

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

H25 年度  
実績報告

手嶋 勝弥

信州大学 環境・エネルギー材料科学研究所 所長  
工学部環境機能工学科 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、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構築
  - ・全結晶型リチウムイオン二次電池の具現化

### (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計測
  - ・高次元構造解析による超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・材料研究機構ナノ材料科学環境拠点、研究員)
- ② 研究項目
  - ・単粒子計測による電池材料特性評価
  - ・単結晶活物質・固体電解質の物性ライブラリの構築
  - ・単粒子計測システムステージ上での全固体電池反応場模倣システム構築

## § 2. 研究実施の概要

初年度から2年目にかけては、既存の電池材料や電池技術を積極的に活用することで、申請者らの提案する全結晶型デザイン二次電池の原理検証を行う。特に25年度では、電解質に有機電解液を用い、金属リチウムを負極とする半電池により二次電池特性を評価した。

### (I) 電池結晶材料の精密合成とリチウムイオン二次電池性能評価

コンビナトリアルケミストリの概念をフラックス結晶育成に導入し、組み合わせ論による理想結晶育成経路を探索する。本年度は結晶育成装置の設計に取り組んだ。温度、昇温/降温速度、保持時間をそれぞれ独立制御可能とし、最大で1バッチ100条件でフラックス結晶育成可能な反応容器をデザインした。また、それに付随する粉末試料自動秤量システム、液体注入システムもあわせて設計した。

### (II) 電池結晶材料の空間空隙制御合成

フラックスコーティング法による、Ni置換型スピネルマンガン酸化物  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  結晶からなる稠密結晶層の空間空隙制御形成に取り組んだ。高品位結晶による超イオン伝導経路形成を指導原理として、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  結晶の空間群、晶癖、結晶面方位制御に傾注した。各原料とフラックスの混合比や酸素雰囲気下における後加熱処理などにより、目標とする  $P4_32$  の空間群をもつ  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  結晶層形成の目途がついた。また、集電体表面の前処理や成膜温度を変えることで、 $\{111\}$ 、 $\{110\}$ あるいは $\{211\}$  配向した結晶層の作り分けの可能性を見出した。 $\{110\}$ 配向性  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  結晶層を正極とする半電池は、エネルギー密度と出力密度に優れた二次電池性能を示した。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  結晶層は電極助剤を含まない助剤フリー電極として機能し、交流インピーダンス測定により調べた界面イオン拡散抵抗は、従来の合剤電極と同等の抵抗値であった。集電体と  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  結晶層の界面には、原子レベルで緻密(良好)なキャリア伝導経路が形成されていることがわかった。

### (III) 単一結晶複合測定による活物質結晶物性ライブラリの作製

2本のプローブを同時に装着するツインプローブシステム、マニピレータを左右両側に設置するダブルプローブシステム、1粒子をピックアップできるマイクロピンセットシステム、さらに、顕微ラマン分光システムを搭載した単粒子測定システムを構築した。これらのシステムを用いることで、活物質結晶粒子の電池性能が形状や晶癖に依存することを世界で始めて明らかにした。

### (IV) *in-situ* ナノ組織観察による結晶方位分布計測

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  稠密結晶層の集電体界面および結晶断面の微細構造を解析した結果、その界面では第二相などの存在は観察されなかった。一方、成長初期領域では、界面から成長した $\{111\}$ 面に平行な積層欠陥が多く見られた。これらの微細組織は、集電効率に大きな影響を及ぼす可能性がある。また、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  結晶粒の分布は、多結晶圧延材からなる集電体の結晶粒の分布ととても良く一致したため、結晶層の面方位配向性には基板の状態が大きく影響することがわかった。

### § 3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国内)

なし

論文詳細情報(国際)

なし

#### (3-2) 知財出願

① 平成 25 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)