

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「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」
研究課題「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」

研究終了報告書

研究期間 2013年 10月～2019年 3月

研究代表者：手嶋勝弥

信州大学先鋭領域融合研究群環境・
エネルギー材料科学研究所 所長／工
学部 教授

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1.

概要:リチウムイオン伝導パスの超空間制御の視点から、高電流密度条件下で従来材料を圧倒する長期サイクル特性を実現する結晶成長方位と晶相・晶癖の制御、あるいはバルク領域に見劣りしない高速リチウムイオン伝導を可能にする傾角粒界の形成を提案した。加えて、第一原理 DFT 計算や古典力場 MD 計算を用いた計算科学的アプローチにより、結晶成長反応場や出発原料組成による結晶外形変化をまとめた状態図、ならびに固体電解質粒界のリチウムイオン伝導挙動の解析法を提示した。

2.

概要:スピネル型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を基本物質に据え、カチオン・アニオン超空間制御の観点の新材料研究により、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ の規則配列化、 Li^+ 拡散経路設計、trans-cis 幾何異性体制御、空孔 Li サイトへの過剰 Li^+ 貯蔵空間制御、電解液界面の電荷移動抵抗、ならびに固体電解質界面での異相反応抑制などの重要因子・指導原理を深く理解することで、エネルギー密度、出力密度および長期サイクル特性を並立する新材料を創成できた。

3.

概要:リチウムイオン伝導性ガラスフラックスを用い、活物質単結晶粒子の育成による合剤電極層の一括形成、結晶/ガラス混合電解質形成、電極層からの稠密固体電解質結晶層の直接成長、さらに結晶/電解質界面への高電子伝導層のその場形成などの各要素技術を習得した。その結果、異相界面の接合不良に関する課題の部分的解決策を見だし、液系電池に見劣りしないレベルで室温駆動する酸化物系全固体電池を実現した。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1.

概要:稠密結晶層電極の高機能化およびガラスフラックスによる異相界面接合の高精度化を進める過程で、フラックス育成した活物質や固体電解質結晶材料が、既存材料を上回る高速リチウムイオン伝導性や耐久性を示すこと、ならびに電極を高密度化しても破碎されないなどの特長を示すことを見いだした。自動車メーカーやデバイスメーカーとの共同出願特許に関し、材料メーカーとライセンス交渉を終え、垂直連携のもとで社会実装を目指す取り組みを開始している。

2.

概要:正極活物質粒子表面に自己組織化単分子膜を形成することで、負荷特性を損なうことなく、従来材料を凌駕する高電位耐久性(電解液の酸化分解抑制)の飛躍的向上を実現した。この膜形成技術は負極側にも適用でき、SEI 層の構造制御やリチウムデンドライトの成長抑制などにきわめて優れた効果が認められた。信州大学単独で出願特許を済ませ、現在は電池メーカーや自動車メーカーとのライセンス交渉を終え、垂直連携のもとで社会実装を目指す取り組みを開始している。

3.

概要:自己組織化現象を利用し、活物質とカーボンナノチューブを複合化することで、絶縁性バインダー不要な新しい電極(バインダーフリー)を実現した。活物質濃度を 99wt%以上、タップ密度を $3.8\text{g}/\text{cm}^3$ まで増大した高エネルギー密度電極を作製でき、電極抵抗、集電箔との界面抵抗、負荷特性ならびにサイクル特性において、従来材料の性能を凌駕することを見いだした。関連特許を出願し、国内メーカー複数社と連携し、強力な垂直連携のもとで 2 年以内の社会実装を目指す取り組みを開始した。

<代表的な論文>

1. H. Shiiba, N. Zettsu, M. Yamashita, H. Onodera, R. Jalem, M. Nakayama, K. Teshima; Molecular dynamics studies on the lithium ion conduction behaviors depending on tilted grain boundaries with various symmetries in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.: Journal of Physical Chemistry C., in press (DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06275)
2. 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)
3. T. Kimijima, N. Zettsu, K. Teshima: Growth manner of octahedral shaped $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ single crystals in molten Na_2SO_4 ; Crystal Growth & Design, 16, 2618-2623 (2016)

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 手嶋グループ

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 所長/教授)

研究項目:

- ・超空間制御リチウムイオン伝導体結晶材料の合成と評価
- ・界面デザイン&接合
- ・各種リチウムイオン二次電池作製と評価
- ・理論計算を用いたリチウムイオン伝導解析

② 湯蓋グループ

研究代表者: 湯蓋 邦夫 (東北大学金属材料研究所 准教授)

研究項目:

- ・透過型電子顕微鏡を用いた超イオン伝導パスの可視化

③ 西川グループ

研究代表者: 西川 慶 (物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点 主任研究員)

研究項目:

- ・単粒子計測による電池材料特性評価と高入出力対応結晶面の提示

④ 藤田グループ

研究代表者: 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)

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
- ・全固体電池のオペランド計測用断面作製法開発
- ・TOF-SIMS を用いたナノスケールリチウムイメージング
- ・走査型ケルビンプローブフォース顕微鏡を用いた電池内部電位勾配イメージング
- ・走査型顕微鏡関連手法を用いた構造・電位・化学状態イメージング

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

【国内】

- ・名古屋工業大学 中山将伸 教授: 古典力場 MD 計算, 第一原理 DFT 計算
- ・東京大学 幾原雄一 教授: 電子顕微鏡観察
- ・首都大学東京 金村聖志 教授: 全固体電池全般
- ・信州大学 杉本 渉 教授: 全固体複合負極評価
- ・京都大学 陰山 洋 教授: 複合アニオン化合物合成
- ・東京工業大学 一杉太郎 教授: 薄膜型全固体電池作製
- ・名古屋大学 齋藤永宏 教授: 複合アニオン化合物合成
- ・(株)島津製作所: 熱分解ガスクロマトグラフィー, ナノインデンテーション
- ・物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点(GRREN): STEM-EELS 分析
- ・長野県工業技術センター: 放電プラズマ焼結, SEM-EBSD 解析

【海外】

- ・カリフォルニア大学 ロサンゼルス校 Prof. Bruce Dunn: 電池反応解析
- ・カリフォルニア大学 サンディエゴ校 Prof. Shairly Meng: 電池反応解析
- ・ミンガン大学 Prof. Jeff Sakamoto: 固体電解質開発
- ・マサチューセッツ工科大学 Prof. Ju Li: オペランド透過型電気化学電子顕微鏡観察
- ・オハイオ州立大学 Prof. Doan Nguyen Vicky: 電池反応解析, 複合アニオン化合物合成
- ・香港城址大学 Prof. Denis Yu: シリコン系負極, 表面処理技術

・モンペリエ大学(仏) Prof. Nicolas Louvain: 複合アニオン化物