

高柳邦夫

東京工業大学 大学院理工学研究科・教授

ナノとマクロの相界面と物質移動ナノサイクル

§1. 研究実施体制

(1)「高柳」グループ

① 研究代表者:高柳 邦夫(東京工業大学 大学院理工学研究科、教授)

② 研究項目

全固体型リチウムイオン電池の相界面

・全固体型ナノリチウムイオン電池の作製と観察

・電池反応 “その場”観察システムの構築

ナノ粒子触媒の相界面ナノサイクル

・0.5 Å分解能電子顕微鏡による相界面と格子間チタン拡散場の観察

・活性化される局所状態の分光計測

非晶質相に埋もれた相界面

・顕微観察手法開拓

(2)「大島」グループ

① 主たる共同研究者:大島 義文 (大阪大学 超高压電子顕微鏡センター、特任准教授)

② 研究項目

液体型リチウムイオン電池の相界面

・電気化学反応観察ホルダーの開発

・電気化学的金ナノワイヤ形成の観察

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

本研究では、ナノ構造とマクロ構造がコンタクトした(“Nano-in-Macro”)相界面が物質移動のナノサイクルを担うと考え、相界面での構造・組成・電子状態の局所変化と物質移動機構との関連を 0.5 Å分解能収差補正電子顕微鏡法で見て明らかとすることを目標としている。ナノとマクロ相界面において、イオン、原子や電子移動に伴って組成再分布や電荷再分布が誘起され、それが物質輸送にフィードバックされるナノサイクル機構を”その場観察法”で観察し、高効率化への提言を図る。リチウムイオン伝導と電極相界面、低温酸化触媒金属ナノ粒子に生成する相界面での物質移動ナノサイクルを明らかにすることを課題としている。平成 23 年度の以下の研究を実施した。

1. 液体型リチウムイオン電池の相界面

・電気化学反応観察ホルダーの開発

ナノワイヤ正極と液体電解質界面における物質移動に伴う構造・組成変化を電子顕微鏡観察するための電気化学反応観察ホルダーを作製した。電気化学反応セルは、2枚のシリコンナイトライド極薄膜(隔膜)で仕切られ、隔膜内の空間に液体電解質を保持した。

・金電極表面における銅イオン析出過程の顕微観察

硫酸銅水溶液・希硫酸の電解液で銅イオンの析出過程を観察し、製作した電気化学反応観察ホルダーの動作を調べた。

2. 全固体型リチウムイオン電池の相界面

・全固体型ナノリチウムイオン電池の作製と観察

ナノワイヤと電解質との相界面における伝導を顕微観察する目的で、正極ナノワイヤを架橋させた全固体型ナノリチウムイオン電池構造を作製した。電流・電圧特性を計測する Lab-View システムを構築した。

全固体型ナノリチウムイオン電池の正極を担う、マンガン酸リチウムナノワイヤについてリチウムイオン伝導チャンネルの顕微鏡観察をおこなった。

図 1 は、マンガン酸リチウムナノワイヤの TEM 像(透過顕微鏡像)と ABF 像(環状明視野像)である。表面を伝導するリチウムイオンや遷移金属イオンを検出可能なことを実験と理論で示した。(文献 1)

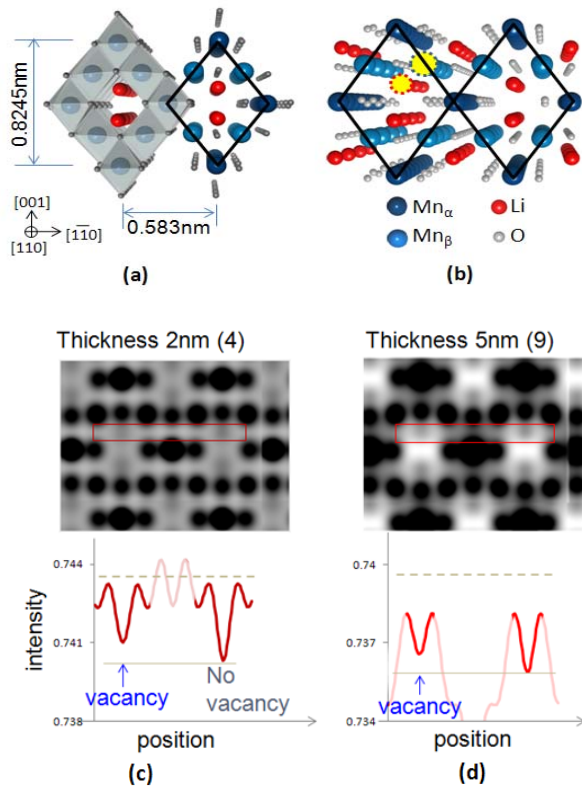


図1 (a)マンガン酸リチウムの構造模式図. 遷移金属イオンは酸素八面体に囲まれ、[110]結晶軸方向にリチウム原子の拡散チャンネルがある. (b)リチウムイオンが拡散によって Deficient になったモデル構造. 近接のマンガンイオンが変位して欠損をしたモデル構造 (c)欠損したリチウムイオンが ABF 像 (環状明視野顕微鏡像) で観察可能なことを示したシミュレーション像(左右は、それぞれ試料厚さが 2nm、5nm).(文献 1)

・電池反応 “その場”観察システムの構築

全固体型リチウム電池の動作(電圧—電流特性)を電子顕微鏡内で計測し、電気特性と共に電解質と正極との相界面における構造変化、イオン移動の時間変化を観察・記録する顕微鏡像と電気計測を同時に追尾できる Lab-View システムを構築した。

3. ナノ粒子触媒の相界面ナノサイクル

・0.5 Å分解能電子顕微鏡による相界面と格子間チタン拡散場の観察

収差補正電子顕微鏡によって、金ナノ粒子を担持したチタニア(低温 CO 触媒)の構造観察をした結果を解析し、格子間 Ti イオンが捉えられることを明らかとし、さらに Ti イオンの分布から拡散場の形成を明らかにした。

・活性化される局所状態の分光計測

活性化される局所的な電子状態の発光分光による計測に必要な発光計測用ガス導入ホルダーを設計した。

4. 非晶質相に埋もれた相界面

・収差補正電子顕微鏡による 50pm 分解能像から、個々の原子ごとに元素名を定量的に同定する顕微鏡像解析法を研究した。

5.国内外研究者との連携研究

- ・国内研究者と、以下の連携研究を進めた。

固体リチウムイオン電池のナノワイヤの作製と観察

固体リチウムイオン電池の試料提供と 50pm 電子顕微鏡による観察

非晶質試料(IGZO)の提供

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. Soyeon Lee, Yoshifumi Oshima, Hidetaka Sawada, Fumio Hosokawa, Eiji Okunishi, Toshikatsu Kaneyama, Yukihiro Kondo, Yasumasa Tanishiro and Kunio Takayanagi, “Surface/interface imaging by ABF-STEM: Lithium ions in diffusion channel of LIB electrode materials”, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology (2012).
2. S. Lee, Y. Oshima, Y. Tanishiro, E. Hosono, H. Zhu and K. Takayanagi, “Focus dependence of ABF images for a thin specimen”. (in preparation).
3. Takayuki Tanaka, Ami Sumiya, Hidetaka Sawada, Yukihiro Kondo and Kunio Takayanagi, “Direct Observation of Interstitial Titanium Ions in the CO Oxidation Model Catalyst Au/TiO₂”, Phys. Rev. Lett. (submitted).

(3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 0 件)