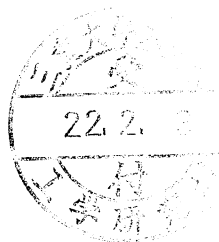


PLD 薄膜電極における 界面イオン移動の 交流法による機構解析



平成 21 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

榊原 隆文

目次

序章

1	はじめに	2
2	リチウム二次電池	3
3	電池に求められる特性	5
4	正極活物質材料の比較	7
5	LiMn ₂ O ₄ 系正極材料	8
6	リチウムマンガン酸化物スピネル	10
7	液系電解質について	14
8	電極 / 電解質の界面反応機構（電気二重層）について	15
9	本研究の目的	16

第 1 章 電極材料の合成

1-1	固相法を用いた LiMn ₂ O ₄ の合成（PLD ターゲット用）	18
1-2	X 線回折法の原理・測定条件について	18
1-3	X 線回折測定を用いた LiMn ₂ O ₄ 構造評価	20

第 2 章 PLD 法を用いた薄膜電極の作製

2-1	PLD 薄膜を用いる理由	22
2-2	PLD 法の原理・成膜条件について	22
2-3	走査電子顕微鏡解析（SEM）の原理・測定法	24
2-4	薄膜の作製と評価	24
2-4-1	X 線回折測定を用いた PLD 薄膜の構造評価	24
2-4-2	走査電子顕微鏡解析（SEM）を用いた薄膜の評価	25

第 3 章 直流電気化学測定

3-1	電気化学セルを用いた電極特性の確認	28
3-1-1	3 極式ビーカーセルの作製	28
3-1-2	定電流充放電測定による電極特性の確認	29
3-1-3	電解質組成変化における定電流充放電測定の相関	30
3-1-4	電解質組成変化における CCV 曲線と OCV 曲線の相関調査	31

第 4 章 交流インピーダンス法を用いた界面抵抗の解析

4-1	交流インピーダンススペクトルに表れる界面抵抗成分の分離	35
4-1-1	交流インピーダンス法に関する基本原理	35
4-1-2	インピーダンススペクトルにおける Cole-cole plot の成分解析	35
4-2	電解液種と電極/電解質界面における電荷移動抵抗の相関調査	38
4-2-1	溶媒が支配する因子について	38
4-2-2	種々の溶媒を用いた電極/電解質界面における電荷移動抵抗の相関調査	38
4-3	電極組成($\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$)と電極/電解質界面における電荷移動抵抗の相関調査	40
4-3-1	種々の電解液濃度を用いた電極/電解質界面における電荷移動抵抗の相関	40
4-3-2	Li 空孔量と電極/電解質界面における電荷移動抵抗の相関	43
4-4	種々の電解液濃度を用いた異なる電極組成における電極表面状態の調査	45
4-4-1	インピーダンススペクトルにおける電気二重層容量について	45
4-4-2	キャパシタンス (二重層容量) に着目した電極の表面状態評価	45
4-4-3	アニオン特異吸着による活性化エネルギーへの影響の調査	49

第 5 章 総括

5-1	薄膜の作製	51
5-2	直流電気化学測定	51
5-3	交流インピーダンス測定	52
5-4	今後の展望	54
参考文献		55
謝辞		56

序章

1-1 はじめに

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。これまでルクレンシェ型乾電池、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機器の高性能化へ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、正極に水酸化ニッケルを用いたニッケル水素二次電池が 1990 年に開発され、さらに 1991 年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 HEV (ハイブリッドカー) 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 HEV 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、同クラスのガソリン車と比較した場合、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)。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、その後、この規制は一部修正され、ZEV 以外の低排ガス車の導入も認めるようになった。

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、高いエネルギー密度を示し、高速充放電が可能となるリチウムイオン電池の開発にしのぎが削られている。

1-2 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或いはインターカレーション可能なリチウム金属酸化物である。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. サイクル寿命が長い

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、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密度(Wh / kg)の電池を得ることが可能である。その理論容量は、3861Ah/kg(鉛電池の鉛の理論容量 258Ah/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高エネルギー密度化が可能であり、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.1-1^{[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リチウムイオン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。

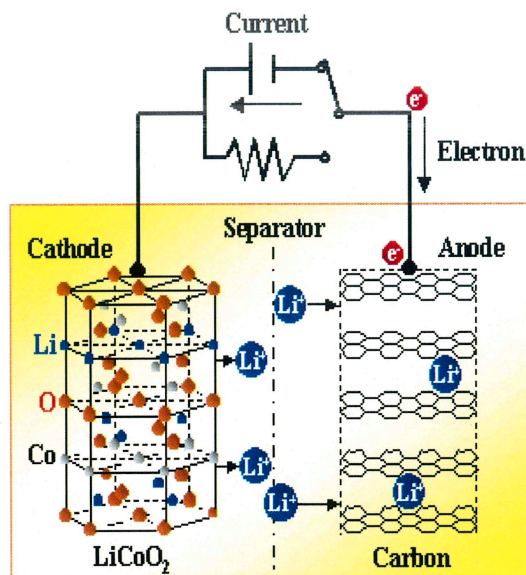


Fig.1-1 Li イオン電池の構造

1. 炭素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（相変化、電気的接触不良）
3. 正極上での電解液の反応

2. 安全性への不安

放電時には炭素中 Li が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ことが分かっている。再析出するリチウムが、速やかに炭素中にインターカレートすれば問題がないが、金属として析出すると危険

である。樹枝上ないしは針状の結晶（デンドライト）（Fig.1-2）や微細な粒子状結晶として析出することがある。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。

また、大型電池では、可燃性の溶媒が多量に存在するので、発火した際には、大きな事故に繋がる。このような事故はこれまでに間々起こっている。

活性の高い部分に集中して
Li が析出しやすい

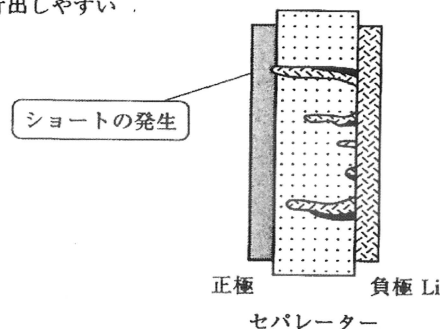


Fig.1-2 デンドライト結晶の生成

1-3 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. 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（EV、HEV では - 30～60℃での作動が要求され）。

3. 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電池の需要がままある。とくに、HEV では、高い出力密度 ($> 1 \text{ kW} / \text{dm}^3$) が要求される。一般に電池の放電では、電流を上げると電圧が下がる傾向がある。高い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。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。

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。

1-4 正極活物質材料の比較

正極活物質材料としては、現在、主に LiCoO_2 系材料が使用されている。この LiCoO_2 の合成は比較的容易であり、安全性も LiNiO_2 系より確保しやすい特徴がある。ただ Co の原料は高価で産地が限られ、地域紛争や価格変動に対する懸念がある。純粋な LiNiO_2 は Co 系に比較して、エネルギー容量は高いが、焼成温度が高く均質な合成が困難であり、Li と Ni のサイト交換も起こりやすくサイクル特性が良くない。また安全性の確保が困難であるので、Ni サイトに Co を 20 mol% 程度置換したものが多く試みられている。

ここで正極活物質に望まれる特性としては、以下のようなものがある。

- ・活物質表面での電気化学反応が早いこと
- ・活物質表面に生じる反応生成物が速やかに電極表面から脱離、逸散すること
- ・電子伝導性が高いこと
- ・電解液との反応性が小さいこと
- ・電解液に溶解しないこと
- ・高い電位を持つこと（酸化力が強いこと、結晶構造からリチウムが抜けやすいこと）
- ・長期間にわたって安定であること
- ・低コストで資源的に豊富である
- ・人体に安全、無害なこと

LiMn_2O_4 系正極材料の特徴は、まず電池の製造コストが低減できることである。即ち Co 系に比べ材料費が 1/3～1/5 くらいになる。マンガン原料の埋蔵量はコバルトの約 600 倍もあると推定され、世界の多くの地域から入手が容易である。更に過充電に強いという項目があげられる。これは LiMn_2O_4 はスピネル構造を有しており、充電の際、この正極材料からリチウムを全部抜いていっても、正極材料の母構造は変わらないということに起因している。一方 LiCoO_2 は岩塩構造を有し、元々の Li の比率の約 5 割ほどしか Li を引き抜くことができない。Ni 系ではこの値が約 7 割と言われている。即ち Co 系や Ni 系ではこの値を超えて充電すると(過充電状態と呼ぶ)、母体結晶構造が崩れて、可逆的な充放電サイクルができなくなり二次電池の機能を失う。

このような状態を防ぐため、コバルト系では過充電保護回路が必要で、しかも充電時の充電電圧の制御を厳しくしなければいけない。一方、マンガン系で

はこの保護回路を不要にできる可能性があり、また充電器の設計が容易になる。従ってこの部分でも製造コストを低減できる。

安全性と関係する充電時の正極材料から酸素が脱離し始める温度は Ni 系が最も低く、次に Co 系であり、Mn 系が最も高い。これらの 3 種類の正極活物質材料系とそれらを用いた二次電池の特徴を Table1-1 に示した。理論エネルギー容量は正極から完全に Li を引き抜いたときの値であるが、上述のような理由とサイクル安定性から実用的な限界エネルギー容量が見積もることができる。LiMn₂O₄ の重量当たりの限界エネルギー容量は LiCoO₂ に比較して若干低い。

Table.1-1 正極材料の比較

項目	LiCoO ₂ 系	LiNiO ₂ 系	LiMn ₂ O ₄ 系
平均動作電圧	3.6	3.5	3.8
理論エネルギー容量 (mAh/g)	295	295	148
実用的限界エネルギー容量 (mAh/g)	145	200	135
熱安定性	やや不安定	不安定	安定
安全対策	複雑な対策	複雑な対策	簡易な対策
遷移金属資源の豊富さ	希少	Co よりは豊富	非常に豊富
原料コスト	高い	中間	安い

1-5 LiMn₂O₄ 系正極材料

1 サイクル特性の改良

LiMn₂O₄ の合成と結晶構造に関する研究は 1950 年代からあったが、二次電池を意図した研究は 1980 年代の初めから報告されている。

スピネル系 Mn 正極材料はコストと安全性の利点があると言われながら実用化が進まず Co 系材料に比べ遅れていた。この理由の大きな点は、二次電池の特徴である充放電を繰り返しできる回数が従来の開発においては極端に短かったことに依る。

この改良に多くの研究がなされ、サイクル特性に及ぼす下記のような多くの要因を検討されながら進展してきた。

1) 出発原料や合成方法の多様性

Li の原料としては炭酸塩、水酸化物塩、硝酸塩、Mn の原料としては Mn のイオン価数の異なる種々の酸化物や炭酸塩があり、これらを反応させ LiMn_2O_4 の合成を行うための焼成温度は、 $300\sim 1000^\circ\text{C}$ と広い範囲に渡っていた。

2) 高温で発生する酸素欠損の制御や単一スピネル相の合成の困難さ

LiMn_2O_4 系では、第一の臨界温度以上になると酸素の放出が起こり、より温度が高い第二の臨界温度以上になると酸素の急激な放出と LiMnO_2 の生成が見られる。この二つの臨界温度($700\sim 1000^\circ\text{C}$ 程度の間にある)は組成と焼成時の酸素分圧に依存している。従って焼成雰囲気ガスの選択と第一の臨界温度を超えた温度での焼成では冷却条件をうまく設定しないと安定した材料の合成ができない。焼成後、穏やかに冷却すると可逆的に放出した酸素を取り組め、サイクル特性の向上に効果があると言われている。

3) Mn の 3 価イオンの依存による結晶構造の歪みの出現と制御

LiMn_2O_4 では Mn イオンは 3 価と 4 価が 1 : 1 に含まれているので、平均イオン価数として 3.5 価になる。Mn の 3 価イオンは電子構造の配置から、Mn³⁺ 価イオンを含む割合により、化合物の結晶構造が変わる温度が室温付近に存在しており、好ましくない現象である。

従って Mn³⁺ 価イオンの割合を減少させ結晶構造の歪みを制御するため、Mn イオンが結晶格子の中で占める位置(サイト)に別なイオンを導入して Mn イオンを置換させている。この時 Mn のイオン価数より小さなものを選ばれる。この例として Li、Mg、Zn、Fe、Ni および Co 等があり、サイクル特性を改善している。

2 高温特性の改良

次世代リチウム二次電池として開発が進められている EV 用の大容量リチウム二次電池には、製造コストではるかに有利な LiMn_2O_4 系が正極として期待されているが、そのような電池は使用温度が 60°C 程度になる。ところが、 LiMn_2O_4 系において未だに未解決の大きな問題が高温での特性の劣化である。保存性やサイクル特性が高温で劣化するが、それは LiMn_2O_4 から Mn が電解液に溶解出すためである。そのため粒子形状を大きくして表面積の相対比を下げたり、容量を犠牲にして Mn サイトの一部を他元素で置換して Mn を安定化して対応しているのが現状である。 LiMn_2O_4 結晶中の Li イオンと Mn イオンは低い温度でもかなり拡散しやすく、酸素欠損や陽イオン欠損もちょっとした合成条件の違いで大きく変わる。Mn³⁺、Mn⁴⁺ の電子状態が d^4 、 d^3 と Co^{3+} や Ni^{3+} に比べて空

の d 軌道が多く、そのため有機電解液の配位子が結合しやすいことから、Mn の溶出は LiMn_2O_4 系スピネルに本質的な現象で、避けることができないものと思われる。従って高温において LiMn_2O_4 系スピネルの性能を維持するためには対症療法的な対応が必要となる。

1-6 リチウムマンガン酸化物スピネル

リチウムマンガン酸化物スピネル LiMn_2O_4 は正スピネル(空間群 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$)で立方最密充填した酸素アニオン 32 個(32 サイト)を単位格子中に含み、A カチオンである Li^+ イオンは四面体サイト 8a を B カチオンである遷移金属 Mn が八面体サイト 16d に占有している。スピネル構造中には空の八面体サイト 16c と四面体サイト 8b、48f が存在し、各サイトは面共有で全て相互につながっており、 Li^+ イオンが更に挿入できる三次元拡散格子を有する。Fig.1-3 にスピネル構造と内部サイトの相互関係を示す。リチウムが位置する 8a 四面体サイトは 4 つの 16c 八面体サイトと面共有しており、リチウムイオンが拡散可能な内部間隙空間を連続的に結んでいる。

Fig.1-4 に 3 成分 Li-Mn-O の相図を示す。この相図を一部拡大したものを Fig.1-5 に示す。Li-Mn-O 系で化学量論スピネルと欠損スピネルは、 Mn_3O_4 と $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ と $\lambda\text{-MnO}_2$ の線上に位置し、また欠損マンガンスピネル $\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) は Mn_3O_4 と $\lambda\text{-MnO}_2$ 間に位置する。 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ と $\lambda\text{-MnO}_2$ の線上に位置する欠損リチウムマンガンスピネルはマンガンの平均酸化状態が 4+ である。化学量論岩塩相である $\text{Li}_z\text{Mn}_{3-z}\text{O}_3$ は MnO ($z=0$) と Li_2MnO_3 ($z=2$) の線上に位置する。

LiMn_2O_4 を結ぶ三角形は、リチウムマンガン酸化物スピネルの中で特に興味深い領域である。

$\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 化合物 ($0 < x < 0.33$) は、化学量論スピネルであり、 LiMn_2O_4 ($x=0$) と $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.33$) を結ぶ線上に位置し、欠損スピネル相は $\text{Li}_{1-\sigma}\text{Mn}_{2-\sigma}\text{O}_4$ ($0 < \sigma < 0.11$) で表され、 LiMn_2O_4 ($\sigma=0$) と $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ ($\sigma=0.11$) を結ぶ線上に位置する。

これらの系で $\text{LiMn}_2\text{O}_4(\text{Li}_{(8a)}[\text{Mn}_2]_{(16d)}\text{O}_4)$ は最も研究されている。この LiMn_2O_4 中の四面体サイト(8a)からリチウムを一つ電気化学的に抽出すると、 Li/Li^+ に対し約 4 V の電位が起こる。($\text{LiMn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_4$ ($\lambda\text{-MnO}_2$)) 一方、八面体サイト(16c)にリチウムイオン一つを挿入させると、 Li/Li^+ に対し約 3 V の電位が生じる。($\text{LiMn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ (LiMnO_2)) LiMn_2O_4 にリチウムを挿入させるとマンガン平均酸化状態が 3.5 から 3 に還元される。ホスト構造内にヤーン・テラーイオン (Mn^{3+}) が 50% 以上存在すると立方晶から正方晶に歪み、 $c/a=1$ から $c/a=1.16$ にな

り、体積が 6%増加する。これにより正極活物質の粒子の表面間の電子的接触が低下し、容量の低下を招く。

欠損スピネル $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9(\text{Li}_{0.89}\square_{0.11}[\text{Mn}_{1.78}\square_{0.22}]\text{O}_4)$ と化学量論スピネル $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}(\text{Li}[\text{Li}_{0.33}\text{Mn}_{1.67}]\text{O}_4)$ は約 3 V で LiMn_2O_4 より優れた電気特性を示す。Gummow らによってリチウムマンガンスピネルの電気化学特性に関して、重要な関係があることが分かった。彼らは Fig.1-6 にある $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ - Li_2Mn_3 - MnO_2 の相図を用いた。 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ と $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ はマンガン酸化状態が 4+ である。

高いマンガン酸化数をもつこの 2 つはかなりの量のリチウムをスピネル構造中に挿入できる。ヤーン・テラー効果の始まりは Fig.1-10 で LiMnO_2 と $\text{Li}_{6.5}\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ を結ぶ線で結ばれる。

LiMn_2O_4 と $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ を結ぶ欠損スピネル $\text{Li}_{1-\sigma}\text{Mn}_{2-\sigma}\text{O}_4$ ($0 < \sigma < 0.11$) はリチウムサイト 8a とマンガンサイト 16d サイトの両方に欠損があり、 $\text{Li}/\text{Mn}=0.5$ である。それらの組成、言い換えれば Mn の平均酸化状態は焼成温度に依存しており、 400°C で焼成すると $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9(\text{Mn}^{4+})$ 、 850°C で焼成すると $\text{LiMn}_2\text{O}_4(\text{Mn}^{3.5+})$ になる。このことはリチウムマンガンスピネルを理解するような外部要因ではなく、Mn の平均酸化状態、格子定数 a の値、8a サイトと 16d サイトの Li と Mn の分布といった内部要因と密接に関連していることを示唆している。 σ の値が大きくなればなるほど 4 V での容量が低下し、格子定数 a が小さくなればなるほど 3 V でのサイクル特性が良くなる。

LiMn_2O_4 と $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ を結ぶ化学量論スピネル $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 化合物 ($0 < \sigma < 0.33$) では、マンガンが占有している 16d サイトにリチウムが一部置換されている。立方晶での格子定数 a は、八面体サイト 16d へリチウムが置換され、またマンガン平均酸化状態が 3.5+ から 4+ に増加することにより、 $a=8.232\text{ \AA}$ ($\sigma=0$) から $a=8.137\text{ \AA}$ ($\sigma=0.33$) に減少する。4 V での容量が小さいにも関わらず、化学量論の LiMn_2O_4 と比較して、わずかにリチウムリッチな $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.1$ など) は良好なサイクル特性が得られる。Gummow らによるとこれは充電後と放電後の体積変化が小さく、放電し終わったときにヤーン・テラー歪みが起こる可能性がないためと報告している。一方 Xia らは LiMn_2O_4 を充電し $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ にするとき $0.7 < x < 0.9$ で二相領域が存在しているために容量が低下し、リチウムリッチなものは一相反応で進むために高可逆性が得られると報告している。

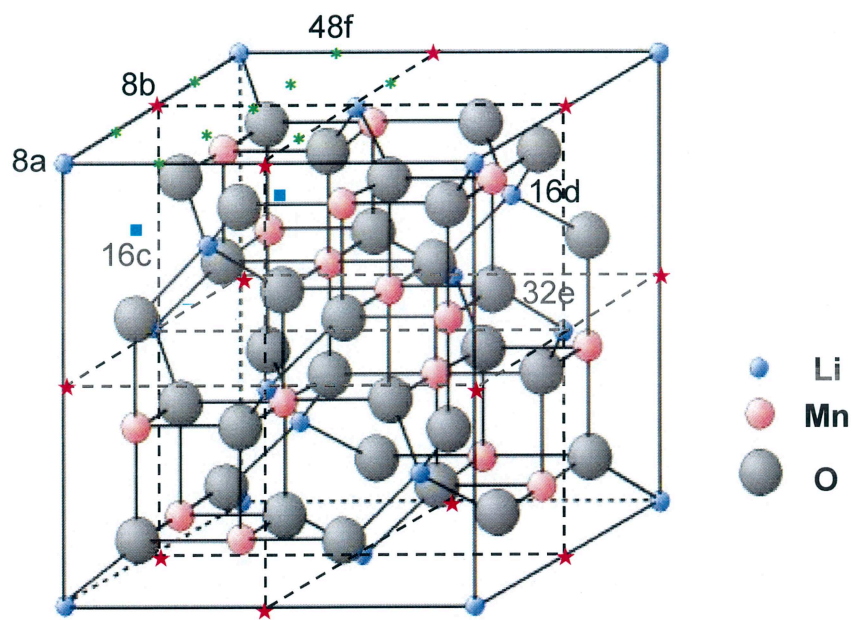


Fig.1-3 スピネル構造と内部サイトの相互関係

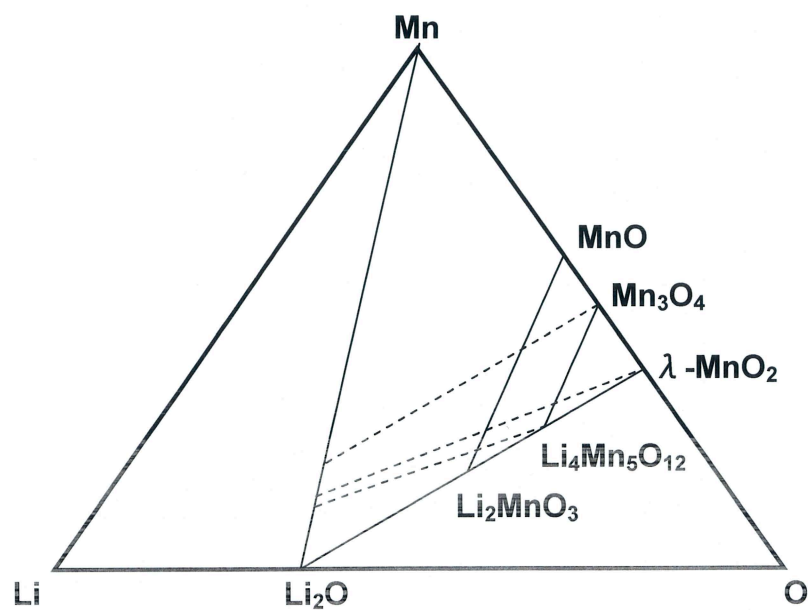


Fig.1-4 成分 Li-Mn-O の相図

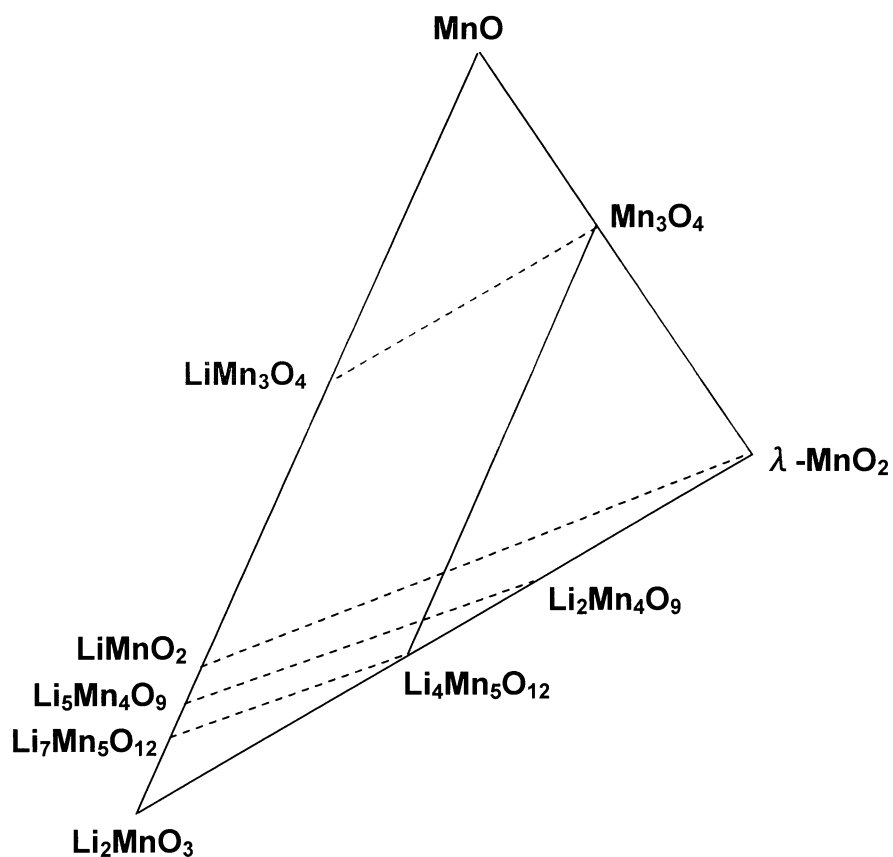


Fig.1-5 成分 Li-Mn-O の相図の一部拡大

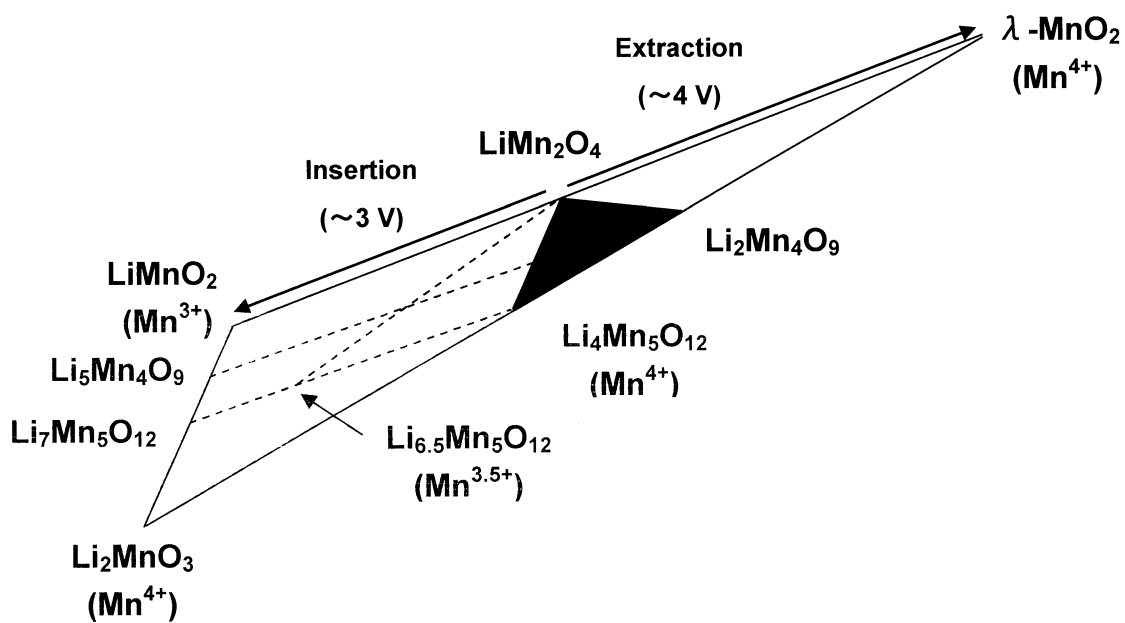


Fig.1-6 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ - Li_2MnO_3 - MnO_2 の相図

1-7 液系電解質について

リチウムイオン二次電池には、リチウムイオンを輸送するための電解質が不可欠である。優れた電池性能を得るには適切な電解質設計の基準を確立しておく必要がある。電池の電解質が備えるべき性質としては、以下のようなものがある。

1. リチウムイオン伝導率が高い。
2. 広い電位範囲において安定、電気化学的に安定な電位範囲（電位窓）が広い
3. 広い温度範囲において安定、熱的（化学的）に安定である
4. 活物質や電極集電体など電池内の他の材料と化学反応しない
5. 毒性が無く安全である

水分はリチウムと激しく反応してしまうため、通常は非水系有機溶媒にリチウム塩を溶解した電解液が多く用いられる。

溶媒は高い電位を発生する正極と、低い電位を持つ負極の両方の環境で安定でなければならない。また、リチウム塩を溶解してイオン伝導性を与えることと電極材料と反応しないようにするため、非プロトン性で極性を持ち高誘電率と低粘度性とイオンとの適度な溶媒和能力を有する必要がある。これらの条件を満たすものとして、現行のリチウムイオン二次電池には高誘電率溶媒としてエチレンカーボネート（EC）が用いられている。ECの凝固点が室温付近と高いので、直鎖カーボネートであるプロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、などを添加して凝固点を下げ、かつ粘度を下げた混合溶媒として用いられる。またECは黒鉛負極に対する表面皮膜（SEI）を生成することからも市販のリチウムイオン電池の電解液溶媒として用いられることが多い。

溶媒に指示電解質としてリチウム塩を溶解して電解液とされる。一般に有機溶媒は電解質を溶解しにくいので、リチウム塩の選択は大切である。

溶解度を高くして解離しやすいリチウム塩は、リチウムイオンとアニオンの相互作用が小さいこと、すなわち、塩の結晶の格子エネルギーが小さいことが必要である。リチウムイオンは硬いルイス酸であるので大きくして荷電の小さい（柔らかい）塩基であるアニオン（普通は1価アニオン）が望ましく、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 $\text{N}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_4\text{SO}_2)_2^-$ がある。市販のリチウムイオン電池では、溶解度、酸化・還元安定性、負極との相性、熱的安定性、安全性、コストなどの点から、 PF_6^- のリチウム塩が指示電解質として用いられている。^[3]

1-8 電極 / 電解質の界面反応機構（電気二重層）について

電極では金属原子が金属結合により結晶格子を形成しており、また電解質溶液中ではイオンが数個の水分子と水和結合し、また水分子どうしも水素結合により氷に似た緩い構造配列をしている。しかし電極 / 電解質界面では、その配列の連続性が断ち切れ、電荷は $+$ と $-$ の層に分離して蓄積されている。このような現象は、基本的には、金属 / 真空、金属 / 半導体、電解質溶液 / 水蒸気など、表面あるいは界面の種類を問わず多かれ少なかれ存在する減少である。金属 / 電解質溶液界面では、金属表面の電荷が溶液中の反対符号の電荷をもつイオンを界面に引きつけるため、界面から沖合に向かって電解密度の変化が起こり、したがって電位の変化を生ずる。この金属 / 電解質溶液界面における分離した電荷の層を電気二重層という。^[4] 層の厚さは約 1.0 nm と言われている。Fig.1-7 煮電気二重層を含んだ界面反応機構のイメージを示す。

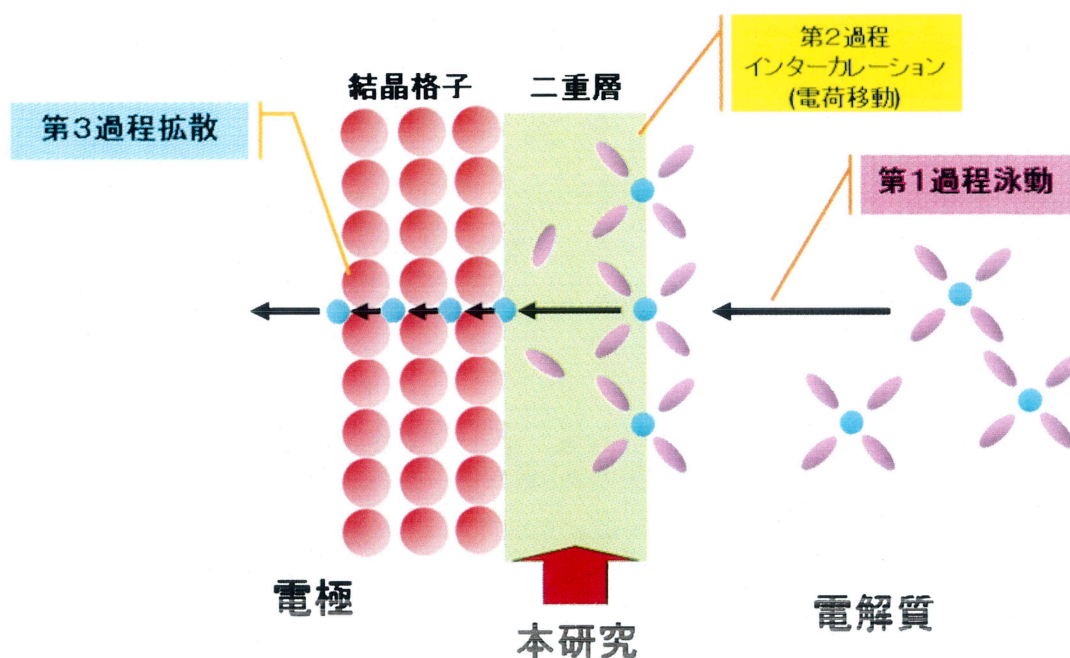


Fig.1-7 電極界面反応のイメージ図

1-9 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。そして特に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、電極 / 電解質間の界面抵抗を解析していく。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 LiMn_2O_4 による PLD 薄膜を用いることとした。PLD 薄膜の利点として、構造が緻密であり、表面がフラットであり、配向性があることが挙げられる。この PLD 薄膜の持つ利点から、電極内の Li の細孔内拡散を無視でき、電極界面の接触面積を一定に保つことができると考えた。そのため電解質としては液系電解質を使用することとした。

電極界面での反応機構を解析するにあたって、電極 / 電解質間の界面抵抗に影響を与えているパラメータが何であることを解明することが重要である。そのため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、電解液の種類、濃度を変更して測定を行った。その結果、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、電極反応の新たな知見の獲得を試みた。

第 1 章

電極材料の合成

1-1 固相法を用いた LiMn_2O_4 の合成 (PLD ターゲット用)

Li_2CO_3 (ナカライテスク株式会社), Mn_2O_3 (戸田工業株式会社) を乳鉢混合し、それを加圧形成し、Air 雰囲気下において $900\text{ }^\circ\text{C}$ で焼成してできた LiMn_2O_4 を PLD 法のターゲットとした。

1-2 X 線回折法の原理・測定条件について

X線回折法は、物質を構成している原子の種類とその配列の仕方を解明する手段として非常に有用な方法であり、単結晶の試料を用いる単結晶法と粉末試料を用いる粉末法がある。単結晶法では、高い結晶性の物質が用意出来れば信頼性の高い結果が得られるが、一般的に良い単結晶を得ることは困難であり、実用上は粉末法がはるかに広く用いられている。

合成した正極活物質の同定にはX線回折測定を用いた。

X線回折装置の構成は大きく分類して次のような4つの部分からなる。

- 1) X線発生装置 (X-ray generator) :
X線管球、高圧電源および制御回路からなる。
- 2) ゴニオメーター (測定器、goniometer) :
回折角 2θ を測定する装置で、歯車系および駆動部分からなる。
- 3) 計数記録回路 (electronic circuit panel) :
計数管、計数回路、記録計などからなる。
- 4) 制御・演算回路 (control / data processing unit) :
測定装置の制御と、測定データの演算を行うコンピューターからなる。

基本構造の図を Fig.1-1 に示す。X線源から放出されたX線は、平行スリットと散乱スリットを通して、垂直散乱と平行散乱を制御されて試料にあたる。そして、試料からの回折X線は受光側スリットである受光スリットRS、平行スリット、散乱スリットを通り計数管に到達する。

本研究で合成された試料の同定は、理学電気株式会社製の「ロータレックス RU-200B」回転対陰極形強力X線装置 (最大出力 12 kW 、 60 kV ・ 200 mA) を使用して行った。X線元には、湾曲結晶 (グラファイト (0002) 224 R) モノクロメーターにより単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した。測定にはガラス製の試料ホルダーを用い、管電圧 40 kV 、管電流 150 mA で作動させて測定を行った。

測定時の諸条件を Table 1-1 に示す。

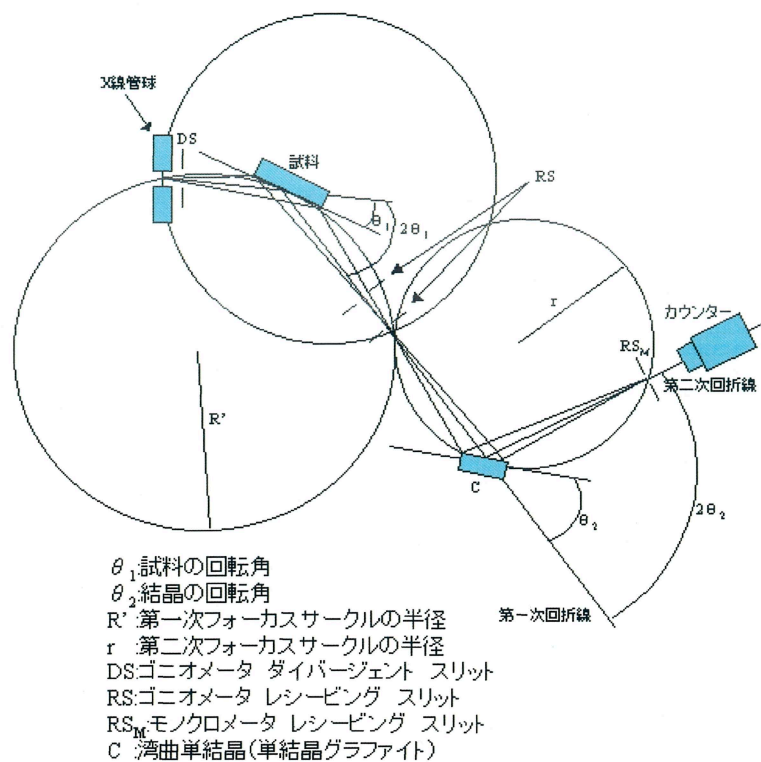


Fig.1-1 X 線回折装置の基本構造

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
スキヤタリングスリット(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

Table.1-1 X 線回折測定の場合

1-2 X 線回折測定を用いた LiMn_2O_4 構造評価

作製したターゲットを同定するために、X 線回折測定を行った。作製したターゲットには、 LiMn_2O_4 Powder と同様なピークが確認され、また不純物ピークも確認されず、目的としている LiMn_2O_4 のターゲットが得られたと判断した。XRD パターンの Target の $10 \sim 25^\circ$ 付近のブロードについては、測定時にターゲットを固定したメンディングテープの影響であり、不純物ではないと判断した。以後の実験においてこのターゲットを使用していく。測定結果である XRD パターンは Fig.1-2 に示す。

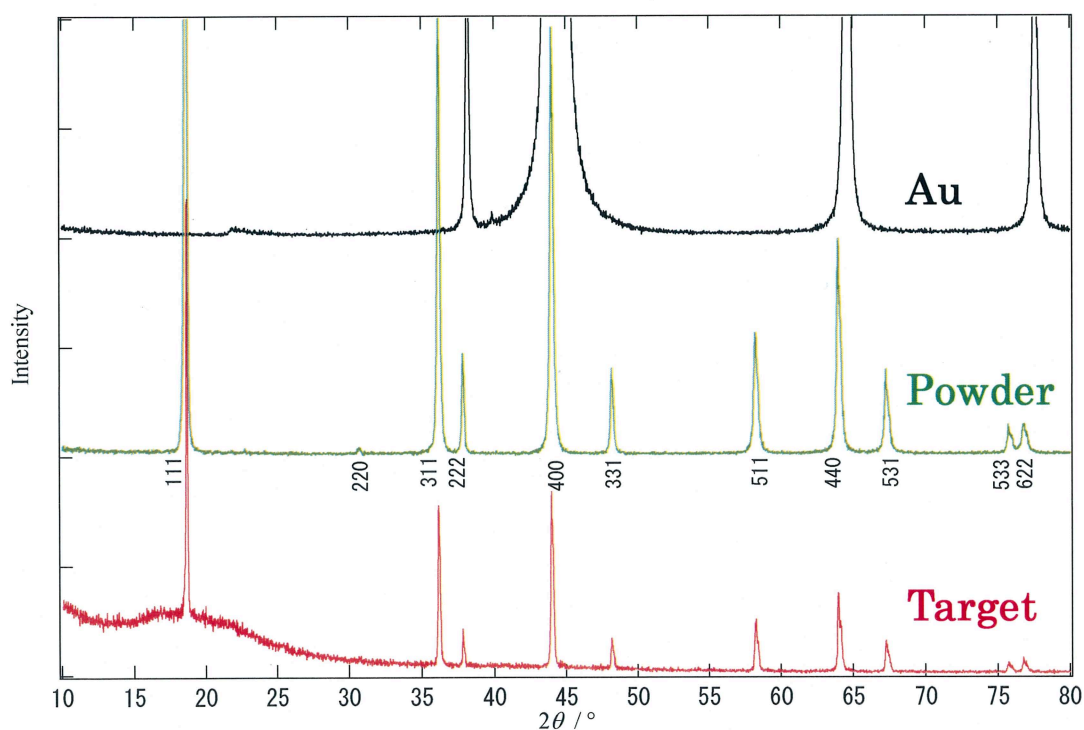


Fig. 1-2 LiMn_2O_4 ターゲットの XRD パターン

第 2 章

PLD 法を用いた 薄膜電極の作製

2-1 PLD 薄膜を用いる理由

本研究において界面の電荷移動抵抗を測定するためには、以下の条件を満たした電極が必要となる。

- ①：配向性の整った電極である
- ②：表面がフラットである
- ③：粒子が緻密である

理由として…

- ① ⇒ 異なる配向性の薄膜を使用し、電荷移動抵抗等の値が変化する場合、比較できない。そのため議論ができなくなってしまうため。
- ② ⇒ セル作成において電解質に液系電解質を用いても、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という心配はなく、接触面積は測定毎にほぼ一定に保たれるため。
- ③ ⇒ 粒子が緻密であるため、電解液のイオンが電極の細孔へ侵入して起こる、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することなく、正確なフィッティング解析が可能となるため。

以上より、①，②，③ の条件を満たす薄膜は PLD 薄膜であるため、本研究では製膜法として PLD 法を用いた。

2-2 PLD 法の原理・製膜条件について

PLD とは Pulsed Laser Deposition の略で、PVD 法（物理気相蒸着法）の一種であり、薄膜を作製する装置のことである。ほぼ同一の装置がレーザーMBE 法、レーザーアブレーション法と呼ばれる。レーザーを1秒間に数回ターゲットに打ち付けて物質を蒸発させて基板まで飛ばし、堆積させる事で薄膜を作製できる。^[5]

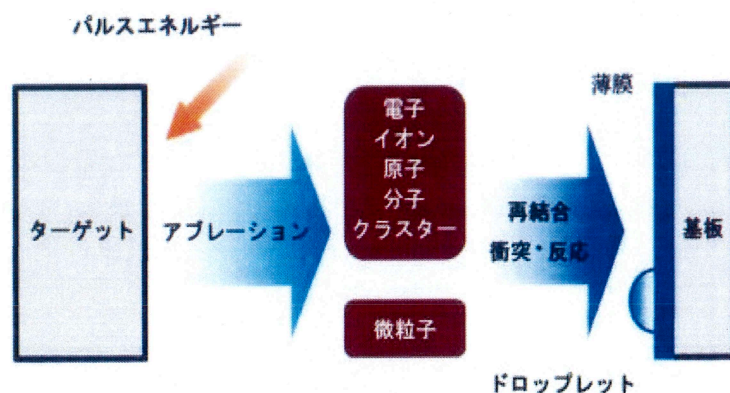


Fig.2-1 PLD 法の製膜プロセス

エネルギーの強いパルスレーザーをチャンバー内の高密度に焼結したターゲットに照射し、瞬間的に昇華（アブレーション）させる。昇華された物質（分子、原子、イオン、クラスター、電子、光子等）はブルームというプラズマ状態で製膜室（チャンバー）中の反応ガスと衝突しながら基板へ向かう。基板まで到達した物質は基板上に落ち着くか再蒸発する。Fig.2-1 でそのプロセスを、Fig.2-2 で概略図を示す。

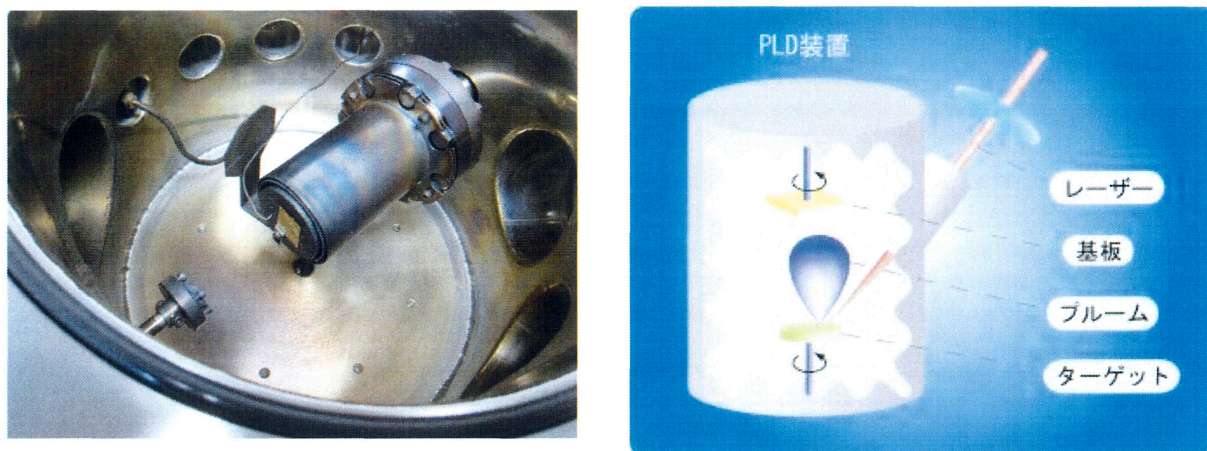


Fig.2-2 PLD 法の概略図

PLD 法を用い測定用薄膜電極を作製した。基板には Au (30 mm×35 mm×0.5 mm) 基板を用いた。Au 基板は Li との反応性も極めて低いことから良好な PLD 薄膜作製が期待されるためである。またターゲットとして作製した LiMn_2O_4 を用いた。製膜条件はガス種に O_2 を 20 Pa でフロー、出力は 1.0 J 、基板温度は 500℃で行い、製膜時間を 180 min とした。[6]

2-3 走査型電子顕微鏡 (SEM) の原理・測定法

走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) とは、試料の表面形態に関する情報を得るための装置であり、電子銃から放出される電子線を細かく絞り、偏向コイルを用いて試料表面上の微小領域に当て、走査する。SEM の基本構造を Fig.2-2-3 に示す。電子線が当たると2次電子などが放出されるので、それを検出器で検出する。試料は専用の台にカーボンテープで固定する。導電性のない試料をそのまま観察すると、試料表面上に電化が蓄積され、異常なコントラストを示す現象(チャージアップ)を起こすため、導電性を持たせるために、イオンスパッタリング装置で3～5分間ほど金蒸着し、試料表面を金でコーティングする。金は蒸着しやすく、2次電子の放電効率がよく、像がきれいに見える。本研究では観察前にサンヨー電子(株)製 SC-701 型 QUICK COATER で金蒸着を行い、(株)日立製作所製走査型電子顕微鏡 S-4000 を用いて観察を行った。

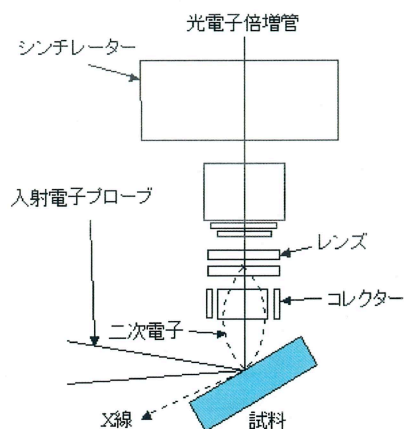


Fig.2-3 電子顕微鏡の原理図

2-4 薄膜の作製と評価

2-2 の PLD 法で Au を基板とする LiMn_2O_4 PLD 薄膜を作製した。作製した薄膜を同定するために X 線回折測定を行った。また PLD 薄膜の表面状態の観察するために走査型電子顕微鏡 (SEM) で表面写真を撮影した。

2-4-1 X 線回折測定を用いた PLD 薄膜の構造評価

作製された LiMn_2O_4 PLD 薄膜の XRD パターンには、Target に 表れる複数のピークではなく、111 面のみのピークが確認され不純物ピークも観察されなかった。この結果より目的の、リチウムマンガンの配向性の薄膜が作製できたと考え、2-1 の ① の条件を満たした薄膜と言える。^[7] 測定結果である XRD パターンは Fig.2-4 に示す。

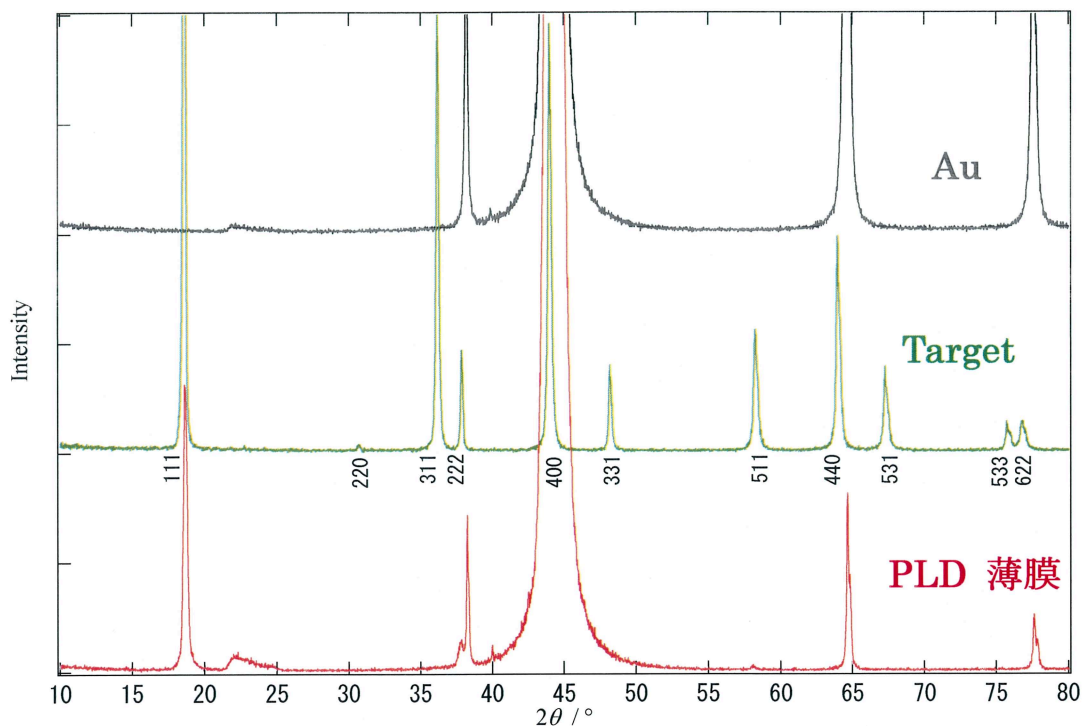


Fig.2-4 Auを基板とする LiMn_2O_4 PLD 薄膜の XRD パターン

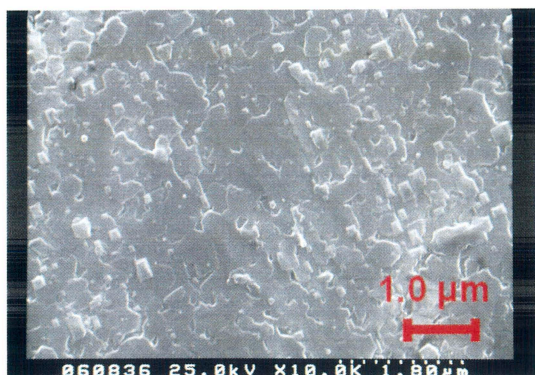
2-4-2 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた薄膜の評価

作製した PLD 薄膜表面の粒子の蒸着状態を評価するため、PLD 薄膜の表面 SEM 写真と一般的な製膜法として知られているスパッタリング法で作製した薄膜の表面 SEM 写真を比較した。

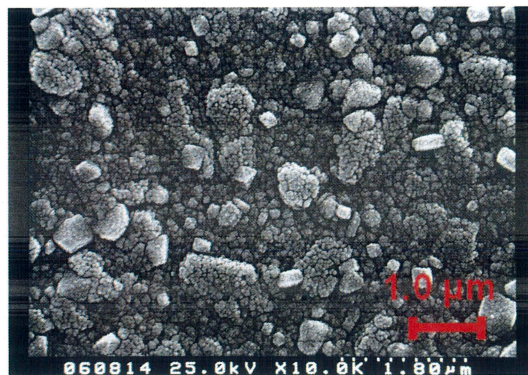
その結果、PLD 薄膜表面はスパッタリング薄膜表面に比べ、非常にフラットであり、蒸着している粒子が緻密であることが分かった。SEM 写真は Fig.2-5 に示す。

PLD 薄膜は表面がフラットであること、また粒子が緻密であるため 2-1 の ②, ③ の条件を満たした薄膜であると言える。

以上のことより、PLD 薄膜は界面抵抗を解析していくために適した膜であると判断し、以後の実験に使用した。膜厚は約 20 nm である。



PLD 薄膜表面



スパッタリング薄膜表面

Fig.2-5 LiMn_2O_4 薄膜の SEM 表面写真（倍率は 1×10^4 倍）

※ 作製した PLD 薄膜は $10 \times 15 \text{ mm}$ に切り取って電極として使用した。電極のイメージ図を Fig.2-6 に示す。

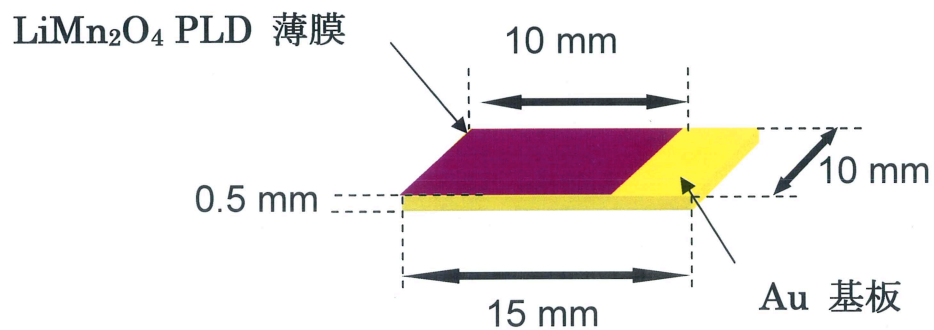


Fig.2-6 電極のイメージ図

第 3 章

直流電気化学測定

3-1 電気化学セルを用いた電極特性の確認

3-1-1 3 極式ビーカーセルの作製

作成した薄膜電極の電気化学測定のため 3 極式ビーカーセルを作製した。これはインピーダンス測定を行う際に、正極側の界面抵抗成分のみを得られるためである。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。3 極式ビーカーセルの略図を Fig.3-1 に示す。

電極

- ・負極および参照極：負極に約 20 mm×40 mm、参照極に約 20 mm×5 mm に切り取ったリチウム金属シートを用いた。
- ・正極：Fig.2-6 のように 10 mm×15 mm に切り取って作製した電極の活物質が着いていない面（裏面）に、Au 基板との副反応を防ぐためにグリス（SEFEL（信越化学工業））を塗り、120℃の Air 雰囲気下で 90 分乾燥させた。これを 1 枚の電極とした。これにより有効面積を一定に保つことができた。

電解質

リチウム塩の溶解度を高くして解離しやすいリチウム塩は、リチウムイオンとアニオンの相互作用が小さいこと、すなわち、塩の結晶の格子エネルギーが小さいことが必要である。リチウムイオンは硬いルイス酸であるので大きくして荷電の小さい（柔らかい）塩基であるアニオン（普通は 1 価アニオン）が望ましく、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 $\text{N}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_4\text{SO}_2)_2^-$ がある。市販のリチウムイオン電池では、溶解度、酸化・還元安定性、負極との相性、熱的安定性、安全性、コストなどの点から、 PF_6^- のリチウム塩が指示電解質として用いられている。^[3]

本研究の測定にはこのような背景の下、電解質には PF_6^- のリチウム塩の電解液を用いた。

また溶媒としては、PC（propylene carbonate）、EC-DEC（ethylene carbonate-diethylene carbonate）、DMSO（dimethyl sulfoxide）を用いた。 PF_6^- をリチウム塩とした 1.0 M の LiPF_6/PC 、EC-DEC、DMSO 電解液（キシダ化学株式会社）を、それぞれ濃度を 1.0 M、0.1 M、0.01 M と変化させたものを用いた。

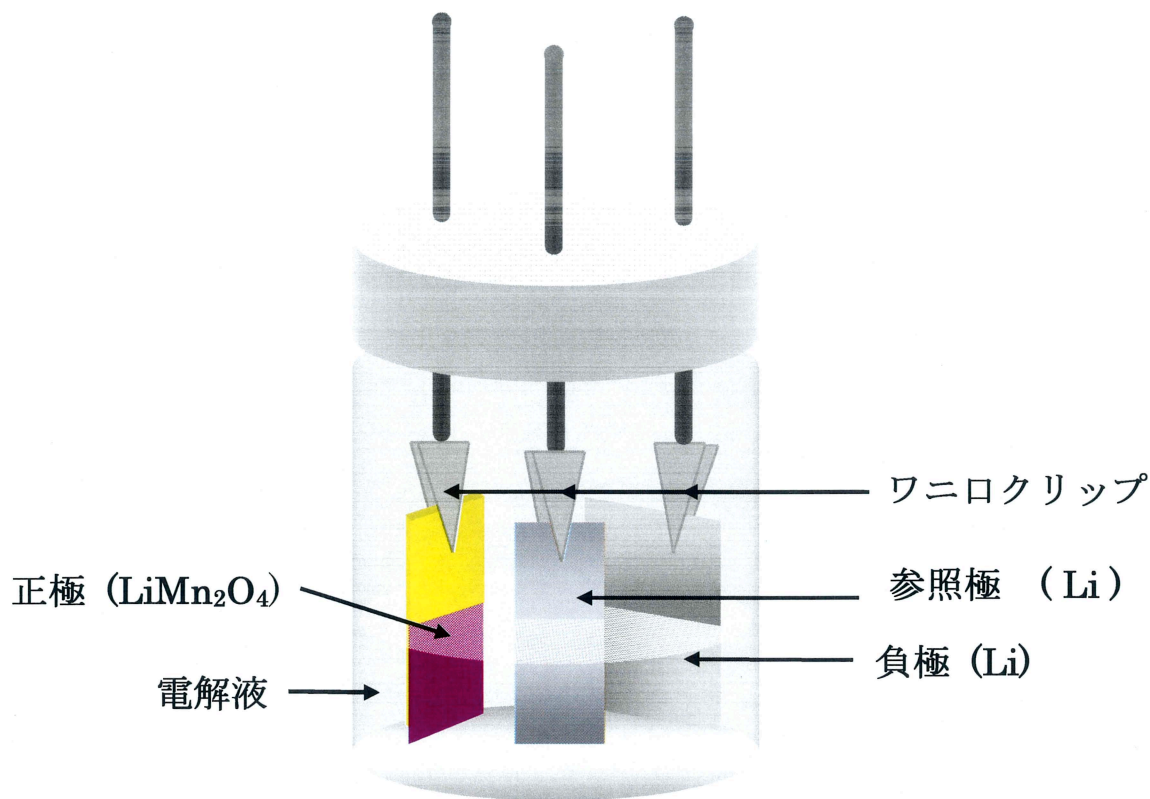


Fig.3-1 3 極式ビーカーセル の構造

3-1-2 定電流充放電測定による電極特性の確認

作製した電極の特性を確認するために定電流充放電測定を行った。電解液として負極に炭素を用いていないため 1.0 M LiPF_6 / PC を用いた。測定条件は、電流値 $10 \mu\text{A}$, カットオフ電圧 3.6 - 4.3 V , 測定温度 25°C として 1 cycle 測定を行った。

測定から得られた充放電曲線を Fig. 3-2 に示す。4.0 V 付近と 4.1 V 付近に二段階のプラトーが確認され、これはマンガン酸リチウム特有の曲線であり、これまで報告されている LiMn_2O_4 の粉末の特性と類似した曲線を示した。^[2] この結果より、第 2 章において 作製した薄膜電極は今後の実験に使用可能な電極であると判断した。

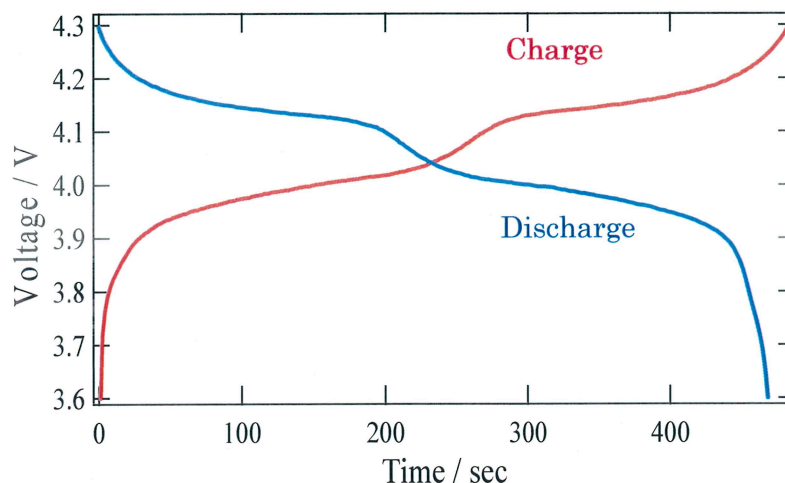


Fig.3-2 薄膜電極の充放電曲線

3-1-3 電解質組成変化における定電流充放電測定的相关

同じ溶媒の電解液において塩濃度を変化させたとき、つまり電解液中のリチウムイオン濃度を変化させた場合の電極特性を確認するために、電解液の濃度を変化させて定電流充放電測定を行った。また各濃度の電解液によって、各々の充放電曲線にどのような影響を及ぼすのかも確認した。その比較のために電解液には (a) 1.0 M, (b) 0.1 M, (c) 0.01 M の 3 種類の濃度の LiPF_6/PC を使用した。測定条件は、電流値 $10 \mu\text{A}$, カットオフ電圧 $3.6 - 4.3 \text{ V}$, 測定温度 25°C として 1 cycle 測定を行った。

測定から得られた充放電曲線を Fig.3-3 に示す。(a), (b), (c) すべての電解液の濃度の曲線において、二段階のプラトーが確認され、これはマンガン酸リチウム特有の曲線だと判断した。充放電の容量が異なるのは、薄膜の厚みに若干の差があるためだと考えられる。

次に(a), (b), (c) を比較すると、濃度が低くなるにつれ Charge 側の曲線のプラトーが表れる電位が高くなる傾向が確認された。この原因については、電解液の濃度が低いと電解液中のリチウムイオン濃度も低くなるため、イオンの移動スピードが遅くなる。そして電解液中のバルク抵抗が大きくなり、それが充放電曲線に影響を与え、電位が上がってしまったためだと考えられる。

しかしこの測定の目的としては、測定した 3 種類の電解液濃度における電極特性を確認することである。上記の様な曲線の変化は確認されたが、これらの濃度の違いによって電極特性には問題ないと考えた。そのため今後の実験にこれらの濃度の電解液を用いても、作製した電極は使用可能であると判断した。

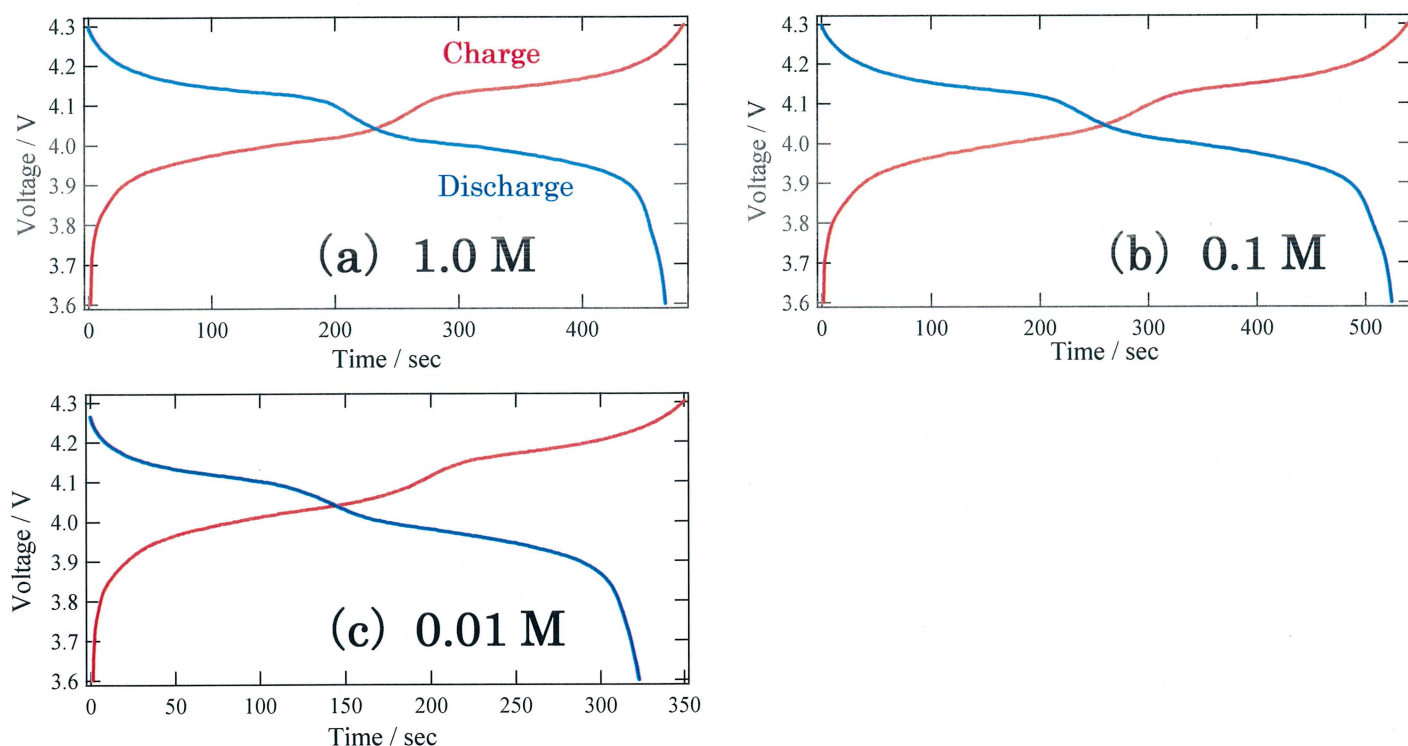


Fig.3-3 (a) 1.0 , (b) 0.1 , (c) 0.01 M $\text{LiPF}_6 / \text{PC}$ の充放電曲線

3-1-4 電解質組成変化における CCV 曲線と OCV 曲線の相関調査

CCV 曲線と OCV 曲線の電位差には、界面抵抗、物質移動抵抗、IR 損などが影響している。物質移動抵抗値や IR 損は物質固有の値なので一定であると考えられる。よって、CCV 曲線と OCV 曲線の電位差において、その電位差が不規則に変化する箇所があれば、それは界面抵抗の影響である可能性が大きいと推測できる。それを確認するために、CCV 曲線と OCV 曲線の電位差を比較した。また電解液組成、つまり電解液中のリチウムイオン濃度の違いによって、CCV 曲線と OCV 曲線の電位差の変化にどのような違いが表れるかを確認するために、電解液には (a) 1.0 M , (b) 0.1 M , (c) 0.01 M の 3 種類の濃度の $\text{LiPF}_6 / \text{PC}$ を使用した。測定条件として、電流値 $10 \mu\text{A}$ で 10 sec Charge (CCV) させ、その後 15 min 時間をおき、電圧が一定値に落ち着くまで静置 (OCV)。これを繰り返し OCV が 4.3 V に達したところで測定を終了した。測定温度は 25°C で行った。測定を図示したものを Fig.3-4 に示す。

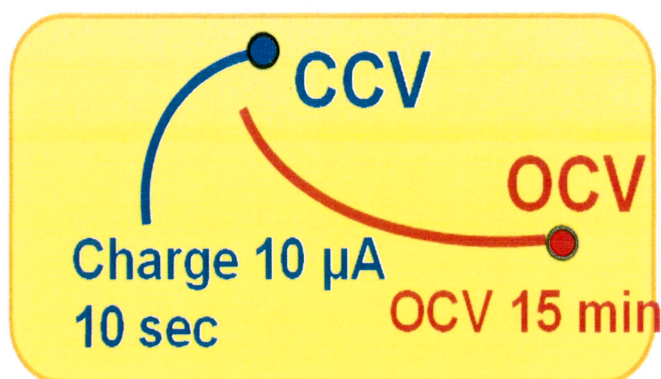


Fig.3-4 CCV と OCV 測定のイメージ図

測定から得られた CCV と OCV の値をプロットした。CCV 曲線と OCV 曲線を Fig.3-5 に示す。いずれの濃度の電解液でも充電し始め(3.8・3.9 V 付近)と、充電の終わり(4.2・4.3 V 付近)に CCV 曲線と OCV 曲線の電位差が大きくなっていることが確認された。さらにその点について (a), (b), (c) を比較すると、充電の終わり(4.2・4.3 V 付近)では、電位差が (a) < (b) < (c) と大きくなった。また電位差が大きくなりだす電位は (c) < (b) < (a) と、濃度の低い電解液ほど低い電位で電位差が大きくなるという結果となった。これを分かりやすく比較のために、(a), (b), (c) の Charge time をすべて統一したときの、CCV と OCV の電位差をグラフ化したものを Fig.3-6 に示した。これより濃度の低い電解液ほど早い Charge time で電位差に変化が表れ、その電位差の変化も大きくなるということが言える。

以上の結果より、この電位差の変化は界面抵抗の変化に類似しているのではないかと推測でき、今後のインピーダンス測定でその詳細を検討していく。

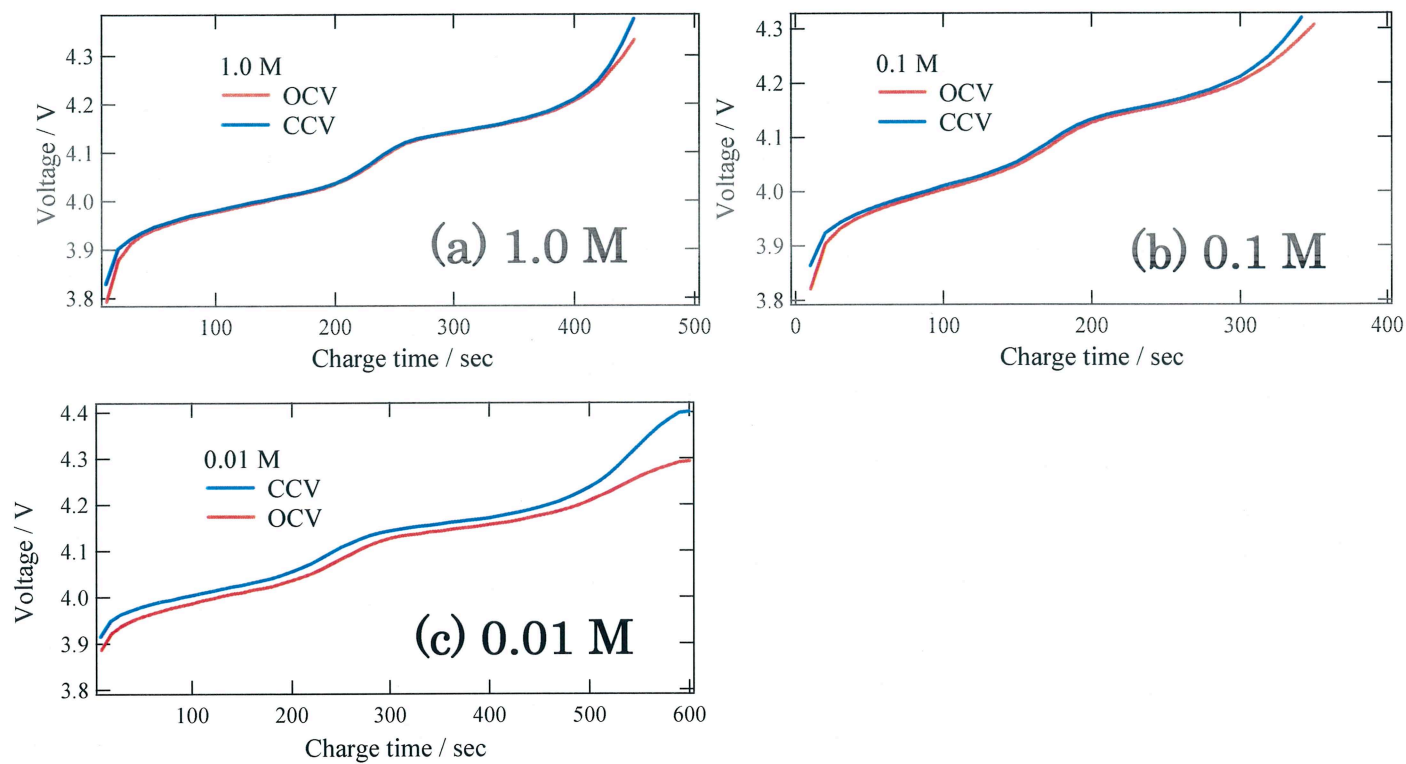


Fig.3-5 (a) 1.0 , (b) 0.1 , (c) 0.01 M CCV 曲線と OCV 曲線

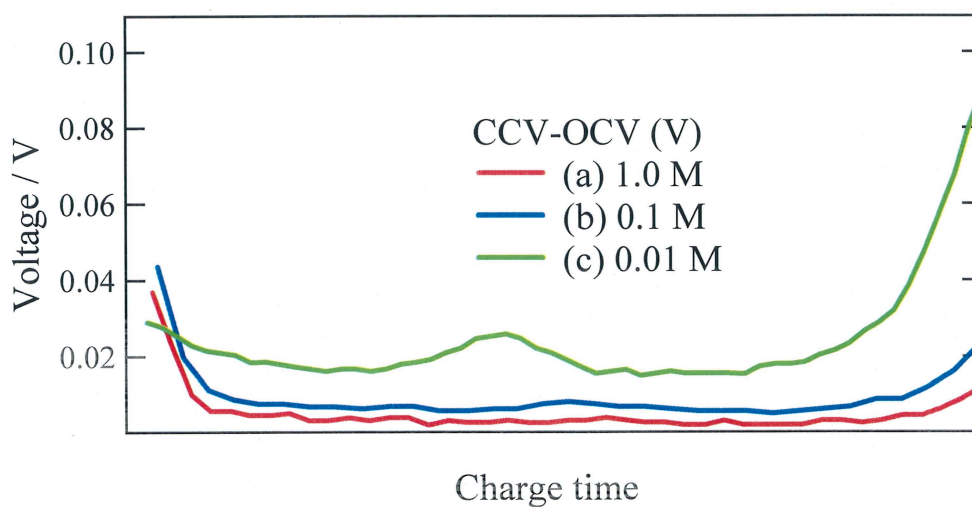


Fig.3-6 各濃度の電解液による CCV と OCV の電位差

第 4 章

交流インピーダンス法 を用いた 界面抵抗の解析

4-1 交流インピーダンススペクトルに表れる界面抵抗の分離

4-1-1 交流インピーダンス法に関する基本原理

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効な方法である。

この測定を行うにあたり、直流で測定すると得られる抵抗の値は脱溶媒和、インターカレート、内部拡散の成分全てを含んでしまう。一方、交流法では電圧を印加したときの各抵抗成分の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ようになり、電極の界面反応について議論することが可能となる。

電気化学的方法では電極 / 電解質界面での電気化学的反応を伴うので電極表面相が形成されるので正確な拡散定数を求めにくい場合がある。交流インピーダンス法では電極反応を伴わないので、このような現象は起こらない。電極 / 電解質界面の交流インピーダンス測定により、界面での電荷移動、表面相の形成、および電極内でのイオン拡散についての情報が得られる。

インピーダンス $Z (=Z' + jZ'')$ の実数成分 Z' を横軸に、虚数成分 Z'' を縦軸にとると (Nyquist plots または、Cole-Cole plots)、一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。電解質のオーム抵抗、反応、拡散などの情報は、虚数軸（容量成分）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。円弧が実数軸をきる二つの交点の距離（弦）が電解質のオーム抵抗あるいは反応抵抗であり、縦軸の頂点からは容量成分が得られる。

装置は英国 Solartron 社製 IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER Solartron SI1260 と ELECTROCHEMICAL INTERFACE SI1287 を使用した。

なお、測定条件は周波数 $10^6 \sim 0.05$ Hz、振幅 10 mV で行った。

4-1-2 インピーダンススペクトルにおける Cole-cole plot の成分解析

インピーダンス測定により得られた Cole-Cole plot からは、電解液中をイオンが移動するときに生じる電解液のバルク抵抗、 LiMn_2O_4 電極と電解液の界面抵抗を示すと考えられる半円成分、 LiMn_2O_4 電極内部の Li 拡散を示す直線成分が確認された。バルク抵抗については、最もイオンの移動速度が速いため高周波側に表れると考え、また測定条件によって変化しない成分であり、それに相

当する成分を電解液のバルク抵抗と考えた (Fig.4-3)。また確認された半円成分は 2 つの成分に分かれていると観察された。考えられる成分としては LiMn_2O_4 / 電解液の界面抵抗成分と Li / 電解液の界面抵抗成分である。そこで、次に問題となってくるのはこの 2 成分のどちらが LiMn_2O_4 / 電解液の界面抵抗成分で、どちらが Li / 電解液の界面抵抗成分が対応するのかということである。これについては実験において、測定条件を変更するに伴い高周波側の小さいピークにはあまり変化は確認されず、低周波側の大きい成分は大きな変化が確認された。この結果より本実験で確認された 2 成分のうち、より大きい低周波側の成分が LiMn_2O_4 / 電解液の界面抵抗成分であると考えた (Fig.4-2)。^[8]この原因として、 LiMn_2O_4 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 の量が増加する。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からである。本研究において注目する値は、大きい低周波側の成分の LiMn_2O_4 / 電解液の界面抵抗成分であるため、今回は電極内部の Li 拡散を示す直線成分、小さい高周波側の成分については議論しない。今後この大きい低周波側の成分を LiMn_2O_4 / 電解液の電荷移動抵抗と呼ぶ。

また、測定した Cole-cole plot から Fig.4-1 に示した等価回路を用いてフィッティング解析を行った。本項では界面の反応機構の解明が目的であるため、拡散成分を除去した等価回路を用い、表面反応の 2 成分のうち特に LiMn_2O_4 / 電解液の電荷移動抵抗値を求めた。以後この抵抗値を R_2 とする。

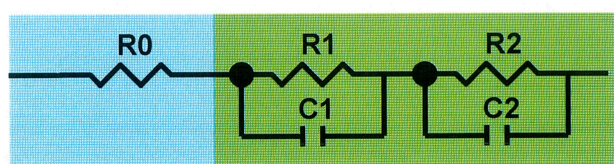


Fig.4-1 フィッティングに用いた等価回路

R_0 : 電解質等オーム損

R_1 : 接触抵抗

R_2 : LiMn_2O_4 / 電解液の電荷移動抵抗

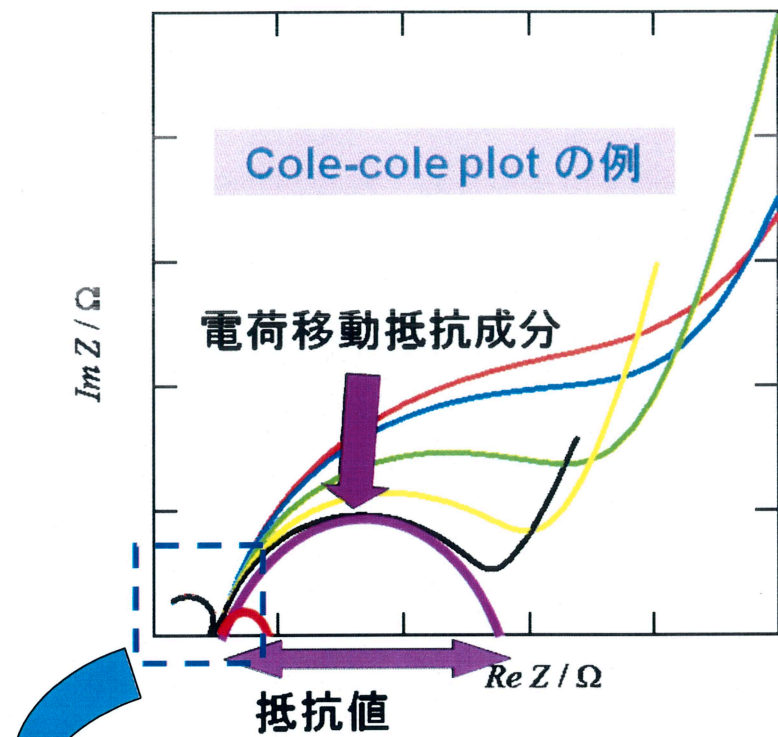


Fig.4-2
LiMn₂O₄ / 電解液の電荷移動抵抗成分

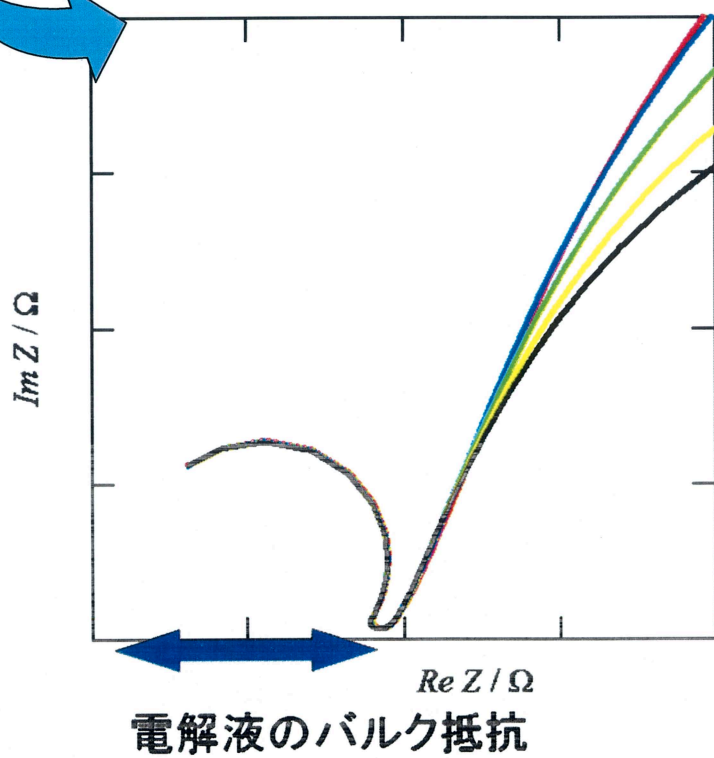


Fig.4-3
電解液のバルク抵抗成分

4-2 電解液種と電極/電解質界面における電荷移動抵抗の相関調査

4-2-1 溶媒が支配する因子について

電荷移動抵抗を解析するにあたって、電解液種の選択は大変重要な要素の 1 つである。その中でも溶媒が支配する因子について述べていく。Table.4-1 に EC, PC, DMSO の性質を示した。これより各溶媒の性質を簡単にまとめた。

EC …… 比誘電率は高く、ドナー数も小さいため酸化分解されにくい。しかし凝固点が室温付近と高いことが問題である。また黒鉛負極に対する表面皮膜 (SEI) を生成する。

PC …… 比誘電率は EC よりやや低いが、ドナー数は小さいため酸化分解されにくい。凝固点もマイナスであるため室温で液体である。しかし黒鉛負極に対する表面皮膜 (SEI) を生成しない。

DMSO …… EC, PC に比べ比誘電率は低く、ドナー数も大きい。凝固点も室温付近である。

以上の 3 種類の溶媒の電解液を用いて、交流インピーダンス測定を行い、電荷移動抵抗 R_2 にどのような影響を与えるかを観察した。

	比誘電率	粘度/cP	ドナー数	融点/°C
EC	95	1.9	16.4	36.4
PC	65	2.5	15.1	-49.2
DMSO	47	2.2	29.8	18.5

Table.4-1 溶媒が支配する因子

4-2-2 種々の溶媒を用いた電極/電解質界面における電荷移動抵抗の相関調査

電極 / 電解質界面における電荷移動抵抗を変化させるパラメータの 1 つとして、電解液の溶媒が考えられる。そこで、4-2-1 で挙げた EC-DEC, PC, DMSO の 3 種類の溶媒を用いて種々の溶媒によってどのように電荷移動抵抗に影響を与えるのかを調査した。リチウム塩として LiPF_6 を用いた。

測定条件として 3.8 - 4.2 V の間で 0.02 V ずつ定電位法で電位を変え、固定しながら交流インピーダンス法により電荷移動抵抗 R_2 を測定した。測定温度は 25 °Cで行った。^[9] 上記の電解液から得られた結果を Fig. 4-4 に示す。(a), (b), (c) のいずれの結果からも電位が高くなる（リチウムのデインターカレートが進む）に連れ急激に R_2 が減少することが確認された。約 3.9 V 前後で R_2 はほぼ一定値に収縮した。この R_2 の電位に対する変化の傾向は (a), (b), (c) のいずれの溶媒においても確認された。また DMSO のみ R_2 が高いことについては、Table.4-1 より PC, EC-DEC に比べ、DMSO のほうが比誘電率が低いと考えると考えられる。よってこれは R_2 の電位に対する変化の傾向とは無関係だと考えた。以上のことから、電荷移動抵抗 R_2 は電解質溶媒とは独立した因子により変化していることとなり、この因子は溶媒ではないと判断した。

以上の結果から今後使用する溶媒を 1 種類に絞ることにした。まず DMSO は Fig. 4-4 より R_2 が大きいことから使用しないことにした。また EC-DEC, と PC については、どちらも代表的な Carbonate 溶媒だが、EC は融点が 36.4 °Cと高く常温で固体ということが問題である。また本研究においては炭素負極を用いていらず、炭素との反応性は無視してよいため、以上から今後使用する溶媒は LiPF_6/PC と決定した。

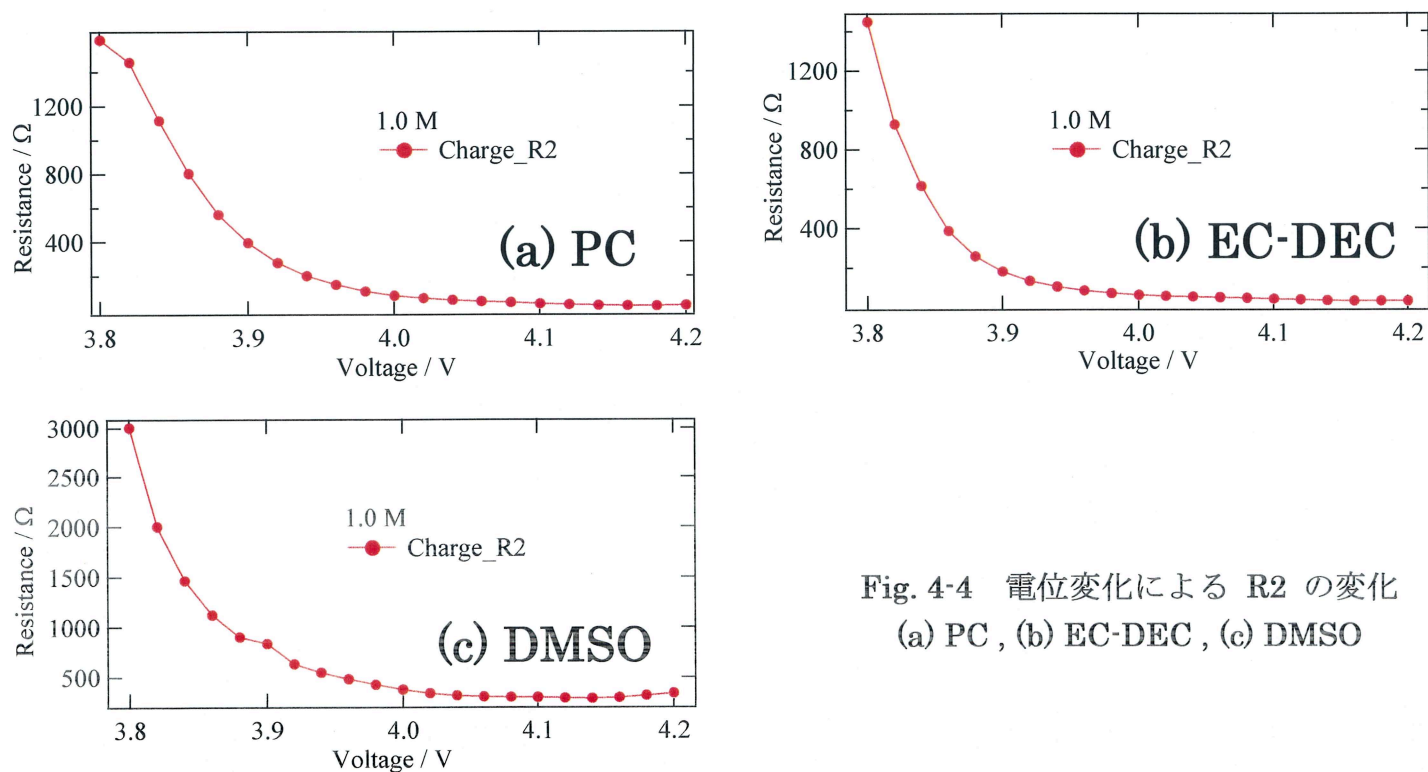


Fig. 4-4 電位変化による R_2 の変化
(a) PC, (b) EC-DEC, (c) DMSO

4-3 電極組成 ($\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$) と電極/電解質界面における電荷移動抵抗の相關調査

4-3-1 種々の電解液濃度を用いた電極/電解質界面における電荷移動抵抗の相關

4-2 より電荷移動抵抗 R_2 の電位に対する変化の傾向は溶媒によらず同一であり、その傾向を変化させる因子は電解液の濃度、つまり電解液中のリチウムイオンの濃度ではないかと考えた。そこで、 LiPF_6/PC の 1.0 M, 0.1 M, 0.01 M の濃度の異なる 3 種類の電解液を用いた。測定条件は、3-1-3 より、4.3 V 付近において CCV 曲線と OCV 曲線の差に大きな変化が確認されたことから、3.8 - 4.3 V の間で 0.02 V ずつ定電位法で電位を変え、固定しながら交流インピーダンス法により電荷移動抵抗 R_2 を測定した。また測定は Charge 方向と Discharge 方向と行い、測定温度は 25 °Cで行った。そこから得られた結果を Fig. 4-5, Fig.4-6 に示す。Fig. 4-5 は各濃度の Charge 方向の 3.9 V における Cole-cole plot であり、Fig.4-6 は測定結果をフィッティング解析し、それをプロットしたものである。

この結果より、まず R_2 の大きさは電解液の濃度が 1.0 M のときに最も小さく、濃度が低くなるとともに R_2 が大きくなるということが確認された。これは電解液の濃度が低くなることで、電解液中のリチウムイオンの濃度が低くなり、イオンの速度、反応速度も遅くなったためだと考えられる。これは単純に交換電流密度の低下によるものと考えている。次に電位に対する R_2 の大きさを比較すると、濃度により大きな違いが生ずることが確認された。1.0 M の場合には R_2 は電位の上昇とともに単調減少する。ところが、0.1 M, 0.01 M の場合には R_2 は電位が 4.0 V 付近まで単調減少し、電位が高くなると増大に転ずることが確認された。濃度が低いほどこの傾向が早い段階（低い電位）から表れた。ここで、その傾向は高電位になったことにより電解液が分解したのではないかという考えが浮かぶ。そこで Discharge 方向でも同様の測定をしたところ、全ての濃度において Discharge 方向での電位による R_2 の変化の傾向も可逆的に起こった。よって 0.1 M や 0.01 M の場合においてこの傾向の因子は、高電位による電解液の分解とは考えにくい。したがって、この R_2 の変化の傾向は、明らかに濃度が低下したことによる影響だと考えられる。また濃度が低い電解液ほど R_2 が大きい点や、電位が高くなるにつれ R_2 が増大する傾向は、先に 3 章の 3-1-3 で述べた CCV と OCV の電位差との関係ともリンクしていると考えた。

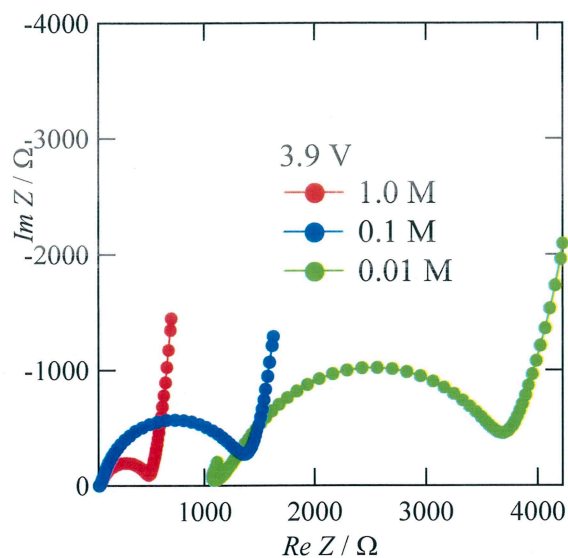


Fig.4-5 各濃度の 3.9 V における Cole-cole plot

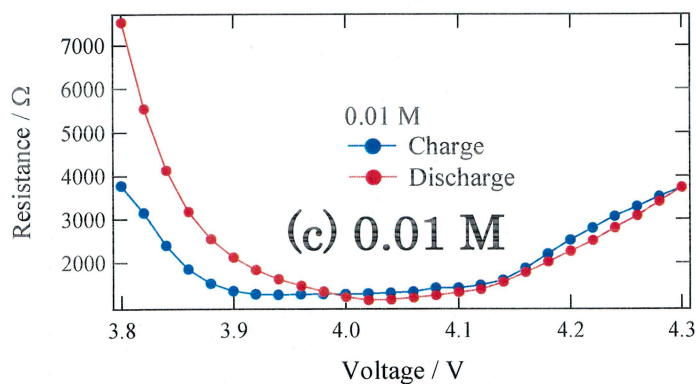
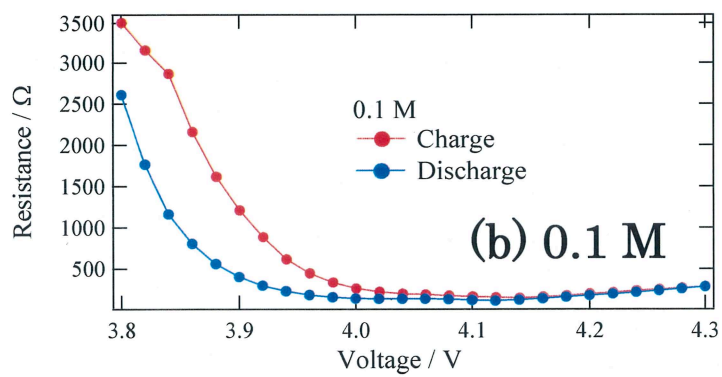
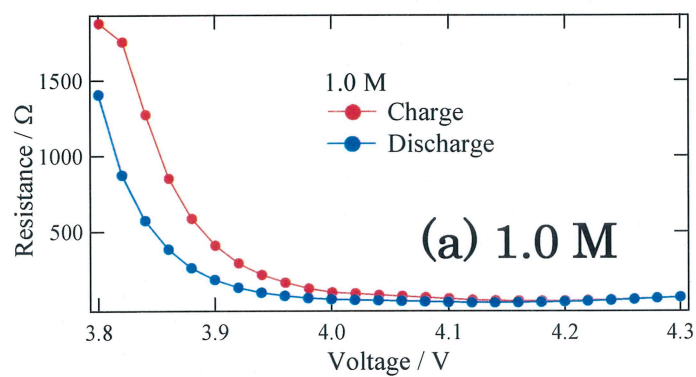


Fig.4-6 電位変化における R2 の変化
(a) 1.0 M , (b) 0.1 M , (c) 0.01 M

次に Fig.4-6 を、分極電位を電極の組成に変換し、電荷移動抵抗 R_2 と組成 ($\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ における Li 欠損濃度 x) の関係の形式でグラフを再プロットした。そのグラフを Fig. 4-7 に示す。ここで、Fig.4-7 の (d), (e), (f) に注目し、 x の値を $0 < x < 0.5$ と $0.5 < x < 1.0$ の領域に分けて考えた。つまり、前者と後者では R_2 の変化の傾向を決定している因子が異なると考えた。これは LiMn_2O_4 は充放電曲線に表れる一段目のプラトー領域では一相反応、二段目のプラトー領域では二相反応をするため、それぞれの界面反応も異なるのではないかと考えたためである。^[10] また $x = 0.5$ を境目にした理由として、二つのプラトーの境目が約 $x = 0.5$ に相当するためである。 $0 < x < 0.5$ では、いずれのグラフも R_2 は単調減少するという傾向があり、わずかな x の増加により急激に R_2 が減少する。一方、 $0.5 < x < 1.0$ では、電解液の濃度によって異なる変化をしていた。このことから、 $0 < x < 0.5$ では、電解液の濃度が変化しても同じ R_2 の変化の傾向を示したため、 R_2 は電極側の因子に影響を受けており、電解液の濃度には異存しないのではないかと考えた。まずは $0 < x < 0.5$ の電極側の因子について議論していく。

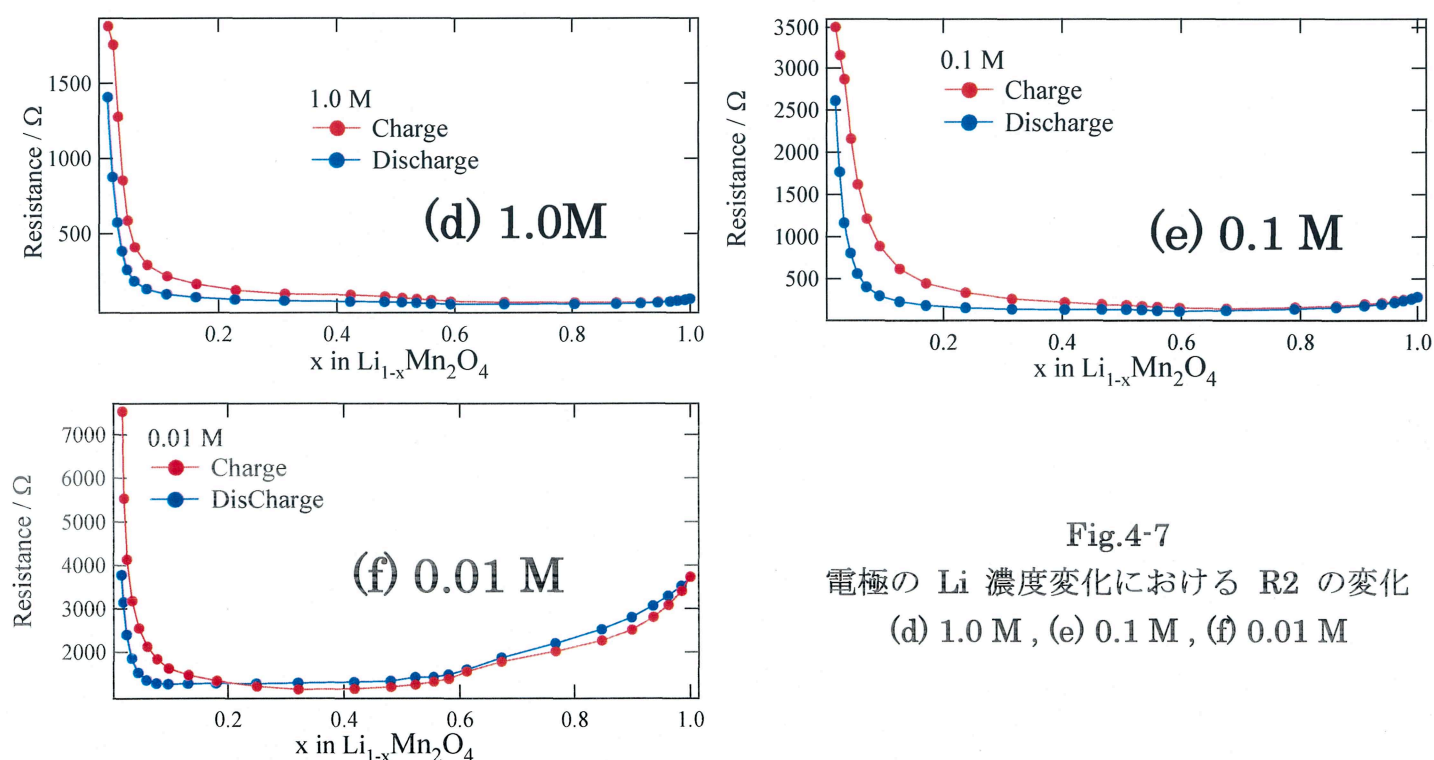


Fig.4-7
電極の Li 濃度変化における R_2 の変化
(d) 1.0 M, (e) 0.1 M, (f) 0.01 M

4-3-2 Li 空孔量と電極/電解質界面における電荷移動抵抗の相関

4-3-1 より $0 < x < 0.5$ では、 R_2 の変化は電極の因子に左右され、またいずれのグラフも R_2 は単調減少するという傾向があり、わずかな x の増加により急激に R_2 が減少することが確認された。その変化は x に対して反比例の形式とみなされる。一般的に物質の抵抗値 R は断面積 S と以下の関係にある。

$$R = \rho \times (l/S)$$

すなわち、

$$R \times S = \rho \times l = \text{const.} \quad \cdots \quad \textcircled{1}$$

という反比例の関係式が成り立つ。ここで、電荷移動抵抗 R_2 とデインターカレーションによる電極表面の Li 欠損の濃度 x が $\textcircled{1}$ 式を満たすと仮定すると、電荷移動反応にとって Li 欠損濃度は表面積と同義ということになる。つまり、電極表面の Li が抜けた空サイトが、電極反応が起こる活性サイト（反応場）になるということである。反応がこの電極表面空サイトのみで起こると仮定すれば、 x が 0 に近い場合は反応面積が小さく、 R_2 が極端に大きくなり、 x が 0.5 に近づくとき反応面積が大きくなる為、 R_2 が小さくなるという説明がつく。よって、この様子を模式化したものを Fig.4-8 に示す。

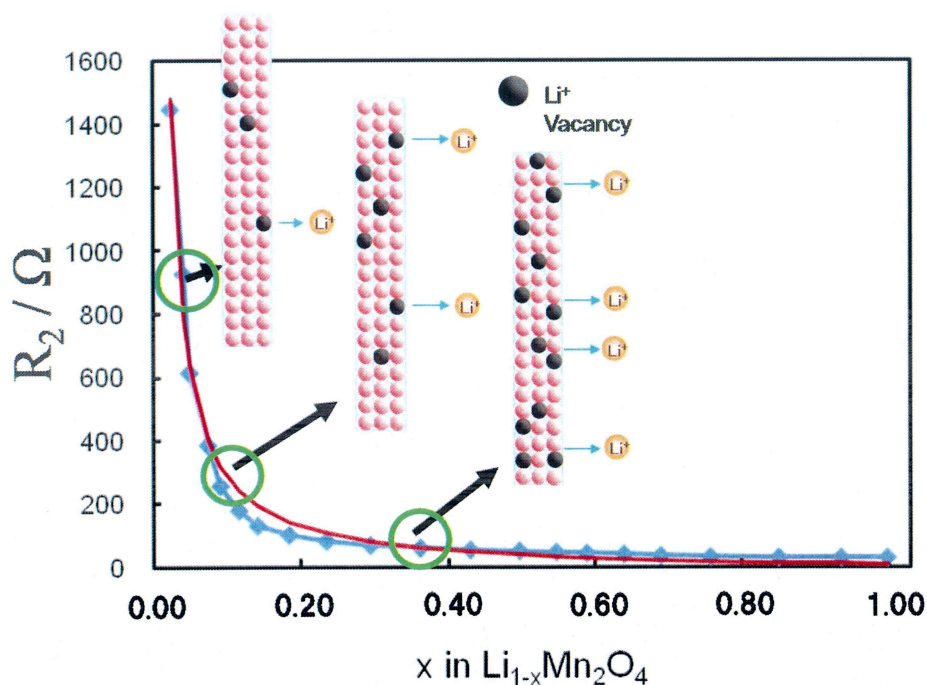


Fig.4-8 電極表面の Li 欠損空サイトのイメージ図

次に化学反応速度の一般論について述べていく。反応速度は反応物質の濃度に依存する。本電極反応の場合、反応物質はリチウムであり、その濃度とは電解液のリチウム濃度および電極内のリチウム濃度である。ここで電解液の濃度は常に一定であるから無視できる。一般的に抵抗値 R の逆数と 反応速度 v の関係は

$$v = 1/R$$

となる。よって、 $1/R^2$ と x の関係から反応速度と x の関係が確認できる。その関係をプロットしたものを Fig.4-9 に示す。この結果より、 $0 < x < 0.5$ では 1.0 M , 0.1 M , 0.01 M のいずれの濃度においても 比例関係が成り立っており、それ以降の $0.5 < x < 1.0$ では比例関係が成り立たないことが分かった。以上のことから、 $0 < x < 0.5$ では、反応速度は x に依存し、 x の増加に伴い R^2 も減少することが言える。したがって R^2 の大きさを決定している因子は電極側にあり、その因子はデインターカレーションにより Li が抜けてできた空サイトの濃度（空孔濃度）であると言える。また $0.5 < x < 1.0$ の場合において、 R^2 の変化の傾向を決定している因子についてはこの後に述べていく。

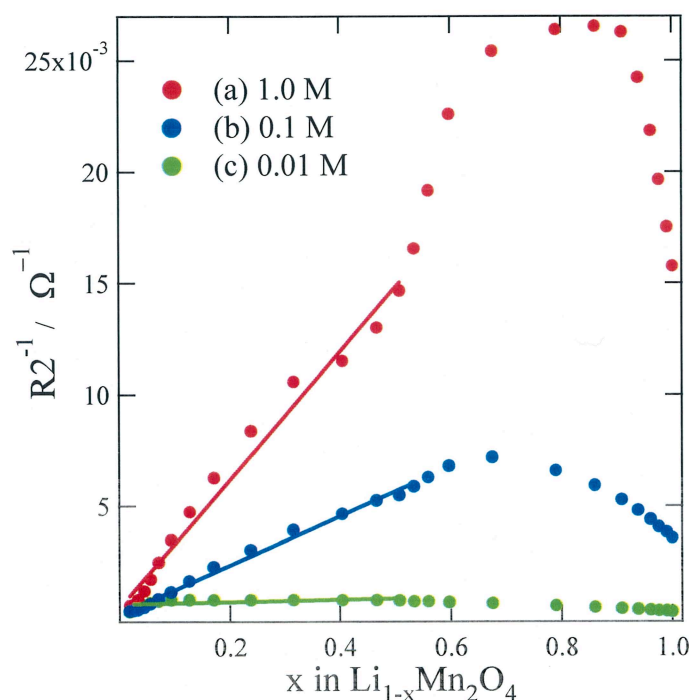


Fig.4-9 $1/R$ vs. x のグラフ

4-4 種々の電解液濃度を用いた異なる電極組成における電極表面状態の調査

4-4-1 インピーダンススペクトルにおける電気二重層容量について

インピーダンススペクトルから得られた Cole-cole plot をフィッティング解析した際に得られるパラメータのうち、抵抗値の他に Capacitance (二重層容量) がある。一般に、固体電極と電解質溶液のように 2 つの異なる相が接触すると電位差が生じ、その界面には、プラス、マイナスの電荷が非常に短い距離で配列した層が形成される。これを電気二重層と呼んでいる。電気二重層では、充電すると電極にプラスとマイナスの電気が蓄積されるが、これは電解液のイオンが電極に接近して電極電荷を安定に保持することで達成される。

マイナス電荷がたまった電極にはプラスのイオンが接近して電荷を貯め、もう一方の電極には逆にプラスの電極電荷をマイナスのイオンが安定化させる。イオンの吸着・接近が起こり、たくさんの電荷を蓄積することで、イオンが電荷を安定化することになる。^[11] その際に蓄積された電荷量を二重層容量という。

4-4-2 キャパシタンス (二重層容量) に着目した電極の表面状態評価

4-3 において $0 < x < 0.5$ では電荷移動抵抗 R_2 の大きさを決定している因子は電極側にあり、その因子はデインターカレーションにより Li が抜けてできた空サイトの濃度 (空孔濃度) であると述べてきた。ここでは、 $0.5 < x < 1.0$ で R_2 の大きさを左右している因子は何であることを検討していく。 $0.5 < x < 1.0$ において、 R_2 の大きさを決定する因子や電極の反応機構に関する詳細な研究結果は未だ発表されていない。よって、ここからの議論は仮説であるということを先に述べておく。

$0.5 < x < 1.0$ の領域における電荷移動抵抗 R_2 の大きさを決定する因子を解明するには、電極 / 電解質界面の状態を知らなければならない。よって、電極 / 電解質界面の状態を解析するために各濃度の電解液について二重層容量の測定を行った。ここでは二重層容量は電極表面に付着した部分溶媒和リチウムイオンと電極最表面との間で発生すると考えることとした。測定には交流インピーダンス法を用い、測定条件は 4-3-1 に示した条件と同様とした。その測定から得られた結果を Fig.4-10 に示す。これは Fig.4-7 と同様に、分極電位を電極の組成 ($\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ における Li 欠損濃度 x) の関係の形式でプロットしたものである。(a) 1.0 M の Capacitance 値は、 x の値が 0 から 0.8 付近まではほぼ一定の値をとっており、 x の値が 0.8 以上では急激な増大が観測された。一方、(b) 0.1 M, (c) 0.01 M の Capacitance 値は、一見 x の値によらず不規

則な変化をしているように見える。しかし、横軸の値に注目してみると、それほど大きな変化はしていないことが分かった。そこで、比較しやすいように (a), (b), (c) を一つのグラフに再プロットした。そのグラフを Fig. 4-11 に示す。(a) のみ x が 0.8 以上で Capacitance の値は急増した。これより (a) は x の値が $0 < x < 0.8$ 付近、(b), (c) はいずれも x の値によらず Capacitance の値は一定であることが分かった。つまり上記のような x の値の範囲内なら、電極 / 電解液界面の電荷量は電解液の濃度に依存せずほぼ一定であることが言える。

ここで $0.5 < x < 1.0$ において、電解液の濃度によって R2 の大きさの変化の傾向が異なるという話に戻る。

まず、0.1 M や 0.01 M の場合において、 x の値によらず Capacitance の値が一定であることから電極 / 電解液界面状態は変化しておらず、界面状態の変化によって R2 は増大しないと考えられる。ここで 4-3 において $0 < x < 0.5$ では Li のデインターカレーションにより Li が抜けてできた空サイトの濃度が増大すると述べてきた。そこで考えられる説として、 $0.5 < x < 1.0$ においてさらに Li がデインターカレーションされることによって、電極内の Li 濃度が低くなり、Li の挿入脱離がしにくくなるため、それに伴い R2 も増大するのではないかと考えた。つまり 0.1 M や 0.01 M の場合では、R2 を決定している因子は電極内の Li 濃度であると言える。

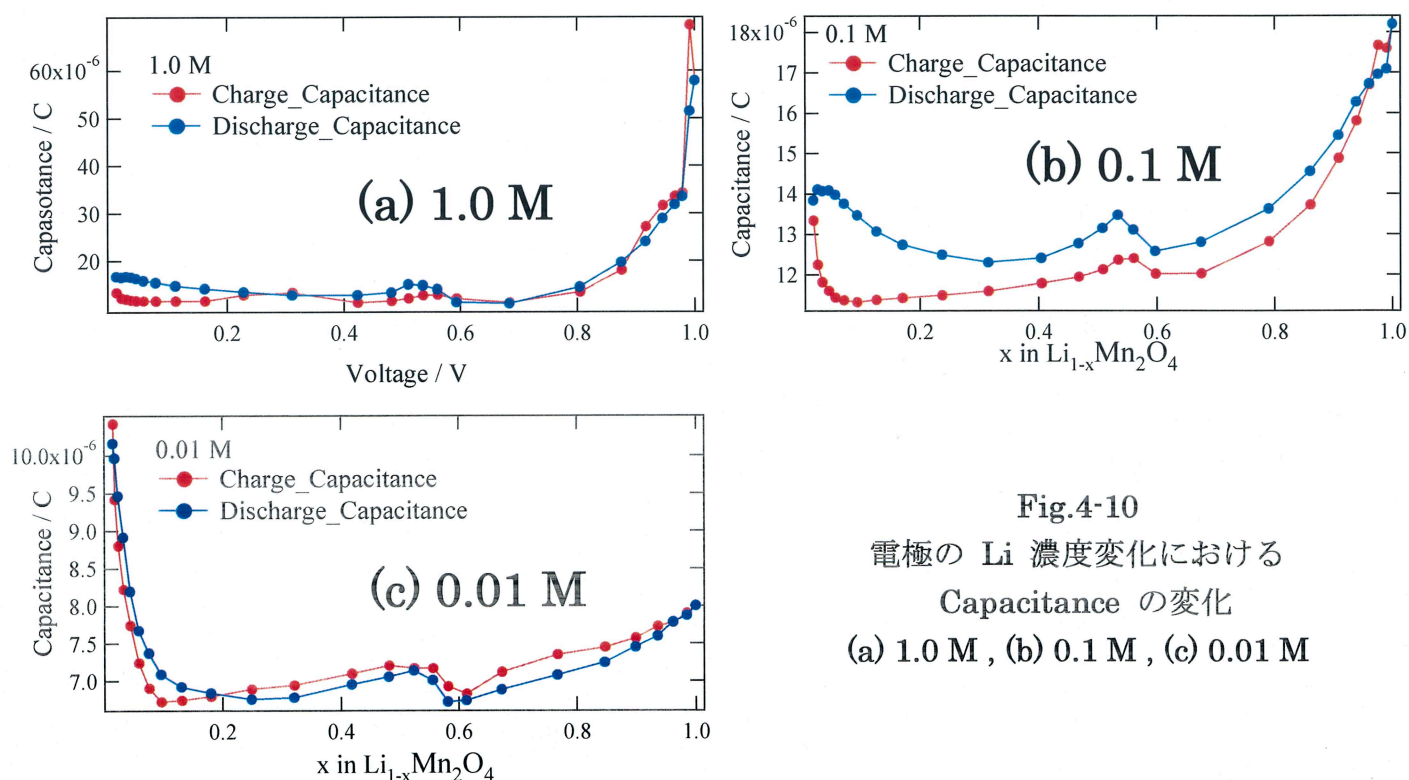


Fig.4-10
電極の Li 濃度変化における
Capacitance の変化
(a) 1.0 M , (b) 0.1 M , (c) 0.01 M

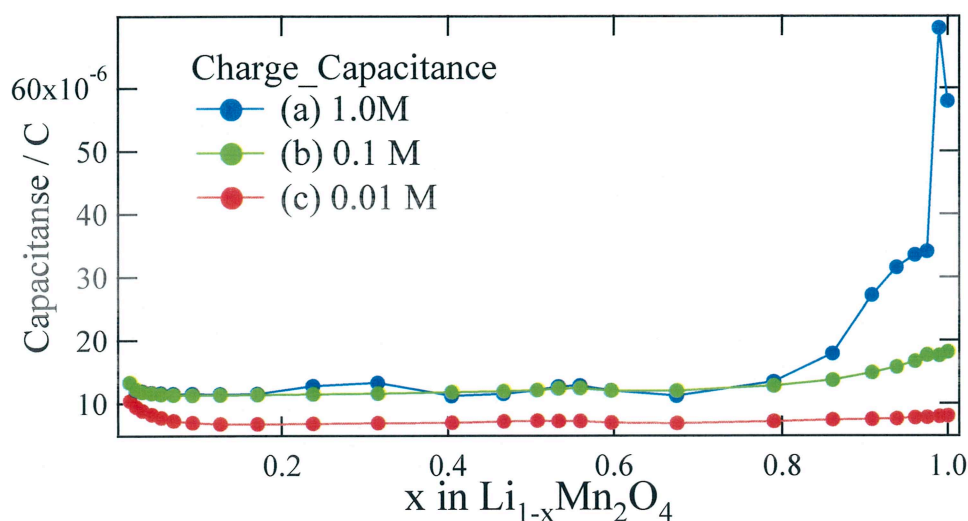


Fig.4-11 Li 濃度変化における Capacitance の変化

先に述べたように 0.1 M や 0.01 M の場合では、R2 を決定している因子は電極内の Li 濃度であると言えるなら、なぜ 1.0 M では電位が高くなっても R2 は増大しないのかという疑問が生じるであろう。そこで 1.0 M の場合は Capacitance の値が x が 0.8 以上で急激に増大したことに注目した。ここで、一般的に電位が高くなると Capacitance は大きくなることが知られている。^{[12][13]} その原因はアニオンの特異吸着であると言われている。^{[4][13]} アニオンの特異吸着とは、電解液中のアニオンが電極との化学結合等の強い力により、電気二重層を突き破って、電極表面に直接吸着することである。これは、いくつかの化学種によって起こる。よって、本研究における Capacitance が急激に増大した原因も、アニオンの特異吸着によるものではないかと考えた。電位が高くなり、x が 0.8 以上となったときに条件を満たし、アニオンの特異吸着が起こったと考えられる。アニオンの特異吸着のイメージ図を Fig.4-12 に示す。それによって電極表面が高い負電荷密度となり、電解液中のカチオンが電荷の均衡を保つために、電極表面に凝集するのである。この説が正しければ、アニオンの特異吸着によってカチオンが凝集し x が 0.8 以上のときに Capacitance の急激な増大に繋がることは説明がつく。さらにこのアニオンの特異吸着は、電解液濃度が高くアニオン、カチオンが多く存在する 1.0 M の場合のみ起こるということも説明ができる。そして、電気二重層は電荷が密な状態となり、反応速度も速くなり、結果的に R2 の増大を抑制していると考えた。

以上のことより、 $0.5 < x < 1.0$ の領域において、 R_2 の変化の傾向を決定している因子は次の通りである。 1.0 M の場合は、電位が高くなるとアニオンの特異吸着によって電解液中のカチオンが電極表面に凝集し、電極表面が電荷的に密な状態となり、 R_2 の増大が抑制される。 0.1 M 、 0.01 M の場合は、電極からの Li のデインターカレーションにより電極内の Li 濃度が低くなることでブロッキング電極の状態となり R_2 の増大に繋がる。以上のことが言える。

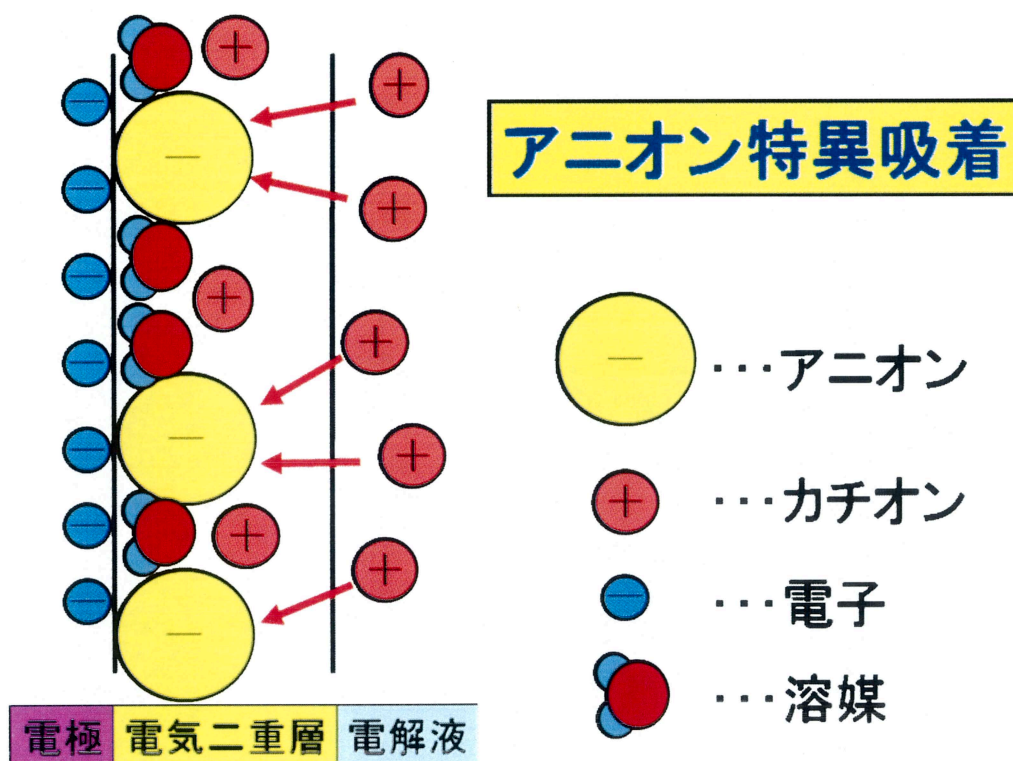


Fig.4-12 アニオン特異吸着のイメージ図

4-4-3 アニオン特異吸着による活性化エネルギーへの影響の調査

4-4-2 においてアニオンの特異吸着について述べたが、それによって R2 の抑制に繋がるのであれば、活性化エネルギーの変化を調べる必要がある。R2 の大きさを決定しているものとして、活性化エネルギーと頻度因子が挙げられる。そのため、アニオンの特異吸着によって Capacitance が増大し R2 が抑制された今回の結果においても、活性化エネルギーに大きな変化が表れるのではないかと考え、交流インピーダンス法を用いて活性化エネルギーの導出を行った。測定において、低電位法によって電位を固定し x の値を 0.6, 0.8, 1.0 とした。これについては Capacitance が最も大きな値になった $x = 1.0$ の場合と、比較のために $x = 0.6, 0.8$ の場合を選択し測定を行った。測定温度は 10・24℃とした。Fig.4-13 に Arrhenius plot を示す。この結果より、 $x = 0.6, 0.8$ では約 60 kJ/mol, $x = 1.0$ では約 50 kJ/mol と活性化エネルギーに多少の差は見られた。ここで当研究室では LiMn_2O_4 以外にも $\text{LiCoO}_2, \text{LiFePO}_4$ などの正極活物質と有機電解液で同様の測定を過去に行われており、その値は正極活物質の種類には依存せず 50・60 kJ/mol であった。^{[8][14]} そのため、今回の測定によって導き出された活性化エネルギーは 50・60 kJ/mol の範囲内であり、結果的に活性化エネルギーには大きな差はないと判断した。しかし、範囲内でも約 10 kJ/mol の差が見られたため、アニオンの特異吸着による活性化エネルギーへの影響は少ないながらもあるのではないかと考えた。また、アニオンの特異吸着についての影響は、頻度因子の変化によっても議論できる可能性もあるため、今後はそのような議論も検討していきたい。

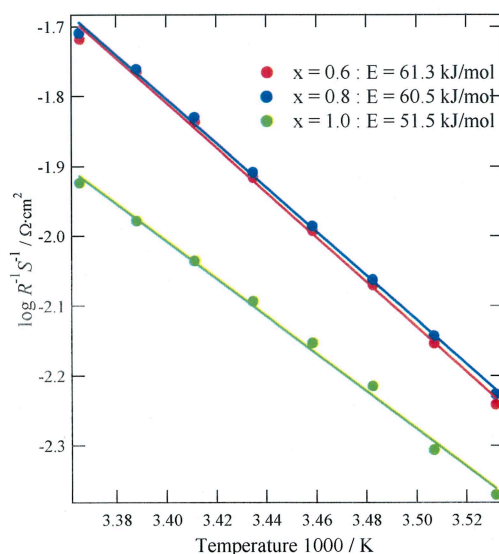


Fig.4-13 電極 / 電解液界面の電荷移動抵抗 Arrhenius plot

第 5 章

総括

5-1 薄膜の作製

電気化学測定による電極界面の電荷移動抵抗の測定にあたり、測定用電極の作成方法として本研究では、PVD (Pulsed Laser Deposition) 法を採用した。ターゲットを加圧形成した LiMn_2O_4 とし、PLD 法によって作製された PLD 薄膜を X 線回折測定により解析したところ、その XRD パターンには 111 のピークが確認された。よって作製した薄膜は、目的のリチウムマンガンの配向性の薄膜だと判断した。

また、電極表面の確認のため SEM 観察を行ったところ、電極表面はフラットであり、蒸着している粒子は非常に緻密であることが確認された。電極表面がフラットであることから、セル作成において電解質に液系電解質を用いても、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という心配はなく、接触面積は測定毎にほぼ一定に保つことが可能である。また粒子が緻密であるため、電解液のイオンが電極の細孔へ侵入して起こる、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することなく、正確なフィッティング解析が可能となる。このことから、作製した電極は電極界面の電荷移動抵抗の測定に適した膜であると言える。

この薄膜電極を用いて 3 極式ビーカーセルを作製し、定電流充放電試験を行った。試験の結果、マンガンスピネル特有の二段階の充放電曲線が得られ、これまでに報告されている粉末試料と同様の類似な特性を示したと言える。

以上の測定結果より、電極界面の電荷移動抵抗の測定に適した薄膜電極の作製に成功したと言える。

5-2 直流電気化学測定

同じ溶媒の電解液において、電解液中のリチウムイオン濃度を変化させたときの電極特性の確認を、定電流充放電測定によって行った。電解液には (a) 1.0 M , (b) 0.1 M , (c) 0.01 M の 3 種類の濃度の $\text{LiPF}_6 / \text{PC}$ を使用した。すべての電解液の濃度において、二段階のプラトーが確認され、マンガン酸リチウム特有の曲線が確認された。今回使用したすべての濃度の電解液でも電極は機能したと言える。また、各濃度の電解液において OCV 測定を行った。OCV 曲線と CCV 曲線の電位差を比較したところ、いずれの濃度の電解液においても充電し始め (3.8 - 3.9 V 付近) と、充電の終わり (4.2 - 4.3 V 付近) に CCV 曲線と OCV 曲線の電位差が大きくなっていることが確認された。また薄い電解液ほど低い電位で電位差に変化が表れ、その電位差の変化も大きくなるということが言える。

5-3 交流インピーダンス測定

定電位法により電位を変えることによって、交流インピーダンス法により電荷移動抵抗 R_2 を測定し、その変化を解析した。使用した 1.0 M の EC-DEC, PC, DMSO の 3 種類の溶媒について、電位変化による R_2 の変化は、各溶媒によって変化は見られなかった。よって R_2 の変化は、溶媒には依存しないと言え、使用する電解液を LiPF_6/PC に絞った。

また、電解液の濃度を 1.0 M, 0.1 M, 0.01 M と変化させた場合について、分極電位を電極の組成に変換して、 R_2 と電極組成 ($\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ における Li 欠損濃度 x) の関係の形式で R_2 の変化を確認した。結果として、 R_2 の大きさは電解液の濃度が 1.0 M のときに最も小さく、濃度が低くなるとともに R_2 が大きくなるということが確認された。また 1.0 M の場合には R_2 は Li 欠損濃度 x の上昇とともに単調減少する。ところが、0.1 M, 0.01 M の場合には R_2 は x が 0.5 付近まで単調減少し、その後は R_2 が増大に転ずることが分かった。濃度が低いほどこの傾向が早い (x 値が小さい) 段階から表れることが分かった。全ての濃度における共通点としては、 R_2 は x が 0.5 付近まで単調減少するということと言える。

さらに Capacitance の変化について、全ての濃度において x の値によらず Capacitance の値は一定であり、1.0 M の場合のみ x が 0.8 - 1.0 の場合において急激に上昇しているということと言える。

以上の結果から、このような R_2 の変化を決定している因子として判明したことを場合分けし、以下にまとめる。

①：電解液の濃度によって R_2 の大きさが変化することについて

電解液の濃度が低くなることで、電解液中のリチウムイオンの濃度が低くなり、イオンの速度、反応速度も遅くなったためだと考えられる。これは単純に交換電流密度の低下によるものである。よって R_2 の大きさを決定している因子は、電解液中のリチウムイオンの濃度と言える。

②： $0 < x < 0.5$ において、 R_2 の単調減少について (1.0, 0.1, 0.01 M 共通)

電極表面でのデインターカレーションにより、Li が抜けてできた空サイトの濃度 (空孔濃度) が反応場となり、反応面積が増大し、 R_2 の単調減少に繋がる。よって R_2 の変化を決定している因子は、Li が抜けてできた空サイトの濃度 (空孔濃度) であると言える。

③ : $0.5 < x < 1.0$ において、R2 の変化について (1.0 M の場合)

電位が高くなることによって電気二重層が高い正電荷密度となり、アニオン吸着が起こり、Capacitance は増大する。電気二重層は電荷が密な状態となり電荷移動がしやすくなるため、結果的に R2 の増大を抑制していると考えた。よって、R2 の変化を決定している因子は、アニオンの特異吸着によるカチオン凝集が引き起こす Capacitance の増大であると言える。

④ : $0.5 < x < 1.0$ において、R2 の変化について (0.1, 0.01 M の場合)

電極表面において、デインターカレーションされることによって、電極内の Li 濃度が低くなり Li の挿入脱離がしにくくなるため、それに伴い R2 も増大する。よって、R2 の変化を決定している因子は、電極内の Li 濃度の低下であると言える。

本研究から以上のことが判明した。

参考として Fig.5-1 に電極 / 電解液界面における R2 を決定する因子のイメージ図を示す。

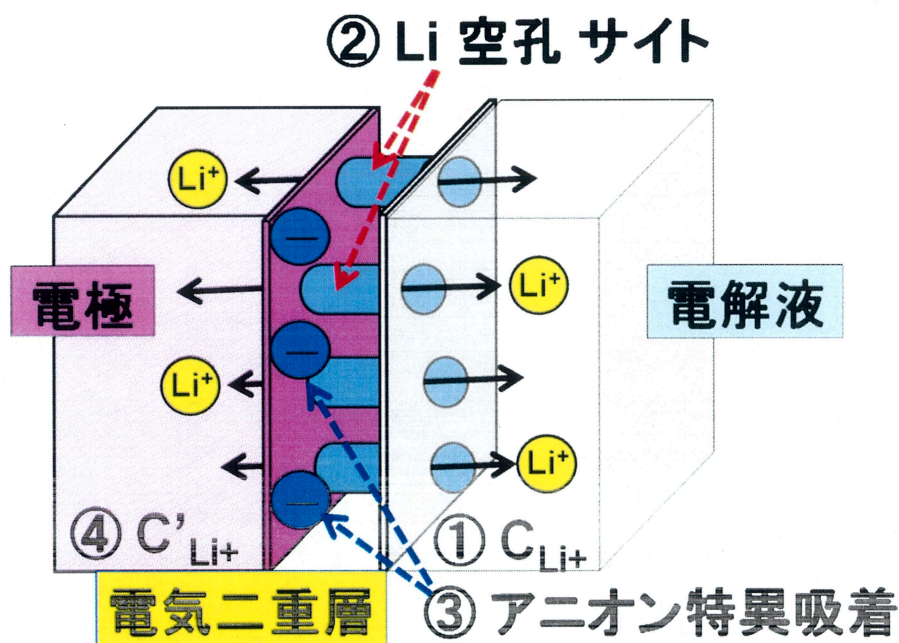


Fig.5-1 界面における R2 を決定する因子のイメージ

※ C_{Li+} : 電解液内の Li 濃度

C'_{Li+} : 電極内の Li 濃度

5-4 今後の展望

本研究において、電極 / 電解液界面における電荷移動抵抗の大きさを決定している因子を特定することができた。これによって「電荷移動抵抗を低減する」という本来の目標への土台が完成したと言える。塩濃度の高い電解液中においてアニオンの特異吸着によって、電荷移動抵抗が抑制されたという結果より、今後の研究へのアプローチとしては、アニオン種を変化させ、より特異吸着しやすいアニオン種の探索を検討していくことが重要であると考えられる。また、本研究から導き出された活性化エネルギーには、アニオンの特異吸着による影響は確認されなかったが、頻度因子へ影響を与えている可能性も考えられるため、そのような研究も検討していくことが重要であると言える。今後このような研究から、電荷移動抵抗を低減させ、高速充放電を可能とする高出力なりチウムイオン二次電池の開発に繋げていきたいと考えている。

参考文献

- 【1】 宮田 昌時、三重大学修士論文（平成 18 年度）
- 【2】 田中 輝之、三重大学修士論文（平成 19 年度）
- 【3】 リチウム二次電池 小久見 善八（株式会社オーム社出版）
- 【4】 表面技術者のための電気化学 春山志郎 著（丸善株式会社）
- 【5】 パルスレーザー堆積法（Pulsed Laser Deposition : PLD 法）
<http://etigo.nagaokaut.ac.jp/research/PLD.htm>
- 【6】 M. Morcrette, P. Barboux, J. Perriere, T. Brousse, A. Traverse, J.P.Boilot, Solid State Ionics 138 (2001) 213-219
- 【7】 Yongao Xia and Masaki Yoshio, Department of Applied Chemistry, Saga University, Saga 840, Japan
- 【8】 次世代自動車用リチウムイオン電池の材料開発 金村聖志 監修（株式会社シーエムシー出版）
- 【9】 D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, G.Salitra, Y. Gofer, U. Heider, R. Oesten, M. Schmidt, Journal of The Electrochemical Society 147 (4) (2000) 1322-1331
- 【10】 葛尾竜一, 相場正典, 松本哲, 松本和順, 化学的に Li をインターカレートした $\text{Li}_{1-x}\text{M}_2\text{yMnO}_4$ (M = Cr, Ni, Co, Al, Mg, Fe) の結晶構造解析, (住友金属鉱山 中央研究所)
- 【11】 アドバント・キャパシタ・テクノロジーズ株式会社
<http://www.act.jp/index.htm>
- 【12】 Oingfang Shi, Yasuhiko Takahashi, Junji Akimoto, Ionel C.Stefan, and Daniel aA.Scherson, Electrochemical and Solid-State Letters, 8 (10) A521-A524 (2005)
- 【13】 電気化学キャパシタ 基礎・材料・応用 Brian E. Conway (株式会社 NTS)
- 【14】 草河 孝一、三重大学修士論文（平成 21 年度）

謝辞

私が、エネルギー変換化学講座に配属され、早くも 3 年の月日が経とうとしています。今となっては最高学年という立場ですが、配属したての研究室について何も分からなかったあの頃が、とても懐かしく思います。そんな私が、今こうして論文をまとめあげることが出来たのも、多くの方々のご指導、ご協力、ご支援のおかげであります。この場を借りて深く感謝申し上げます。

教授の武田先生には、実験についての多くのアドバイスをしていただき有難うございました。特に XRD 測定についてのお話は非常に勉強になりました。心より感謝いたします。

准教授の今西先生には、素人だった私に電気化学についての知識を一から丁寧に教えていただきました。実験についても、アドバイス、考察、まとめ方など、お忙しいところ長い時間を割いていただき、また就職活動についても相談に乗ってくださりました。ご迷惑をかけたときもありましたが、その分私も成長できたと思っています。この 3 年間本当に有難うございました。心より感謝いたします。

助教の平野先生には、測定装置や実験方法について教えていただきました。また、PC の設定等の処置をして頂き大変参考になりました。本当に有難うございました。

技官の市川先生には、SEM 撮影等、技術的な面でご支援頂きました。いつも笑顔で対応して下さいまして本当に有難うございました。

松村さんには、1 年という短い時間でしたが、実験について右も左も分からなかった私に、丁寧に実験の進め方、測定方法、考察の仕方、データ処理の仕方など、数え切れないほどのご恩があります。本当に有難うございました。

事務官の近藤さんには、掃除の時や備品の発注等でお世話になりました。有難うございました。

花井さんには、実験の進め方、考察、文章の書き方、私たちご指導等、大変お世話になりました。本当に有難うございました。

上野さんには、実験のアドバイスはもちろんのこと、特に就職活動の際に礼儀作法や面接の仕方、また企業人としての意見、アドバイスを教えていただき、大変参考になりました。本当に有難うございました。

小林さんには、実験の中でも特に XRD 測定についての考察、電気化学についての知識を教えていただき、大変参考になりました。本当に有難うございました。

最後になりますが、私に実験を教えてくださった先輩方、共に遊び、頑張った同期、後輩の皆さん、そしてここまで支えてくださった家族の皆様、本当にありがとうございました。

平成 22 年 3 月