

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本-V4 共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「先進ナノ酸化物の創製と構造・機能性の関係解明による次世代蓄電デバイスの開発」
2. 研究期間：2015年11月～2019年3月
3. 主な参加研究者名：
日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	鈴木 久男	教授	静岡大学	総括と複合ナノ粒子の合成
主たる共同研究者	白井 孝	准教授	名古屋工業大学	新規負極材料の開発
主たる共同研究者	高山 定次	准教授	核融合科学研究所	固体電解質の焼結
研究参加者	坂元 尚紀	准教授	静岡大学	ナノ粒子等のナノ構造解析
研究参加者	Jeevan Kumar Padarti	学術研究員	静岡大学	固体電解質膜や全固体電池等の作製と電気化学特性評価
研究参加者	仙名 保	客員教授	静岡大学	V4諸国との情報連携
研究期間中の全参加研究者数			6 名	

スロバキア側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Vladimír Šepelák	教授	Slovak Academy of Sciences	負極材料の合成とまとめ
主たる共同研究者	M. Fabián	教授	Slovak Academy of Sciences	負極材料の合成と構造解析
研究期間中の全参加研究者数			2 名	

チェコ側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Ladislav Kavan	教授	J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry	電気化学特性評価
研究期間中の全参加研究者数			1 名	

ポーランド側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Dariusz Oleszak	教授	Warsaw University of Technology	固相法による粉体合成と焼結
研究期間中の全参加研究者数			1 名	

4. 国際共同研究の概要

本国際共同研究では、地球規模での温暖化に大きな貢献が期待される次世代酸化物型全固体 Li イオン二次電池の創製を可能とする技術基盤を構築することが目標であった。日本チームを中心としたスロバキア、チェコ及びポーランドの研究チームによりそれぞれの得意分野を生かした研究体制を整えることで、この目標を達成できる様に研究を進めた。その結果、全固体電池の重要な構成要素である酸化物型固体電解質の低温合成や正極活物質層内のイオン伝導に対する界面抵抗を著しく低減できるナノ構造を構築した。そして、酸化物型全固体 Li イオン二次電池のプロトタイプを試作して電池特性を評価し、酸化物型としては世界トップクラスの性能を実現した。

5. 国際共同研究の成果

5-1 国際共同研究の学術成果および実施内容

学術成果としては、LLZO 微粒子の低温合成に関するものや LTO 粒子の合成あるいは特性評価に関する論文を執筆した。電極材料などの特性評価に関する論文も掲載されている。これらの成果を元に、日本チームが全固体 Li イオン二次電池のプロトタイプを試作して電池特性の評価を行った。また、固体電解質の前駆体溶液を用いて、正極活物質粒子表面にナノコーティングすることで、電極界面のイオン伝導に対する抵抗値を著しく低減させることに成功した。そして、この様にして作製した固体電解質を用いて、酸化物型全固体電池の試作を試み、その電池特性を評価した。その結果、酸化物型としては非常に高い電池特性を示すことを明らかにした。充放電に伴う体積変化などでサイクル特性が劣化するため、これを克服する手法が開発できれば、次世代酸化物型 Li イオン二次電池の創製に繋がるものと期待される。

5-2 国際共同研究による相乗効果

本国際共同研究では、論文執筆などの学術的な効果も認められたが、それぞれの得意分野を生かすことによる実際の高性能デバイスの試作ができ、サイクル特性に問題を残したものの、酸化物型としては非常に高い電池特性を実現できるまでの開発が進められたことが一番の相乗効果だと思われる。相互の研究成果を発展させて、新規ハイブリッド型正極あるいは負極材料の開発にも目処を立てることができた。今後の研究次第では最終目標に近づけることも可能と考える。

5-3 国際共同研究成果の波及効果と今後の展望

本国際共同研究では当初の目的を完全に達成できた訳ではないが、次世代酸化物型 Li イオン二次電池の工業化に繋がる成果が得られた。また、問題点の解決に繋がる手法の糸口をつかむことができた。今後、固体電解質膜に可塑剤などを添加して柔軟性を発現できれば、サイクル特性の改善が期待される。これにより、高性能次世代全固体 Li イオン二次電池 (ASLIB) の開発が期待される。高性能 ASLIB が実現できた場合、地球温暖化対策のキーテクノロジーとなる可能性もあり、波及効果は計り知れない。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
 Japan – V4 Joint Research Program
 Executive Summary of Final Report

1. Project title : 「Structure-Function Relationship of Advanced Nanooxides for Energy Storage Devices」
2. Research period : November 2015 ~ March 2019
3. Main participants :
 Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Hisao Suzuki	Prof.	Shizuoka University	Summary and preparation of core-shell particles
Co-PI	Takashi Shirai	Associate Prof.	Nagoya Institute of Technology	Development of novel anode materials
Co-PI	Sadatsugu Takayama	Associate Prof.	National Institute for Fusion Science	Development of novel sintering method
Collaborator	Naonori Sakamoto	Associate Prof.	Shizuoka University	Nanostructure analyses of core-shell particles
Collaborator	Jeevan Kumar Padarti	Post Doctoral Fellow	Shizuoka University	Development of solid electrolyte thick films from core-shell particles and measurement of the electrochemical properties
Collaborator	Mamoru Senna	Honorable Visiting Professor	Shizuoka University	Information exchange among V4 research groups
Total number of participants throughout the research period:				6

Slovakia-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Vladimír Šepelák	Prof.	Slovak Academy of Sciences	Summary and preparation of novel anode materials
Co-PI	M. Fabián	Prof.	Slovak Academy of Sciences	Preparation and analyses

				of novel anode materials
Total number of participants throughout the research period:				2

Czech-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Ladislav Kavan	Prof.	J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry	Summary and electrochemical measurements
Total number of participants throughout the research period:				1

Poland-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Dariusz Oleszak	Prof.	Warsaw University of Technology	Summary and preparation of powders by solid state method, and their sintering
Total number of participants throughout the research period:				1

4. Summary of the international joint research

The purpose of this international joint research is to develop the basic science and the key technology for the high performance next generation all solid type Li-ion secondary batteries (ASLIB) which will give us the breakthrough for the global warming measures. In this international joint research, each research team made effort to collaborate with each other through the speciality of each research team for the development of the next generation ASLIB. As a result, we have developed oxide electrolyte fine powders and core-shell particles of cathode materials and solid electrolyte at lower temperatures, leading to lower the interfacial resistance for the Li-ion conductivity between cathode layer and solid electrolyte layer. By using these powders with unique nanostructures, we Japan team have developed two types of prototype ASLIB of Ag/(LNMC+25 vol.%LLZTO)+LLZTO//LLZTO/Ag (Ceramic type ASLIB) and Al/LCO/Li-PAA-LLZO//LTO/Al cell (sinterless composite film type), both exhibited excellent batteries properties in the world.

5. Outcomes of the international joint research

5-1 Scientific outputs and implemented activities of the joint research

As for the scientific papers, we published papers related low-temperature powder formation and the properties of the LLZO or LTO, as well as the papers described on the evaluation of the cathode or anode materials. Based on these results, Japan team developed the prototype ASLIB and evaluated the electrochemical properties of the ASLIB. Furthermore, we prepared core-shell particles of commercial LiNMC cathode and solid electrolyte of LLZO by nano-coating the LLZO thin layers on the core LiNMC to reduce the interfacial resistance for Li-ion in the cathode layer. As a result, we successfully lowered the interfacial resistance and the resultant ASLIB using this cathode layer on the LLZO ceramics showed highest batteries properties compared with the other oxide type ASLIB in the world. However, the cycle properties of this prototype ASLIB suddenly degraded at around 15 cycles because of the large volume change accompanied with the intercalation of the Li-ion during charge-discharge cycle. If we can find the processing or additives which suppress the catastrophic

degradation of the cycle properties, then the implemented activities of the joint research will be noticeable.

5-2 Synergistic effects of the joint research

Besides the publication of the scientific papers related to the batteries, the most interesting achievement in this international joint research was the development of the high performance ASLIB, although the cycle properties of this ASLIB was not so good. In addition, novel cathode and anode materials with core-shell structures have been prepared in this research. If the further research progressed to overcome the bad cycle properties, then the next generation ASLIB will be successfully developed to contribute the future severe global warming.

5-3 Scientific, industrial or societal impacts/effects of the outputs

In this international joint research, the objective did not perfectly cleared, basic result leading to the development of the next generation ASLIB have been obtained. In addition, the trigger for the breakthrough was already obtained. If we can find the good plasticizer for the sinterless composite electrolyte film which soften the composite film, cycle properties of the ASLIB from such electrolyte film will show the very good cycle properties, leading to the powerful tool to overcome the global warming. Therefore, the synergistic effects of the joint research should be properly appreciated.

国際共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

*原著論文（相手側研究チームとの共著論文）

・査読有り：発表件数：計4件

1. P. Jeevan Kumar, K. Nishimura, M. Senna, A. Düvel, P. Heitjans, T. Kawaguchi, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, "A novel low-temperature solid-state route for phase pure nanostructured garnet-type cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ and its application to Li-ion battery", RSC Adv. 2016, 6, 62656-62667

2. M. Senna, M. Fabian, L. Kavan, M. Zúkalová, J. Briancin, E. Turianicová, P., M. Wilkening, V. Šepelák, "Electrochemical properties of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles prepared via a low temperature solid route", J. Solid State Electrochem, 2016, 20, 2673-2683

3. E. Turianicová, V. Šepelák, M. Senna, R. Witte, A. Zorkovská, K.L Da Silva, H. Hahn, "Combined mechanochemical/thermal and mechanochemical routes for preparation of $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ ", J. Alloys Compds, 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.172>

4. D. OLESZAK, B. KUROWSKI, T. PIKULA, M. PAWLYTA, M. SENNA, H. SUZUKI, "TOWARDS CUBIC MODIFICATION OF $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ COMPOUND BY MECHANICAL MILLING AND ANNEALING OF POWDERS", Arch. Metall. Mater. 64 (2019), 1, 13-16

・査読無し：発表件数：計0件

該当なし

*原著論文（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文）：発表件数：計2件

・査読有り：発表件数：計2件

1. Jeevan Kumar Padarti, Mamoru Senna, Chie Hirayama, J. Taruna Teja, Takahiko Kawaguchi, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya and Hisao Suzuki, "Low-temperature processing of Garnet-type Ion conductive Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ powders for high performance all Solid-state Li-ion Batteries", Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 90 · March 2018

2. P.J. Kumar, K. Nishimura, M. Senna, A. Duvel, P. Heitjans, T. Kawaguchi, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, "A novel low-temperature solid-state route for nanostructured cubic garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ and its application to Li-ion battery." RSC Advances 67 (2016) 62656.

・査読無し：発表件数：計0件

該当なし

*その他の著作物（相手側研究チームとの共著総説、書籍など）：発表件数：計2件

1. M. Senna, M. Fabián, L. Kavan, M. Zúkalová, J. Briancin, E. Turianicová, P. Bottke, M. Wilkening, V. Šepelák, "Electrochemical properties of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles prepared via a low-temperature solid route." Journal of Solid State Electrochemistry 20 (2016) 2673.

2. E. Turianicová, R. Witte, K.L da Silva, A. Zorkovská, M. Senna, H. Hahn, P. Heitjans, V. Šepelák, "Combined mechanochemical/thermal synthesis of microcrystalline pyroxene $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ and one-step mechanosynthesis of nanoglassy $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ -based composite." Journal of Alloys and Compounds 77 (2017) 310.

*その他の著作物（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など）：発表件数：計 2 件

1,鈴木久男、坂元尚紀、P.Jeevan Kumar、川口昂彦、脇谷尚樹，“全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセスの開発第 3 章 酸化物系固体電解質の合成技術とイオン伝導性の向上”

第 1 節 ガーネット型単相立方晶ナノ粒子の低温合成技術，技術情報協会

2. M. Senna, "Preparation and properties nanomaterials for all-solid-state Li-ion battery via a mechanochemical route." Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy 65 (2018) 739.

2. 学会発表

*口頭発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 0 件（うち招待講演：0 件）

*口頭発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 33 件（うち招待講演：10 件）

*ポスター発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 0 件

*ポスター発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 18 件

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

1. 粉体グリーンプロセス研究会 主催者：鈴木久男・飯村健次、姫路じばさんビル、姫路、日本、2016 年 12 月 26 日、参加人数 20 名程
2. The 34th Japan-Korea International Seminar on Ceramics 主催者：鈴木久男、浜名湖ロイヤルホテル、浜松、日本、2017 年 11 月 22 日~25 日、参加人数 250 名程
3. 粉体グリーンプロセス研究会 主催者：大野智也・鈴木久男・飯村健次、北見工業大学、北見市、日本、2018 年 6 月 4 日、参加人数 25 名程
4. 第 56 回粉体に関する討論会 主催者：鈴木久男、浜名湖リゾート&スパ The Ocean、浜松市、日本、2018 年 9 月 25 日~27 日、参加人数 70 名程

4. 研究交流の実績（主要な実績）

・【共同研究打合せ】

2016 年 3 月 13 日~19 日

仙名保ポーランド・ワルシャワ・ワルシャワ工科大学及びチェコ・プラハ・・・ J. ヘイロフスキー物理化学研究所 訪問

2016 年 9 月 3 日~10 月 1 日

仙名保スロバキア・コシツェ・スロヴァキア科学アカデミー 訪問

2016 年 9 月 15 日~17 日 Dariusz Oleszak 静岡大学 訪問

2016 年 10 月 30 日~11 月 14 日 Ladislav Kavan 静岡大学 訪問

2017 年 8 月 29 日~9 月 1 日 Dariusz Oleszak 静岡大学 訪問

5. 特許出願

研究期間累積出願件数：1 件

6. 受賞・新聞報道等

1. 第 32 回日韓国際セラミックスセミナー Presentation Awards for Young Ceramists、2016、受賞者：Jeevan Kumar Padarti
2. 第 54 回粉体粉末冶金協会研究功績賞、2016、受賞者：鈴木久男
3. 第 31 回高柳賞・高柳記念賞、2017、受賞者：鈴木久男
4. 電気化学会第 85 回大会、ポスター賞、2017、受賞者：ジュパリ タルナテジャ、パダリ ティ ジワシ クマル、林 良雅、鈴木 久男、脇谷 尚樹、坂元 尚紀、川口 昂彦
5. 日本セラミックス協会フェロー表彰、2018、受賞者：鈴木久男
6. 第 35 回韓日国際セラミックスセミナー Presentation Awards for Young Ceramists、2018、受賞者：Jeevan Kumar Padarti

7. その他

特になし