

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820332

研究課題名(和文)大容量キャパシタに向けたリチウムイオン伝導体/誘電体ナノコンポジット材料の創製

研究課題名(英文) Development of lithium ion conductors-dielectrics nano composite materials for the capacitors with large capability

研究代表者

寺西 貴志 (Teranishi, Takashi)

岡山大学・自然科学研究科・助教

研究者番号：90598690

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：大容量キャパシタの基盤材料に向けて高速Liイオン伝導体と誘電体酸化物のナノ複合材料を作製し、巨大誘電率を実現させることを目的とした。まずLiイオン伝導体において、ペロブスカイトAサイトイオンの半径を制御することにより、効果的にLiイオン導電率を改善することに成功した。次にLiイオン伝導体-誘電体の2次元・3次元構造を持つコンポジット材料を作製し電気評価を行ったが、現在までに検討した系においては大容量化と低誘電損失の両立化は達成することができなかった。

研究成果の概要(英文)：Composite materials consisting of a fast lithium ion conductor and a dielectric oxide were synthesized for the fundamental material applied to the capacitor with large capability. Firstly, the modification of the ionic radii of A site cations in perovskite structure effectively enhanced the lithium ion conductivity. Secondary, the 2- and 3-dimensional composite materials consisting of lithium ion conductor and dielectrics were fabricated and evaluated. The expected large polarization with low dielectric loss wasn't however obtained until now.

研究分野：誘電体・強誘電体

キーワード：界面分極 リチウムイオン伝導体 チタン酸リチウムランタン コンポジット

1. 研究開始当初の背景

次世代型蓄電デバイスへの関心は最近一段と高まっており、中でも効率的かつ安定的に作動する大容量キャパシタの研究開発が様々なアプローチで活発に行われている。数mF以上の高い静電容量を持つ電気二重層キャパシタやアルミ電解コンデンサなどが現在開発されているが、これらは一般に有機系電解液を使用するため作動電圧は比較的低い。一方、積層セラミックコンデンサ(MLCC)のように、強誘電体などの結晶性酸化物で構成される全固体キャパシタの多くは100V～数kVの高い耐電圧を持ち、高温で沸騰や酸化が起きず、化学的な安定性・安全性も高い。しかし、一方で誘電体キャパシタは一般に静電容量は μF 以下である。通常、MLCCにおいて容量密度を増大させるために、誘電体粒子をできるだけ微細化して誘電体層を薄層化している。しかし、強誘電体のいわゆるサイズ効果の制限のため蓄電量 $U(=1/2CV^2)$ は限界に到達しつつある。

そこで結晶性酸化物を出発として、その最大のメリットである高い耐電圧を活かしつつ、巨大誘電率が実現できれば、静電容量の増大に伴うエネルギー密度(=体積や重量当たりの蓄電量)の飛躍的な向上が見込まれると考えた。本研究では室温で十分な電気伝導性を有するリチウムイオン伝導体に着目し、誘電体とのナノコンポジット構造をもつキャパシタを新たに提案する。図1に示すようにコア(核)となるLiイオン伝導体ナノ粒子に、液相反応により絶縁性の高い誘電体ナノ粒子をシェル(外殻)として被覆する。コア内部では、正電荷を持つLiイオンは外部電場により高速移動するが、コア-シェル界面においてブロックされることで巨大界面分極が発生すると考えた。一般の誘電体をもつイオン分極(格子中イオンの変位による分極)に由来する発生電荷($\pm q$)比べ、圧倒的に大きな電荷($\pm Q$)が誘起

され、巨大誘電率が得られるのではないかとこの着想に至った。

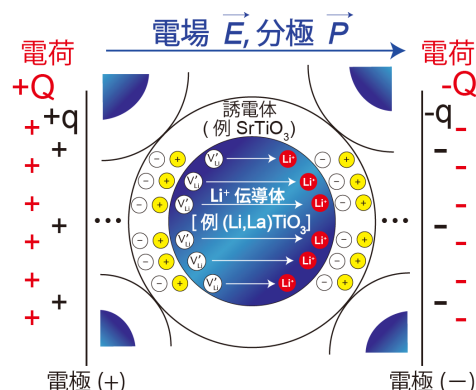


図1 本研究で提案するナノコンポジット構造体

2. 研究の目的

第1目的: 大容量固体キャパシタの基盤材料に向けて、リチウムイオン伝導体と誘電体のナノコンポジット材料を作製し、コンポジット界面において発現する分極により巨大誘電率($\sim 10^7$)を実現する。具体的にはLiイオン伝導体である(Li, La)TiO₃(LLTO)などのナノ粒子に低損失な常誘電体ナノ粒子(ex., SiO₂, SrTiO₃)を液相反応により被覆させることで、コア(核)とシェル(外殻)からなるナノコンポジット粒子を作製する。これをバルク化し、コア内部で大量のLiイオンを移動させることで巨大分極を誘起させる。

第2目的: 申請者がこれまで開発した広帯域誘電スペクトル法を原理確認的なツールとして用いることで、コア-シェル界面での誘電分極を定量的に解析し、分極が最大となるコンポジット構造の最適化を図る。

3. 研究の方法

(1) 高Liイオン導電率を有するペロブスカイト型Liイオン伝導体の開発

図1から明らかなように、より大きな分極の実現のためにはコア材料となるLiイオン伝導体は高いイオン導電率を有する材料が望ましい。これまでに我々はLLTOにNdをAサイトに

少量置換添加(～0.5mol%)した試料において、室温で無添加LLTOの1.5倍程度のイオン導電率の改善を達成している[1]。ここでは、チタン酸リチウムランタン(Li, La)TiO₃ (LLTO)を出発として、Aサイトカチオンを構成するLi⁺(1.24Å)とLa³⁺(1.36Å)よりもイオン半径が大きいBa²⁺(1.61Å)を一部置換することによってリチウムイオン導電率の改善を図った。

具体的に作製した試料の組成はLi_{3x}Ba_yLa_{2/3-x-2/3y}TiO₃(LBLT, x=0.11, y=0～0.025)とした。出発原料として、BaCO₃, La₂O₃とTiO₂を用いた。得た焼結体の導電率測定は、インピーダンスアナライザ(Keysight, 4294A)を用いて-45～110℃の温度範囲、40Hz～110MHzの周波数範囲において行った。さらに導電率の周波数特性をUniversal Dielectric Response (UDR) 式[2]を用いてフィッティングを行うことで最終的に粒内バルク導電率を決定した。

(2) 3Dコンポジット構造体の作製・評価

① LLTOナノ粒子の作製

当初の目的通り、コア粒子とシェル粒子からなるナノコンポジットセラミックスの作製を試みた。リチウムイオン伝導体であるLLTOナノ粒子をLi_{0.33}La_{0.56}TiO₃の組成になるように汎用のゾルゲル法により調製した。450, 600, 800℃の3条件でアニールしたLLTOのうち、不純物が少なく結晶性のある程度高い600℃アニール品を以降用いた。

② コンポジットセラミックスの作製・評価

コンポジットセラミックスのシェル層となる誘電体材料としては、絶縁性の高いSiO₂を初めに検討した。LLTOナノ粒子を0.2g秤りエタノール：蒸留水=16：3.2(ml)の混合液中に加え、超音波洗浄器で30min程分散させた後スターラーで攪拌させながらアンモニア水を加え、続いてTEOS (AlfaAesar, Si(OC₂H₅)₄)を1ml加えた。室温で12時間攪拌した後、乾燥し450℃1h

アニールし複合粒子を得た。複合粒子を一軸加圧20MPa, 冷間静水圧加圧(CIP)124MPaにて成形後、1000℃5hで焼成した。焼成したSiO₂/LLTO複合体について室温での電気測定を行った。電気測定はインピーダンスアナライザ(Keysight, 4294A)を用いて平板コンデンサー法により行った。

(3) 2Dコンポジット積層膜の作製・評価

① LLTOゾル溶液の調製

出発原料としてLa(NO₃)₃・6H₂O(ナカライ), LiNO₃(石津), Titanium(IV) propoxide (Aldrich)を用いた。組成がLi_{0.33}La_{0.56}TiO₃になるように各種秤量し、La(NO₃)₃・6H₂OとLiNO₃は酢酸に、Titanium(IV) propoxideは2-メトキシエタノールにそれぞれ溶解させた。2つの溶液を混合しアセチルアセトンを加え攪拌し、LLTOゾル溶液を得た。

② SrTiO₃ゾル溶液の調製

LLTOと誘電体の交互積層膜を作製するにあたり、誘電体層として同じペロブスカイト構造を有し、格子整合性の良いとされるSrTiO₃ (ST)をSiO₂の代わりに用いることとした。Sr(NO₃)₂ (関東化学)を酢酸+H₂O溶液に、Titanium(IV) propoxideは2-メトキシエタノールにそれぞれ溶解させた。2溶液を混合しアセチルアセトンを加え攪拌しSTゾル溶液を得た。

③ 2D積層膜の作製・評価

LLTO, STのそれぞれのゾル溶液をST(100)単結晶基板上に塗布し、スピコーターを用いて5000rpm-30sにて成膜した。それぞれのゾル溶液をスピコートする際、毎回300℃1hでアニールを行い溶媒除去を行った。STおよびLLTOの塗布層数を変えて積層膜を作製した。成膜後1250℃1hで熱処理することで結晶化を行った。

電気特性測定はインピーダンスアナライザ(Keysight, 4294A)とマイクロプローブを用

いた平面電極法で測定を行い、電極には金を用いた。

4. 研究成果

(1) 高Liイオン導電率を有するペロブスカイト型Liイオン伝導体の開発

図2にBa0.25mol%置換したLLBTにおける複素導電率の周波数特性を示す。UDRによるフィッティングにより、粒内バルク導電率 σ_{dc} を決定した。図3に σ_{dc} のBa添加量依存性を示す。Baを0.25%添加したLLBTにおいて、室温で σ_{dc} は極大値 $1.24 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ となり、Ba無置換品より改善が見られた。この導電率改善の要因としては、Ba少量置換により、導電率がより高い立方晶LLTO相の体積割合が増大したことが要因として考えられる。以前の我々の検討を含め、こうしたNdやBaなどのAサイトカチオンへの部分置換により、効果的にLiイオン導電率を改善できることが分かった。今後、コンポジット構造体におけるコア層材料として、高いイオン伝導性をもつ材料を適用していくことで、より大きな界面誘電分極を引き出すことができると考えられる。

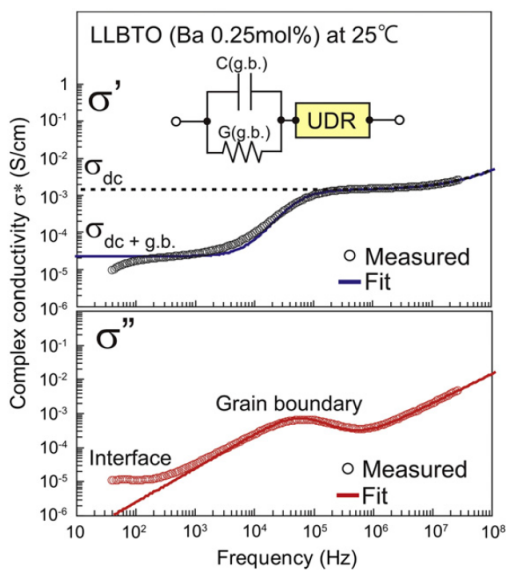


図2 LLBT(Ba0.25mol%)における導電率のフィッティング結果

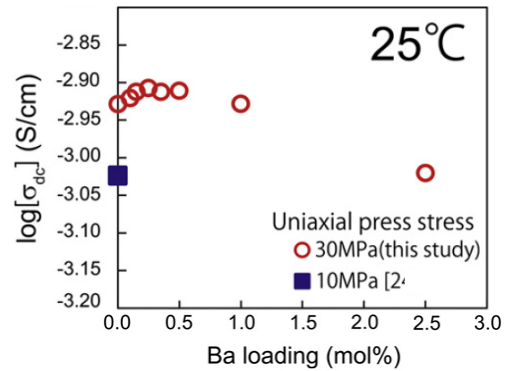


図3 LLBTにおけるバルク導電率のBa添加量依存性

(2) 3Dコンポジット体における誘電特性

図4に450, 600, 800°Cの3条件でアニールしたLLTO単体ゾルゲル合成粉末のXRDパターンを示す。これらのうち、不純物が少なくある程度高い結晶性が得られた600°Cアニール品を用いて、以降コンポジット体を作製・評価した。LLTOゾルゲルナノ粒子にSiO₂を被覆後450°Cアニールにより得たSiO₂-LLTOコンポジット粒子は、XRDよりアモルファスSiO₂相とLLTOの2相分離したコンポジットを形成しており、両者の固溶体は形成していないことが分かった。

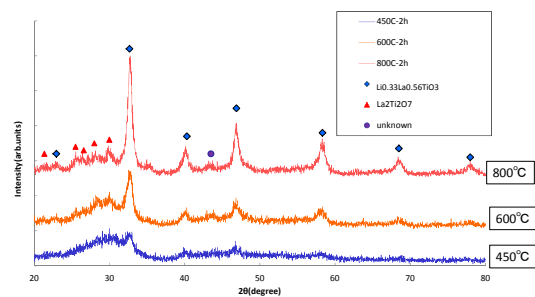


図4 ゾルゲル法で合成したLLTO粉末のXRDパターン

得られた粉末を成形・1000°Cで熱処理し、セラミックス化したSiO₂/LLTOコンポジット焼結体における誘電特性を図5に示す。結果、発現した誘電率は100以下と非常に低く、誘電損失を表すtanδも1.0、すなわち100%を全ての測定周波数において大きく超えるも

のであった。この材料では期待した巨大分極を観測することはできなかった。この原因として、絶縁層である SiO_2 を電界下において Li イオンが通過してしまい、大きな誘電ロスを生じてしまったと考えた。 SiO_2 はアモルファスであることから Li イオンが比較的通過しやすいため、より結晶性が高くかつ絶縁性に優れた誘電体シェル材料の適用が必要であることが分かった。

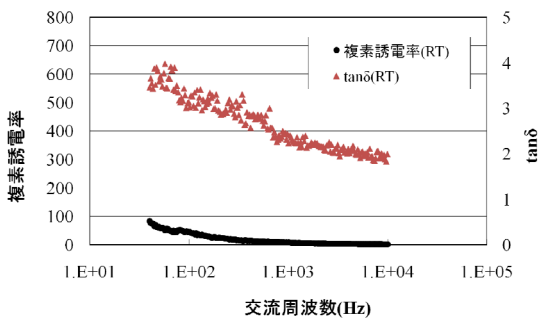


図 5 SiO_2/LLTO コンポジットセラミックスにおける誘電特性

(3) 2D 積層膜における誘電特性

(2)のコンポジットセラミックスの検討において、 SiO_2 相に Li イオンが拡散し、図 1 に示したような所望の分極構造が得られていないことが分かった。そこで、誘電体シェル層に SiO_2 の代わりに SrTiO_3 (ST) を用いることとした。ST は LLTO と同じペロブスカイト構造であり、 $\tan\delta$ も低く ($<0.1\%$) 絶縁性に優れることから選択した。またコンポジット構造としては、2次元の積層膜構造とし、同じペロブスカイト構造である ST と LLTO との格子整合性の良さを生かし、Li イオンを LLTO 内に漏れなく閉じ込めて分極を引き出すことを狙いとした。

図 6 は ST1 層-LLTO5 層膜の表面(上)と断面 SEM 像(下)である。表面 SEM 像から、表面の ST 層は粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の多結晶ライクな膜となっていることが分かった。また、気孔の少ない緻密な膜になっていることも分かる。

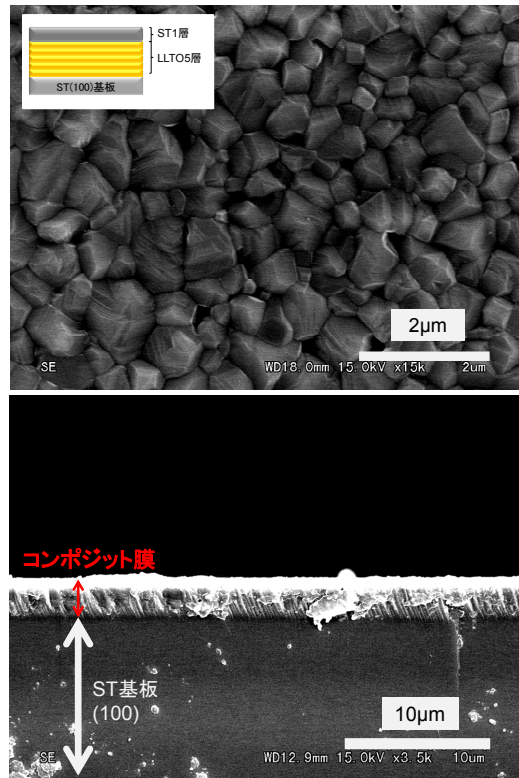


図 6 ST1 層-LLTO5 層 2D コンポジット膜の表面(上)と断面 SEM 像(下)

SEM 断面図を見ると、膜厚は約 $3\mu\text{m}$ 程度であることが確認できた。

図 7 に ST2 層-LLTO1 層膜および ST1 層-LLTO5 層膜におけるアドミッタンスの周波数依存性を示した。アドミッタンスは $Y = G + jB$ (j :虚数単位) で表される。ここで、コンダクタンス G は誘電損失成分、サセプタンス B は容量成分、すなわち分極の大きさに関連する。図 7 より、いずれの試料においても、コンダクタンス G については、基板とあまり変化がないことから、Li イオン伝導に由来するリーク成分が小さく、誘電損失の低いキャパシタ特性を有していることが分かる。一方、静電容量は ST 基板単体に比べて低いことが分かる。ST 単結晶基板は比誘電率が約 310 であるため、コンポジット膜の誘電率はそれよりも低いことを示唆している。つまり、 SiO_2 —LLTO コンポジットセラミックスに比べ、

ST—LLTO 二次元膜では絶縁性は大幅に改善されているものの、期待した巨大分極は発現していないことが分かった。LLTO 内での Li イオン伝導は生じているものの、上部 ST 層は低い結晶性のために静電容量が低く、膜全体が低容量 ST 層の影響を大きく受けていることが推察される。

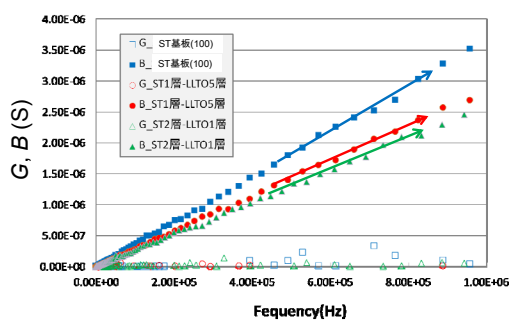


図7 ST2層-LLTO1層膜およびST1層-LLTO5層膜におけるアドミッタンスの周波数依存性

本研究において、誘電体シェル層として SiO_2 あるいは SrTiO_3 と、コア層であるリチウムイオン伝導体 LLTO の 2D・3D コンポジット構造体を作製・評価したが、当初狙いとした巨大分極を発現させることはできなかった。今後は大容量化と低誘電損失を両立するため、(1) Li イオン伝導体と誘電体シェル層の 2 相分離構造を保持したまま、誘電体層の結晶性を高める、(2) 誘電体シェル層を絶縁性を保持したまま nm オーダーまで極薄化する、などの検討を行っていく。この際、当初第 2 目的として掲げていた広帯域誘電スペクトル法を用いた分極解析を同時並行的に行うことで、コンポジット構造の最適化を図り、最終的に巨大分極発現を達成させる。

[1] T. Teranishi, M. Yamamoto, H. Hayashi, A. Kishimoto, *Solid State Ionics* **243** (2013) 18.

[2] A. K. Jonscher, *Nature* **267** (1977) 673.

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)

- ① T. Teranishi, A. Kouchi, H. Hayashi, and A. Kishimoto, Dependence of the conductivity of polycrystalline $\text{Li}_{0.33}\text{Ba}_x\text{La}_{0.56-2/3x}\text{TiO}_3$ on Ba loading, *Solid State Ionics*, 査読有, 263 巻, 2014, pp33-38, DOI: 10.1016/j.ssi.2014.05.001.

[学会発表] (計 2 件)

- ① 石井 友基, 寺西 貴志, 林 秀考, 岸本 昭, ゼルゲル法で作製した $(\text{La}, \text{Li})\text{TiO}_3$ 膜の Li イオン伝導特性, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 2014 年 9 月 11 日, 鹿児島大学(鹿児島県)
- ② 河内 茜, 寺西 貴志, 林 秀考, 岸本 昭, Ba 添加 $(\text{Li}, \text{La})\text{TiO}_3$ セラミックスにおける Li イオン伝導特性, 日本セラミックス協会 2014 年年会, 2014 年 3 月 17 日, 慶應義塾大学(神奈川県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺西 貴志 (TERANISHI TAKASHI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号：90598690