

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410239

研究課題名(和文) ピエゾ素子-エピタキシャル薄膜ハイブリッド電極を用いた全固体電池活性化過程の研究

研究課題名(英文) Study of Hybrid film of lithium battery cathode and piezo substrate

研究代表者

園山 範之 (Sonoyama, Noriyuki)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50272696

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：電圧印加で伸縮可能なピエゾ素子とリチウム電池材料エピタキシャル薄膜をハイブリッド化することにより、格子サイズ変化と電荷移動過程の活性化エネルギーの相関を明らかにすることを目標として研究を行った。

ソル-ゲル法を用いてマイカ基板および圧電特性を示すLiNbO₃(LNO)基板上に111配向したLiMn₂O₄エピタキシャル薄膜を作成した。得られた薄膜の電気化学特性を評価したところ、LNOでは充放電が確認出来た。電荷移動抵抗の活性化エネルギーはピエゾ基板に印可することにより低下した。これは膜に生じた歪みにより活性化エネルギーが低下したためと思われる。

研究成果の概要(英文)：We have studied aiming to clarify the correlation between lattice size change and activation energy of charge transfer process by hybridizing expandable piezoelectric element by voltage application with lithium battery material epitaxial thin film.

111-oriented LiMn₂O₄ epitaxial thin film was fabricated on LiNbO₃(LNO) substrate and mica substrates and piezoelectric properties by sol-gel method. The electrochemical characteristics of the obtained thin film were evaluated, and it was confirmed that charge-discharge performance was confirmed with the film on LNO substrate. The activation energy of the charge transfer resistance decreased by applying voltage to the piezoelectric substrate. These results suggest that the activation energy is lowered due to the distortion generated in the film with the expansion of the substrate.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウム電池 ピエゾ基板 エピタキシャル膜 活性化エネルギー

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は近年では自動車等の大型機器への搭載が行われ始め、高エネルギー密度化・高安全性が求められている。これらの要求を同時に満たす電池として可燃性有機電解液を固体電解質に置き換えた全固体電池が注目されているが、出力が低いという課題がある。全固体電池界面における電荷移動機構には未知の点が多く、これまでは固固界面に生じる空間電荷層がイオン移動に悪影響を与える等の報告など、界面間の反応の研究は行われているが、電荷移動そのものに関する研究は申請者の知る限りほとんど存在しない。Marcusの電子移動理論によると電荷移動の活性化エネルギーは再配向エネルギーに依存する。リチウムイオン電池反応においては、充放電中のリチウムイオンの脱溶媒和に必要なエネルギーが極めて高いため、他のファクターについては検討されなかった。リチウムイオンの脱挿入過程では、電極材料の格子の伸縮を伴う。溶媒の無い全固体電池では、この構造変化に要するエネルギーが電池の反応速度に大きな影響を与えると考えられる。

我々の研究グループでは、これまでに pulsed laser deposition (PLD) 法を用いて様々な基板にリチウムイオン電池正極材料 LiMn_2O_4 エピタキシャル薄膜を作成し、電気化学特性を調査した結果、酸化物基板上に作成したエピタキシャル膜は、通常が多結晶薄膜より低い電気化学特性を示し、基板との格子マッチングが良いものほど特性は低下することを見出した。これは基板に構造が固定されているエピタキシャル薄膜では、格子変形に要する活性化エネルギーが上昇することで電荷移動速度が低下し、現象を観測することが可能となったものと考えられる。この現象を逆に捉え、格子の状態を人為的に制御することが出来れば、電極材料格子サイズと電荷移動の活性化エネルギーの相関を実験的に明らかにすることが可能となる。格子サイズ制御技術による活性化エネルギーのコントロールが可能となれば、粒界の影響が小さく、単結晶と同様のイオン拡散に有利なパスや表面活性点の多い膜を作成出来るエピタキシャル薄膜を用いて高速な充放電が実現出来ると期待され、イオンの脱溶媒和が存在しない全固体電池では極めて有効な活性化エネルギー低減化法となる可能性が高い。しかし、格子のサイズが終状態に近い基板上に正極材料の製膜を試みても、格子のミスマッチが大きいため、製膜中に転位が生じ目的とするエピタキシャル薄膜が得られない。

2. 研究の目的

本研究では電圧印加で伸縮可能なピエゾ素子とリチウム電池材料エピタキシャル薄膜をハイブリッド化することにより、格子サイズ変化と電荷移動過程の活性化エネルギー

の相関を明らかにすることを目標とする。

一方、全固体電池は粉体により構成されるバルク型と正極層、固体電解質層、負極層を基板上に積み上げていく積層型に大別される。この積層型の究極の形態に各層を基板上にエピタキシャル成長させたエピタキシャル薄膜型があるが、現在までのところ充放電が可能な全固体エピタキシャル薄膜電池は得られていない。そこで格子サイズ制御技術を用いた充放電が可能な全固体エピタキシャル薄膜電池の基礎設計を第二の目標とする。具体的な研究項目を以下に示す。

1 直接的製膜あるいは、シート状基板上に製膜した電池材料のエピタキシャル薄膜とピエゾ素子基板との接着によりハイブリッド電極を作製し、ピエゾ素子基板を伸縮させることによりリチウム電池材料薄膜の格子サイズを人為的にコントロールする。この電極を用いてリチウム電池材料の格子サイズ変化と充放電における活性化エネルギーとの相関を実験的に明らかにする。

2 ハイブリッド電極正極層上に固体電解質層、負極層をエピタキシャル成長させた全固体エピタキシャル電池作成のために、電池の反応速度をピエゾ素子による格子サイズ制御技術によりコントロールする技術の確立を目指す。

3. 研究の方法

本研究では電圧印加で伸縮可能なピエゾ素子とリチウム電池材料エピタキシャル薄膜をハイブリッド化することにより、格子サイズ変化と電荷移動過程の活性化エネルギーの相関を明らかにすることを目標として研究を行った。その最初のステップとして単層剥離したマイカをガラス基板上に固定し、基板として用いてリチウム電池正極材料である LiMn_2O_4 エピタキシャル薄膜の作製を試みる。具体的には以下の様な、項目を行う。

1 : 単結晶圧電体基板上へのリチウム電池材料エピタキシャル薄膜の合成

ピエゾ素子は電圧の印加により素子のサイズが可逆に伸縮する。素子に用いられるセラミックスは様々なものがあるが、一定の面でカットされた単結晶ピエゾ素子を基板に用いてのリチウム電池材料エピタキシャル薄膜の作製は可能である。

本研究では圧電体基板上にリチウム電池材料をエピタキシャル成長させハイブリッド電極を作製する。得られた電極のピエゾ素子を伸縮させることにより、リチウム電池材料の格子サイズを人為的に変化させる。圧電体基板は電圧印加時に水平方向に拡大する面を選び、リチウム電池材料は反応と共に膨張する LiCoO_2 や酸化タンゲステン等を選択し、PLD 法またはゾルゲル法により製膜を行う。

2 : 多結晶圧電体基板上へのリチウム電池材

料エピタキシャル薄膜搭載

単結晶圧電体は高価で汎用性が低い上、駆動方向が限定され収縮が困難であるという欠点を有する。また、リチウム電池材料には充電反応により格子が収縮する材料が多数あるため、多結晶基板上にエピタキシャル薄膜を作製する必要がある。そこで剥離した層状マイカを圧電体上に固定し、その上にリチウム電池材料をエピタキシャル成長させる。マイカ表面は単層でも単結晶と同じ構造を有するため、エピタキシャル成長は可能である。製膜にはステップ1と同様に PLD、ゾルゲル法を用いる。電極材料には充電により格子が収縮する LiMn_2O_4 等の材料を用い、ピエゾ素子上に銀ペースト等により固定する。

4. 研究成果

単層剥離マイカ基板は以下の様にして作成した。人工マイカを $10 \times 10 \text{ mm}$ サイズにカットし、メンディングテープを用いてマイカを剥離し、エタノールに浸漬させることにより単層マイカを遊離させた。得られた単層マイカを銀ペーストでガラス基板上に固定した。作製した基板の X 線回折測定から、ガラス基板表面配置した単層マイカは、剥離前の構造を維持していることが確認した。リチウム電池正極材料 LiMn_2O_4 エピタキシャル薄膜の作製はゾルゲル法を用いて行った。 LiNO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を出発物質として用い、試料比率は金属イオン量比で、 $\text{Li}:\text{Mn}=1.05:2.0$ とした。2-プロパノールに出発物質と増粘剤ポリビニルピロリドンを加えゲル溶液を作製した。これを 4500 rpm で回転している基板上に 1 分間滴下してスピンコートした。430 で 20 分間乾燥後、700 で 5 時間焼成した。

得られた薄膜の評価は薄膜用 X 線回折装置を用いて行った。マイカ基板、 LiNbO_3 (LNO) 基板上に LiMn_2O_4 の 111 反射と 222 反射が観測された。LNO 上の膜では不純物のピークも同時に検出された。以上のことより、LNO、単層剥離マイカ基板上に 111 配向した LiMn_2O_4 エピタキシャル薄膜が得られていることが明らかになった。得られた薄膜の電気化学特性を評価したところ、LNO では充放電が確認出来た。電荷移動抵抗の活性化エネルギーは基板に印可することにより低下した。一方、マイカ基板上では充放電活性が得られなかった。これは基板が電子導電性を持たず、構造が複雑なため電氣的導通が得られていないためと思われる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

N. Sonoyama, H. Tanimura, T. Mizuno, Z. Quan, "Preparation of Nano-size Crystalline LiCoO_2 Thin Film on the Carbon

Substrate with the Three Dimensional Surface by the Electro-Deposition Method", Solid State Ionics, (2016), 285, 106-111

〔学会発表〕(計 1 件)

N. Sonoyama, Y. Yoshida, T. Mizuno, "Synthesis of LiCoO_2 Thin Film on the Solid Electrolyte By Electro-Deposition Method -for the Fabrication of All-Solid Lithium Ion Battery" Prime 2016, 2016 年 10 月 4 日、ホノルル.

〔図書〕(計 1 件)

園山範之, 「全固体電池のイオン導電性向上技術と材料、製造プロセスの開発」, 技術情報協会, 2017 年.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者
園山範之 (SONOYAMA Noriyuki)
名古屋工業大学 大学院工学研究科 准教授
研究者番号: 50272696

(2) 研究分担者
今西誠之 (Nobuyuki Imanishi)
三重大学 大学院工学研究科 教授
研究者番号: 20223331

(3) 連携研究者
平山雅章 (HIRAYAMA Masaaki)
東京工業大学 大学院理工学研究科 准教授

研究者番号：30531165