

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：13601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26889032

研究課題名(和文) 稠密結晶層電極 / 固体電解質界面における非線形輸送現象の評価解析に関する研究

研究課題名(英文) Non-linear transport properties between LiCoO₂ single crystal and solid electrolyte

研究代表者

田中 厚志 (TANAKA, Atsushi)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：30417878

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：高品質の稠密結晶層電極材料を対象にその輸送特性を測定解析した。協力研究者の信州大学手嶋研究室では、フラックス法による単結晶の成長に強みを有しており、LiCoO₂などでは比較的大きな単粒子結晶を得ることができる。本研究では同研究室から提供された鱗片状の準2次元的なLiCoO₂単粒子結晶の面直方向、すなわちc軸方向の電子伝導につき、交流インピーダンス法で温度変化を測定解析した。また、イオン伝導に関してLiCoO₂単粒子を固体電解質および高温まで測定可能なLi-Al合金集電極で挟み込む対称セルを形成し、250℃までのイオン伝導が測定可能な系を立ち上げた。

研究成果の概要(英文)：Transport properties in high quality cathode active materials for Lithium-Ion-Battery were investigated. Prof. Teshima's lab. has developed unique flux-crystal growth method and has successively synthesized millimeter size single flaky crystal of LiCoO₂ (hereafter LCO). XRD studies revealed that perpendicular axis of the flaky LCO crystal is c-axis as expected. Electron transports along c-axis were measured at several temperatures from 1 Hz to 5 MHz with ion blocking terminals. The electron blocking terminal structure was also designed for lithium ion transport measurements. The higher temperature measurement is desired because the resistivity decreases as the temperature increases and activation energy for ion conduction can be estimated. Li-Al alloy was chosen instead of Li metal as the electrode to extend the measurement temperature range. Fabricated symmetry cell was Li-Al/solid electrolyte/LCO/solid electrolyte /Li-Al and ion conduction was measured up to 523 K.

研究分野：ナノ構造材料

キーワード：リチウムイオン電池 正極材料 固体電解質 電子伝導 インピーダンススペクトロスコピー イオン伝導

1. 研究開始当初の背景

全固体リチウムイオン電池は、安全性と高いエネルギー密度を両立させ、長寿命を兼ね備えたエネルギーデバイスとして大きな期待が寄せられている。その実現には、高いイオン伝導を有する電極活物質や固体電解質を合成するとともに、良好な電極/電解質界面の構築が重要となる。信州大学の手嶋研究室では、稠密結晶層電極を形成することに成功している。この稠密結晶層電極では、電極助剤の添加無しで、高い電子伝導材料の多結晶を形成できる。電極助剤が添加されていないため、高いエネルギー密度の蓄電が可能となる。一方、この稠密結晶層電極では、電解質との接面積が一般的な電極に比べて小さくなるため、稠密結晶層電極のメリットを生かすためには、良好な電極活物質/電解質界面の構築(デザイン)が重要となる。以上の背景のもと、本研究では、フラックス法で作製した高結晶性の電極活物質と固体電解質とからなる微小パターンの積層体の微小パターンを形成することを試み、伝導特性を評価・解析する。

2. 研究の目的

本研究ではフラックス法で成長させた稠密結晶層電極が有する電気伝導などのイントリンシックな輸送特性を測定・解析することを目的とする。測定対象とした LiCoO_2 稠密結晶は、ミリメートルサイズの平板な形状をしており、厚みは $100 \mu\text{m}$ レベルである。従って、電極の配置により結晶方位に依存した伝導特性が測定可能である。文献を参考に、イオンブロッキング電極により電子伝導を、電子ブロッキング電極によりイオン伝導を解析できるよう測定試料の構造を検討する。輸送特性の温度依存は、イオン伝導や電子伝導の活性化エネルギーの情報を含むため、可能な限り高温までの測定を行いたい。このため、ブロッキング電極を含めた測定試料全体の許容温度範囲を高温側に広げることを目標とした。このため、耐熱性のある固体電解質を用い、固体活物質/固体電解質の界面を測定できるような測定系を立ち上げた。

3. 研究の方法

フラックス法で成長させた LiCoO_2 稠密結晶は、鱗片状の形状であり、大きさは、面内に1辺が 1mm レベル、面直方向には $100 \mu\text{m}$ 程度である。X線回折測定の結果を図1に示す。単粒子結晶の単独の回折パターンは、(003)をメインピークとし、その高次の(006)、(009)ピークが観察された。無配向の試料の測定では、粉末結晶での報告と同様に(104)がメインピークであり、今回の単粒子結晶ではc軸が面直であることが確認できた。単粒子結晶の解析ピーク角度と指数から算出されるc軸の長さは、 14.0 \AA であり、既報告の文献などの値とよく一致している。

既報の文献を参考に、イオンブロッキング電極により電子伝導を、電子ブロッキング電極によりイオン伝導を解析できるよう測定試料の構造およびそのプロセスを検討した。概念的な構造を図2に示す。特に高い温度(目安として 520 K 程度)までのイオン伝導を測定するため、集電極を Li-Al 合金とし、また固体電解質として市販の $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$ 系ガラスセラミックス極薄のシートを用いることとした。

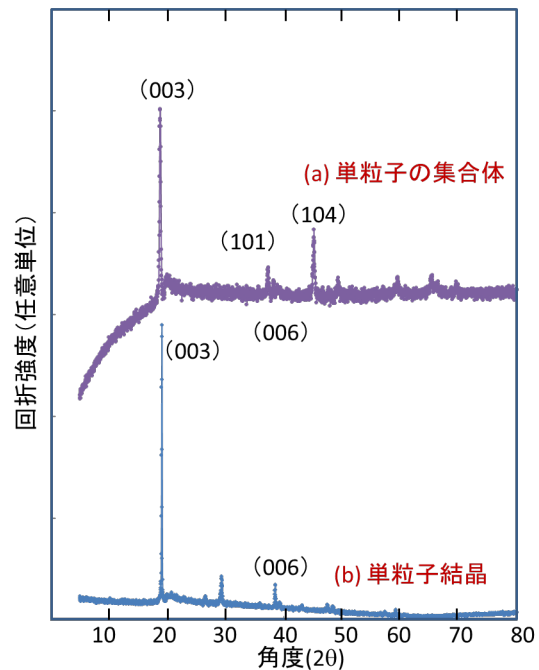


図1 LiCoO_2 の単粒子結晶を粉砕しランダム配向させた集合体の回折パターン (a) および単粒子結晶のX線回折パターン (b)。

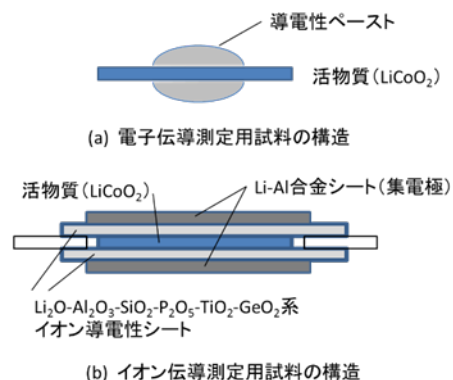


図2 電子伝導を測定するための試料構造 (a)、およびイオン伝導を測定するための試料構造 (b)。

LiCoO₂ の単粒子試料に銀ペーストで電子伝導用の電極を形成した試料の写真を図3に示す。電極の引き出しは薄膜結晶の上下2端子であり、恒温槽に試料を設置し温度を変化させた。インピーダンス測定は、Biologic社のVSP-300により行った。今回は恒温槽内の試料への結線は、簡便のため2端子となっており、周波数が高くなった場合のインダクタンスの乗畳の抑制などの配慮はしていない。

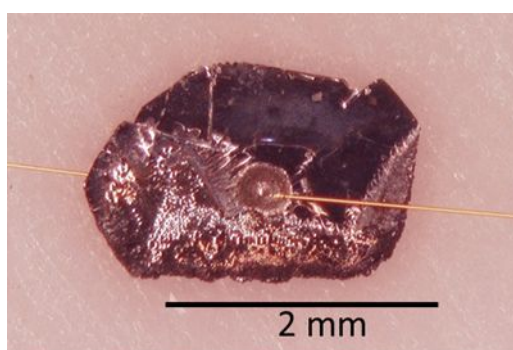


図3 LiCoO₂ の鱗片状単粒子結晶の上下に電極を形成した測定サンプルの写真

4. 研究成果

電子伝導のインピーダンススペクトラムを図4に示す。測定周波範囲は、1 Hz から 5 MHz である。温度は、298K ~ 373K の間で変化させた。いずれの温度でも周波数に対して半円弧に近いインピーダンス変化が観測された。ただし、高周波数側でのインピーダンス変化が、やや円弧からはかい離している。このかい離の原因としては、前述のとおり、今回の測定系では、配線のインダクタンスなどが十分抑制されておらず、帯域が不十分である可能性がある。今後、数 100 kHz から数 MHz 領域での帯域確保を考慮した系にて、測定を継続する予定である。

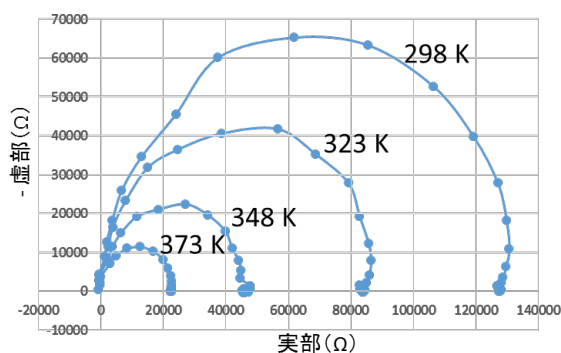


図4 LiCoO₂ 単粒子のインピーダンススペクトラムの温度依存性。測定電流は c 軸方向周波数範囲は 1 Hz ~ 5MHz。

上記の低周波数側の抵抗値(実部)を外挿し、直流における比抵抗を求めた。今回は測定した試料それ自身の厚みが正確には計測できていないが、他の試料を参考に、およそ 100 μm と仮定して値を算出した。その結果 298 K における比抵抗は $2.5 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ であった。本研究と同様の LiCoO₂ の単結晶に関する既報告では、c 軸方向の値として $4 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ となっており、本実験の値と大きな食い違いはない。

比抵抗の温度変化を図5(a)に示す。比抵抗の対数と絶対温度をプロットすると高温域で温度依存性が強くなっていることが判明した。ab 面内に温度変化を測定した既報告によれば LiCoO₂ の準 2 次元的な結晶構造におけるホッピングによる伝導が起きており、 $(\log \sigma)$ と $T^{-1/3}$ がリニアになることが報告されている。本研究で得られた c 軸方向の伝導では、高温になるほど比抵抗の温度依存性が強くなっており、面内方向とは電子伝導のメカニズムが異なることが強く示唆された。

c 軸方向の伝導が温度活性化プロセスにより生じていると仮定してアレニウスプロットを行った。図5(b)にその結果を示す。伝導率の変化は、 $1/T$ に対してやや下に凸であり、前述のとおり高温域のほうがやや温度依存性が強くなる。直線近似から傾きを求め活性化エネルギーを求めてみたところ、0.26 eV を得た。

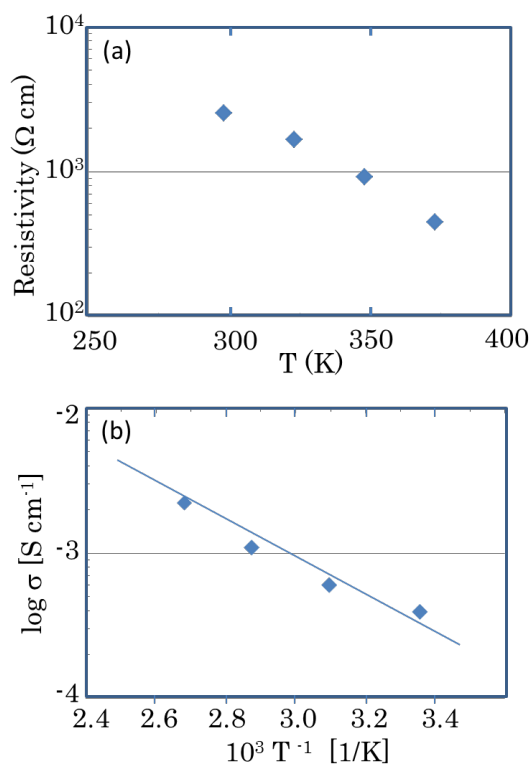


図5 LiCoO₂ の単粒子結晶の c 軸方向の比抵抗の温度依存性プロット(a)、および、導電率のアレニウスプロット(b)。

イオン電導に関しては、試料作成と非線形伝導の初期的な測定まで研究を進めた。特に活物質と固体電解質とが良好な界面を形成し、コンタクト抵抗を低減するため、プロセス途中における熱処理を実施するなど工夫した。今後イオン電導に関しても解析する予定である。

5．主な発表論文等

6．研究組織

(1)研究代表者

田中 厚志 (TANAKA, Atsushi)
信州大学・学術研究院工学系・教授
研究者番号：30417878