

「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

H26 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
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、教授)
- ② 研究項目
 - ・階層的相界面制御技術の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・材料研究機構ナノ材料科学環境拠点、ICYS 研究員)
- 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・材料研究機構先端的共通技術部門、部門長)
- 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リチウムイオン二次電池の反応解析

§ 2. 研究実施の概要

本研究では、活物質および固体電解質の内部や異相界面における伝導パス制御によるイオンや電子伝導の高効率化を指導原理として、正極から負極まで貫通したシームレスな超イオン伝導パスをもつ酸化物型全固体リチウムイオン二次電池(酸化物型全固体 LIB)を開発し、「安全・高出力・高レート・薄い」蓄電池の開発に挑戦する。集電体表面で直接成長した電極活物質の稠密結晶層に固体電解質層を積層すること(積層型)、または電極活物質稠密結晶層と固体電解質の複合層を一括形成すること(複合型)で、リチウムイオンや電子の高効率伝導の妨げとなる固体内および界面抵抗を低減できると考えた。

平成 26 年度は、①集電体表面で直接成長した電極活物質稠密結晶層の精密構造制御と高機能化、さらにその原理検証【原著論文 1】、②電極活物質結晶と固体電解質の複合層の一括形成、③酸化物型固体電解質結晶の低温育成【原著論文 2】、④酸化物系ナノシートセパレータの開発、⑤第一原理計算による稠密結晶層用電極活物質の機能予測【原著論文 3】、⑥稠密結晶層および結晶粒子の微細組織および原子配列に関する結晶学的解析(透過型電子顕微鏡観察)、⑦単粒子測定システムの拡張と測定安定性の向上、⑧モデル電極を用いた充電状態における電極断面のその場状態分析手法の開発をそれぞれ実施した。

研究は概ね計画通り実施できた。①では、結晶方位を制御した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ や $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの活物質単結晶粒子からなる稠密結晶層を集電体表面に直接成長する技術を見出した。さらに、作製した稠密結晶層が助剤フリー LIB 電極として動作することを明らかにした。電極作製時に助剤を要しないため、電極体あたりの体積エネルギー密度が既存と比べ、最大で 2 倍増加できる見込みを得た【原著論文 1、プレス発表 1】。②では、高温で融液になった Li_3BO_3 ガラス(固体電解質)をフラックス(ガラスフラックス)に用い、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 結晶を育成できた。ガラス中で結晶を晶析させることで、原子レベルで強固に接合された結晶/ガラス界面が得られた(電極活物質と固体電解質の複合体一括形成)。③では、酸化物型固体電解質の中でも高いイオン伝導性を示す立方晶 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 単結晶を低温で育成することに成功した。前駆体および反応経路を設計することで、 1100°C (従来の合成温度)から 500°C に低温化できた【原著論文 2】。結晶育成温度の低温化により、積層型および複合型電極層作製時の界面での過剰な原子拡散による反応層形成を抑制できる見込みを得た。④では、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 電極表面を NbO_x ナノシートで被覆し、電極活物質と電解液の直接接触を絶縁することで、汎用の電解液中でも 4.8V レベルの高電位で $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 電極が動作することを明らかにした。電解液と活物質界面の反応が抑制され、サイクル特性が大幅に向上した。⑤では、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ における Ni と Mn の配列の不規則化を促進する駆動力が酸素空孔の生成ではなく、金属過剰にともなう酸素欠陥の生成であることを明らかにした。⑥では、集電体表面の微細組織観察により、稠密結晶層の結晶方位が集電体表面の結晶方位に依存する傾向を見出した。さらに、一つの結晶粒がほぼ同じ方位で成長したため、成長方向のエピタキシャル性が高いことも明らかになった。⑦では、ツインプローブによる電気特性の評価およびマイクロピンセットやマイクロインジェクションシステムを利用したマイクロメートルサイズの単粒子のサンプリングが可能になった。その結果、フラックス育成した一次元 LiCoO_2 結晶の単粒子測定に成功した。リチウムイオンの拡散に有効な結晶面に電極を接触させた場合、極めて高

い出力特性が得られることを明らかにした。⑧では、TOF-SIMS、走査型 He イオン顕微鏡、走査型プローブ顕微鏡、走査型オージェ電子顕微鏡、レーザー顕微鏡およびラマン分光顕微鏡の各手法に、その場測定用機構を組み込むことで、不活性雰囲気チャンバー内で、マルチスケールにおける充・放電反応にともなう電池断面の形状とそれに付随する元素・物質分布や表面電位分布の計測が可能になった。

【代表的な原著論文】

1. N. Zettsu, K. Yubuta, K. Teshima* et al., “Direct fabrication of densely packed idiomorphic $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ crystal layers on substrates by using a LiCl–NaCl mixed flux and their additive-free electrode characteristics” *Crystal Growth & Design*, **14** (11), 2014, 5634-5639.
2. T. Kimijima, N. Zettsu, K. Yubuta, K. Teshima* et al., “Low-Temperature Growth of Idiomorphic Cubic-phase $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Crystals Using LiOH Flux” *CrystEngComm*, in press.
3. T. Shiiba, N. Zettsu, M. Nakayama, K. Teshima* et al., “Defect Formation Energy in Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Using *Ab Initio* DFT Calculations” *The Journal of Physical Chemistry C*, in press.

【代表的なプレス発表】

1. 化学工業新聞、「導電助剤など不要 エネ密度を大幅向上」、2014年4月3日