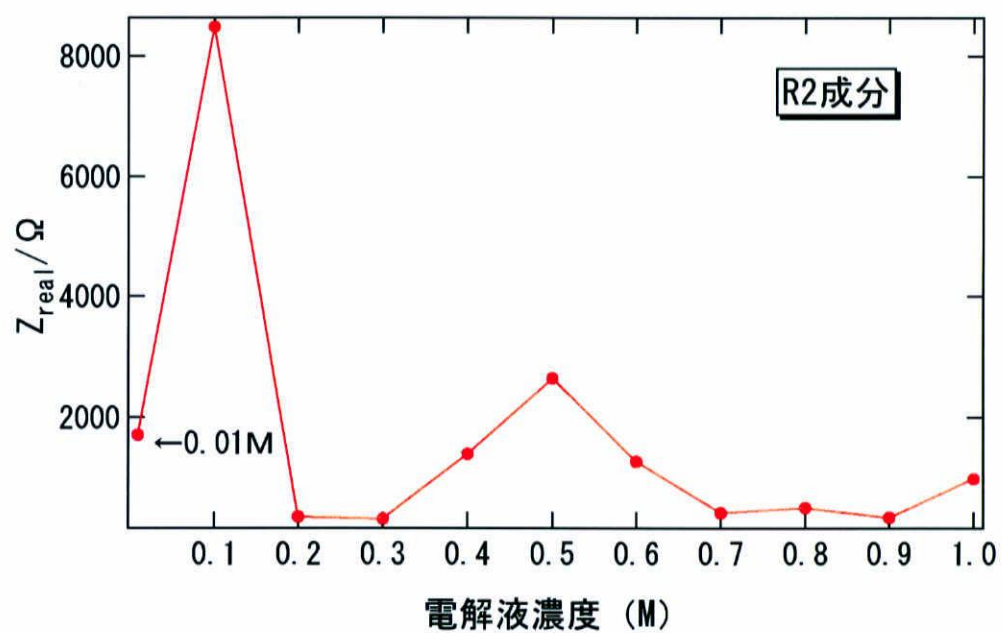
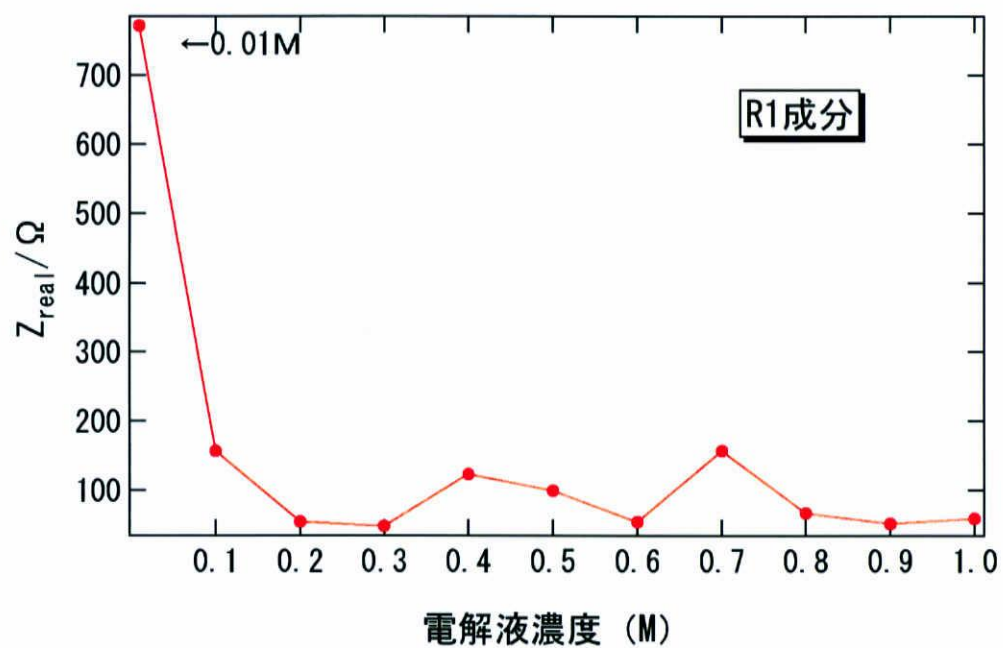


Fig.3-9 抵抗の値と電解液濃度の関係

コインセル

加圧式2極セルでの問題点を解決するためにコインセルを用いて充放電測定およびインピーダンス測定を行った。充放電測定結果を Fig.3-10 に示す。

容量は 150mAh/g を超えており、 LiCoO_2 の理論容量に近い数値となった。また充放電効率も 80% 近い値となっており、この充放電測定結果からは電極反応を解析するための試料としては問題ないと考えられる。

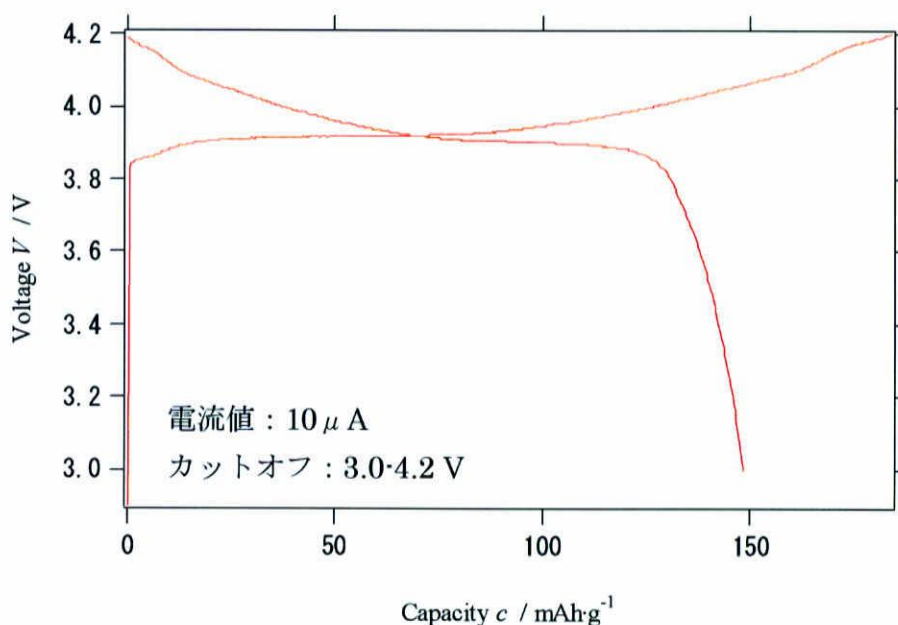


Fig.3-10 コインセルを用いた LiCoO_2 薄膜電極の充放電曲線

次に、コインセルでのインピーダンス測定に移った。電解液濃度を低くすると電極反応抵抗値は上昇すると考えられる。よって、加圧式2極セルでのインピーダンス測定による抵抗値の変化 (Fig.3-9) を見ると、 $0.1\text{ M} \sim 0.4\text{ M}$ の電解液濃度での抵抗の値は測定結果よりも大きな値になると考えられる。したがって、まず、この範囲の電解液濃度でのインピーダンス測定を再度行った。そのインピーダンス測定結果を Fig.3-11 に示す。

いずれの半円も2つの成分が観察され、加圧式2極セルと同様の結果となった。しかし、抵抗の大きさと電解液濃度の関係については加圧式2極セルの時と同様にばらついた値となった。抵抗値と電解液濃度の関係を加圧式2極セルと比較したものを Fig.3-12 に示す。R1 成分については加圧式2極セルの時と比べて抵抗の値は上昇したが、R2 成分については、 0.2 M では抵抗の値が上昇し

たが、0.3～0.4 Mにおいては抵抗の値は変わらなかった。よってコインセルでも加圧式2極セルと同様、電解液部分のスペースが狭く、電解液濃度の変化がインピーダンススペクトルに現れ難い状態にあると考えられる。

そこで、次の実験では、さらに電解液濃度の変化によってインピーダンススペクトルに影響が出るように、セル内部の電解液部分を大きくしたブロックセルを作製した。

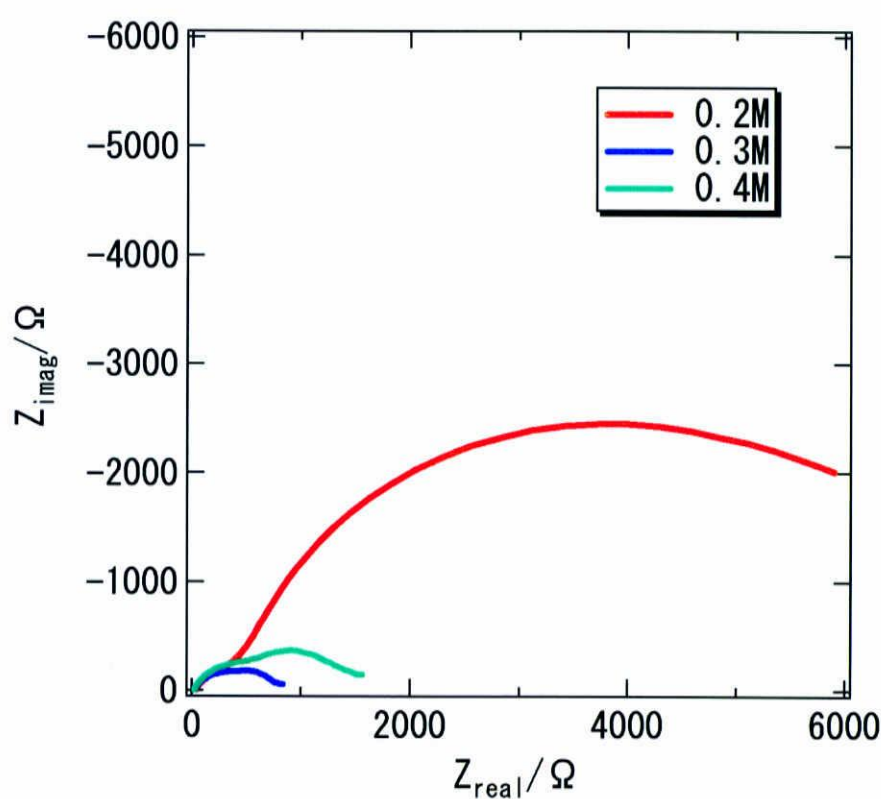


Fig.3-11 コインセルを用いた LiCoO_2 薄膜電極インピーダンススペクトルの電解液濃度依存性

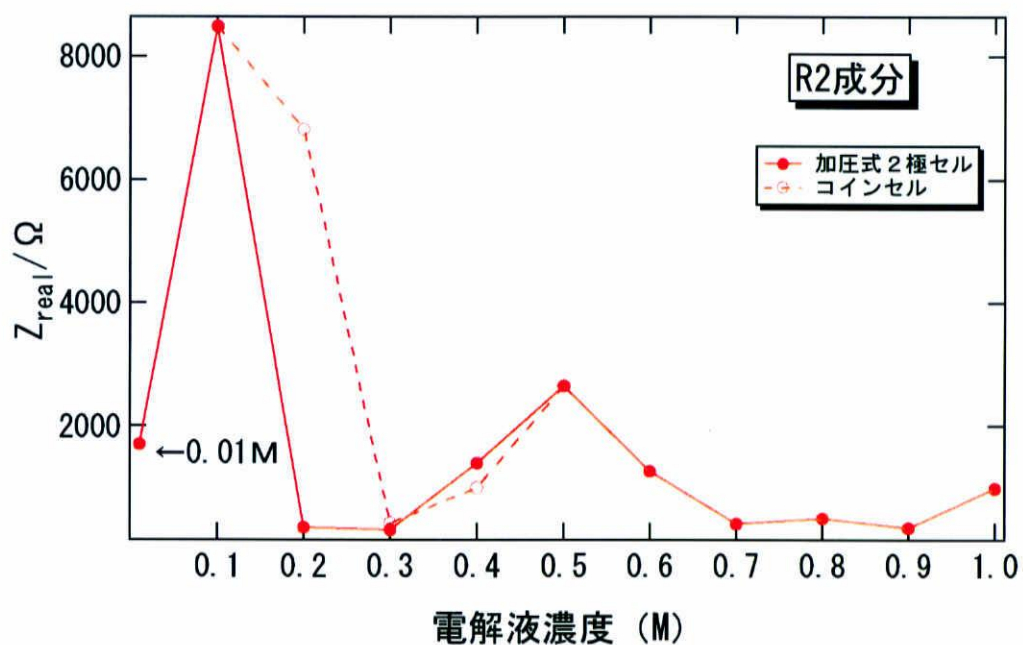
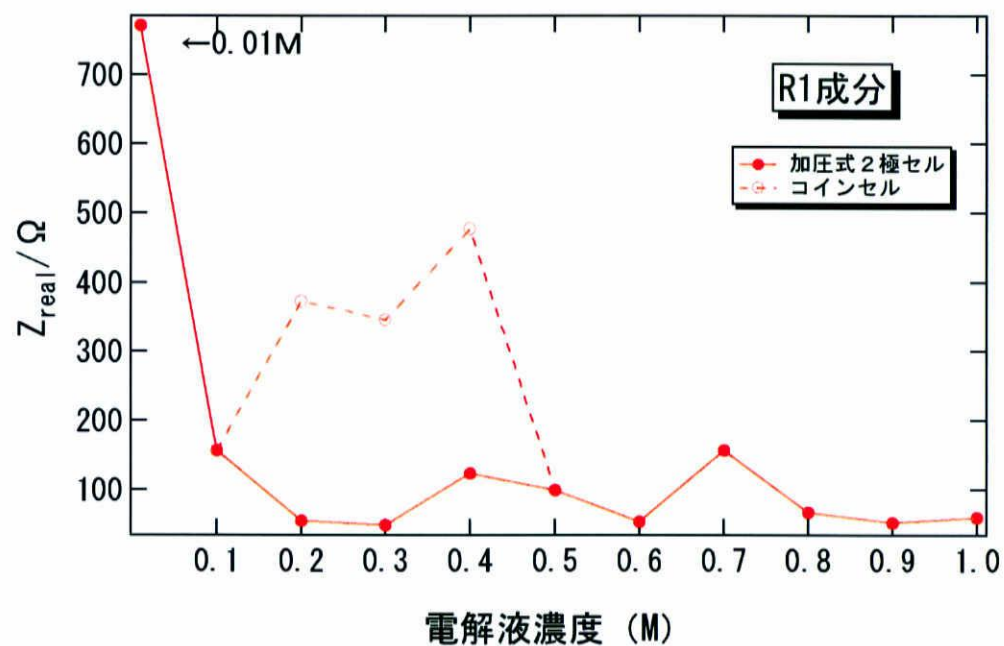


Fig.3-12 抵抗の値と電解液濃度の関係
(加圧式2極セルとの比較)

ブロックセル

このブロックセルは電解液に電極を浸す構造となっている (Fig.2-20 実験項) ので電解液濃度の変化がインピーダンススペクトルに顕著に影響が出てくると予想した。実験に使用する電解液の濃度は前項の実験と同様 0.1~0.4 M で行うこととした。

まず、Fig.3-13 に充放電曲線を示す。曲線の形は LiCoO_2 のものであるが、加圧式 2 極セルやコインセルの時と比較して電池容量、充放電効率ともに減少した。次に、Fig.3-14 にインピーダンス測定結果を示す。電解液が 0.2 M の測定では R1 成分 (小さな半円成分) は 100 Ω 程度であり、R2 成分 (大きな半円成分) は 300 Ω 程度とコインセルで測定した時のように低い値であった。一方、電解液が 0.1 M の測定では R1 成分は 8000 Ω 程度、R2 成分は 7000 Ω 程度であり、R1 成分がこれまでのインピーダンス測定で得られたデータとはかけ離れた値であった。このようなばらついたデータが出る原因を解明するためにセルを分解して中身を観察したところ、電解液に浸されていた部分の白金が Li に侵されて表面がボロボロになっていた。また、Li と白金線の接触の問題やセルの密封性 (ゴム線をした時に圧力が加わり横穴から電解液が漏れる) などのセル自体の構造にも問題があると思われたのでブロックセルでの実験を断念した。

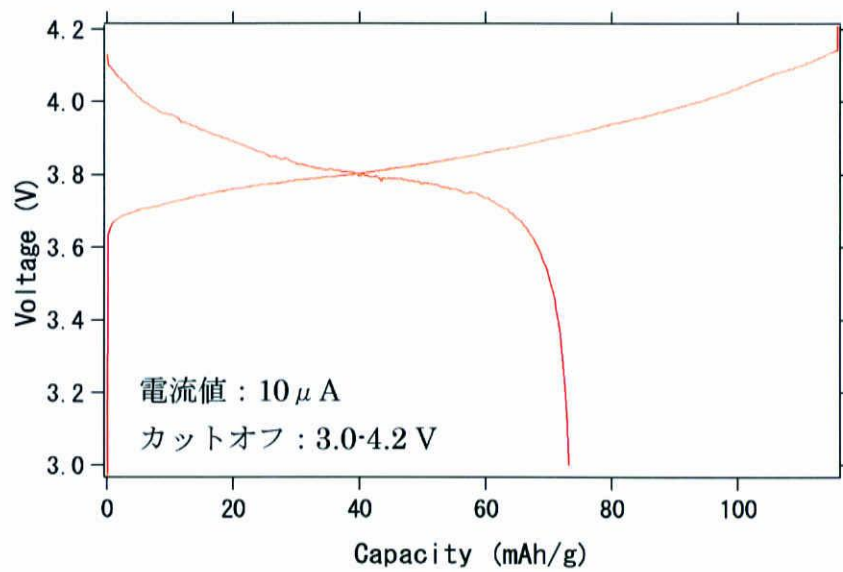


Fig.3-13 ブロックセルを用いた
LiCoO₂ 薄膜電極の充放電曲線

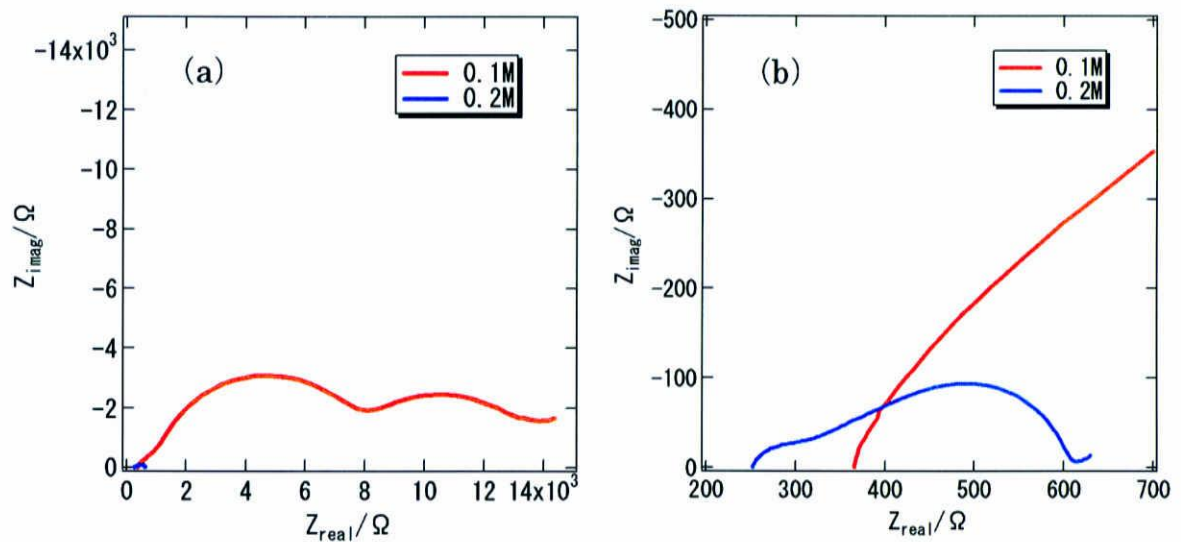


Fig.3-14 ブロックセルを用いた LiCoO₂ 薄膜電極
インピーダンススペクトルの電解液濃度依存性：
(b)は(a)の高周波側拡大図

ビーカーセル

ブロックセルでの問題を克服するために、新たにビーカーセルを考案した (Fig.2-21)。このセルでは電解液の液漏れや、リード線である白金の電解液による腐食の心配はない。

EC/DEC 溶媒

Fig.3-15 に電解液に EC/DEC (エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート) を用いてビーカーセルで行った充放電曲線を示す。電池容量は 160mAh/g と理論容量に近い値を示しており、充放電効率も 100%に近い値で良好な結果であった。よって、次のインピーダンスを測定する実験に移った。

Fig.3-16 に電解液濃度 1.0~0.01 M と変化させた時のインピーダンススペクトルの変化を示す。これまでの実験セルと同様、半円成分は 2 成分検出された。さらに Fig.3-17 にインピーダンススペクトルから得られた抵抗の値と電解液濃度の関係をまとめたグラフを示す。Fig.3-17 より、全ての成分において電解液濃度が低くなるにつれて、はじめは抵抗値の上昇はわずかであるが、電解液濃度が極端に低くなると、その抵抗値が急激に上昇するということがわかった。この原因として、電解液濃度が高い時は Li^+ イオンが豊富に電解液中に存在するので、反応の場である電極界面に吸着できる Li^+ イオンが豊富に存在する。そして、この電極界面での反応の場 (面積) は限られており、電解液濃度をある一定の濃度以上で変化させた時は、ほぼ同数 (吸着できる限界の数) の Li^+ イオンが電極界面に存在するので、インピーダンスを測定しても抵抗の値はほぼ変化しないものと考えられる。電解液濃度を下げると、ある一定の濃度以下になった時、電極界面に吸着する Li^+ イオンの数が減少し始める。その結果、抵抗の値が急激に増加するものと考えられる。

次に、電解液濃度を変化させた時の各反応成分の活性化エネルギーの変化を求めた。その結果を Fig.3-18 に示す。活性化エネルギーの値はばらついた数値をとっており、その挙動の変化を求めるに至らなかった。

DMSO 溶媒

Fig.3-19 に電解液に DMSO (ジメチルスルフォキシド) を用いた LiClO_4 塩濃度 1.0~0.01 M のインピーダンススペクトルの変化を示す。EC/DEC 溶媒の時と同様 2 つの半円成分を検出した。また、抵抗の値も電解液濃度を極端に低くすると急激に上昇するという結果であった。これらのことから、電解液の種類を変えても反応の成分、あるいは根本的な様式は変化しないことが確認された。次に、Fig.3-20 に電解液濃度による活性化エネルギーの変化を示す。途中、R1 と R2 の値が入れ替わるなど DMSO においても活性化エネルギーの値

はばらついた数値をとり、その挙動の規則性を見出せなかった。しかし、EC/DEC 溶媒の時と合わせて、各成分の活性化エネルギーの数値はおおよそ数十 kJ/mol であることが見出された。

EC/DEC および DMSO、いずれの溶媒を用いた実験においても、電極反応のおおよその傾向はつかめたが、インピーダンススペクトルから得られた活性化エネルギーの数値のばらつきから、完全なる電極反応の挙動をつかめるには至らなかった。この原因として考えられるのはスパッタ電極の特徴にあると思われる。一般にスパッタリング法では、スパッタ時のターゲットから叩き出されるスパッタ粒子が粗いために、製膜される膜の表面も粗い状態となる。すなわち、作製された電極には細孔が生じる。このような電極を用いてセルを構成すると、当然この細孔に電解液が浸入することになる。電解液が細孔に進入すると加圧式2極セルやコインセルの時と同様、電解液濃度の変化がインピーダンススペクトルあるいは活性化エネルギーに反映され難くなり、今回の実験のように活性化エネルギーの値がばらつくという結果になったと考えられる。よって、電解液を用いた実験はここで終了することとした。

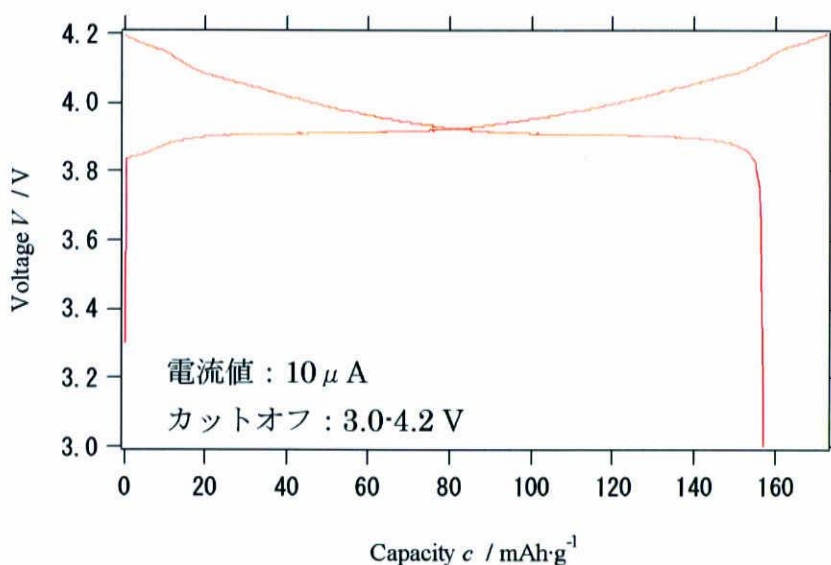


Fig.3-15 ビーカーセルを用いた
LiCoO₂ 薄膜電極の充放電曲線

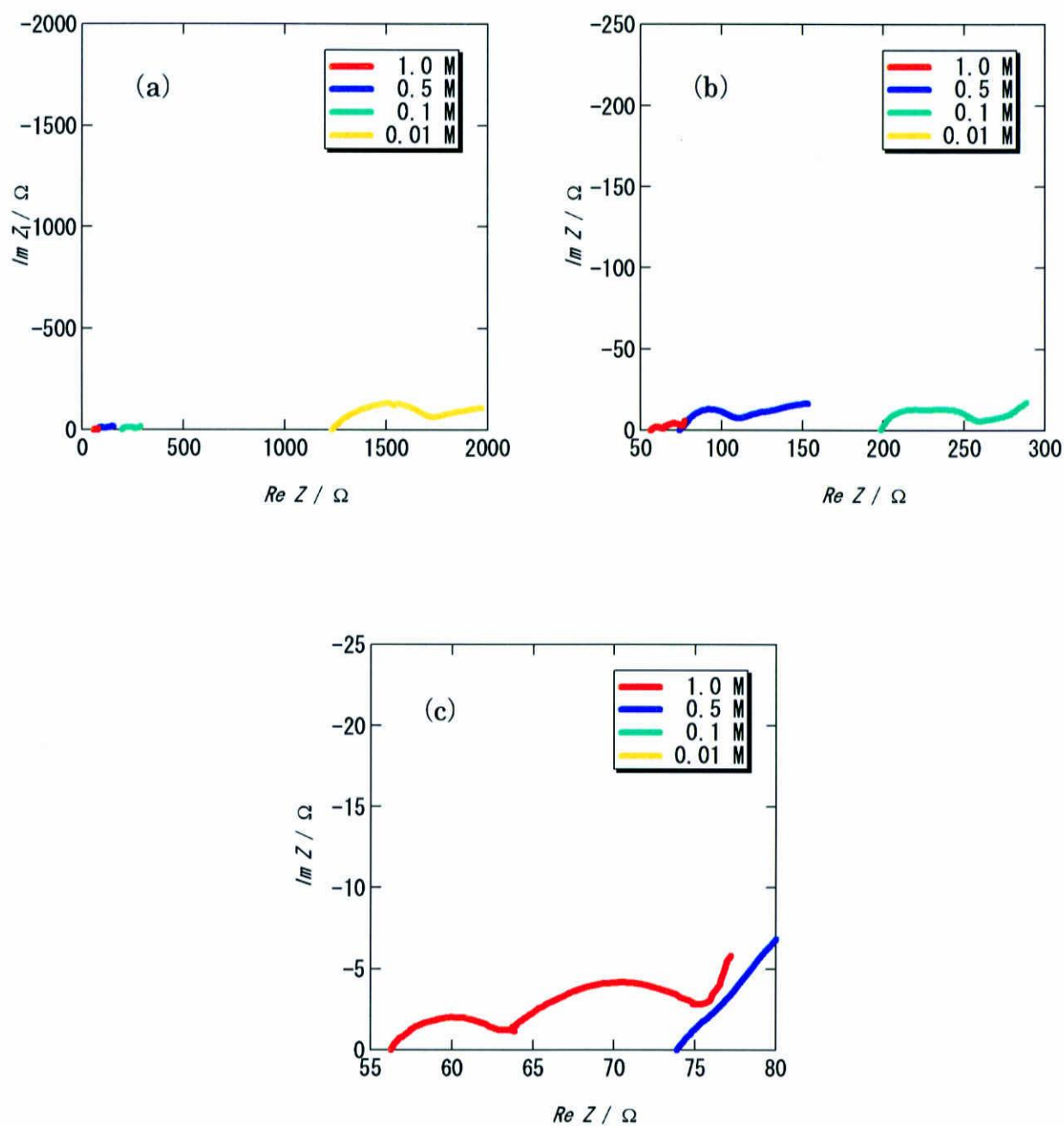


Fig.3-16 ビーカーセルを用いた LiCoO_2 薄膜電極インピーダンススペクトルの電解液濃度依存性 (EC/DEC 溶媒)
(b)は(a)の、(c)は(b)の高周波側拡大図

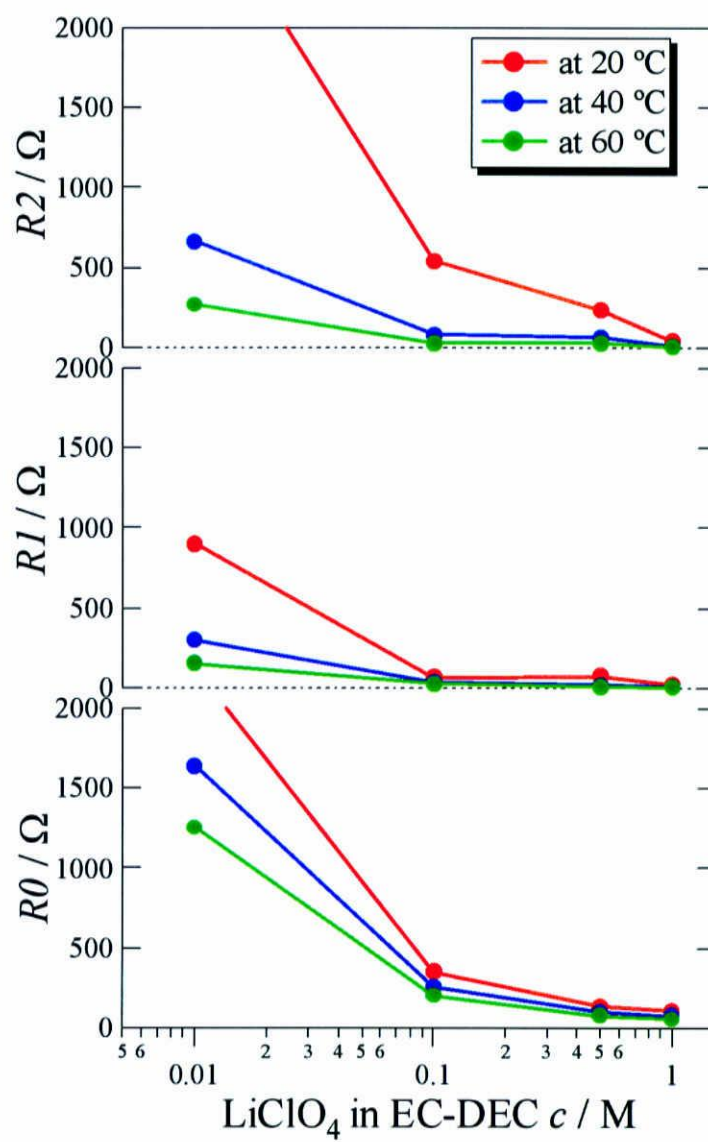
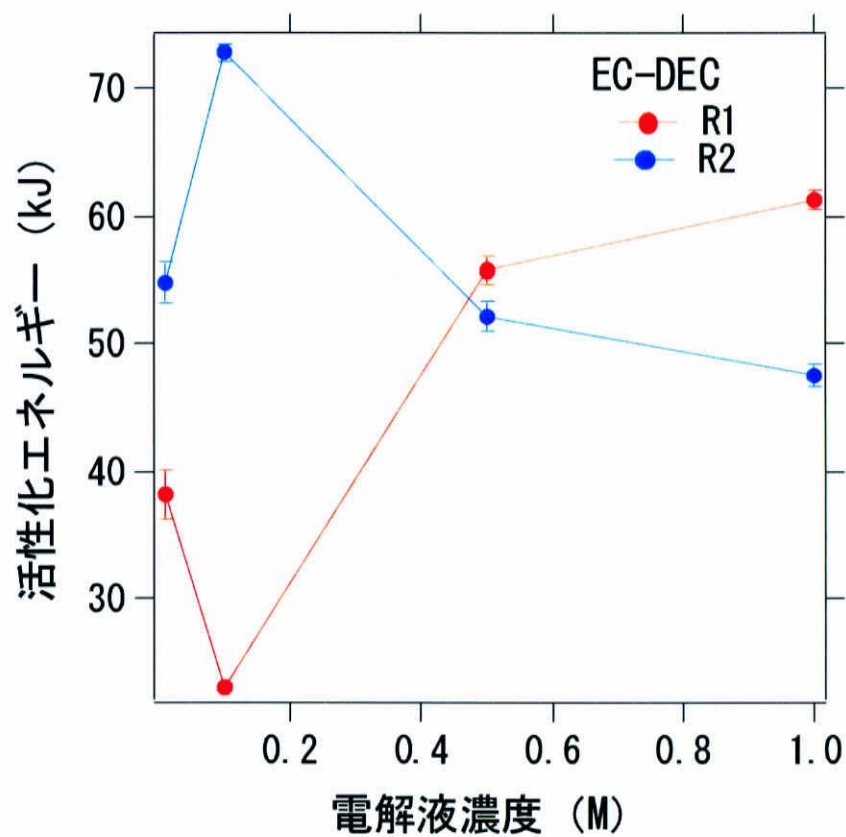


Fig.3-17 抵抗の値と電解液濃度の関係
(ビーカーセル)



| 濃度 (M) | R1(kJ) | R2(kJ) |
|--------|--------|--------|
| 1.0 | 61.3 | 47.5 |
| 0.5 | 55.7 | 52.2 |
| 0.1 | 23.2 | 72.8 |
| 0.01 | 38.2 | 54.8 |

Fig.3-18 活性化エネルギーと電解液濃度の関係
(EC/DEC 溶媒使用)

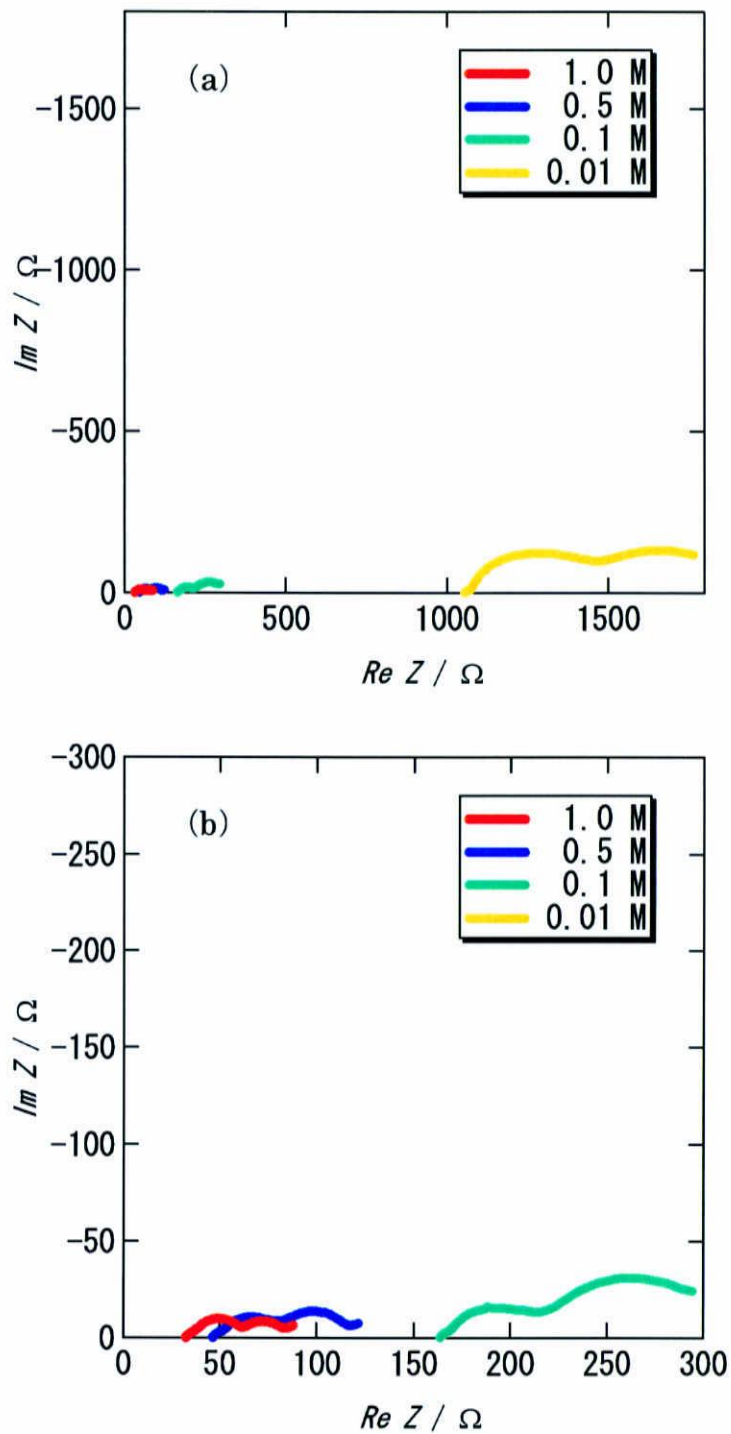
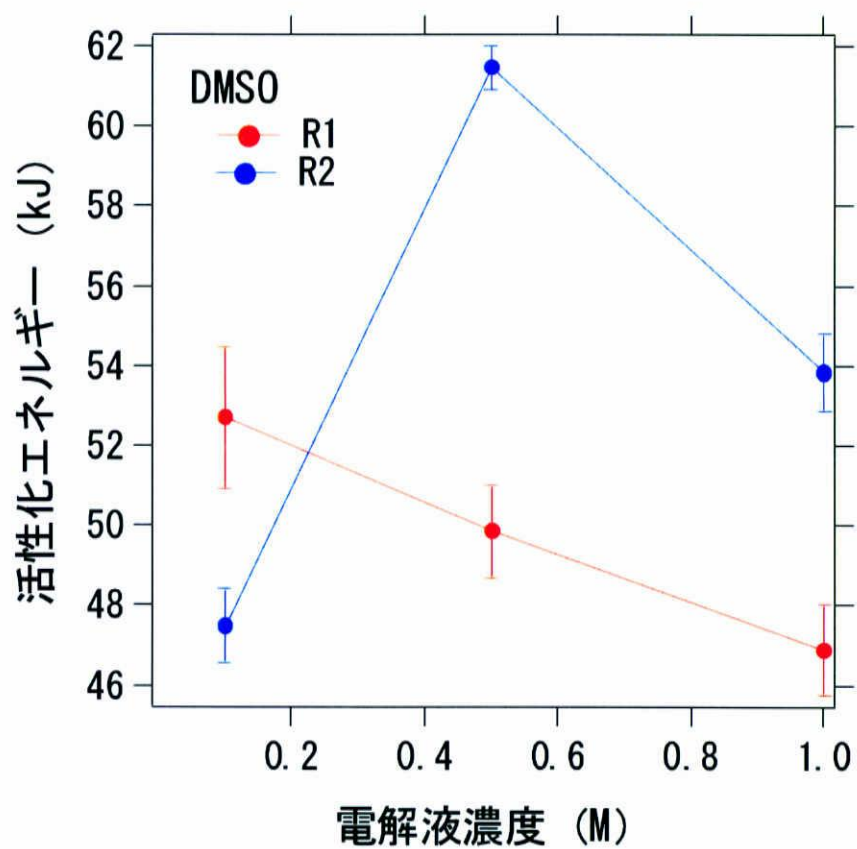


Fig.3-19 ビーカーセルを用いた LiCoO_2 薄膜電極インピーダンススペクトルの電解液濃度依存性 (DMSO 溶媒)
(b)は(a)の高周波側拡大図



| 濃度 (M) | R1(kJ) | R2(kJ) |
|--------|--------|--------|
| 1.0 | 46.9 | 53.8 |
| 0.5 | 49.9 | 61.4 |
| 0.1 | 52.7 | 47.5 |

Fig.3-20 活性化エネルギーと電解液濃度の関係
(DMSO 溶媒使用)

3-2 固体電解質を用いたセルのインピーダンス解析

3-2-1 PEO 固体電解質を用いたセルの作製

前項の実験では液体電解質を用いたセルにおけるインピーダンス測定を行ってきたが、スパッタ電極と電解液の接触面積の再現性をとることが困難なために電極反応を正確にインピーダンススペクトルに応答させるようなデータを得るに至らなかった。

そこで次の手段として、液体電解質の代わりに固体電解質である PEO（ポリエチレンオキサイド）を用いることにした。液体電解質を用いると電解液が電極の細孔に進入することによって測定毎に電解液との接触面積が変化することに加え、電解液の電極への細孔内拡散成分がインピーダンススペクトルにオーバーラップし、正確なフィッティングが不可能になると考えられる。しかし、固体電解質を用いることで電極と電解質の接触面積は測定毎にほぼ一定に保たれ、かつインピーダンススペクトルの細孔内拡散成分を排除することが可能になる。(Fig.3-21)

また、電極材料を WO_3 に変更して従来の LiCoO_2 と比較することで電極反応の更なる知見の獲得を試みた。なお、測定用セルには電極と固体電解質の接触性を上昇させるために加圧式 2 極セルを用いた。

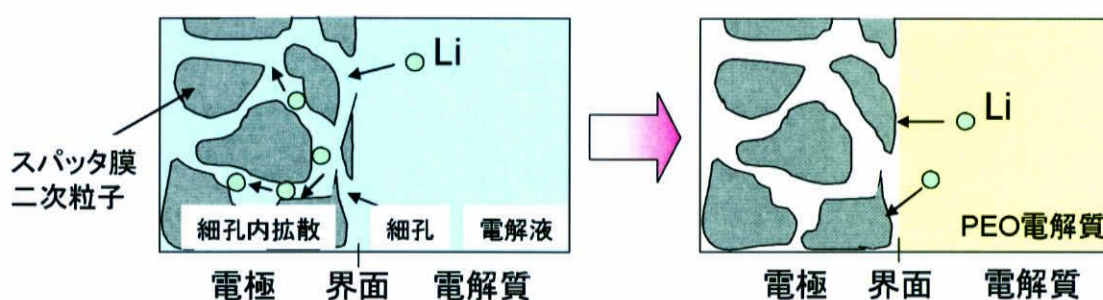


Fig.3-21 液体電解質と固体電解質を用いた場合の電極界面のイメージ図

3-2-2 WO₃スパッタ電極のX線回折測定および膜観察

WO₃ スパッタ電極の XRD 測定結果および膜観察について報告する。なお、LiCoO₂ に関しては前項の実験において報告したので、この項では省いた。

Au 基板で良好な LiCoO₂ 薄膜が作製されたので、WO₃ のスパッタ薄膜の作製も Au 基板を用いて試みた。WO₃ スパッタ薄膜作製についても LiCoO₂ と同様、スパッタ出力 100 W、アニールは 750℃で 30 min の条件で行った。作製された WO₃ スパッタ薄膜の XRD 測定結果を Fig.3-22 に示す。

LiCoO₂ 薄膜と比べて膜の形状は粗いものであった。さらに 19° 付近にわずかな不純物ピークが観察された。しかし、この不純物は電極反応を観察する上で結果に影響を及ぼさないものと考え次の実験に移った。

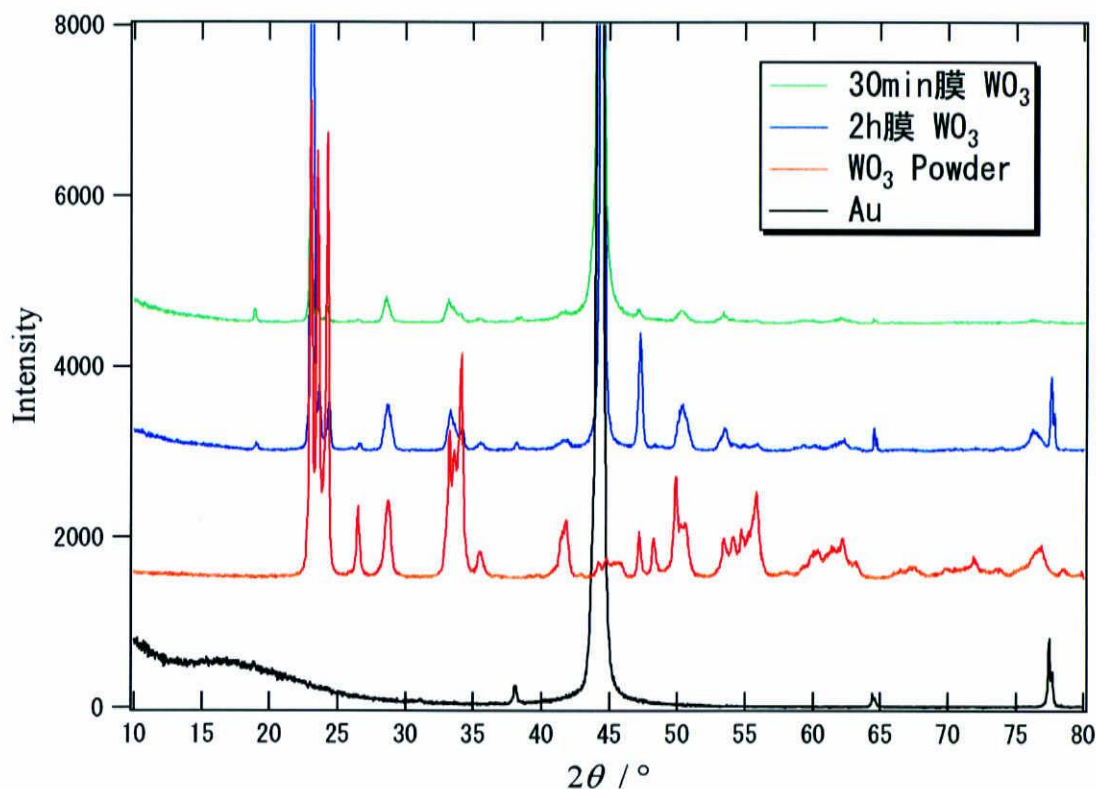


Fig.3-22 Au を基板とする WO₃ 薄膜の XRD パターン

3-2-3 WO₃薄膜の観察

次に、スパッタによって作製した薄膜の形状と膜厚を SEM および光学顕微鏡で観察した。観察した膜は膜厚を正確に観察できるように厚めのスパッタ 4 h 膜を使用した。

YSZ を基板とした WO₃ スパッタ膜の表面および YSZ 表面の光学顕微鏡写真を Fig.3-23(a),(b)に示す。WO₃ スパッタ膜も基板の影響を受けて基板に類似した形状の表面状態であった。しかし、このような平坦な部分は一部であり、膜全体はところどころ穴があいており一部基板の地肌が見えていた。アニール過程によって WO₃ が膨張収縮したことが原因と思われる。膜の断面図を Fig.3-23(c)に示す。膜厚は約 8 μm であった。WO₃ 電極も LiCoO₂ 同様スパッタ時間に比例して重量も変化していたので膜厚もこれに比例するものが作製されたと思われる。

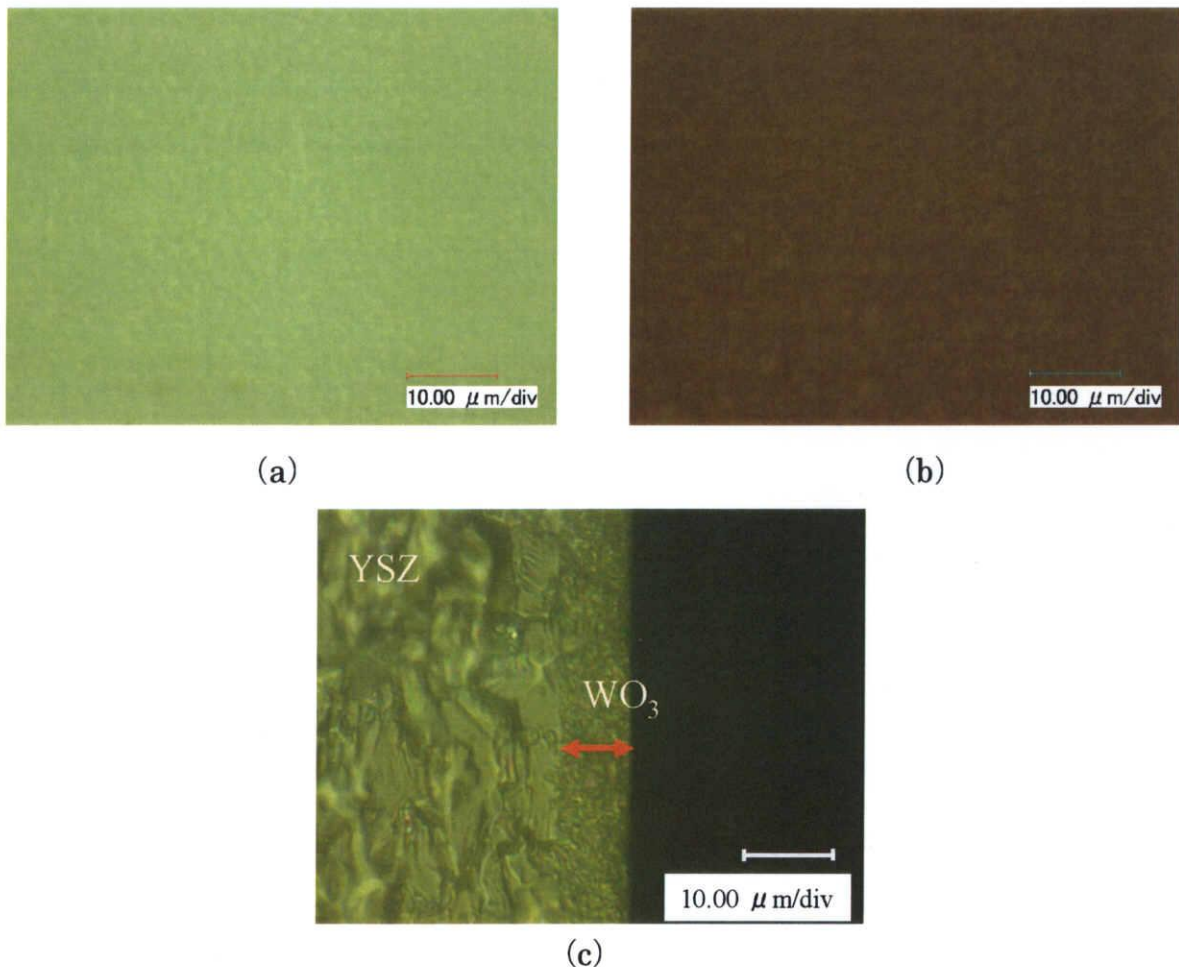


Fig.3-23 WO₃ スパッタ電極の光学顕微鏡写真：

- (a) YSZ 基板表面 (5000 倍)
- (b) YSZ 基板上の WO₃ 薄膜表面(5000 倍)
- (c) WO₃ 薄膜断面 (5000 倍)

3-2-4 PEO を用いた LiCoO_2 , WO_3 の電気化学特性

Fig.3-24 に LiCoO_2 および WO_3 スパッタ電極の PEO を用いたセルによる充放電曲線を示す。この図における充放電曲線は、 LiCoO_2 および WO_3 ともに典型的な粉末試料と同様の放電曲線を示しており、固体電解質である PEO を用いたセルにおいても良好な充放電特性を示すことがわかった。

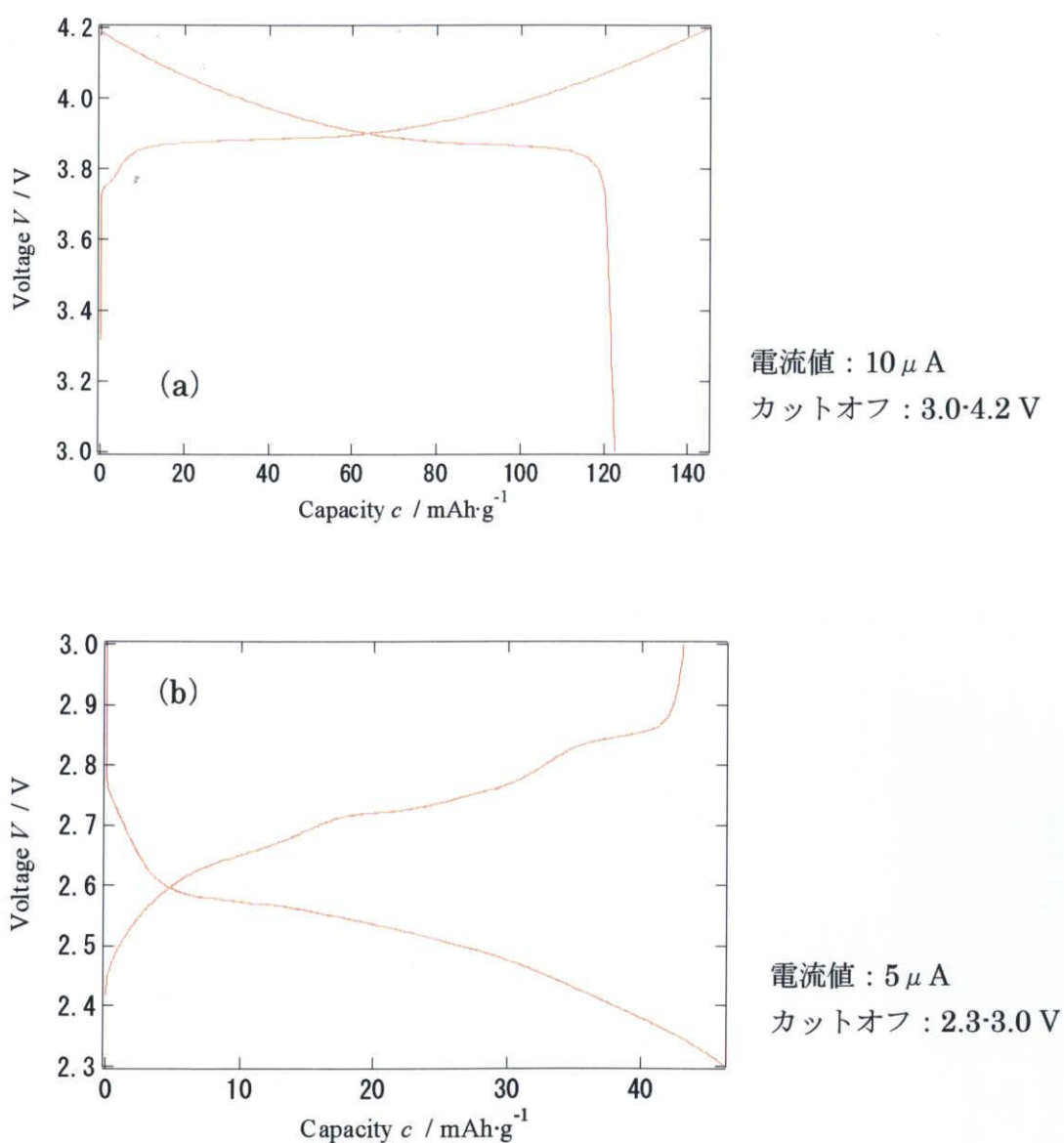


Fig.3-24 PEO を用いた(a) LiCoO_2 および
(b) WO_3 薄膜電極の充放電曲線

3-2-5 WO₃の放電深度依存性

WO₃ スパッタ電極の 80℃におけるインピーダンススペクトルの放電深度依存性について調べた。Fig.3-26(a)に示してあるのは WO₃ スパッタ電極の放電曲線である。途中で曲線が途切れているポイント毎に一度放電を止めてインピーダンス測定を行った。

Fig.3-26(b)に Cole-Cole plot、(c)に(b)図の高周波側拡大図、(d)にその Bode 線図の放電深度による WO₃ スパッタ電極のインピーダンススペクトルの変化を示した。Cole-Cole plot からは WO₃ 電極の表面反応を示すと考えられる半円成分が 1 つと WO₃ 電極内部の Li 拡散を示す直線成分が確認された。そして、Bode 線図ではこれらの 2 つの成分は 10⁴ Hz に表面反応に相当するピーク、10¹~10⁻¹ Hz のブロードなピークに拡散成分が相当する。

ここで、Bode 線図に注目すると、10⁴ Hz に存在する Cole-Cole plot 上の表面反応に対応するピークにおいて、このピークの高周波側（ピークの右側、図中の緑部分）は放電深度によらず一定であるが、ピークの低周波側（ピークの左側、図中のピンク部分）は放電深度によって徐々に変化していることがわかる。すなわち、Bode 線図から、Cole-Cole plot 上では 1 つの成分しか見えなかったところに 2 つの成分が存在すると考えられる。

そこで、この 2 つの成分が何に由来するものかという問題が浮かび上がってくる。一方は WO₃ 電極の表面反応によるものであるということは明白である。Fig.3-27に WO₃/PEO/WO₃の対称セルで行った 80℃におけるインピーダンススペクトルを示す。この対称セルでは WO₃ と PEO に関する反応成分のみをインピーダンススペクトルに応答させることができる。対称セルの Bode 線図のスペクトルにおいて、10³ Hz 付近にピークが観察された。よって一方の成分は WO₃ 電極の表面反応であることが確認された。

もう一方の成分に関して、Fig.3-28 に Li と固体電解質である PEO を用いた 80℃における Li/PEO/Li の対称セルで測定を行ったインピーダンススペクトルを示す。この対称セルでは Li と PEO に関する反応成分のみをインピーダンススペクトルに応答させることができる。Fig.3-28 より、Li/PEO/Li の対称セルにおいても WO₃/PEO/Li のインピーダンススペクトルと同様に 10⁴ Hz 付近にピークが現れた。このピークはこの対称セルで最も大きな抵抗成分に由来するものであるが、それは Li/PEO の表面反応以外に考えられない。通常、Li/液体電解質の表面反応は抵抗が小さく、インピーダンススペクトルには現れ難い成分であると考えられているが、この対称セルを用いた実験により、固体電解質を用いた場合は Li/PEO 表面反応成分がインピーダンススペクトルに、はっきりと現れてくる成分であることが確認された。

そこで、次に問題になってくるのはこの2成分のどちらが WO_3/PEO の表面反応で、どちらが Li/PEO の表面反応に対応するのかということであるが、これについては放電深度に依存する低周波側のピークが WO_3/PEO の表面反応で、放電深度に依存しない高周波側のピークが Li/PEO の表面反応に対応すると考えられる (Fig.3-25)。このことは Fig.3-27 および Fig.3-28 の Bode 線図中のピークの周波数を比較することで確認できる。この原因として、 WO_3 や LiCoO_2 などのインサーション材料は充放電に伴い、ホスト中に存在する Li の量が変化する。よって、このホスト中に存在する Li の量の違いが電極反応時に少なからず Li のインターカレーション過程に影響を及ぼすものと考えられる。ホスト中の Li が少ないときはインターカレーションがスムーズに行われるが、ホスト中に Li の量が増加するにつれてインターカレーションが行われ難くなる。一方 Li/PEO の界面の反応は充放電深度によらず常に一定であり、その結果インピーダンスとして応答するスペクトルも一定のものが観察されるものと考えられる。

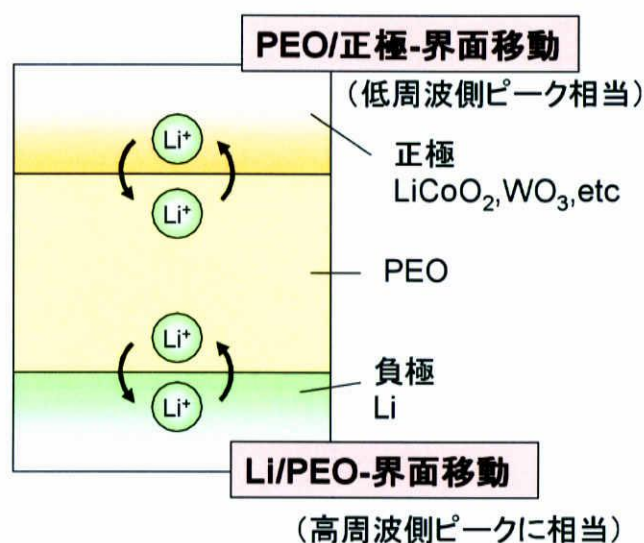


Fig.3-25 電極反応における反応成分

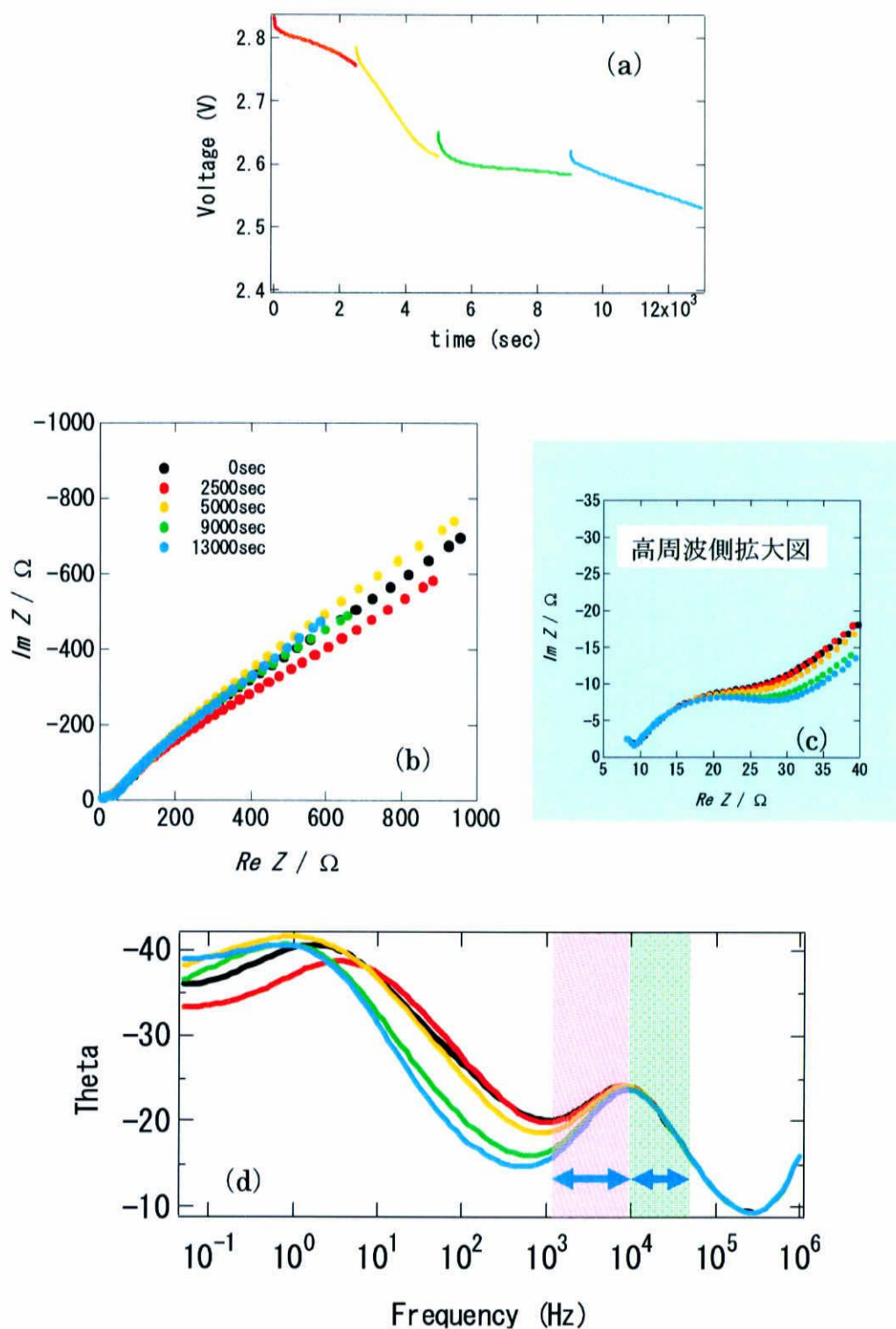


Fig.3-26 WO_3 インピーダンスの放電深度依存性
 (a) 充放電曲線 (b) Cole-cole plot (c) Cole-cole plot
 高周波側拡大図 (d) Bode 線図

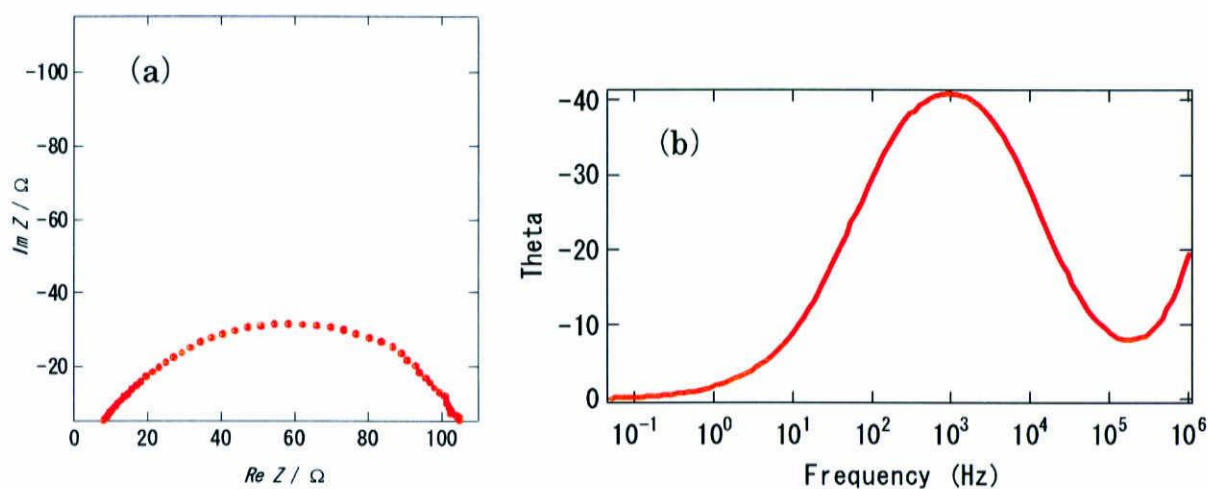


Fig.3-27 $WO_3/PEO/WO_3$ の対称セルで行ったインピーダンススペクトル : (a)Cole-cole plot (b)Bode 線図

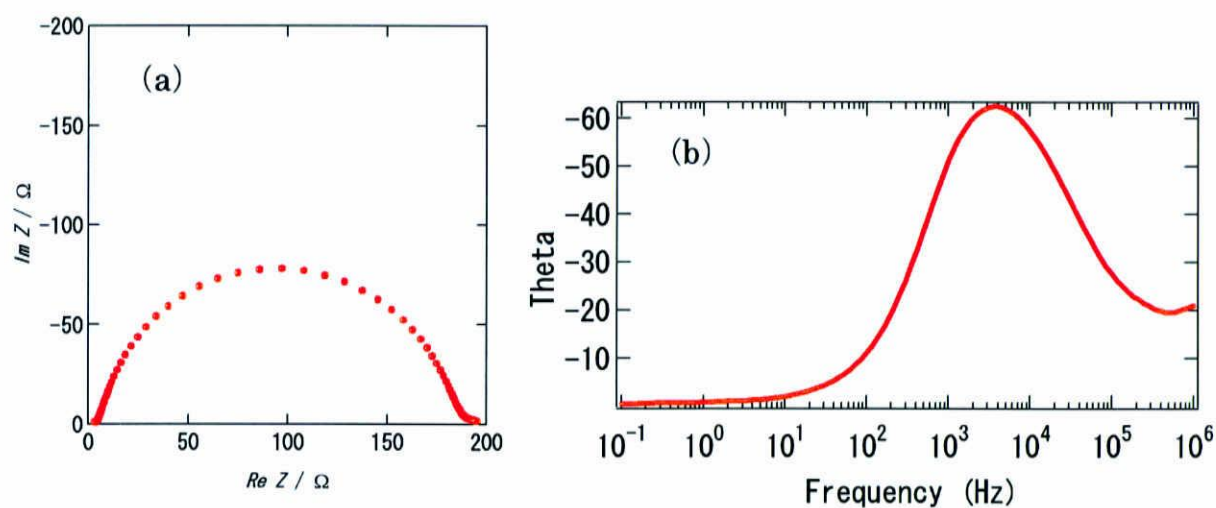


Fig.3-28 $Li/PEO/Li$ の対称セルで行ったインピーダンススペクトル : (a)Cole-cole plot (b)Bode 線図

3-2-6 LiCoO₂とWO₃電極の膜厚依存性の比較

Fig.3-29にWO₃電極の膜厚を変化させた時のインピーダンススペクトルおよび、その高周波側拡大図とBode線図を示す。さらにFig.3-30にLiCoO₂電極についても膜厚を変化させた時のインピーダンススペクトルおよび、その高周波側拡大図とBode線図を示す。

WO₃電極について、Bode線図の10⁻¹~10⁰ HzにはWO₃電極内部のLi拡散成分が、10³~10⁴ Hzのピークには前項の実験より、両矢印で示したように2つの成分が、すなわちWO₃/PEOの表面反応成分およびLi/PEOの表面反応成分が含まれる。

一方、LiCoO₂電極について、Cole-Cole plotの拡大図より1 hスパッタ膜の低周波側に明らかな拡散成分が観察され、これはBode線図上では10⁻¹ Hz付近または、それ以下の周波数に相当する。よって、10⁰~10⁴ Hzに観察された2つのピークはWO₃電極におけるWO₃/PEOの表面反応とLi/PEOの表面反応に相当する成分、すなわちLiCoO₂/PEOの表面反応およびLi/PEOの表面反応成分と考えられる。

WO₃電極とLiCoO₂電極のインピーダンススペクトルのBode線図を比較すると、WO₃、LiCoO₂電極ともに負極表面反応に関して10³~10⁴ Hz付近におけるLi/PEOの表面反応成分は、膜厚によってピークはシフトせず一定であった。しかし、正極表面反応に関して、WO₃/PEOの表面反応成分は膜厚によらず10³ Hz付近で一定であるのに対して、LiCoO₂/PEOの表面反応成分は膜厚が厚くなると低周波側にピークがシフトし、膜厚が薄くなると高周波側にピークがシフトするといったように、膜厚に関して依存性が認められた。この原因として三次元構造を有するWO₃と二次元構造を有するLiCoO₂の構造の違いが考えられる。

電極反応において、Li⁺の電解質から電極へのインターカレート反応は、まず集電体側から電極へ電子が供給されることから始まる。供給された電子は電極を通じて反対側の電極/電解質界面を負の状態に帯電させる。その結果、Li⁺が負の雰囲気引き寄せられて電極内部へとインターカレートするというものである。三次元構造を有するWO₃では、電子が集電体側から供給されると、電子は三次元的に構造内を移動できるので、移動の自由度が高い状態にある。それに対して、二次元構造を有するLiCoO₂では電子が集電体側から供給されると、電子は二次元方向にしか移動ができず（レイヤー間でも電子の移動は可能であるが、二次元方向の導電に比べると、その導電性は遥かに劣る）、WO₃と比較して電子の自由度は低い状態にある。これらの理由で、WO₃では電子の導電パスが短くなり簡単に電解質界面側に電子の負の雰囲気が伝わるのに対して、配向性

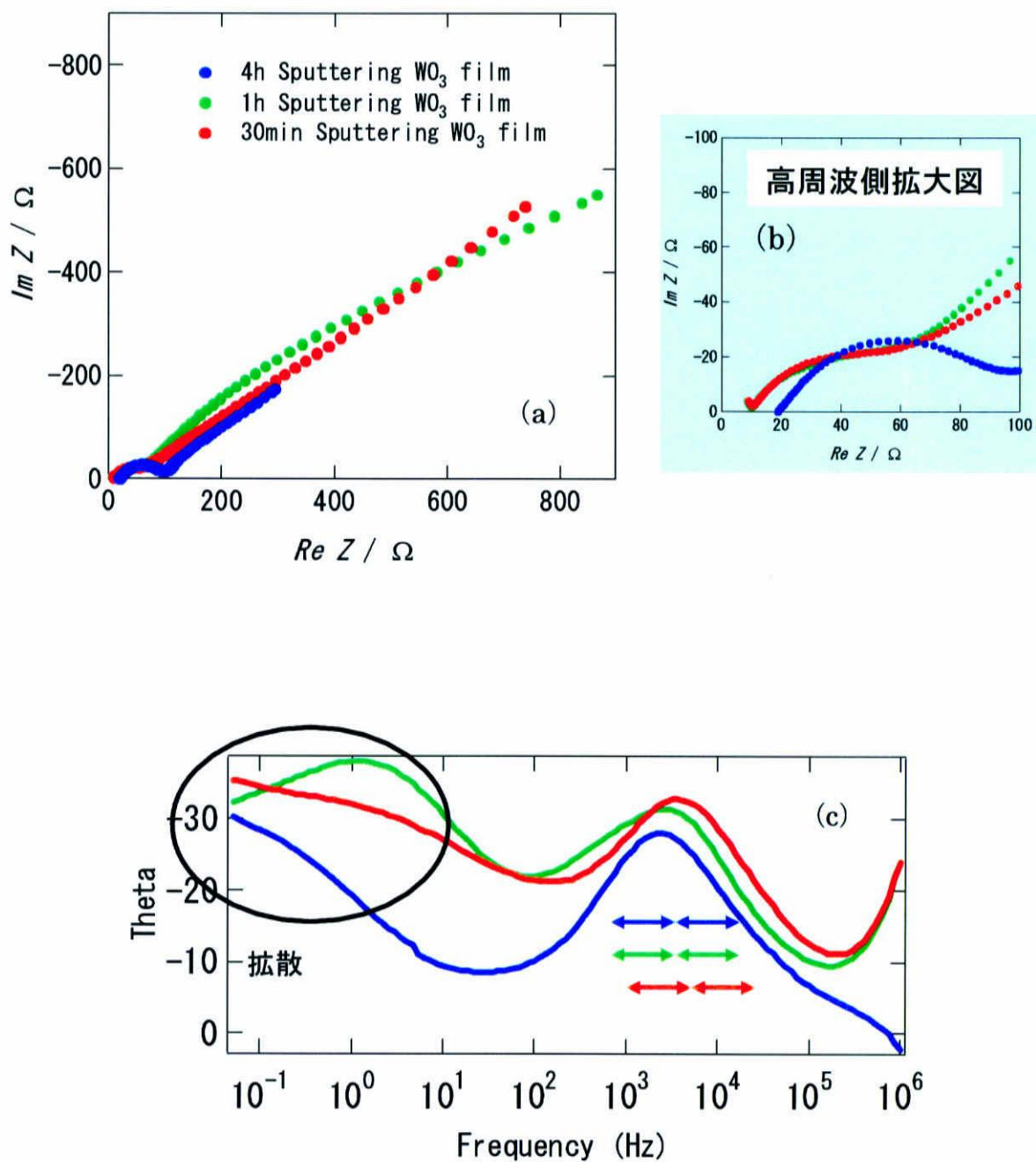


Fig.3-29 WO_3 インピーダンスの膜厚依存性
 (b) Cole-cole plot (b) Cole-cole plot 高周波側拡大図
 (c) Bode 線図

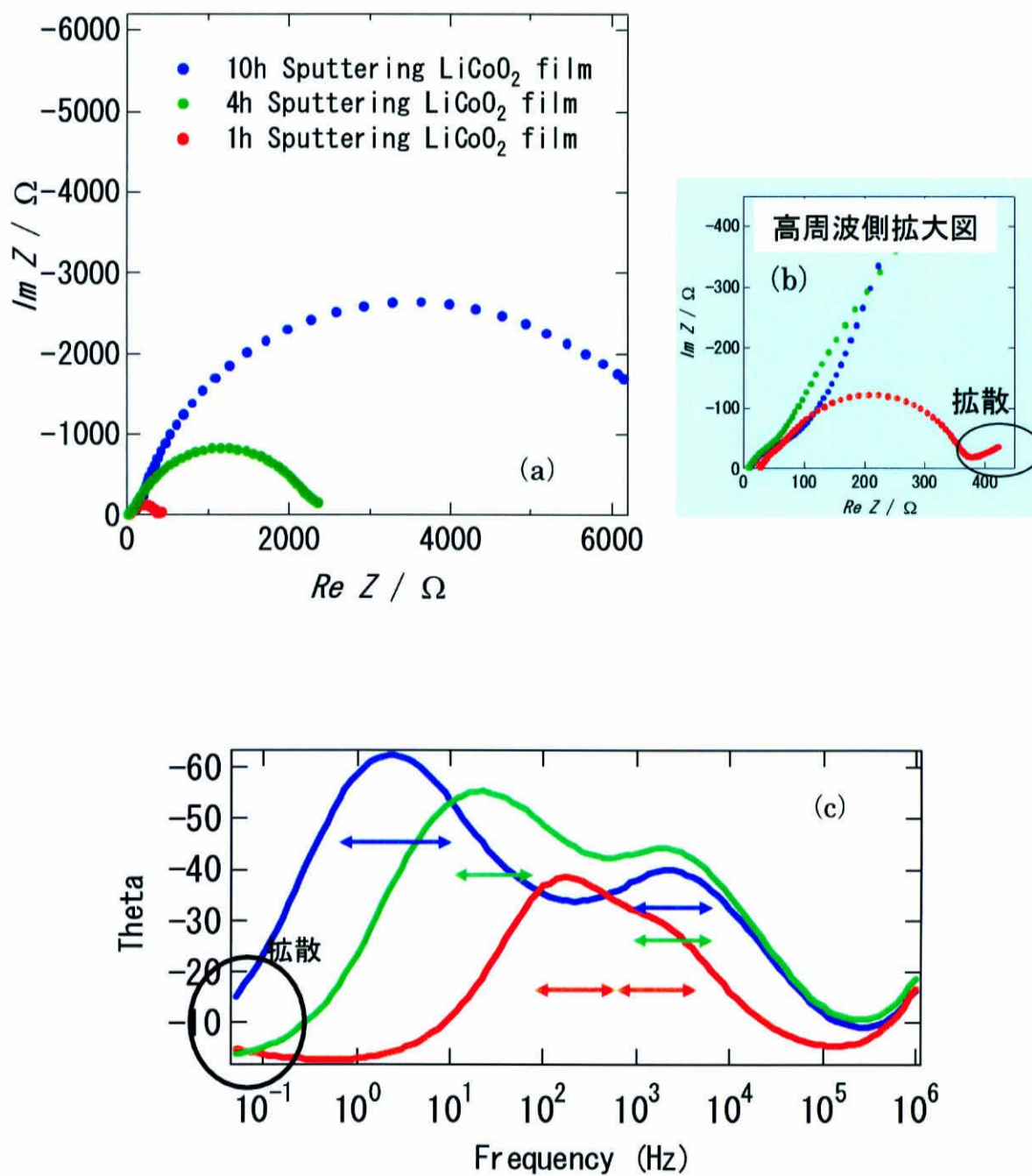


Fig.3-30 LiCoO_2 インピーダンスの膜厚依存性
 (c) Cole-cole plot (b) Cole-cole plot 高周波側拡大図
 (c)Bode 線図

に乏しい LiCoO_2 スパッタ電極では電子の導電パスが長くなり、電解質界面側に負の雰囲気伝わる速度が遅くなると考えられる (Fig.3-31)。すなわち、このことは膜厚に依存するものである。電子移動の自由度が高い WO_3 電極ではインターカレート成分は膜厚にそれほど依存しないものとなるが、電子移動の自由度が低い LiCoO_2 電極では膜厚が厚くなるに従ってインターカレート成分は遅くなるものと言える。

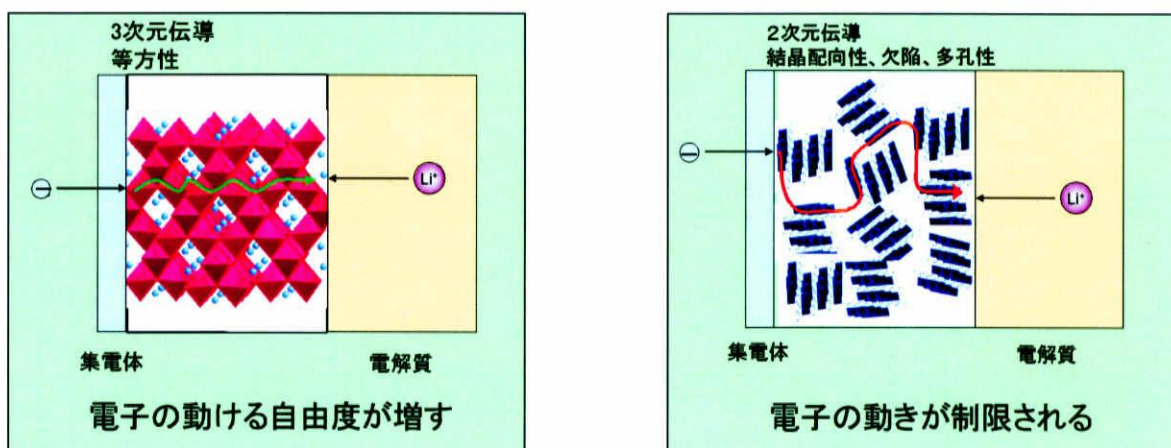


Fig.3-31 三次元伝導と二次元伝導の違いのイメージ図

3-2-7 放電深度による活性化エネルギーの変化

最後に、 WO_3 スパッタ電極および LiCoO_2 スパッタ電極の充放電深度による活性化エネルギーの変化について調べた。まず、充放電グラフに示した各ポイントまで充放電を行い、温度を $40\sim 80^\circ\text{C}$ まで変化させてインピーダンスを測定した。次にインピーダンススペクトルから抵抗を求めるにあたって、Fig.3-32 に示した等価回路を用いてフィッティング作業を行った。この等価回路において拡散成分を含んでいないのは、拡散成分を含んだ等価回路を用いた場合、拡散成分の一部と正極/PEO の表面反応成分の一部がオーバーラップすることによってフィッティングがうまくできなかったためである。本項では拡散成分を除去した等価回路を用いて表面反応の2成分に関する抵抗値を求め、活性化エネルギーの変化を求めた。

求めた活性化エネルギーを次頁以降に示す。 WO_3/PEO の表面反応成分の活性化エネルギーは充放電深度によらずほぼ一定でその値は約 75 kJ/mol であった。 $\text{LiCoO}_2/\text{PEO}$ の表面反応成分の活性化エネルギーも充放電深度によらずほぼ一定であり、その値は約 85 kJ/mol であった。 WO_3 および LiCoO_2 では LiCoO_2 の方が導電性が高いので活性化エネルギーの値は低くなると予想されたが、結果はその逆となった。この原因の1つの可能性として、 WO_3 はしっかりとした三次元構造を有しているので Li^+ がホスト内にインターカレートをする際に、静電気力によって Li^+ の導電のパスが阻害されない。一方 LiCoO_2 は二次元のレイヤー構造を有するため、 Li^+ のホスト内へのインターカレートが行われる際に静電気力によってレイヤーを引きつけてしまう。したがって Li^+ の導電のパスが阻害される形となりインターカレーションが WO_3 に比べて行われにくくなり、その結果、活性化エネルギーの上昇に寄与するものと考えられる。

Li/PEO の表面反応成分の活性化エネルギーは WO_3/PEO および $\text{LiCoO}_2/\text{PEO}$ の活性化エネルギーと比較して値がばらついているので特定は難しいが、 $50\sim 70\text{ kJ/mol}$ となった。値がばらついた理由として考えられるのは、 Li/PEO の Cole-Cole plot 上に現れる半円成分は正極/PEO の成分に比べて小

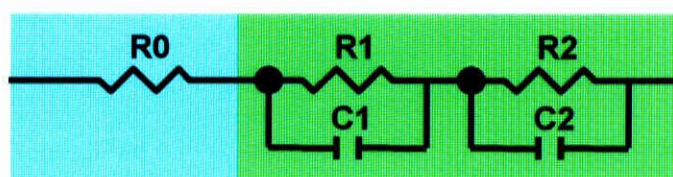


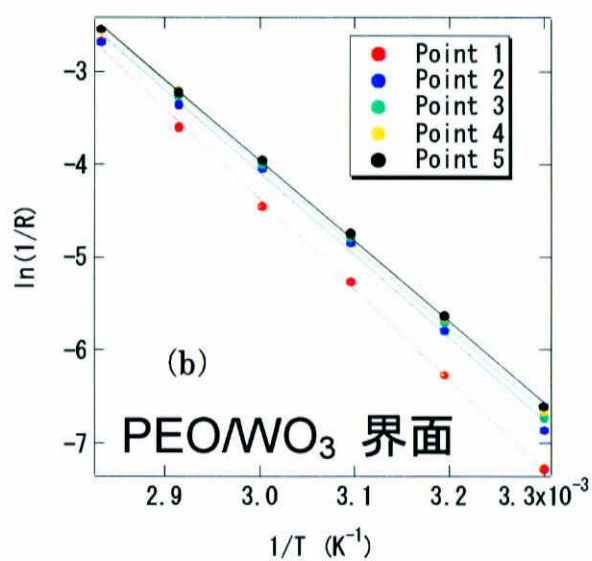
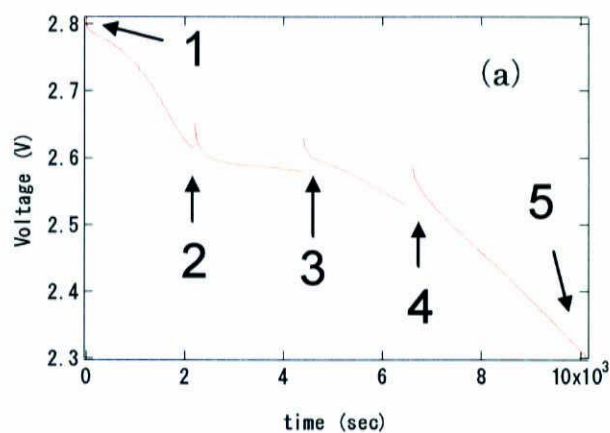
Fig.3-32 フィッティングに用いた等価回路

R0 電解質等オーム損

R1 PEO/Liの界面移動

R2 正極/PEOの界面移動

さいものであり、この2成分の反応は互いに近い周波数で行われるため **Cole-Cole plot** 上では一部がオーバーラップして現れる。その結果、小さな半円成分は大きな半円成分に飲み込まれてしまい、最適なフィッティングがなされなかったために活性化エネルギーの値がばらついたものと考えられる。



Table

| Point | PEO/WO ₃ (kJ/mol) | Li/PEO (kJ/mol) |
|-------|------------------------------|-----------------|
| 1 | 80.8 | 72.9 |
| 2 | 73.8 | 71.4 |
| 3 | 73.8 | 57.8 |
| 4 | 72.9 | 66.2 |
| 5 | 72.1 | 63.1 |

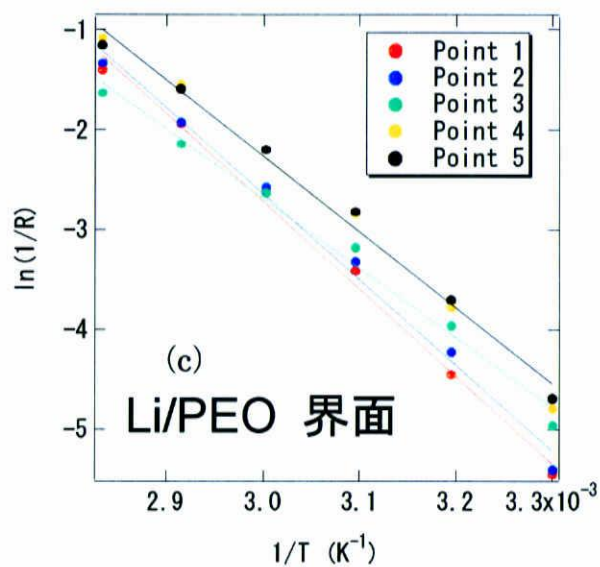
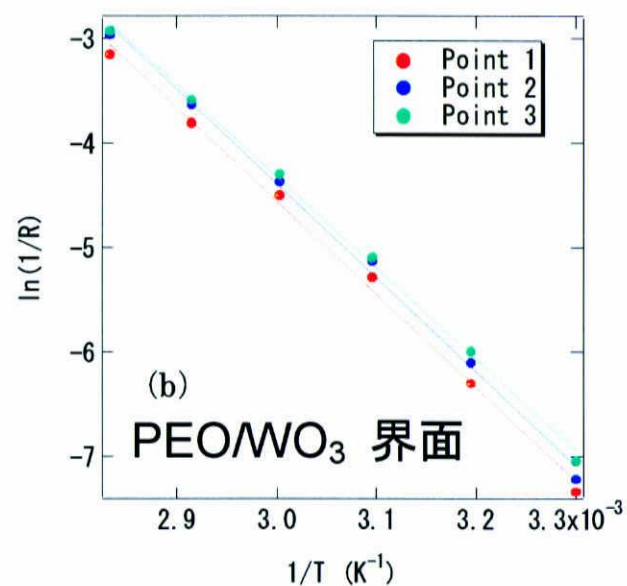
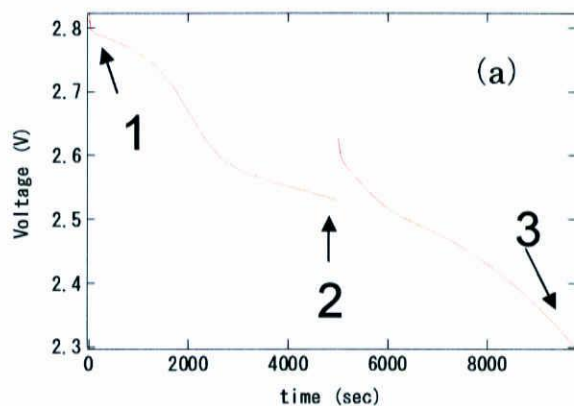


Fig.3-33 WO₃ 30min 膜・活性化エネルギーの放電深度依存性
 (a)充放電曲線 (b)PEO/WO₃ 界面反応成分のアレニウスプロット
 (c) Li/ PEO 界面反応成分のアレニウスプロット
 Table : 活性化エネルギーの変化のまとめ



Table

| Point | PEO/WO ₃ (kJ/mol) | Li/PEO (kJ/mol) |
|-------|------------------------------|-----------------|
| 1 | 74.4 | 68.1 |
| 2 | 75.1 | 66.5 |
| 3 | 72.9 | 67.6 |

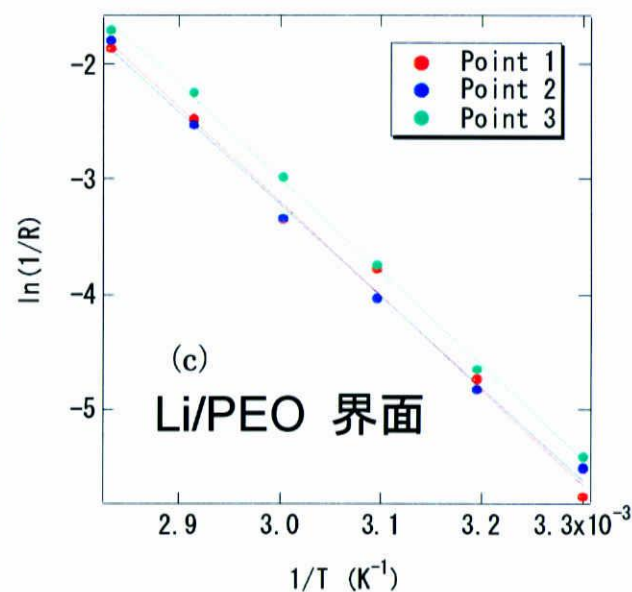
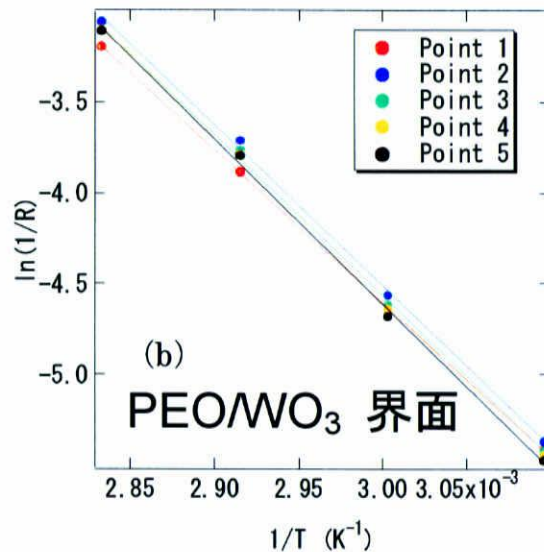
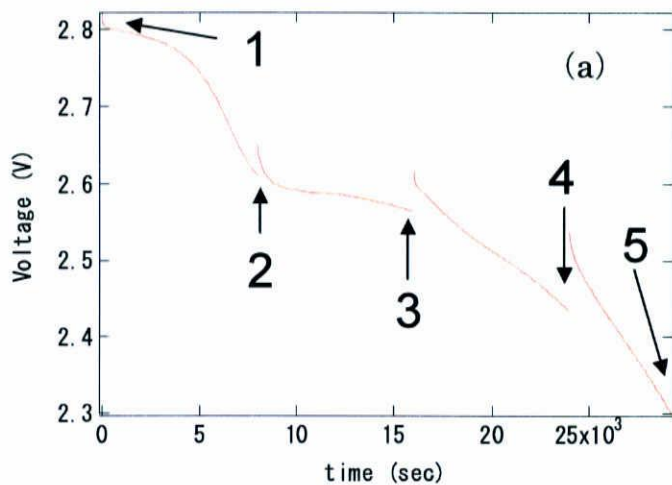


Fig.3-34 WO₃ 1h 膜・活性化エネルギーの放電深度依存性
 (a)充放電曲線 (b)PEO/WO₃ 界面反応成分のアレニウスプロット
 (c) Li/ PEO 界面反応成分のアレニウスプロット
 Table : 活性化エネルギーの変化のまとめ



Table

| Point | PEO/WO ₃ (kJ/mol) | Li/PEO (kJ/mol) |
|-------|------------------------------|-----------------|
| 1 | 70.4 | 43.9 |
| 2 | 73.7 | 52.1 |
| 3 | 73.9 | 54.2 |
| 4 | 74.8 | 52.1 |
| 5 | 75.5 | 51.7 |

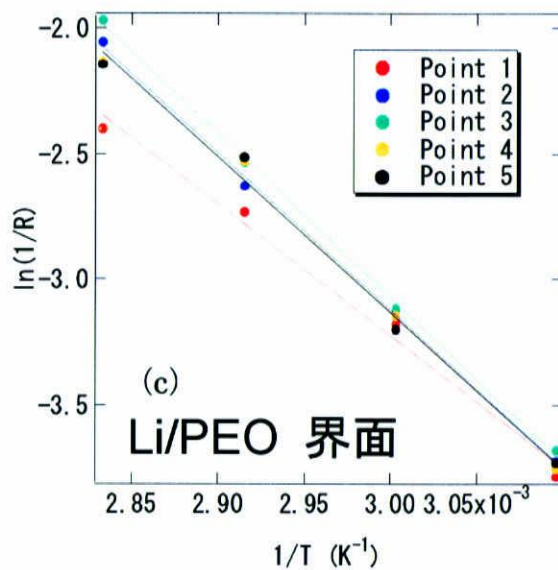
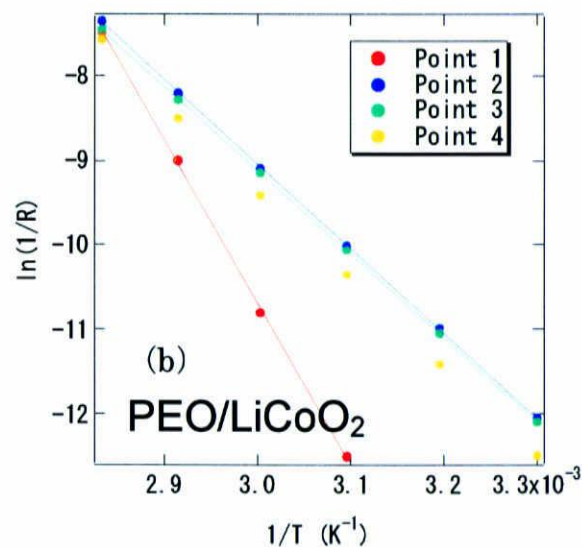
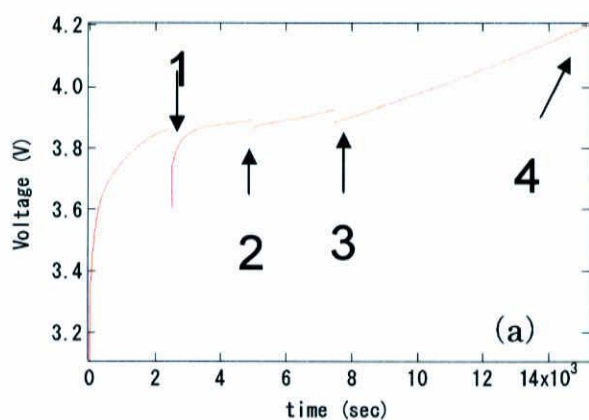


Fig.3-35 WO₃ 2h 膜・活性化エネルギーの放電深度依存性
 (a)充放電曲線 (b)PEO/WO₃ 界面反応成分のアレニウスプロット
 (c) Li/ PEO 界面反応成分のアレニウスプロット
 Table : 活性化エネルギーの変化のまとめ



Table

| Point | PEO/LiCoO ₂ (kJ/mol) | Li/PEO (kJ/mol) |
|-------|---------------------------------|-----------------|
| 1 | 160 | 69.6 |
| 2 | 83.3 | 65.8 |
| 3 | 82.3 | 62.3 |
| 4 | 87.1 | 56.5 |

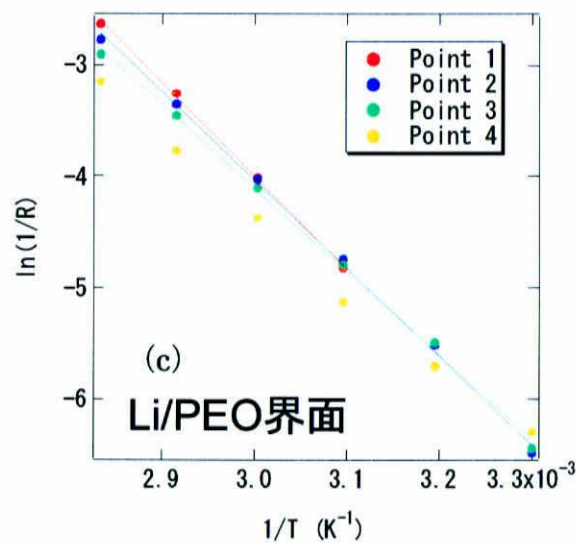
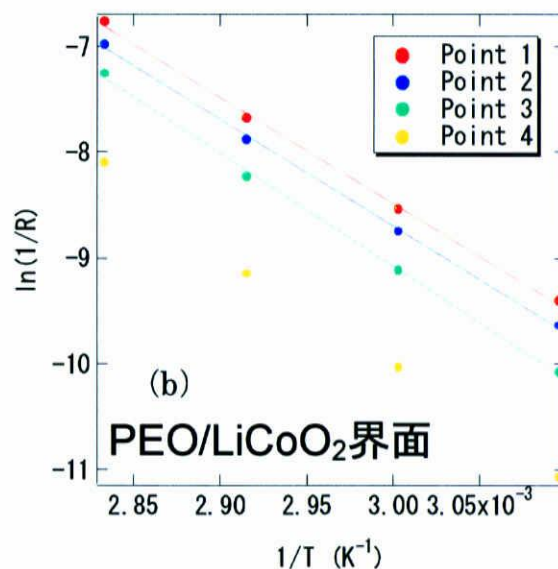
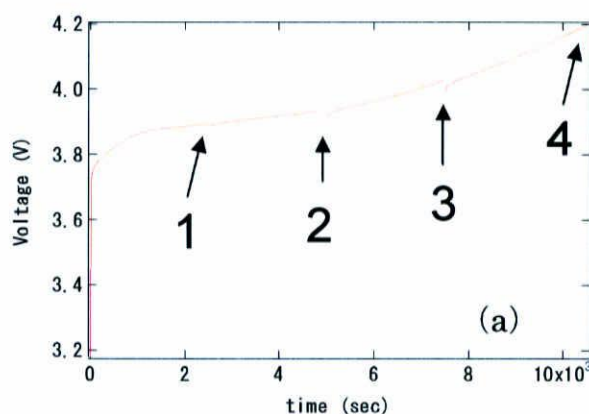


Fig.3-36 LiCoO₂ 30min 膜・活性化エネルギーの放電深度依存性
 (a)充放電曲線 (b)PEO/WO₃ 界面反応成分のアレニウスプロット
 (c) Li/ PEO 界面反応成分のアレニウスプロット
 Table : 活性化エネルギーの変化のまとめ



Table

| Point | PEO/LiCoO ₂ (kJ/mol) | Li/PEO (kJ/mol) |
|-------|---------------------------------|-----------------|
| 1 | 82.9 | 68.3 |
| 2 | 83.6 | 61.8 |
| 3 | 88.5 | 60.4 |
| 4 | 92.8 | 45.4 |

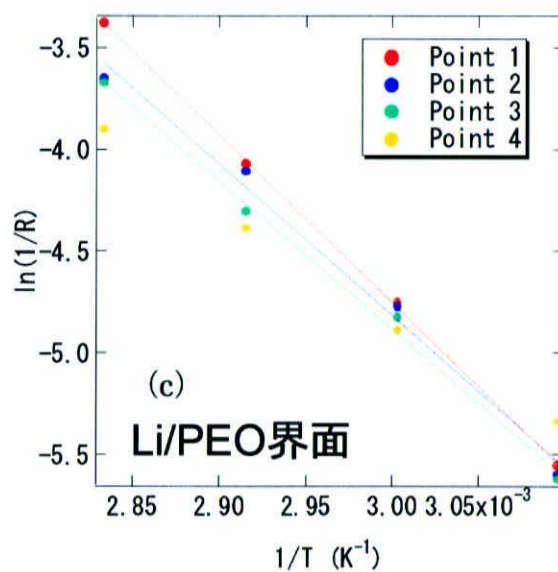
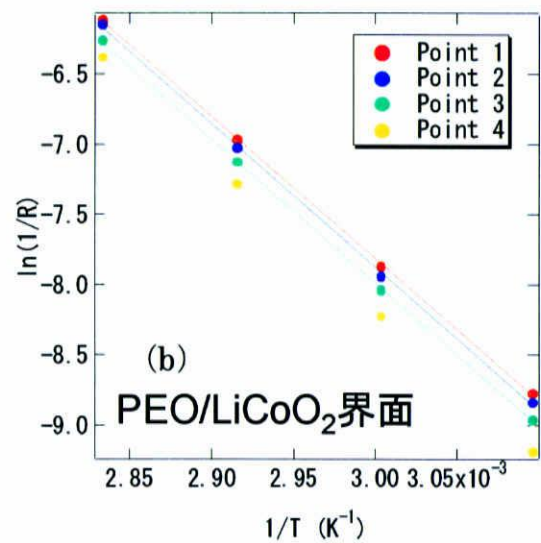
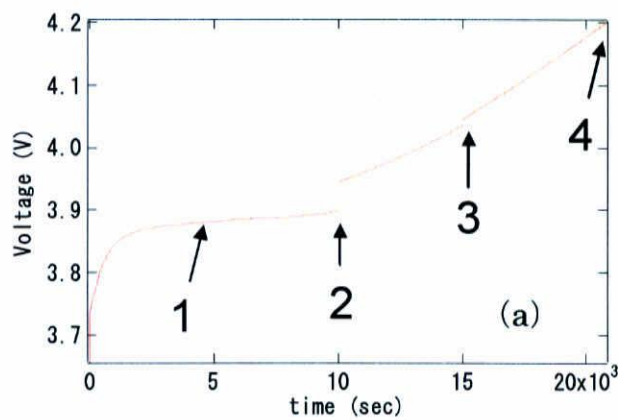


Fig.3-37 LiCoO₂ 1h 膜・活性化エネルギーの放電深度依存性
 (a)充放電曲線 (b)PEO/WO₃ 界面反応成分のアレニウスプロット
 (c) Li/ PEO 界面反応成分のアレニウスプロット

Table : 活性化エネルギーの変化のまとめ



Table

| Point | PEO/LiCoO ₂ (kJ/mol) | Li/PEO (kJ/mol) |
|-------|---------------------------------|-----------------|
| 1 | 84.1 | 63.6 |
| 2 | 85.1 | 81.7 |
| 3 | 85.5 | 59.3 |
| 4 | 88.7 | 70.9 |

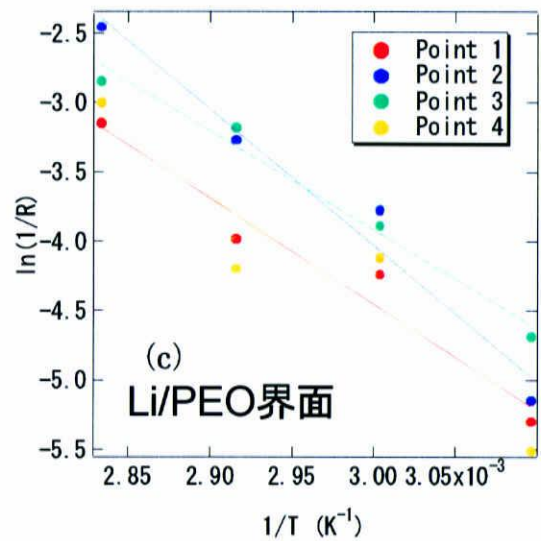


Fig.3-38 LiCoO₂ 2h 膜・活性化エネルギーの放電深度依存性
 (a)充放電曲線 (b)PEO/WO₃ 界面反応成分のアレニウスプロット
 (c) Li/ PEO 界面反応成分のアレニウスプロット
 Table : 活性化エネルギーの変化のまとめ

第4章 総括

4-1 薄膜の作製

LiCoO_2 スパッタ薄膜電極を作製するために基板をアルミナ、ガラス、石英、Auに変更して行った。アルミナ基板では不純物のない薄膜が作製されたが基板の表面の粗さに影響を受けて作製される膜も著しく粗いものが作製された。ガラス、石英基板では緻密な膜が作製されたが、スパッタ後のアニールの段階で膜が基板と反応しLiが吸い込まれることによって、作製される膜は不純物を含むものであった。Au基板においてはガラス基板の時に比べて緻密さは劣るものの不純物も観察されず、結晶性の高い良好な膜が作製され、本研究に適した膜が作製された。 WO_3 薄膜電極についてもAu基板を用いることで本研究に適した膜が作製された。最適なスパッタ条件は LiCoO_2 , WO_3 ともにスパッタガス種にArを0.4 Paでフローし、スパッタ出力100 Wであった。アニーリングは750℃で30 minであった。

4-2 インピーダンス測定用セルの最適化

スパッタ電極を用いたインピーダンス解析を行うにあたり測定用セルの最適化を行った。本研究では電解液を用いた実験では加圧式2極セル、コインセル、ブロックセル、ビーカーセルを用いた。

加圧式2極セル、コインセルでは電解液の濃度変化がインピーダンススペクトルに応答し難く一貫性のあるデータを得ることができなかった。ブロックセルでは液漏れなどセルの構造上の問題から実験を断念した。ビーカーセルにおいてはおよその電極反応の傾向をインピーダンススペクトルに応答させることが可能となったがスパッタ電極と電解液の接触面積が測定毎に変化するため、完全な電極反応の挙動をつかめるには至らなかった。最後にPEO固体電解質を用いた加圧式2極セルで測定を行った結果、一貫したデータを得ることに成功した。

4-3 電極反応機構解析

電解液濃度の影響について、電解液濃度が低くなるにつれて、はじめは電極

反応の抵抗値の上昇はわずかであるが、電解液濃度が極端に低くなると、その抵抗値が急激に上昇するということがわかった。抵抗の値は電極反応に参加できる Li の数が影響しており、反応に参加できる Li の数が少なければ電極反応の抵抗は高く、反応に参加できる Li の数が多ければ電極反応の抵抗は低くなる。しかし、電解液がある一定の濃度以上になると電極の反応面積が限られているので抵抗の値が変化しなくなるものと考えられる。また、これらの現象は EC/DEC、DMSO 溶媒で同じ結果であったので電解液種に関係なく電極反応の様式は変わらないことが確認された。

PEO 固体電解質を用いたセルのインピーダンススペクトルについて、応答するスペクトルは Li/PEO および PEO/正極のイオン界面移動の 2 つの要素から構成されることがわかった。三次元構造のホストの場合 (WO_3)、反応の 2 要素の時定数はほぼ等しく、分離は明確でないが、二次元ホストの場合 (LiCoO_2)、電極の膜厚が増すほど 2 要素分離が明確になった。 LiCoO_2 の 2 要素について Li/PEO のイオン移動成分の時定数は膜厚に依存性は確認されなかったが、PEO/ LiCoO_2 のイオン移動成分の時定数はその膜厚に依存性が確認された。この原因として、Li のインターカレート反応が起こる際、電子が集電体側から電解質側の電極界面へ移動する時に、二次元構造と三次元構造ではその伝導のパスが異なるためであると考えられる。すなわち、電極反応のインターカレートの速度の違いは電極構造内を電子が移動できる自由度で決定されると考えられる。

最後に各反応成分の活性化エネルギーであるが、PEO/ WO_3 界面の活性化エネルギーは約 75kJ/mol 、PEO/ LiCoO_2 界面の活性化エネルギーは約 85kJ/mol 、Li/PEO 界面の活性化エネルギーは約 $50\sim 70\text{kJ/mol}$ であった。 WO_3 および LiCoO_2 では LiCoO_2 の方が導電性が高いので活性化エネルギーの値は低くなると予想されたが、結果はその逆となった。この原因の 1 つの可能性として、 WO_3 はしっかりとした三次元構造を有しているので Li^+ がホスト内にインターカレートをする際に、静電気力によって Li^+ の導電のパスが阻害されない。一方 LiCoO_2 は二次元のレイヤー構造を有するため、 Li^+ のホスト内へのインターカレートが行われる際に静電気力によってレイヤーを引きつけてしまう。したがって Li^+ の導電のパスが阻害される形となりインターカレーションが WO_3 に比べて行われにくくなり、その結果、活性化エネルギーの上昇に寄与するものと考えられる。

参考文献

- [1] 入門 固体化学
L. Smart・E. Moore 著 河本邦仁・平尾一之 訳 化学同人
- [2] ウェスト固体化学入門
A. R. West 著 武田保雄ほか 訳 講談社
- [3] M. S. Mattsson, Solid State Ionics 131 261-273 (2000)
- [4] 中山将伸、修士論文、東京工業大学 (1999)
- [5] Nancy J. Dudney, Young-Il Jang, Journal of Power Sources 119-121 300-304 (2003)
- [6] M. Mizuhara, F. Ito, S. Deki, Journal of Power Sources 146 365-370 (2005)
- [7] M. Itagaki, N. Kobari, S. Yotsuda, K. Watanabe, S. Kinoshita, M. Ue, Journal of Power Sources 148 78-84 (2005)
- [8] リチウムイオン二次電池 第二版
芳尾真幸／小沢昭称 編 日刊工業新聞社
- [9] 羽場優樹、修士論文、三重大学 (2006)
- [10] 吉村 健、修士論文、三重大学 (2006)
- [11] リー 無機化学
J. D. Lee 著 浜口 博・菅野 等 訳 東京化学同人
- [12] リチウムイオン二次電池の話
西 美緒 著 裳華房