

戦略的国際科学技術協力推進事業（日本－スペイン研究交流）

1. 研究課題名：「溶液法による全固体型薄膜リチウム電池用電解質および電極材料の開発」
2. 研究期間：平成21年11月～平成25年3月
3. 支援額： 総額 27,280,000 円
4. 主な参加研究者名：

日本側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	辰巳砂 昌弘	大阪府立大学	教授
研究者	忠永 清治	大阪府立大学	准教授
研究者	林 晃敏	大阪府立大学	助教
研究者	作田 敦	大阪府立大学	日本学術振興会特別研究員
研究者	山口 晃弘	大阪府立大学	博士前期課程
研究者	江川 洋美	大阪府立大学	研究員
参加研究者 のべ 10名			

相手側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	Mario Aparicio	ICV-CSIC	Researcher
研究者	Alicia Durán	ICV-CSIC	Professor
研究者	Francisco Muñoz	ICV-CSIC	Researcher
研究者	Yolanda Castro	ICV-CSIC	Researcher
研究者	Jadra Mosa	ICV-CSIC	Post-doc
研究者	Nataly Carolina Rosero	ICV-CSIC	Post-doc
参加研究者 のべ 8名			

5. 研究・交流の目的

本研究交流では、クリーンで高効率なエネルギー変換および貯蔵が可能なデバイスの1つとして、全固体型薄膜リチウム二次電池に着目し、全固体電池に適した固体電解質および電極材料の薄膜を、溶液法を用いて作製することにより、安全性に優れた薄膜リチウム二次電池を作製することを目的とした。

具体的には、日本側は無機系の電池材料の開発および薄膜形成、薄膜電池評価を分担し、スペイン側は、負極薄膜および無機-有機複合系のイオン伝導体の開発を分担する。

両国の研究チームが相互補完的に取り組むことで、新規な全固体型薄膜リチウム電池用電解質および電極材料薄膜の開発につながることを期待される。

6. 研究・交流の成果

6-1 研究の成果

スペイン側では、リチウム電池用負極薄膜および新規な有機-無機ハイブリッド系リチウムイオン伝導体を開発した。日本側では、構成する金属の水溶液を出発原料とするミストCVD法が、リチウム電池用正極材料薄膜、負極材料薄膜、および電解質薄膜に適用できることを明らかにした。また、ゾル-ゲル法を用いた固体電解質薄膜の形成についても研究を行った。

リチウム電池用負極薄膜においては、スペイン側および日本側の両方で、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜を作製し、電極材料として作用することを確認した。正極薄膜に関しては、ミストCVD法を用いて、水溶液系の出発原料から LiMn_2O_4 薄膜を作製し、電極材料として作用することを確認した。

固体電解質薄膜に関しては、日本側では、ミストCVD法による水溶液系の出発原料から $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) 薄膜の作製とゾル-ゲル法を用いた $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) 系薄膜の作製に成功した。スペイン側では、シリカ-メタクリル酸系、シリカ-エポキシ系、およびシリカ-ポリエチレンオキシド系の合成を行った。X線小角散乱法を用いて微細構造を調べ、イオン伝導性が向上する指針をえることを目指した。シリカ-ポリエチレンオキシド系では、室温で $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導性を示す材料が得られた。有機-無機ハイブリッド型リチウムイオン伝導体は、柔軟性と耐熱性を兼ね備えた材料を目指しており、このような材料系で高いリチウムイオン伝導性が得られれば、全固体電池用電解質として最も適していると考えている。このような観点から、有機-無機ハイブリッド型リチウムイオン伝導体の研究はさらなる発展が期待される。

溶液法による薄膜電池用材料の作製は、今後、非常に重要な技術となっていくことが予想されることから、本プロジェクトによって得られた基礎的な知見は、今後の展開の基盤となると考えている。さらに、溶液法による固体電解質薄膜の作製は、薄膜電池への応用だけでなく、バルク型の全固体電池における電極・電解質界面の構築にも発展が期待できる。

6-2 人的交流の成果

プロジェクトの期間内に、日本側から博士後期課程の学生 2 名および博士前期課程の学生 1 名を含む 6 名がスペイン側を訪問し、研究交流を進めた。スペイン側からは、スペイン側の研究者 2 名と博士研究員 1 名が日本を訪問し、研究交流を進めた。また、プロジェクトのメンバーが同じ国際会議に参加する機会が多くあり、その国際会議に参加している別のテーマの学生も含め、研究の進捗状況の報告や研究の進め方の議論を行うなど、積極的に人的交流を深めることを進めた。本プロジェクトに関わった 1 名の博士前期課程学生は、本研究協力に関するシンポジウムにおいてベストポスター賞を獲得したことは、人的交流の成果の一つとして挙げることができる。

7. 主な論文発表・特許等 (5 件以内)

※相手側との共著論文についてはその旨備考欄に記載

論文 or 特許	・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年 ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、 出願番号、出願人、発明者等	備考
論文	J. Mosa, J.F. Vélez, J.J. Reinoso, M. Aparicio, A. Yamaguchi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago. "Li4Ti5O12 thin-film electrodes by sol-gel for lithium-ion microbatteries". Journal of Power Sources (in press).	スペイン側と共著
論文	H. Ishida, K. Tadanaga, A. Hayashi, M. Tatsumisago, "Synthesis of monodispersed lithium silicate particles using the sol-gel method", J. Sol-Gel Sci. Techn., 65 (2013) 2695-2699	
論文	K. Tadanaga, A. Yamaguchi, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, A. Duran, M. Aparicio, "Preparation of LiMn2O4 cathode thin films for thin film lithium secondary batteries by a mist CVD process", Abst. The 16th International Sol-Gel Conference (2011) p.150.	スペイン側と共著
論文	A. Yamaguchi, K. Tadanaga, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, M. Aparicio, A. Duran, "Preparation of Li4Ti5O12 electrode thin films by a mist CVD process", Proc. 16th International Meeting on Lithium Batteries (2012), p.527.	スペイン側と共著