

「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

H29 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  
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 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・材料研究機構先端材料解析研究拠点 拠点長)

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『フラックスコーティング』と『ガラスフラックス』技術を基盤とし、酸化物系全固体型リチウムイオン二次電池(全固体型電池)の研究開発に取り組んだ。手嶋グループでは、最終目標のデザイン化全固体型電池動作の道筋をつけた。また、量子計算の組込により、フラックス育成技術を現象論から原子論へパラダイムシフトする足掛かりを構築できた。具体的には、任意の結晶面を貼り合わせて形成する傾角粒界の構造モデルと粒界におけるイオン輸送特性の解析技術を構築した。ガーネット型固体電解質結晶粒子を焼結した際に形成される粒界を伝導するリチウムイオンの軌跡や伝導度を予測できるようになった。さらに、フラックスコーティング法にて、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  稠密結晶層(セパレータ層)を正極層から直接成長させることに成功し、その粒界はバルク伝導に匹敵する伝導度を示す可能性を明らかにした。これらの成果をまとめた論文が AAAS 社の EurekaAlert! で特集された。その他、ガーネット系電解質結晶( $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ :LLZN)とリチウム伝導性ガラス( $\text{Li}_3\text{BO}_3$ :LBO)で構成される混合電解質の開発を進め、LLZN 粒界における伝導挙動がリチウム組成に依存することを世界で初めて明らかにした。古典力場 MD 計算から予測した結果と同じ傾向を示し、高速イオン伝導粒界の設計指針を得た(ACS OMEGA 賞と IUMRS-ICAM2017 優秀発表賞を同時受賞)。さらに、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の同時制御により、250 mAh/g 級の比容量をもつリチウム過剰型スピネル材料、ならびに多層カーボンナノチューブとの複合化によるバインダーレス高密度正極をそれぞれ開発した。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、西川グループの単粒子測定技術によるマルチスケール解析および藤田グループのマルチフィジックスによるリチウムイメージングを通して、物理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、CREST 研究成果の一部を 700 Wh/L 級の角型セルに搭載し、その安全性改善に取り組んだ。

- 1) N. Zettsu, H. Shiiba, H. Onodera, K. Nemoto, T. Kimijima, K. Yubuta, M. Nakayama, K. Teshima: “Thin and dense solid-solid heterojunction formation promoted by crystal growth in flux on a substrate”; Scientific Reports, 8, 96/1-11, 2018. [NPG]
- 2) D. Kim, N. Zettsu, K. Teshima: “Three-dimensional electric micro-grid networks for high energy density Lithium-ion battery cathode”; Journal of Materials Chemistry A, 5, 22797-22804, 2017. [RSC]
- 3) D. Kim, H. Shiiba, N. Zettsu, T. Yamada, T. Kimijima, G. Santolino, R. Ishikawa, Y. Ikuhara, K. Teshima: “Full picture discovery for mixed-fluorine anion effects on high-voltage spinel lithium nickel manganese oxide cathodes”; NPG Asia Materials, 9, e398/1-10, 2017. [NPG]