科学研究費助成事業(科学研究費補助金)研究成果報告書

平成 24 年 5月 18 日現在

機関番号:14101
研究種目:基盤研究(B)
研究期間:2009~2011
課題番号:21350115
研究課題名(和文)界面構造制御を核とした電極機能設計
研究課題名(英文) Development of electrode functions by controlling interface structure
研究代表者
今西 誠之 (IMANISHI NOBUYUKI)
三重大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号:20223331

研究成果の概要(和文):全固体リチウム電池における電極・電解質界面の抵抗と、界面を構成 する電極中のイオン拡散形式について相関性を検討した。研究を行うにあたり正しく拡散速度 が計測できる手法の確立を行った。結果として定電位ステップによる電流緩和の経時変化から 算出する拡散定数が最も正確であることを見出した。固体電解質と種々の電極とを組み合わせ ると、電極中の拡散経路が一次元、二次元、三次元と変化するにつれて拡散速度が大きくなり、 併せて界面抵抗が低減した。

研究成果の概要(英文): Electrode/solid electrolyte interfaces were studied for development of all solid-state batteries. The resistance was discussed about its correlation to ion diffusion formula in some active materials. The appropriate technique was investigated to estimate lithium ion diffusion coefficient, and potential-step was the method to give the most reasonable result. As a result, the interfacial resistance decreased in the order of electrode with one, two, three dimensional diffusion pathways. It is concluded that three dimensional diffusion is most effective to reduce the interfacial resistance.

交付決定額

(金額単位:円) 間接経費 直接経費 計 合 2009年度 9,000,000 2,700,000 11, 700, 000 4, 680, 000 2010年度 3, 600, 000 1.080.000 1,800,000 540,000 2,340,000 2011 年度 年度 年度 総 計 14, 400, 000 4.320.000 18, 720, 000

研究分野:応用電気化学

科研費の分科・細目:材料化学・無機工業材料

キーワード:固体電解質、インターカレーション、界面、リチウム電池、全固体電池

1. 研究開始当初の背景

電池技術はエネルギー問題の解決手段と して期待されている。中でもリチウムイオン 電池は高エネルギー密度かつ高エネルギー 効率の電池として多くの開発努力が注がれ ている。その中の課題の一つに電池の安全性 確保がある。リチウム電池は可燃性の有機溶 媒を電解液に用いているため、熱暴走が起こ った場合に発火する可能性がある。特に、電 池の大型化を目指す場合にこの問題はより 深刻な意味をもつ。安全性を確保するために 考えられている対策のうち、不燃性で安定な 酸化物固体電解質の適用が特に期待されて いる。しかし全てを固体で構成すると固体同 士が接触する界面が多く発生するため、その ままでは液体電解質系に比べて出力が大幅 に低下する。そこで個々の界面の抵抗を低減 することが電池全体の抵抗を下げるために

必要な課題となる。

界面におけるイオン移動の現象は理想的に は界面導電率の温度依存式における前指数 項因子と活性化エネルギーに分解し議論で きるが、実際に固体同士を接合する際に生成 する界面相の影響や、界面空間電荷層の分布 など、パラメータが多岐にわたる。電解液系 と異なり、固体電極と固体電解質の組み合わ せについては電極材料の種類や構造も考慮 する必要があり、界面イオン移動の指導原理 は明確ではない。

2. 研究の目的

上記の背景より高速で作動する全固体電 池を実現するには、固体・固体界面における イオン移動の機構を明らかにする必要があ る。しかし、固体電極と固体電解質が接する 界面で起こる電気化学的反応の本質を理解 し制御するためには、電極材料の結晶配向性 に加えて結晶粒内・粒間も含めた固体同士の 接触状態や界面に形成される反応層に関す る知見が必要である。

まずこのような議論が可能な界面を作成 するには界面構造の単純化が必要である。そ こで、電極と固体電解質双方について複数種 類の材料の組み合わせを薄膜作成技術を用 いて系統的に行う。このような系に対して主 に熱処理を行うことによって界面の反応性 を制御し、界面の接合性・反応層に違いがあ る種々の界面を研究対象として作成する。

次に電極中を移動するリチウムイオンの 速度を正しく評価する手法の確立を目指す。 適用する電極材料における電極内イオン移 動速度と、作成した固体電解質との界面にお けるイオンの移動速度とを評価し、その相関 性を議論することで、高いイオン流束を実現 するイオンチャンネルの機能発現の指導原 理を明らかにすることを本研究の目的とす る。

研究の方法

```
(1)材料の選択
実用的なイオン伝導速度をもち、結晶構造
の影響を比較することが可能という考え方
のもとに次の材料を選択した
正極:LiFePO<sub>4</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,
LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub>
負極:Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
電解質:Li<sub>1.35</sub>Ti<sub>1.75</sub>Al<sub>0.25</sub>P<sub>2.7</sub>Si<sub>0.3</sub>O<sub>12</sub> (LTAP),
Li<sub>0.375</sub>Sr<sub>0.4375</sub>Ta<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub> (LSTZ),
Li<sub>14</sub>Zn (GeO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (LISICON),
La<sub>2/3-x</sub>Li<sub>3x</sub>TiO<sub>3</sub> (LLT)
(2)材料合成
代表的なものについて記す。電解質として
```

用いたLTAP は焼結性を高めるためにSol-gel 法により合成を行った。具体的には、出発物 質に Ti $(0C_4H_9)_4$ とクエン酸 $C_6H_8O_7$ 水溶液を用 い 80℃で 1 時間撹拌した。蒸留水を加え 250℃で完全な溶液とし、120℃で 1 時間 30 分撹拌した。LiNO₃、NH₄H₂PO₄及びクエン酸を 蒸留水に溶かした水溶液を先ほどの溶液に 加え 30 分撹拌し、さらに A1 (NO₃)₃・9H₂O とク エン酸を蒸留水に溶かした水溶液を加え、1 時間撹拌した。エチレングリコールを加え、1 時間 30 分撹拌してゾルとした後、150℃で 水分を蒸発させてゲルを得た。これをさらに 乾燥させるために、電気炉を用いて 150℃の 温度で4時間乾燥後、500℃の熱分解処理を4 時間行った。生成物を乳鉢で粉砕し、粉末状 態で 750℃にて4時間焼成した。その後ペレ ット状に成型し、950℃で6時間焼結させた。

電極作成に際して組成制御、配向秩序とも に制御でき、且つ実用電池実現の可能性も期 待できる RF マグネトロンスパッタリング法 を用いた。正極・負極のターゲット作成は既 報によるが、これらのスパッタリングは、典 型的な条件として Ar 雰囲気下、圧力 2.0Pa、 出力 50W、1 時間で行い、結晶性を向上させ るための熱処理温度は 300~900℃の範囲で 行った。

電極の電気化学的特性およびリチウムイ オン拡散定数を求めるために用いたセルの 構成は、Li/PEO₁₈Li (CF₃SO₂)₂N/LATP/スパッタ リング電極/Au とした。リチウムと LATP の 間にポリマー電解質を用いたのは、LATP が金 属リチウムと直接接触すると還元されてし まうためである。場合によってはここにゲル 電解質ないしは非水系電解液を用いた。定電 流における充放電は1μAcm⁻²程度の電流密度 で行った。LiFePO₄であれば 3~4V のカットオ フ領域で試験を行った。

いくつかの正極材料に関しては比較のために、また正極材料のキャラクタリゼーションの一環としてビーカー型セルを用いた。セル構成は Li/LiPF₆ in EC-DEC/スパッタリング電極/Au で、リチウム金属を参照極に用いた。

(3)計測・評価の方法

得られた酸化物材料の結晶学的評価をX 線回折、透過電子顕微鏡解析を中心に格子定 数、相互拡散による界面層の形成について明 らかにした。また組成を ICP 分光分析によっ て決定した。

材料内部および界面での電気化学的な諸 特性:イオン拡散定数について未だ確立され た測定手段がないために、①定電流ステップ (GITT)法、②定電圧ステップ(PITT)法、③交 流インピーダンス(EIS)法を中心にデータの 信頼性について確認を行った。これらの内の 一つである定電位法(PITT)法は 10mV のポ テンシャルステップを電極に印加し、緩和電 流を時間の関数として記録するものである。 図1は実際の系での電流緩和の過程を示し たものである。電流の大きさは時間に対して 誤差関数を用いることで表現できる。



図1 PITT 法による電流径時変化の典型的挙動。内部の 図は電流値の対数の経時変化を示す。

上の曲線を次式に当てはめることで、拡散定数Dを求めることができる。ここで0は拡散 距離でこの場合はスパッタリング電極の膜 厚を当てはめる。

$$\widetilde{D}_{Li} = -\frac{d\ln(I_t)}{dt} \frac{4\ell^2}{\pi^2}$$

インピーダンス法は 10mV の交流摂動をか け、1MHz から 1mHz へ周波数を変化させるこ とにより Warburg インピーダンスとして算出 した。なお、電解液系での電気化学測定や拡 散定数見積もりは 20℃で行い、ポリマー電解 質を用いた系の測定は 50 または 60℃で行っ た。

4. 研究成果

(1) 拡散定数の測定

拡散速度は重要なパラメータである一方、 その正確な測定が困難なことが知られてい る。どのような測定においてもイオンが置か れる環境を常に同じ状態に維持しなければ ならないが、拡散現象は動的過程であり、こ れを達成するのは難しい。また Fick の拡散 方程式を基本とする理想拡散が仮定されて おり、固体の中の拡散を表現するための数学 的処理方法が十分に開発されていない点も 課題である。

このような状況において、我々は代表的な 計測手段のいくつかを実際に適用して拡散 定数を求め、その中から最も妥当な値を導く 方法が何であるか決定することにした。その 手順であるが、電極材料のイオン導電率の実 測値と、イオン拡散から換算される導電率の 比較を行い、両者の一致の程度により拡散速 度測定手法の妥当性と考えた。

実際に拡散定数を求めるセルとして以下 のようなものを用いた。電解質として LTAP を適用し、LTAP の上に LiCoO, をスパッタリン

グで積層し反対側には対極としてポリマー 電解質で被覆した金属リチウムを配した。 LiCoO。とLTAPの接合は熱により行うが、その 接合温度によっては界面で不動態の生成反 応が起こる可能性がある。そこで 700℃まで のいくつかの温度で界面接合を行い、XRD 測 定によって反応生成物の有無について確認 を行った。その結果、図2に示すように Co₃O₄ が第2相として現れることが分かった。この 相は 600℃以上で顕著に現れた。一方でスパ ッタリング膜を結晶化させるためにはでき るだけ高い温度で熱処理することが必要で ある。LiCoO₂の粉末は通常 003 の回折ピーク が最大強度を有するが、このスパッタリング 膜は104面の強度が最も大きい。この事実は エッジ面を LTAP 表面に垂直に向けた配向を 有していることを示す。この104のピークの 半値幅は熱処理温度の上昇に伴い小さくな る。500℃では700℃に比べると少し半値幅が 大きいものの、これ以上の温度では LTAP と 反応してしまう。以上より、界面接合温度と して 500℃を選択した。



図2 スパッタリング後のポストアニール温度の効果。 アニールは0.5時間空気中で行った。温度は図内表示。

LiCo0₂/LTAP の全固体電極に対して上記の 各種測定手法を適用して拡散定数を求めた。 その一部の結果を表1に示す。LiCo0₂のLTAP 上の結晶配向性は合成条件を調節すること によって003 配向、003/104の混合、104 配 向と3種類合成することができる。ここでは それら全てについて拡散定数の測定を行っ た。ただし、粉末LiCo0₂に近いのは003/104 の混合と考えられる。なお、ここで示した値 は全て拡散定数を導電率に換算したもので ある。測定手法によって数桁大きさが異なる ことが分かる。一番右の欄は直流分極測定か ら得られた過電圧を基に導電率を計算した ものである。この数値は実際には物質移動以 外の抵抗値の影響も含まれているので正確 に拡散のみを表すものではないが、ある程度 の目安になる。これら数値の比較より PITT 法で得た拡散定数の換算値が直流充放電の 挙動から得られる概算値と同じオーダーで あることが分かり、最も妥当な値を与える方 法と結論された。

表1 イオン導電率の実測値と各種方法で換算した導 電率の比較

		σ by GITT	σ by PITT	σ by EIS	σ_{i} by DC
		(S cm ⁻¹)	(S cm ⁻¹)	(S cm ⁻¹)	polarization (S cm ⁻¹)
Li _{0.5} CoO ₂	003	1.1×10 ⁻⁸	1.0×10 ⁻⁹	7.6×10 ⁻⁷	
	003/104	1.1×10 ⁻⁷	3.0×10 ⁻⁸	6.6×10 ⁻⁶	3.2×10 ⁻⁸
	104	2.2×10 ⁻⁷	5.4 ×10 ⁻⁷	2.7×10 ⁻⁵	
Li _{0.6} CoO ₂	003	1.5×10 ⁻⁸	2.1×10 ⁻⁹	3.4×10 ⁻⁷	
	003/104	8.7×10 ⁻⁸	1.0×10 ⁻⁷	4.8×10 ⁻⁶	1.9×10 ⁻⁷
	104	3.2×10 ⁻⁷	1.9×10 ⁻⁷	3.8×10 ⁻⁵	
Li _{0.7} CoO ₂	003	1.6×10 ⁻⁸	7.2×10 ⁻⁹	2.4×10 ⁻⁶	_
	003/104	1.6×10 ⁻⁸	1.8×10 ⁻⁷	8.1×10 ⁻⁶	3.0×10 ⁻⁷
	104	2.6×10 ⁻⁷	3.8×10 ⁻⁷	5.1×10 ⁻⁵	
Li _{0.8} CoO ₂	003	1.2×10 ⁻⁸	3.2×10 ⁻⁸	1.7×10 ⁻⁶	
	003/104	6.2×10 ⁻⁸	2.3×10 ⁻⁷	2.5×10 ⁻⁶	1.1×10 ⁻⁷
	104	3.2×10 ⁻⁷	4.7×10 ⁻⁷	3.0×10 ⁻⁵	

(2)界面抵抗の測定

電極材料には LiCoO。のように層間の二次 元空間が拡散経路であるものと、LiFePO のよ うに一次元のトンネル構造のもの、LiMn₂04 のように3次元のネットワークになっている ものなどが存在する。これらの構造の違いが 界面イオン移動に及ぼす影響について研究 を行った。結果を表2にまとめた。各電極に ついては事前に化学拡散定数の見積もりを PITT 法によって固体電解質の LTAP と電解液 の2種に対して行った。両系は基本的に同じ 値を示し、電解質の材料とは独立に拡散定数 が決定されることが証明された。拡散定数の 大きさは一次元の電極で最も小さく、次いで 二次元構造のもの、そして三次元構造の電極 は最も拡散速度が大きいことが分かった。拡 散は濃度勾配を駆動力とする物質移動であ るが、この結果は次元数の大きいものほどよ り早い均一なリチウムイオンの構造内拡散 が実現できることを示している。

表2 各電極の拡散定数と LTAP との界面の抵抗値のま とめ

電極	電極電位/ V vs. Li/Li ⁺	界面抵抗/ Ω cm ²	活性化エネル ギー/ kJ mol ⁻¹	化学拡散定数 / vs. LTAP cm ² sec ^{·1}	化学拡散定数 vs. 電解液 cm ² sec ^{·1}
一次元 LiFePO4	3.44	43600		$1.3 x 10^{-13}$	$1.3 x 10^{-13}$
	3.7	78000		5x10 ⁻¹⁴	
二次元 LiCoO ₂	3.6	939	28.2	10-12	$1.2 x 10^{-12}$
	4.0	2432	28	$1.6 x 10^{-12}$	1x10 ⁻¹¹
三次元 LiMn ₂ O ₄	3.9				5x10 ⁻¹⁰
	4.1				3x10 ⁻¹⁰

次に、界面抵抗の値と電極材料構造について 論ずる。LiFePO₄ と LiCoO₂を比較すると抵抗 値には大きな違いがみられる。一次元の電極 材料の場合には大きな界面抵抗が、二次元の 電極材料の場合には小さい界面抵抗が現れ る。電極内のイオン拡散定数が1桁異なって いる点を考えると、界面抵抗の違いは電極内 の拡散速度の違いに由来していると考える ことが妥当である。

界面抵抗を左右する主要なパラメータは 4つあると考えられる。

・イオン移動反応の活性化エネルギー

- ・イオン移動反応の前指数項
- ・ 両相の接触面積(活性反応面積)
- ・両相のイオン濃度

この中で、3番目の幾何的因子である面積、 反応速度の汎用要素である濃度を除いた、活 性化エネルギーと前指数項は反応の種類に 依存するパラメータである。これらはアレニ ウスの式の中に現れる。

$$\frac{1}{Rct} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)$$

この前指数項因子Aとリチウムイオンの拡散 定数とは直接関連するのではないかと推察 される。この因子は界面領域にある化学種が 電荷移動反応に参加する頻度であるが、一個 の粒子の運動性とも考えられる。拡散定数は 一次元的構造よりも三次元的な構造の方が 大きくなったが、三次元的運動の方が運動性 が高いとみなすことができる。つまり拡散定 数の大きなものほど前指数項因子Aは大きく なると考えられる。LiFePO4よりもLiMn204の 方が低い界面抵抗値を示したのは、このよう な理由によるものではないかと考えられる。 この仮説の検証は今後の課題である。

以上より各電極と LTAP の界面の抵抗値は 拡散経路の形状と関連している。

拡散定数 一次元 LiFePO₄<二次元 LiCoO₂ <三次元 LiMn₂O₄

界面抵抗 一次元 LiFePO₄>二次元 LiCoO₂ >三次元 LiMn₂O₄

三次元の拡散は結果として拡散速度を大き くするので全固体電池のみならず、液体電解 質系のリチウムイオン電池においても界面 抵抗は小さいと考えられる。固体/固体界面 の寄与が非常に大きい全固体電池ではこの 結果は界面の設計指針として重要である。

(3) 電荷移動の活性化ネルギー

活性化エネルギーについて議論する。 LiCoO₂/LTAP 界面に対して測定された活性化 エネルギーは約 30kJ/mol と非常に小さい。 他の電解質と比較すると、液体電解質では約 50kJ/mol、ポリマー電解質では 80kJ/mol と 見積もられる。活性化エネルギーは脱溶媒和 のエネルギーに等しいと考えられている。そ

の意味ではポリマー電解質を脱出するのに 最も大きなエネルギーを必要とし、固体電解 質を脱するのに最も小さいエネルギーで済 むということになる。ポリマー電解質のバル ク内部をイオンが移動するときの活性化エ ネルギーは 30kJ/mol 程度であるから、電荷 移動の活性化エネルギーよりずっと小さい。 界面のイオン移動とバルクのイオン移動の 機構が異なることが分かる。バルクのイオン 移動についてはリチウムイオンがセグメン ト運動によって結合を一部のみ組み替えな がら輸送される運動であるが、界面では完全 な結合組み換えを行うグロッタス型の機構 で大きなエネルギーが必要とされる。ただし 同質の環境であれば完全な結合組み換えを 経由せずに界面も移動しうると考えられる。 今回の LiCoO₉/LTAP 界面はそうした酸化物同 士の界面であるから、活性化エネルギーが小 さい値に留まった可能性がある。

活性化エネルギーに関する知見をまとめ ると、

・液体電解質から酸化物電極に移動する際 は脱溶媒和が必要

・固体電解質から酸化物電極への移動は部 分的な結合組み換えで済む可能性あり

(4)まとめ

 化学拡散定数測定法を比較検討した。また各種リチウムイオン電池の正極材の拡散 定数を正確に測定した。

 ② 拡散定数は、三次元構造、二次元構造、 一次元構造の順に小さくなる。電極材として イオン拡散が三次元的なものが有効である。
 ③ 固体電解質と電極界面の抵抗は、電極が 一次元構造、二次元構造の順に小さくなる。
 ④ LiCo02/固体電解質界面の電極界面抵抗 の活性化エネルギーは溶液やポリマー電解 質に比べ小さい。固体電解質を用いると、脱 溶媒和を必要としないので、電極反応の活性 化エネルギーは溶液系と比べて極めて小さい。高出力化に可能性をもつ。

⑤ LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}0₂/固体電解質界面は熱処理温度の影響を強く受ける。熱処理を行わない方が抵抗が小さく、充放電でも十分な容量を得ることができる。

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9件)

1. J. Xie, <u>N. Imanishi</u>, <u>A. Hirano</u>, Y. Takeda, O. Yamamoto, X.-B. Zhao, G.-S. Cao, Electrochemical kinetics of nanosized Ag and Ag₂O thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering, J. Solid

State Electrochemistry, 査読有, 15, 2031-2039(2011)

2. J. Xie, <u>N. Imanishi</u>, <u>A. Hirano</u>, Y. Takeda, O. Yamamoto, X.B. Zhao, G.S. Cao, Determination of Li-ion diffusion coefficient in amorphous Zn and ZnO thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering, Thin Solid Films, 査読有, 519, 3373-3377(2011)

3. J. Xie, <u>N. Imanishi</u>, Z. Zhang, <u>A. Hirano</u>, Y. Takeda, O. Yamamoto, X. B. Zhao, G. S. Cao, Electrochemical performance of all-solid-state Li batteries based LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ cathode and NASICON-type electrolyte, J. Power Sources, 査読有, 195, 8341-8346(2010)

4. J. Xie, <u>N. Imanishi, A. Hirano</u>, Y. Takeda, O. Yamamoto, X.B. Zhao, G.S. Cao, Li-ion diffusion behavior in Sn, SnO and SnO_2 thin films studied by galvanostatic intermittent titration technique, Solid State Ionics, 査 読 有 , 181, 1611-1615(2010)

5. J. Xie, <u>N. Imanishi</u>, T. Zhang, <u>A. Hirano</u>, Y. Takeda, O. Yamamoto, An amorphous LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O₂ thin film deposited on NASICON-type electrolyte for all-solid-state Li-ion batteries, J. Power Sources, 査読有, 195, 5780-5783 (2010)

6. J. Xie, <u>N. Imanishi</u>, T. Zhang, <u>A. Hirano</u>, Y. Takeda, O. Yamamoto, G. S. Cao, X. B. Zhao, Amorphous $LiCoO_2$ thin films on $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ prepared by radio frequency magnetron sputtering for all-solid-state Li-ion batteries, Electrochimica Acta, 査読有, 55, 5440-5445 (2010)

7. J. Xie, <u>N. Imanishi</u>, T. Zhang, <u>A. Hirano</u>, Y. Takeda, O. Yamamoto, Li-ion diffusion in amorphous Si films prepared by RF magnetron sputtering: A comparison of using liquid and polymer electrolytes, Materials Chemistry and Physics, 査読有, 120, 421-425(2010)

8. J. Xie, <u>N. Imanishi</u>, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, Li-ion diffusion kinetics in LiFePO₄ thin film prepared by radio frequency magnetron sputtering, Electrochimica Acta, 査読有, 54, 4631-4637 (2009)

9. J. Xie, <u>N. Imanishi</u>, T. Zhang, <u>A. Hirano</u>, Y. Takeda, O. Yamamoto, Li-ion diffusion kinetics in LiCoPO₄ thin films deposited on NASICON-type glass ceramic electrolytes by magnetron sputtering, J. Power Sources, 査読有, 192, 689-692(2009)

〔学会発表〕(計25件)

1. 伊藤大介・<u>今西誠之</u>・<u>平野</u> 敦・武田保 雄,スパッタリング電極層/無機固体電解質 の熱処理と界面抵抗,第 52 回電池討論会, H23.10.17-10.20,タワーホール船堀

2. M. Matsumoto, N. Ima<u>nishi</u>, <u>A. Hirano</u>, Y. Takeda, The Effect of Heat-treatment on Interfacial Properties the of Perovskite-type Li-Ion Conductor and V₂O₅ Electrode, 18th International Conference (SSI-18), on Solid State Ionics H23. 7. 3-7. 8, Warsaw Marriott Hotel (Warsaw, Poland)

3. D. Ito, <u>N. Imanishi</u>, <u>A. Hirano</u>, Y. Takeda, LiCoO₂ Deposited on $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}$ (PO₄)₃ Ceramic Electrolyte for All Solid Lithium Battery, 18th International Conference on Solid State Ionics (SSI-18), H23.7.3-7.8, Warsaw Marriott Hotel (Warsaw, Poland)

4. K. Hanai, M. Ueno, <u>N. Imanishi, A.</u> <u>Hirano</u>, O. Yamamoto, Y. Takeda, Interfacial properties of LiFePO₄-PEO(LiTFSI) composite cathode for dry polymer Li-ion batteries, IMLB2010 (International Meeting on Lithium Batteries), H22. 6. 27-7. 2, Fairmont the Queen Elizabeth (Montreal, Canada)

5. K. Hanai, M. Ueno, T. Kobayashi, <u>N.</u> <u>Imanishi</u>, <u>A. Hirano</u>, O. Yamamoto, Y. Takeda, Interfacial properties of LiFePO₄-PEO(LiTFSI) composite cathode for dry polymer Li-ion batteries, 7th Asian Conference on Electrochemistry (7th ACEC) 第7回アジア電気化学会議, H22.5.18-5.22, KKR ホテル熊本

6. 草河孝一・花井一真・<u>平野 敦</u>・<u>今西誠之</u>・ 武田保雄, LiFePO₄スパッタリング電極と PEO 固体電解質における界面抵抗の研究, 第 50 回電池討論会, H21.11.30-12.2, 国立京都国 際会館

7. K. Hanai, K. Kusagawa, <u>N. Imanishi</u>, <u>A.</u>

<u>Hirano</u>, Y. Takeda and O. Yamamoto, Interfacial properties between $LiFePO_4$ and poly(ethylene oxide)-Li(CF_3SO_2)₂N polymer electrolyte, 216th Meeting of The Electrochemical Society (ECS), H21.10.4-10.9, Austria Center (Vienna, Austria)

8. K. Hanai, K. Kusagawa, M. Ueno, N. <u>Imanishi</u>, <u>A. Hirano</u>, Y. Takeda, O. Yamamoto, Interfacial Properties between LiFePO₄ and Poly(ethylene oxide)-Li(CF_3SO_2)₂N Polymer Electrolyte, PBFC2009 4th International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells, H21. 8. 2-6, Yokohama Symposia

6. 研究組織

(1)研究代表者
 今西 誠之(Imanishi Nobuyuki)
 三重大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号: 20223331

(2)研究分担者
 平野 敦 (Hirano Atsushi)
 三重大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号: 60324547