

「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」  
平成 25 年度採択研究代表者

H27 年度  
実績報告書

手嶋 勝弥

信州大学 環境・エネルギー材料科学研究所  
研究所長  
工学部環境機能工学科  
教授

超イオン伝導パスを拓く階層構造による結晶相界面デザイン

## § 1. 研究実施体制

### (1)「手嶋」グループ

- ① 研究代表者:手嶋 勝弥 (信州大学環境・エネルギー材料科学研究所、教授)
- ② 研究項目
  - ・階層的相界面制御技術の学理構築と全結晶型リチウムイオン二次電池への応用

### (2)「湯蓋」グループ

- ① 主たる共同研究者:湯蓋 邦夫 (東北大学金属材料研究所、准教授)
- ② 研究項目
  - ・マルチスケール結晶方位分布計測と高次元構造解析によるイオン伝導パスの可視化

### (3)「西川」グループ

- ① 主たる共同研究者:西川 慶 (物質・材料研究機構ナノ材料科学環境拠点、ICYS 研究員)
- ② 研究項目
  - ・単粒子計測システムを用いたフラックス育成活物質結晶の充放電反応解析と高入出力対応結晶面の提示

### (4)「藤田」グループ

- ① 主たる共同研究者:藤田 大介 (物質・材料研究機構先端的共通技術部門、部門長)
- ② 研究項目
  - ・マルチスケール状態計測によるリチウムイオン分布の可視化と全固体リチウムイオン二次

## 電池の反応解析

## § 2. 研究実施の概要

平成27年度は、①電池結晶材料の精密合成とリチウムイオン二次電池性能評価、②配向制御と結晶粒界制御による超イオン伝導パス形成、③2D デザイン電池、④ガラスフラックスコーティング、⑤全結晶化リチウムイオン二次電池、⑥単一結晶複合測定による活物質結晶物性ライブラリーの作製、および⑦リチウムのマルチスケール計測の7項目を課題として、リチウムイオン二次電池の全固体化を実現するための道筋となる技術の深化に取り組んだ。研究は概ね計画通り進んでいる。とりわけ、①の一部については、加速予算で導入した設備を用い、計画を前倒して社会実装に向けた取り組みを実施できている。以下に、各項目についての成果を概要する。

①では、カチオンおよびアニオン空間制御した Cu 置換  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-x}$  と F 置換  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$  の研究に取り組んだ。第一原理 MD 計算結果と実験から得た知見を組み合わせ、バルク内のリチウムイオンホッピングエネルギーの算出や充放電反応に伴う電子状態変化を含むリチウムイオン脱挿入機構を明らかにした。さらに、1 C レートにおいて 137 mAh/g の比容量を達成した(目標達成率 98%)。その他、5 V 級正極の高電位安定性および熱安定性向上にフルオロアルキルシラン自己組織化単分子膜被覆が有効に作用することを見出した。上述の元素置換または表面機能化により、現状の有機電解液でも安定・安全に 5 V 動作することを実証した。また、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、N 置換  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  結晶をフラックス育成し、フラックスとリチウムイオン伝導体結晶界面の相互作用とフラックス成長結晶の外形を結ぶ原子論的解釈に関する知見を得た。

②では、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  結晶最表面付近の原子配列と表面安定性の因果関係を計算的手法により調べた。その結果、反応場におけるリチウムおよび酸素の化学ポテンシャルや出発原料によって、晶癖(発達結晶面)が変化することがわかった。世界で初めて結晶外形を含む状態図を作成し、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  結晶の晶癖制御に適した反応場の設計指針を得た。さらに、Pt 集電体上に形成した結晶成長方位の異なる  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  稠密結晶層電極のリチウムイオン拡散係数を調べた結果、結晶方位によって最大 4 倍程度変化する可能性が示された。

③では、リソグラフィーと金属めっき技術を活用した。集電体上に形成した任意パターン形状の金属コバルトやマンガンとリチウムを含む溶質源がフラックス中で反応し、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  および  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  の楕形またはドットマトリクス形状の 2D デザイン電極になることを見出した。これらの 2D デザイン電極は助剤フリー電極としてリチウムイオン二次電池動作し、従来型電極よりも出力特性やサイクル特性に優れることを明らかにした。加えて、これを実現するためのパターンめっき用のめっき浴を協力企業と共同開発した。

④と⑤では、前年度まで用いていた  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  ガラス(固体電解質)に代わる新しい電解質として、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$  ガラス- $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  結晶混合電解質を開発した。各成分の配合比や合成条件をスクリーニングした結果、最大で  $4.7 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  のリチウムイオン伝導度を示した。この混合電解質は、正極活物質結晶と 1000°C で 30 分間加熱しても反応しないこともわかった。 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  結晶表面を被覆する  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  ガラスが、反応抑制層として作用することが示唆された。その他、電極と固体電解質の界面抵抗の低減に向け、界面抵抗への活物質および電解質結晶の表面構造の影響を調べた。27 年度はその前段階として、計算負荷の小さいペ

ロブスカイト型  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{O}_{1/3-2x}\text{TiO}_3$  をモデル材料として取り上げ、その表面構造モデルを第一原理 MD により予測した。

⑥では、フラックス育成した  $\text{LiCoO}_2$  一次元結晶と  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}$  結晶 1 粒子の電気化学特性を単粒子測定法により評価した。単粒子充放電試験では、各結晶とも市販の無定形粒子と比較して各段に優れた C レート性能を示し、電流密度 100 C 程度までは容量減衰なく放電できることを示した。つまり、フラックス育成した正極活物質結晶は、高速放電特性を特長とすることを明らかにした。その他、独自の 1 粒子ピックアップ手法を開発し、1 粒子の SEM, FIB-SEM, TEM および顕微ラマン分光測定が可能になった。

⑦では、前年度より継続して、TOF-SIMS, 走査型 He イオン顕微鏡, 走査型プローブ顕微鏡 (ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM)), 走査型オージェ電子顕微鏡, レーザー顕微鏡およびラマン分光顕微鏡の各手法によるその場測定機構を開発し、全固体型 LIB をさまざまな充電状態で断面観察できるようになった。今年度は特に、不活性雰囲気制御したグローブボックス内で、KPFM を用いた電池動作前後の電極内部ポテンシャル変化のオペランド計測が可能になった。

#### 【原著論文】

1. N. Zettsu, K. Nishikawa, K. Yubuta, K. Sakurai, Y. Yamamoto, Y. Mizuno, S. Oishi, K. Teshima, "Flux growth of hexagonal cylindrical  $\text{LiCoO}_2$  crystals surrounded by Li-ion conducting preferential faces and their electrochemical properties studied by single-particle measurements", *Journal of Materials Chemistry A*, **3** (33), pp.17016-17021 (2015).
2. N. Zettsu, T. Yoda, H. Onodera, N. Handa, H. Kondo, K. Teshima, "Growth of hollow-structured  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  crystals starting from Mn metal in molten KCl through the microscale Kirkendall effect", *CrystEngComm*, **18**, pp. 2105-2111 (2016).
3. T. Kimijima, N. Zettsu, K. Hirata, K. Kami, K. Teshima, "Molybdate flux growth of idiomorphic  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  single crystals and characterization of their capabilities as cathode materials for lithium-ion batteries", *Journal of Material Chemistry A*, **4**, pp.7289-7296 (2016).