

日本-V4 国際共同研究「先端材料」 平成 28 年度 年次報告書	
研究課題名（和文）	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
研究課題名（英文）	Structure-Function Relationship of Advanced Nanooxides For Energy Storage Devices
研究代表者氏名	鈴木 久男
研究代表者所属・役職	静岡大学・教授
研究期間	平成 27 年 1 月 1 日～平成 31 年 3 月 31 日

1. 日本側の研究実施体制

ワークパッケージ①		固体電解質用ナノ粒子の低温合成と薄膜作製技術の開発
氏名	所属機関・部局・役職	役割
鈴木 久男	静岡大学・電子工学研究所・教授	総括（基本計画立案）及び固体電解質複合酸化ナノ粒子のイオン導電性の改善と各国研究進行状況の把握と調整
仙名 保	静岡大学・電子工学研究所・客員教授	固体電解質複合酸化ナノ粒子の低温合成とナノ粒子特性の制御及び各国研究期間との打ち合わせと調整
坂元 尚紀	静岡大学・電子工学研究所・准教授	固体電解質複合酸化セラミックス及び厚膜の作製と電池特性評価

ワークパッケージ②		負極用ナノ粒子の合成と焼結
氏名	所属機関・部局・役職	役割
藤 正督	名古屋工業大学・先進セラミックス研究センター・教授	負極材料用酸化複合ナノ粒子の低温合成
白井 孝	名古屋工業大学・先進セラミックス研究センター・准教授	負極材料用酸化複合ナノ粒子の特性制御

高山 定次	核融合科学研究所・ヘリカル研究部装置工学応用物理研究系・准教授	負極材料用酸化物複合ナノ粒子の焼結
-------	---------------------------------	-------------------

2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

平成 28 年度は、前年度で開発した固体電解質複合酸化物ナノ粒子の低温合成方法のさらなる改善とイオン導電性の向上を目指す。すなわち、新規な固相法と液相法で固体電解質複合酸化物ナノ粒子の低温合成方法を検討し、それぞれの評価を行う。さらに、それぞれの方法においていろいろな元素を加えてイオン導電性に与える影響を調査して、イオン導電率で 10^{-3} S/cm 以上を目指す。また、それらの焼結特性に与える因子の制御を試みるとともに、セラミックスや厚膜を作製して電池特性の評価を行う。負極用酸化物複合ナノ粒子についても同様な手法で検討し、優れた負極用酸化物複合ナノ粒子の 1000°C 以下での低温合成方法を検討する。

3. 日本側研究チームの実施概要

本研究では、現在用いられている液体電解質型のリチウム二次電池に代わる革新的な大容量固体電解質型リチウム二次電池の開発を目的としている。この研究で最も重要な技術は、電極間を出入りするリチウムイオンを高速で移動できる固体電解質の開発である。現在注目されている固体電解質としては、ガーネット型の立方晶 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) がある。本年度の研究ではこの LLZO 固体電解質の非常に小さなナノ粒子を低温合成することを主な研究目的とした。方法としては、固体と液体の原料から合成する固液反応法を用いた。この物質はガーネット構造を有しており、高いリチウムイオン導電性を実現するためには種々の元素の添加などの条件を最適化し、立方晶系を安定化させることが不可欠と言われている。そこで本研究では、種々の元素を加えた LLZO ナノ粒子を低温合成してそのリチウムイオン伝導性を評価した。具体的には、Ga や Ta を加えて立方晶構造を安定化し、固液反応法（二段階合成法）では Ga ドープにより 5.24×10^{-4} (S/cm)、ゾルゲル法では Ta ドープで 2.4×10^{-4} (S/cm) という比較的高いイオン導電性を実現した。これらの値は、十分な電池特性が期待できる値と思われる。

そこで本研究ではさらに、全固体電池の世界的な研究の進捗状況から判断して、次世代固体電解質として非常に高い注目を集めている硫化物系の電解質にない LLZO 酸化物系に特有の長所を持った固体電解質膜の低温合成方法として、ドライボックスフリーで大量生産可能な厚膜作製方法の開発を目指した。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 遊星ミルを用いた二段階合成法で低温合成した LLZO ナノ粒子のリチウムイオン導電性は、Al 添加よりも Ga や Ta 添加が有効であった。これらの元素の添加により、室温でのリチウムイオン伝導性で 10^{-4} (S/cm) 台を実現した。

(2) 上記(1)の方法により合成した LLZO 粉体を用いて、特殊なリチウムイオン伝導性有機バインダーとの複合膜とすることで、室温でのリチウムイオン伝導性が 10^{-5} (S/cm) 台の固体電解質厚膜を焼結することなく 200°C 以下の低温で合成することが可能となった。

(3) 本研究で合成した LLZO 複合固体電解質厚膜を用いて、市販の正極及び負極により電池特性を評価した結果、電池として比較的優れた初期特性を示すことを確認した。(チェコの研究グループと協力して解析)

(4) 一方で、界面特性などが不十分であったために、十分なサイクル特性を実現できなかった。

今後は、同じような方法で正負の電極材料も合成し、サイクル特性を含めて優れた次世代新型二次電池の開発が可能となる技術を確立する。

以上