

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390026

研究課題名(和文) ナノシートを用いた新奇構造を有する全固体リチウム電池の開発

研究課題名(英文) Development of all-solid-state Li-ion batteries with novel structure using ion-conducting nanosheets

研究代表者

鈴木 真也 (SUZUKI, Shinya)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：70396927

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン伝導性ナノシートを開発し、そのナノシートの積層薄膜が示すイオン伝導特性の詳細を明らかにした。リチウムイオン伝導性ナノシート積層薄膜は面内方向に電解液に比肩する高いイオン伝導性をしめしたが、それを利用するための電極水平配置型リチウムイオン二次電池は機能しなかった。厚さ方向のイオン伝導性を利用する貼り合わせ型全固体リチウムイオン二次電池を形成し、室温において作動させることに成功した。しかし、電極-電解質界面に生じる大きな抵抗のため十分な容量を発現させるには至らなかった。

研究成果の概要(英文)：Li-ion conducting nanosheets were developed, and the ionic conducting properties were examined of the thin film composed of the Li-ion conducting nanosheets. Li-ion batteries with horizontally configured electrodes did not work for employing the high ionic conductivity of the thin film composed of the Li-ion conducting nanosheets, whereas Li-ion batteries with vertically configured electrode-electrolyte-electrode worked under room temperature. The capacity of these batteries were limited by large interfacial resistance between the electrodes and electrolyte composed of the Li-ion conducting nanosheets.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ナノシート イオン伝導体 全固体 リチウムイオン二次電池

1. 研究開始当初の背景

情報の無線ネットワークが形成され生活のいたるところにセンサー等の小型電気機器が入り込みつつある。これらの機器は屋内の場合には家庭用電源から電力が供給されるかまたは一次電池から電力の供給を受けている。資源の有効活用という観点から、一次電池から二次電池への置換が進められている。

ユビキタスの環境が指向され、センサーネットワークは屋外へと広がっていくものと考えられている。その電源として、環境エネルギーの利用に関する技術が注目されている。即ち振動、熱、電磁波といった微弱な分散エネルギーを、果実を収穫するがごとく利用しようというエネルギーハーベスティング技術である。これらは $0.1 \sim 1 \text{ mW/cm}^2$ 程度で、屋外の太陽光に比べると $1/1000 \sim 1/100$ 程度のエネルギー密度であるが、デジタルデバイスの急速な発展により、 mW 程度での出力でも駆動できるデバイスが増えつつある。しかし、環境エネルギーのみで駆動できるデバイスには限界があり、小型の二次電池と組み合わせて用いることも検討されている。すなわち環境エネルギーで二次電池を充電し、二次電池の出力でデバイスを駆動するという用法である。こういった二次電池には、安全性が高く、メンテナンスフリーであることが求められる。

二次電池のなかで、リチウムイオン二次電池はエネルギー密度が高いことからモバイル電子機器用の電源として用いられてきている。また近年では、車載用などより大型蓄電池としての用途が期待され、国内だけでも年間 10 億個が生産されている。市販のリチウムイオン二次電池は電解質として、有機溶媒を用いた電解液やゲル電解質が用いられている。そのため液漏れや発火といった危険性は完全には払拭できず、数年前に発生した米ボーイング 787 のバッテリー発火事故の後、電動アシスト自転車用バッテリーや、スマートフォンやタブレット端末のバッテリーが発火事故を起こしている。このようにリチウムイオン二次電池の高エネルギー密度を保ちつつ安全性を確保することには課題がある。

リチウムイオン二次電池の安全性や信頼性を飛躍的に高める手段として、電池の全固体化が有効であることが広く認識されている。固体電解質を利用するにあたっての従来の課題は、高い内部抵抗によって大電流を取り出すことができないことであったが、近年有機電解液を凌駕するリチウムイオン伝導性を示す硫化物系固体電解質群が発見されているなど、全固体リチウムイオン電池の特性は従来型のリチウムイオン二次電池と比肩できるレベルにまで高まってきている。硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池の製品化に向けての大きな

課題は材料自身及び工程構築のためのコストである。高いリチウムイオン伝導性を示す硫化物系固体電解質は水や酸素と極めて反応しやすく、電池作製の工程を不活性雰囲気で行うことが不可欠であるため、大掛かりな設備が必要となる。そのため、全固体リチウムイオン二次電池の実用化に向けて、硫化物系固体電解質と比べてイオン伝導率は劣るものの、化学的な安定性が高く大気中で取扱いが可能な酸化物系固体電解質が再度注目されている。

2. 研究の目的

ナノシートとは層状構造化合物の層間を剥離させることで得られる二次元性ナノ粒子である。ナノシートは剥離前の元の層状構造化合物の結晶構造を維持しており、その機能的性質も維持する。また、ナノシートは水に分散した状態で得られ、化学的な安定性が高く大気中で取扱いが可能である。

本研究ではリチウムイオン伝導性を示す酸化物ナノシートを合成し、それを用いた液相法など簡便な手法でリチウムイオン二次電池を形成することを目的とする。ナノシートは顕著な構造異方性を有することから、イオン伝導性にも顕著な異方性を発現すると強く予想される。即ち、層状構造の面内方向に速やかなイオン伝導性を持つ一方で、積層方向のイオン伝導性は小さくなることが予想される。イオン伝導性ナノシートの特性を考慮し、これまでの常識にとらわれない、新しい構造のリチウムイオン二次電池を形成することを目指した。

3. 研究の方法

粘土鉱物の一種であるモンモリロナイト $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を出発物質として用いた。モンモリロナイトは粘土として採掘される際には層間に Na イオン及び Ca イオンが存在する。モンモリロナイトを水酸化リチウム水溶液中に分散させ、層間イオンをリチウムイオンに交換することで Li イオン交換モンモリロナイト (Li-MMT) を得た。Li-MMT を攪拌しながら煮沸することで層間を剥離させ Li-MMT ナノシート分散液を得た。遠心分離機を用いて、ナノシートの二次元サイズの分離を行った。得られたナノシート分散液を塗布液に用いてスピンコーティングを行い、基板上に Li-MMT ナノシート積層薄膜を作製した。得られた薄膜を 200°C で充分乾燥し、水分を取り除いた。アルゴン雰囲気下、 30°C において交流インピーダンス測定を行い、厚さ方向と面内方向の Li イオン伝導率を評価した。

正極薄膜 (LiMn_2O_4) と負極薄膜 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) は、ゾルゲル法により金被覆基板上に作製した。それぞれの電極薄膜が同程度の容量をもつように、それぞれの膜厚をゾルの濃度を変

えることで制御した。両電極上に Li-MMT ナノシート分散液を用いて電解質薄膜をスピンコーティング法によって作製した。その後、片方の基板上に Li-MMT ナノシート分散液をさらに滴下し、直後に両電極の面同士を貼り合わせ圧着した。作製したセルを 200 °C で乾燥し、乾燥アルゴン雰囲気下、20 °C、電流密度 1 $\mu\text{A cm}^{-1}$ 、電位範囲 1.5-3.5 V で定電流充放電試験を行った。また、作製したセルの内部抵抗を評価するため交流インピーダンス測定を行った。

4. 研究成果

(1) Li-MMT 薄膜のイオン伝導特性評価

遠心分離の回転数を制御することで、それぞれ 100-250 nm、200-400 nm、400-700 nm の二次元サイズのナノシート (Small NS、Medium NS、Large NS) が含まれる 3 種類の分散液を得た。Large NS の原子間力顕微鏡像を図 1 に示す。

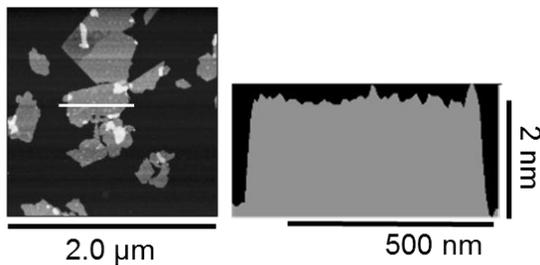


図 1. Li-MMT Large NS の原子間力顕微鏡像 (左) と白線部での断面高さ解析 (右)

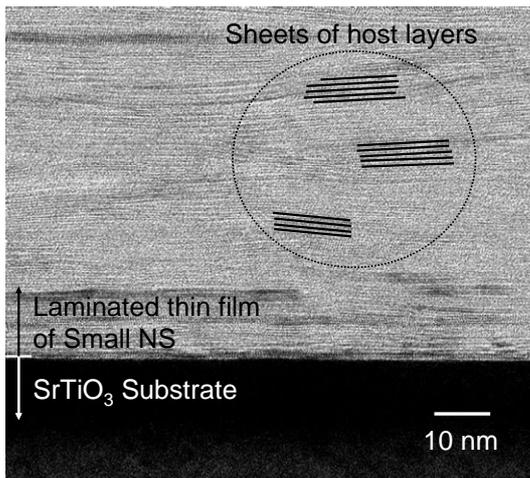


図 2. Li-MMT Small-NS を用いて作製した薄膜: Film(S) の断面透過電子顕微鏡像

厚さ 2 nm 程度の平板状のナノ粒子が観察された。モンモリロナイトの酸化層の厚さは一層あたり 1 nm 程度であることから、酸化層 2 層からなるナノシートが観察された。Li-MMT のナノシート分散液を用いてスピンコート法によって作製した薄膜の断面透過電子顕微鏡像を図 2 に示す。ナノシート面が基板に対して強く配向し、空隙の少ない高密度の薄膜となることがわかった。ナノシート面が基板に強く配向することから、得られた薄膜中でのイオン伝導挙動にも強い配向性があることが強く予想された。交流インピーダンス法を用い、得られた薄膜の面内方向及び厚さ方向のイオン伝導率を評価した。結果を表 1 に示す。Li-MMT 積層薄膜は面内方向に電解液に比肩するような高いイオン伝導率を示した一方で、厚さ方向にもイオン伝導性を示した。厚さ方向の導電率は、ナノシートの二次元サイズが大きいほど小さな値を示した一方で、面内方向の導電率はナノシートの二次元サイズにはあまり依存しなかった。この結果は、厚さ方向の Li イオン伝導が、厚さ方向と直交するナノシートの面内方向に Li イオンが伝導する過程を含んでいることを示唆している。得られた Li イオン伝導性ナノシートを用いて全固体リチウムイオン二次電池の形成を試みた

(2) 電極水平配置型全固体リチウムイオン二次電池の形成と評価

リチウムイオン伝導性ナノシート積層薄膜が示す面内方向の優れたイオン伝導性を生かすため、正・負極を同一水平面内に形成し、その上部にナノシート積層薄膜を形成させることで全固体リチウムイオン二次電池を形成した。模式図を図 3 に示す。作製した電池は容量をほとんど示さなかった。また数 100 キロオームから数メガオーム程度の非常に大きな内部抵抗を示した。次に示す貼り合わせ型電池の結果の類推から、電極 - 電解質界面の抵抗は電極を水平配置させても小さくならず、むしろ有効な界面が小さくなってしまうことによる結果であると考えられる。

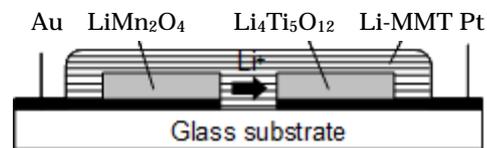


図 3 作製した電極水平配置型全固体リチウムイオン二次電池の模式図

表 1 種々の二次元サイズを有する Li-MMT ナノシートを用いて作製した薄膜の リチウムイオン伝導率の異方性

	Film(S)	Film(M)	Film(L)
Nanosheet size / nm	100 - 250	200 - 400	400 - 700
σ / S cm^{-1}	5.7×10^{-6}	3.5×10^{-6}	3.1×10^{-6}
$\sigma_{//}$ / S cm^{-1}	4.3×10^{-2}	6.9×10^{-2}	6.4×10^{-2}

(3) 貼り合わせ法によるナノシートを電解質に用いた全固体リチウムイオン二次電池の形成と評価

ナノシート積層薄膜が厚さ方向にイオン伝導性を示すことが明らかになったため、厚さ方向の伝導性を生かしたセルの設計を行うことにした。厚さ方向の伝導性は小さいが、ナノシートの単位厚さは 1 nm であり、極限まで厚さを小さくすることで、電解質の抵抗を小さく出来る可能性があるからである。そこで、ナノシートを電解質に用いた全固体リチウムイオン二次電池の形成を試みた。良く接触した電極 - 電解質界面を得ることを目指し、電極 - 電解質界面を先に形成し、電解質同士を貼り合わせるという手法を採用することにした。図 4 に作製した全固体リチウムイオン二次電池の模式図を示す。

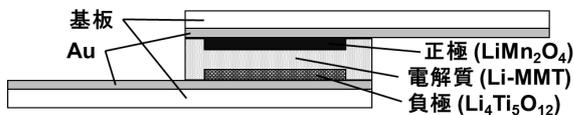


図 4 作製した貼り合わせ型全固体リチウムイオン二次電池の模式図

正極厚さ 300 nm、負極厚さ 200 nm、電解質の厚さ 500 nm、セル全体として 1 ミクロン程度の厚さで作製したセルの定電流充放電試験結果を図 5 に示す。作製した全固体セルは 2.5 V 付近で可逆的な容量を示すなどナノシート電解質を用いた薄膜型全固体リチウムイオン二次電池の作製にはじめて成功した。不可逆容量があるものの放電時に 0.60 μAh の容量を繰り返し示した。この容量は理想的な容量の 24% に相当し、十分な容量を示さなかった。また直流及び交流での測定結果からこのセルは数 10 キロオームの大きな内部抵抗を持つことがわかった。この内部抵抗が十分な容量を示さなかった原因である。交流インピーダンス法で内部抵抗の分離を行ったところ電極 - 電解質界面に大きな抵抗が発生し、それが支配的であることが明らかになった。

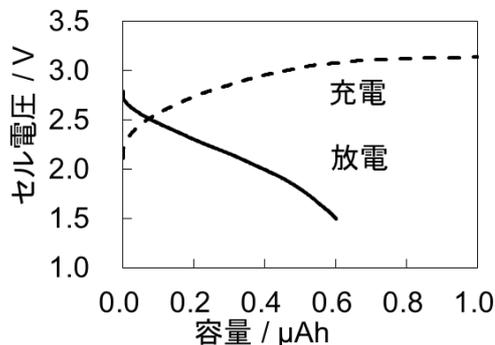


図 5 貼り合わせ型全固体リチウムイオン二次電池の定電流充放電曲線

ナノシート電解質と電極との界面には非常に大きな抵抗が発生することが明らかになった。ナノシートの厚さ方向へのイオン伝導は、ナノシートの端部を通る必要があると推測される。そのため電極 - 電解質界面を形成しても、実際にはナノシートの端部と電極薄膜が接しているごく一部しか有効な界面として機能しないものと予想された。この問題を解決するために次のような打開策を立てその遂行を試みているが、本研究の期間内には課題解決には至らなかった。

ナノシート薄膜の配向性制御

ナノシートが電極に対して立った状態となれば界面のほぼ全てが有効に機能すると予想される。そこで強磁場中でナノシートの配向制御を試みたが、基板に対してナノシート面が配向した状態を変えることは出来なかった。

ナノシート面を貫くイオン伝導パスを持つイオン伝導性ナノシートの合成

ナノシート面を貫く方向にイオン伝導パスを持つイオン伝導性ナノシートであれば、界面のほぼ全てが有効に機能すると予想される。そこで粘土鉱物をベースに化学処理によってそういったイオン伝導性ナノシートの合成を試みたが、得られなかった。

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)

“Anisotropy in lithium ion conduction in laminated thin films of montmorillonite nanosheets”, K. Otsu, S. Suzuki, M. Miyayama, *Semicond. Sci. Technol.*, **29**, 064011 (2014) 査読有。

[学会発表](計 9 件)

粘土ナノシートを電解質に用いた全固体薄膜リチウムイオン電池の形成と評価、鈴木真也、宮山 勝、第 26 回日本 MRS 年次大会、D1-I21-004、2016.12.21、万国橋会議センター(神奈川県・横浜市)

モンモリロナイトナノシート電解質を用いた薄膜型全固体リチウムイオン二次電池の作製と特性評価、米田裕貴、三木崇史、鈴木真也、宮山 勝、第 42 回固体イオニクス討論会、2A-06、2016.12.6、名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市)

粘土を電解質とする全固体薄膜リチウムイオン二次電池の形成と評価、鈴木真也、三木崇史、米田裕貴、宮山 勝、第 57 回電池討論会、3G01、2016.12.1、幕張メッセ(千葉県・千葉市)

イオン伝導性ナノシートを用いた薄膜型
オールセラミックリチウムイオン電池の
開発、三木崇史、鈴木真也、宮山 勝、第
54 回セラミックス基礎科学討論会、2D07、
2016.1.8、アバンセ(佐賀県・佐賀市)

酸化物ナノシート積層体中の異方的イオ
ン伝導挙動、鈴木真也、宮山 勝、電子情
報通信学会有機エレクトロニクス研究会、
OME2015-79、2015.12.10、ポルタ神楽坂(東
京都・新宿区)

モンモリロナイトナノシート電解質を用
いた薄膜型全固体リチウムイオン電池の開
発、三木崇史、鈴木真也、宮山勝、第 41
回 固体イオニクス討論会、3A-10、
2015.11.27、北海道大学(北海道・札幌市)

「ナノシート積層薄膜を電極と電解質に
用いた全固体電気化学キャパシタの開発」、
伊藤渉太、鈴木真也、宮山 勝、第 53 回セ
ラミックス基礎科学討論会、2G03、
2015.1.9、京都テルサ(京都府・京都市)

“All-Solid-State Thin-Film
Electrochemical Capacitors Using
Inorganic Nanosheets Electrolytes”, Syota
Ito, Shinya Suzuki and Masaru Miyayama,
226th Meeting of The Electrochemical
Society, Z1-2262, 2014.10.7,
Cancun(Mexico)

「リン酸ジルコニウム水和物ナノシート
積層薄膜を電解質とする対称型全固体薄膜
電気化学キャパシタの開発」、伊藤渉太、鈴
木真也、宮山 勝、日本セラミックス協会
第 27 回秋季シンポジウム、2P030、
2014.9.10、鹿児島大学(鹿児島県・鹿児島市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.fmat.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 真也 (SUZUKI, Shinya)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：70396927