

遷移金属酸化物および金属リチウム電極 における電荷移動反応の電気化学解析

平成 23 年度

三重大学 大学院

工学研究科

分子素材工学専攻

エネルギー変換化学講座

豊永 雄作



序論

- 1 エネルギーと自動車と電池
- 2 電池とは
- 3 電池の種類
- 4 リチウムイオン二次電池
- 5 リチウムイオン二次電池に求められる特性
- 6 要求特性 vs 電池の抵抗
- 7 正極 / 電解質界面での抵抗・反応速度
- 8 正極活物質材料
- 9 液系電解質について
- 10 電極 / 電解質の界面反応機構（電気二重層）について
- 11 本研究の目的、流れ

本論

- 2-1 種々の塩濃度の電解液の作製
- 2-2 電極/電解質の界面抵抗測定用セルの作製
- 2-3 電極/電解質 界面抵抗の評価
 - 2-3-1 リチウム塩種の違いと界面抵抗の関連性
 - 2-3-2 リチウム塩濃度の違いと界面抵抗の関連性
- 2-4 リチウム電極/電解質 の界面抵抗における前指数項因子の評価
 - 2-4-1 電解質におけるリチウム塩種の違いと前指数項因子の関連性
 - 2-4-2 電解質におけるリチウム塩濃度の違いと前指数項因子の関連性
- 2-5 正極材料 $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の合成及び、評価
- 2-6 PLD 法による薄膜電極の作製及び、評価
 - 2-6-1 PLD 薄膜電極の状態確認
 - 2-6-2 PLD 薄膜電極の充放電確認
- 2-7 PLD 電極/電解質 の界面抵抗、前指数項因子の評価
 - 2-7-1 PLD 電極/電解質 の界面抵抗と充電状態の関連性
 - 2-7-2 PLD 電極/電解質 の前指数項因子と充電状態の関連性

総括

装置原理、測定法、試薬

- 3-1 X線回折法
- 3-2 PLD 法
- 3-3 交流インピーダンス測定法
- 3-4 定電流充放電測定法
- 3-5 走査線顕微鏡 (SEM)
- 3-6 試薬

付録、参考文献
謝辞

序論

1. エネルギーと自動車と電池

環境問題が取り沙汰される昨今、地域規模のものから地球規模のもの、さらに石油価格の高騰化による石油供給への懸念(エネルギーセキュリティー問題)が現実の問題として議論されるようになり、さらなる石油消費量と環境影響への低減の努力を前提としつつも、石油に代わるエネルギーへの転換の必要性が従来以上に大きくなってきている。

我が国のエネルギー消費構造の変遷を産業用、輸送用および民生用から眺めた場合、例えば昭和の石油危機から今日までを比較したとき、産業用エネルギーはほとんど増加していないが、輸送用と民生用は共に約2倍と大きく増加している。結果として、現在の割合は、産業用の占める割合が低下し(約5割)、輸送用と民生用は残り(約5割)を折半する程である。その間の所得の向上、生活の豊かさ、ライフスタイルの変化等を考えると、それらとエネルギー消費量の間には比例関係が成り立っているが、地球の循環サイクルの器を大きく上回るその消費量は至るところで溢れ出し、結局、環境問題へとつながっている。今後のわが国のエネルギー対策としては、輸送用と民生用に従来以上に注力すべきであることが明確であり、すでにそれぞれの分野で石油エネルギーの脱却を目指し、様々な対策が行われているところである。

輸送用エネルギーの中でも自動車用燃料は、その大半を占めている。世界的に広く利用されている自動車は最も社会に影響力のある製品の一つであり、特に、我が国は世界有数の自動車生産国かつ利用国でもある。都会や地方、または移動手段や産業活動等、地域と用途等の観点で自動車はすでに生活において欠くことのできない存在になっており、年齢性別を問わず、多くの人々に必要とされている。

このような事情にある自動車は、燃料(エネルギー)の補給なしに走ることはできない。現在使用されている車は、基本的に石油を利用したもの(ガソリン、軽油、LPG等)である。しかし今後、自動車が社会に受け入れ続けられるためには、環境適合性および供給安定性に対する要求、特に前者に対する改善、つまり燃費向上と環境対応が求められている。(Fig. A) それに応じて、

- ・電気自動車 (Electric Vehicle ; EV)
- ・ハイブリッド自動車 (Hybrid Vehicle ; HV)
- ・燃料電池自動車 (Fuel Cell Vehicle ; FCV)

のように電力による駆動を軸にした従来の発想を超えた新しい自動車も、2011年東京モーターショーで各自動車メーカーが出展したように続々と登場している。それにあわせて、自動車電源を確保するため、あるいは発電と消費の電力負荷平準化の為など、電力貯蔵用のための大型高性能二次電池に大きな期待が寄せられている。

これらの社会的要請に応えることを目指して、我が国をはじめ、米国、ヨーロッパで高性能二次電池の研究開発に向けて大きなプロジェクトが生まれ、各国の産業界でもその開発・研究に熱心に取り組んでいる。

<p>＜目標＞2030年に向け、運輸部門の石油依存度が80%程度となることを目指し、必要な環境整備を行う。</p>
<p>＜具体的取組＞</p> <ul style="list-style-type: none"> ① 自動車燃費の着実な改善 <ul style="list-style-type: none"> i) 自動車の燃費改善を促す燃費基準の策定 ii) レギュラーガソリンのオクタン価向上 ② 燃料多様化に向けた環境整備 <ul style="list-style-type: none"> i) バイオマス由来燃料供給インフラの整備 ii) ディーゼルシフトの推進 iii) バイオマス由来燃料及びGTLの一層の活用のためのインフラ整備 ③ バイオマス由来燃料、GTLの供給確保 <ul style="list-style-type: none"> i) バイオマス由来燃料の供給促進・経済性向上 ii) 次世代燃料に関する技術開発促進 ④ 電気・燃料電池自動車等の開発・普及促進 <ul style="list-style-type: none"> i) 電気・燃料電池自動車等の普及促進策 ii) 「新世代自動車」向け電池に関する集中的な技術開発の実施 iii) 燃料電池自動車に関する技術開発の推進

Fig. A: 新・国家エネルギー戦略における「運輸エネルギーの次世代化計画」

2. 電池とは

電池は、還元剤の酸化反応と酸化剤の還元反応を組み合わせることでその反応を電子とイオンを仲立ちに行わせる。二つの反応が進行して外部に放出される酸化還元反応のエネルギーが直流電流として電気エネルギー(電力)に変換されて得られる。

電池内で進行するエネルギーの変換は、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。また、電池から取り出せるエネルギーはその中に含まれる化学物質の持つエネルギーの量に依存する。

電池から自発的に電流が取り出されることを「放電」、放電とは逆方向に電圧をかけて電流を流すことで、電池に電流を送り込むことを「充電」と言う。また、充電できる電池を二次電池、充電できない電池を一次電池と呼ぶ。

- 活物質 : 上記の電池反応に直接関わって電力を発生させる起電物質。
- 正極活物質 : 正極に属する酸化剤。
- 負極活物質 : 負極に属する還元剤。
- 集電体 : 電極活物質の電気化学反応で発生する電子を端子に導く高導電性の材料。
- セパレータ : 正極と負極の接触と短絡の防止、電解液の保持、あるいはメルトダウンによる安全機能など多目的で挿入される多孔質または微多孔質の薄膜。
- 結着剤 : 電極活物質の形状安定性を持たせるための材料。

3. 電池の種類

あらかじめ、電極電位について説明する。

電極電位 : ある化学種を用いて電池の電極とした場合、正極に属する酸化剤と負極に属する還元剤の強さをそれぞれ表したものの。

電池は正極材料の電極電位と負極の電極電位の差から生じる起電力を利用するが、理論上その中で金属Liが最も高い起電力を発する。電池は大別すると以下のようになる。(Fig. B)

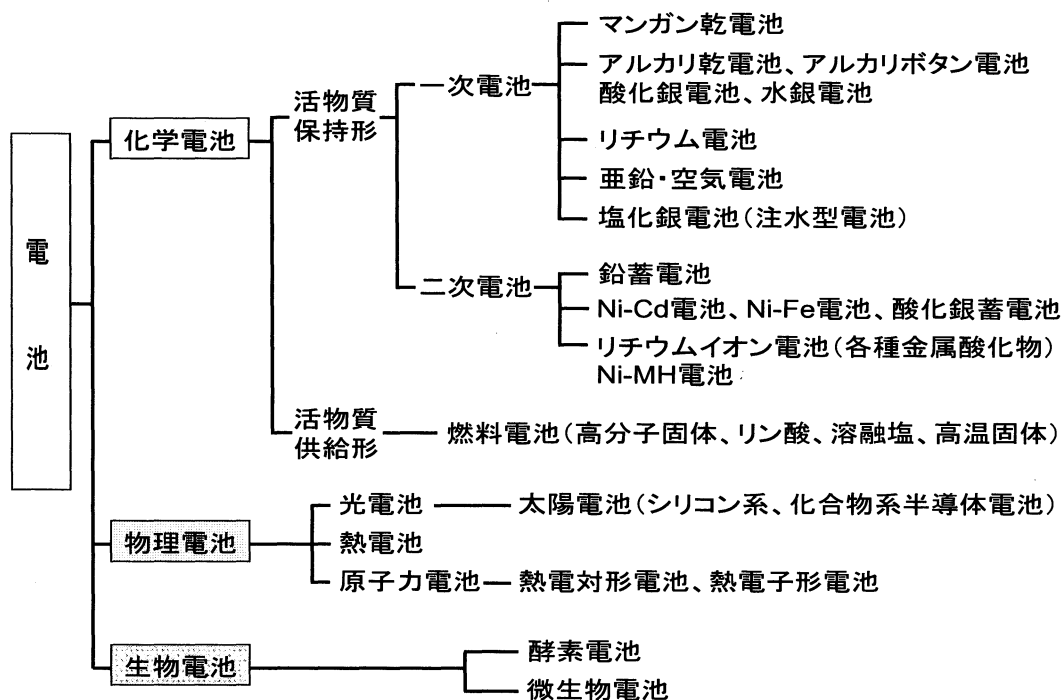


Fig. B: 電池の種類
三重大学大学院 工学研究科

この中で現在用いられている一次電池、二次電池には以下のような電池がある。それぞれの特徴を Table. A (一次電池、二次電池) 示す。

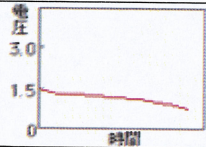
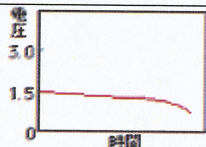
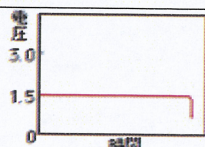
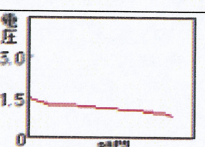
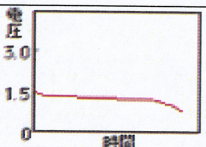
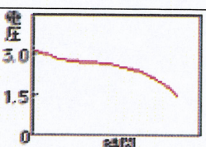
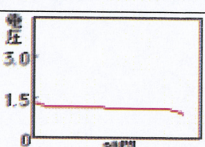
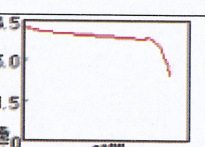
電池の種類	アルカリ乾電池	マンガン乾電池	酸化銀電池	アルカリボタン電池
記号	LR (円筒形)	R (円筒形)	SR	LR (ボタン形)
公称電圧	1.5 V	1.5 V	1.55 V	1.5 V
電池構成 (正極/電解質/負極)	二酸化マンガ/水酸化カリウム水溶液/亜鉛	二酸化マンガ/塩化亜鉛水溶液/亜鉛	酸化銀/水酸化カリウム水溶液/亜鉛	二酸化マンガ/水酸化カリウム水溶液/亜鉛
放電特性				
使用温度範囲	-20~60℃	-10~55℃	-10~60℃	-10~60℃
特長	大電流、連続使用向き	小電流、間欠使用向き	安定した放電電圧	廉価
主な用途	デジタルカメラ、液晶TV、MDプレーヤー、強カライト、玩具、PDA	ラジオカセット、リモコン、電卓、時計、懐中電灯、玩具	腕時計、電子ゲーム、計測機器	電子玩具、体温計、小型ラジオ
電池の種類	ボタン形チタン酸カーボンリチウム二次電池	コイン形二酸化マンガ/リチウム二次電池	ニッケル水素電池	リチウムイオン電池
記号	TC	ML	HR (円筒形)、HF (角形)	ICR (円筒形)、ICP (角形)
公称電圧	1.5 V	3 V	1.2 V	3.7 V
電池構成 (正極/電解質/負極)	チタン酸リチウム/有機電解液/カーボン	二酸化マンガ/有機電解液/リチウム合金	オキシ水酸化ニッケル/水酸化カリウム水溶液/水素吸蔵合金	コバルト酸リチウム/有機電解液/カーボン
放電特性				
使用温度範囲	-20~60℃	-20~60℃	-20~60℃	-20~60℃
特長	<ul style="list-style-type: none"> 優れたサイクル特性 広い充電電圧範囲 優れた過充電特性 	<ul style="list-style-type: none"> 低い自己放電率 優れたサイクル特性 優れた過充電特性 	<ul style="list-style-type: none"> ニカド電池と同じ1.2Vで約2倍のエネルギー密度 優れた放電温度特性 	<ul style="list-style-type: none"> 高いエネルギー密度 優れた放電温度特性 低い自己放電率
主な用途	腕時計、PDA、携帯電話、RTC バックアップ	パソコン、PDA、ノート型パソコン、デジカメ、携帯電話	デジタルカメラ、携帯電話、PDA、ノート型パソコン、ヘッドホンステレオ	携帯電話、PDA、ノート型パソコン、デジタルカメラ、カメラ一体型ビデオ

Table. A: 二次電池の種類とその特徴

4. リチウムイオン二次電池

リチウムイオン二次電池は、「シャトルコック型」「スイング型」「ロッキング型」と呼ばれる反応をする電池の典型であり、負極、正極ともにリチウムイオンの挿入・脱離反応である。原理としては、リチウムイオンを吸蔵・脱離し得る炭素質材料を負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵・脱離し得るリチウム含有金属酸化物を正極活物質として用いた化学反応原理に基づき、化学的な反応を伴わず、ホスト分子等にゲスト分子、ゲストイオン等が出入りする反応である。以下にそれぞれ負極、正極の反応の例を示す。

〈負極〉

材料には、種々の構造の炭素が開発されている。充電反応では、炭素の層間へのリチウムイオンが挿入され、放電反応では、炭素の層間からリチウムイオンが脱離する。炭素材料によって反応が異なり、結晶性の高いグラファイト中ではリチウム種はリチウムカチオンであり、電子がホストであるグラファイト格子の中に非局在化しているが、非晶質の炭素材料中ではリチウムは放電してリチウム原子となっていると考えられる。

〈正極〉

材料には、リチウムを含む酸化物が使われていて、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) が採用されているが、市販電池の代表例として岩塩型の LiCoO_2 があり、その構造と電池反応式と作動原理を下図に示す。(Fig. C)

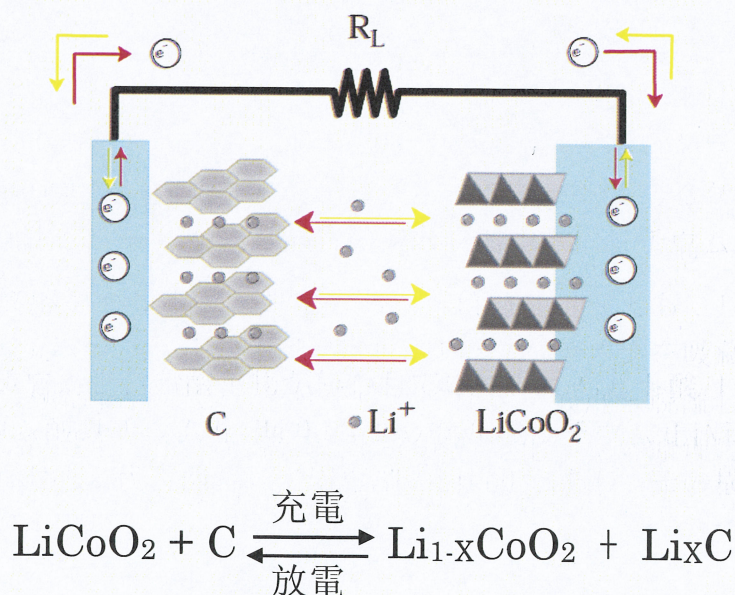


Fig. C : リチウムイオン電池の電池反応式と作動原理

充電により LiCoO_2 に含有されているリチウムイオンが脱離し、負極の炭素質材料に吸蔵される。逆に放電では負極に吸蔵されていたリチウムイオンが脱離し、正極に再び戻っていく。この反応の繰り返しにより充放電が行われる。約 3.8V (vs. Li^+/Li) の電位で層間にある Li^+ を引き抜き、再度挿入させることができる。リチウムの脱離、挿入に応じて Co の価数は 3 価と 4 価の間で変化し、電気的中性を保つ。すなわち、Co-O で構成されるホスト格子が酸化還元を受けるとともに、集電体とホスト格子の間で電子のやり取りをする。

このような反応が進行することで、二次電池から電力を得たり、充電したりすることができる。常温で Ni-Cd 電池や Ni-MH 電池と比べて、

- ・エネルギー密度が高い
- ・高いセル作動電位
- ・自己放電が少なく、長期にわたる使用が可能

という長所を有する。その理由としては、リチウムという物質が

- ・金属の中で最も軽い (原子量: 6.94)
(※単体金属中で)
- ・標準電極電位が全元素中で最も低い (-3.04V)
(※標準水素電極の電位を基準とすると)
- ・酸化還元反応が可逆である
- ・資源的に豊富である

という電池材料として優れた特性と利点を持っている為、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できる。

5. リチウムイオン二次電池に求められる特性

リチウムイオン二次電池に求められる特性として、様々な性能因子が挙げられるが、今回はそのうちの 6 つの説明について以下に示す。

- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none">①エネルギー密度②パワー (出力、入力)③寿命 (保存寿命、サイクル寿命)④安全性、信頼性⑤作動環境⑥コスト |
|---|

①エネルギー密度

エネルギー密度:単位時間、あるいは単位面積、単位体積あたりに移動(変動)するエネルギーのことをさし、電池性能の重要な尺度の一つとして使われる。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1L当たりの数値に換算し、Wh/kg、Wh/Lで表している。食卓にどちらも200kcalある。

「ごはんA:エネルギー密度 2kcal/g (重量 100g)」と

「ごはんB:エネルギー密度 4kcal/g (重量 50g)」があるとすると、少ない食事量(g)で必要なカロリーである200kcalが摂取できるのは、エネルギー密度の高い食事(ごはんB)であることがわかる。電池でも同様に、同じエネルギー(Wh)を有する電池があった場合、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い電池ほど軽くなる。

②パワー(出力、入力)

出力とは単位時間において取り出せる電力、つまりワット(W)のことである。電池が持つ内部抵抗のうち、オームの法則に従う成分は、「 E (電圧) = R (抵抗) \times I (電流)」の通り、大きな電流を流す際に大きな電圧降下を生じる。そのため、電流値を変化させたときの電圧変化を小さくすることが重要である。また入力が多いこと、つまり充電受入能が高いことは充電の面から言えば、短時間で充電できるということである。

③寿命(サイクル寿命、保存寿命)

サイクル寿命が長いと、何度も充電できて長い期間使うことができる。生涯発電量が大きくなることで、コスト許容力が大きくなる。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。

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、電氣的接触不良)
3. 正極上での電解液の反応

保存寿命が長いと、充電状態で長時間保存することができる。また、保存中も自己放電による容量劣化が小さい。

以上の2つがどのような用途にも望ましい。

④安全性、信頼性

・安全性

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. D）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。

・信頼性

電池がどこに廃棄されるかわからないということを考えると、構成物質全てに毒性がなく環境に対して問題を起こさないことが望ましい。また電池が作用しないことで、思わぬ損害（情報機器やセキュリティ関係）や生命に関わること（医療用関係）を引き起こす可能性から、電池の信頼性は極めて重要である。

⑤作動環境

様々な温度環境において使用されるため、使用温度範囲が広いことが望ましい。例えば自動車で言うと、

- ・動力源がある「走行している時」
- ・動力源がない「停止している時」

では温度環境が異なるので、低温特性や高温時の劣化防止の必要がある。

活性の高い部分に集中して
Liが析出しやすい

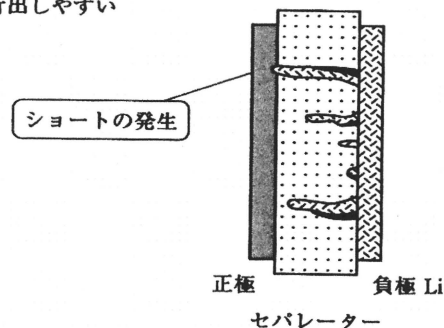


Fig. D デンドライト結晶の生成

⑥コスト

消費財は全て安価であることが望ましい。

- ・材料費に関わる資源量やそのリサイクル
- ・材料製造プロセスの費用
- ・電池構造装置の加工費

など、様々な部分でのコストパフォーマンスが期待されている。

6. 要求特性 vs 電池の抵抗

上記に示したように、次世代自動車に搭載されるリチウムイオン二次電池には様々な特性が求められている。中でもとりわけ、

[1] 高エネルギー密度化 (航続可能な距離を長くするため)

[2] 高入出力 (短時間で充電可能なため)

の両方を達成する必要がある。[1] へのアプローチは現研究で種々の材料が検討されているように、活物質中にリチウムイオンを正極では高い電位で、負極では低い電位で、どれだけ多く吸蔵、放出できるかにかかっている。一方、[2] を達成するためには、電池の「内部抵抗 (反応抵抗とオーム損の和)」を低減させなければならない。リチウムイオン電池と外部回路 (負極あるいは電源) をつないだ状態を考えると、図 1 のように外部回路では電子が移動し、電池内ではリチウムイオンが移動する。電子の移動速度はリチウムイオンよりも非常に大きいと考えてよく、集電体と活物質の間の電子移動に伴う障壁 (ショットキー障壁) は非常に速いとした場合、電池の内部抵抗はリチウムイオン移動に伴うものと考えられる。電池内のリチウムイオン移動に注目すると放電時には、

- ①負極活物質内での拡散
- ②電解質と負極界面での移動 (電荷移動)
- ③電解質内での泳動と拡散
- ④正極と電解質界面での移動 (電荷移動)
- ⑤正極活物質内の拡散

という移動過程に伴う抵抗が電池の内部抵抗の主要因となる。電池材料の開発と電池のアセンブリー技術の進歩を考えると、電極活物質の拡散速度が大きい材料とリチウムイオン伝導性の非常に高い電解質を開発し、さらに電極活物質の微粒子化と電解質部分の薄層化が達成されれば、上記の活物質内の拡散および電解質中での泳動と拡散に伴う抵抗は非常に小さなものとすることができる。そこで、本研究ではもう一方の電極と電解質の界面でのリチウムイオン移動のうちの「④正極と電解質界面でのリチウムイオン移動」に着目して、実験を行った。

7 正極 / 電解質界面での抵抗・反応速度

電池の電極反応が進行するのは電極/電解質界面であり、単純には反応面積を増加させることで抵抗を低減することが可能である。反応速度向上のために比表面積の増加につながる活物質の微粒子化が研究されている。しかし、反応面積の増加は電池反応に関わる反応以外の副反応の速度も増加させることになり、劣化や安全性低下の要因ともなりうる。したがって、見かけの反応速度の向上だけでなく、本質的な反応速度の向上を考える必要がある。電極/電解質界面でのリチウムイオン移動は電荷移動過程であり、速度論的な取り扱いが可能である。電荷移動電流は反応速度定数と関連づけられ、電荷移動抵抗と温度の関係は次式のアレニウス式に従う。

k : 反応速度定数

アレニウスの式

$$k = \frac{1}{R_{ct}} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

E_a : 活性化エネルギー

R : 気体定数

A : 前指数項因子

アレニウスの式の常用対数、自然対数を取ると、それぞれ下式のようにになる。

$$\log k = \log A - \left(\frac{E_a}{2.303RT} \right)$$

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT} \right)$$

$\ln k$ を $1/T$ に対してプロットすると、傾き $-(E_a/R)$ から活性化エネルギー E_a が求められる。このように表したグラフをアレニウスプロットという。

また、化学反応の活性化エネルギーは反応速度定数 k の対数を絶対温度 T の逆数に対してプロットしたときの傾きから求められる。

温度 T_1 、 T_2 のときの反応速度定数を k_1 、 k_2 とすると、活性化エネルギー E_a は下式の傾きとして求めることができる。

$$\log \left(\frac{k_1}{k_2} \right) = \frac{-E_a}{2.303R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

そして活性化エネルギーは一般に、「平衡状態 1 にある一つの物質系が別の平衡状態 2 に移るときに必要なエネルギー」のことであり、リチウムイオン二次電池において見れば、電極/電解質界面での電荷移動に必要なエネルギーを指す。アレニウス式において、反応面積は前指数項因子に組み込まれる。一方、指数項には活性化エネルギーという量が存在する。反応速度向上の面で考えると、前指数項因子 (A) を例えば 2 倍 に増加させることができれば、反応速度(ここでは、k で説明する)は 2 倍になる。同じく、活性化エネルギー (E_a) を例えば 60 kJ/mol から 50 kJ/mol に低減することができれば反応速度は約 50 倍になり、ナノ構造制御などで見かけの電極面積を増大させるより反応速度を増加させる効果は大きい。しかし、活性化エネルギーは、物質と物質の組み合わせによって決められる値であり、電池においては、液系電解質における溶媒を変化しない限り、活性化エネルギーの値は大きく変化しないという報告がされている。しかし、前指数項因子に関しては、「平衡状態 1 にある一つの物質系が別の平衡状態 2 に移るときの確率」という解釈があり、リチウムイオン二次電池においては、リチウムイオンが移動する際の運動性 (頻度) と仮定されているが、その正体は未だ説明されていない。

そこで本研究では、電極/電解質界面の反応速度の大小に起因する、前指数項因子に着目し、その説明を行う事を試みた。

8 正極活物質材料

リチウムイオン電池用正極材料の一つとして LiMn_2O_4 が挙げられる。この LiMn_2O_4 の特徴、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 位になる。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挙げられる。これは LiMn_2O_4 が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。

正極材料	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

Table. B 正極材料の比較

他の正極材料の一例として LiCoO₂ 系や LiNiO₂ 系などがあるが、LiCoO₂ 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、二次電池としての機能を失い、界面抵抗の測定に不向きである。したがって、本研究ではリチウムの挿入脱離が起こっても、正極材料の母構造が変わらない LiMn₂O₄ に着目した。しかし、LiMn₂O₄ は高温での電極内の Mn 溶出が報告されている。そこで、スピネル型のマンガン酸リチウムのマンガン (Mn) の一部をアルミニウム (Al) に置換することによって、マンガンスピネルの問題点であった 55℃ 等における電極内の Mn 溶出を抑制でき、サイクル特性を改善した。このアルミニウム置換体について、均質な素材合成技術と、そのアルミニウムの置換量と電気化学特性についての相関について詳しく調べられている。

無置換体のマンガンスピネル Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ においては、リチウム負極を使用し、3-5V の電圧範囲で作動させた電池の充放電曲線には、通常観測される 4V 領域における電位平坦部に加えて、約 3.2 および約 4.5V に、電位ステップが観測される場合がある。容量としてはわずかであるが、このようなステップが観測される電池では、サイクルに伴う劣化も顕著である。一方、アルミニウム置換によって、このような 3.2V、4.5V の電位ステップの出現が抑制され、その結果、サイクル特性が改善できることが報告されている。これらの電位ステップをスピ

ネル構造の酸素欠損と関連付けて説明している報告が多いが、結晶構造中の金属イオンの不定比性が原因である可能性も完全には否定されていない。

マンガンスピネルアルミニウム置換体には、その厳密な固溶体組成から、大きく 2 種類に大別することが可能である。1 つは、一般式 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ で記述される系であり、アルミニウム置換体の報告の多くは、この系に分類される。この系の特徴は、例えば置換量 $x=0.1$ の場合、初期放電容量が 120 mAh/g 程度であることである。サイクル特性も無置換体と比べると格段に改善できている。一方、さらに特性が改善できるのが、一般式 $\text{Li}_{1+y}\text{Al}_x\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ で記述できる系であり、リチウムが過剰組成であることを特徴とする系である。この場合、アルミニウムの置換量 $x=0.1$ の場合、格子定数は、0.821nm であり、リチウムが定比に千秋もの比べると、明らかに格子定数が短い。この系では、例えば $\text{Li}_{1.04}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.81}\text{O}_4$ において、初期放電容量 103mAh/g、50 サイクル後における容量維持率 99.4% という良好な特性が報告されており、リチウム過剰組成の方が、初期容量は若干小さくなるものの、サイクル特性に優れている。

9 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為、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

為、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。

一般に、有機溶媒は電解質を溶解しにくい為、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^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ 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。以下に「リチウムイオン電池に使用されるリチウム塩の特徴」を Table. C に示した。

アニオン	特徴
ClO_4^-	導電性に乏しい。エーテル類溶媒中で爆発の可能性
$\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$ 、 $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^{2-}$	導電性に乏しい。精製法複雑。高価。 SO_2 中で爆発性
BF_4^- 、 PF_6^-	熱的に不安定。環状エーテルを重合化
AsF_6^-	熱的に不安定
SbF_6^-	電気化学的に不安定。リチウム上で分解され Sb^0 を生じる
BR_4^- 、 $\text{B}(\text{Ar})_4^-$	導電性に乏しい。精製法複雑。 BR_4^- は正極により酸化される
AlCl_4^-	有機溶媒中では電気化学的に不安定。無機溶媒中では良好
CF_3SO_3^-	熱的、電気化学的に安定。導電性に乏しい。
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	導電性良好。熱的、電気化学的に安定。
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$	有機アニオン中で最も高導電性。熱的、電気化学的に安定。

Table. C リチウムイオン電池に使用されるリチウム塩の特徴

10 本研究の目的、流れ

本研究の目的は、EV、HEV や電力貯蔵デバイスへの利用が期待される「リチウムイオン二次電池の高出力化」を目指すものである。その方法として、先にも説明したように電池内部において電極／電解質 間の界面抵抗が大きな問題となる。その為、抵抗成分を調査し、界面反応のメカニズムの解明が極めて重要であり、メカニズムの解明ができれば、界面抵抗を低減する方法の探索につながるのである。

そこで本研究の流れとして、リチウム塩種や塩濃度を変化させた、それぞれの液系電解質と金属リチウム電極の界面抵抗を測定し、界面抵抗とリチウム塩種や塩濃度の関係について調べる。

また界面の単純化を図る為に、PLD 法により、遷移金属酸化物の薄膜電極を合成し、その電極と液系電解質の界面抵抗について調査する。

本論

2-1 種々の塩濃度の電解液の作製

電解質の抵抗、または正極／電解質の界面抵抗の測定に使用する電解液として、 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ (1:1 v/v%)、 $\text{LiClO}_4/\text{EC}:\text{DEC}$ (1:1 v/v%)、 $\text{LiTFS}/\text{EC}:\text{DEC}$ (1:1 v/v%)、 $\text{LiTFSI}/\text{EC}:\text{DEC}$ (1:1 v/v%) をそれぞれリチウム塩濃度が 1M、0.1M、0.01M のものを調整した。リチウム塩濃度 1M の $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ (1:1 v/v%)、 $\text{LiClO}_4/\text{EC}:\text{DEC}$ (1:1 v/v%) に関しては市販のものを使用した。他の電解液に関しては、 $\text{EC}:\text{DEC}$ (1:1 v/v%) に 1mol/L となるように秤量した種々のリチウム塩を溶解して、電解液を調整した。以下、0.1、0.01mol/L の電解液に関しても $\text{EC}:\text{DEC}$ (1:1 v/v%) に 0.1、0.01mol/L となるように種々の 1M の電解液を溶解させ、電解液を調整した。調整した電解液を Fig. 2-1 に示す。

	1M	0.1M	0.01M
$\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$	○	○	○
$\text{LiClO}_4/\text{EC}:\text{DEC}$	○	○	○
$\text{LiTFS}/\text{EC}:\text{DEC}$	○	○	○
$\text{LiTFSI}/\text{EC}:\text{DEC}$	○	○	○

※ $\text{EC}:\text{DEC}$ は全て (1:1 v/v%)

Fig. 2-1 本実験で調整した電解液

2-2 電極／電解質の界面抵抗測定用セルの作製

本実験の目的である界面抵抗の調査を行う為に、抵抗を測定する必要がある。そこで、セルを作製し、電池内部の抵抗について交流インピーダンス法を用い、調査した。セル作製を行う上で重要となるのは、①充放電可能であること、②寸法（電解液の量、電極の表面積）を一定にする事である。①の理由は 2-7-1 で述べるとして、②の理由を以下に述べる。

基本的なセルにおける電池反応として、電解質内、または電極／電解質 間でのリチウムイオンの電荷移動が挙げられる。電解質の量、電極の表面積が違えば、電解質内、または電極／電解質 間を移動するリチウムイオンの量も変化し、それぞれに関わる抵抗も変化する。本実験では、電解液の性質（リチウム塩の違い等）が抵抗にどのような変化を及ぼすかを調査する為、実験ごとの電解液の量、電極の表面積を規定する必要がある。そこで、以上を満たすセルを考慮し、Fig. 2-2 に示す。

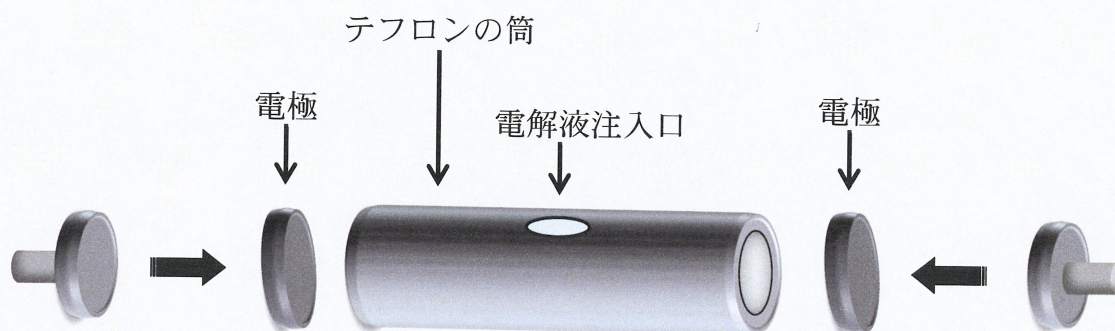


Fig. 2-2 界面抵抗測定用セル

2-3 リチウム電極/電解質 の界面抵抗の評価

2-3-1 リチウム塩種の違いと界面抵抗の関連性

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。

そこで交流インピーダンス法を用い、電極/電解質の界面抵抗を 2-2-1 で作製したセルを用いて確認する。考えられる抵抗成分として、電解質内抵抗、電解質/電極の界面抵抗が考えられる。電解液のリチウム塩として、2-1 で挙げた LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiTFSI を用いた。また電解液溶媒として全て EC:DEC (1:1 v/v%)、電解液の塩濃度として全て 1mol/L、0.1mol/L のものを用いた。これらの電解液の抵抗成分を室温に近い 26℃ を測定温度の条件下で確認した。その Cole-Cole Plot を Fig. 2-3-1 に示す。

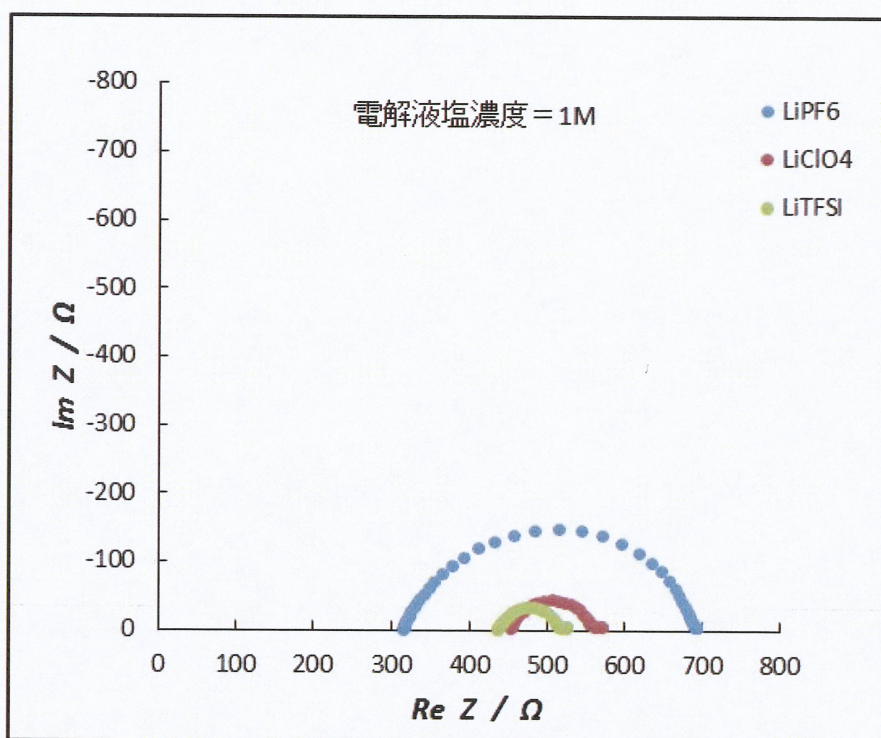


Fig. 2-3-1 リチウム塩種の違いによる界面抵抗 (電解液塩濃度=1mol/L)

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抵抗 (バルク抵抗)、Li 電極と電解液の界面抵抗 (界面抵抗) を示すと考えられる半円成分が確認された。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た。

Fig. 2-3-1 から、電解液のリチウム塩の種類によって抵抗値が変化していることがわかる。

2-3-2 リチウム塩濃度の違いと界面抵抗の関連性

2-3-1 と同様の方法で電解液の塩濃度の違いによる界面抵抗を調査した。使用した電解液として、2-1 で挙げた LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiTFS 、 LiTFSI のリチウム塩を EC:DEC (1:1 v/v%) によりそれぞれ 1mol/L、0.1mol/L、0.01mol/L に調製されたものを用いた。これらの電解液の抵抗成分を室温に近い 26℃を測定温度の条件下で確認した。それぞれの Cole-Cole plot を LiPF_6 は Fig. 2-3-2-A に、 LiClO_4 は Fig. 2-3-2-B に、 LiTFSI は Fig. 2-3-2-C に、 LiTFS は Fig. 2-3-2-D に示す。全ての電解液に対して、1mol/L、0.1mol/L、0.01mol/L の全ての Cole-Cole plot、また、1mol/L、0.1mol/L に関して拡大したもの、0.01mol/L に関して拡大したものをそれぞれ示す。

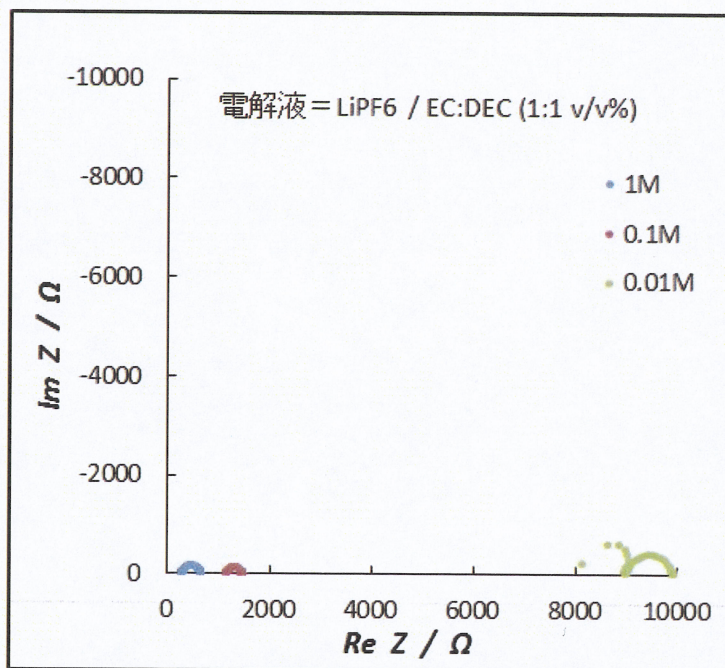


Fig. 2-3-2-A リチウム塩濃度の違いによる界面抵抗 (リチウム塩=LiPF₆)

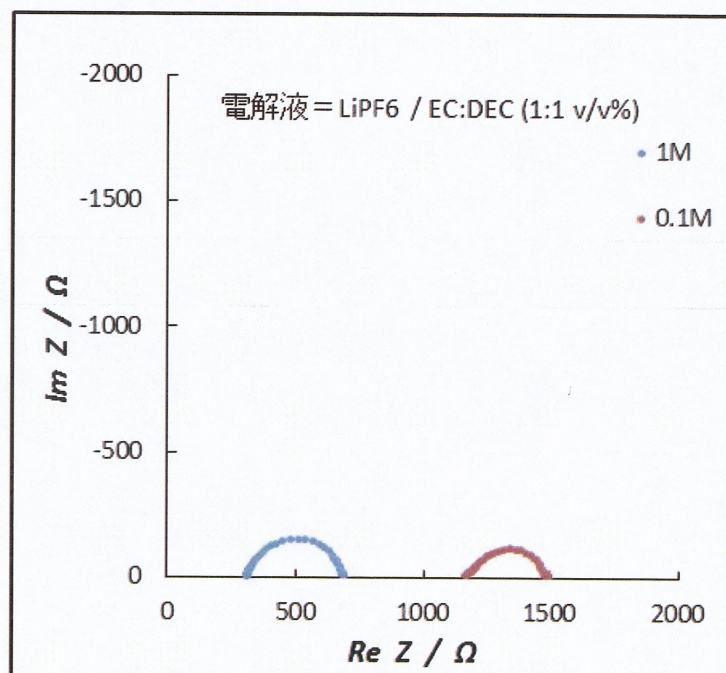


Fig. 2-3-2-A-1 リチウム塩濃度 (1M, 0.1M) の界面抵抗 (リチウム塩=LiPF₆)

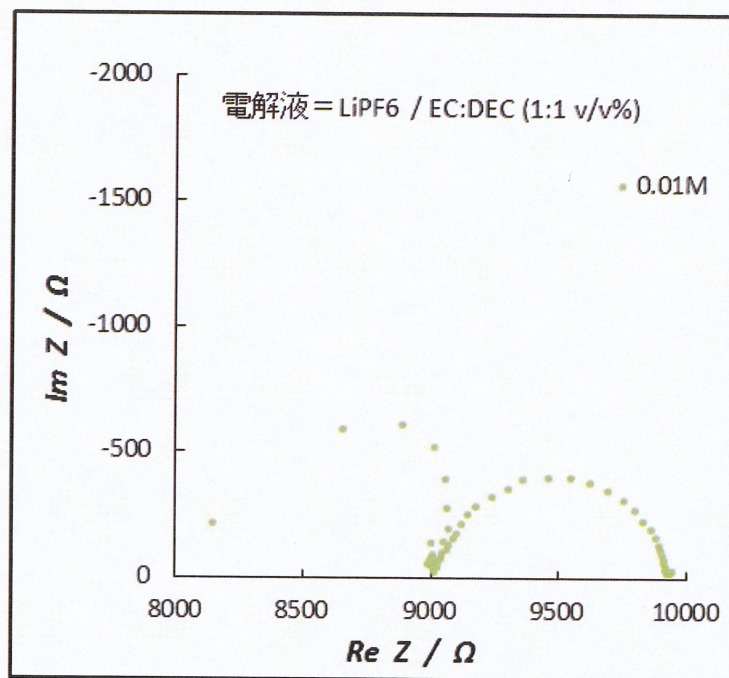


Fig. 2-3-2-A-2 リチウム塩濃度 (0.01M) の界面抵抗 (リチウム塩=LiPF₆)

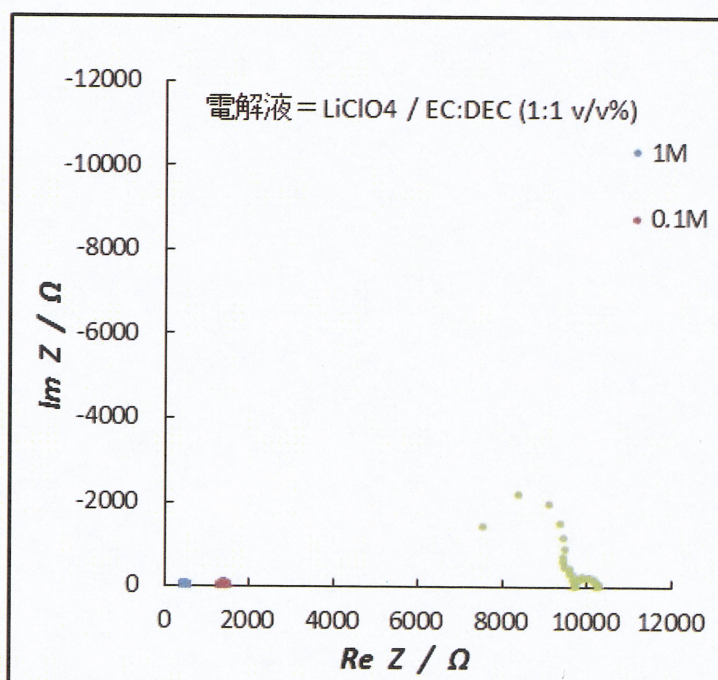


Fig. 2-3-2-B リチウム塩濃度の違いによる界面抵抗 (リチウム塩=LiClO₄)

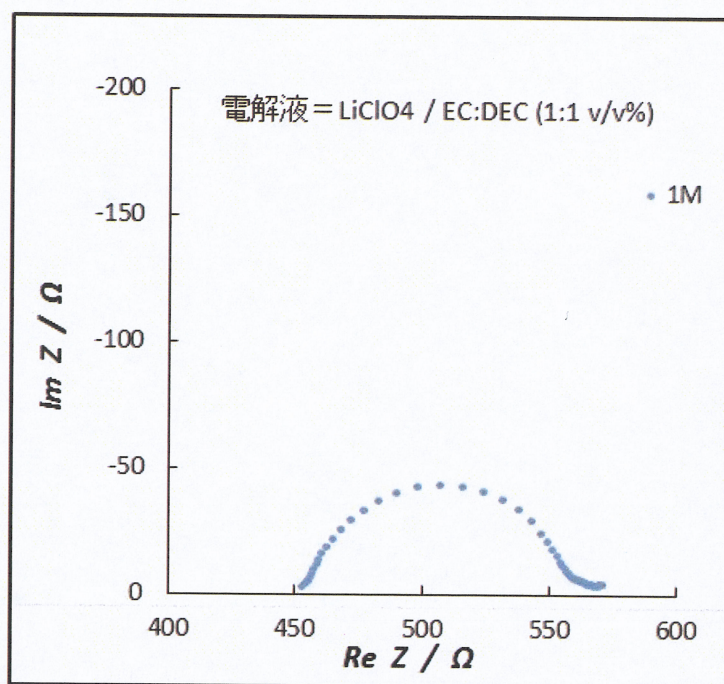


Fig. 2-3-2-B-1 リチウム塩濃度 (1M) の界面抵抗 (リチウム塩 = LiClO₄)

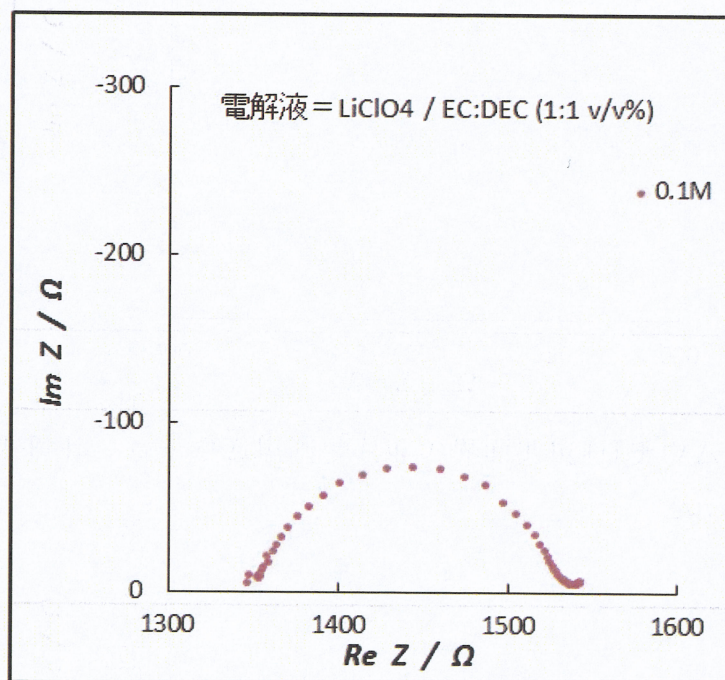


Fig. 2-3-2-B-2 リチウム塩濃度 (0.1M) の界面抵抗 (リチウム塩 = LiClO₄)

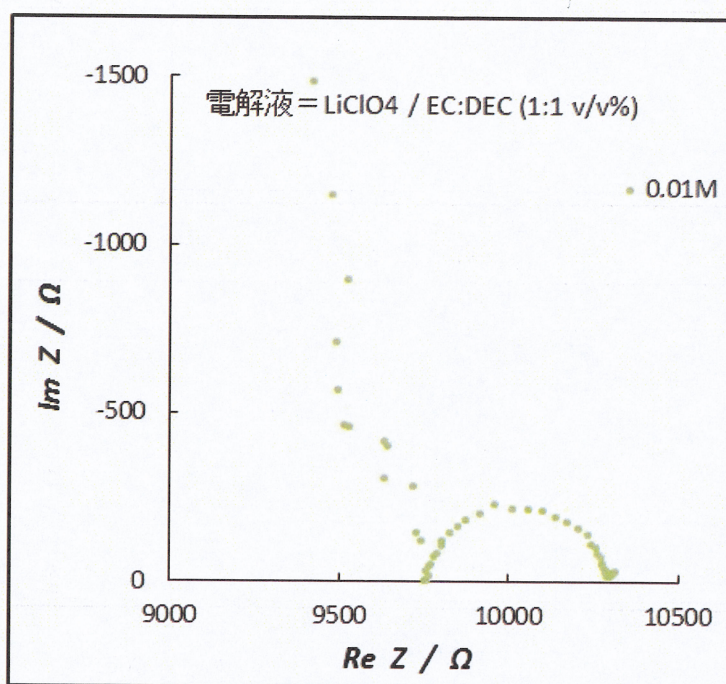


Fig. 2-3-2-B-3 リチウム塩濃度 (0.01M) の界面抵抗 (リチウム塩 = LiClO₄)

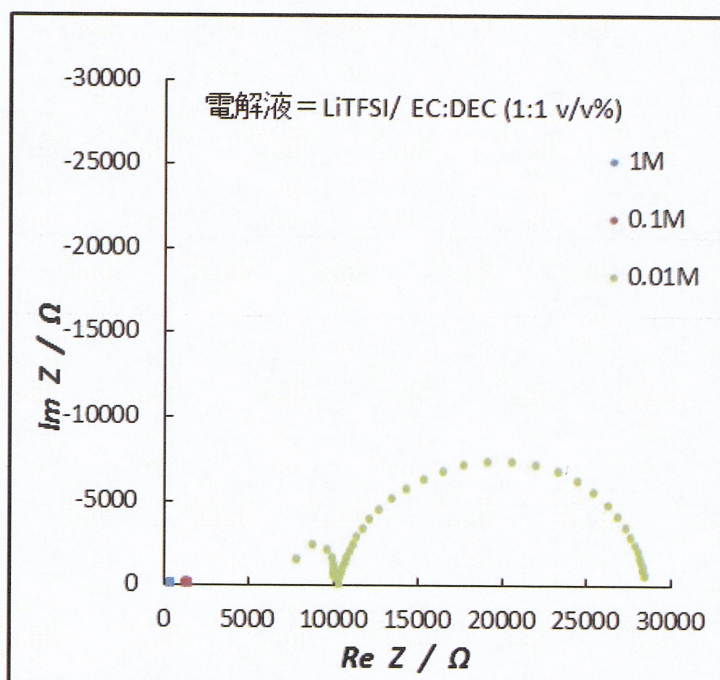


Fig. 2-3-2-C リチウム塩濃度の違いによる界面抵抗 (リチウム塩 = LiTFSI)

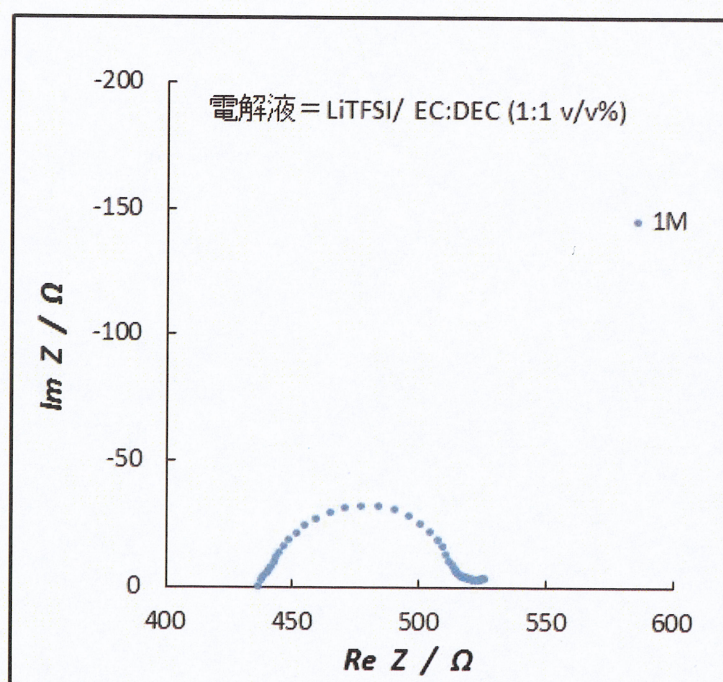


Fig. 2-3-2-C-1 リチウム塩濃度 (1M) の界面抵抗 (リチウム塩=LiTFSI)

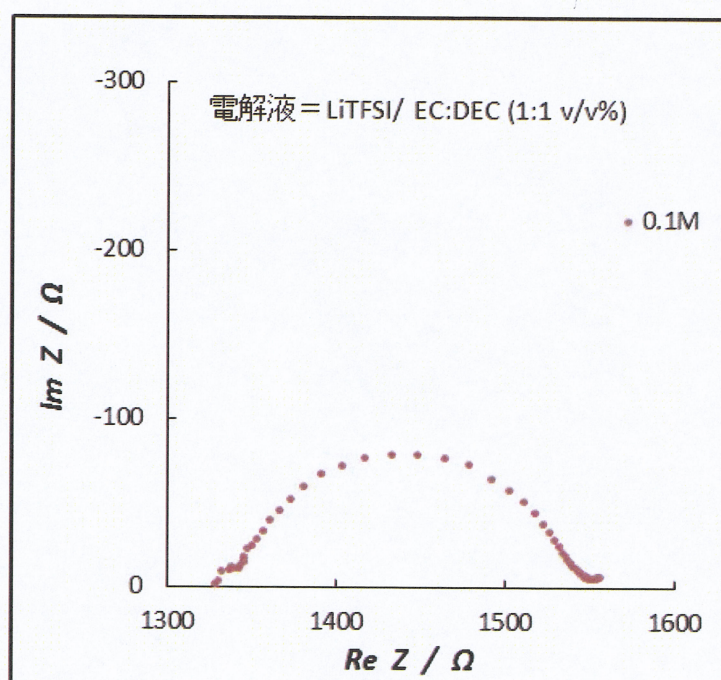


Fig. 2-3-2-C-2 リチウム塩濃度 (0.1M) の界面抵抗 (リチウム塩=LiTFSI)

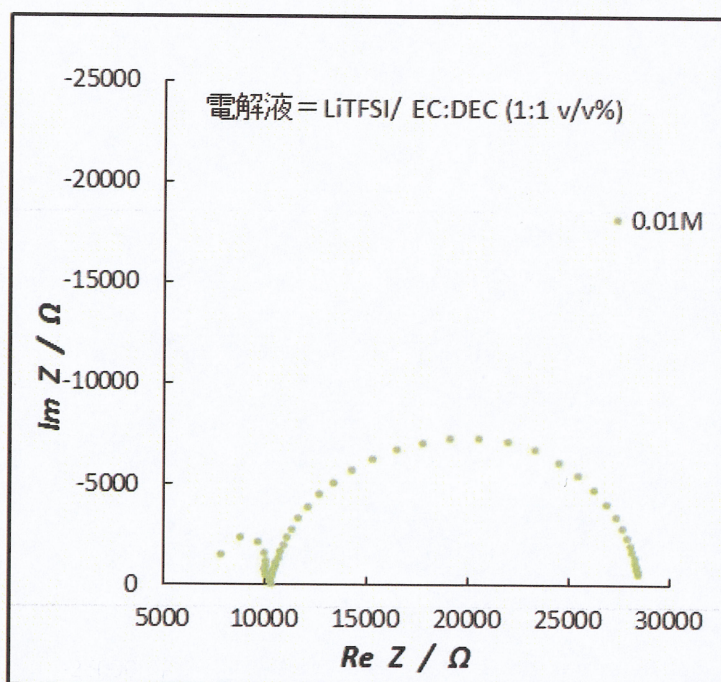


Fig. 2-3-2-C-3 リチウム塩濃度 (0.01M) の界面抵抗 (リチウム塩=LiTFSI)

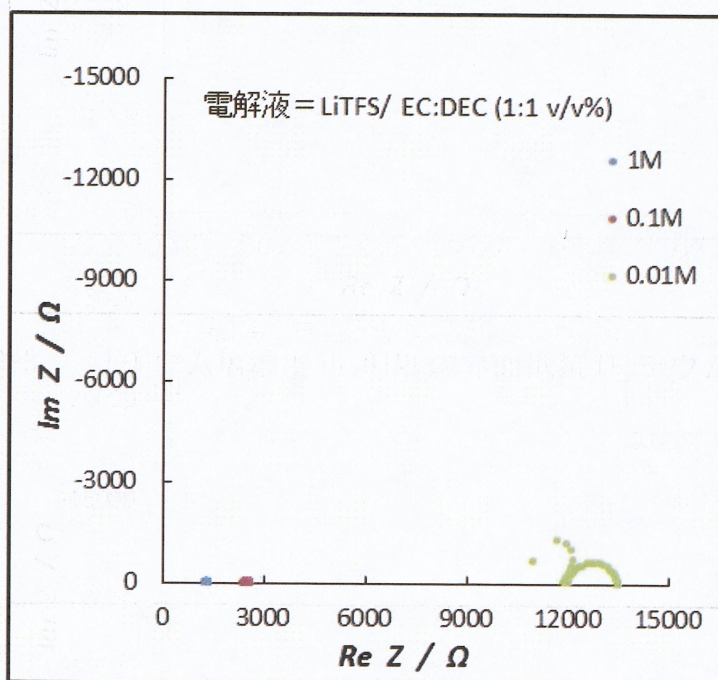


Fig. 2-3-2-D リチウム塩濃度の違いによる界面抵抗 (リチウム塩=LiTFSI)

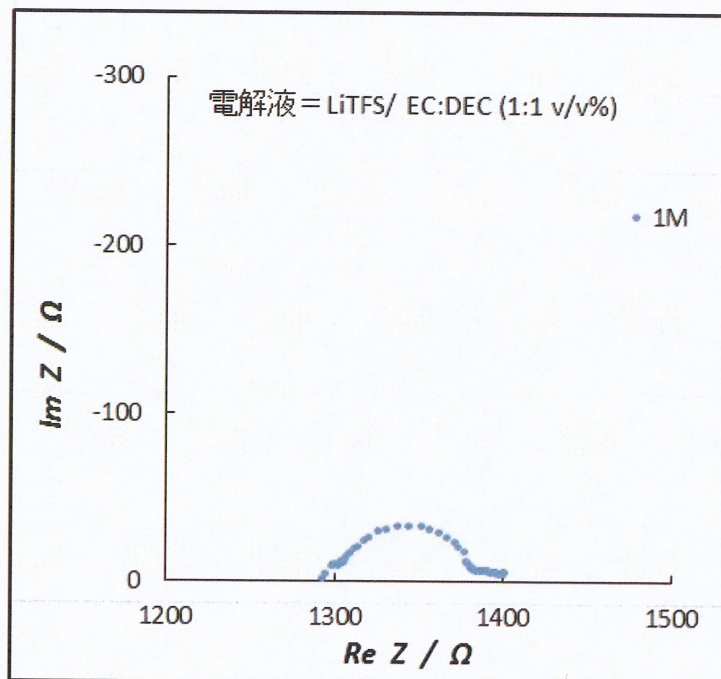


Fig. 2-3-2-D-1 リチウム塩濃度 (1M) の界面抵抗 (リチウム塩=LiTFS)

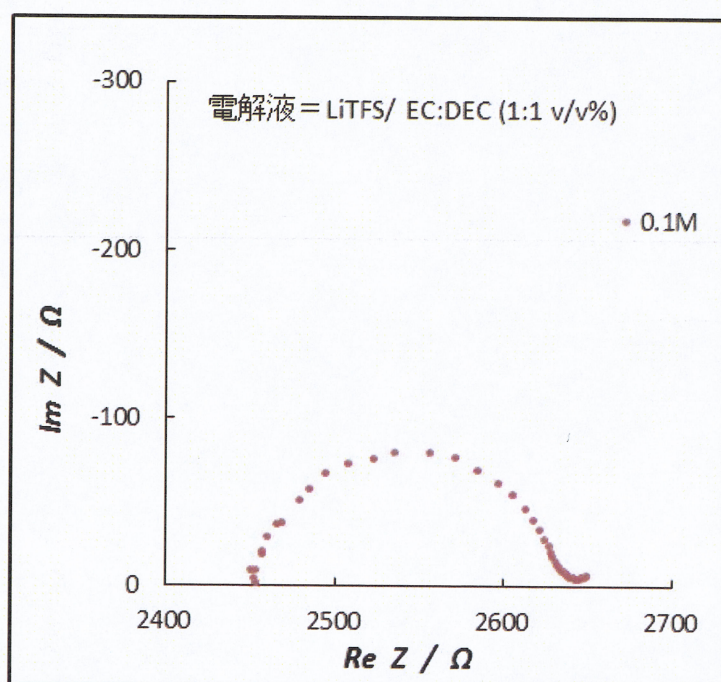


Fig. 2-3-2-D-2 リチウム塩濃度 (0.1M) の界面抵抗 (リチウム塩=LiTFS)

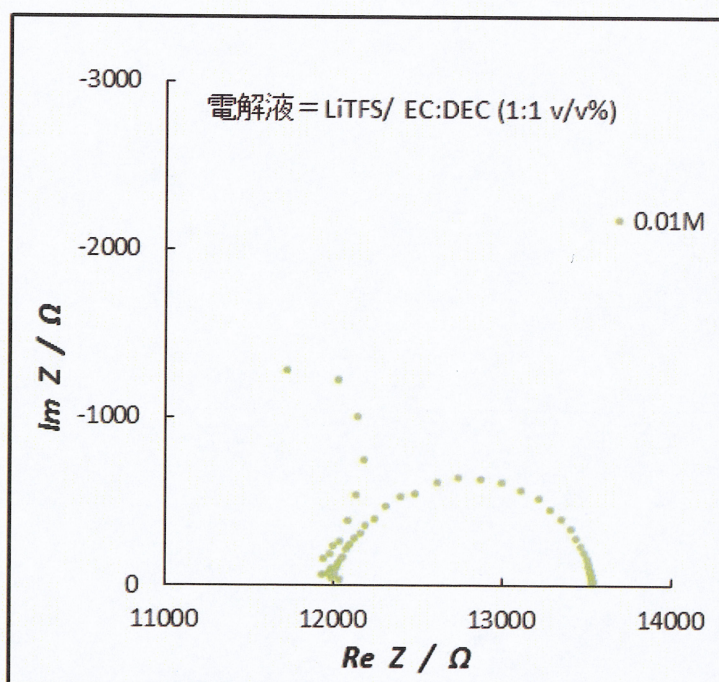


Fig. 2-3-2-D-3 リチウム塩濃度 (0.01M) の界面抵抗 (リチウム塩=LiTFS)

以上のインピーダンスの Cole-Cole plot の結果から、Li 電極/電解質間の抵抗 (界面抵抗) と電解液の塩濃度との関連性を調べた。その結果を Fig. 2-3-2-E に示す。

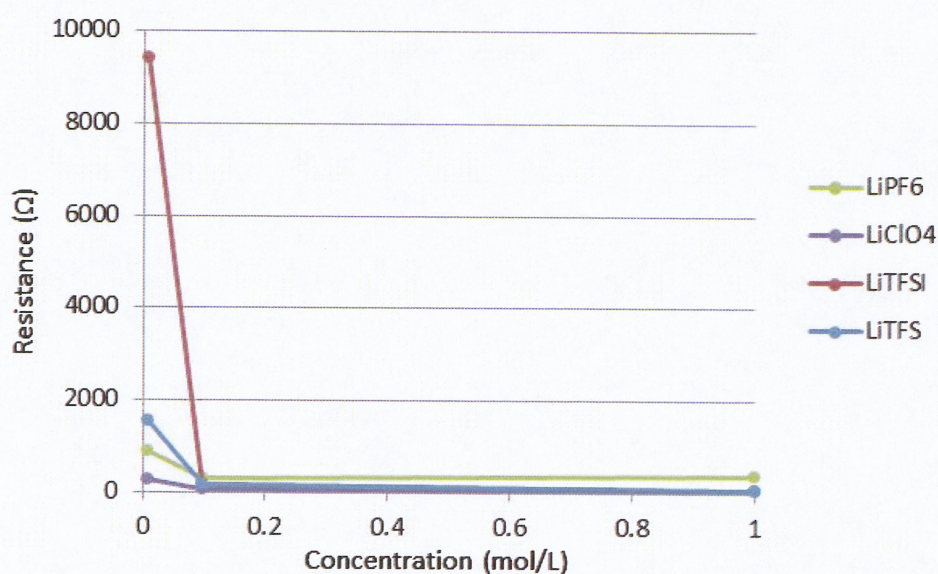


Fig. 2-3-2-E Li 電極/電解質 の界面抵抗と電解液塩濃度の関係

Fig. 2-3-2-E から、界面抵抗は、電解液塩濃度が小さくなるにつれ、減少しているが、その傾向は電解液のリチウム塩種によって異なる事がわかる。ここから、界面抵抗は電解液のリチウム塩種と塩濃度が関係していると考えられる。中でも、0.01mol/L において界面抵抗が大きく異なる原因として、リチウム塩中のアニオンのサイズが関与していると考えられる。(Fig. 2-3-2-F 参照)

アニオン種	ファンデルワールス体積 (nm ³)
ClO ₄ ⁻	0.054
PF ₆ ⁻	0.069
CF ₃ SO ₃ ⁻ (TFS ⁻)	0.080
(CF ₃ SO ₂) ₃ N ⁻ (TFSI ⁻)	0.147
[参考] Li ⁺	0.002

Fig. 2-3-2-F イオンのファンデルワールス体積

塩濃度が小さい電解液中、つまりカチオンとアニオンが少なく存在する環境下において、小さいアニオンよりも大きいアニオンの方が Li⁺の移動を阻害するという事から、界面抵抗の大きさに差が出たと考えられる。

2-4 電極/電解質 界面抵抗における前指数項因子の評価

2-4-1 電解質におけるリチウム塩種の違いと前指数項因子の関連性

電解液のリチウム塩種の違いと界面反応速度を支配する前指数項因子の関連性を調べる為に、交流インピーダンス法による界面抵抗の温度依存性を確認した。2-3-1 と同様の電解液を用い、測定温度範囲を 20-40℃で行った。その結果をアレニウスプロットとして Fig. 2-4-1-1 に示す。

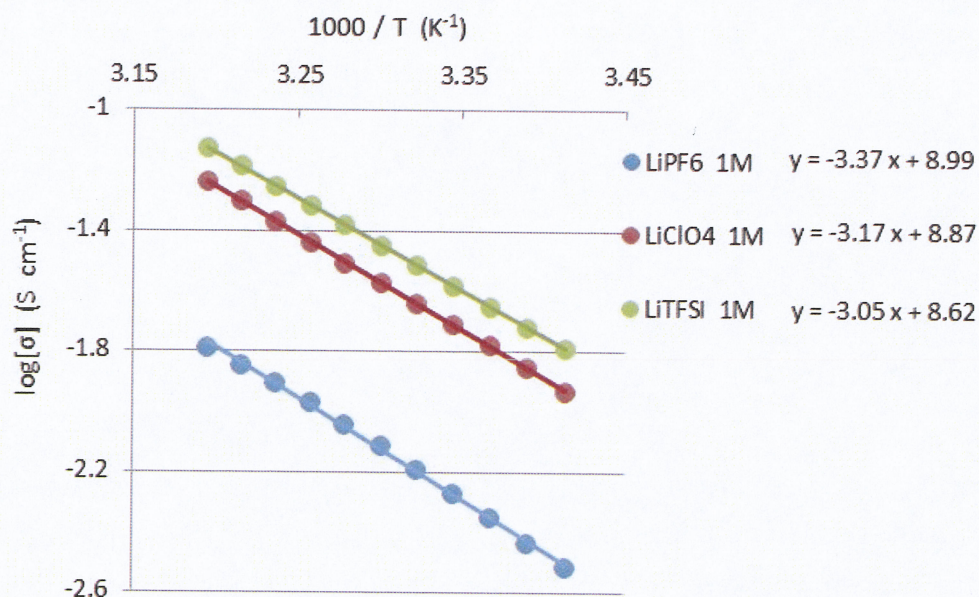


Fig. 2-4-1-1 電解質におけるリチウム塩種の違いによるアレニウスプロット

Fig. 2-4-1-1 から、電解液のリチウム塩の違いによって、わずかながらアレニウスプロットの y 切片 ($\log[\sigma]$ 切片) が違う事がわかる。このアレニウスプロットにおいて、それぞれの $\log[\sigma]$ 切片から界面抵抗の前指数項因子を求めた。

それぞれの電解液における界面抵抗の前指数項因子は LiPF_6 が約 9.77×10^8 、 LiClO_4 が約 7.41×10^8 、 LiTFSI が約 4.17×10^8 であった。

この前指数項因子を物質間での Li イオン移動の確率、または運動性であると仮定すれば、以上から、アニオンのサイズが小さければ界面を Li イオンが移送する運動性は高くなり、アニオンのサイズが大きければ、その運動性は低くなると考えられる。

2-4-2 電解質におけるリチウム塩濃度の違いと前指数項因子の関連性

電解液の塩濃度の違いと前指数項因子の関連性を調べる為に、2-4-1 と同様に交流インピーダンス法による界面抵抗の温度依存性を確認した。2-3-1 と同様の電解液を用い、測定温度範囲を 20-40℃で行った。それぞれのアレニウスプロットを LiPF_6 は Fig. 2-4-2-A に、 LiClO_4 は Fig. 2-4-2-B に、 LiTFSI は Fig. 2-4-2-C に、 LiTFS は Fig. 2-4-2-D に示す。

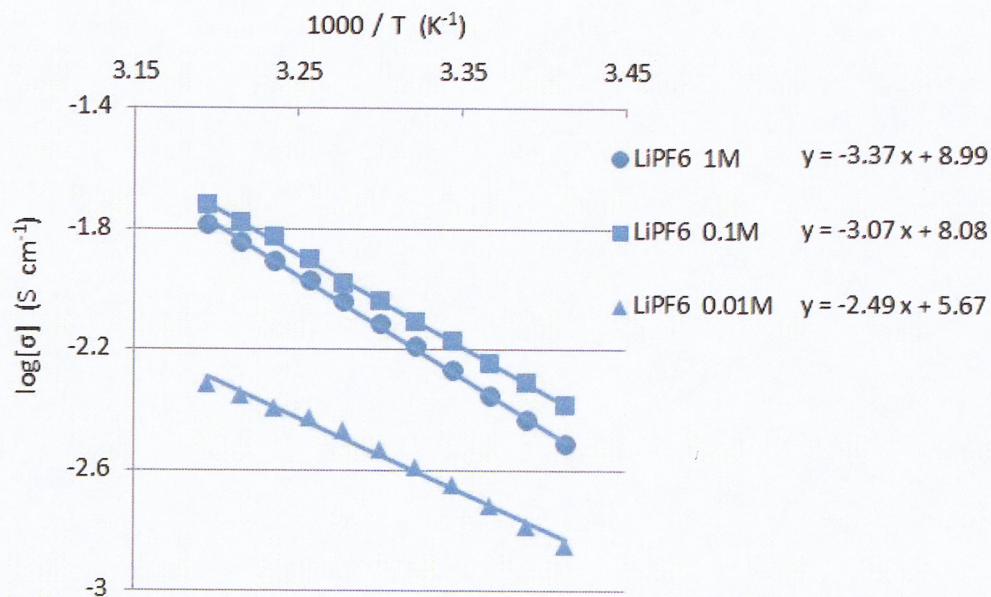


Fig. 2-4-2-A 電解液の塩濃度の違いによるアレニウスプロット (Li 塩= LiPF_6)

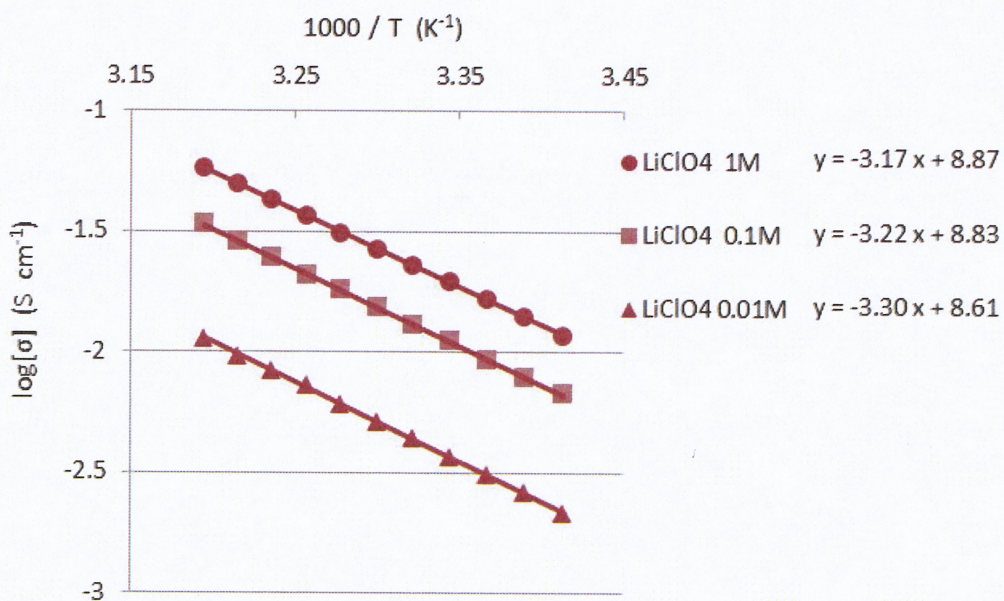


Fig. 2-4-2-B 電解液の塩濃度の違いによるアレニウスプロット (Li 塩= LiClO_4)

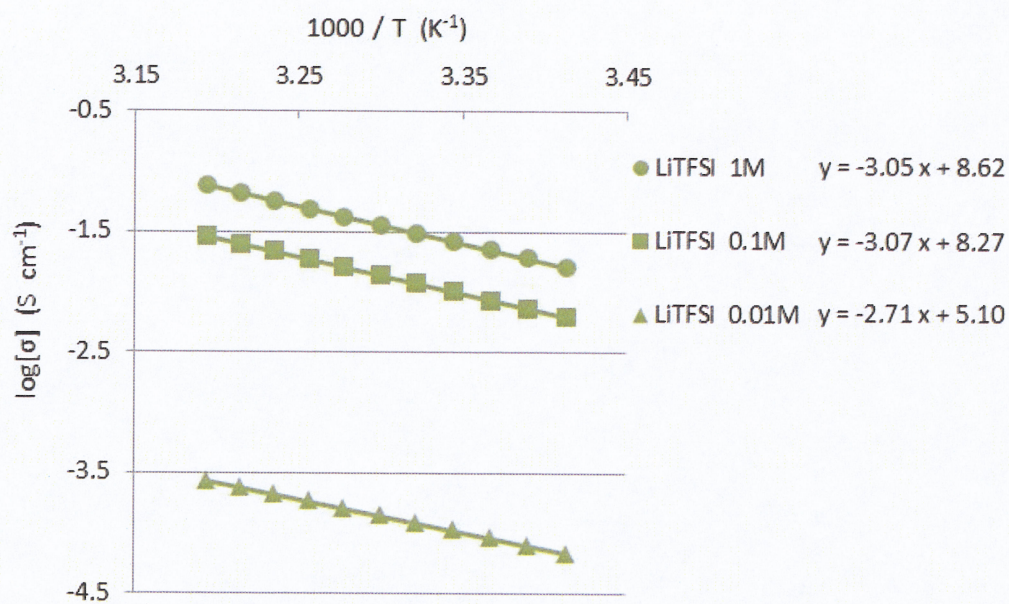


Fig. 2-4-2-C 電解液の塩濃度の違いによるアレニウスプロット (Li 塩=LiTFSI)

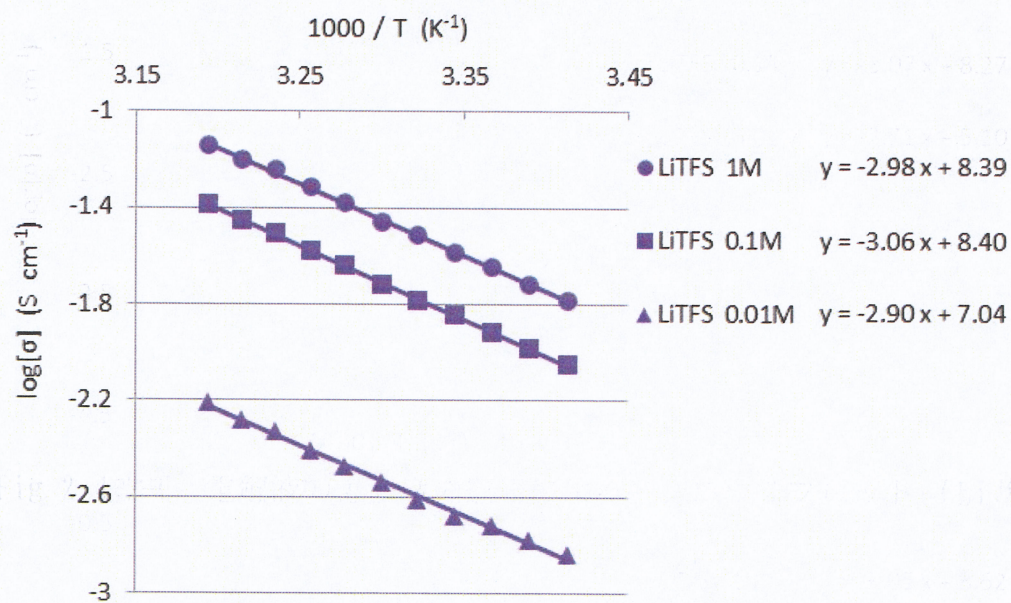


Fig. 2-4-2-D 電解液の塩濃度の違いによるアレニウスプロット (Li 塩=LiTFS)

以上のアレニウスプロットの結果から、 LiPF_6 以外の電解液では、電解液の塩濃度によって、アレニウスプロットの傾きが違う事がわかる。このアレニウスプロットにおいて、それぞれの $\log[\sigma]$ 切片から、Li 電極/電解質間の抵抗 (界面抵抗) における前指数項因子を求めた。また、その前指数項因子と電解液の塩濃度との関連性を調べた。その結果を Fig. 2-4-2-E と Fig. 2-4-2-F に示す。

LiPF_6		LiClO_4		LiTFSI		LiTFS	
濃度	前指数項因子	濃度	前指数項因子	濃度	前指数項因子	濃度	前指数項因子
1	9.77×10^8	1	7.41×10^8	1	4.17×10^8	1	2.45×10^8
0.1	1.20×10^8	0.1	9.23×10^8	0.1	2.53×10^8	0.1	3.40×10^8
0.01	4.63×10^5	0.01	5.53×10^8	0.01	1.71×10^5	0.01	1.51×10^7

Fig. 2-4-2-E Li 電極/電解質 の界面抵抗における前指数項因子の一覧

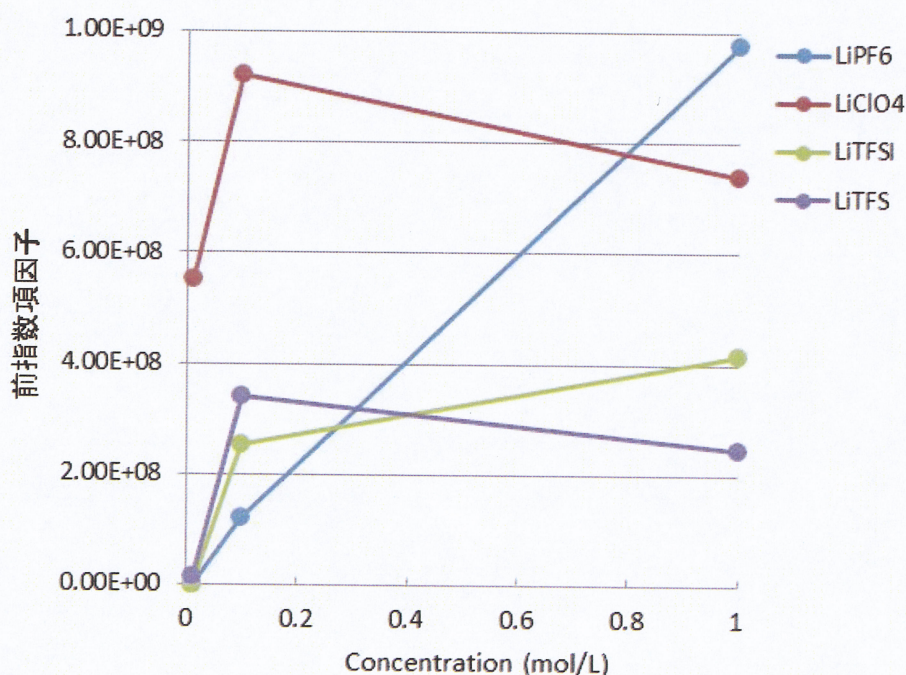


Fig. 2-4-2-F Li 電極/電解質 の界面抵抗における前指数項因子と電解液塩濃度の関係

Fig. 2-4-2-F から、界面抵抗における前指数項因子は、電解液塩濃度が小さくなるにつれ、減少しているが、その傾向は電解液のリチウム塩種によって異なる事がわかる。ここから前指数項因子は界面抵抗値と同様に、電解液のリチウム塩種と塩濃度に関係していると考えられる。中でも、0.01mol/L において LiClO_4 の前指数項因子が大きい原因として、リチウム塩中のアニオンのサイズ、イオンの解離度が関与していると考えられる。(Fig. 2-3-2-F、Fig. 2-4-2-G 参照)

リチウム塩	モル濃度 (mol/L)	イオン解離度 (%)
LiClO_4	1.0	20
LiPF_6		22
LiTFS		7
LiTFSI		22
LiClO_4	0.01	98
LiPF_6		98
LiTFS		90
LiTFSI		99

Fig. 2-4-2-G リチウム塩の有機溶媒中でのイオン解離度

大きいアニオンよりも小さいアニオンの方が Li^+ の移動を阻害することがないという事、また 0.01 (mol/L) において解離しやすいリチウム塩である事、以上の2点から、 Li イオン移動の運動性が高くなり、 LiClO_4 の前指数項因子が高くなったと考えられる。

2-5 正極材料の合成及び、評価

正極／電解質 界面抵抗の解析に適した正極材料 $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ を固相法で合成した。その合成手順フローチャートを Fig. 2-5-1 に示す。

出発物質として、 Li_2CO_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 MnCO_3 を $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の化学量論比で合計 5g になるように秤量し、乳鉢にて約 15 分間混合した後、ペレット状に加圧形成して、空気雰囲気下 500℃にて 4 時間焼成した(仮焼)。生成した試料を再びメノウ乳鉢で約 15 分間混合した後、ペレット状に加圧形成して、空気雰囲気下 800℃にて 24 時間焼成した(本焼)。以降、これを後に述べる PLD 法で用いるため、ターゲットと命名し使用する。

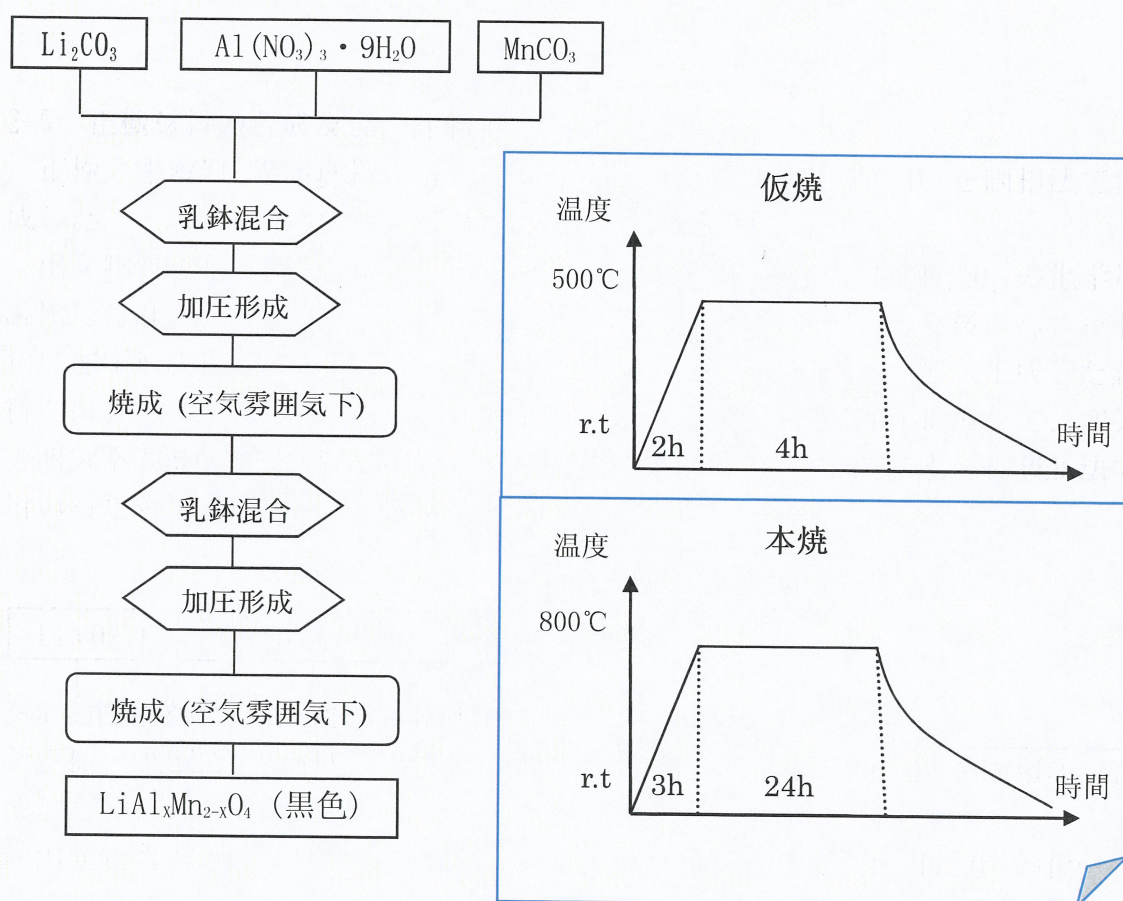


Fig. 2-5-1 $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の合成フローチャート

合成した試料を同定するために、結晶構造解析及び、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析測定を行った。結晶構造解析を行う際、標準物質に Si を合成物質に混合したものを用いて測定を行なった。結晶構造解析の結果を Fig. 2-5-2 に示す。

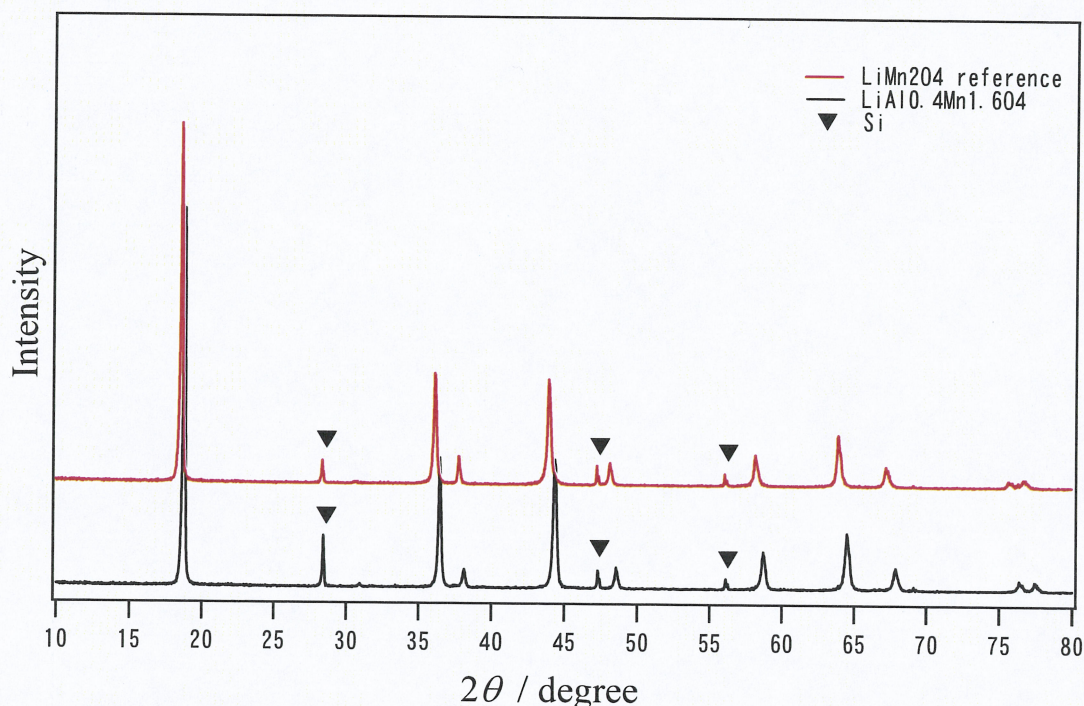


Fig. 2-5-2 $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の X 線スペクトル

黒の線で示したものが合成した $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ のピークであり、赤線で示したものが、過去のデータベースにより得られた LiMn_2O_4 のスペクトルである。得られたスペクトルには副生成物ピークがなく、また LiMn_2O_4 のピーク位置が同様であることから、単一相で目的の構造ができていると考えた。次に Si のピークを基準に、 $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ と LiMn_2O_4 のピークの比較から、Al による置換ができていると考えた。以上の 2 点から、X 線回折測定から判断すると、目的の $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の合成ができたと考えられる。

次に Al の置換量が仕込み比に対してどのくらいなのか、つまり Li:Al:Mn の比を調べる元素定量の方法の一つとして ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析測定により作製した $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の正確な組成分析を行った。ICP 測定の前処理としては、 $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉末 10mg をそれぞれ希塩酸 20ml で溶解した。Fig. 2-5-3 に作製した $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の組成分析結果を示す。

Li 0.92	Al 0.40	Mn 1.6
------------	------------	-----------

Fig. 2-5-3 ICP 測定による組成分析

Fig. 2-5-3 から、Li:Al:Mn の元素比は、ほぼ目的物質の 1.0:0.4:1.6 に近い。結晶構造解析の結果と総合して考えると、ほぼ同一の試料が得られたと考え、本実験において十分に使えるものと判断した。

2-6 PLD 法による薄膜電極の作製及び、評価

2-6-1 PLD 薄膜電極の状態確認

本実験において界面の電荷移動抵抗を測定するためには、

①配向性の整った電極である／②表面が平坦である／③粒子が緻密である

以下の条件を満たした電極が必要となる。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してしまった場合、比較できなくなってしまい議論ができなくなってしまう為。

②セル作製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為。

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為。

以上により、①, ②, ③の条件を満たす薄膜は PLD 薄膜電極である為、本実験では PLD 法を用いた。測定用薄膜電極を作製した。

ターゲットとして作製した $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ を用い、 LiMn_2O_4 を用いた先行研究の製膜作製条件を参考にした。基板には Li との反応性も極めて低いことから良好な Au (30 mm×35 mm×0.5 mm) 基板を用い、製膜条件においてガス雰囲気は O_2 、出力を 1.0 J、薄膜作製時間を 180 min、ガス圧を 20Pa、基板加熱温度を 500℃ で行なった。以上の作製条件において、 $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の PLD 薄膜電極を作製した。作製した薄膜電極の評価方法として、結晶構造解析及び、表面状態の観察を行った。結晶構造解析の結果を Fig. 2-6-1 に示し、表面状態の観察の結果を Fig. 2-6-2 に示す。また、作製した PLD 薄膜表面の粒子の蒸着状態を評価するため、Au の表面 SEM 写真および PLD 薄膜の表面 SEM 写真と一般的な薄膜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 Fig. 2-6-3 に示す。

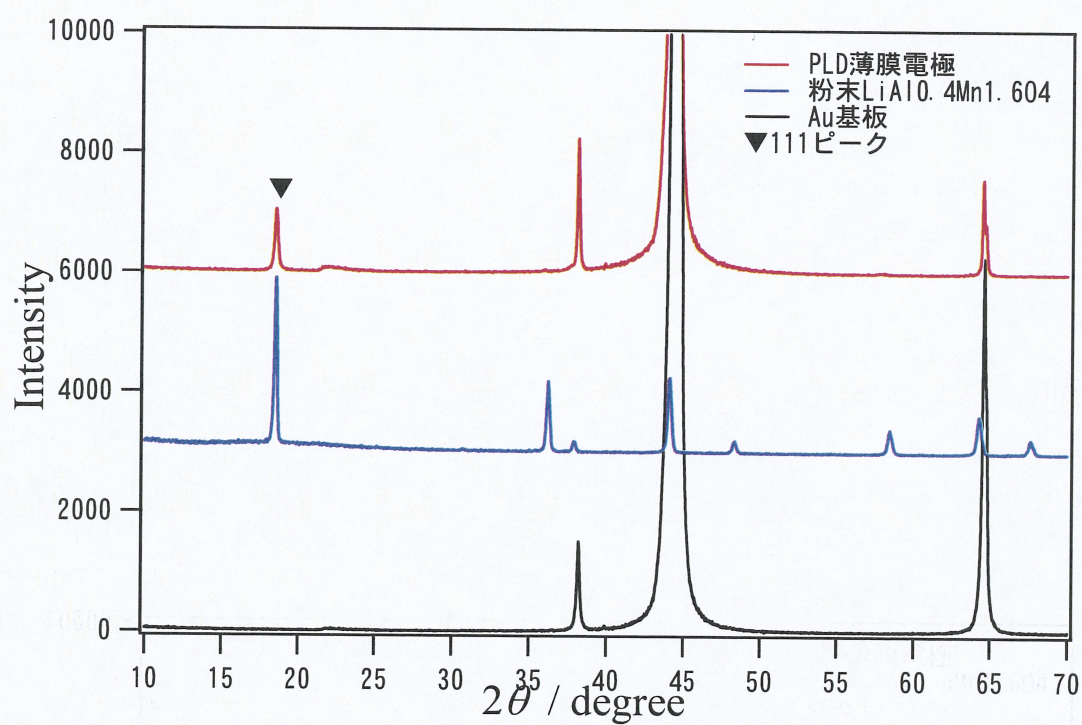


Fig. 2-6-1 Au を基板とする $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の PLD 薄膜電極の X 線スペクトル

作製した Fig. 2-6-1 の $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の PLD 薄膜電極の X 線スペクトルには、111 のピークが確認され、また副生成物の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、2-6-1 で述べた ① の条件を満たした薄膜電極であると考えられる。

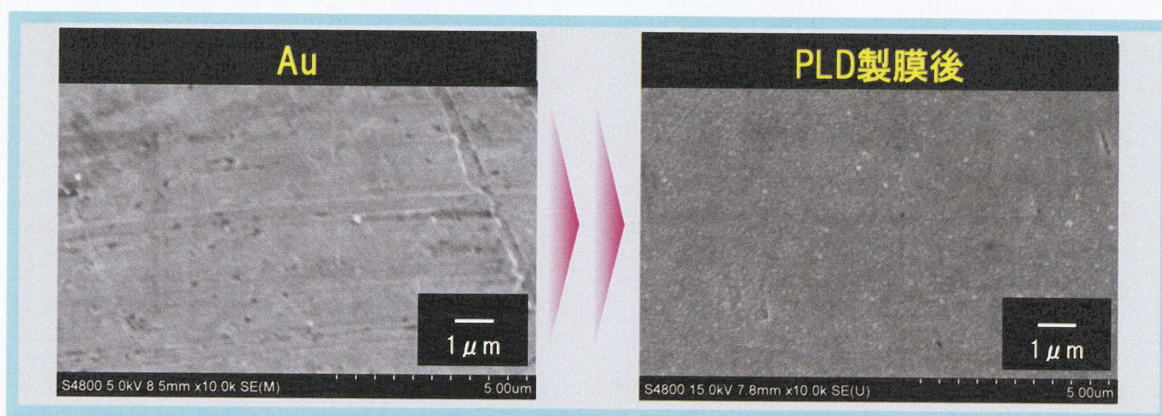


Fig. 2-6-2 $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の PLD 薄膜電極の SEM 表面写真（倍率は 1×10^4 倍）

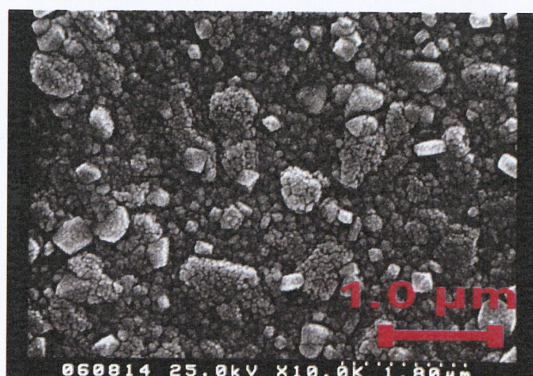


Fig. 2-6-3 スパッタリング薄膜の表面（倍率は 1×10^4 倍）

SEM 写真から、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。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為、2-6 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為に適した膜であると判断し、以後の実験に使用した。なお作製した薄膜の膜厚は約 20 nm である。

2-6-2 PLD 薄膜電極の充放電確認

2-2 で作製したセルと電解液に 1mol/L の $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ (1:1 v/v%) を用い、 $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の PLD 薄膜電極の定電流充放電試験を行った。充放電試験条件に関しては、定電流値を $5 \mu\text{A}$ 、測定温度を界面抵抗測定と同じ 26°C 、充放電のサイクル回数を 5 回で行った。この定電流充放電測定結果を Fig. 2-6-4 に示す。

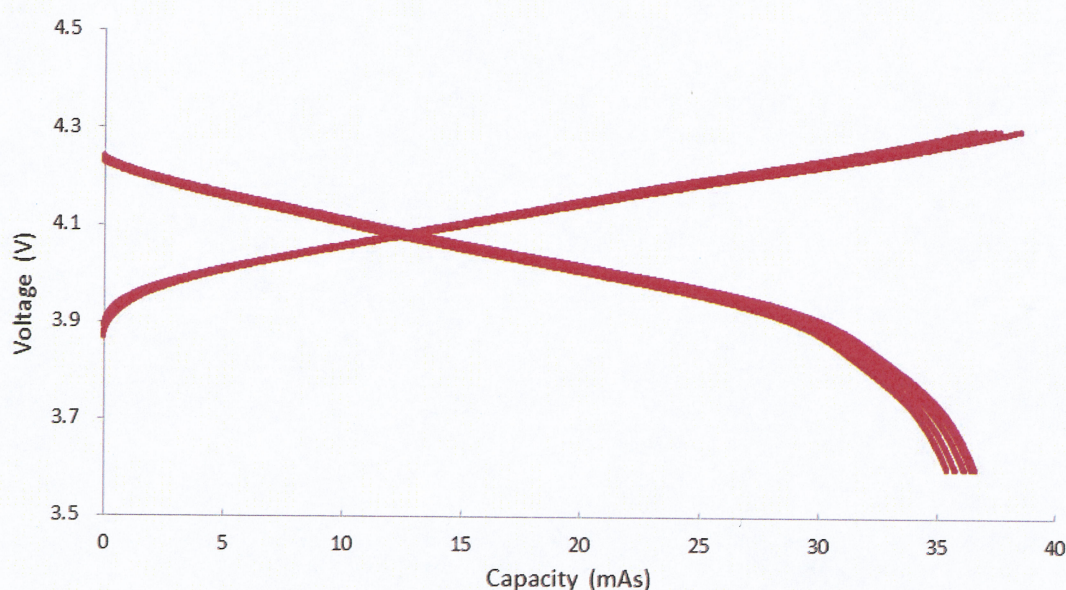


Fig. 2-6-4 $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の PLD 薄膜電極の定電流充放電試験結果

$\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ は LiMn_2O_4 と同様、4V 領域付近に 2 つの電位平坦部分を持つ。しかし、Al の置換量を増やしていくことで (Al=0.4 の時において)、電位平坦部分がなくなるという特徴が先行研究の結果から報告されている。Fig. 2-6-4 の充放電試験の結果から、4V 領域付近に電位平坦部分がないという特徴が確認できる。また放電容量に関しては 1 サイクル目と 5 サイクル目の容量にあまり差がなく、容量維持率 97%を有していることから作製した $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の PLD 薄膜電極が充放電可能であることが確認できた。その為、この電極を用いて PLD 薄膜電極/電解質間の界面抵抗について調査できると判断した。

2-7 PLD 電極/電解質の界面抵抗、前指数項因子の評価

2-7-1 PLD 電極/電解質 の界面抵抗と充電状態の関連性

2-2 で作製したセルを用い、PLD 電極/電解質 間の界面抵抗を調査する。2-2 のセル作製時に充放電試験の可能なセルを作製する事が重要と記述したが、その理由をここで記す。正極と電解質の界面抵抗を交流インピーダンス法で測定するとある特徴を有することが知られている。それは、電極中の Li 量に対し、界面抵抗値が増減することである。そこで、充放電試験の可能なセルを作製し、充放電をすることで、化学的な Li の挿入脱離を行い、正極と電解質の界面抵抗の特定を行った。電解液は 1mol/L の $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ (1:1 v/v%) を用い、26℃で測定した。 $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の PLD 薄膜電極を用い、充電時の電圧の変化に伴い、界面抵抗成分の変化を確認した。その Cole-Cole Plot を Fig. 2-7-1-1 に示す。

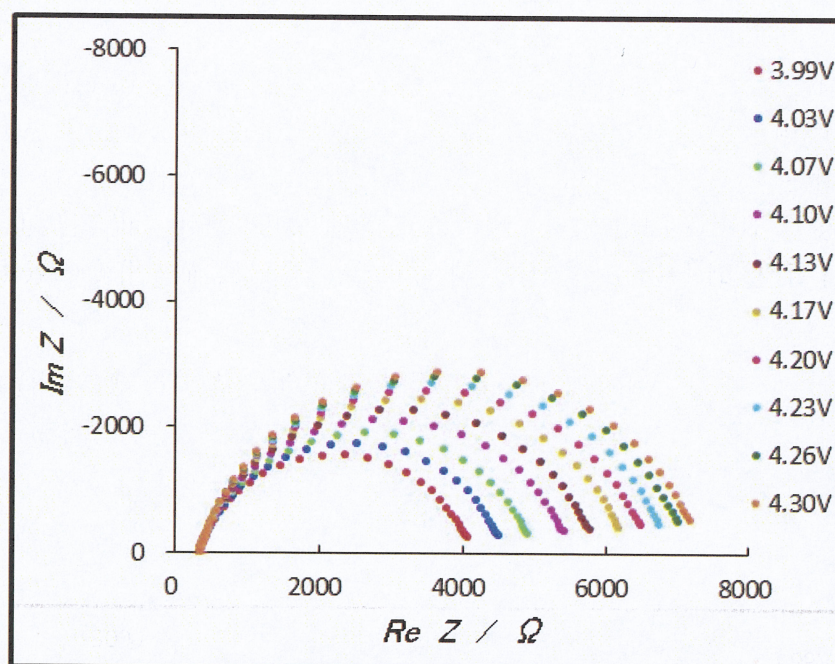


Fig. 2-7-1-1 $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の PLD 薄膜電極による電圧変化と界面抵抗の関係

Fig. 2-7-1-A から、セルの電圧が変化すると界面抵抗が変化している事が読み取れる。充電状態 (State of charge [SOC]) と界面抵抗の関係を調べる為に、「SOC (%) vs 界面抵抗 (Ω)」のグラフを Fig. 2-7-1-2 に示す。

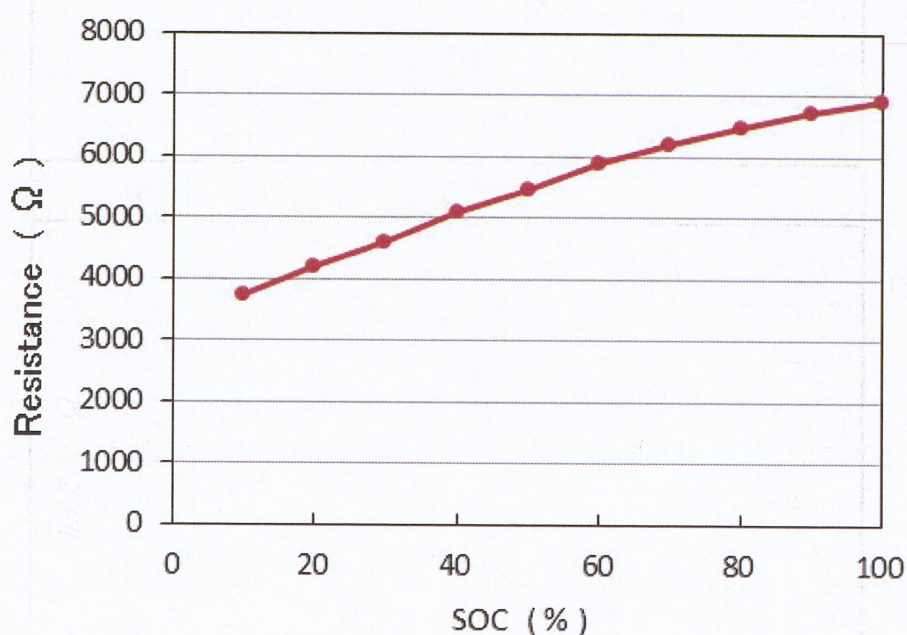


Fig. 2-7-1-2 PLD 薄膜電極/電解質間の界面抵抗と充電状態の関係

Fig. 2-7-2-2 を見ると、充電状態の変化につれて、抵抗値が大きくなっている事がわかる。SOC=10% の状態を電極からの Li+ の脱離が少なく界面に存在する Li+ の濃度が大きい状態、SOC=100% の状態を電極からほぼ Li+ の脱離が完了し界面に存在する Li+ の濃度が小さい状態と見なせば、Fig. 2-7-2-2 の結果の関係は Fig. 2-3-2-E で説明した「Li 電極/電解質 の界面抵抗と電解液塩濃度の関係」と同様の変化が確認できる。

2-7-2 PLD 電極/電解質 の前指数項因子と充電状態の関連性

PLD 電極/電解質 の前指数項因子と充電状態の関連性を調べる為に、交流インピーダンス法による界面抵抗の温度依存性を確認した。電解液は 1mol/L の $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ (1:1 v/v%) を用い、測定温度範囲を 20-40℃で行った。その結果をアレニウスプロットとして Fig. 2-7-2-1 に示す。

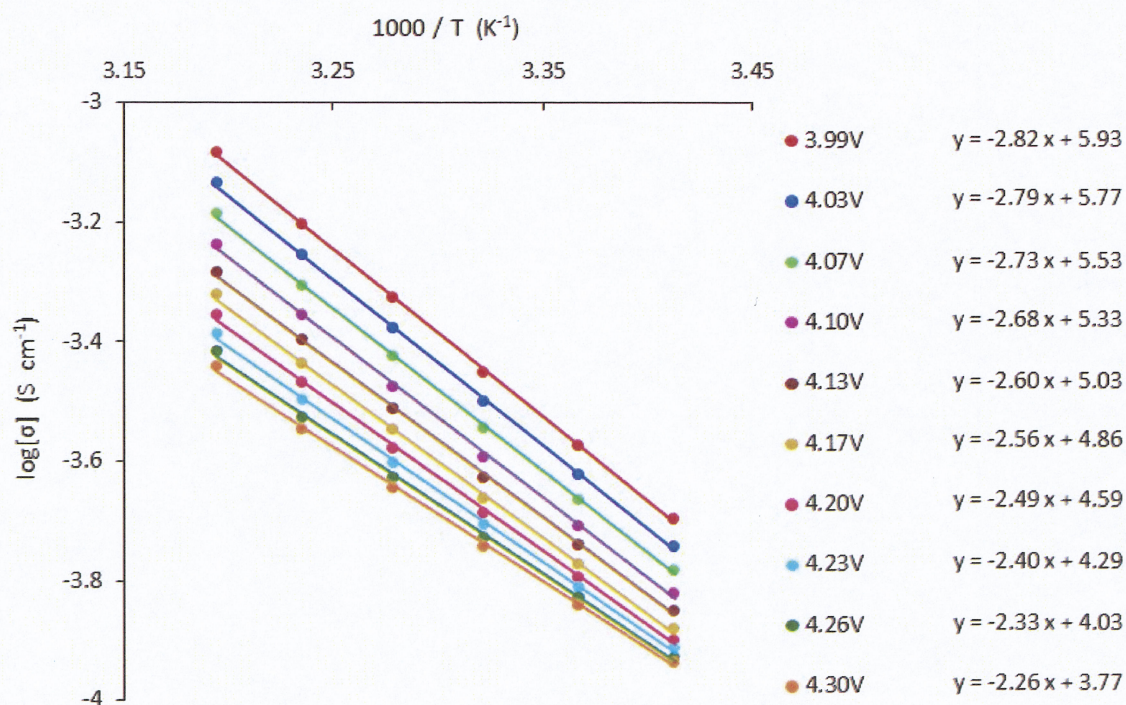


Fig. 2-7-2-1 充電状態の違いによる PLD 薄膜電極/電解質間の界面抵抗のアレニウスプロット

Fig. 2-7-2-1 から、充電状態の違いによって、わずかながらアレニウスプロットの y 切片 ($\log[\sigma]$ 切片) が違う事がわかる。このアレニウスプロットにおいて、それぞれの $\log[\sigma]$ 切片から界面抵抗の前指数項因子を求めた。また、その前指数項因子と充電状態との関連性を調べた。その結果を Fig. 2-7-2-2 と Fig. 2-7-2-3 に示す。

SOC (%)	$\log[\sigma]$ 切片	前指数項因子
10	5.93	8.51×10^5
20	5.77	5.89×10^5
30	5.53	3.39×10^5
40	5.33	2.14×10^5
50	5.03	1.07×10^5
60	4.86	7.24×10^4
70	4.59	3.89×10^4
80	4.29	1.95×10^4
90	4.03	1.07×10^4
100	3.77	5.89×10^3

Fig. 2-7-2-2 PLD 薄膜電極/電解質間の界面抵抗における前指数項因子の一覧

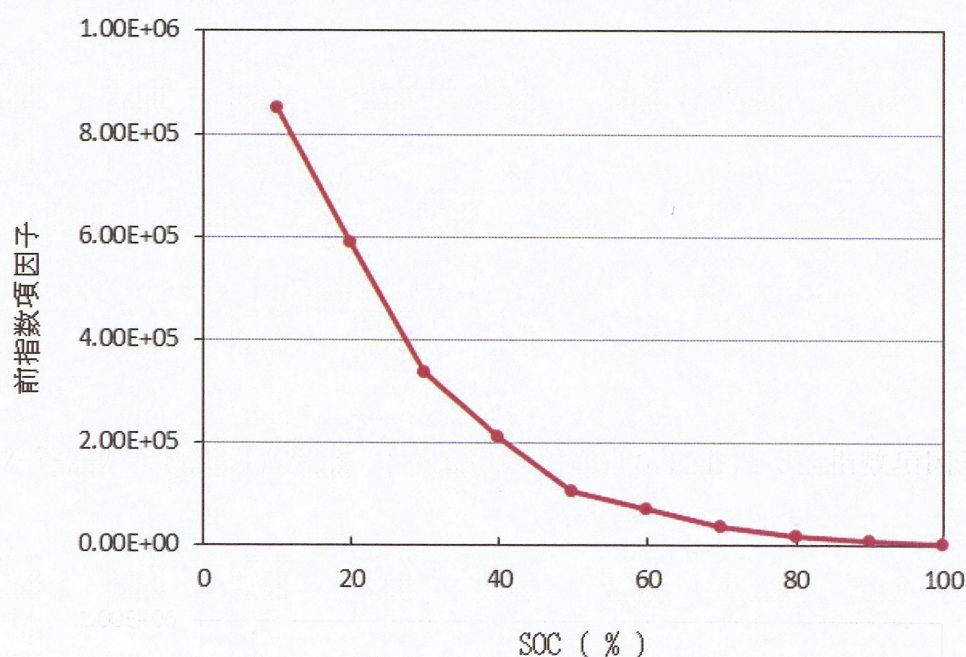


Fig. 2-7-1-2 PLD 薄膜電極/電解質間の界面抵抗における前指数項因子と充電状態の関係

Fig. 2-7-1-2 から、PLD 薄膜電極/電解質間の界面抵抗における前指数項因子は、 Li^+ の脱離につれ、(SOC=10% \rightarrow SOC100%) 小さくなっていく事がわかる。ここから前指数項因子は界面抵抗値と同様に、電極の充電状態に関係していると考えられる。

界面抵抗と総合して考えると、電極からの Li^+ の脱離が少ない状態 (SOC=10%) では、界面抵抗値が小さい為、 Li イオン移動の運動性 (前指数項因子) は高く、反対に電極からの Li^+ の脱離が多い状態 (SOC=100%) では、界面抵抗値が大きい為、 Li イオン移動の運動性 (前指数項因子) は低いと考えられる。

総括

本研究では、Li 電極/液系電解質の間に生じる界面抵抗の値や界面抵抗における前指数項因子と「電解液のリチウム塩」「電解液の塩濃度」の関連性を調べた。それによって、界面抵抗を決定している因子の探索に努め、リチウムイオン移動の良好な界面を形成することを目指した。

電極/電解質の界面抵抗測定用セル

充放電可能であり、かつ寸法（電解液の量、電極の表面積）を一定にできる「界面抵抗の測定に適したセル」を作製できた。

電極/電解質 界面抵抗の評価

界面抵抗は、電解液塩濃度が小さくなるにつれ、減少するが、その傾向は電解液のリチウム塩種によって異なる事がわかった。原因として、リチウム塩中のアニオンのサイズが関与していると考えられる。

リチウム電極/電解質 の界面抵抗における前指数項因子の評価

界面抵抗における前指数項因子は、界面抵抗と同様、電解液塩濃度が小さくなるにつれ、減少するが、その傾向は電解液のリチウム塩種によって異なる事がわかった。原因として、リチウム塩中のアニオンのサイズに加え、イオンの解離度が関与していると考えられる。

正極材料の合成及び、評価

本研究で必要となる正極材料 $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ の合成を行ったところ、副生成物がないものを作製できた。

PLD 法による薄膜電極の作製及び、評価

本研究で必要となる PLD 電極を作製したところ、

- ・副生成物がない
- ・配向性の整った、表面が平坦である、粒子が緻密である
- ・充放電試験において、容量維持率が高い

界面抵抗の測定に適した薄膜電極の作製ができた。

PLD 電極/電解質 の界面抵抗、前指数項因子の評価

PLD 電極/電解質 の界面抵抗は、充電状態の変化につれて、大きくなっている事がわかり、この変化は「リチウム電極/電解質 の界面抵抗と電解液塩濃度の関係」と同様の変化が確認できた。

PLD 薄膜電極/電解質間の界面抵抗における前指数項因子は、充電状態の変化につれて、小さくなっていく事がわかった。

界面抵抗値と界面抵抗における前指数項因子総合して考えると、電極からの Li^+ の脱離が少ない状態 (SOC=10%) では、界面抵抗値が小さい為、 Li イオン移動の運動性 (前指数項因子) は高く、反対に電極からの Li^+ の脱離が多い状態 (SOC=100%) では、界面抵抗値が大きい為、 Li イオン移動の運動性 (前指数項因子) は低いと考えられる。

付録

電解質伝導度を正確に測定するには

電解質伝導度やイオン輸率は電池の設計や実用性能に直接関係するばかりでなく、イオン伝導体の構造そのものを反映する物質量である。その為、これらを精度良く評価する必要がある場合がある。電解質伝導度 k の決定方法は、実質的にイオン伝導体 k の決定方法は、実質的にイオン伝導体の抵抗率 ρ の実測に基づく。測定対象が固体である場合は試料の寸法（電解質伝導度を表す式 1 中の試料の長さ l ・断面積 S ）を規定するのは比較的容易であるが、液体電解質では困難である。

$$k = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{S \cdot R} = k_0 \cdot R_0 \quad (\text{式 1})$$

そこで、適当な試料容器を用いて、その幾何学的パラメーター（セル定数；Cell constant, C (m^{-1})) を決定する方法が用いられる。すなわち、最初に電解質伝導度が既知の溶液（例えば、所定濃度の KCl 水溶液）を満たしたときの抵抗を測定し、セル定数を求める。

$$C = \frac{l}{S} = k_0 \cdot R_0 \quad (\text{式 2})$$

ここで、 k_0 と R_0 はそれぞれ既知試料の電解質伝導度 ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) と既知試料を満たしたセルの抵抗 (Ω) である。次いで、セル定数が決定されたセルを用いて試料の抵抗 R_x を測定することにより試料の電解質伝導度 k_x が求められる。

$$k_x = \frac{C}{R_x} \quad (\text{式 3})$$

実際には、セル定数を厳密に算出する必要はなく、同じ測定容器を使用すれば次式で電解質伝導度が求められる。

$$k_x = \frac{k_0 \cdot R_0}{R_x} \quad (\text{式 4})$$

測定容器には様々なものが利用可能であるが、一般的には、測定ごとに電極の面積や極間の距離が変化しない工夫が必要である。市販の伝導度測定装置に付属したプローブは、特別な試料容器を必要としない構造となっているが、測定温度によってセル定数が変化する可能性もあるので注意を要する。

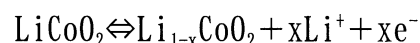
正極活物質材料とその比較の補足

以下に正極活物質に望まれる特性を挙げる。

1. 活物質表面での電気化学反応が早い
2. 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
3. 電子伝導性が高い
4. 電解液との反応性が小さい
5. 電解液に溶解しない
6. 高い電位を持つ（酸化力が強い、結晶構造からリチウムが抜けやすい）
7. 長期間にわたって安定である
8. 低コストで資源的に豊富である
9. 人体に安全、無害である

現在市販されているリチウムイオン電池には、正極活物質として、主にコバルト酸リチウム (LiCoO_2) が使われている。理論容量は 273mAh^{-1} 、平均電圧は約 4.0V (vs. Li/Li^+) である。この材料は層状構造であり、リチウムイオンは充電時に層間から脱離し (デインターカレーション反応)、放電時に層間に挿入される (インターカレーション)。

この電極材料における反応は、次式で表される。



Co は地球上での存在量が少ない為、この電極材料は高価になる。そこで現在はコバルトをニッケルやマンガンで置き換えた LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 が正極材料として採用されている。しかし、 LiNiO_2 はエネルギー容量は大きいですが、コバルトより 2 価に還元されやすく、高温焼成の際原料であるリチウム塩の揮発によるリチウム欠損を起こし、その空サイトにニッケルイオンが混入し非化学量論組成になる傾向が強いためサイクル特性が良くないという欠点がある。また、 LiMn_2O_4 は放電容量の点で他の 2 つの物質にくらべてかなり下回る。最近になって LiCoPO_4 、 LiFePO_4 等の Olivine 系に属する新しい正極材料群が脚光を浴びている。その他の有機正極材料としては、古くはポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子を正極材料として提案されてきたが、現在注目を集めているのは有機硫黄系正極材料である。この有機硫黄系正極材料は容量が非常に大きく期待されている。

リチウム二次電池という電池システムの開発のために数え切れないほどの物質が正極材料として検討されてきたが、結局ホスト構造からリチウムが出たり入ったりするインターカレーション酸化物がその主流を占めるようになっている。現在市販されているリチウム二次電池は、上述の通りインターカレーション化合物である LiCoO_2 を正極に用いている。

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。

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 位になる。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挙げられる。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、二次電池としての機能を失う。

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ならない。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 Table. B 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。 LiMn_2O_4 の重量当たりの限界エネルギー容量は LiCoO_2 に比較して若干低い。

正極材料	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

Fig. 正極活物質材料の特徴

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られ、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。以下に電気二重層を含んだ界面反応機構のイメージ図を Fig. E に示す。

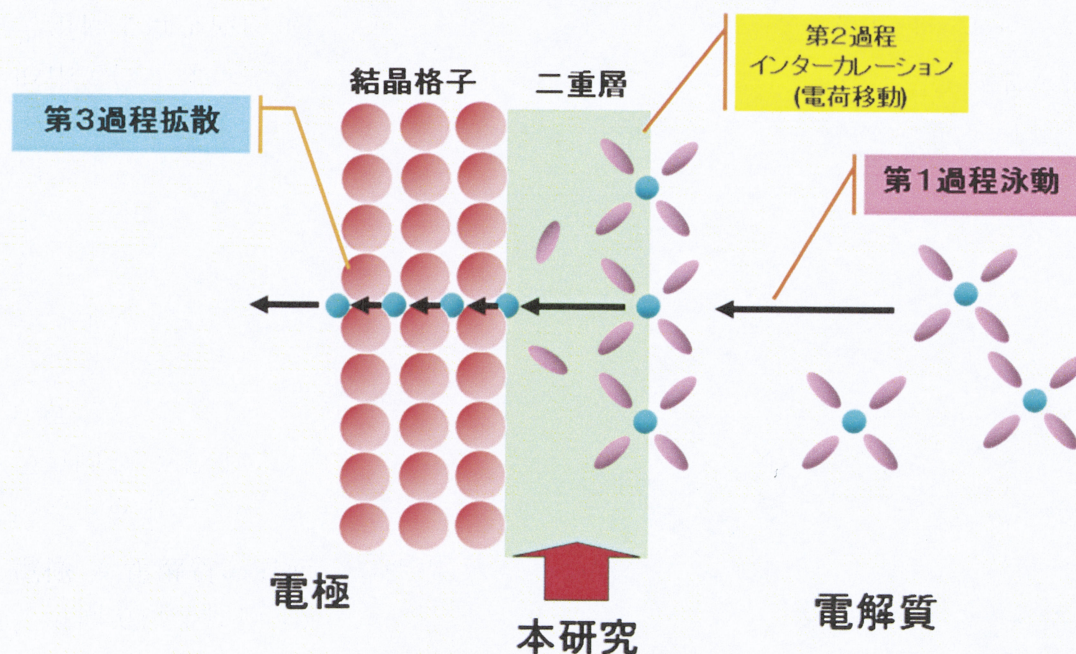


Fig. : 電極界面反応機構のイメージ図

装置原理、測定法、試薬

3-1 X線回折法

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状態を解明する手段として非常に有用な方法であり、本研究においても合成した試料の同定を行うためにX線回折測定を行った。

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。

①X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。

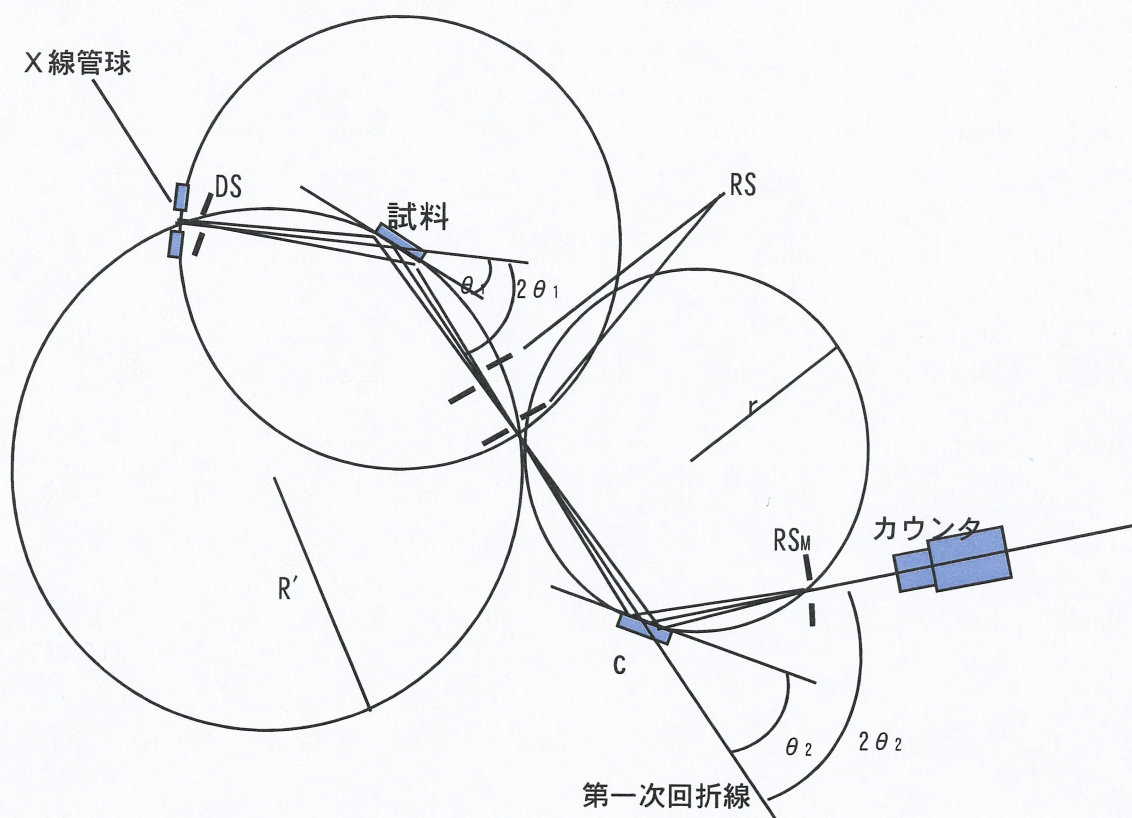
④制御・演算回路 (control / data processing unit) :

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。

基本構造の図を次ページの Fig. 3-1 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。

本研究での試料の同定は、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 12kW、60kV-200mA) を使用して行った。X線源には、湾曲結晶 (グラファイト (0002) 224R) 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。管電圧 40kV、管電流 150mA で作動させ、 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ の範囲にてスキャンスピード $10^\circ / \text{min}$ 、サンプリング幅 0.03° にて行った。測定した回折強度のデータは (株) リガク製 RINT-2000 システムによりピークサーチ等のデータ処理を行った。

測定時の諸条件を Table. 3-1 に示す。



θ_1 : 試料の回転角

θ_2 : 結晶の回転角

R' : 第一次フォーカスサークルの半径

r : 第二次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. 3-1 粉末X線回折原理図

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° ～90°
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. 3-1 X線回折測定の場合

3-2 PLD 法

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]

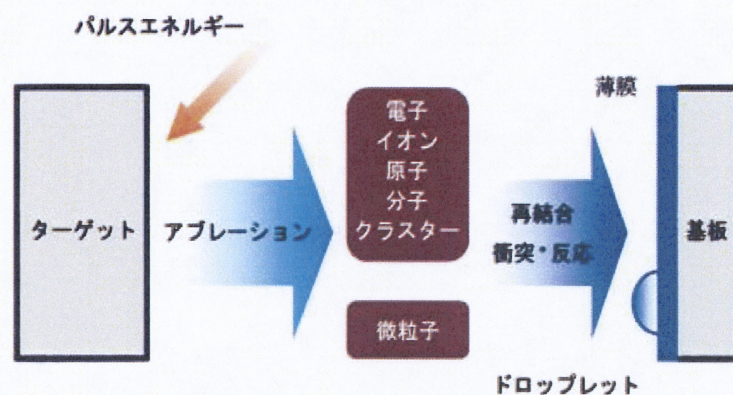


Fig. 3-2-1 PLD 法の製膜プロセス

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）はプラズマ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. 3-2-1 でそのプロセスを、Fig. 3-2-2 で概略図を示す。

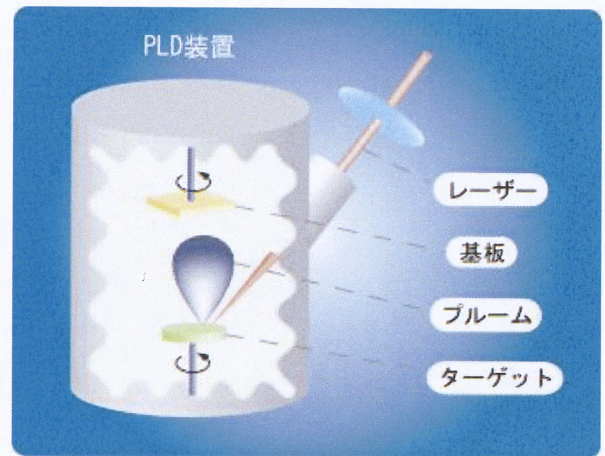


Fig. 3-2-2 PLD 法の概略図

3-3 交流インピーダンス測定法

以下にインピーダンスに関する基本原理を示す。

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、Fig. 3-3-1 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成分に対応する。 ω は $2\pi f \text{ rads}^{-1}$ 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、

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

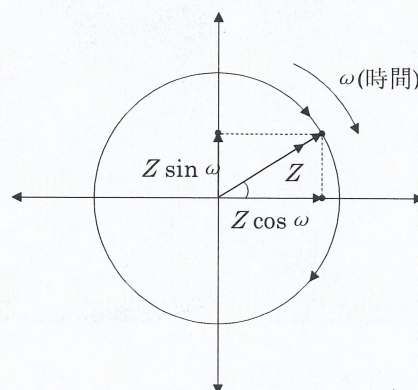


Fig. 3-3-1 周波数 $f \text{ rads}^{-1} = \omega/2\pi \text{ Hz}$ の交流電圧の時間依存性についての回転ベクトル (2)

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。

Fig. 3-3-2に I と t の関数 $V(t)$ の関数を示す。同時に抵抗に関する回転ベクトルをFig. 3-3-2に示す。 $V(t)$ と I が ωt で同じベクトル上にあることに注意する。

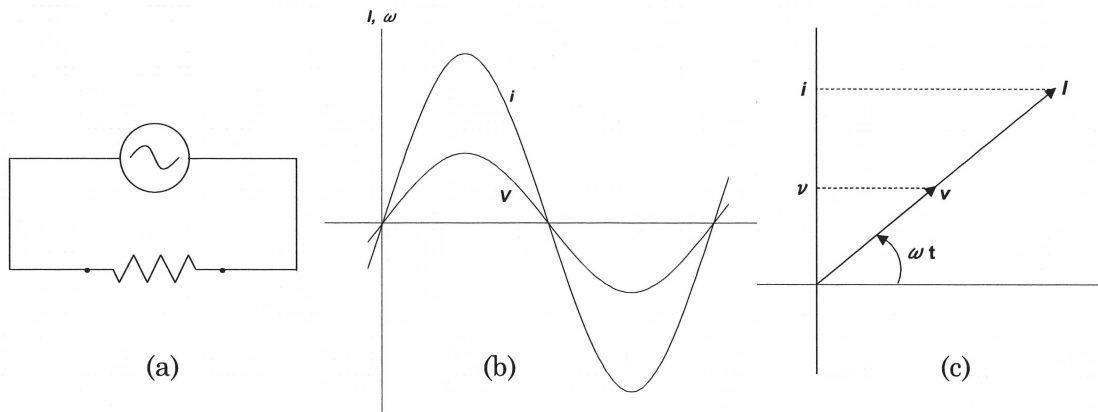


Fig. 3-3-2 抵抗 R にかかる交流電圧における I と V の時間との関係
(a)回路, (b)信号, (c)回転ベクトル図

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、

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

$$\text{この時、最大電流 } I_{\max} \text{ (電流振幅) は、} \quad = \omega C V_0 \cos \omega t \quad (8)$$

$$I_{\max} = \omega C V_0 (\cos \omega t = 1) \quad (9)$$

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 $V(t) = -90^\circ$ の位相差を持つことがわかる。この回転ベクトルを Fig. 3-3-3 に示す。同時に Fig. 3-3-3 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。 R と C の組み合わせでは、電流と電圧のベクトル間で周波数に依存した位相差が存在する。

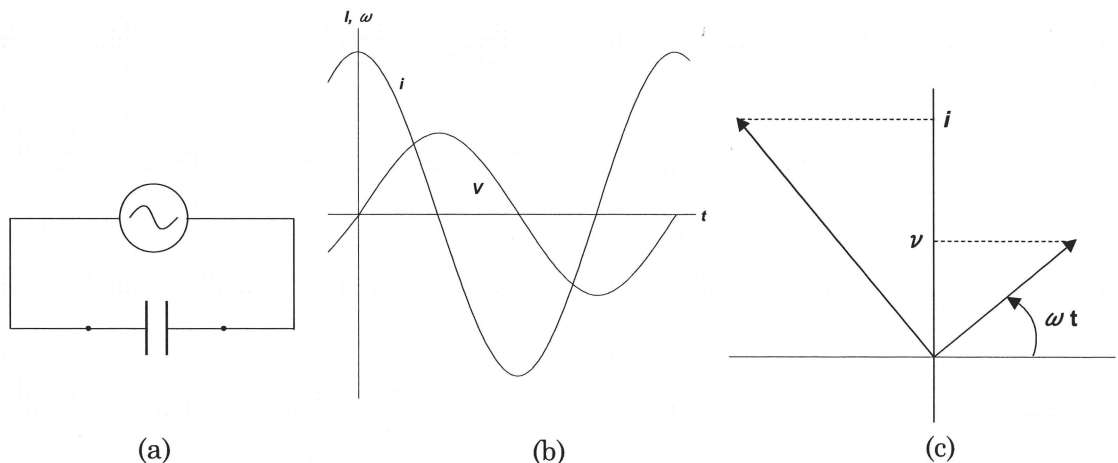


Fig. 3-3-3 容量 C にかかる交流電圧における I と V の時間との関係
(a)回路, (b)信号, (c)回転ベクトル図(I は V と -90° だけ位相がずれる。)

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。

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 (Fig. 3-3-4) 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。

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

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

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。

式の右辺の最 $Z = \frac{-j\omega R^2 C + R}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} = \frac{-j\omega R^2 C}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} + \frac{R}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)}$ 初の項は、(18)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。

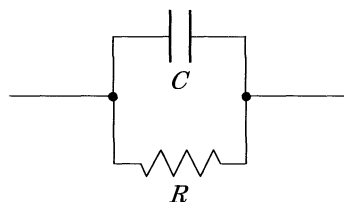


Fig. 3-3-4 RC 並列回路 1

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

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

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、

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

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 (1. 12) 式に示されるように、 Z' と Z'' の関係は半円になる (Fig. 3-3-5)。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。

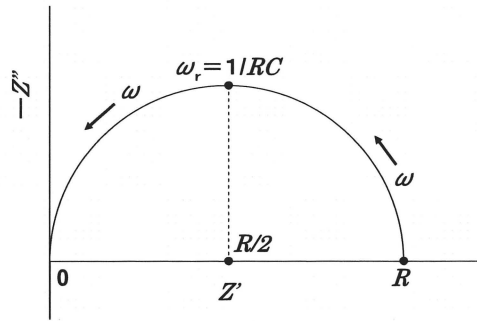


Fig. 3-3-5 単純な RC 並列回路 1 についての複素平面インピーダンスプロット（頂点には特性周波数 $\omega_r = 1/RC$ を示す）

次の Fig. 3-3-6 示すように、回路が抵抗 R_s (接触抵抗 (esr) など) を含む場合、

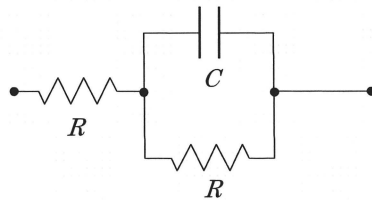


Fig. 3-3-6 RC 回路 2

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

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、

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

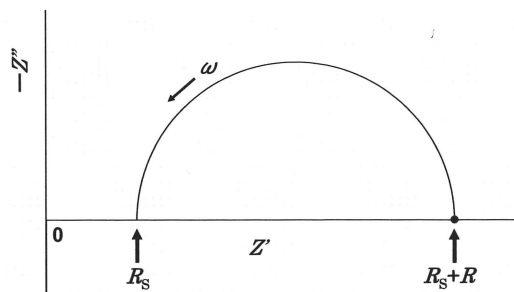


Fig. 3-3-7 R_s を含む RC 回路 2 の複素平面インピーダンスプロット

となり、Fig. 3-3-7 のようなインピーダンスプロットとなる。2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. 3-3-9)。その場合の等価回路は Fig. 3-3-8 のようになる。

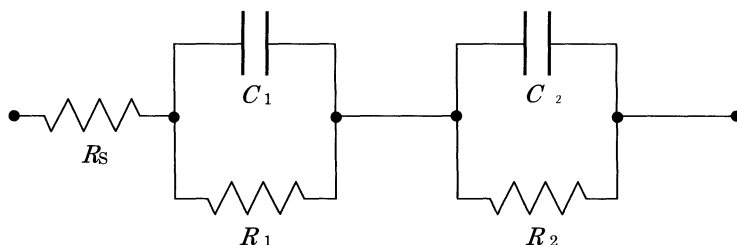


Fig. 3-3-8 RC 直列回路 3

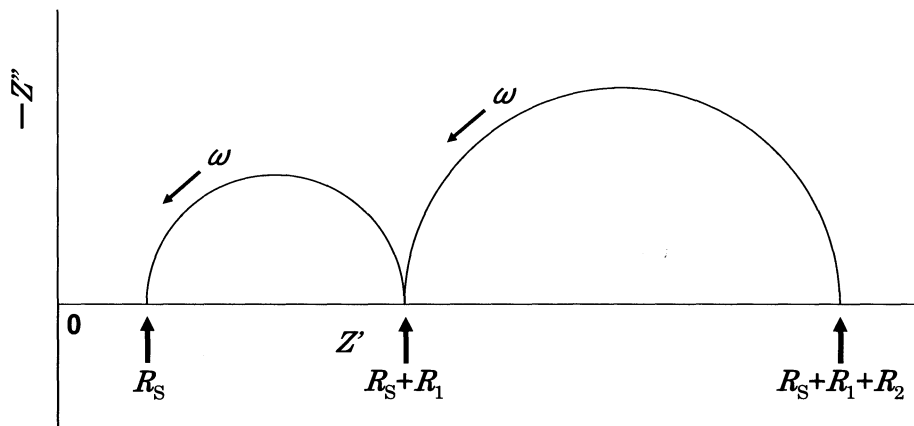


Fig. 3-3-9 RC 直列回路 3 (R_s を含む) の複素平面インピーダンスプロット

理想的につくられた電極/電解質を含む反応系では、電解質抵抗、電極内抵抗、界面抵抗などがそれぞれ分離した円弧となる。

3-4 定電流充放電測定

作製した薄膜電極の電極特性を調べるために、定電流充放電測定を行った。これは一定値の電流を流して、そのときの電池の電圧を記録していく方法である。電池の内部などの他因子において酸化還元反応の電位は変化するので反応の起こるその材料が持つ正確な電位の決定は難しいが、電池としての性能を見る際に、この測定は最も一般的である。本研究では Solatoron 1287 を用いて測定を行った。

3-5 走査電子顕微鏡解析 (SEM)

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. 3-5 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。なお、走査電子顕微鏡は「(株)日立ハイテクノロジーズ製 S-4800 TYPE I」を用いた。

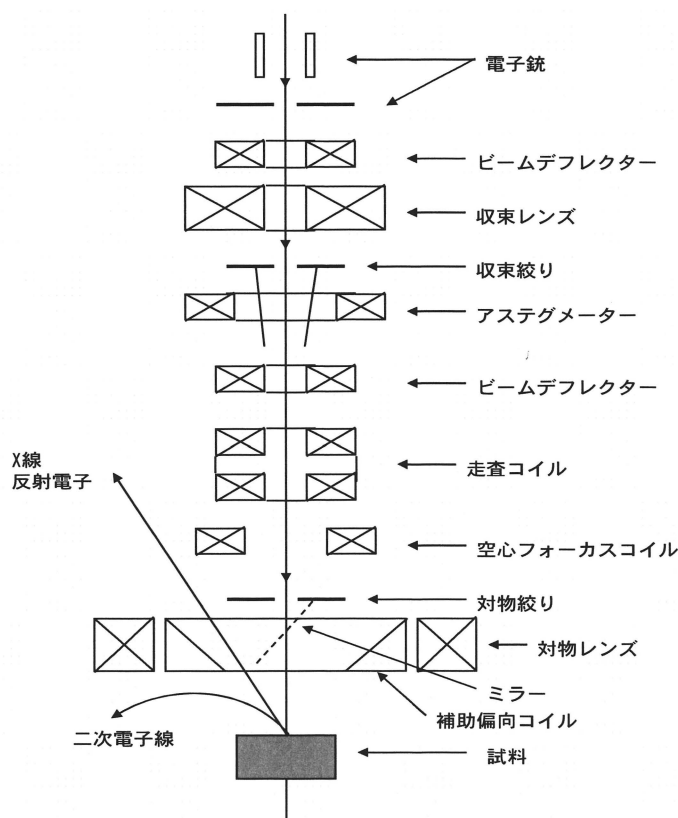


Fig. 3-5 電子顕微鏡の原理図

3-6 試薬

1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ (1:1 v/v%)

1M $\text{LiClO}_4/\text{EC}:\text{DEC}$ (1:1v/v%)

LiTFS

LiTFSI

EC:DEC (1:1 v/v%)

Li_2CO_3

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

MnCO_3

Au 基板 (50 μmt)

Li 箔

キシダ化学 (株)

キシダ化学 (株)

キシダ化学 (株)

キシダ化学 (株)

キシダ化学 (株)

ナカライテスク(株)

ナカライテスク(株)

戸田工業 (株)

田中貴金属工業(株)

本城金属 (株)

参考文献

- 【1】 リチウム二次電池 小久見 善八 (株式会社オーム社出版)
- 【2】 パルスレーザー堆積法 (Pulsed Laser Deposition : PLD 法)
- 【3】 Yongao Xia and Masaki Yoshio, Department of Applied Chemistry, Saga University, Saga 840, Japan
- 【4】 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)
- 【5】 電気化学キャパシタ 直井勝彦 西野敦 森本剛 (株式会社エヌ・ティー・エス)
- 【6】 電池ハンドブック 竹生修己 (株式会社オーム社)
- 【7】 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 $\text{Li}_{1-1M2-y}\text{MyO}_4$ ($M = \text{Cr, Ni, Co, Al, Mg, Fe}$) の結晶構造解析, (住友金属鉱山 中央研究所)
- 【8】 田中 輝之、三重大学修士論文 (平成 19 年度)
- 【9】 榊原 隆文、三重大学修士論文 (平成 21 年度)
- 【10】 草河 孝一、三重大学修士論文 (平成 21 年度)
- 【11】 経済産業省, 新・国家エネルギー戦略 (2006 年 5 月)
(<http://www.meti.go.jp/press/20060531004/20060531004.html>)

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をと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、ご支援を頂いたおかげであります。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頂き、有難うございました。特に 無機固体の結晶構造についてのお話は非常に勉強になりました。また、廊下ですれ違った際に気さくに話しかけてくれた事をとても嬉しく思っております。中国のお話、愛車のCT200hに乗った感想などなど、全てのお話にユーモアがあり、私の心のリフレッシュになりました。心より感謝致します。

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頂きました。4年時に事務室で行った勉強会は一生忘れる事はないでしょう。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頂きました。ご迷惑をかけたときもありましたが、この3年間本当に有難うございました。心より感謝致します。

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頂きました。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。さらに、人一番学生との距離を近く取ってくれる先生であり、飲み会後に熱烈に語った話が特に印象に残っています。本当に有難うございました

教官の堀場先生には、プレゼンにおけるデータの載せ方、講演会における電池の知識などを教えて頂きました。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った先生のSEM撮影の技術は天下一品です!!SEMの装置デスク上で中国語講座を行った事は一生忘れません。いつか共に中華料理屋へ行き、談笑できる事を楽しみにしております。本当に有難うございました。

事務官の小倉さんの癒しの笑顔にいつもお世話になっていました。コピーのノウハウや試薬の発注で心がける事など、沢山の事を教えて頂き、有難うございました。円滑な研究室生活が送れたのも小倉さんのお陰です。心より感謝致します。

花井さんには、実験の進め方、考察、文章の書き方など、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、就職活動の際に、企業人としての意見、アドバイスを教えて頂き、大変参考になりました。本当に有難うございました。

西岡さんには、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。

岡村さんには、所属する実験室にお邪魔させて頂いた際に、実験装置の使い方や有機化学の知識を教えて頂いた事に感謝致します。

最後になりますが、私に実験を教えて下さり、研究室生活におけるサポートを頂いた先輩方、共に遊び、笑い合い、思い出を共有できた同期、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 24 年 3 月