

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 24 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17H01322

研究課題名(和文)原子論的結晶育成技術から挑むスマートセラミックスセパレータの創成

研究課題名(英文)Game-changing in Smart Ceramics Separator Challenging from Atomic Crystal Growth Technology

研究代表者

是津 信行 (Zettsu, Nobuyuki)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：10432519

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,200,000円

研究成果の概要(和文)：板状結晶の自己組織的組積構造配列を指導原理に、薄くて緻密な結晶/ガラス複合体を低温形成可能な焼結技術を開発した。具体的には、トポタクティック反応を利用した板状形状の固体電解質結晶の育成と組積構造集積化技術を構築した。臨界電流密度測定の結果、両面にリチウム金属を貼付しても短絡が見られなかったことから、組積集積化による迷路効果が認められた。さらに、板状結晶表面をより伝導度の高い低融点ガラス製固体電解質層で被覆することにより、ガラス電解質層を優先的に拡散するイオン伝導経路が形成されることを見出した。さらに、粒界や異相界面におけるイオン伝導性と相安定性に優れる、新規ガーネット型固体電解質を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新規焼結技術においては、液相を介したプロセスであるため、従来法に比べて焼結体内の熱応力や歪みは解放され、粒界などに蓄積しない。これら特長により、焼結体内部構造の不均一性が劇的に緩和されるため、薄膜化した焼結体の形成プロセスにおける歩留まりの大幅な改善が期待できる。電池材料開発においては、組積構造による迷路効果を利用した、これまででない指導原理も基づくリチウムイオンデンドライト成長と電池短絡の抑制方法を提案した。全固体電池の早期実用化の貢献に資する技術と言える。その他、組積構造による限界性能の突破やこれまでになかった新しい機能が爆発的に創発されることが期待される。

研究成果の概要(英文)：We developed a sintering technique capable of forming a thin and dense crystal/glass composite at low temperature, using self-organized assembly structure arrangement of plate-shaped crystals. Concretely, the following were constructed: Growing of the solid electrolyte crystal of the plate shape using the topotactic reaction and integration technology of the masonry structure. As a result of the critical current density measurement, the labyrinth effect by the masonry integration was recognized. In addition, it was found that the ion conduction path which preferentially diffused the glass electrolyte layer was formed by covering the plate-like crystal surface with the solid electrolyte layer made of low melting point glass of which conductivity was higher. In addition, the new garnet type solid electrolyte which was excellent in ionic conductivity and phase stability in grain boundary and hetero-interface was developed.

研究分野：材料化学

キーワード：セラミックス 自己組織化 固体イオニクス 固体電解質 表面・界面物性 結晶工学

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

全酸化物型固体電池は、エネルギー密度、安全性の観点からの長所は多いが、その基本性能に課題が山積している。特に、固体電解質セパレータの薄化は電池の出力特性に直結した重要課題の一つと言われている。他の電解質に比べてリチウムイオン伝導度は二桁低いため、より薄くて緻密な構造体が求められる。特に、高出力特性が必要な PHEV 車に搭載電池に必要な入出力比 10 以上を実現するためには、 $10^{-4}$  S/cm レベルの伝導度を維持したまま、 $15\ \mu\text{m}$  以下まで薄化しなければならない。

従来の不定形前駆体粒子の高温加熱による固相焼結プロセスでは、焼結体の形成には過剰な圧力と高い温度を必要とする。加えて、焼結体内部の微構造が不均一なため、特に粒界に熱応力や熱歪みが蓄積する傾向にある。そのため、性能や信頼性を握る薄膜化や内部微構造の均一性確保が難しい。さらに、 $300\ \mu\text{m}$  厚の焼結密度 99% 以上の多結晶焼結体においても、 $20\text{mA}/\text{cm}^2$  級の高電流密度条件ではリチウム負極界面に生成したデンドライトは固体電解質層を貫通する(トヨタ自動車の報告)。

### 2. 研究の目的

熔融ガラスからのフラックス法による板状結晶の自己組織的組積構造配列を指導原理に、薄くて緻密な結晶/ガラス複合体を低温形成可能なプレスフリー・焼結技術を開発する。期間内に、厚さ  $15\ \mu\text{m}$  以下、相対密度 95% 以上、 $900^\circ\text{C}$  以下の低温形成を達成するために、計算科学やその場計測技術の活用による晶系に依存しない板状結晶化技術と組積構造配列化技術の体系的に取り組む。加えて、組積構造配列化による機能創発の一環として、迷路効果発現による、厚さ  $15\ \mu\text{m}$  でも  $20\ \text{mA}/\text{cm}^2$  級の大電流密度条件でもリチウム金属のデンドライト成長による電池短絡予防可能な超極薄固体電解質セパレータを実証し、全固体電池の社会実装に貢献する。

### 3. 研究の方法

研究計画ならびに実施内容を表 2 にまとめた。半期毎にステージゲート(SG)に設定し、相対密度 90%、焼結温度  $900^\circ\text{C}$  以下、プレスフリー、相対密度 95%、膜厚  $15\ \mu\text{m}$  の目標達成に繋がる技術の開発を進める。以下に、具体的な研究開発項目を示す。

#### 3-1. 研究開発項目①：板状結晶の組積構造集積化

目標：膜厚  $15\ \mu\text{m}$  以下の板状結晶/ガラス電解質複合体の一括形成

研究開発項目②：ガーネット型固体電解質結晶の板状育成

目標：晶系に依存しない前駆体結晶の板状成長(アスペクト比 5 以上)技術の体系化

### 4. 研究成果

#### 4-1. 研究開発項目①：板状結晶の組積構造集積化

##### 4-1-1. 板状 $\text{LiNbO}_3$ 結晶の組積構造集積化とその電気化学特性

長方形板状  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  結晶を犠牲テンプレートに用いたトポタクティック反応により、長方形板状  $\text{LiNbO}_3$  結晶を育成した。プロトン交換反応後、トポタクティック反応後の結晶はいずれも初期状態の長方形板状形態を維持していることがわかった。

グリーンシート法を用いて、板状  $\text{LiNbO}_3$  結晶シートを作製した。図 1(a) から、アプリケーションによる塗工方向に沿って、板状結晶の長軸方向が配向する傾向が見られた。FFT 解析の結果からは中心部にスポットが見られた。これは、長距離的な規則性を示唆する。一方、中心部から離れた位置のスポットは不鮮明化されていることから、高周波数成分の周期性が低い。つまり、個々の板状結晶の配列の秩序性は低い。(b) から、プレス処理による結晶配列への影響がわかる。断面 FE-SEM 観察の結果、プレス処理により板状結晶配列の高秩序化されたことがわかる。板状結晶の長軸はアプリケーションの進行方向に沿うように、板状結晶が配列した。FFT 解析の結果からも、アプリケーションの進行方向に対して、並行および垂直膜厚に対してスポットが周期的に出現している。これは、組積構造体中で板状結晶が長周期的に配向していることを示唆する。(c) からは、焼成による結晶配列への影響がわかる。断面 FE-SEM 観察の結果、板状結晶の配列が乱れ、ランダム化する傾向が見られた。FFT 解析からも、中心部にスポットは維持されているが、中心部から離れた位置のスポットがほとんど消滅した。結晶配列の秩序性が著しい低下が示唆される。これらの結果から、プレス処理を行うことでシートの板状結晶配列が改善され、焼結させることで結晶配列が乱雑化することがわかった。これらの結果をまとめた、板状結晶配列の模式図をまとめた。長時間高温下の焼結過程における体積膨張を伴う粒成長による板状結晶形態の変形が示唆される。結晶の板状形態を維持することで結晶配列の秩序性を維持するためには、焼成温度の低温化あるいは焼結時間の短縮化などが必要になる。

焼成後の  $\text{LiNbO}_3$  結晶シートの両面に金属リチウム薄膜を蒸着し、 $\text{Li}/\text{LiNbO}_3/\text{Li}$  対称セルを作製した。交流インピーダンス法を用いて、 $\text{LiNbO}_3$  結晶シートのリチウムイオン伝導度を測定した。

ナイキストプロットを図2に示す。7 MHz~10 mHz の周波数範囲で容量性半円が見られた。しかし、本条件で  $\text{LiNbO}_3$  結晶シートを作製した場合、容量性半円が得られないなどインピーダンス測定の実験的再現性が低かった。容量性半円が得られなかった  $\text{LiNbO}_3$  結晶シートの臨界電流密度測定を図3に示す。定電流サイクル試験では、印可電流による電圧の上昇がほとんど見られなかった。これは、シート内の電気的な短絡の形成を示唆する。真空蒸着法を用いて  $\text{Li}$  薄膜を成膜する工程で、シート内に  $\text{Li}$  金属原子が侵入し、結晶間隙に  $\text{Li}$  金属が付着した可能性が考えられる。リチウム箔の貼付による  $\text{Li}$  金属電極作製や、 $\text{LiNbO}_3$  結晶シートの緻密化など、短絡形成抑制のためのプロセスの改善が必要である。

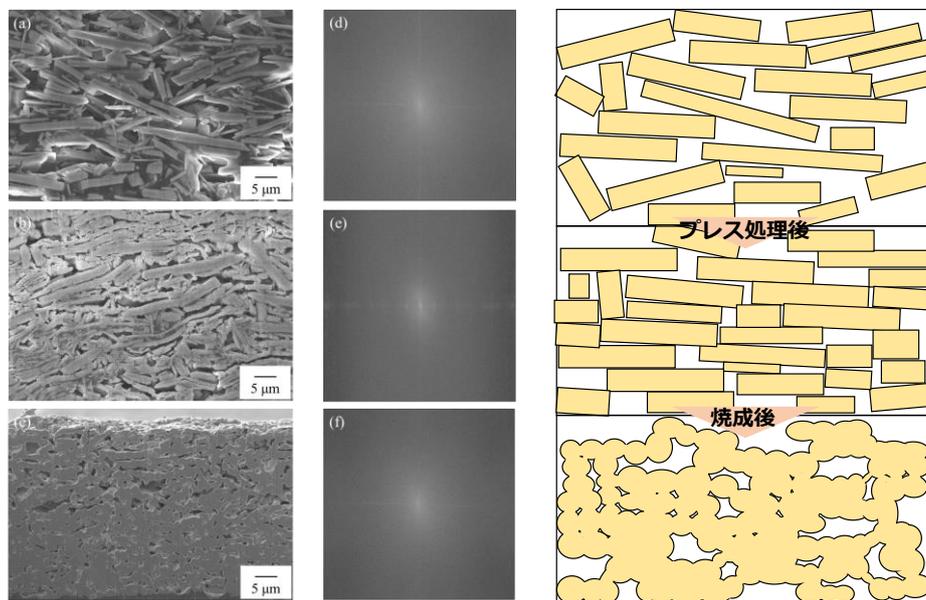


図1  $\text{LiNbO}_3$  結晶シート断面SEM像：(a)プレス処理前，(b)プレス処理後，(c)焼結後のFFTパワースペクトル：(d)プレス処理前 (e)プレス処理後，(f)焼結後。およびプレス処理および焼成後の結晶シートモデル図

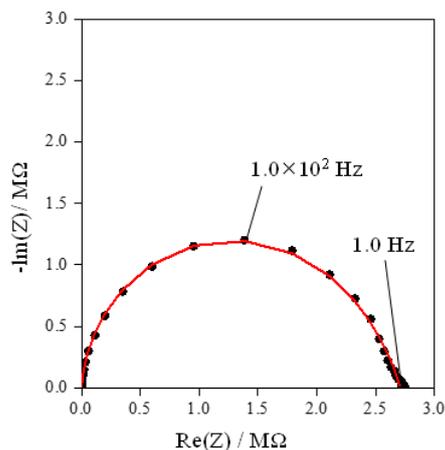


図2  $\text{Li}|\text{LiNbO}_3|\text{Li}$  セルのナイキスト線図

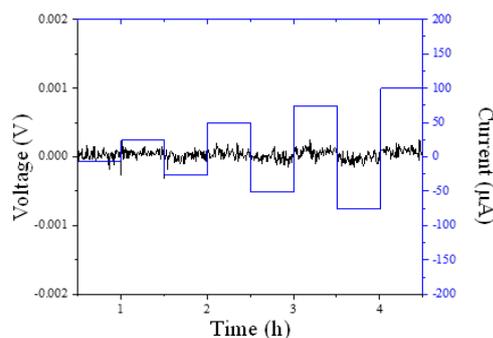


図3 容量性半円を示さなかった  $\text{Li}|\text{LiNbO}_3|\text{Li}$  セルの臨界電流密度測定

#### 4-1-2. 低融点ガラス $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 被膜による電気化学特性へ及ぼす影響

酸化ガラス電解質に注目した。 $\text{LiNbO}_3$  よりも高いリチウムイオン伝導度を持つ酸化ガラス電解質を被膜することで、シート表面を介する三次元的リチウムイオン伝導経路の形成を実現した。板状  $\text{LiNbO}_3$  結晶からなる組積構造の隙間に  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  層を形成することにより、再現性高く、リチウムイオン伝導度の測定が可能になった。

#### 4-2. 研究開発項目②：ガーネット型固体電解質結晶の板状育成

##### 4-2-1. $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{7-(x+y)}\text{La}_3\text{Zr}_{2-(x+y)}\text{Sb}_x\text{Ta}_y\text{O}_{12}$ 界面安定性

LLZSTO のモル分率を 0.222, 0.242, 0.333, 0.500, 0.667, 0.778 のように系統的に変化し、

LiCoO<sub>2</sub>/Li<sub>7-(x+y)</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2-(x+y)</sub>Sb<sub>x</sub>Ta<sub>y</sub>O<sub>12</sub> (LCO/LLZSTO) 界面の相安定性を評価した。このとき、分解エネルギーが最小となる生成物を分解生成物として定義した。加えて、0, 2, 3, 3.5, 4 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li)に相当するポテンシャルをリチウムイオンの化学ポテンシャルに加算し、分解生成物および分解エネルギーを算出することで、充放電過程における LCO/LLZSTO 界面の相安定性を DFT 計算により解析した(図 4)。

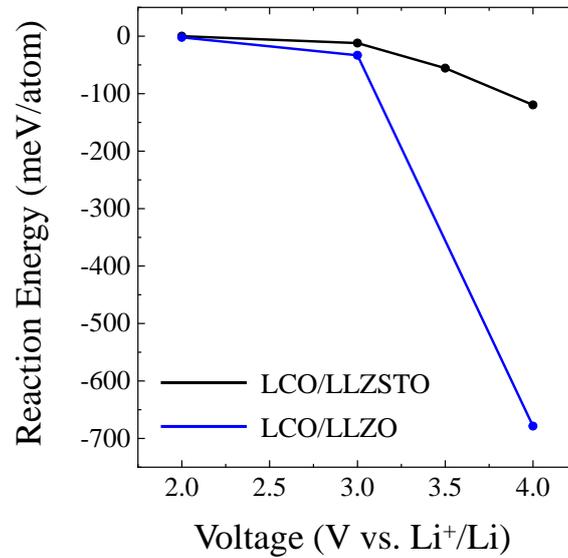
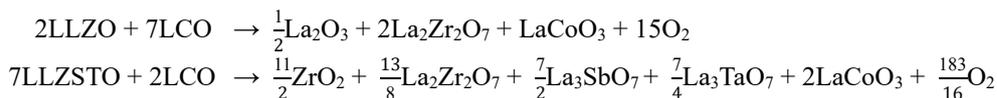


図 4 2 から 4 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li)での LCO/LLZSTO, LCO/LLZO 界面の分解エネルギー

両端組成 ( $a = 0, 1$ )の分解エネルギーをゼロ基準とし、各モル比における分解エネルギーを計算した。0, 2 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li)では、モル分率に依存することなく、分解エネルギーが最小となる分解反応式は正の値( $\Delta\phi > 0$ )となった。このことは、0 から 2 V vs. Li<sup>+</sup>/Li の電圧範囲内では、LCO/LLZSTO 界面では分解反応が起こらないことを示唆する。一方で、3, 3.5, 4 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li)では、分解エネルギーが負の値( $\Delta\phi < 0$ )となる  $x$  点が複数存在した。最小となる分解エネルギーはそれぞれ -12.0, -55.70, -113.5 eV/atom であり、印加電圧にともなって分解エネルギーは大きな値を示した。3, 3.5 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li)のとき、分解生成物として ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, La<sub>3</sub>SbO<sub>7</sub>, La<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub>, Li<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub> が出現した。4 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li)では、Li<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub> は出現しなかった。Co 含有物として代わりに LaCoO<sub>3</sub> が出現した。同時に O<sub>2</sub> の生成も認められた。分解生成物の物質群には電圧の影響はほとんど見られなかったが、分解エネルギーには顕著な電圧依存性が見られた。高電位下におけるリチウムの化学ポテンシャルの変化と、酸素脱離の寄与が示唆される。

Sb, Ta 共置換による界面安定性への影響を調べるために、報告されている LCO/LLZO 界面での分解生成物および分解エネルギーの計算値と比較した。2 から 4 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li)の電圧範囲での LCO/LLZSTO 界面, LCO/LLZO 界面の分解エネルギーを図 24 に示す。すべての電圧範囲において、LCO/LLZSTO 界面の方が LCO/LLZO 界面よりも高い分解エネルギーを示した。LCO/LLZSTO 界面は LCO/LLZO 界面比べて、界面における分解反応が抑制されることを示唆する。また、高電位になるほど、そのエネルギー差は大きくなった。たとえば、4 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li)では、LCO/LLZO 界面の分解エネルギーが -678.4 meV/atom であったのに対し、LCO/LLZSTO 界面では -113.5 meV/atom であった。約 560 meV/atom の分解エネルギー差の起源として、Sb, Ta 共置換によって出現した分解生成物に着目した。4 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li)印加時の LCO/LLZO, LCO/LLZSTO 界面の分解反応式を下記にそれぞれ示す。



LCO/LLZO 界面では La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, LaCoO<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> が分解生成物として出現した。一方、LCO/LLZSTO 界面では La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は生成せず、新たに ZrO<sub>2</sub>, La<sub>3</sub>SbO<sub>7</sub>, La<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> が分解生成物として出現した。分解生成物の生成エネルギーをそれぞれ算出した結果、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と ZrO<sub>2</sub> とは異なって、La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, La<sub>3</sub>SbO<sub>7</sub>, La<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> の生成エネルギーに大きな差がみられた。その傾向は La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> < La<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> < La<sub>3</sub>SbO<sub>7</sub> であったことから、La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は他の分解生成物と比較して分解生成物として生成されやすいことがわかった。一方、LCO/LLZSTO 界面では、La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の生成には La<sub>3</sub>SbO<sub>7</sub>, La<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> の生成をともなう。La<sub>3</sub>SbO<sub>7</sub>, La<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> の生成エネルギーは La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> よりも高いことから、余剰の分解エネルギーを要することがわかった。つまり、Sb, Ta 共置換によって、相対的に不安定な La<sub>3</sub>SbO<sub>7</sub>, La<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> の生成を要することから、LCO/LLZSTO 界面が安定化された可能性が高い。

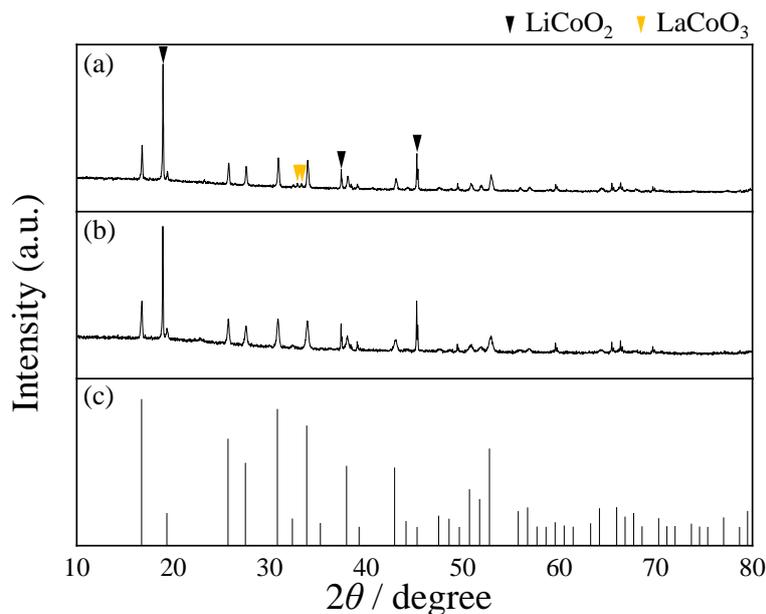


図 5 熱処理前後の LCO/LLZSTO 複合正極の XRD パターン。(a) 焼成後, (b) 焼成前, (c) Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> ICSD PDF 01-080-7219

コバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)と Sb, Ta 共置換ガーネット酸化物 (Li<sub>6.3</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.3</sub>Sb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.2</sub>O<sub>12</sub>) を使用した。を混合し, 直径 10 mm のディスク形状になるように一軸加圧成形後, 冷間静水圧成型機 CIP 成型した。ディスク状に加工した成型体を 1000°C で焼結した。熱処理後の XRD パターンより, 焼成前から存在している LiCoO<sub>2</sub> およびガーネット酸化物 Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> に帰属する回折線が検出された(図 5)。熱処理後では, 新たに LaCoO<sub>3</sub> に帰属する回折線も検出された。これは高温での熱処理により, 分解生成物として LaCoO<sub>3</sub> が出現したという既往の報告とも一致している。回折線の強度は他の回折線と比較して小さいことから, 分解生成物の量は比較的少ないと考えられる。また, Zr サイトに Sb や Ta を含まない LLZ 系酸化物では, 熱処理による分解生成物として La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> が優先的に出現すると報告されている。そのため, Sb, Ta 共置換は La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の生成を抑制する効果を示したと考えられる。LCO/LLZSTO 複合正極の EDS マッピング分析の結果, LCO と LLZSTO に起因する元素種の存在を確認した。La と Co の元素マッピングから, 両者が同じ場所に存在していることは確認できなかったため, EDS マッピングから LaCoO<sub>3</sub> の存在は確認できなかった。LaCoO<sub>3</sub> が LCO と LLZSTO 接触界面のごく微小な領域に点在した可能性が高い。

## 5. まとめ

熔融ガラスからのフラックス法による板状結晶の自己組織的組積構造配列を指導原理に, 薄くて緻密な結晶/ガラス複合体を低温形成可能なプレスフリー・焼結技術を開発に取り組んだ。トポタクティック反応を利用した板状形状の固体電解質結晶の育成と組積構造集積化技術を構築した。加えて, 焼成時間を短縮化することでより秩序性の高い組積構造の形成が可能となった。臨界電流密度測定の結果, 両面にリチウム金属を貼付しても短絡が見られなかったことから, 組積集積化による迷路効果が認められた。さらに, 板状結晶表面をより伝導度の高い低融点ガラス製固体電解質層で被覆することにより, ガラス電解質層を優先的に拡散するイオン伝導経路が形成されることを見出した。さらに高いイオン伝導性の達成を目指して, ガーネット型固体電解質の材料探索を進めた。特に, 粒界や異相界面における伝導性や相安定性に注力した検討を進めた。LiCoO<sub>2</sub>(LCO)/Li<sub>7-(x+y)</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2-(x+y)</sub>Sb<sub>x</sub>Ta<sub>y</sub>O<sub>12</sub>(LLZSTO) 異相界面反応を実験及び計算科学的手法により解析し, Sb, Ta 共置換によって界面安定性が大幅に向上することを明らかにした。さらに, 民間企業との共同により, 溶媒に可溶な LLZSTO 前駆体を開発した。今後は, LLZSTO 前駆体を板状固体電解質結晶表面に被覆し, 板状結晶を組積集積することにより, 当初目的としていた目標数値の達成が見込める。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 14件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Youn Charles-Blin, Kazune Nemoto, Nobuyuki Zettsu, Katsuya Teshima	4. 巻 8
2. 論文標題 Effects of a solid electrolyte coating on the discharge kinetics of a LiCoO <sub>2</sub> electrode: Mechanism and potential applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 20979-20986
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TA05656A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 是津信行	4. 巻 58
2. 論文標題 電池材料革新：表面加工による相界面の能動的制御	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 材料の科学と工学	6. 最初と最後の頁 10-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 手嶋勝弥, 林文隆, 山田哲也, 鈴木清香, 簾智仁, 大石修治, 是津信行	4. 巻 38
2. 論文標題 フラックス法およびフラックスコーティング法による機能性結晶材料の創製-信大クリスタル発進-	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 FINE CERAMICS REPORT	6. 最初と最後の頁 54-59
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tan Tian, Lee Pui-Kit, Zettsu Nobuyuki, Teshima Katsuya, Yu Denis Y.W.	4. 巻 453
2. 論文標題 Highly stable lithium-ion battery anode with polyimide coating anchored onto micron-size silicon monoxide via self-assembled monolayer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 227874 ~ 227874
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2020.227874	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kim Dae-wook, Zettsu Nobuyuki, Teshima Katsuya	4. 巻 7
2. 論文標題 Three-dimensional SWCNT and MWCNT hybrid networks for extremely high-loading and high rate cathode materials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 17412 ~ 17419
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9TA03870A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kim Hyemin, Kim Dae-wook, Todoki Hitomi, Zettsu Nobuyuki, Teshima Katsuya	4. 巻 10
2. 論文標題 Three-dimensional assembly of multiwalled carbon nanotubes for creating a robust electron-conducting network in silicon-carbon microsphere-based electrodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-58338-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Su Cong, Yin Zongyou, Yan Qing-Bo, Wang Zegao, Lin Hongtao, Sun Lei, Xu Wenshuo, Yamada Tetsuya, Ji Xiang, Zettsu Nobuyuki, Teshima Katsuya, Warner Jamie H., Dinc? Mircea, Hu Juejun, Dong Mingdong, Su Gang, Kong Jing, Li Ju	4. 巻 116
2. 論文標題 Waterproof molecular monolayers stabilize 2D materials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 20844 ~ 20849
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1073/pnas.1909500116	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Dae-wook Kim, Tomohito Sudare, Takumi Nakanishia, Satoshi Yuasa, Nobuyuki Zettsu, Kunio Yubuta, and Katsuya Teshima	4. 巻 18
2. 論文標題 Flux-mediated Topochemical Growth of Platelet Shaped Perovskite LiNbO3 Single Crystals from Layered Potassium Niobates Crystals	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4111-4116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.8b00511	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiromasa Shiiba, Nobuyuki Zettsu, Miho Yamashita, Hitoshi Onodera, Randy Jalem, Masanobu Nakayama, and Katsuya Teshima	4. 巻 122
2. 論文標題 Molecular Dynamics Studies on the Lithium Ion Conduction Behaviors Depending on Tilted Grain Boundaries with various symmetries in Garnet-Type Li7La3Zr2012	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 21755-21762
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b06275	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tetsuya Yamada, Nobuyuki Zettsu, Hye-min Kim, Yuta Hagano, Nobuyuki Handa, Kunio Yubuta, and Katsuya Teshima	4. 巻 18
2. 論文標題 One-Dimensional Growth of Li2NiP04F Single Crystals from Intermediate LiNiP04 Crystal Surface Using KCl - KI Molten Fluxes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 6777-6785
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.8b01031	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nobuyuki Zettsu, Hiromasa Shiiba, Hitoshi Onodera, Kazune Nemoto, Takeshi Kimijima, Kunio Yubuta, Masanobu Nakayama, Katsuya Teshima	4. 巻 96
2. 論文標題 Thin and dense solid-solid heterojunction formation promoted by crsytal grwoth in flux on a substrate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-017-18250-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 手嶋勝弥, 是津信行	4. 巻 42
2. 論文標題 フラックス法が拓くりチウムイオン二次電池用材料革新	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 C&I Commun	6. 最初と最後の頁 30-33
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山田哲也, 鈴木清香, 是津信行, 手嶋勝弥	4. 巻 44
2. 論文標題 テンプレートを導入したフラックス法による無機結晶の形態制御育成	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 日本結晶成長学会誌	6. 最初と最後の頁 88-95
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Tan, P-K. Lee, N. Zettsu, K. Teshima, D. Y. W. Yu	4. 巻 404
2. 論文標題 Passivating oxygen atoms in SiO through pre-treatment with Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> to increase its first cycle efficiency for lithium-ion batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 13977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2021.139777	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計26件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 10件)

1. 発表者名 寺岡努, 山本均, 横山知史, 古沢昌宏, 豊田直之, 根元和音, 是津信行, 手嶋勝弥
2. 発表標題 急速充放電を実現する新組成ガーネット型固体電解質による正極活物質の被覆効果
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 根元和音, 是津信行, 手嶋勝弥
2. 発表標題 アモルファス性酸化物固体電解質を液相法で被覆した正極活物質の高出力特性
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 椎葉寛将, 是津信行, 古山通久, 手嶋勝弥
2. 発表標題 Li7La3Zr2-xNbxO12粒界リチウムイオン伝導度予測モデルの開発
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nobuyuki Zettsu, Dae-wook Kim, Katsuya Teshima
2. 発表標題 Three-dimensional SWCNT and MWCNT hybrid networks for extremely high-loading and high rate cathode materials
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazune Nemoto, Nobuyuki Zettsu, Katsuya Teshima
2. 発表標題 High C rate characteristics in ultra-thin solid electrolyte layer coated cathodes
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takumi Nakanishi, Nobuyuki Zettsu, Katsuya Teshima
2. 発表標題 The impacts of masonry structured assembly of solid electrolyte on the suppression of lithium dendrite growth in lithium-ion based batteries
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nobuyuki zettsu, Dae-wook Kim, Hye-min Kim, Katsuya Teshima
2. 発表標題 Aqueous solution-based self-assembly of 3D carbon nanotube network for high energy density lithium ion batteries
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 是津信行
2. 発表標題 超空間制御から完全表面創成まで, リチウムイオン電池材料に求められる結晶技術
3. 学会等名 第47回結晶成長国内会議 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 是津信行
2. 発表標題 電池材料分野におけるコマンドサーフェス型機能創発
3. 学会等名 表面技術協会第138回講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 椎葉寛将, 是津信行, Randy Jalem, 中山将伸, 手嶋勝弥
2. 発表標題 Li7La3Zr2012傾角粒界の対称性による粒界伝導寄与率の変化
3. 学会等名 第13回日本フラックス成長研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 椎葉寛将, 是津信行, 手嶋勝弥
2. 発表標題 分子動力学法を用いた $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{-xNb}_x\text{O}_{12}$ 粒界リチウムイオン伝導挙動解析
3. 学会等名 第59回電池討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中西巧, 簾智仁, 湯浅聡, 是津信行, 手嶋勝弥
2. 発表標題 トポクテック反応を用いた単分散性分散性 $\text{LiNbO}_3$ 結晶の形態制御フラックス育成
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. Zettsu, K. Teshima
2. 発表標題 Electrolyte/electrode interface engineering toward advanced Lithium-ion batteries
3. 学会等名 Surface Treatment and Modification Technology 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 N. Zettsu, K. Teshima
2. 発表標題 Crystal growth of advanced LIB materials in molten fluxes offer a new way for discovering cutting-edge materials
3. 学会等名 8th International Conference on Electroceramics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 手嶋勝弥, 椎葉寛将, 小野寺仁志, 湯蓋邦夫, 中山将伸, 是津信行
2. 発表標題 フラックス法を援用したガーネット型 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶層の $\text{LiCoO}_2$ 層への直接積層
3. 学会等名 第58回電池討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 金子咲南, 是津信行, 手嶋勝弥
2. 発表標題 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_0.25\text{O}_{12}$ 結晶- $\text{Li}_3\text{B}_0.3$ ガラス混合固体電解質セパレータのデンドライト耐性
3. 学会等名 第58回電池討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 椎葉寛将, 是津信行, ハレム ランディ, 中山将伸, 手嶋勝弥
2. 発表標題 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粒界におけるリチウムイオン伝導挙動に関する洞察
3. 学会等名 第58回電池討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 H. Shiiba, N. Zettsu, R. Jalem, M. Nakayama, K. Teshima
2. 発表標題 New Findings on the Lithium Ion Conduction Behaviors Depending on Tilted Grain Boundaries in Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$
3. 学会等名 232nd ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 是津信行, 椎葉寛将, 根元和音, 湯蓋邦夫, 手嶋勝弥
2. 発表標題 フラックス成長メカニズムを援用した新しいヘテロ固体界面接合技術
3. 学会等名 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 H. Shiiba, N. Zettsu, M. Yamashita, R. Jalem, M. Nakayama, K. Teshima
2. 発表標題 Lithium Ion Conduction Characteristics at Grain Boundaries of Cubic-Li7La3Zr2O12 using Molecular Dynamics
3. 学会等名 IUMRS-ICAM2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 S. Kaneko, D. Kim, N. Zettsu, K. Teshima
2. 発表標題 Effect of particle size on lithium ion conducting behaviors of the Li6.75La3Zr1.75Nb0.25O12 crystals/Li3B03 glass hybrid solid electrolytes
3. 学会等名 IUMRS-ICAM2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Yamashita, N. Zettsu, K. Teshima
2. 発表標題 Flux Growth of Cubic-Li6.75La3Zr1.75Nb0.25O12 Single Crystals with Controllable Crystal Habits and Characterization
3. 学会等名 The 21st International Conference of Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 内村一輝, 椎葉寛将, 是津信行, 手嶋勝弥
2. 発表標題 Sb, Ta - 共置換Li7-(x+y)La3Zr2-(x+y)SbxTay012/LiCoO2界面安定性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今井駿, 是津信行
2. 発表標題 カーネット型固体電解質のリチウムイオン伝導特性に及ぼす多元混晶効果
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺岡努・山本均・横山知史・豊田直之・内村一輝・椎葉寛将・是津信行・手嶋勝弥
2. 発表標題 Sb, Ta - 共置換 Li7-(x+y)La3Zr2-(x+y)SbxTay012/LiCoO2界面安定性
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 是津信行
2. 発表標題 高性能バッテリー開発で豊かな未来を切り拓く
3. 学会等名 長野県中小企業家同友会（招待講演）
4. 発表年 2021年

## 〔図書〕 計2件

1. 著者名 手嶋勝弥, 是津信行	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 172-178
3. 書名 エレクトロニクス用セラミックスの開発, 評価手法と応用	

1. 著者名 是津信行 (分担執筆)	4. 発行年 2021年
2. 出版社 日刊工業新聞社	5. 総ページ数 38-44
3. 書名 液相からの結晶成長入門 育成技術と評価方法 第2章「化学組成に基づくフラックスの分類」	

## 〔出願〕 計4件

産業財産権の名称 固体電解質, 固体電解質電池及びその製造方法	発明者 是津信行, 手嶋勝 弥, 中西巧	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-194716	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池およびリチウムイオン二次電池用正極の製造方法	発明者 是津信行, 手嶋勝 弥, 金大旭	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2019/045732	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 二次電池用負極活物質とその製造方法、および二次電池	発明者 是津信行, 手嶋勝 弥, キムヘミン	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2019/045770	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 検査方法	発明者 手嶋勝弥, 是津信 行, 山田哲也	権利者 信州大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-066495	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

## 〔取得〕 計0件

〔その他〕

[https://www.eurekalert.org/pub\\_releases/2018-02/su-cat022218.php](https://www.eurekalert.org/pub_releases/2018-02/su-cat022218.php)  
<https://pubs.acs.org/toc/jpccck/122/38>  
 Charging ahead to higher energy batteries  
[https://www.eurekalert.org/pub\\_releases/2018-02/su-cat022218.php](https://www.eurekalert.org/pub_releases/2018-02/su-cat022218.php)  
 IUMRS-ICAM2017国際学会で優秀発表賞とACS-OMEGA賞をダブル受賞  
<https://www.shinshu-u.ac.jp/topics/2017/12/2iumrs-icam2017acs-omega.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	手嶋 勝弥  (Teshima Katsuya)  (00402131)	信州大学・学術研究院工学系・教授    (13601)	
研究分担者	林 文隆  (Hayashi Fumitaka)  (20739536)	信州大学・学術研究院工学系・准教授    (13601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
中国	香港城市大学		