

高柳 邦夫

東京工業大学 大学院理工学研究科
特任教授

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、特任教授)

② 研究項目

- ・全固体型リチウムイオン電池相界面
 - ・全固体型リチウムイオン電池の作製と観察
 - ・電池反応“その場”観察
- ・ナノ粒子触媒の相界面ナノサイクル
 - ・ガス導入による相界面構造・組成・状態ナノサイクルの観察
 - ・CO+O₂ ガス導入時の分光変化の顕微鏡的観察
- ・非晶質相に埋もれた相界面
- ・国内外研究者との連携研究
 - ・全固体リチウムイオン電池の電極・電解質界面の相変化(東工大 菅野教授)
 - ・リチウム濃度変化に伴う正極材料の相変化(名工大 中山グループ)

(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相界面
 - ・ナリチウムイオン電池の作製・評価
 - ・電池反応の“その場”観察
- ・国内外研究者との連携研究
 - ・固体酸化物形燃料電池ヘテロ界面の組成・構造(東北大学 川田グループ)

・イオン液体を用いたリチウムイオン電池(阪大 桑畑教授)

§ 2. 研究実施の概要

エネルギー高効率利用のための相界面科学の課題として、モバイル機器から電気自動車まで移動電源として利用されているリチウムイオン電池の電極反応の基礎研究を推進させた。リチウムイオン電池は、高エネルギー密度、低コスト、長寿命、安全性の改善が要求されているが、充放電サイクルにおける正極や正極/電解質界面でおこる構造変化に“長寿命”化を実現する鍵があるとして、最高分解能の電子顕微鏡を駆使した“その場”観察法で充放電過程の構造研究を行った。具体的には、低コストで自動車用電極材料で期待されているマンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)を正極としたモデル電池を作製し、充放電過程におけるリチウムイオン移動と正極構造変化の様子について、以下のことを明らかとした。正極が多数のナノワイヤが束となった **Bundle-NW** 電池と1本のナノワイヤの **Single-NW** 電池による“その場”観察の研究から、高速の充放電サイクル(20分で完充電)では、電解液近くの正極部分で **Cubic** 相 ($0 < x \leq 1$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$) から **Tetragonal** 相 ($\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$) への相変化が放電初期段階でおこってしまい **Li** 濃度が異常に高くなることが明らかとなった。一方、正極内部は充放電サイクルのどの段階でも常に **Cubic** 相であるが、リチウムイオンの高濃度域と低濃度域が境界層を挟んで共存していた。この結果は、従来、遅い充放電速度(10時間以上で完充電)で平衡に近い状態で充放電過程が推移するときに報告されている正極構造変化と異なることが明らかとなった。本研究の結果、早い充放電過程においては、正極内のリチウムイオン濃度分布が不均一で非平衡となっていて遅い充放電過程とは異なる構造変化が起きていることが明らかとなった。全固体型電池について、正極と電界質の界面における構造変化を明らかにするため、高分解能“その場”観察が可能な電池の作製を連携して進めた。

相界面の課題として、**CO** 低温酸化触媒として知られているチタニアに担持された金ナノ粒子における **SMSI**(**Strong Metal Support Interaction**)効果を“その場”観察法で研究した。酸素ガス導入によりチタニア基板内のチタンイオンが金粒子の周縁で酸素分子と結合して非晶質様の $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 相(チタン欠損相)を形成することを明らかとした。この $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 相の酸素イオン価の測定結果、ならびにカソードルミネッセンスのスペクトル観察から、酸素被爆によって創られる $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 相と **CO** 酸化には因果関係があるとした。

2次電池の性能に関与するナノメータスケールでの局所構造を明らかにできる **LAC**(**Local Autocorrelation**)法を提示し、さらに相界面の局所電位を **TIE**(**Transport Intensity Equation**)法で観測する研究を進め、収差補正された高分解能電子顕微鏡を用いると空間分解能 **1nm** 以下で観測出来ることを明らかとした。局所構造や電位観察法を、全固体型リチウムイオン電池、イオン液体型電池、燃料電池の電極/電解質界面の構造・組成や **SMSI** 効果について応用し、連携研究を進める。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国際)

1. Yoshifumi Oshima, Ryuji Nishi, Kyoichiro Asayama, Kazuto Arakawa, Kiyokazu Yoshida, Talap Sakata, Eeiji Taguchi and Hidehiro Yasuda, “Lorentzian-like image blur of gold nanoparticles on thick amorphous silicon films in ultra-high-voltage transmission electron microscopy”, *Microscopy*, vol.62, pp.521-531, 2013 (DOI:10.1093/jmicro/dft031)
2. Soyeon Lee, Yoshifumi Oshima, Eiji Hosono, Haoshen Zhou, Kyungsu Kim, Hansen M. Chang, Ryoji Kanno and Kunio Takayanagi, “In Situ TEM Observation of Local Phase Transformation in a Rechargeable LiMn₂O₄ Nanowire Battery”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol.117, pp.24236-24241, 2013 (DOI:dx.doi.org/10.1021/jp409032r)
3. Seiji Niitaka, Hiroyuki Ohsumi, K. Sugimoto, Soyeon Lee, Yoshifumi Oshima, Kenichi Kato, Daisuke Hashizume, Takanao Arima, Masaki Takata and Hidenori Takagi, “A-Type Antiferro-Orbital Ordering with I_{41/a} Symmetry and Geometrical Frustration in the Spinel Vanadate MgV₂O₄”, *Physical Review Letters*, vol.111, No. 26, pp.267201-1~5, 2013 (DOI:10.1103/PhysRevLett.111.267201)
4. Takayuki Tanaka, Ami Sumiya, Hidetaka Sawada, Yukihito Kondo, Kunio Takayanagi, “Direct observation of interstitial titanium ions in TiO₂ substrate with gold nanoparticle”, *Surface Science*, vol. 619, pp.39-43, 2014 (DOI:10.1016/j.susc.2013.06.017).
5. Takumi Sannomiya, Hidetaka Sawada, Tomohiro Nakamichi, Fumio Hosokawa, Yoshio Nakamura, Yasumasa Tanishiro, Kunio Takayanagi, “Determination of Aberration Center of Ronchigram for Automated Aberration-Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy”, *Ultramicroscopy*, vol. 135, pp. 71-79, 2013 (DOI: 10.1016/j.ultramic.2013.05.024)
6. Jian Wang, Toshiki Omi, Takumi Sannomiya, Shinji Muraishi, Ji Shi, Yoshio Nakamura, “Strong perpendicular exchange bias in sputter-deposited CoPt/CoO multilayers”, *Applied Physics Letters*, vol. 103, pp. 042401, 2013 (DOI:10.1063/1.4816336)