

「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

H28 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  
信州大学工学部物質化学科  
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、研究所長、  
信州大学工学部物質化学科、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・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点  
二次電池グループ、主任研究者)
- 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、理事、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

高品位な電極活物質結晶の育成とスムーズな電池電極界面の形成を同時に実現する『稠密結晶層電極』と『ガラスフラックス』を基盤技術とし、酸化物型全固体電池の研究開発に取り組んだ。

手嶋グループでは、実験的かつ計算科学的手法により、①フラックス(熔融塩)中の結晶成長場において、結晶成長方位や晶癖発達面を制御する因子を明らかにした。また、②結晶外形を含む状態図の計算科学的予測の高精度化を検討し、実温度・実圧力下における予測を実現した。さらに、③スピネル型マンガンニッケル酸リチウム( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ )中のカチオンおよびアニオン空間を同時制御し、エネルギー密度、出力密度および高電圧耐久性を備える新材料を開発した。その他、④前年度見出した、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  電極表面の有機シラン単分子膜被覆による高電位耐久性を系統的に検討し、電解液の酸化分解抑制に対する有機シラン単分子膜被覆の効果を明らかにした。最後に、⑤活物質/固体電解質複合体の異相界面や焼結した固体電解質の粒界設計など、最終目標のデザイン化全固体電池動作の道筋をつけた。

湯蓋グループによる TEM 観察と電子回折パターン解析を中心とした結晶構造解析、西川グループによる単粒子測定技術を中心としたマルチスケール解析、藤田グループによるマルチフィジックスでのリチウムイメージングを通して、物理学的に裏付けられた信頼性の高いリチウムイオン拡散経路の設計・可視化が可能になった。

その他、民間企業との共同研究に加え、研究代表者を中心とする大学発ベンチャーの設立準備を進め、CREST 研究成果の社会実装を強力に進める体制を構築した。

D. Kim, H. Shiiba, N. Zettsu, T. Yamada, T. Kimijima, G. S. Santolino, R. Ishikawa, Y. Ikuhara, K. Teshima; Full picture discovery for mixed-fluorine anion effects on high-voltage spinel lithium nickel manganese oxide cathodes, NPS Asia Materials in press (2017).

N. Zettsu, S. Kida, S. Uchida, K. Teshima; Sub-2 nm thick fluoroalkylsilane self-assembled monolayer-coated high voltage spinel crystals as promising cathode materials for lithium ion batteries, Scientific Report, 6, 31999, 2016.

H. Masuda, N. Ishida, Y. Ogata, D. Ito, D. Fujita; Internal potential mapping of charged solid-state-lithium ion batteries using in situ Kelvin probe force microscopy, Nanoscale, 9, 893, 2017.