

平成 22 年 6 月 9 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20750164
 研究課題名（和文） ナノシート高次元化プロセスを用いたリチウムイオン伝導性薄膜の開発
 研究課題名（英文） Development of Thin film with Lithium Ion Conductivity using Nanosheets Process
 研究代表者
 鈴木 真也 (SUZUKI SHINYA)
 東京大学・先端科学技術研究センター・助教
 研究者番号：70396927

研究成果の概要（和文）：層間または構造中にリチウムイオンを有する二次元ナノシート積層体を得た。その熱処理による三次元構造を有するリチウムイオン伝導体は得られなかったものの、比較的大きなリチウムイオン伝導率を示すイオン伝導体を開発した。

研究成果の概要（英文）：Powder and thin film of restacked nanosheets containing lithium ion in the oxide layer or in the interlayer were obtained. Lithium ion conductor with a conductivity of 2×10^{-7} S/cm (@RT) was obtained by heating $\text{Zr}(\text{LiPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ prepared with nanosheets process.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,300,000	690,000	2,990,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業化学

キーワード：ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

高いエネルギー密度を持つリチウムイオン二次電池は、電気自動車用電源や産業用機器用電源など大型用途電源としての応用が期待されているが、大型化にはそれに伴う発火等の危険性が飛躍的に増加するため、安全性の向上が必須である。安全性の向上のためには、リチウムイオン伝導性固体電解質を用いた全固体化が有効である。全固体リチウムイオン二次電池は、すでに実用化に向けた動き

が発表されてはいるが、電極・電解質界面で生じる大きな抵抗のため十分な電流を取り出すことができず、実用化はなされていない。この電極・電解質界面における抵抗の低減にナノシートの柔軟性を利用した界面形成が有効であると期待された。

2. 研究の目的

ナノシートの積層、ナノシートの2次元構造の3次元化によりリチウムイオン伝導性を

発現する薄膜を合成し、固体電解質としての評価を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 層状ペロブスカイト構造の一種である Ruddlesden-Popper 型構造を有する $\text{Li}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7$ の Sr サイトへの Li 固溶限界を調査し、得られた固溶体化合物の層剥離によって、酸化物層内に Li を有するナノシートの合成を試みた。また、得られたナノシートの電気泳動法による膜化を行った。

(2) Ruddlesden-Popper 型構造を有する $\text{Li}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7$ 単結晶育成をフラックス法で行った。得られた単結晶のイオン伝導率の測定を行った。

(3) 層状リンジルコニウム $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のナノシート化及びナノシート積層体の合成を行った。また $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を出発物質として、熱処理によって得られるリチウムイオン伝導体の探索及びイオン伝導率の測定を行った。

4. 研究成果

(1) Ruddlesden-Popper 型構造の酸化物層内である Sr サイトに Li を有する $\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.3}\square_{0.1})\text{Ta}_2\text{O}_7$ 及び $\text{Li}_2(\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\square_{0.1})\text{Ta}_2\text{O}_7$ を固相法によって単相で得た。 $\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.3}\square_{0.1})\text{Ta}_2\text{O}_7$ のイオン交換・層剥離によって得られたナノシートの原子間力顕微鏡像を図 1 に示す。幅が 100~400 nm、厚さが 4~10 nm ほどの異方性の大きな二次元ナノ粒子であるナノシートが得られた。この厚さはペロブスカイト層 5~12 層ほどに相当する。組成分析の結果から、Sr サイトへの Li の固溶がなされていることと、収率が 5~6%程度であることを確認し、構造内に Li を有するナノシートの合成に初めて成功した。

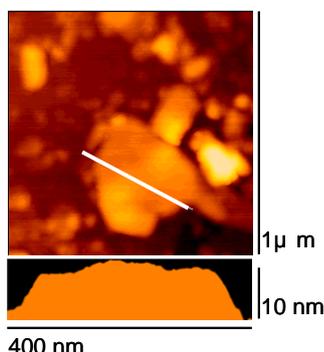


図 1 酸化物層内に Li を有する新奇ペロブスカイトナノシートの原子間力顕微鏡像

(2) (1)において得られたナノシートを電気

泳動法による薄膜形成を試みた。薄膜が得られることは確認したが、乾燥時や中温度の熱処理時にクラックが生じるため、導電率測定に耐えうる薄膜は得られなかった。また図 1 で示したような比較的二次元的な広がり小さなナノシートの積層で得られる積層体の断面透過電子顕微鏡像を図 2 に示す。黒い筋として観察されるナノシートが乱れて積層している様子が観察された。このように比較的小さなナノシートからなる積層体には積層欠陥が多く生じ、元の層状構造の材料とは著しく異なる物性が発現されることが明らかになった。

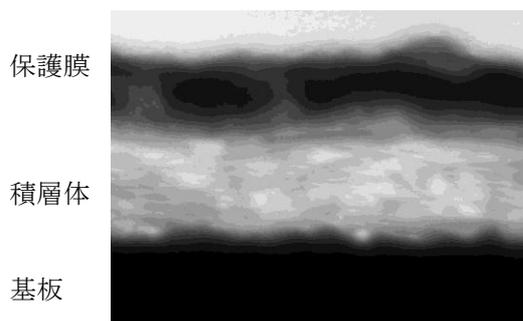


図 2 小さなナノシートの積層で得られる積層体の断面透過電子顕微鏡像

(3) (2)の結果を受けて、本研究の目的を達成するためには $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 程度のサイズのナノシートが必要であり、固相法から得た原料からでは困難な大きさであることから、フラックス法による単結晶の育成を試みた。 LiBO_2 をフラックスとして用いることで無色透明の板状結晶が得られ、 $\text{Li}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7$ 単結晶の育成に初めて成功した。単結晶の写真を図 3 に示す。



図 3 $\text{Li}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7$ 単結晶

$\text{Li}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7$ 単結晶の導電率を図 4 に示す。 a - b 面内方向、 c 軸方向の導電率は 300°C でそれぞれ 6.2×10^{-5} 、 $2.6 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ であった。 a - b 面内方向の方が c 軸方向と比較してはるかに高い導電率を示したことから、 $\text{Li}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7$ において a - b 面内方向の Li イオン

伝導が支配的であることが示された。この a-b 面内方向への伝導は、Li 層内の Li サイトを経る Li イオン伝導によるものである。

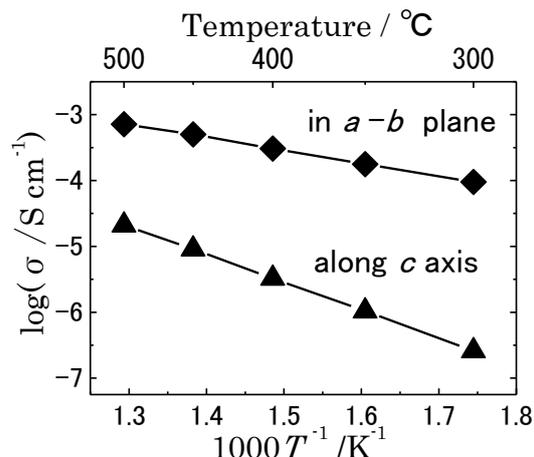


図 4 Li₂SrTa₂O₇ 単結晶の導電率

(4) Zr(HP₄)₂ · H₂O の熱処理で得られる ZrP₂O₇ の空隙内に Li を固溶させて得た材料イオン伝導性を評価した。Li の固溶量と格子長にイオン伝導性が依存したことから導電率は主にリチウムイオンの伝導によるものであることが明らかになった。最も高い導電率を示した Li_{0.7}Y_{0.1}Zr_{0.75}P₂O₇ の組成を有する材料のインピーダンスを図 5 に示す。300℃で 10⁻³ S/cm を超えるリチウムイオン伝導性を示した。

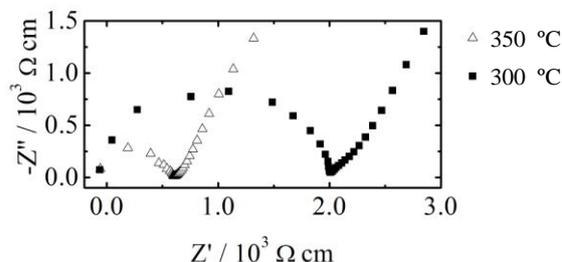


図 5 Li_{0.7}Y_{0.1}Zr_{0.75}P₂O₇ のインピーダンススペクトル

(5) Zr(HP₄)₂ · H₂O のイオン交換によって得られる Zr(LiPO₄)₂ · H₂O を 600℃ で熱処理することで得られる LiZr₂(PO₄)₃ と Li₃PO₄ との混合物の導電率を図 5 に示す。この混合物は 200℃ で 2 × 10⁻⁴ S/cm、室温で 2 × 10⁻⁷ S/cm の高いイオン伝導性を示した。これは LiZr₂(PO₄)₃ 単体よりも遙かに高い導電率である。高導電率を示す理由は、LiZr₂(PO₄)₃ の高温相が室温付近まで安定化されているためであることを明らかにした。この LZP/LP 混合体の膜厚が十分に薄ければ、全固体電池への利用が可能になると考えられる。

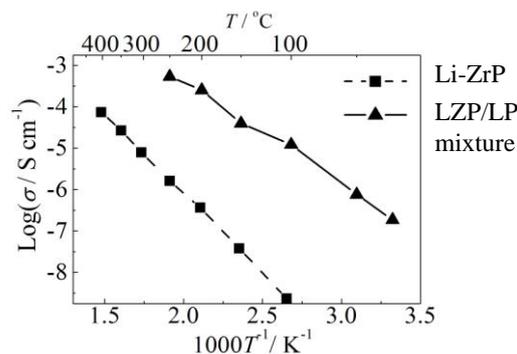


図 5 LiZr₂(PO₄)₃ と Li₃PO₄ との混合物の導電率

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 K. Ide, S. Suzuki, M. Miyayama, S. synthesis and lithium ion conductivities of zirconium phosphate-based solid electrolytes, Key Engineering Materials, 査読有, 445, 2010, 105-108

[学会発表] (計 3 件)

- ① 末弘祐基, 福島孝明, 鈴木真也, 宮山 勝, A サイトにリチウムイオンを導入した新規層状ペロブスカイトナノシートの合成, 日本セラミックス協会 2009 年年会, 2009 年 3 月
- ② 井手一人, 鈴木真也, 宮山 勝, ナノシートプロセスを利用したリチウムイオン伝導性リン酸ジルコニウム系固体電解質膜の作製, 第 29 回エレクトロセラミックス研究討論会, 2009 年 10 月
- ③ 井手一人, 鈴木真也, 宮山 勝, ナノシートを用いたリチウムイオン伝導性リン酸ジルコニウム系固体電解質膜の作製, 第 48 回セラミックス基礎科学討論会, 2010 年 1 月

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
該当無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 真也 (SUZUKI SHINYA)
東京大学・先端科学技術研究センター・助
教
研究者番号：70396927

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし