

革新型蓄電池先端科学基礎研究事業
事業原簿【公開】

2015年7月31日

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
スマートコミュニティ部
蓄電技術開発室

目次 (公開版)

	ページ
概要	I~IX
第1章 事業の位置づけ・必要性について	
1.1 NEDO事業としての妥当性	1
1.2 事業目的の妥当性	10
第2章 研究開発のマネジメントについて	
2.1 事業の立上げ	15
2.2 研究開発目標	17
2.3 研究開発計画	22
2.4 研究開発の実施体制	24
2.5 研究開発の運営管理	27
2.6 中間評価結果への対応	54
2.7 情勢変化への対応	60
2.8 研究開発マネジメントの総括	61
第3章 研究開発成果について	
3.1 事業全体の研究内容・成果	63
3.2 研究カテゴリ毎の研究内容・成果	
3.2-1 高度解析技術開発	74
3.2-2 電池反応解析技術開発	178
3.2-3 材料革新技術開発	220
3.2-4 革新型蓄電池技術開発	259
3.2-4-1 亜鉛-空気電池	259
3.2-4-2 ナノ界面制御電池	276
3.2-4-2-1 金属塩化物電池	276
3.2-4-3 硫化物電池	286
3.2-4-4 リチウム-空気電池	300
3.2-4-5 多価金属蓄電池	308
3.2-4-6 成果の普及	330
第4章 実用化に向けての見通し及び取り組みについて	
4.1 成果の実用化の見通し	331
4.2 実用化に向けた具体的取り組み	334
4.3 今後の課題と方向性	335

参考資料 1	対外発表関係リスト	P 1
参考資料 2 - 1	基本計画	P92
参考資料 2 - 2	基本計画パブリックコメント	P96
参考資料 3	エネルギーイノベーションプログラム基本計画	P98
参考資料 4	事前評価書	P103

概要

		最終更新日	2015年7月15日
プログラム名	エネルギーイノベーションプログラム		
プロジェクト名	革新型蓄電池先端科学基礎研究事業	プロジェクト番号	P09012
担当推進部/担当者	<p>スマートコミュニティ部</p> <p>桜井孝史 (2014年4月1日～現在)</p> <p>細井敬 (2012年5月1日～現在)</p> <p>川本浩二 (2012年11月1日～現在)</p> <p>大園一也 (2014年4月1日～現在)</p> <p>前信 潔 (2015年1月1日～現在)</p> <p>巖桂二郎 (2015年4月1日～現在)</p> <p>安井あい (2014年5月1日～現在)</p> <p>石塚隆史 (2012年2月1日～2015年3月31日)</p> <p>尾崎義幸 (2011年12月1日～2014年12月31日)</p> <p>室賀茂樹 (2009年11月1日～2014年3月31日)</p> <p>井上利弘 (2009年10月1日～2011年11月30日)</p> <p>鈴木 直 (2009年10月1日～2012年1月31日)</p> <p>黒柳考司 (2009年12月1日～2012年11月30日)</p> <p>佐藤 文 (2011年5月1日～2014年4月30日)</p>		
0. 事業の概要	<p>地球温暖化や石油資源の枯渇、エネルギー消費の拡大等に対応するためには、エネルギーの効率的な利用、石油代替エネルギーへの移行への取り組みを強力に推し進める必要性がある。とりわけ、運輸部門ではCO₂排出や石油依存度を低減するために、多様なエネルギーでかつ低環境負荷で走行することができる電気自動車 (EV)、プラグインハイブリッド自動車 (PHEV)、燃料電池自動車等の次世代クリーンエネルギー自動車の開発・普及が期待されている。</p> <p>蓄電池技術は、これら次世代自動車の本格普及にとって核となるキーテクノロジーであると共に、今後、大きな市場拡大が想定される成長産業分野である。その一方で、本格的電動車両用の実現には、蓄電池の大幅な高エネルギー密度化とコストダウンが不可欠とされており、リチウムイオン電池 (LIB) の飛躍的な性能向上、およびLIBに代わる新原理の蓄電池開発が必要となる。</p> <p>本研究事業では、電池の基礎的な反応メカニズムを解明することによって、既存の蓄電池の更なる安全性等の信頼性向上、並びにガソリン車並の走行性能を有する本格的電動車両用の革新型蓄電池の実現に向けた基礎技術の確立に取り組む。具体的には、蓄電池の革新を目指した基礎研究を行うことにより、2030年に500Wh/kgのエネルギー密度を有した蓄電池の開発に結びつく基礎的な知見とその開発指針を得ること及び開発した解析技術を新ステージのプラットフォーム化を図り、有機的に産業への展開を目指す。</p> <p>この目標達成に向けて、現行のLIBの飛躍的な性能向上に結びつく電池反応の解明、これによる電池内の現象解明、電池材料の革新を目指すことに加え、LIBの制限を突破する革新型蓄電池の開発に結びつく基本的な指針を提出する。また、電池の研究開発に関する情報の交差点としての役割を果たし、知見の蓄積を図る。その一環として、海外の研究機関等と国際連携を進めるとともに国際ワークショップなどを積極的に開催する。さらに、蓄電池技術の世界における優位性を維持発展させて揺るぎないものにするため、長期的視野に立って、教育・研究機関の活性化を目指し、若手研究者・技術者を育成する。</p>		
I. 事業の位置付け・必要性について	<p>本研究事業は、我が国が革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及によって、各国に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組んでいくことを目的として経済産業省が取りまとめた「エネルギーイノベーションプログラム」の一環として実施する。</p> <p>本研究事業の成果に基づき、LIBの飛躍的な性能向上、安全性等の信頼性向上、並びに革新型蓄電池の早期実用化が実現されることによって、電動車両等の航続距離が伸びる等、走行性能向上に貢献することが期待される。ガソリン車と比較してCO₂排出量が1/4程度になる電動車両等が普及することにより、CO₂排出量の大幅削減に貢献するとともに、我が国の自動車産業、蓄電池関連産業の国際競争力の強化に資することができる。</p> <p>次世代の蓄電池開発に関して国家主導で激しい開発競争が繰り広げられている。革新的な電池の実現には、従来からの延長線のアプローチではなく、研究の高さ・深さ及びスピード感を持った展開が求められる。原理に立ち返った基礎研究上のブレークスルーが不可欠であり、現状のLIBとはキャリア、材料、構造が全く異なる新概念を導出する必要がある。このため、産学官が連携したオールジャパンの体制で技術の集中化を図り、電気化学的な基礎的なアプローチ、最先端評価・分析</p>		

	技術に関する包括的な研究に取り組み、基礎技術の確立を進める必要がある。
--	-------------------------------------

II. 研究開発マネジメントについて

事業の目標	<p>本研究開発事業では、電池の基礎的な反応メカニズムを解明することによって、蓄電池のさらなる信頼性向上、並びにガソリン車並の走行性能を有する本格的電気自動車用蓄電池（革新型蓄電池）の実現に向けた基礎技術を確立する。この目的を果たすため、本事業のミッション、本事業の最終目標、研究開発項目毎の最終目標を置き、研究開発を推進した。</p> <p>【本事業のミッション】</p> <p>①産学官の英知を結集しリチウムイオン電池の革新のために「現象解析の新技术」に挑戦する ②リチウムイオン電池を遙かに凌ぐ「真に革新的な蓄電池」を実現する新たな技術を開発する ③分野横断的な「新たな蓄電池コミュニティー」を形成する</p> <p>【本事業の最終目標】</p> <p>①開発した現象解析の新技术を用いて、蓄電池の不安定反応・現象(寿命劣化・不安全など)のメカニズムを解明し、その解決を図る ②2030年に500Wh/kgの蓄電池開発を見通すことができる300Wh/kgの蓄電池を検証する</p> <p>【研究開発項目毎の最終目標】</p> <p>①高度解析技術開発 蓄電池の劣化・不安全現象の原因を解析しその解決に結びつけるため、世界に先駆けて電池のoperando/in situ解析技術を開発する。特に量子ビーム施設を用いた電池測定に特化した高度解析技術の開発を行う。また複合的な現象解明を目的にして、各開発技術を階層的な解析プラットフォームとして統合し、産業利用に展開する。さらにLIBの材料革新や革新電池の特性向上・実用性向上に向けたキー技術の発展を提案する。</p> <p>②電池反応解析 ラボスケールの機器利用による各種技術を活用したoperando/in situ電池反応解析により、LIB不安定反応現象のメカニズム解明と、これに基づく蓄電池革新の指針を提示する。LIBの反応については反応過程と速度論的把握を行い反応速度(レート)決定要因、劣化要因、不安全現象過程を明らかにし、LIBの材料革新とさらに革新型蓄電池の開発に資する。</p> <p>③材料革新 LIBの反応メカニズム解明等に基づく長寿命化および安全性等信頼性向上に資するLIB材料開発指針の確立と、指針に基づき材料を革新する。正極材料については、高容量化の可能性を見出し、特性が最大値になる組成・合成法を技術として確立する。また酸化物・合金系の負極材料の応用上の課題については劣化要因の解明と抑制手法を開発する。さらに正極活物質の被覆の劣化抑制機構を解明し、界面の高度安定化を実現する。</p> <p>④革新型蓄電池開発 EVの本格的普及に向けて、現行のLIBのエネルギー密度を飛躍的に向上させることが可能な以下の革新型蓄電池を候補にして、2030年に500Wh/kgの蓄電池開発を見通すことができる300Wh/kgの蓄電池を検証する。 a. 亜鉛-空気電池 b. ナノ界面制御電池 c. 硫化物電池 d. リチウム-空気電池 e. 多価金属蓄電池</p>
-------	---

事業の計画内容	主な実施事項	H21	H22	H23	H24	H25	H26	H27	総額
	高度解析技術開発							→	
	電池反応解析							→	
	材料革新							→	
	革新型蓄電池開発							→	

	会計・勘定	H21	H22	H23	H24	H25	H26	H27	総額
開発予算 (会計・勘定別に 事業費の実績額 を記載) (単 位: 百万円) 契約種類: ○をつける 委託 () 助成 () 共同研究 (○) 負担率 100%	一般会計								
	特別会計 (電源(需給)の別)	2850	2833	2588	3711	3090	3159	3100	21331
	加速予算 (成果普及費を 含む)		345	248	145		653	318	
	総予算額	2850	3178	2836	3856	3090	3812	3418	
	(委託) (助成) : 助成率△/□								
	(共同研究) : 負担率△/□	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
開発体制	経産省担当原課	経済産業省 製造産業局 自動車課 電池・次世代技術・ITS推進室 経済産業省 資源エネルギー庁 省エネルギー・新エネルギー部 新エネルギー 対策課							
	プロジェクト リーダー(PL)、 サブプロジェク トリーダー (SPL)、 グループ リーダー(GL)、 チーム リーダー (TL)	PL・GL 小久見善八 (国) 京都大学産官学連携本部特任教授 SPL・GL・TL 内本喜晴 (国) 京都大学人間環境学研究所教授 SPL・GL・TL 安部武志 (国) 京都大学工学研究科教授 GL・TL 柴部比夏里 国立研究開発法人産業技術総合研究所 電池技術研究部門 上級主任研究員 TL 山木準一 (国) 京都大学産官学連携本部特任教授 TL 荒井創 (国) 京都大学産官学連携本部特定教授							
	委託先 (* 委託 先が管理法人の 場合は参加企業 数および参加企 業名も記載)	(国) 京都大学、(国) 東北大学、(国) 東京工業大学、(学) 早稲田大学、 (国) 九州大学、(学) 立命館、国立研究開発法人産業技術総合研究所、 (財) ファインセラミックスセンター、大学共同利用機関法人高エネルギー加 速器研究機構、(国) 名古屋大学、(国) 茨城大学、国立研究開発法人日本原 子力研究開発機構、(国) 北海道大学、(学) 東京理科大学、(国) 横浜国立 大学、(公) 兵庫県立大学、(国) 岩手大学、(株) GSユアサ、新神戸電機 (株)、トヨタ自動車(株)、(株) 豊田中央研究所、日産自動車(株)、パ ナソニック(株)、(株) 日立製作所、日立マクセル(株)、(株) 本田技術 研究所、三菱自動車工業(株)、三菱重工業(株)、ソニー(株)、日本軽金 属(株)							

<p>情勢変化への対応</p>	<p>次世代の蓄電池開発において欧米をはじめ中国韓国などを含めて、国家主導で電動車両及び蓄電池に対して普及施策が展開され、激しい開発競争が繰り広げられている。また、電動車両の普及はエネルギーの多様化、CO₂削減などの社会的影響が極めて大きい。革新的な電池においては従来の単なる延長線のアプローチでは到達が難しい。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・原子力事故・震災からの再生 ・円の変動／空洞化抑制 ・電力供給不安の解消 <p>などを起点として閣議決定された「日本再生戦略」(2012年7月)におけるグリーン成長戦略により「蓄電池戦略」が示された。その主な内容は、電気自動車の航続距離を2020年までに2倍(240~400km)などであるが、これについては本研究開発事業の目標：解析プラットフォームの充実と産業への適用及び革新型蓄電池の開発の確実な推進を図ることで早期に確実に産業貢献につなげていけるよう加速した。</p> <p>また、次世代LIBのみでなく革新電池開発における世界主要国の国家的プロジェクト又は民間研究の加速充実(世界的競争の激化)に対しては、各研究の狙い・位置づけ成果を把握した上で本研究開発事業のいち早く高い目標でスタートして成果を築いてきた先行アドバンテージを失うこと無く推進する。特に、迅速に際立たせる必要が生じた項目については適切な体制・体系強化及び焦点を定めた研究をより前に進め、さらなるスピードアップを図ることで対応した。</p> <p>国内においても各省庁で編成したポストLIBも題材とした研究事業が数点設定されているが、相互の研究目標・位置づけを吟味し、これも当該プロジェクトのミッション・先行性を確実に活かした上で、必要に応じて棲み分け・協力することも視野に入れ相互に高め合うように展開を図るよう推進した。</p>						
<p>中間評価結果への対応</p>	<p>平成23年度に実施した中間評価(1回目)の指摘の要点は以下である。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・最終目標に向けての筋道と、各グループの役割分担を明確化 ・RISING体制の増強の必要性 ・研究成果の知財権利化、公開・非公開の峻別の仕組みを早期構築 ・先端の解析技術を駆使して反応原理の解明に取り組む研究手法の加速の促進 <p>上記の指摘に対し、下記の対応を図った。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・革新電池への取り組み・連携強化 ・追加公募による体制強化 ・マネジメント強化(運営・知財・広報) ・先端解析技術の構築を加速(専用ビームライン建設など) <p>平成25年度に実施した中間評価(2回目)の指摘の要点は以下である。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・研究開発の加速・重点化 ・産への成果トランスファーの推進~実用化ステップの促進 ・技術のオープン・クローズの整理(成果発表・知財etc.) ・プロジェクト終了後の知財の取り扱い ・プロジェクトの資産(人、備品、ノウハウなど)の活用 ・研究成果の幅広い社会への発信 <p>上記の指摘に対し、下記の対応を図った。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・革新電池の取り組み強化(体制再構築・リソース強化等) ・戦略的な特許出願 ・社会への発信の充実 ・知財、設備、ノウハウ等について産官学の議論開始し方向性を整合 						
<p>評価に関する事項</p>	<table border="1"> <tr> <td data-bbox="403 1496 549 1563">事前評価</td> <td data-bbox="549 1496 1506 1563">平成20年度実施 担当部 燃料電池・水素技術開発部(当時)</td> </tr> <tr> <td data-bbox="403 1563 549 1637">中間評価</td> <td data-bbox="549 1563 1506 1637">①平成23年度 中間評価実施 ②平成25年度 中間評価実施</td> </tr> <tr> <td data-bbox="403 1637 549 1706">事後評価</td> <td data-bbox="549 1637 1506 1706">平成27年度 事後評価</td> </tr> </table>	事前評価	平成20年度実施 担当部 燃料電池・水素技術開発部(当時)	中間評価	①平成23年度 中間評価実施 ②平成25年度 中間評価実施	事後評価	平成27年度 事後評価
事前評価	平成20年度実施 担当部 燃料電池・水素技術開発部(当時)						
中間評価	①平成23年度 中間評価実施 ②平成25年度 中間評価実施						
事後評価	平成27年度 事後評価						

Ⅲ. 研究開発成果について

1. 全体成果

(1) 解析プラットフォーム確立による産業展開

様々な蓄電池反応の時間・空間階層構造を横断する総合的な解析プラットフォーム構築によって開発した分析手法を用い、LIBの不安定反応・現象のメカニズムを解明し、その解決を図った。また、革新型蓄電池開発にも開発解析技術の活用を図り、課題の解明に役立てた。さらに蓄電池産業の国際競争力維持・向上のために開発技術の技術移転など産業貢献を展開し実用電池においても応用可能であることを検証した。

(2) 革新型蓄電池の研究開発

亜鉛-空気電池、ナノ界面制御電池、硫化物電池について課題抽出とその解決法より、フルセルで300Wh/kg相当の動作確認を終了しフルセルの設計を完了した。また500Wh/kgのフルセルを設計するために必要な技術課題を明確にして見通しとその道筋を明らかにした。

2. 個別成果

各機能グループ毎の成果を以下に示す。

(1) 高度解析技術開発

- ① シンクロトロン放射光をプローブとする解析技術開発については、世界最高性能で充放電装置・ドライルームを備えた専用ビームラインの完成の下、主に、共焦点法による位置分解その場観察(XRD)等の技術開発により、蓄電池内部においても位置・時間分解能を有した回折法による評価を適用できることを実証した。その結果蓄電池界面、非平衡、反応分布における現象の解明などの成果を得て新規材料設計の指針を得る手段となる解析技術を構築した。
- ② 中性子をプローブとする解析技術開発については、operando中性子回折を用いて、電池内で起こる反応分布現象や不安定反応を捉えることに成功した。また充放電下のデータにRietveld解析を適用することで、正/負極Li量の同時定量化の可能性を示した。今後、実用電池においても非破壊での劣化要因の解明や、劣化による挙動変化の機構究明が期待できる。また電解液の浸漬および充電によって起こる表面構造の乱れの観測に初めて成功。放射光X線を用いた解析手法とも連携して、界面現象の解明に資する。
- ③ 核スピンをプローブとする解析技術については、二重共鳴法を用いた⁶Li/⁷Li同時その場NMR、多孔体中での液体イオン化拡散係により、電極・電解液の劣化評価などに反映した。例として界面における反応分布形成への寄与を定量化することで、高性能・高信頼性の実用電池および次世代蓄電池の開発へ寄与する。
- ④ in situ 電子線ホログラフィーではホログラフィー電子顕微鏡による電位分布(Liイオン分布)について静的および動的計測基礎技術を確認し電極/電解質界面での電位分布(イオン分布)の観察・計測やイオン分布を示す電位分布像が動画で観察出来る目処が付いた。これらの技術を用い将来電池内のイオンのダイナミクスの把握により、電池開発に本質的な貢献が可能。
- ⑤ 計算科学に基づいた解析と材料シミュレーションについては、活物質の格子欠陥安定性評価の技術開発を行い、材料置換や被覆の効果予測に資した。

(2) 電池反応解析

- ① 充放電前後の高電位正極薄膜をex situで電流検出型原子間力顕微鏡観察することに成功した。in situ測定系を構築する見通しを得た。
- ② 電解液中のMn、Fe、Co、Niイオンによって黒鉛負極の充放電性能が低下すること、および電解液用添加剤によって劣化を抑制できることを明らかにした。これらの遷移金属イオンに対して界面抵抗値を500 Ω cm⁻²以下まで低減可能な添加剤を見出した。
- ③ 難燃性電解液用の共溶媒を検討した結果、Li⁺との相互作用と黒鉛負極の放電容量に相関があることを見出した。
- ④ プローブを配置したラミネートセルを作製し、電解液を1スペクトル/分で高速in situ Raman測定するための測定系を構築した。これを用いて電解液のin situ Raman測定を行った結果、Raman散乱ピーク強度が充放電に同期して変動することが明らかになった。
- ⑤ 電気化学的応答測定的前提となる充放電過程における膜形状の変化および構造変化について詳細な検討を行った。
- ⑥ 収差補正STEMIによる正極粒子の表面修飾物質の付着状態やの解析に成功した。

<p>Ⅲ. 研究開発成果について</p>	<p>(3) 材料革新</p> <ul style="list-style-type: none"> ① 黒鉛系負極とLi過剰系正極にて、ラミネートセルにおいて268 Wh/kgを達成し、300 Wh/kg級電池の実証の見通しを得た。 ② 多孔質構造のための突起構造として、錐状では先端部の応力集中が激しいことが確認され、応力集中緩和を可能にする新形状によるサイクル寿命増大の示唆を得た。 ③ S系電池でアモルファス-TiS₄ 正極が自己放電解消に有効な事を見出し、電解液中で579 mAh/gの初期可逆容量を実証した。 ④ オキシフルオライド系の拡張として、中間目標達成に資する高容量系を合成し、さらにLi含有FeOFの可能性のある化合物を得た。 ⑤ Li過剰系として既合成化合物の相関係の整理、さらには構造内のLi量の定量化が進み、合成条件の最適化によって中間目標まで90%の容量まで高容量化を進めた。 <p>(4) 革新型蓄電池開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ① 亜鉛-空気電池 <ul style="list-style-type: none"> a 亜鉛種の電解液中における溶解を添加剤により制御することにより、電極の形状変化・緻密化を抑制し、目標の75%利用率で1000サイクル近い耐久性を確認した。また添加剤を高分子化して隔膜によって負極近傍に閉じ込めるにより、空気極とのコンパチビリティを達成した。 b 添加剤と独立に、亜鉛極表面被覆により亜鉛極の可逆性が改善でき、利用率75%でサイクル充放電できることを見出した。 c 欠陥ペロブスカイト、ブラウンミラーライト等の新規酸化物系から、酸素還元および酸素発生に高い活性を有する空気極用触媒材料を見出し、目標電圧1.2Vが達成可能であること、また数百時間の耐久性を有することを確認した。 d 要素技術を組み合わせた単セルを作製し、亜鉛空気電池として330 Wh/kg相当の充放電可能なことを確認した。 ② ナノ界面制御電池 <ul style="list-style-type: none"> a 高塩濃度電解液による正極活物質 (BiCl₃・CuCl₂) の溶解抑制と充放電の可能性を見出した。 b 高塩濃度電解液でMg負極が作動する事を見出したが、上記正極で用いる電解液とは成分が異なり、最適化が必要である。 c Al負極が作動する新規電解液を見出した。 d FeF₃正極活物質を用いた系で、種々の電解液添加剤を検討し溶解度を増加させる事により、容量の充放電に伴う減少を改善でき、正極活物質あたり初回放電エネルギー密度1370 Wh/kg、7サイクルまで1200 Wh/kg 以上が達成できた。この事より、電池重量当たり300 Wh/kg が達成でき、500 Wh/kg が見通せる。 e CuCl₂正極活物質を用いた系で、溶解性の低い電解液を見出した。正極活物質あたりの初回放電エネルギー密度1100 Wh/kgで、1ヶ月後で約900 Wh/kgと自己放電は少なく、2ヶ月後でも約900 Wh/kgと残容量が一定値になる傾向があった。この事より、電池重量当たり300 Wh/kg が達成できる。 ③ 硫化物電池 <ul style="list-style-type: none"> a 充放電中に多硫化Liの溶出抑制と導電性付与のため、低結晶性の金属多硫化物を開発、a-TiS₄, a-NbS₅, Li₂S-FeS_x複合体等、平均電圧2V前後で活物質重量当たり600-700 mAh/gの材料を見出した。 b 解析プラットフォームにおける充放電機構の調査を行い、活物質自体は比較的充放電の可逆性が高いことを確認。 c エネルギー密度の実測のため6.5 Ah級の積層型ラミネートセルを設計し、電極を試作、そのために必要な活物質の合成スケールアップ手法を検討。 d 現在の電極の仕様で302 Wh/kgのエネルギー密度に相当するフルセルの動作を確認した。
----------------------	--

<p>III. 研究開発成果について</p>	<p>④ リチウム-空気電池</p> <p>a グライム誘導体と等モルのリチウム塩で構成される錯体(溶媒和イオン液体)を電解質として、リチウム-空気電池に適用し電気化学/質量分析同時測定から充電時の分解抑制が明らかとなり、溶媒和イオン液体の優位性が示された。</p> <p>b 溶媒和イオン液体のアニオンをより疎水性の構造に代え、疎水性の高いイオン液体と混合することで、90%RHにおける溶液の平衡含水率が1wt%にまで低下された。これを電解液に用いたセルは加湿下でも安定した充放電が観測された。テフロン系高分子膜を設置したセルでも、数サイクルは安定に動作することが分かった。</p> <p>c 金属リチウム以外の負極材料として、リチオ化グラファイトを負極に、溶媒和イオン液体を電解液に用いてセルを構築した結果、乾燥酸素雰囲気下で繰り返し充放電が可能であり、フルセル作動(リチウムイオン空気電池)の可能性が示唆された。</p> <p>d また、充放電特性低下の主因である空気極の大きな過電圧を抑制するためにメディエータであるヨウ素レドックス対を溶媒和イオン液体内に添加した。その結果、低サイクルでは過電圧の低下が確認され、60サイクル以上充放電が可能であった。</p> <p>e これらの結果重量エネルギー密度については185 Wh/kg相当の確認結果を得ることができた。今後プロジェクト終了までに空気極の結着剤・集電体、電解液等材料構成の適正化を進め、達成目標を281 Wh/kgとして検証を継続する。</p> <p>⑤ 多価金属蓄電池</p> <p>a 開発した中温型多価イオン導電性イオン液体は473 K (200°C)において、イオン伝導率は20.3 mS/cmと十分高く、粘性率は23cPと十分低い値を示した。またLi[TFSA]を添加し、Mg[TFSA]₂-Li[TFSA]-Cs[TFSA]系として検討を行ったところ、Mg金属が析出することを確認した。</p> <p>b 強固かつ柔軟な骨格構造を有するポケミカル多価イオン挿入型材料の開発高出力二次電池向け正極材料として多孔性配位高分子の利用を検討し、全く新しい正極材料の構築を目指しMIL-101(Fe) (Fe₃(O,Cl)(bdc)₃, bdc = terephthalic acid)およびMIL-100(Fe) (Fe₃(O,Cl)(bdc)₂)がマグネシウム二次電池正極として有望であることを見出しマグネシウム二次電池の高出力型正極が実現可能であることを示した。</p> <p>c フルセルによるマグネシウム二次電池の検証 電解質グループで開発したTFSA系中温型イオン液体、FePO₄、Mg-Sn合金を組み合わせてフルセルの構築を行い作動電圧は約2 Vで、約100 mAh/gの容量が得られた。また、比較的高いサイクル特性が期待できることも示された。電解質は重量として換算しない場合で、エネルギー密度を算出し、その1/2の値は95.7 Wh/kgであった。500 Wh/kg実現には正極容量を2.5倍、作動電圧を2倍向上させる必要がある。</p>
------------------------	--

	投稿論文	論文発表（査読付き） 137 件 論文発表（査読なし） 29 件
	特 許	出願済 95 件（うち国際出願 18 件） 出願準備中 21 件 登録：3 件 実施：0 件（うち国際出願 0 件）
	その他の外部発表 （プレス発表等）	プレス発表 メディア露出 内訳ーテレビ 5 件 ラジオ 1 件 新聞・雑誌 48 件 講演発表 736 件
IV. 実用化の見通し と取り組みにつ いて	<p>(1) 成果の実用化の見通し</p> <p>本研究事業の成果の実用化とは、平成 27 年度までに以下の技術を我が国の蓄電池関連産業界に提供することと定義する。</p> <p>① 本事業で開発された解析技術及び同技術により解明された反応現象・メカニズムの知見が、国内企業によって実用蓄電池（リチウムイオン電池等）の課題解決（市場競争力に繋がる高性能化、低コスト化、長寿命化及び安全性向上等）に利活用されること。</p> <p>また、ガソリン車並みの走行距離を有する電気自動車の実現に向けた国内企業あるいは今後の国家プロジェクト等による革新型蓄電池の研究開発に利活用されること。</p> <p>② 本事業で開発された革新型蓄電池の基礎技術（反応原理、新規電極活物質・電解質材料、蓄電池セルの構成・構造等）及び同技術に関する知見が、ガソリン車並みの走行距離を有する電気自動車の実現に向けた国内企業あるいは今後の国家プロジェクト等による革新型蓄電池の研究開発に利活用されること。</p> <p>また、本研究事業の成果を実用化に結びつけるまでのイメージは以下のとおりである。</p> <p>① 本研究事業で得られた各種高度解析技術・電池反応解析を駆使して、LIB の反応場を可視化に近いレベルまで引き上げることで従来では把握できなかった反応メカニズム・劣化機構の解明を行い、LIB にイノベーションをもたらす。</p> <p>② 進化した解析技術を材料および電池研究に活用して新規材料の創出の指針とし、電池反応メカニズム解明を耐久性・安全性向上へとつなげる。</p> <p>③ ポスト LIB としての新概念を構築し、科学的検証を行い、解析技術・材料革新技術を活用して、革新型蓄電池技術の創出につなげる。</p> <p>本研究事業で得られる高度な電池の反応・挙動解析技術、およびそれを活用することで得られる電池性能向上（エネルギー密度、入出力特性、温度特性など）のみならず、安全性、耐久寿命、電池のタフネス性などの特性や車両との適合性を兼ね合わせることで電気自動車およびハイブリッド車などへの搭載の可能性は広がる。</p> <p>放射光や中性子の量子ビーム施設等において、蓄電池の“作動中”“その場”解析を世界最高レベルの分解能で可能にすることで、電池や材料の反応評価に活用し、今まで明らかではなく、経験に委ねられていた解析の確度・精度を大幅に向上できる見通しを得た。とりわけ、車載用電池のように短時間で入出力が繰り返される電池において、充放電条件下における“その場”解析は現象解明にとって極めて有力な手法となり、得られた成果から材料や電池の改良を進める見通しが得られた。また、高強度ビームを用いることで電池全体を解析することが可能となり、電池反応の不均一さによる劣化を把握し、ばらつき要因など電池設計にフィードバックすることを可能とした。これらにより、電極の界面状態を把握し、活物質被覆による界面安定化などの対策により耐久性向上の指針を得た。また、その解析ノウハウを平成 24 年完成の専用ビームライン（放射光、中性子）に効果的に織り込み、ツールとして確立し、参画企業が実用電池にて検証実験をすることでさらに有効活用した。</p> <p>革新型蓄電池としては、有力候補となりうる空気電池において、亜鉛－空気電池の最大の課題である充電時の亜鉛極における dendrite 析出の抑制の方向性を見出し、将来、軽量化も見込める空気電池への方向性の指針を得た。また、亜鉛極の金属析出状態を高度解析技術の利用により詳細な現象解明をすることで、亜鉛析出のメカニズムを解明し、工業的にも安定した亜鉛－空気二次電池の実現へ近づいている。</p> <p>ナノ界面制御電池系は、これまで不活性とされた材料の界面をナノレベルで制御することにより充放電を可能にすることを目標とした新しい概念の蓄電池を導出した。この場合、多電子移動を行う活物質の探索、活物質のナノ界面制御、適合する電解液設計が重要であり、活物質や電解液構造を制御しうることを見出した。</p> <p>以上より、電池の劣化メカニズム解明による実用 LIB の耐久性向上の見通し、および実用化に資する高エネルギー密度を具備する電池の技術課題解決の見通しを着実に得ている。</p> <p>【波及効果について】</p> <p>本研究事業での研究開発成果を自動車に導入すれば、起動時・超低負荷時および高負荷領域での二次電池作動と回生制御が可能となるため、電動自動車の最大の特長である高効率性とクリーンさ</p>	

	<p>を最大限発揮でき、電動自動車の導入が促進される。乗用車車種別普及政府目標の構成を次世代自動車へ加速することが可能となる。仮に 2030 年に全て電気自動車に代替されたとした場合、CO₂削減量は 171 百万 t となり（環境省統計値平成 23 年速報値は全体 1,307 百万 t）、平成 23 年度比で約 13%減、COP3 基準年比で約 15%減の寄与が見込まれる。</p> <p>本研究事業の参画機関は、世界一の技術を狙う中で高度解析技術・材料開発技術・新概念構成技術のアプローチ、および競合企業とも力を合わせて展開するなどの経験を通じてノウハウを蓄積し、技術力を向上させることができた。また、蓄電池の技術は化学、電気化学、材料（有機・無機材料）など広範囲で高度な設計技術の裾野を必要とし、かつ高度な製造技術も必要となる。本研究事業を通じて技術立国日本の将来を担う若手工学技術者の育成を促進できたと考えられる。</p> <p>さらに、研究拠点は、関連機関との連携のもとに、基礎技術開拓を継続できるような、世界をリードする拠点としても重要な役割を果たしたと考えられる。</p> <p>(2) 実用化に向けた具体的取り組み</p> <p>本研究事業には電池メーカーや自動車メーカーが研究拠点に結集して緊密な協調のもとに研究開発を行った。電池解析評価手法の開発を通じて、LIB 内部における反応メカニズムを明らかにするとともに、得られる知見から材料や電池の新規材料、特性改良や新概念を確立し、ポスト LIB につながる技術の芽を見出した。また、参画企業は本研究事業の成果を容易且つ速やかに共有してきた。</p> <p>本研究事業で開発された各種高度解析技術・電池反応解析技術を活用して、LIB の反応場を可視化に近いレベルまで引き上げることで、従来では把握できなかった反応メカニズム・劣化機構の解明を行い、参画企業の LIB にイノベーションがもたらされる。さらに、進化した解析技術を材料および電池研究に活用して新規材料の創出の指針とし、電池反応メカニズム解明を耐久性・安全性向上へとつなげることが出来る。具体的には、本研究事業で開発した放射光・中性子専用ビームラインを用いた解析およびラポレベルの解析などによる、従来では計測できなかった充放電しながら解析する技術を、参画企業にて開発中の活物質系や合剤電極および電池セルへ適用することによって実用化が進められる。</p> <p>また、本研究事業で開発した革新型蓄電池の基礎技術を活用し、今後、エネルギー密度 500Wh/kg をもつ電池の検証とともに、出力・耐久性・安全性など車両用電池としての見極めを行っていく。さらに、参画企業による製造プロセス検討やコストの見通しを明確にし、性能・品質・コストのバランスのとれた革新型蓄電池の実用化を進めていく。</p>	
V. 基本計画に関する事項	作成時期	平成 21 年 3 月 制定
	変更履歴	平成 23 年 7 月 根拠法の改正 平成 24 年 4 月 第 1 回中間評価の指摘を踏まえた改訂

第1章 事業の位置づけ・必要性について

1.1 NEDO事業としての妥当性

(1) 研究開発政策およびエネルギー政策上の位置づけ

本研究事業は、経済産業省の「エネルギーイノベーションプログラム基本計画」の一環として実施している。

我が国が持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入、普及により世界に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組むことが不可欠であるが、エネルギー技術開発には長期間と大規模投資を必要とするとともに将来の不確実性が大きいことから、民間企業が持続的に取り組むことは容易ではない。経済産業省が平成20年4月に制定した「エネルギーイノベーションプログラム基本計画」は、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方が方向性を共有し、長期にわたり軸のぶれない取り組みの実施を可能にすることを目指して制定されており、下記する5つの達成目標を掲げている。

a. 総合エネルギー効率の向上

転換部門における「エネルギー転換効率向上」、産業部門における「製造プロセス向上」、民生・運輸部門における「省エネルギー」などにより、エネルギー消費効率を2030年度までに30%改善することを目指す。

b. 運輸部門の燃料多様化

バイオマス由来燃料、GTL、CTLなどの新燃料、電気自動車や燃料電池自動車などの導入より、現在、ほぼ100%の運輸部門の石油依存度を2030年までに80%程度とすることを目指す。

c. 新エネルギー等の開発・導入促進

太陽光、風力、バイオマスなどの新エネルギーの技術開発や燃料電池など革新的なエネルギー高度利用を促進することにより、新エネルギー等の自立的な普及を目指すことで、エネルギー源の多様化及び地球温暖化対策に貢献する。

d. 原子力等利用の推進とその大前提となる安全の確保

2030年以降においても、発電電力量に占める比率を30~40%程度以上とすることを目指すため、高速増殖炉サイクルの早期実用化、既設軽水炉代替へ対応する次世代軽水炉の開発、軽水炉技術を前提とした核燃料サイクルの確立、放射性廃棄物対策などの技術開発を推進する。

e. 化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用

石油・天然ガス等の化石燃料の安定供給確保を目指し、資源獲得能力の強化に資する先端的な技術開発を推進するとともに、環境負荷低減のために化石燃料の効率的かつクリーンな利用を促進するための技術開発・導入を目指す。

本研究事業で開発対象としている蓄電池技術は電気自動車（以下、EVと記す。）、プラグインハイブリッド自動車（以下、PHEVと記す。）、燃料電池自動車等の高効率でクリーンな次世代自動車に共通する重要なコア技術であることから、本研究事業は上記b.及びe.の目標達成に大きく寄与する。また、V2Gと呼ばれるEV、PHEVに搭載の蓄電池と系統電力とを充放電双方向に連係

させることで、再生可能エネルギー由来の電力を効果的に消費するとともに、系統の安定化を実現するエネルギーの高度利用形態が、今後、国内外で普及すると予想され、本研究事業は上記c.の目標達成にも直接的に寄与すると言える。

地球温室効果ガスの主要を占めるCO₂排出削減は世界共通の課題であるなか、特に我が国は、エネルギー消費量の増加が著しい運輸部門における石油依存度がほぼ100%の状況であり、また、全CO₂排出の20%を運輸部門が占めており、エネルギーの効率的な利用、石油代替エネルギーへの移行が、次代への重要課題になっている。石油依存度を低減し、エネルギー消費と環境負荷の低いEV、PHEV、燃料電池自動車等の次世代クリーンエネルギー自動車の開発、普及に向け、蓄電池の革新が大きな役割を担う。

従来からのガソリン車並の走行性能を有する本格的なEVを実現するためには、従来の蓄電池の耐久寿命や容量（エネルギー密度）を飛躍的に向上しなければならない。本研究事業が狙う、革新的な蓄電池技術の目標を、図 1.1-1 と図 1.1-2 に示す。本研究事業は、二次電池の基礎的な電気化学反応メカニズムを解明することによって、新たな革新的な基礎技術を確立することを目的としている。本研究事業により、リチウムイオン電池（以下、LIB と記す。）の飛躍的な性能向上、安全性等の信頼性向上、並びに革新型蓄電池の早期実用化を図り、EV、PHEV 等の航続距離が伸びる等、走行性能向上に貢献することが期待される。ガソリン車と比較して CO₂ 排出量が 1/4 程度になる EV、1/3 の PHEV、1/2 の HEV 等が普及することにより、CO₂ 排出量の大幅削減に貢献するとともに、産業競争力の強化に資することができる。

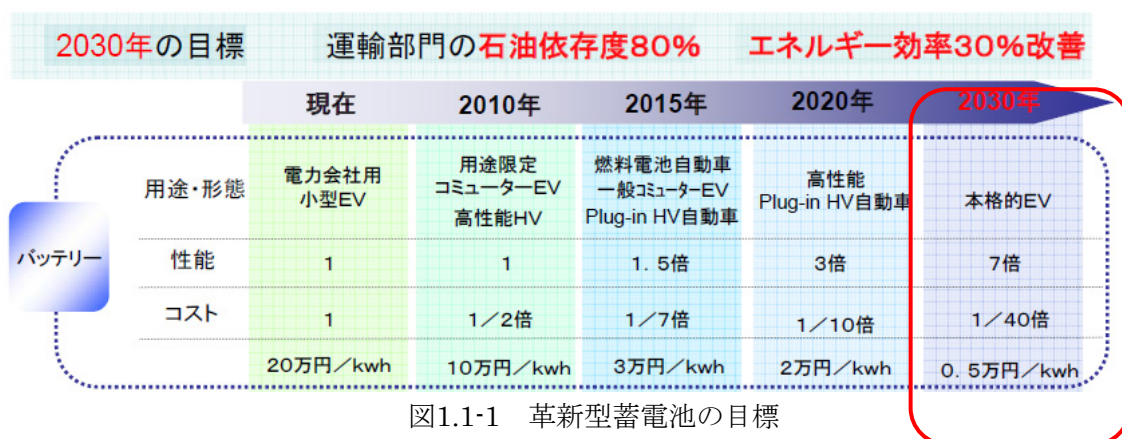


図1.1-1 革新型蓄電池の目標

(出所 次世代自動車・燃料イニシアティブ 平成19年5月 経済産業省)

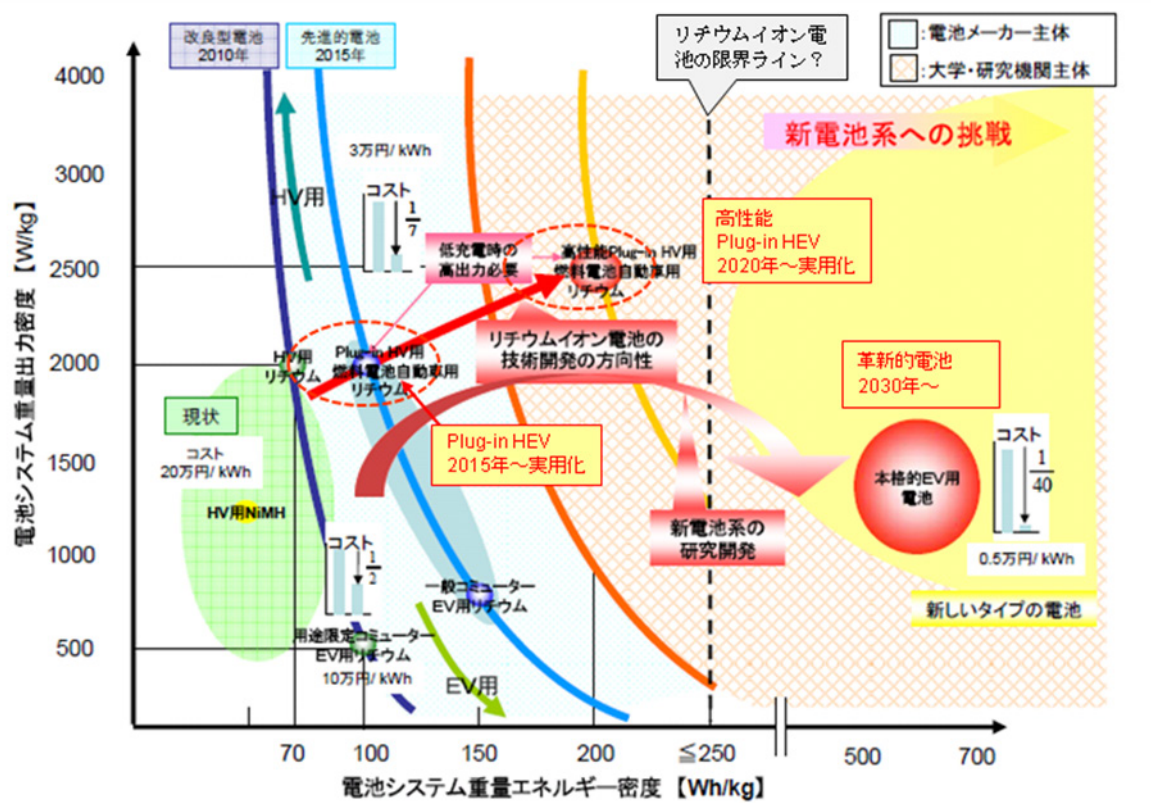


図1.1-2 自動車用電池の研究開発目標の方向性

(出所 新世代自動車の基礎となる次世代電池技術に関する研究会 平成18年8月 経済産業省)

経済産業省では、蓄電池の研究開発を含め、6つの戦略から構成される「次世代自動車戦略」(図1.1-3)を平成20年4月に策定している。日本をEV、PHEVなど次世代自動車の開発・生産拠点にすべく取り組む「全体戦略」、EV、PHEVなどの電動化自動車部品のレアメタルを有効に活用するための技術開発やリサイクルに関連する「資源戦略」、EV、PHEV向けの充電環境を整備する「インフラ整備戦略」、EV、PHEVを社会システムとしてスマート化する「システム戦略」、グローバルな取り組みへの貢献と市場化競争に先んじる「国際標準化戦略」とともに、「電池戦略」は重要な戦略として位置づけられている。

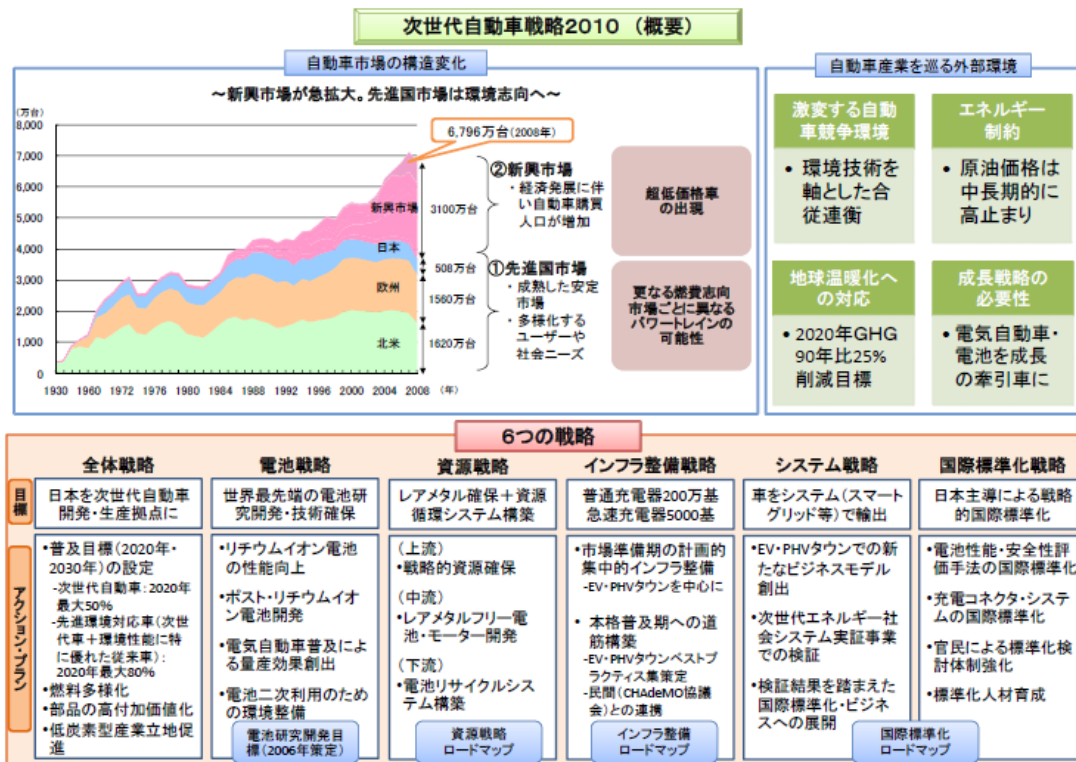


図 1.1-3 次世代自動車戦略における、日本の電池研究の位置づけ
（出所 次世代自動車戦略 経済産業省 平成 20 年 4 月）

国の政策としての方向づけでは、「第3期科学技術基本計画（平成18年3月閣議決定）」において、2030年頃を目処にさらに高性能化・低コストな新しい電池の開発により、クリーンエネルギー自動車の性能向上を図ることを目標に「電力貯蔵技術」が戦略重点科学技術として選定され、また、「経済成長戦略大綱（平成18年7月財政・経済一体改革会議）」においては、新世代自動車向け電池は、世界をリードする新産業創出の重点技術と位置づけられた。その後、「次世代自動車用電池の将来に向けた提言（新世代自動車の基礎となる次世代電池技術に関する研究会；経済産業省 平成18年8月）」、「次世代自動車・燃料イニシアティブ（経済産業省 平成19年5月）」、「Cool Earth－エネルギー革新技術計画（経済産業省 平成20年3月）」を経て、蓄電池は、2006年時点での容量100Wh/kg、価格20万円/kWhに対して、2030年頃には、容量7倍、価格1/40を目指す、重要な戦略的革新技術開発課題として挑戦的な目標値が定められている。

また、原子力事故・震災からの再生、円高への対応・空洞化防止・デフレからの脱却、電力供給不安の解消を最優先課題として「日本再生戦略」が平成24年7月に閣議決定され、グリーン成長戦略が取り纏められた。次世代自動車の普及については、「日本再興戦略（内閣府 平成25年6月）」および「エネルギー基本計画（第4次計画）（経済産業省 平成26年4月）」において、新車販売に占める次世代自動車の割合を2030年までに5～7割とするという目標が、また「自動車産業戦略2014（経済産業省 平成26年11月）」では次世代自動車戦略2010の目標を踏襲して、車種別の普及目標をEV・PHEVは2020年で20%、2030年で30%という目標が設定された。

産学官が結集して取り組む本研究事業は、グリーン・イノベーションを目指し、継続的に技術・産業のシーズを創出するとともに、新たなイノベーションのための産学官協働の場作りを担って進めることが大事な使命である。

(2) NEDO が担う蓄電池関連事業と本研究事業の位置づけ

NEDOでは「エネルギーイノベーションプログラム基本計画」に従い、その目標達成に向けて、図1.1-4に示すように、現在4つの蓄電池関連事業を推進している。

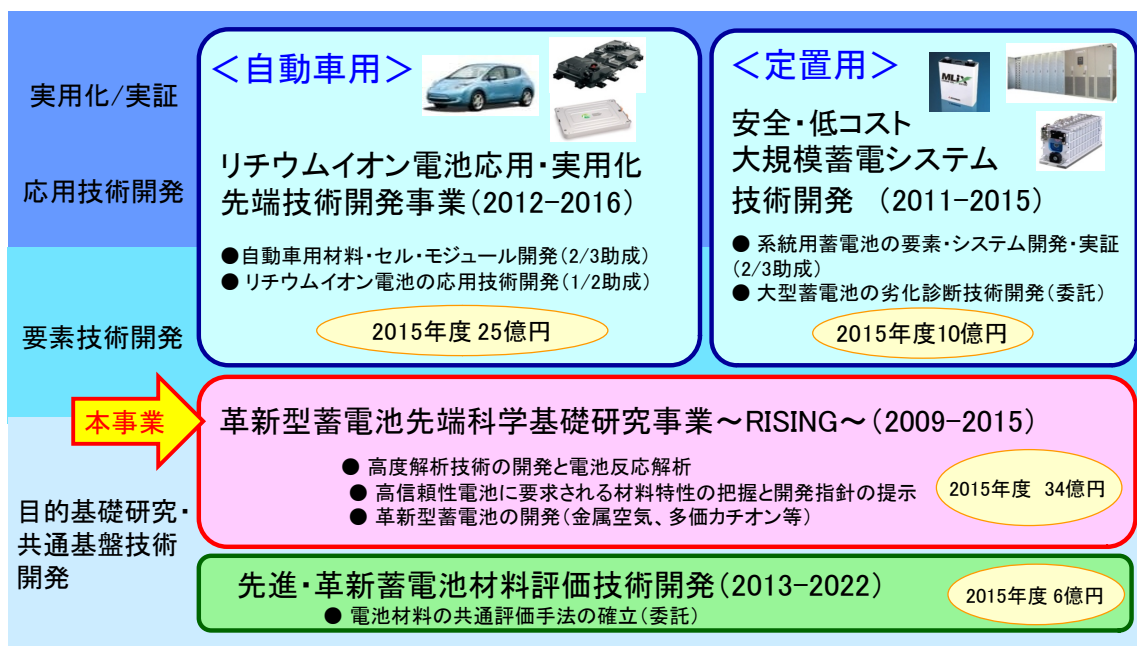


図1.1-4 NEDO蓄電池関連事業における本研究事業の位置づけ

具体的には、2020年代の実用化を目標に、車載用蓄電池についてはエネルギー密度・出力密度の向上及び低コスト化を目指す「リチウムイオン電池応用・実用化先端技術開発」、定置用蓄電池については長寿命かつ低コストで安全性の高い蓄電システム技術開発を目指す「安全・低コスト大規模蓄電システム技術開発」を実施している。また、蓄電池産業における共通的な基礎・基盤技術として、蓄電池材料の開発効率を飛躍的に向上させるための材料評価技術の開発として、「先進・革新蓄電池材料評価技術開発」を実施している。

さらに、本研究事業では、

- ・ 電池の基礎的な反応メカニズムを解明することによって、既存の蓄電池の更なる安全性等の信頼性向上、並びにガソリン車並の走行性能を有する本格的電気自動車用の蓄電池（革新型蓄電池）の実現に向けた基礎技術を確立する。
- ・ 本研究の実施によってリチウムイオン電池の飛躍的な性能向上、安全性等の信頼性向上、並びに革新型蓄電池の早期実用化が実現されることによって、電気自動車、プラグインハイブリッド自動車等の航続距離が伸びる等、走行性能向上に貢献する。
- ・ その結果、ガソリン車と比較してCO₂ 排出量が1/4 程度になる電気自動車等が本格的に普及することで、CO₂ 排出量の大幅削減と我が国が強みを有する自動車および蓄電池産業の競争力強化に貢献する。

という狙いの下に、

- ・ 本事業で開発された解析技術及び同技術により解明された反応現象・メカニズムの知見が、国内企業によって実用蓄電池（リチウムイオン電池等）の課題解決（市場競争力に繋がる高性能化、低コスト化、長寿命化及び安全性向上等）に利活用されること。

また、ガソリン車並みの走行距離を有する電気自動車の実現に向けた国内企業あるいは今後の国家プロジェクト等による革新型蓄電池の研究開発に利活用されること。

- ・本事業で開発された革新型蓄電池の基礎技術（反応原理、新規電極活物質・電解質材料、蓄電池セルの構成・構造等）及び同技術に関する知見が、ガソリン車並みの走行距離を有する電気自動車の実現に向けた国内企業あるいは今後の国家プロジェクト等による革新型蓄電池の研究開発に利活用されること。

を実用化における目標と定め、2030年代における我が国の蓄電池産業の競争力強化に向けて、LIBの性能を凌駕する革新型蓄電池の基礎技術の確立に取り組んでいる。

本研究事業開始時点では、日本はLIBの研究範囲も広く世界をリードしており、また、LIB、EV、HEVのグローバル市場シェアで優位にあり、技術開発と事業開発の総合評価でトップレベルにあった。しかしながら、近年、LIB技術分野は温暖化対策への切札として、容量（エネルギー密度）や信頼性に優れた新型電池のビジネス機会獲得を目指した激しい競争時代に入っている。日本は、中国、韓国に対して研究開発レベルは先行しているものの、LIB市場は中国、韓国の追い上げが激しくなっている。また、世界的な先駆けとなる、インパクトの高い新電極材料などの基礎研究成果は欧米の研究機関から出ており、その点では基礎研究レベルは欧米が強力なライバルである。かかる状況下で、現状優位性を維持し、グローバルな低炭素社会シフトへの中で、事業化機会を他国に先んじて獲得し続けるためには、本研究事業が担う、革新的な基礎技術分野の研究開発がとりわけ重要になっている。

平成26年6月に閣議決定された「日本再興戦略 改訂2014」において、技術シーズを事業化に結び付ける「橋渡し」機能の強化が挙げられ、産業技術総合研究所及びNEDOにおいて先行的に取り組み、適切に進捗状況の把握・評価を行い、その結果を受け、「橋渡し」機能を担うべき他の研究開発法人に対し、対象分野や各機関等の業務の特性等を踏まえ展開することを期待することが明記された（図1.1-5）。

本研究事業は大学・公的研究機関と企業による共同の基礎研究の成果を迅速に事業化に結び付けることを目指した事業であり、それをナショナルプロジェクトとしてNEDOが深く運営に関わりながら推進することは、まさにNEDOが期待されている「橋渡し」機能の先駆けの取組である。

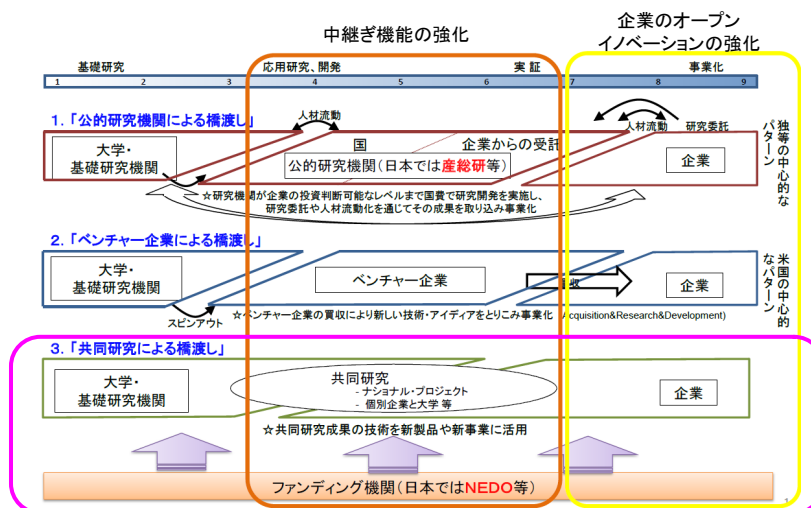


図 1.1-5 NEDO の橋渡し機能への期待

(3) NEDO が関与することの意義

我が国のこれまでの「LIBに関連する技術開発と市場開発」での競争優位を活かし、次代の革新的な蓄電池技術を創出し、国、地球、各レベルでの、グローバルな地球環境維持へのエネルギーシフトの大変革とビジネス機会獲得に資するため、本研究事業は不可欠である。

革新的な蓄電池を目指し、本研究事業では従来からのLIBとポストLIBの二つの研究を展開している。

例えば、LIBにおいては、様々な材料や反応界面における現象解明が現状まだ不十分である。現象論的には捉えられていても、反応メカニズムからの解明や、ナノレベルでの解明までは行えてはいないのが現状である。反応界面の現象は材料の局所的な変化を伴うために、電池が作動している状態での現象解明が重要であり、その結果が材料の創出や界面の制御に極めて有益である。電池の耐久性・安全性・信頼性といった工業的に求められる諸特性を論理的に明示するには、これらのメカニズムや材料の限界を元にしなければ困難である。電池を構成する種々の電極材料や電解質の材料系や反応界面における電気化学反応のメカニズム解明を元に、電池セルとしての安定な充放電を制御できるレベルに応用していくことになる。電池内部での、温度差、濃度差、イオンの拡散、電位などの変化や価数の変化などにより、構成元素間や材料における反応速度の違いや異種反応を制御し、局所構造とセル内の反応メカニズム、界面現象、材料や界面の構成・修飾方法について解明していかなければならない。

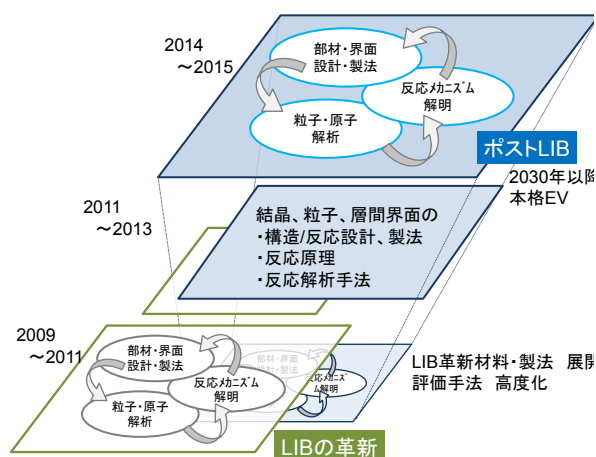
また、ポストLIBといった新概念の創出を伴うより高い目標を実現するためにも、反応メカニズムや材料の特性を論理的に明らかにしていくことは不可欠である。

本研究事業では、「粒子・原子レベルでの電気化学反応の高度な解析」、「解析結果に基づく反応メカニズム原理の解明」、「電極、界面の部材設計および修飾製法」、この3つのアプローチを、有機的に連携して三位一体で進めることで、ブレークスルーの実現に取り組んでいる。

従来の「経験と勘に頼り、“やってみる”技術」から電池の中身を作動状態で照らし出す解析技術を駆使して「“理詰め”で発展させる、新発想とその検証 Begin with the Basics」を基本方針として取り組んでいる。

我が国は、SPring-8の放射光、J-PARCの中性子と、世界トップレベルの高度な、原子・分子レベルの電子状態や結晶構造を

解析する技術を有している。これを電池の反応メカニズム研究向けに高度に特化し、本研究事業の世界トップとなる強み技術のひとつとすべく進められており、すでに、1ms、10nmレベルで、時間空間分解能の手法を開発し、平成24年度に放射光および中性子の専用ビームラインを完成さ



SPring-8 放射光
(BL28XU)



J-PARC 中性子
(SPICA)

図 1.1-6 革新型蓄電池開発の研究アプローチ

せた（図1.1-6）。

このような高度な基礎科学領域への挑戦アプローチを進めつつ、グローバルに急進展している、各国政策主導での技術開発や市場整備投資の強化状況や、企業による産業化競争状況に応じ、素早く的確に、市場投入可能な技術へのトランスファーを図ることが不可欠である。

グローバルにLIBの研究業績で世界のトップリーダーのひとつである京都大学を拠点として、学内多分野の研究者が集い、LIBや先進材料や解析技術で世界的に特徴ある研究実績のある、大学、公的研究機関が連携して研究ネットワークを組み、自動車、電池、両業界からは、グロ



図 1.1-7 京都大学を拠点とした産学の研究者が集結した集中拠点

ーバルに優位を築いてきた事業活動を通じ、基礎から応用への技術開発経験のある技術者が拠点に集結した。平成27年4月時点で、13大学・4研究機関・13企業からなる拠点研究を推進している。さらに、NEDOが拠点に常駐して研究開発マネジメントを連携して担い、強い産学官連携体制を構築している。この体制により初めて、大きな塊の技術課題を設定して、基礎から製品出口まで一貫した技術創出を図り、また、グローバルな競争状況下で、予想を超えて進展する状況変化にフレキシブルに素早く対応して、研究開発に関わる種々のマネジメント方策を産学官で連携して進めうる、新たな「協創の場」作りを進めることができる（図1.1-7）。

これら世界トップレベルの蓄電池専用ビームラインの活用、産学官連携による拠点研究の運営により、難易度の高い新概念の創出を要する革新型蓄電池の実現を可能とするものであり、本研究事業の必要性は明白であり、NEDOの関与が不可欠な事業と考えられる。

本研究事業開始後、諮問第11号「科学技術に関する基本政策について」に対する答申（総合科学技術会議 平成22年12月24日）に「蓄電池重要性」が引き続き織込まれ、また、平成23年度概算要求の科学・技術関係施策の優先度判定では、平成21年度の「S判定」に続き「優先」判定を受けている。その後、最終年度である平成27年度においても、平成26年末の総合科学技術・イノベーション会議での平成27年度予算編成の中で、「科学技術重要施策アクションプランによる重点化対象」に選定されている。

従来の一般的なプロジェクトでは、個別課題に分解して、大学・研究機関・企業が、分散・分担して取り組むスタイルであり、大きな塊の技術課題目標に向け、相互の相乗作用を活かし、研究開発の質と加速を図るのは難しい。欧米が日本に倣うように大規模プロジェクトを計画推進し始めているが、日本キャッチアップ目標を掲げ、分散連携スタイルが主であり、出口につなぐ実効ある研究として軌道にのるには時間がかかると予測される。また、中国は元より産学官一体で、韓国は産業化サイドからの取り組みを政策的に強化している。

このような各国の取り組みに対し、日本は、産学官一体の陣容で研究スピードを上げて取り組む研究開発マネジメントが必須となる。また、研究進展と内外の情勢変化に応じて、機を捉えてフレキシブルに体制強化を進めることが重要である。

(4) 実施の効果

蓄電池研究開発のグローバルな競争激化は、地球規模でのCO₂削減の源泉となるコア技術ゆえであり、継続的に他国に先んじて革新技術を創出できなければ、先進電動化車両の事業機会を失い、旧来の車両は市場から撤退を余儀なくされる。つまり、投資の原資を失えば、次への事業化投資は勿論、研究開発投資縮小への連鎖反応も招くことになり、二重三重に再起が難しくなる。

本研究事業の開発成果（解析技術及び革新電池）の国内産業界への普及・定着により、

- ・世界に先駆けた高性能な次世代自動車の市場投入による我が国のトップシェアの維持、
- ・次世代自動車普及による温室効果ガスの削減、自動車燃料の多様化（再生可能エネルギー活用）

という直接的な効果が期待できる。

投資対効果の観点からも、直電池そのものの市場規模は2030年で約20兆円、蓄電池を応用した機器・システム・社会インフラについても数百兆円の市場の創出に貢献し、本研究事業の総投資額224億円に対して、十分な投資対効果が得られるといえる。

これらの直接的な効果に加え、本研究事業の実施により以下のような波及効果が期待できる。まず、多様な専門家が結集して、多様なアプローチで一つのゴールに向かうことにより、新しい基礎科学分野の開拓にも波及することを期待できる。また、結集した企業研究者が多様な基礎技術を身につけ、将来の事業化開発力を強めることへの波及も期待できる。拠点をコアに参画している、大学、公的研究機関、企業、それぞれの相互の連携も、相補というよりは複合相乗して、これらの力のシナジーにより高度な研究開発を目指すことができる。放射光や中性子、核磁気共鳴など、それ自体も世界トップレベルの解析技術の研究者が、蓄電池が抱えている、固体物性、界面化学反応、結晶化学などに関わる複合的な課題解決を通じて、課題を理解共有することにより、オープンに深く探求できる場を形成することができる。これらのシナジーの中から革新的なアイデアを生み出すことが求められている。さらには、将来を担う若手研究者や企業開発者が成長する機会としても、重要な場となる。本研究事業中は勿論のこと、終了後についても、関連機関との連携の元に、基礎技術開拓を継続できるような、世界をリードする拠点としての位置づけが重要となってくる。

1. 2 事業目的の妥当性

(1) リチウムイオン電池市場に関する各国の競争力

携帯電話、ノートパソコン等の民生用 LIB 市場において、我が国企業の世界シェアは 2000 年度においては 93%とほぼ市場を独占していましたが、コスト競争力の強みや政府支援などを背景に、韓国企業、更には中国企業が急速に追い上げ、我が国企業のシェアは 2013 年度において 23%程度まで落ち込んでいます（図 1.2-1）。

民生用電池は今後も市場拡大が見込まれることに加えて、出力が不安定な再生可能エネルギーの大量導入時における電力貯蔵や電力系統の安定化対策、EV 等の次世代自動車の本格的な導入・普及においても蓄電池は重要な技術であり、今後、市場が大きく成長すると共に、世界的な企業間競争が激化することが予想される。

EV 用 LIB 市場はまだ立ち上がったばかりであり日本市場がリードしているが、民生用 LIB 同様、各国の急速な追い上げが予想され、特に韓国、中国の動向には注意を払う必要がある（図 1.2-2）。

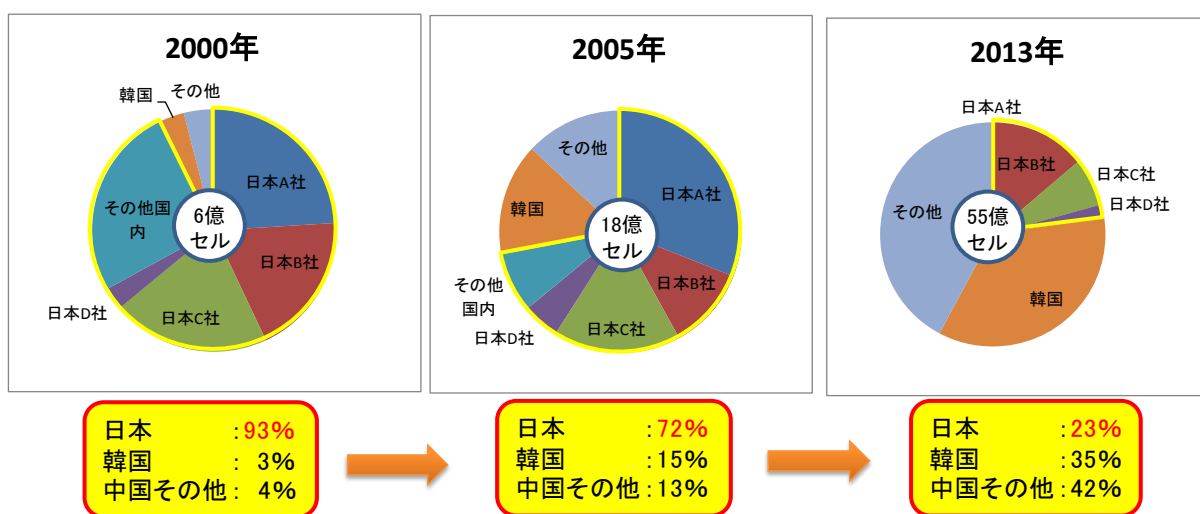


図 1.2-1 民生用小型 LIB の世界シェア推移（数量ベース）

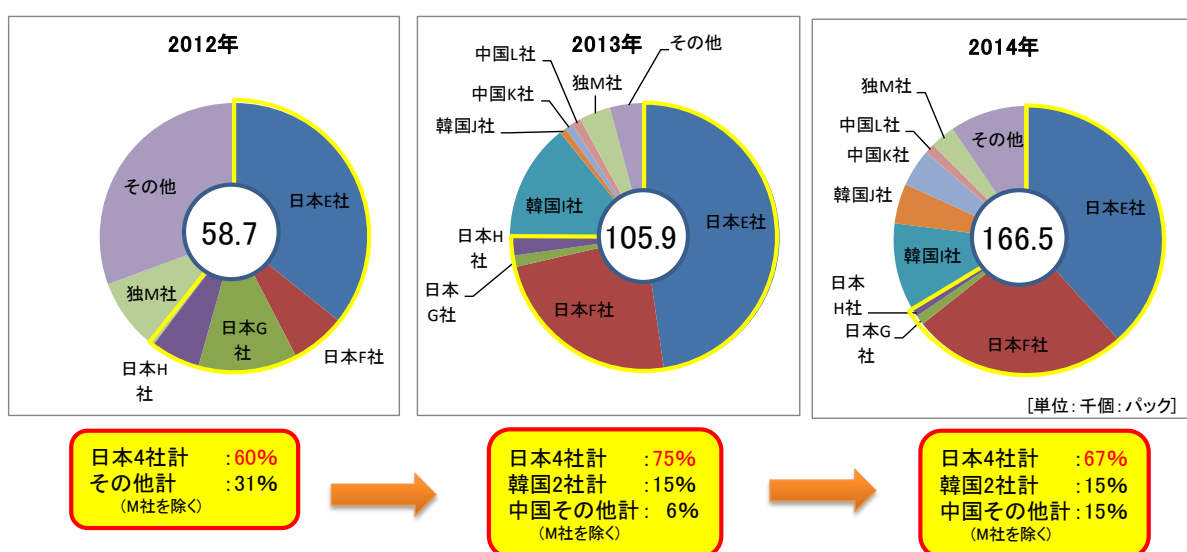


図 1.2-2 EV 用 LIB の世界シェア推移（数量ベース）

出所 富士経済推計

(2) 蓄電池の研究開発と事業化に関する各国の競争力

我が国では、主に経済産業省と文部科学省が蓄電池の研究開発事業を行っている。日本国内における NEDO 蓄電池関連事業以外の主要な蓄電池および周辺技術開発プログラムでは、文部科学省では、「戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発(ALCA) 次世代蓄電池研究加速プロジェクト (ALCA-SPRING)」において、次世代蓄電池について物性物理等の異分野を融合させ、要素技術から蓄電システム最適化を含めて、産業界への橋渡しを目指して基礎研究を実施している。研究開発体制としては、大学・公的研究機関を中心として有望な複数の電池毎にチームを編成してこれらの研究者をつないだバーチャルネットワーク方式を採用し、研究開発を推進している。また、NEDO で実施している「先進・革新蓄電池材料評価技術開発」では、上記の文部科学省プロジェクトの成果を産業界に円滑にバトンタッチするための取組を行うことになっており、両プロジェクトの密接な連携を行うために、文部科学省、経済産業省及び関係機関で構成されるガバナリングボードを設置している。

図 1.2-3 のグラフは各国が公表している蓄電池開発におけるエネルギー密度の目標値を、実用化時期を横軸としてプロットしたものである。各国の事情により目標値の置き方や導入時期が異なっているが、総じて日本は他国に先行して世界トップの目標ガイドを掲げて取り組んでおり、現在の目標が達成できれば実用化時に競争力は確保できるものと考えられるが、円高、韓国・中国の追い上げもあり、目標を早期に達成できるよう一層の継続強化が必要である。

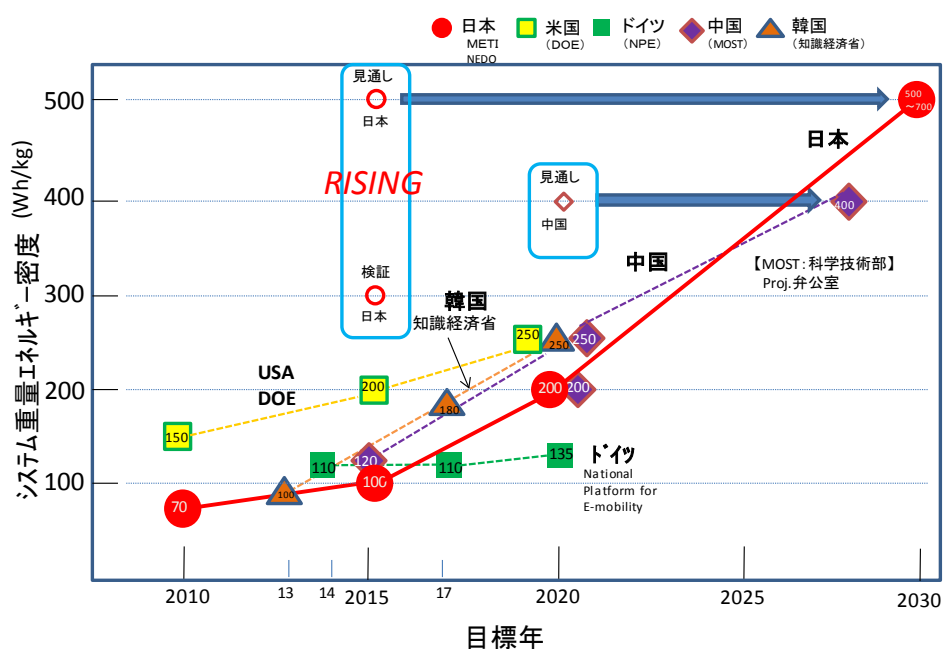


図 1.2-3 主要国のエネルギー密度向上の展望

出所 各国の公表内容から NEDO まとめ

以下、各国毎に情勢を示す。

a. 米国

1) DOE 自動車技術局のプロジェクト

エネルギー省 (DOE) の自動車技術局 (Vehicle Technologies Office : VTO) は、年間 2 億

円ドル規模の予算を拠出して、総合的な車載用蓄電池の技術開発プロジェクト「Vehicle Technologies Battery R&D」を推進している。このプロジェクトは、下記①～⑤のテーマで構成されており、①及び②が民間企業主体、③～⑤が国立研究所・大学主体で取り組まれている。

- ① The EV Everywhere Challenge
- ② Advanced Battery Development
- ③ Battery Testing, Analysis, and Design
- ④ Applied Battery Research for Transportation(ABR)
- ⑤ Focused Fundamental Materials Research, or Batteries for Advanced Transportation Technologies (BATT)

①のテーマは、2012年のオバマ大統領の声明「The EV Everywhere Grand Challenge」(2022年までにEVをガソリン車並みに手頃なものにする。)に基づき実施されている。

②のテーマにおいては、ビッグスリー (Chrysler、Ford、GM) を幹事会社とするコンソーシアム「The United States Advanced Battery Consortium」 (USABC)が主導して、複数タイプの車載用蓄電池がフルスケールサイズで開発されている。Johnson Controls、3M、Maxwell等の米国電池・化学メーカーに加え、LG Chemical、SK Innovation、Dow Kokam、Saft等の海外電池メーカーも参加している。また、このテーマにおいては、国立エネルギー技術研究所 (NETL) の管理の下、様々な先進的な電池セル、材料、部品等の開発や、中小企業技術革新研究プログラム (Small Business Innovation Research : SBIR) の資金提供を受けた中小企業・ベンチャーによる初期的なR&Dが行われている。

③のテーマにおいては、上記の国立研究所及び国立再生エネルギー技術研究所によってEV・PHEV、車載用リチウムイオン電池、充電インフラ等の経済性・ライフサイクル評価や電池の2次利用・リサイクルに関する検討が行われている。また、Argonne国立研究所、Idaho国立研究所及びSandia国立研究所によって車載用リチウムイオン電池の性能・耐久性試験法の開発、国立再生エネルギー技術研究所、Oak Ridge国立研究所、GMによって車載用リチウムイオン電池の計算機シミュレーション技術の開発等が行われている。

さらに、④及び⑤のテーマでは、上記した国立研究所、California大学、California大学 Berkley・San Diego校、Texas大学等が先進的なリチウムイオン電池の電極・電解質材料の開発、リチウムイオン電池の特性解析・モデリング、革新型蓄電池の基礎的研究等に取り組んでいる。

2) DOE エネルギー先端研究計画局のプロジェクト

DOEのエネルギー先端研究計画局 (Advanced Research Projects Agency-Energy : ARPA-E) が所管している車載用蓄電池の技術開発プロジェクトについて、その概要を以下に示す。

① Batteries for Electrical Energy Storage in Transportation (BEEST)

2010年～2013年の3年間、予算総額約3,500万ドルで実施された。一充電で480km以上の走行を可能とする車載用蓄電池の開発を目的として、開発目標として重量エネルギー密度200Wh/kg、体積エネルギー密度300Wh/L、コスト250ドル/kWhが設定された。

② Robust Affordable Next Generation EV-Storage (RANGE)

2013年に開始されたプロジェクトである。開発予算の総額は約2,000万ドルである。車載用蓄電池及び電池システムのロバスト性を向上させることによって、電池システム全体のオーバ

ーヘッドを軽減し、電池コンパクト化（230Wh/L）や低コスト化（100～125ドル/kWh）等を達成することを目指している。本プロジェクトには12の企業、国立研究所、大学等が参画しているが、企業2社（Solid Power、Bettergy）、Oak Ridge国立研究所、Maryland大学が全固体電池の開発に取り組んでいる。また、水系リチウムイオン電池、亜鉛空気電池、リチウム硫黄電池等の研究開発も行われている。

③ Advanced Management and Protection of Energy Storage Devices (AMPED)

車載用蓄電池や系統用蓄電池の安全性・性能・寿命を大幅に改善し得る高度なセンシング技術や制御技術の開発を目的としたプロジェクトである。2012年～2015年の3年間で約3,000万ドルの予算が計画されている。

3) DOE 科学局のプロジェクト

DOEの科学局（Office of Science）が所管している「Basic Energy Science」（BES）プログラムにおいて、2012年11月、次世代蓄電池（車載用／定置用）の研究拠点として「Joint Center for Energy Storage Research」（JCESR）がArgonne国立研究所に設立されている。開発予算総額は1億2,500万ドル（5年間）の予定である。開発目標は5年以内にエネルギー密度5倍、コスト1/5のポストリチウムイオン電池を開発することであり、Argonne国立研究所をリーダーとして5国立研究所、5大学、4企業（Dow Chemical、Applied Materials、Johnson Controls、Clean Energy Trust）が参加している。

b. 欧州

EU、欧州投資銀行、産業界等から官民パートナーシップ「欧州グリーンカー・イニシアティブ」（EGCI）に対して拠出される資金を使い、数多くの車載用蓄電池の技術開発プロジェクトを推進している。1つのプロジェクトに多数のEU加盟国の企業、大学・研究機関が参加するコンソーシアム方式で実施されている。

リチウムイオン電池関連のプロジェクトでは、高性能化・低コスト化に取り組むプロジェクトが多いが、量産プロセス開発やリサイクル技術の開発等に取り組むプロジェクトもある。革新型蓄電池関連のプロジェクトは5つあり、その内訳はリチウム硫黄電池が2件、リチウム空気電池が2件、鉄空気電池が1件である。

ドイツはEUのECGIとは別に独自の技術開発政策を展開している。国家Eモビリティ・プラットフォームの方針に基き、主にドイツ連邦教育研究省（BMBF）が資金を拠出し、LIB2015、KLIBなど主に車載用LIBの開発プロジェクトを多数、推進している。また、蓄電池の基礎研究から応用技術までを対象とした集中研究拠点として、MEET（ミュンスター電気化学エネルギー技術センター）とHIU（ヘルムホルツ電気化学エネルギー貯蔵ウルム研究所）を設立している。

c. 中国

車載用蓄電池の技術開発は、「国家ハイテク研究発展計画」（863計画）の第12次5ケ年計画（2011年～2015年）の枠組みで実施されている。2012年には、次世代自動車に特化した新プログラム「Industrialization Technology Innovation Project of New Energy Vehicles」が立上げられ、開発予算総額約3億元のうち60%が車載用蓄電池の開発に割り当てられている。

2020年の開発目標は重量当たりエネルギー密度が300Wh/kg、サイクル寿命が3,000回、バッテリーコストが1,500元/kWh（2.5万円/kWh）と報告されている。この目標達成に向けて、正極材ではリン酸金属塩リチウム、三元系、リチウム過剰マンガン系固溶体、負極材では黒鉛、シリコン系、チタン酸リチウム(LTO)等を用いたリチウムイオン電池の開発が行われている。

また、「中国国家重点基礎研究発展計画」(973計画)においては、エネルギー密度で300Wh/kg以上を目標としたリチウム硫黄電池やリチウム空気電池等の革新型蓄電池の基礎研究も行われている。

d. 韓国

韓国政府は、2010年4月、地球温暖化対策の推進と環境科学技術産業（グリーン産業）の育成を関連付けて規定し、これを経済成長の新たな牽引力にすることを目指した「低炭素グリーン成長基本法」を施行した。同法に基づき、2010年7月、二次電池を韓国の次世代の基幹産業へと育成することを目指した2020年までの長期計画である「二次電池の競争力強化に向けた統合ロードマップ」を発表した。この計画においては、韓国は小型民生用の競争力では日本と同等であるものの、中大型の技術力は日本に相当に劣るとし、中大型市場を狙った研究開発に4～5兆ウォンを投資するとしている。

さらに、2012年に発表した「揚水発電を代替する中大型エネルギー貯蔵技術開発及び産業化推進」では、中長期的に価格・寿命・容量で画期的なエネルギー貯蔵技術（マグネシウム電池、リチウム金属電池、全固体電池等）の開発を推進するとしている。

なお、LG Chemical、SK Innovation、Dow Kokamは、米国の動向で述べたDOEの技術開発プロジェクト「Vehicle Technologies Battery R&D」に参加している。一方、Samsung SDIは、EV用の開発目標として、2015年までに電池コスト350ユーロ/kWh、サイクル寿命3,000回、航続距離100～150km、生涯走行距離30万kmを掲げている。

このようにLIBおよびポストLIBの革新的な性能向上に向け、日本の取り組みが先んじているものの、今後、世界各国の急速な追い上げが予想される。研究開発力では、日本、米国、EUがリードしており、潜在ポテンシャルでは中国が2番手に位置し、事業化支援への国家的な取組としては、日本、米国、中国、韓国がリードしている。急成長している大きな市場機会を自国内にも持つ中国は、自国の事業機会を元にグローバルにもリーダーとなるポテンシャルがあり、日本にとっては最大のライバルとなる可能性があるため、今後の動向には注意を払わなければならない。

上記（1）および（2）に示した蓄電池に係る国際競争力の状況、内外の技術開発動向から見て、本研究事業の目的は妥当であると判断される。

第2章 研究開発のマネジメントについて

2.1 事業の立上げ

(1) 背景・経緯

本研究事業は、蓄電池の革新を目指した基礎研究を行うことにより、2030年に500Wh/kgの蓄電池開発に結びつく基礎的な知見とその開発指針を得ることを目指したものである。この挑戦的な目標を達成するには、これまでの個別的な委託研究や共同研究といった「NEDOの従来スキーム」では難しいことが予想された。検討の結果、本研究事業は大学・研究機関や、競合企業を越えて、日本国内の英知を結集させたコンソーシアム形式の研究拠点を設置して推進することとした。さらに、NEDOとしては初の試みである現場密着型の研究マネジメントの推進、つまり拠点における組織的な研究開発ならびに研究開発管理に挑戦することとした。初めての「直轄型共同研究」の適用に際しては、以下の点を留意した。

- ・従来の蓄電池プロジェクトが「応用技術」「システム」を主流としているのに対して、本研究事業は「基礎研究」、「材料（物質・界面）」に立ち帰った先端科学の取り組みが重要
- ・諸外国の国家政策レベルを巻き込んだ技術開発競争に打ち勝ち、「蓄電池技術立国日本」を実現するためには広く英知を結集することが必要不可欠
- ・競合する企業の集結を可能にする、単独では実現不可能な、高度な共通基盤技術の求心力

本研究事業の実施にあたっては、NEDOが2008年に策定した「次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ」における産学官からの各種ヒアリングに加え、国内外の技術開発動向等を幅広く情報収集を行うとともに、様々な企業への個別ヒアリング、産学官による検討会、200名超の参加者によるワークショップ（2009年1月）等、様々な論議を積み重ねて本研究事業の根幹となる基本計画の検討に着手した。さらに、NEDOホームページ上で事業概要を公表して意見を求める「NEDO POST」制度により、一般国民からの意見を幅広く募集を行い、基本計画策定へとつなげた。

本研究事業は2009年6月の公募採択決定を経て、同年7月から事業が開始された。これらの流れを図2.1-1に示す。



図2.1-1 本研究事業立ち上げまでの準備状況

2009年10月1日には参画機関の関係者が一堂に集まり「RISINGプロジェクト キックオフミーティング」を開催し、本研究事業を本格スタートさせた。なお、本研究事業「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業」は、その英語名称 Research and Development Initiative for Scientific Innovation of New Generation Batteries の頭文字を引用して「RISINGプロジェクト (RISING事業)」と称している。

(2) 本研究事業の目指す姿・ミッション

次に、本研究事業の目指す姿・ミッションについて述べる。「革新型蓄電池の実現」による日本製革新型蓄電池の産業展開を図るべく、本研究事業のミッションとして3つ掲げた。

- ・「真に革新的な蓄電池」の実現
- ・「現象解析の新技术」への挑戦
- ・分野横断的な「新たな蓄電池コミュニティー」の形成



図2.1-2 本研究事業の目指す姿・ミッション

図2.1-2に示すように、2030年「革新型蓄電池の実現」という挑戦的な“山登り”を達成するための第一歩としては、蓄電池内部で発生する現象の理解・解明が極めて重要である。この蓄電池性能の飛躍的な向上につながる現象の理解・解明のために、新たな解析技術の開発と電池反応機構の解明を目指した。特に、電池作動条件下 (operando) でその場解析 (in situ) を可能にする新しい解析技術は世界に先駆けて開発を進めてきたものである。

「現象解析の新技术」開発にあたっては、現在世界最高性能を示し、最も研究の進んだ典型的な材料を使用するLIBを対象にしながら、革新型蓄電池の反応解析にも即応的に適用することができる手法を目指した。また開発した各手法が、実際に企業が開発している最先端の量販型LIBに対し有効であるかも参画企業と共同で検証してきており、本研究事業で開発した解析技術は、すでに国内企業の課題解決に利活用され始めている。

「真に革新的な蓄電池」開発にあたっては、これまでの蓄電池分野の発展経緯を念頭に置き、近年長足の進歩を遂げた燃料電池技術、MEMS技術、ナノ材料技術など知見の積極的な活用も目指した。特に、電解質やナノ界面の制御など新概念の蓄電池開発を進めるため、可能性の検証、課題の明確化、そして課題克服の方法など、「現象解析の新技术」も積極的に活用して明確化してきた。

こうした取り組みを行っていくことにより本研究事業が、蓄電池研究分野における“情報交差点”としての役割を強め、知見の集積を図ることを可能にすることも目指してきた。すなわち分野横断的な「新たな蓄電池コミュニティ」の形成・発展にも貢献してきている。NEDOが取り組んでいる海外研究機関等との国際連携や、国際ワークショップおよび国際会議などの開催も「蓄電池コミュニティ」の更なる活性化につながる。このコミュニティと関わることによって、電池関連の研究者は自らの成長を実感することができ、大学・研究機関・関連企業等にとっても本研究事業に関わるメリットは大きくなると期待できる。こうして、蓄電池技術立国日本の優位性を拡大して揺るぎないものにすることに貢献する。また、2011年4月に実施した第一回中間評価の結果を受けて、2012年6月に追加公募を実施し、同年9月から新たな参画機関が加わった体制で事業を推進した。これも「蓄電池コミュニティ」の形成・発展に大きく影響している。

2. 2 研究開発目標

(1) 本研究事業の最終目標

本研究事業の最終目標を図2.2-1に示す。本研究事業においては第一に、革新型蓄電池を手戻りなく創製するために極めて有用な道具として、電池作動条件下 (operando) でその場解析 (in situ) を可能にする革新的な解析技術を開発する。また解析技術においては、実験と並行して、第一原理計算による普遍的な理論計算手法も開発する。第一原理計算とは、物質の挙動や性質を、経験的パラメータを用いることなく解く計算手法であり、特に本研究開発では、量子力学の基本原則の一つである密度汎関数理論に基づく手法を用いる。

これらの結果、蓄電池現象のメカニズムを解明することが可能になり、電池システムの革新的な開発手法を得ることができる。この開発手法を活用して、2030年に現行技術水準の5倍以上のエネルギー密度 (500Wh/kg) が期待できる新概念に基づく革新型蓄電池系を実現するための、指針提案を目指した。その過程として、3倍以上のエネルギー密度 (300Wh/kg) を検証し、初期サイクル安定性を持つ革新型蓄電池を検証する。またこの開発手法の適用は、企業における蓄電池設計プロセスを大きく効率化させることも可能にし、蓄電池産業の発展に直接的に貢献する。



図2.2-1 本研究事業の最終目標

この目標は自動車搭載用電池を想定し定めたものである。この目標は、世界の主要国の国家的プロジェクト又は国家レベルの取り組みに比較しても大変チャレンジングな目標であったと言え、RISING発足後の各国における新たな蓄電池プロジェクトに対しても極めて大きな影響があった。図2.2-2に示すRISING発足後に始動した各国蓄電池プロジェクトでは、その目標値設定において、基本は日本の数値を意識したものと推測され、同等超えまたは追従する数値を掲げている。

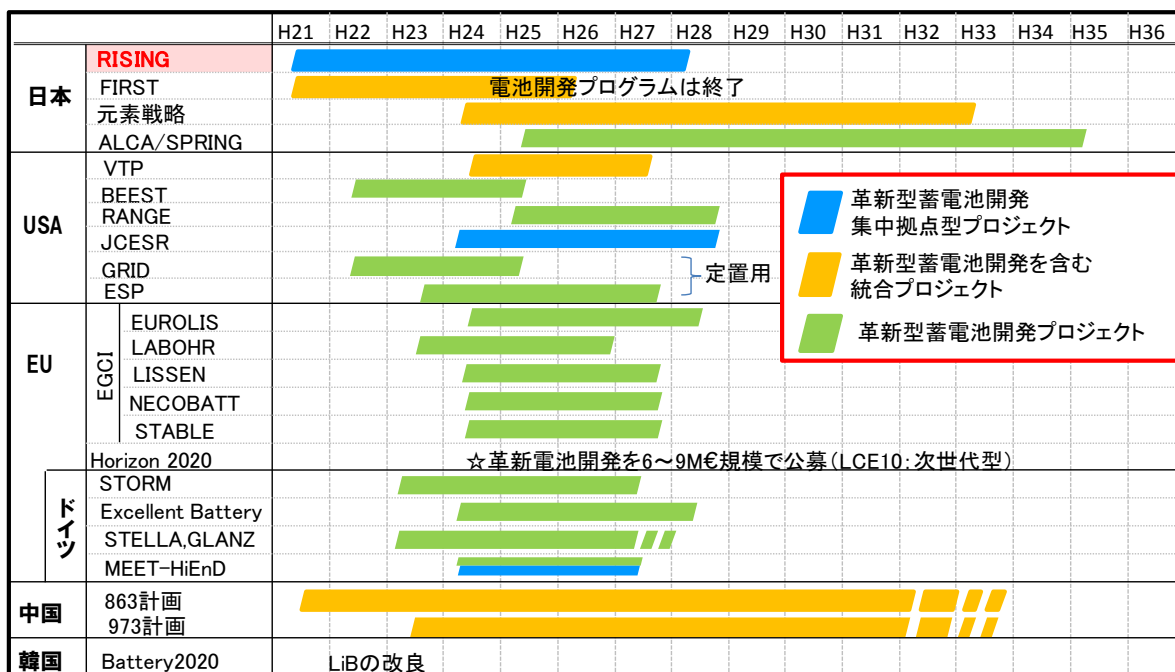


図2.2-2 各国における革新型蓄電池の研究開発プロジェクト

これまでに開発されてきた最も高性能な蓄電池はLIBであり、小型携帯機器用電源として急速な発展を遂げてきたが、未だその限界まで性能が引き出されているとは言えない。LIBはPHEV、EV用電源としても期待されているが、その用途への大幅な導入には、エネルギー密度、パワー密度、耐久性、安全性、温度特性等を大幅に向上させる必要があり、そのための課題は多い。さらにEVの航続距離を拡大させるためには、LIBの性能をはるかに凌駕する画期的な革新型蓄電池（ポストLIB）の開発も強く望まれていた。

LIBの電極は電池活物質、粘結剤、導電剤からなる合剤電極で構成される。合剤電極内では電子伝導性、イオン伝導性が十分に高いことが高性能化の条件である。LIB内の反応は時間的、空間的多階層にわたっている。具体的には、界面電荷移動の進行するサブnmから合剤電極の塗布面積の幅方向の数十cmまでの空間軸、また電荷移動のサブms以下から経時劣化の年月に至るまでの時間軸のダイナミックレンジが大きい。

EV用LIBでは大電流を流すため、活物質、合剤電極、セパレータ中でリチウムイオンの高速な移動が求められる。この時の課題と反応を捉えるスケールの例をいくつか示す。

- ・電極合剤層の電子伝導性の低下
 - 活物質と導電助剤のコンタクトが失われる（サブ $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ ）
- ・合剤層電解質の挙動
 - 大電流下で電解質の分布が不均一となる（ μm ）
- ・活物質－電解質界面層の電荷移動抵抗の変化
 - 活物質の構造変化や表面被膜生成のため有効反応サイトの低下（サブ nm ）
- ・合剤内反応分布
 - 局所より劣化が始まり深さ方向の反応分布が不均一になる（数十 μm ）
- ・電極の大面積化
 - LIBの電極の厚みは数十 μm 程度のため、車用大型電池向けには電極を大面積化する必要がある。そのため、面方向の電流密度分布が不均一になることがあり、局所的に過充電、過放電状態になるため、LIBの劣化を招き、また安全性が低下する。
また数十 μm の厚さ方向にも反応分布があり、また、粒子1個の中にも表面とバルクでは数～数百 nm のオーダーで分布があり、それが劣化や不安全化を招く。

EV用LIBの飛躍的性能向上、また革新型蓄電池の実現のためには、これらの広い空間軸、時間軸のダイナミックレンジに対応でき、かつ電池作動条件下（operando）でその場解析（in situ）を可能にする革新的な解析技術を世界に先駆けて構築することが必要不可欠であった。これら背景から、基本計画としては、（1）高度解析技術の開発（2）電池反応メカニズムの解明（3）革新型蓄電池の基礎研究の3項目を掲げた。

具体的な実施計画の段階では、①「高度解析技術開発」、②「電池反応解析」、③「材料革新」、④「革新型蓄電池開発」の4項目を設定し、項目毎に研究グループを形成して革新型蓄電池の包括的基礎研究を推進した。3つの基本計画と4つの研究グループとの関係について図2.2-3に示す。また、事業の最終目標である頂上目標と4つの研究開発項目・グループとの関係を図2.2-4に示す。加えて、この頂上目標の自動車用電池における位置づけ、開発の方向性を図2.2-5に示す。

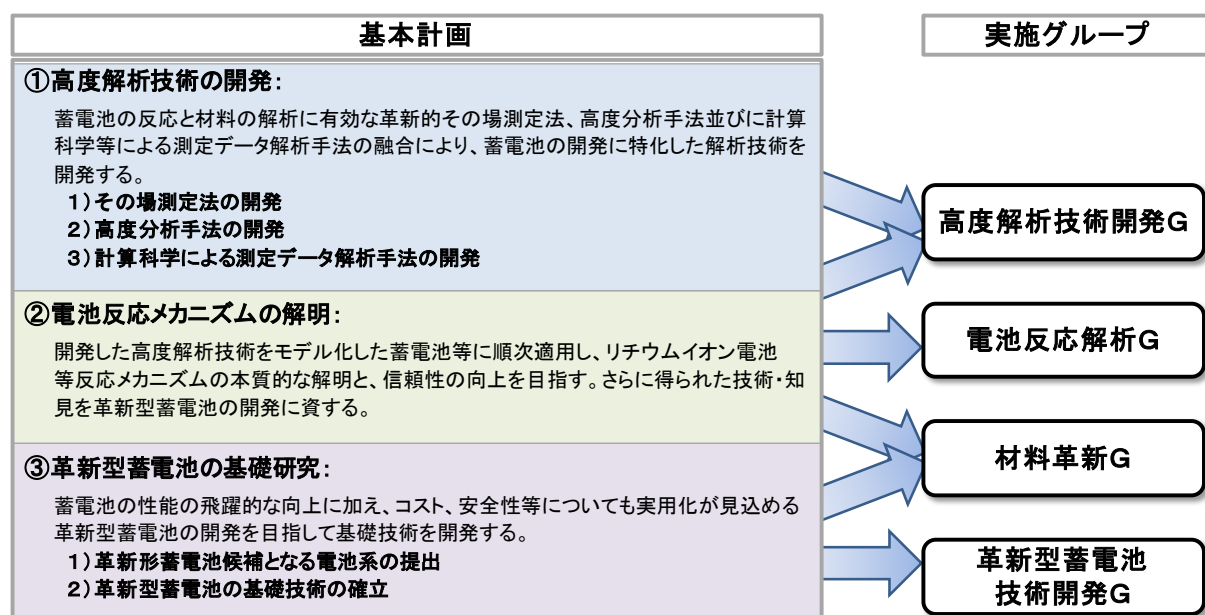


図2.2-3 3つの基本計画と4つの実施グループの関係

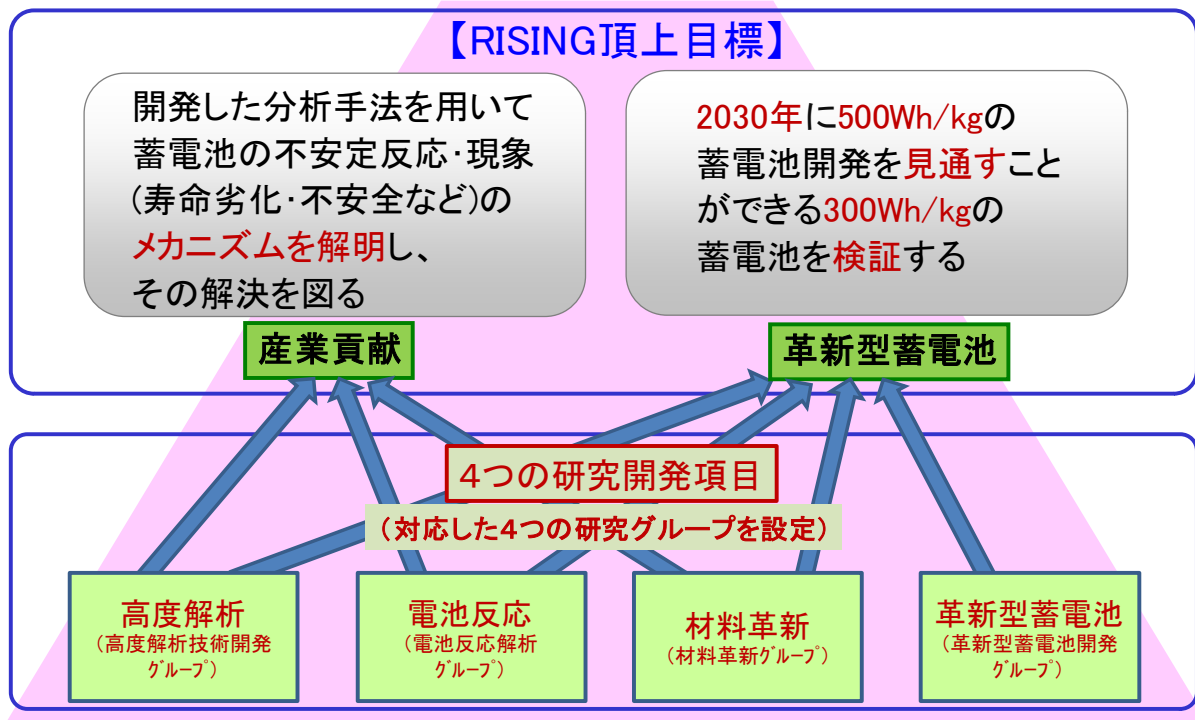


図2.2-4 頂上目標と4つの研究開発項目・グループとの関係

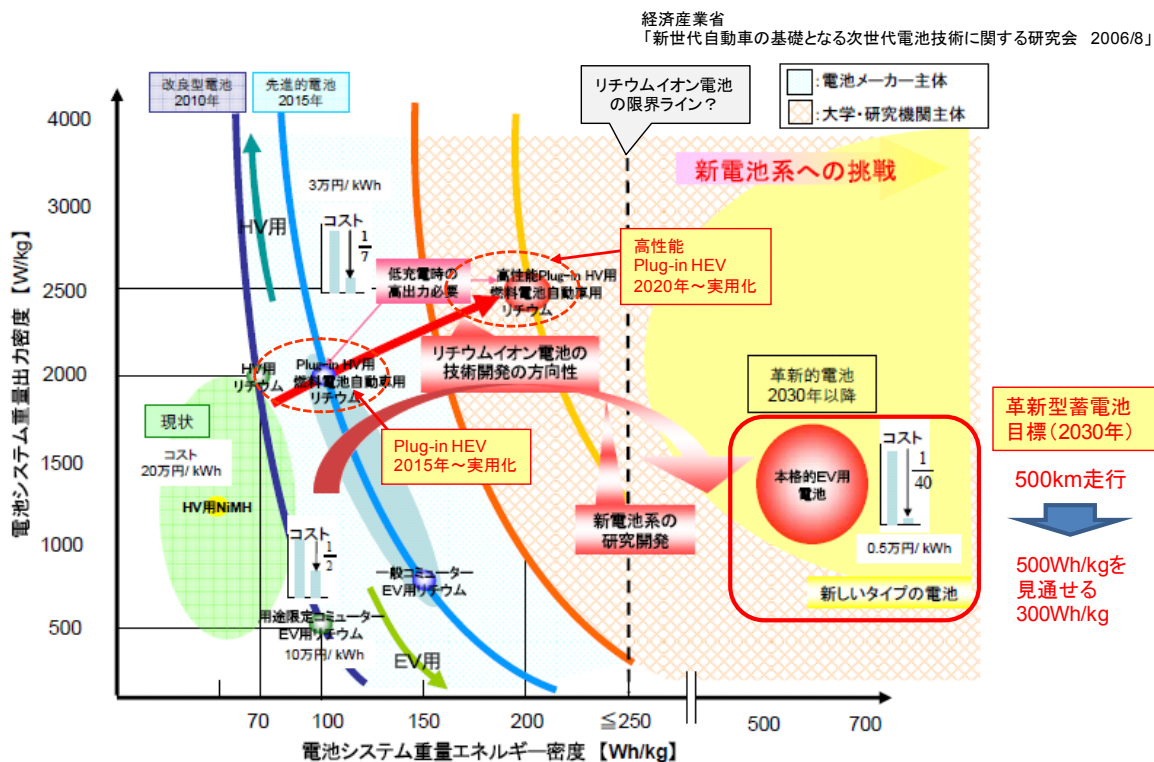


図2.2-5 自動車用電池の開発の方向性

(2) 研究開発項目毎の最終目標

本研究事業が掲げる頂上目標に到達するために、4つの研究開発項目毎に内訳目標を設定した(図2.2-6参照)。第一期では高度解析技術の重点開発、また第二期では高度解析のための専用ビームラインの運用およびその利活用による産業貢献、さらに第三期にかけて解析技術を最大限活用することで革新型蓄電池系開発の重点加速化を図ってきた。

研究開発項目		開発目標	主な取り組み
革新型蓄電池	産業貢献	高度解析技術開発	世界最高の量子ビーム施設等を活用した高度解析技術の開発による現象解明と革新電池指針を提示する
	電池反応解析	ラボスケールの機器利用による各種技術を活用した電池反応解析により、LIB不安定反応現象のメカニズム解明とこれに基づく蓄電池革新の指針を提示する	<ul style="list-style-type: none"> a. LIBの反応について反応過程と速度論的把握を行い反応速度(レート)決定要因を解明する b. レート特性向上のための指針および材料革新の方向付けを得る c. 電池の劣化要因について、レート、充放電深度等との相関を調べる d. 不安全現象過程についてトリガーと初期反応過程を調べ、安全性向上の指針を示す
	材料革新	LIBの反応メカニズム解明等に基づく、長寿命化および安全性等信頼性向上に資するLIB材料開発の指針の確立と、指針に基づき材料を革新する	<ul style="list-style-type: none"> a. LIB正極材料について、高容量化の可能性を見出し、特性が最大値になる組成・合成法を技術として確立する b. 酸化物・合金系の負極材料の応用上の課題について劣化要因の解明と抑制手法を開発する c. 正極活物質の被覆の劣化抑制機構を解明し、界面の高度安定化を実現する
	革新型蓄電池開発	2030年に、500Wh/kgの蓄電池開発を見通すことができる、300Wh/kgの蓄電池を検証する	電解質制御に基づく新概念の革新型蓄電池を創出し、目標達成の到達点、実用化課題、および適用技術を明確にする 【革新電池候補】 <ul style="list-style-type: none"> a. 亜鉛-空気電池 b. ナノ界面制御電池 c. 硫化物電池 d. リチウム-空気電池 e. 多価金属蓄電池

図2.2-6 4つの研究開発項目毎の開発目標

2. 3 研究開発計画

本研究事業の実施期間は 2009 年度から 2015 年度までの 7 年間である。フェーズを大きく 3 つに分けて、成果展開による産業貢献と革新型蓄電池の実現を目指している。

- 第一期・・・解析手法の開発・整備と新概念蓄電池候補の検討
- 第二期・・・反応機構解明と革新型蓄電池の方向付け
- 第三期・・・技術確立と成果の実用化検証

本研究事業の全体計画を図 2.3-1 に示す。また、全体計画を支える 4 つの研究開発項目の関係を図 2.3-2 に、4 つの研究開発項目の計画概要を図 2.3-3 に示す。

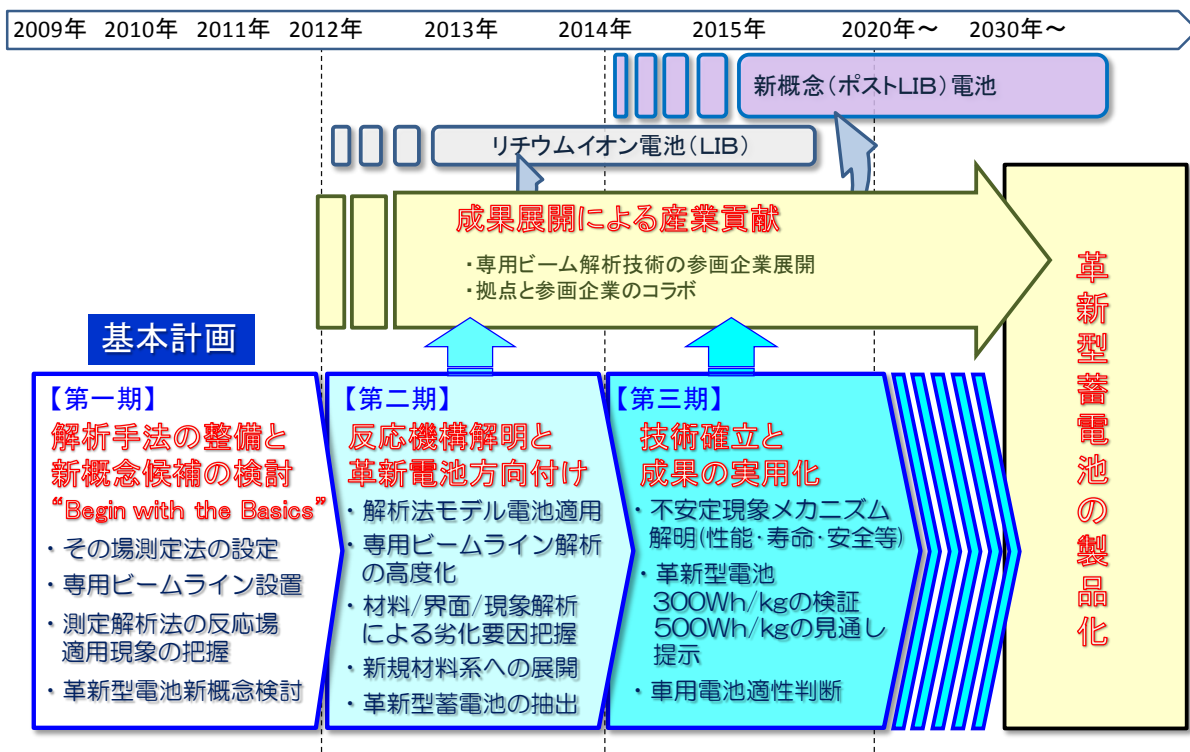


図2.3-1 本研究事業の全体計画

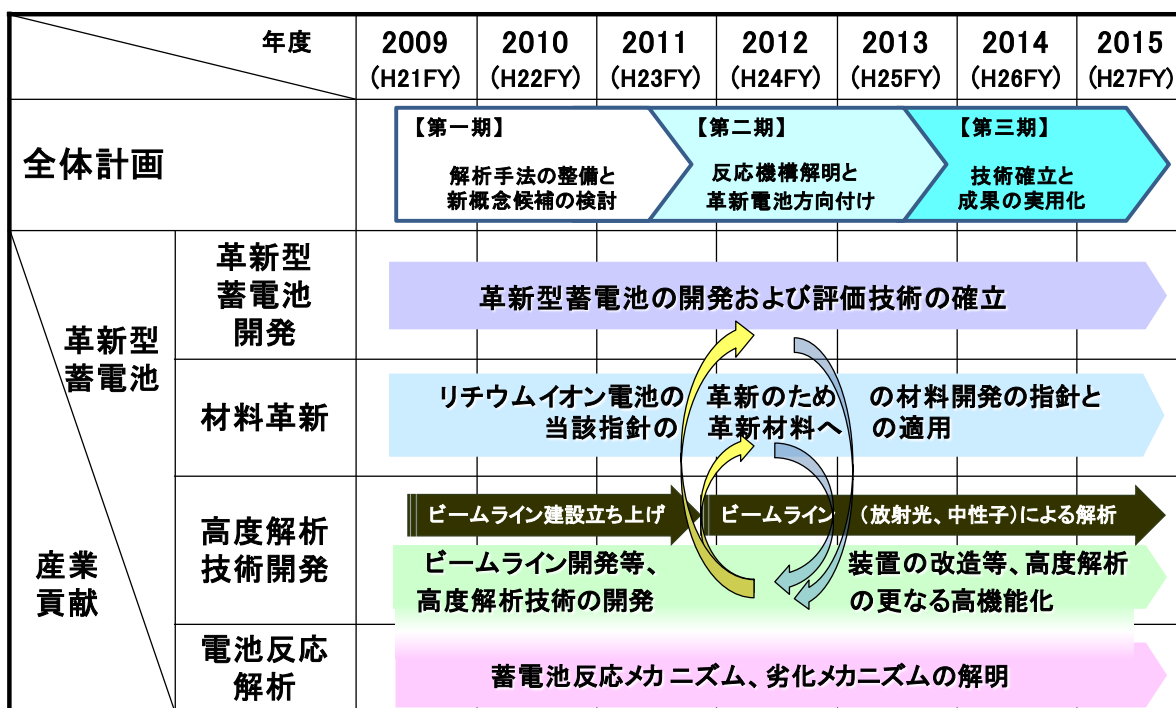


図 2.3-2 全体計画を支える 4 つの研究開発項目の関係

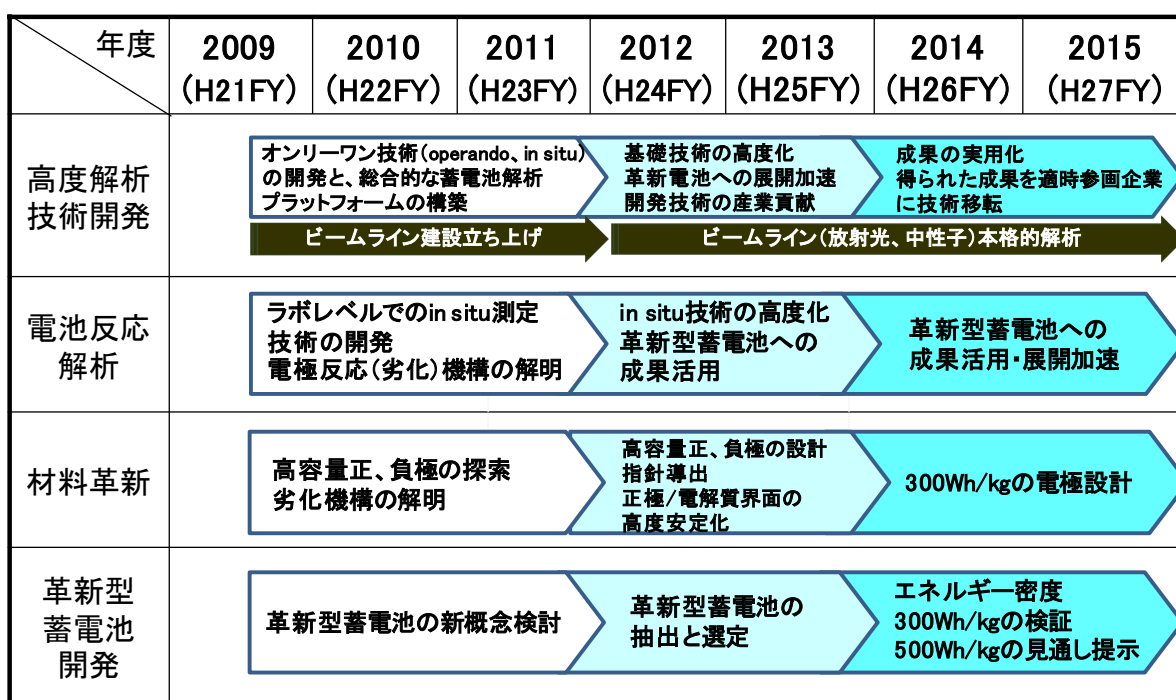


図 2.3-3 4 つの研究開発項目の計画概要

2. 4 研究開発の実施体制

(1) 実施体制と重視すべきマネジメント

本研究事業は「直轄型共同研究」として、京都大学および産業技術総合研究所関西センターに拠点を置き、集中研方式による研究推進を行ってきた。前項の研究開発計画に沿って、4つの研究グループを構成し、産学官30法人によるAll-Japan体制を構築した（図2.4-1参照）。

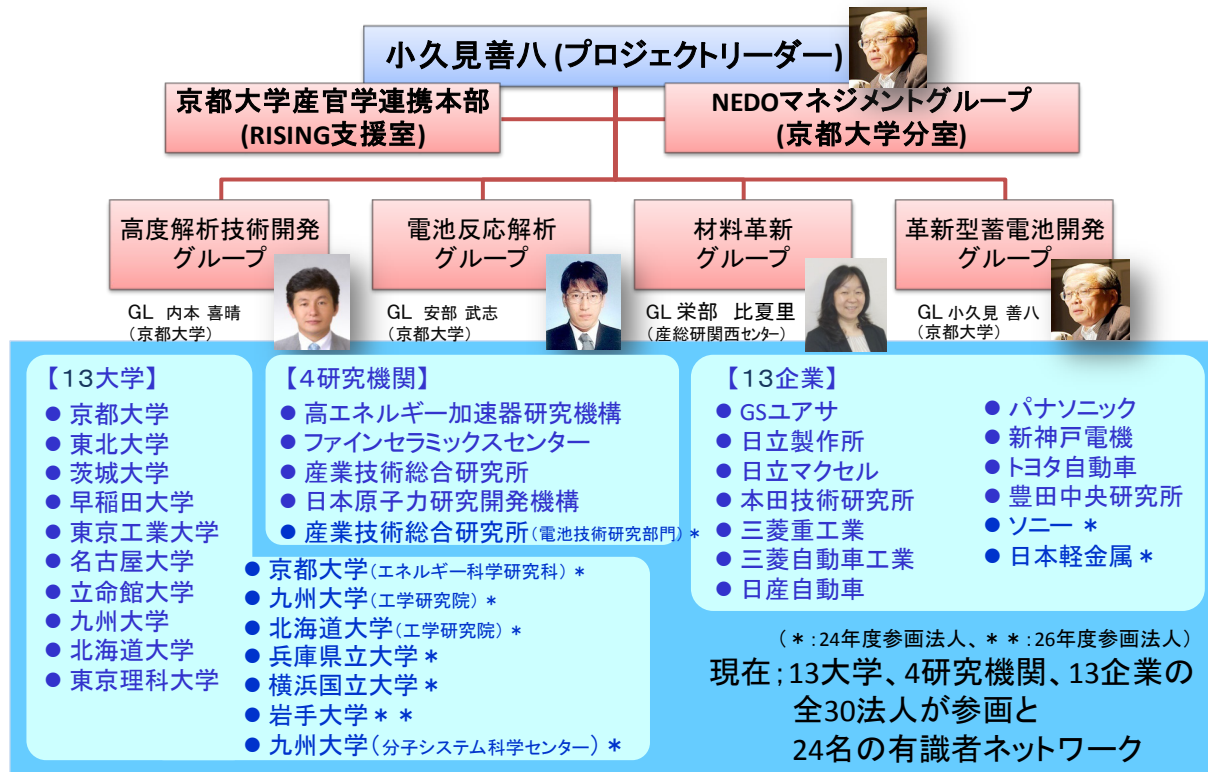


図2.4-1 本研究事業の実施体制

本研究事業のマネジメントに際しては、All-Japan体制による効果的かつスピードを重視した研究推進を目指し、マネジメントの枠組みとして以下の通り、重点事項を設定した。

- ・ 中長期的な方針や年度単位での、諸環境要件を織り込んだマネジメント
- ・ 日々および研究現場での研究進捗マネジメント
- ・ 研究拠点と参画法人間、相互の連携強化のためのマネジメント
- ・ 上記を実行するための諸方策作りのマネジメント

参画法人が参加する各種会議体によるマネジメントと、研究開発実務をリンクさせて運営してきた。特に第三期からはプロジェクトリーダー (PL) をサポートするサブプロジェクトリーダー (SPL) を設定し、本研究事業全体のマネジメント体制を強化した。

さらに第二期までの研究開発の中で革新型蓄電池の候補たる電池系毎の課題が見えてきたため、研究開発実務についても第三期からは革新型蓄電池の電池系毎に研究開発チームを組織して研究開発を進める体制とした。

このため、第三期からは分散拠点の体制も一部変更している。ファインセラミックスセンター

のTEM、電子ホログラフィーに関する研究開発は、それらを含めた解析技術全体の高度化を図るため、電池反応解析グループから高度解析技術開発グループに移した。また、北海道大学で進めている亜鉛 - 空気電池の空気極触媒に関する研究開発の一部は、それを担当する研究者の異動に伴い岩手大学に移管した。加えて、京都大学で進める多価金属電池の正極材料に関する研究開発の一部を、それを担当する研究者の異動に伴い九州大学に再委託した。（図2.4-2、図2.4-3参照）

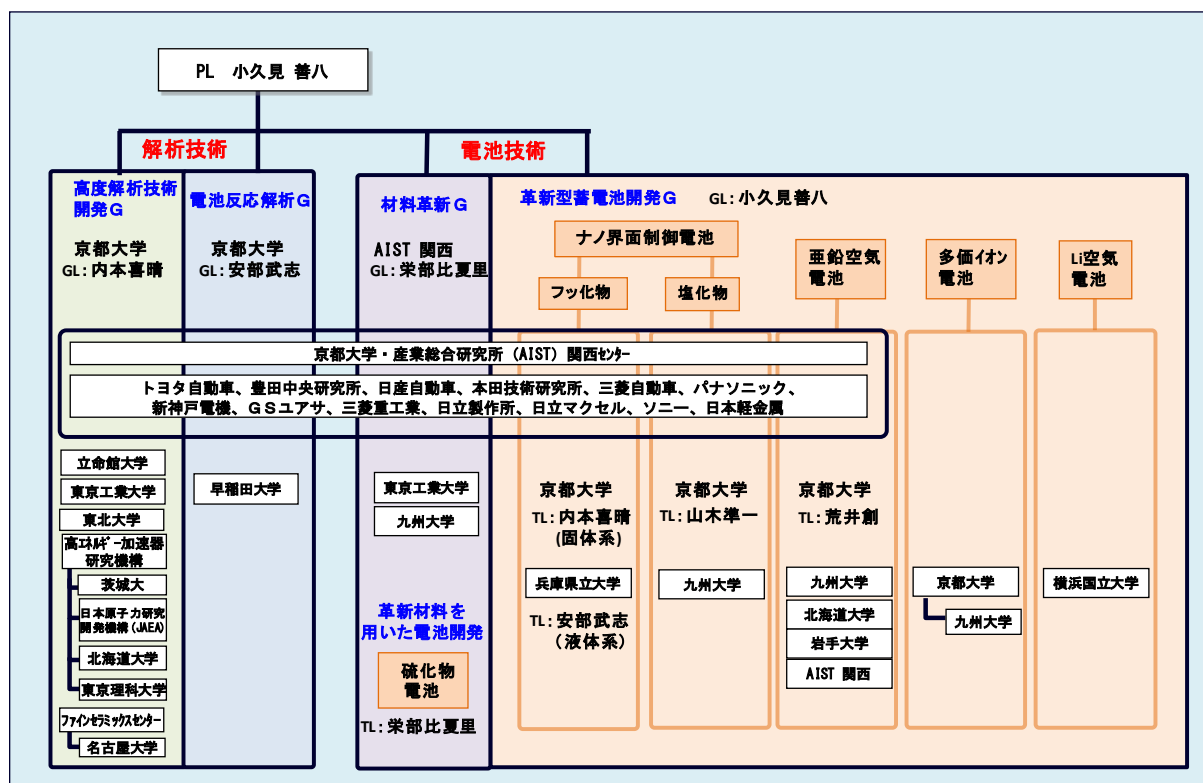


図 2.4-2 本研究事業のマネジメントスキーム

この中で、12の分散拠点（サテライト）においても、4つの研究グループと有機的な連携を行った（図2.4-3参照）。平成24年度からは4つの研究グループ間の共同研究も加速した。

また第二期においては、分散拠点を含めた本事業全体でより効率的かつ効果的な研究開発を進めるため、第三期開始約半年前の平成25年8月から10月にかけて、全分散拠点と個別に詳細な論議を実施した。その結果、第三期に向けた共同研究実施計画書の内容を充実させるとともに、適切な予算計画を立案することができた。

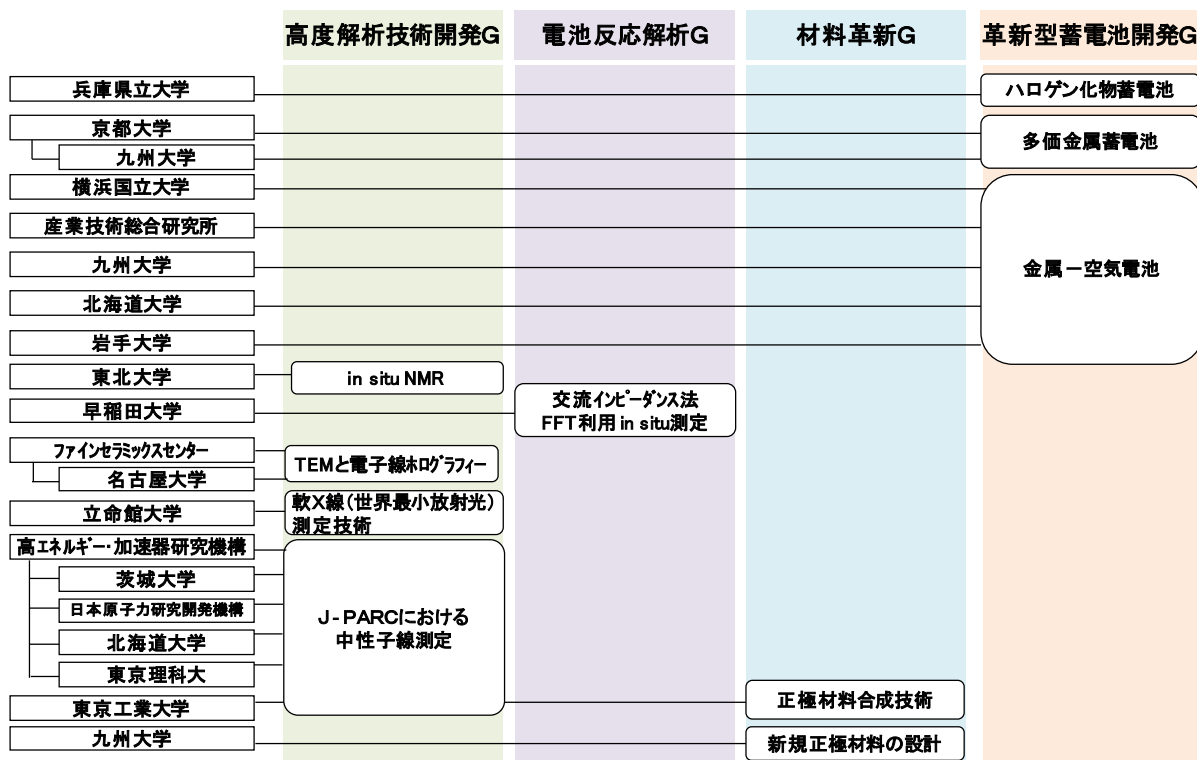


図 2.4-3 分散拠点（サテライト）と研究グループとの関係

本研究事業におけるプロジェクトリーダー（PL）の役割については、図2.4-4の通り規定した。本研究事業においてPLは、研究開発目標の達成を図るために事業全体を管理・統括する最高責任者である。その役割を果たすため、これまで参画企業・大学等への技術的指導・助言等を適切に行うとともに、外部協力機関・国際共同研究機関等も含めた全体コンソーシアムを適切に運営してきた。

プロジェクトリーダー = RISINGプロジェクト全体を管理・統括する最高責任者

①事業目標達成に向けた研究計画の策定

- ・ 研究計画(短中期計画)の策定と、目標設定等に関する指導・助言
- ・ 新たな課題の提示と、研究計画への織り込み・見直し

②研究開発の適切な推進管理

- ・ 研究計画の進捗状況フォローと、適切な方向付け
- ・ サテライトおよび参画企業への技術的指導・助言

③最適な研究実施体制の構築

- ・ (グループ新設・改廃等)研究フェーズに応じた実施体制の提案
- ・ 外部協力機関、国際共同研究機関等を含む蓄電池コンソーシアムの運営

図 2.4-4 本研究事業におけるプロジェクトリーダーの役割

2. 5 研究開発の運営管理

平成 21 年 10 月 1 日のキックオフ以降、本研究事業のマネジメントに関する諸活動を行ってきた。それらの概要および具体的活動状況について以下に記す。

(1) 投入資源

① 研究員数の推移

平成27年4月1日時点では本研究事業の登録研究員は総計で136名を数え、一様に増加傾向で推移してきた（図2.5-1参照）。特に平成24年度には革新型蓄電池開発グループで追加公募を行い、体制強化を図ったこともあり、研究員の大幅な増加がみられた。また図2.5-2に示す京都大学拠点の研究員の推移からも、着実に研究者数が増強されてきたことがわかる。京都大学の集中拠点では、大学教員と企業出向研究員の人数比がほぼ同率で推移しており、産学の英知を結集した研究体制を構築してきた。

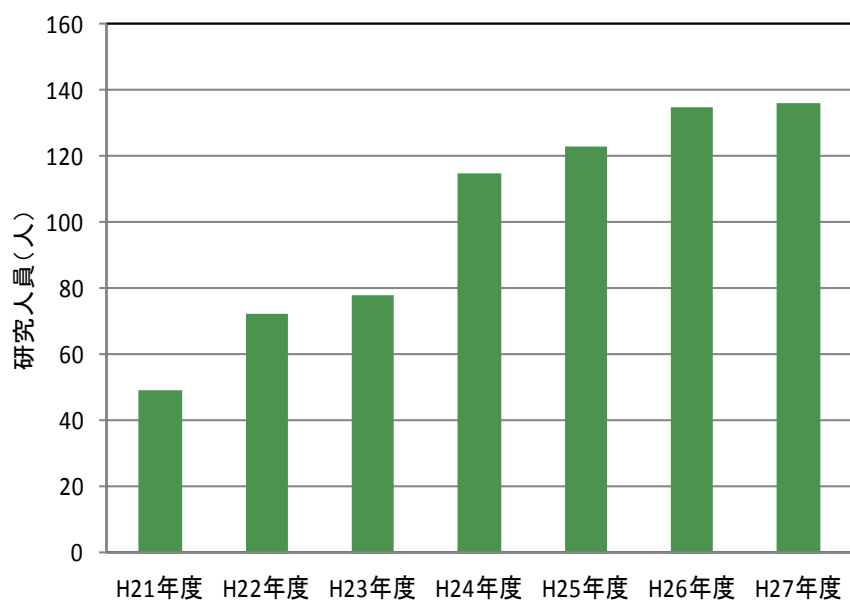


図 2.5-1 本研究事業全体の研究員数の推移

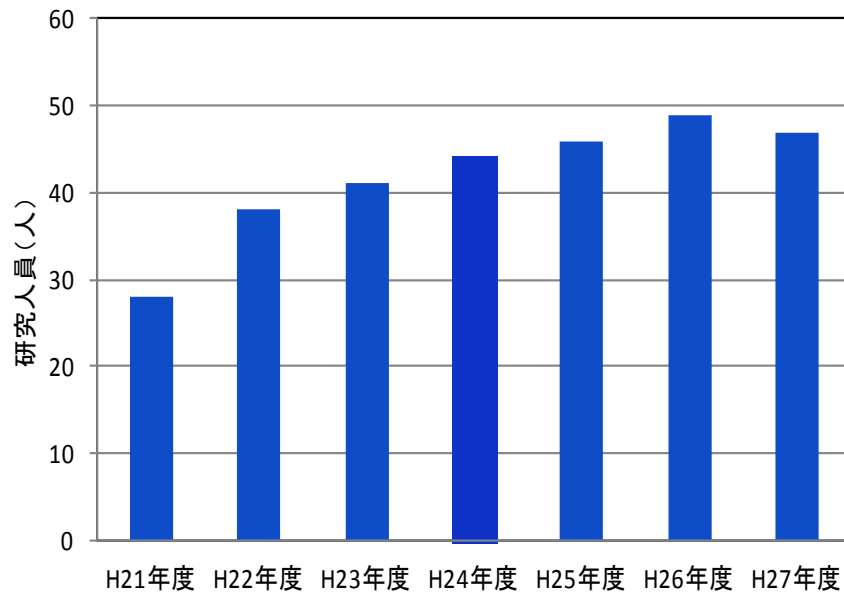


図 2.5-2 京都大学拠点内の研究員数の推移

② 事業予算の推移

7年間で総額約230億円にわたる本研究事業の研究開発予算は、研究計画に沿って最適に配分してきた。図2.5-3 (1) の予算全体の年度推移に示すように、これまで年間平均30億円強の予算で推移してきた。

予算のうち、機械装置費の年度推移を図2.5-3 (2) に示す。平成23年度は東日本大震災の影響でJ-PARCに建設する中性子ビームラインの建設に遅れが生じ、平成24年度に繰り越したことで予算額に変更が発生した。図2.5-3 (3) には労務費の年度推移を示す。研究員の増加に比例して労務費は年度毎に増加している。平成24年度以降は革新型蓄電池開発グループの体制増強を図ったことによる新規参画法人の労務費増加の影響も大きい。

また平成22年度、23年度、24年度、26年度にはそれぞれ研究加速予算措置を講じ、機械装置の前倒し導入を行なった。特に世界的に高まる熾烈な競争・情勢変化に対応した解析技術の国際競争力強化・早期化を図るために、コモン技術に加えて空間・時間分解能など計測限界の大幅向上を図ったRISING専用量子ビームラインの整備を中心に、第一期・第二期では約7.4億円の加速財源を活用した。さらに第三期では、革新型蓄電池について有望な材料候補が増加したため、フルセルによる検証と原理証明を滞りなく進めることを目的に、約13.7億円の加速財源を活用した。

機械装置費と労務費の配分を俯瞰すると、7年間にわたるプロジェクト前半では機械装置費が多く、後半では労務費の配分が多くなっていることがわかる。このことから予算配分が最適になされてきたことが確認できる。

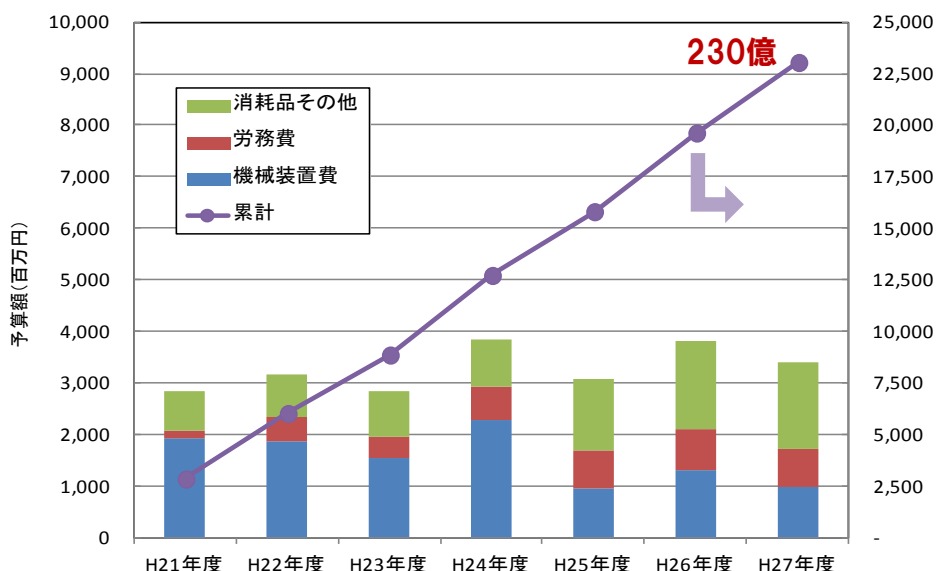


図2.5-3 (1) 本研究事業の予算推移 (全体)

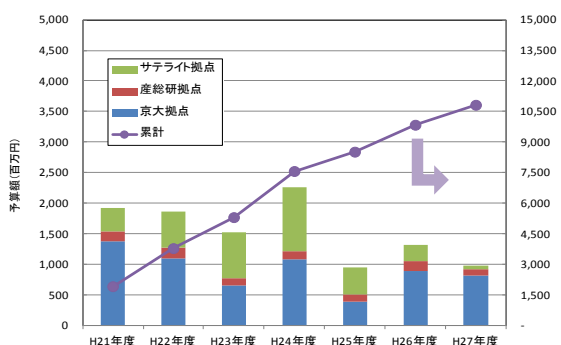


図 2.5-3 (2) 予算推移 (機械装置費)

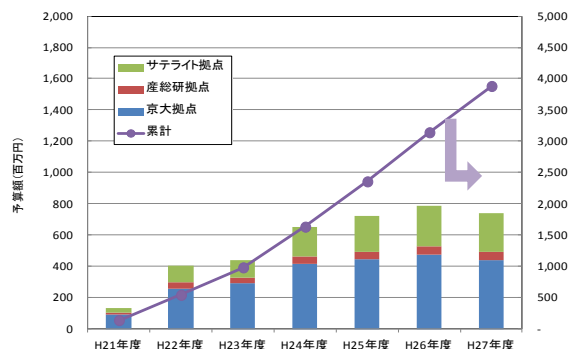


図 2.5-3 (3) 予算推移 (労務費)

(2) 意思決定・情報共有の仕組み

① マネジメントの基本骨格

中長期的方針の策定および年度単位での諸環境要件を織り込んだ研究開発マネジメントの場として「推進会議」と「幹事会」、研究現場に直結した日々の研究進捗マネジメントの場として「GL会議」を開催している。それらに加えて平成24年度からは、特に京都大学、産総研の研究拠点における参画企業とのマネジメント案件に関する論議を目的に「運営会議」と「企画会議」を新設した。また随時、サテライト・企業との連携強化を図り、京都大学・産総研の研究拠点にとどまらない大きな枠組みでの研究推進ができるようにマネジメント運営を図ってきた。年間の標準スケジュールを図2.5-4に示す。

本研究事業では全体マネジメント統括をPLが担い、NEDOメンバーが京都大学拠点に常駐して、PL、SPLおよびグループリーダー (GL) と連携し、全体方針マネジメントや日々の円滑な研究運営方策作りを現場密着で担ってきた。このNEDOマネジメントグループの役割を図2.5-5に示す。また本研究事業に参画している全産学官の契約体制を図2.5-6に示す。

	1Q	1Qまとめ	2Q	2Qまとめ	3Q	3Qまとめ	4Q	4Qまとめ
研究計画策定・推進管理 国家政策との整合チェック			加速予算審議 行政レビュー			次年度予算審議 (総合科学技術会議レビュー)		★推進会議 (企画会議)
研究推進管理	日常管理	★幹事会 (企画会議)	日常管理	★幹事会 (企画会議)	日常管理	★幹事会 (企画会議)	日常管理	★運営会議
契約・検査	日常管理		日常管理	中間検査	日常管理		日常管理	◎中間年報 期末検査 契約更新
サテライト・企業との連携	研究計画、体制、について随時、および、幹事会・推進会議の事前事後連携、適宜、個別WGを計画							
諸運営仕組み作り	日常メンテナンス・新たな規程類の策定（関連サテライト・企業との連携）							

図 2.5-4 年間標準スケジュール

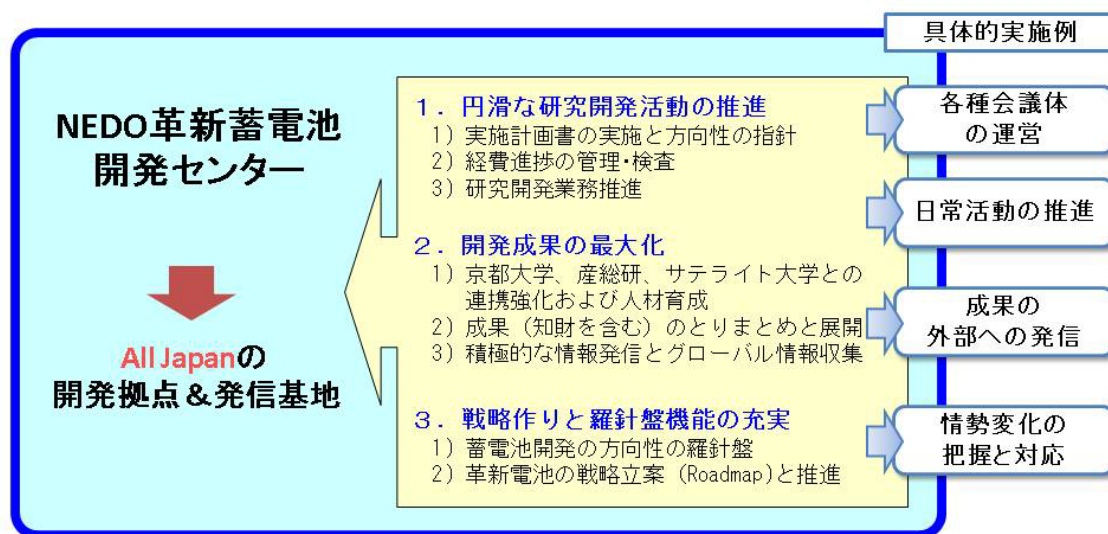


図2.5-5 NEDOマネジメントグループ（京都拠点）のミッション

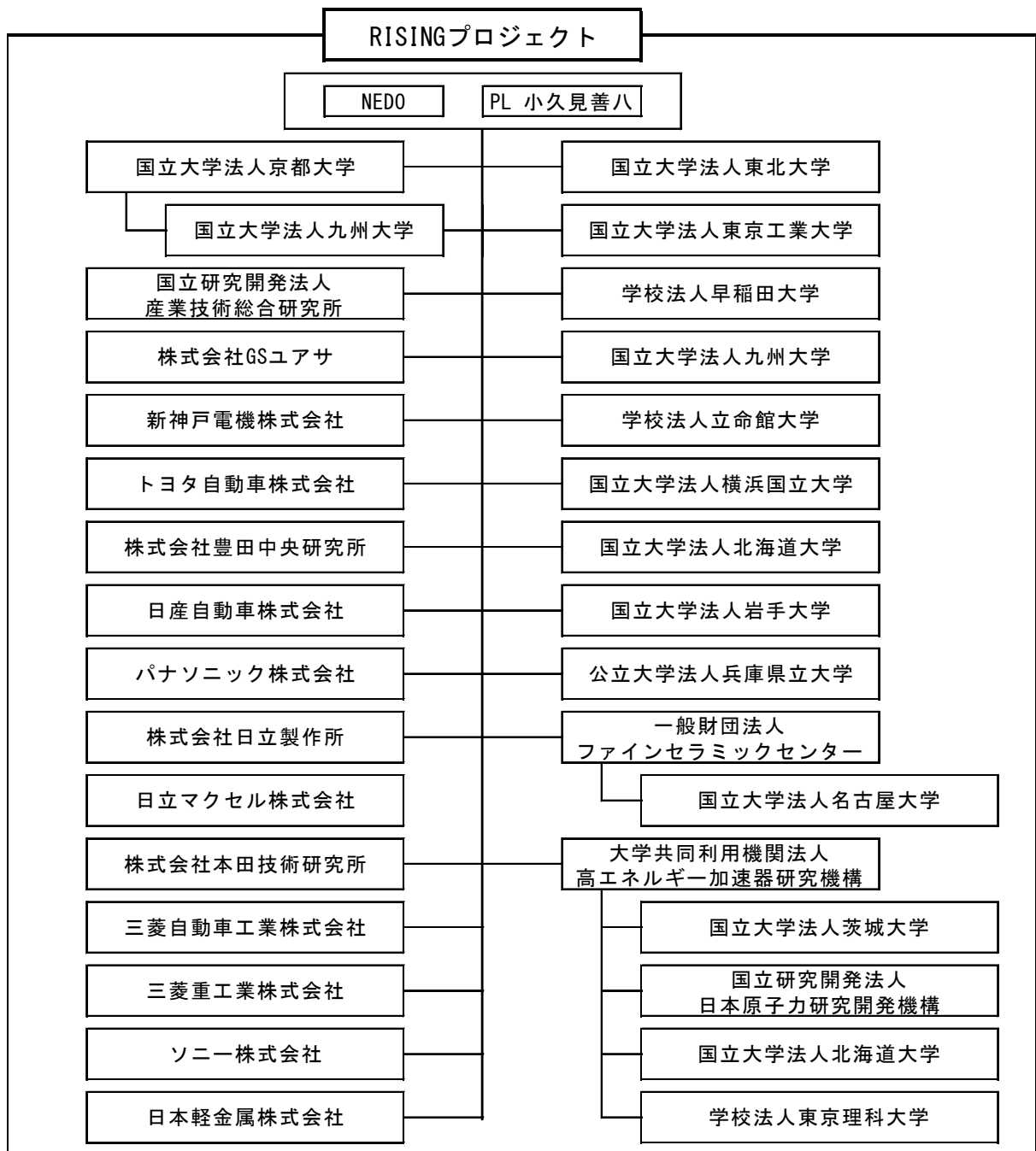


図 2.5-6 本研究事業の契約体制

② 各種会議体の開催

第一期では、中長期的な方針や年度単位における諸環境要件を織り込んだマネジメントの場である「推進会議」、また研究開発の進捗確認や論議の場である「幹事会」を定期的で開催してきた。第二期では、さらに集中拠点である京都大学拠点・産総研拠点における運営を迅速に意思決定していく場として「運営会議」および「企画会議」を新設した。「運営会議」は、各企業のトップを交えた方針の確認・決定の場とし、「企画会議」は実務レベルでの意思決定の場として新たに設けた（図 2.5-7、図 2.5-8 参照）。

本事業開始以降、対外活動を含めて各種会議を定期的で開催し、計画的にプロジェクトを運営してきた（図 2.5-9 参照）。

	推進会議	幹事会	GL会議
出席者	<ul style="list-style-type: none"> ■有識者委員*(10名) ■オブザーバ(4団体:経産省他) ■参画企業(13社:役員・業務管理者) ■PL・SPL・GL・TL・運営事務局 	<ul style="list-style-type: none"> ■参画企業(13社:役員・業務管理者) ■分散拠点(業務管理者) ■PL・SPL・GL・TL・運営事務局 	<ul style="list-style-type: none"> ■PL・SPL・GL・TL・運営事務局
開催頻度	年1回(年度末)	年4回(四半期毎)	月1回
マネジメント内容	<ul style="list-style-type: none"> ■年度・中期の研究方針 ・研究進捗報告(年度まとめ) ・関連する重要世界動向 <hr/> <ul style="list-style-type: none"> ■電池研究全体に関する議論 ■国家プロジェクトへの要望 	<ul style="list-style-type: none"> ■年度主体の研究方針 ・研究状況 ・諸仕組み、資源 ■各グループ研究の細部共有 <hr/> <ul style="list-style-type: none"> ■研究マネジメントに関する伝達 	<ul style="list-style-type: none"> ■研究進捗 ・グループ間相互共有 <hr/> <ul style="list-style-type: none"> ■日常研究マネジメント関連の伝達および審議

	運営会議	企画会議
出席者	<ul style="list-style-type: none"> ■参画企業(13社:役員・業務管理者) ■PL・SPL・GL・TL・運営事務局 	<ul style="list-style-type: none"> ■参画企業(13社:業務管理者) ■PL・SPL・GL・TL・運営事務局
開催頻度	不定期(年1回程度)	不定期(年4回程度)
マネジメント内容	<ul style="list-style-type: none"> ■年度・中期の研究方針 ・研究進捗報告 <hr/> <ul style="list-style-type: none"> ■重要審議案件の基本承認 	<ul style="list-style-type: none"> ■年度主体の研究方針 ・研究状況 ・諸仕組み、資源 <hr/> <ul style="list-style-type: none"> ■研究マネジメントに関する審議

図2.5-7 各種会議体の位置づけ

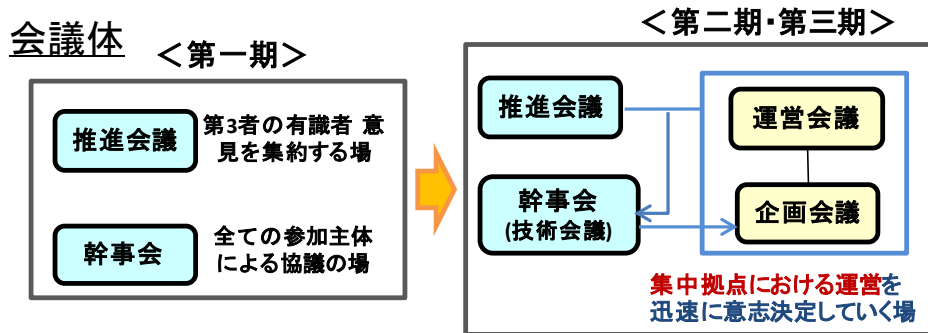


図2.5-8 運営会議・企画会議の新設

と思われる。なお、推進会議の主要構成メンバー（有識者委員10名・オブザーバー4名）を図2.5-11に示す。

上記のように各種会議体を通じて、本研究事業全期間を通し、蓄電池に関わる研究開発関連機関・法人による分野横断的な「新たな蓄電池コミュニティー」の形成に貢献できたと考えられる。またその結果として、革新型蓄電池開発・材料革新と高度解析技術開発・電池反応解析との間の密接なコラボレーションも加速されたと考えられる。

		情報管理・共有化に関する事項	発明・特許に関する事項	その他
推進会議	第1回 (2010/3/12)		■特許・ノウハウ・研究者業績評価	■事業達成への期待 ■電池関係への国家予算投資政策強化の必要性
	第2回 (2011/3/9)	■研究成果(知財・ノウハウ)のトランスファー仕組み構築の検討 * RISINGが提供できる成果と産業が受け取れる成果摺り合わせ * RISING参画企業が制約なく特許を使用できる仕組み・ルール * 論文発表・特許化に伴うマイナス面(日本産業競争力低下)への配慮		■研究成果の見せ方の工夫 ■「研究経営会議」の再検討 ■先端基礎研究に関する国家理念の構築と理念に基づく国プロ推進
	第3回 (2012/3/14)			■第1期中間評価結果と対応について ■第2期体制の強化・グループ連携について
	第4回 (2013/3/7)	■運用規程について * 実験ノート管理 * 研究成果の情報開示 * グループ間コラボ研究の登録・管理 ■成果・マニュアル集	■発明規程の一部改訂 * 共同出願時の費用負担	■第1期中間評価結果に対する対応 * 追加公募 * グループ間連携 ■全体マイルストーン ■研究開発体制の移行
	第5回 (2014/3/20)			■平成25年度まとめと第3期計画 ■日本・世界の蓄電池プロジェクト状況 ■討議: RISINGを踏まえた電池研究の開発・事業全体のあるべき姿
	第6回 (2015/3/13)			■平成26年度まとめと平成27年度計画 ■日本・世界の蓄電池研究開発状況 ■討議: RISINGを踏まえた電池研究の開発・事業全体のあるべき姿

図2.5-10 (1) 各種会議体での主な審議内容（推進会議）

	情報管理・共有化に関する事項	発明・特許に関する事項	その他
幹事会	第1回 (2010/2/20)	■成果アピールと秘匿性との両立 ■参画企業のノウハウ開示による貢献	■海外情報の整理とプロジェクト戦略への織り込み
	第2回 (2010/7/23)	■グループ間コラボ研究の必要性 ■追加公募での情報開示方法	■海外ベンチマークによるRISINGの世界的位置づけの明確化
	第3回 (2010/10/22)	■追加公募での必要技術の具体的提示方法	■対外発表前の内容開示および特許出願要否のチェック
	第4回 (2010/12/22)		■特許出願の進め方について
	第5回 (2011/2/22)		■RISING事業の重要性と研究成果の意義・うれしさの明確
	第6回 (2011/8/5)		■中間評価振り返り
	第7回 (2011/10/24)		■京大教員等の共同発明の取扱等について ■契約延長後の実施計画 ■目標達成への研究計画の進め方
	第8回 (2011/12/16)		■第2期計画基本方針 ■第2期体制について
	第9回 (2012/2/23)	■特許・ノウハウの取扱いについて	■RISING会議体再編について
	第10回 (2012/6/11)		■マネジメント改革について *会議体、追加公募、研究進捗見える化
	第11回 (2012/9/27)	■研究成果の取扱いについて	■追加公募による新規参入法人の紹介
	第12回 (2012/12/20)	■グループ間コラボに向けて ■RISING運用規程について	
	第13回 (2013/2/12)		■特許実施権の承諾について ■特許出願明細書の管理について ■第2期中間評価について
	第14回 (2013/5/24)	■研究開発内容の秘匿管理徹底について	■平成25年度活動計画 ■中間評価の概要について
	第15回 (2013/8/30)		■知的財産権の移転について ■平成25年度上半期報告 ■中間評価の状況
	第16回 (2013/12/19)		■平成25年度報告 ■第3期に向けた方針・体制
	第17回 (2014/6/27)	■第3期からのチーム制度導入に伴う運用規程の改定	■平成26年度第1四半期報告 ■分散拠点体制の一部変更
	第18回 (2014/9/19)		■平成26年度第2四半期報告 ■事後評価の実施とスケジュール
	第19回 (2014/12/4)		■平成26年度末報告 ■平成27年度の取組み
	第20回 (2015/5/22)		■事後評価の概要説明について

図2.5-10 (2) 各種会議体での主な審議内容 (幹事会)

	情報管理・共有化に関する事項	発明・特許に関する事項	その他
運営会議	第1回 (2012/11/1)	■今後の研究の方向性について ■拠点研究の進め方について、企業トップとPL/GLとの意見交換	
	第2回 (2013/10/24)	■中間評価結果と今後の対応について ■第3期に向けた方針について ■討議:革新電池の実用化と国際市場獲得に向けた取り組み	
	第3回 (2014/12/12)	■研究開発の進捗について 取組の概要 解析技術の進捗と企業提案課題における解析・検証例 革新電池の進捗 ■討議:解析技術の発展と革新電池の実用化に向けた取組み	

図2.5-10 (3) 各種会議体での主な審議内容 (運営会議)

	情報管理・共有化に関する事項	発明・特許に関する事項	その他	
企画会議	第1回 (2012/6/11)	■ノウハウ取扱いルールについて ・高度解析マニュアルの配付を確認	■発明規程の一部改訂について ・出願加速に向けた知財マネジメント	
	第2回 (2012/8/21)		■発明規程の一部改訂について ・改訂内容共有化、運用	■追加公募について 考え方、スケジュール共有化
	第3回 (2012/9/27)	■ノウハウ取扱いルールについて ・成果の親元企業への持ち帰りルール策定		■研究の方向性について
	第4回 (2012/12/20)	■グループ間コラボの進め方 ■RISING運用規程の一部改訂		
	第5回 (2013/2/12)		■RISING特許の実施権許諾のあり方 ■京大との共同出願契約書の共通化	
	第6回 (2013/5/24)		■RISING特許の実施権許諾のあり方 ■京大との共同出願契約書の共通化	
	第7回 (2013/8/30)		■京大との共同出願契約書の共通化	
	第8回 (2013/11/13)			■第3期に向けた方針と体制の見直し ■各電池系の取組み ■第2回運営会議の議事内容の共有
	第9回 (2014/6/27)	■電池反応解析Gの成果物の扱い	■外国出願状況と出願促進について ■公開特許リストの配布	■第3回運営会議の議題検討
	第10回 (2014/12/4)		■公開特許リストの配布	■第3回運営会議の内容の事前共有
	第11回 (2015/3/13)		■公開特許リストの配布	■RISING終了に伴い想定される課題 (設備、知財、実験ノート、対外発表等)
	第12回 (2015/5/22)		■公開特許リストの配布	■RISING終了に伴い想定される課題 (設備、知財、実験ノート、対外発表等)

図2.5-10 (4) 各種会議体での主な審議内容 (企画会議)

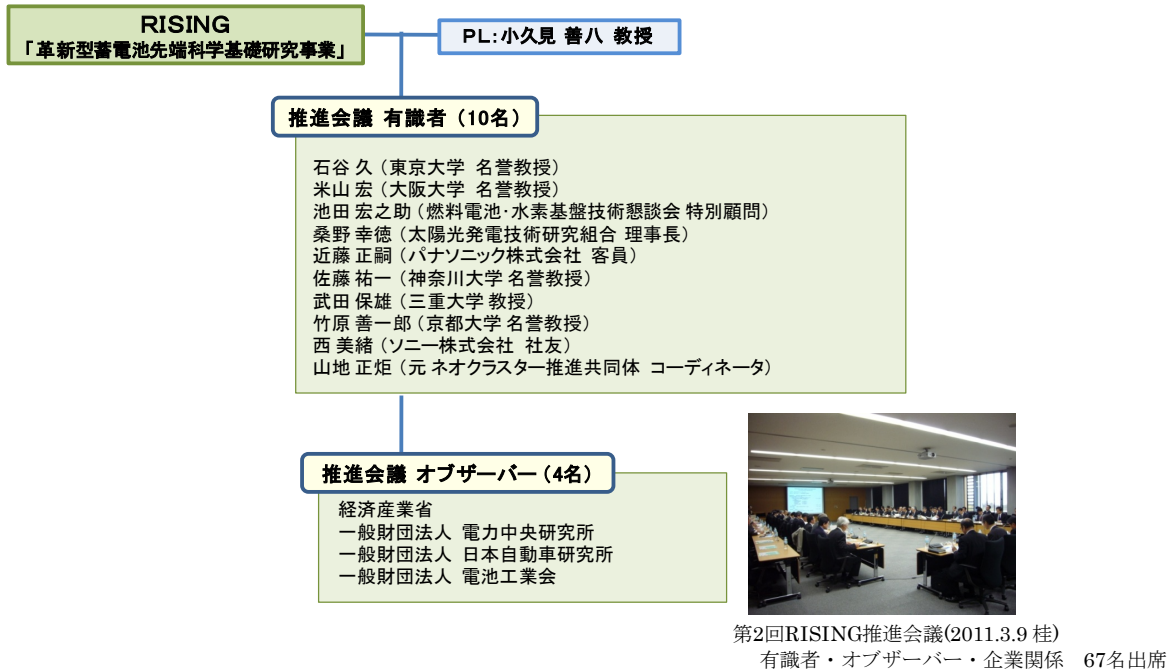


図2.5-11 RISING推進会議の主要構成メンバー

③GL会議の開催

年度計画に沿って研究現場に直結した日々の研究現場マネジメントを行う場である「GL会議」は、ほぼ月に1回の頻度で開催し、平成21年10月～平成27年6月までに延べ64回開催した。

「GL会議」では、リソースに関する情報共有、第二期、第三期の事業計画や各種会議体の準備

および知的財産、広報活動に関する進捗、グループ間コラボレーションなどの運用規程、分散拠点や企業メンバーとの連携方策に関する状況など研究マネジメントに関する課題について論議し、都度解決を図ってきた。

表2.5-1 GL会議の開催実績

回	開催日	主な内容
第1回	平成21年10月28日	・プロジェクトの運用課題について
第2回	平成21年12月18日	・研究活動進捗および経費進捗について ・プロジェクトの運用課題について
第3回	平成22年1月8日	・研究活動進捗および経費進捗について ・今年度目標への取り組みと幹事会、推進会議について
第4回	平成22年3月10日	・研究活動進捗および経費進捗、年度末目標に向けて ・推進会議、学会等の計画について
第5回	平成22年4月23日	・研究活動進捗、運用ルールについて ・NEDO 成果報告会、ワークショップについて
第6回	平成22年6月2日	・研究活動進捗、NEDO 成果報告会について ・幹事会の進め方について
第7回	平成22年7月20日	・研究活動進捗、運用ルールについて ・幹事会について
第8回	平成22年8月17日	・研究活動進捗（チームライン進捗等）、幹事会のフォロー ・予算および経費について
第9回	平成22年9月14日	・研究活動進捗について ・幹事会、学会関係、シンポジウムについて
第10回	平成22年10月15日	・研究活動進捗について ・幹事会、電池討論会等学会関係について
第11回	平成22年11月17日	・研究活動進捗（グループ間連携等）について ・今後の幹事会について
第12回	平成22年12月17日	・研究活動進捗および経費進捗、特許の扱いについて ・幹事会、今年度のまとめの方向性について
第13回	平成23年1月21日	・研究活動進捗および年度末まとめについて ・幹事会、推進会議、中間評価について
第14回	平成23年2月10日	・研究活動進捗および中間評価について ・幹事会、推進会議について
第15回	平成23年3月7日	・研究活動進捗について ・中間評価、および推進会議の進め方
第16回	平成23年4月7日	・各グループの22年度の総括、新年度体制、移転について ・中間評価、研究員の研究報告書の取り扱いについて ・内部シンポジウム、公開シンポジウムについて
第17回	平成23年4月18日	・中間評価に向けて、最終打ち合わせ

第 18 回	平成 23 年 5 月 19 日	<ul style="list-style-type: none"> ・平成 23 年度予定、予算、出張、中間評価について ・各グループ状況、拠点体制・取り決め、宇治移転状況 ・内部シンポジウム開催と公開シンポジウム準備状況
第 19 回	平成 23 年 6 月 28 日	<ul style="list-style-type: none"> ・中間評価経過、平成 23 年度予算、平成 24 概算要求他 ・各グループの状況、知財、宇治移転後の体制について ・革新型蓄電池の強化について ・公開シンポジウム準備状況と内部シンポジウム報告
第 20 回	平成 23 年 7 月 26 日	<ul style="list-style-type: none"> ・各グループの状況、グループ間の協力について ・平成 23 年度予算等、幹事会、・広報関係、知財関係 ・公開シンポジウム準備状況
第 21 回	平成 23 年 8 月 31 日	<ul style="list-style-type: none"> ・グループの状況、グループ間交流、・知財、人事について ・平成 23 年度予算、平成 24 年度概算要求他について ・自動車用次世代蓄電池国際シンポジウムについて
第 22 回	平成 23 年 9 月 29 日	<ul style="list-style-type: none"> ・平成 24 事業計画等の方針について ①革新型蓄電池の強化策 ②解析技術の活用 ③今後のグループ分け ④企業参画 ・知財について
第 23 回	平成 23 年 10 月 20 日	<ul style="list-style-type: none"> ・中間評価結果について ・幹事会に向けて ①平成 24 年事業計画等 ②知財
第 24 回	平成 23 年 11 月 16 日	<ul style="list-style-type: none"> ・幹事会に向けて ①平成 24 年事業計画等 ②研究員等の学会出席
第 25 回	平成 23 年 12 月 13 日	<ul style="list-style-type: none"> ・幹事会に向けて ・第二期実施計画について
第 26 回	平成 24 年 1 月 20 日	<ul style="list-style-type: none"> ・第二期に向けて ①平成 24 事業計画等の進捗 ②第二期の進め方など
第 27 回	平成 24 年 2 月 17 日	<ul style="list-style-type: none"> ・第二期に向けて ①平成 24 事業計画等の進捗 ②第二期へ向けて
第 28 回	平成 24 年 3 月 7 日	<ul style="list-style-type: none"> ・推進会議に向けて、SP-8 開所式準備状況 ・第二期について ①会議体の設置 ②平成 24 事業計画等の進捗 ③課題
第 29 回	平成 24 年 4 月 25 日	<ul style="list-style-type: none"> ・第二期について ①人員 ②予算 ・グループ間協力について：革新型蓄電池に向けた協力体制
第 30 回	平成 24 年 5 月 24 日	<ul style="list-style-type: none"> ・革新型蓄電池の強化策について：派遣労働者の対応など ・グループ協力：研究員等の居室・実験室の共用について ・知財、SP-8 ビームラインの運用、機器メンテナンス ・幹事会、内部シンポジウムについて
第 31 回	平成 24 年 6 月 26 日	<ul style="list-style-type: none"> ・知財、内部シンポの進め方、Spring-8 の運用について
第 32 回	平成 24 年 7 月 27 日	<ul style="list-style-type: none"> ・内部シンポジウム準備状況、知財関連事項 ・BL-28XU 活用方針、SPICA 状況と完成式典準備状況

第 33 回	平成 24 年 8 月 30 日	・ ビームライン活用方針、研究員室の状況
第 34 回	平成 24 年 9 月 24 日	・ 解析設備・技術の活用について ①出張研究員の位置づけなど ②体制づくり ・ 本年度予算関連、「成果のまとめ」の作成について
第 35 回	平成 24 年 11 月 22 日	・ 知財について、追加公募採択法人の件
第 36 回	平成 24 年 12 月 17 日	・ 企画会議の議題について ①グループ間コラボへの出向研究員の参加に向けて ②RISING 運用規定 ③J-PARC 出張研究員 ④第二期の構成 ⑤集中拠点とサテライトとの距離 ・ 内部シンポジウム骨子案、出向研究員の動向
第 37 回	平成 25 年 1 月 23 日	・ 企画会議・幹事会、内部シンポジウム準備状況 ・ 中間評価に向けて
第 38 回	平成 25 年 2 月 26 日	・ 推進会議、中間年報について、中間評価に向けて
第 39 回	平成 25 年 3 月 21 日	・ 中間評価に向けて
第 40 回	平成 25 年 4 月 17 日	・ 中間評価：第 3 章革新電池ストーリー ・ 25 年度予算について
第 41 回	平成 25 年 5 月 21 日	・ 企画会議、幹事会について ・ 中間評価に向けて
第 42 回	平成 25 年 6 月 26 日	・ 内部シンポ（7 月 30 日）について ・ 2nd International Symposium, October 10 について ・ 中間評価について
第 43 回	平成 25 年 8 月 5 日	・ 企画会議について ・ 幹事会について ・ 2nd International Symposium, October 10 について
第 44 回	平成 25 年 9 月 26 日	・ 2nd International Symposium, October 10 について ・ 運営会議について ・ 第三期計画の日程について
第 45 回	平成 25 年 11 月 7 日	・ 企画会議について ・ 次年度事業計画について
第 46 回	平成 25 年 12 月 16 日	・ 幹事会に向けて ・ 第三期、H26 年度事業計画について ・ 第 7 回内部シンポジウムについて
第 47 回	平成 26 年 1 月 20 日	・ 内部シンポ（2 月 12 日）について ・ 平成 25 年度中間年報について ・ 推進会議について
第 48 回	平成 26 年 2 月 26 日	・ 26 年度体制について ・ 推進会議について ・ 26 年度計画の日程調整
第 49 回	平成 26 年 3 月 12 日	・ 推進会議での各グループ報告の事前確認

		<ul style="list-style-type: none"> ・特許・論文表彰の選考
第50回	平成26年4月15日	<ul style="list-style-type: none"> ・第三期の取り組み ・革新電池の今後の進め方
第51回	平成26年5月12日	<ul style="list-style-type: none"> ・企画会議について ・幹事会について ・国際シンポジウムについて
第52回	平成26年6月19日	<ul style="list-style-type: none"> ・企画会議、幹事会、運営会議について ・国際シンポジウムについて ・平成26年度第一四半期進捗まとめ
第53回	平成26年7月17日	<ul style="list-style-type: none"> ・国際シンポジウムについて ・各Gr、チームの進捗状況について ・今後の進め方について
第54回	平成26年8月20日	<ul style="list-style-type: none"> ・企画会議、幹事会について ・国際シンポジウムについて ・内部シンポジウムについて
第55回	平成26年9月9日	<ul style="list-style-type: none"> ・国際シンポジウムについて ・内部シンポジウムについて ・幹事会、運営会議について
第56回	平成26年10月15日	<ul style="list-style-type: none"> ・国際シンポジウムについて ・企画会議、幹事会、運営会議について ・産業成果集について
第57回	平成26年11月25日	<ul style="list-style-type: none"> ・運営会議について ・企画会議について ・幹事会について
第58回	平成26年12月22日	<ul style="list-style-type: none"> ・H26年度とりまとめと事後評価にむけて ・H27年度事業計画について
第59回	平成27年1月26日	<ul style="list-style-type: none"> ・中間年報について ・プロジェクト終了時の課題について ・RISING表彰について
第60回	平成27年2月25日	<ul style="list-style-type: none"> ・事後評価について ・RISING表彰選考 ・企画会議・推進会議について
第61回	平成27年3月25日	<ul style="list-style-type: none"> ・RISING終了に伴う課題（知財、対外発表）対応について ・事後評価について
第62回	平成27年4月20日	<ul style="list-style-type: none"> ・企画会議（5月22日）について ・幹事会（5月22日）について ・事後評価について
第63回	平成27年5月15日	<ul style="list-style-type: none"> ・企画会議（5月22日）について ・幹事会（5月22日）について

		<ul style="list-style-type: none"> ・現地調査会（6月29日）について ・事後評価資料（案）について
第64回	平成27年6月8日	<ul style="list-style-type: none"> ・現地調査会（6月29日）について ・分科会（7月31日）について

④ 内部シンポジウムの開催

研究開発の進捗に伴い、さらなる研究加速に向けた研究状況（成果、課題等）の共有化、議論の場を設けることは重要である。平成23年度以降は教員、研究員を中心としたRISING関係者による内部シンポジウムの開催を積極的に行ってきた。

第二期までに、内部シンポジウム開催に関わる当初の目的（本研究事業全体での情報共有とディスカッション）は達成したと判断し、第三期は狙いを電池研究者の知識の拡大と深化および蓄電池コミュニティとしての連携促進を目的に、平成27年2月に「車載用蓄電池の不均一現象をどうとらえるか」というテーマで第8回の内部シンポジウムを開催した。

また最終年度である平成27年度の秋には、参画法人間の成果の共有化を主目的に、2回の内部シンポジウム開催を予定する。

表2.5-2 内部シンポジウムの開催実績

実績	日時	場所	発表概要件数	出席者数
第1回	平成23年 6月21日	NEDO 日比谷オフィス	高度解析 5件	59名
第2回	平成24年 2月24日	京都大学宇治キャンパス おうばくプラザ「きはだホール」	電池反応 6件 材料革新 5件	91名
第3回	平成24年 4月17日	京都大学宇治キャンパス 化学研究所共同研究棟大セミナー室	高度解析 8件 革新電池 3件	92名
第4回	平成24年 8月3日	京都大学宇治キャンパス 先端イノベーション拠点施設セミナー室	外部講師 1件 電池反応 1件	33名
第5回	平成25年 2月13日	京都大学宇治キャンパス 化学研究所共同研究棟大セミナー室	高度解析 4件 電池反応 1件 革新電池 2件	106名
第6回	平成25年 7月30日	京都大学宇治キャンパス 化学研究所共同研究棟大セミナー室	高度解析 1件 材料革新 1件 革新電池 3件	109名
第7回	平成25年 2月13日	京都大学宇治キャンパス 化学研究所共同研究棟大セミナー室	材料革新 1件 革新電池 3件	79名
第8回	平成27年 2月10日	京都大学宇治キャンパス 化学研究所共同研究棟大セミナー室	高度解析 5件 電池反応 1件	77名

表2.5-3 平成27年度開催予定の内部シンポジウム

開催予定	日時	場所
第9回	計画中	京都大学宇治キャンパス内予定
第10回	計画中	京都大学宇治キャンパス内予定

(3) 研究事業運用規程の策定

本研究事業は産学官の多くの法人（企業・大学・研究機関）のコンソーシアム形態で運営されているため、研究開発の推進にあたって管理・運営上で必要な運用規程を策定・整備してきた。これまでに「発明規程」、「外部発表規程」など11件の運用規程を策定し、効率的・効果的なプロジェクトの管理・運営に貢献してきた（表2.5-4参照）。

特に平成24年度には1件を大幅に改定し、2件を新規に策定した。

大幅に改定した1件は「発明規程」であり、特許関連費用の権利法人間における負担比率決定の自由度を高め、出願費用面での問題を取り除くことで特許の出願活動を促進した。

新規に策定した2件は、事業の成果を最大化すること、またそれを最大限に活用することを目的とした「研究成果情報開示について（研究拠点の研究成果情報を参画法人と共有する仕組み）」と「課題担当研究員の登録・管理について（4つの研究グループ間のコラボレーションを促進するための仕組み）」である。具体的には、研究成果情報を安全に透明性高く必要としている組織に開示するための仕組みと、研究成果の創出に貢献した研究員を抜け漏れなく可視化する仕組みである。

また「実験ノート管理規程」は今まで京都大学拠点だけに適用されていたが、平成24年度から、産総研拠点、分散拠点（サテライト）を含めて革新型蓄電池全体に適用することにして、日常の研究業務、発見・発明の創出、成果創出の履歴をエビデンスとして残せるようにした。

これら運用規程を整備した効果として、例えば第二期の平成24年度に新規制定した「研究成果情報開示について（研究拠点の研究成果情報を参画法人と共有する仕組み）」を活用してきた結果、特に第三期では、企業から派遣されている出向研究員から出向元企業メンバーへの情報開示、出向元企業と出向研究員の技術論議が増加、活発化した。

また第三期に革新型蓄電池の電池系毎に研究開発チーム制を導入したことに伴い、PL、GLなどの確認、承認プロセスなどを含む運用規程類の改定も実施し、平成26年度6月に開催した幹事会でも周知を徹底した。

表2.5-4 本研究事業の運用規程

管理No.	名称	内容	適用	
1	有識者活用について	直轄型共同研究を実施するのに必要な有識者の活用についての規程	[革新]	[2009.12.01制定] [2015.03.19改定]
2	ノウハウ開示規程	RISING参画機関がノウハウを提供する場合の開示に関する規程	[全RISING]	[2010.03.31制定] [2014.06.27改定]
3	外部発表規程	研究成果の対外発表手続きに関する規程	[全RISING]	[2010.05.06制定] [2014.06.27改定]
4	高度解析PTA登録メンバー規程	高度解析グループの諸課題を検討するワーキンググループの運用に関する規程	[高度解析G]	[2010.06.30制定] [2012.12.11改定]
5	実験ノート管理規程	発明者特定等のため、日常の研究内容を記載する方法に関する規程	[全RISING]	[2009.10.01制定] [2013.01.08改定]
6	研究報告書作成規程	研究の成果および帰属を明確にする為の研究報告に関する規程	[革新] [AIST]	[2011.03.03制定] [2014.06.27改定]
7	発明規程	RISINGで発生した発明の取り扱いに関する規程	[全RISING]	[2009.10.01制定] [2014.06.27改定]
8	研究成果情報開示について	出向研究員が出向元企業とRISING成果を共有する際の手順	[全RISING]	[2012.09.27制定] [2014.06.27改定]
9	課題担当研究員の登録・管理について	研究グループ間コラボレーションに参加する研究員の担当業務履歴を残す為の手順	[全RISING]	[2012.12.20制定] [2014.06.27改定]
90	革新蓄電池開発センター決裁規程	物品購入・出張に関する決裁規程	[革新]	[2009.07.01制定] [2014.04.01改定]
99	事務処理マニュアル	[革新]における経費発生を伴う事務処理に関する規程	[革新]	[2009.08.01制定] [2014.04.01改定]

[全RISING] RISINGコンソーシアム全体に適用する規定、[革新] 革新蓄電池開発センターに適用する規程、

[AIST] 革新蓄電池開発センター規程であるが、AISTも準用する規程、【高度解析G】高度解析技術開発グループに適用する規定。

(4) 特許出願、論文・学会発表

2.5(3)項の「研究事業運用規程の策定」で述べた通り、「発明規程」、「研究成果情報開示について（研究拠点の研究成果情報を参画法人と共有する仕組み）」、「課題担当研究員の登録・管理について（4つの研究グループ間のコラボレーションを促進するための仕組み）」などの運用規程の策定・整備の効果として、研究拠点内、分散拠点間（サテライト）および出向元企業と出向研究員の技術論議が増加、活発化した。特に「発明規程」の大幅改定による共同出願時の費用負担の自由度拡大などの措置により、京大や産総研と参画企業との共同発明のみならず、企業間にもまたがる共同出願が促進された貢献は大きい。また平成25年度からは、発明者をサポートし出願を加速させるマネジメント策を講じており、材料革新グループおよび革新型蓄電池開発グループを中心に研究成果を知的財産として最大化させることにも貢献してきた（図2.5-12参照）。

他方で高度解析技術開発グループおよび電池反応解析グループのような解析手法開発型の研究グループでは必ずしも特許出願が本研究事業の成果に結びつくものではなく、ノウハウ、マニュアルの形で成果を残し本研究事業内に秘匿する方策をとってきた。これらのグループでは秘匿のオープン/クローズの考え方を十分に吟味した上で、積極的な対外発表による成果公表も行ってきた。加えて材料革新グループや革新型蓄電池開発グループにおいても特許出願による知的財産権を確保した上で発表するなど、「外部発表規程」に基づき論文・学会発表を強く推進した。

今後は、高度解析技術開発グループや電池反応解析グループのそれぞれの研究グループから得られた成果が材料革新グループや革新型蓄電池開発グループの研究活動に反映され、それぞれの研究開発が有機的に連携して、特許出願等を通じさらなる研究成果につながるものと期待される（図2.5-13参照）。

具体的な発明申請件数・特許出願件数また学会発表件数・論文発表件数の推移に関しては、第3章の研究開発成果にて述べる。

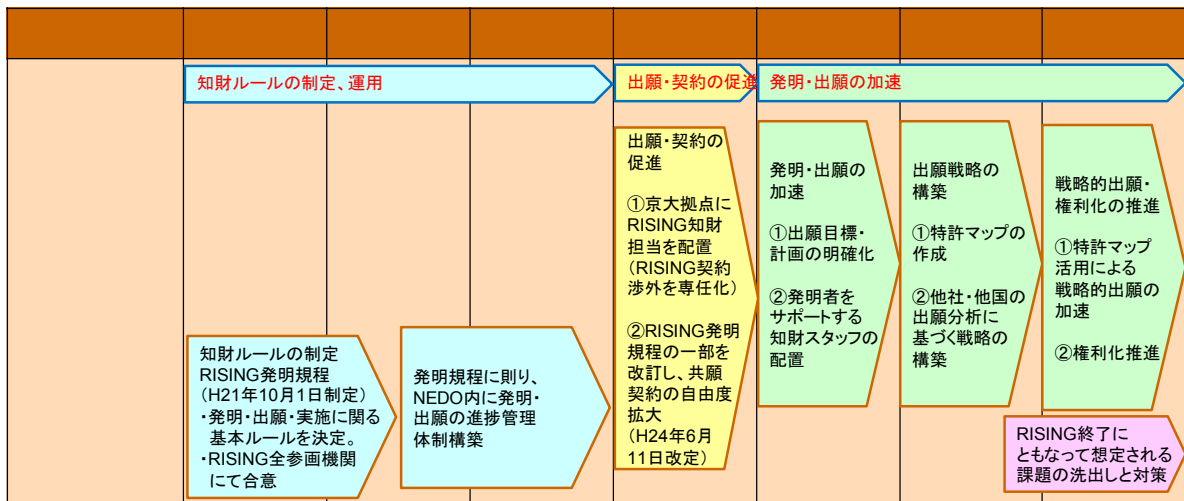


図2.5-12 知財マネジメントの推移・考え方

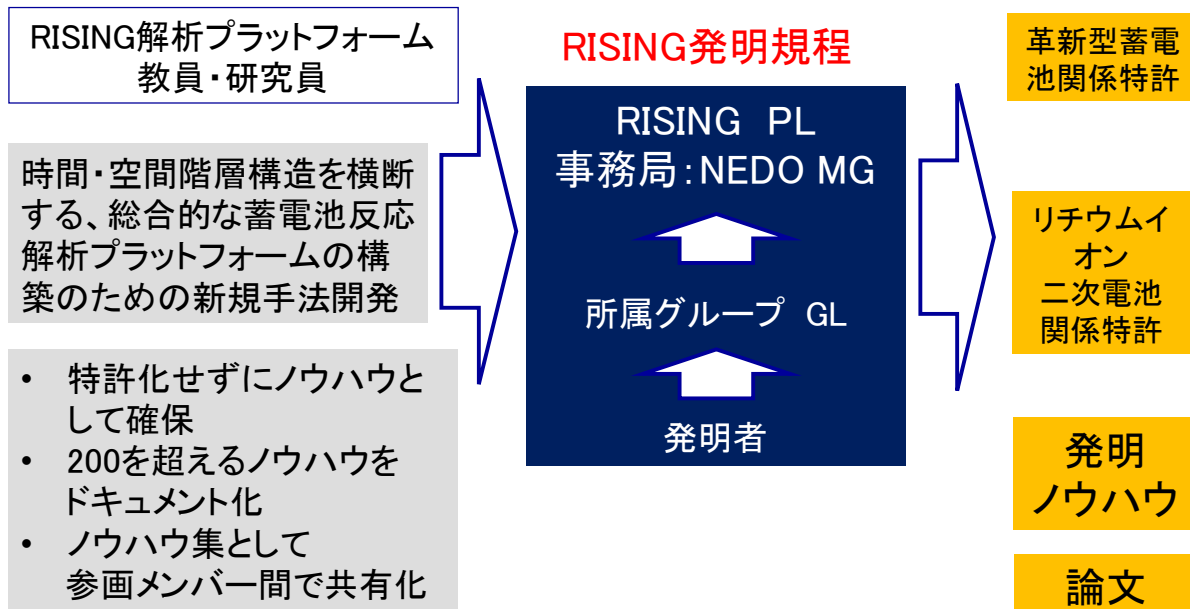


図2.5-13 高度解析技術ノウハウの蓄積と発展

(5) 研究成果の運用

①成果報告書（実験報告、ノウハウ、マニュアルなど）の発行

4つの研究グループの第一期以降の研究成果を研究開発の節目毎にまとめ、製本して関連する参画法人に配布、共有する取り組みを第二期から実施してきた。また第三期には第二期の成果をまとめて、参画企業に配布した。

高度解析技術開発グループ：「高度解析技術利用マニュアル」

「高度解析技術利用マニュアル 放射光 I」

「高度解析技術利用マニュアル NMR I」

「高度解析技術利用マニュアル 中性子 I」

「高度解析技術利用マニュアル 放射光 II」

- 「高度解析技術利用マニュアル 放射光Ⅲ」
 電池反応解析グループ : 「電池反応解析技術利用マニュアル 初版」
 「電池反応解析技術 成果・マニュアル」
 材料革新グループ : 「材料革新 成果・マニュアル 初版」
 「材料革新 第二期Ⅰ」
 「材料革新 第二期Ⅱ」
 革新型蓄電池開発グループ : 「革新型蓄電池技術開発の成果 初版」
 「革新型蓄電池技術開発の成果 第二版」

さらに2014年12月には、RISINGで開発してきた蓄電池に特化した解析技術に関し、成果を「蓄電池産業を強くするRISING解析技術」という冊子の形でまとめ、発行した(図2.5-14参照)。本冊子では、参画企業で開発する先端電池での適用および参画企業から提案された課題に活用した事例を紹介している。この成果集は、METI関係者、参画企業の役員層に配布し好評価を得た。



図2.5-14 蓄電池に特化した解析技術の紹介(冊子)

②蓄電池専用ビームライン（SPring-8、J-PARC）の運用

平成24年度には2つの蓄電池専用ビームラインを完成させた。シンクロトロン放射光をプローブとする専用ビームラインである SPring-8 BL28XU と、中性子をプローブとする J-PARC BL09 専用実験装置 SPICA である（図2.5-15参照）。

SPring-8 BL28XU については京都大学拠点の関連主要メンバーを主体としたビームライン運営委員会を設置し、本格的にビームラインの運用を開始した。J-PARC BL09 SPICA についても京都大学拠点と高エネルギー加速器研究機構の関連主要メンバーを主体とするビームライン運営委員会の設置し、本格的なビームライン運用を開始した。（図2.5-16参照）

また蓄電池産業、蓄電池関連企業のニーズに合致したビームラインとすべく、参画企業によるビームラインの検証を並行して進めてきた。そして放射光と中性子のそれぞれのビームライン運営委員会をもって、2つの蓄電池専用ビームラインを効果的かつ効率的に運用してきた。

第三期には、SPring-8「安全管理体制および非常時の対応ルール」を正式な運用書類として整備し、2014年4月にビームライン責任者から関係者に対して周知徹底した。これは、特に装置の取り扱いなどで、トラブルが継続的に発生していたために実施したものである。

中性子をプローブとするJ-PARCについては、2013年5月の放射能漏れ事故により、当初計画に対して約5ヵ月の実験遅れが発生したが、英国の施設を活用して一部のリカバリーを図るなどで対応した。そして安全対策を万全にした後、2014年2月後半から実験を再開した。2014年3月にKEKのBL関係者からRISINGプロジェクトで実験に携わる関係者全員に対して、運用ルールや安全等の注意事項を再度説明し周知徹底した。



放射光 (BL28XU)



中性子 (SPICA)

ビームライン	内容	平成24年度	平成25年度	平成26年度	平成27年度
放射光 (SPring-8:BL28XU)	ビームライン建設	4月 ● 完成式典	3月 ● ドライルーム完成		
	研究開発	BL使用開始	企業実験開始	HAXPES整備開始	革新電池への適用開始
	マニュアル発行	7月 ● 10月 ●	9月 ●	5月 ●	予定 ●
中性子 (J-PARC:BL09 SPICA)	ビームライン建設	9月 ● 完成式典			
	研究開発	BL使用開始	In-situ測定開始	企業実験開始	革新電池への適用
	マニュアル発行		5月 ●		予定 ●

図2.5-15 蓄電池専用ビームライン（SPring-8、J-PARC）



図2.5-16 RISINGビームライン運営委員会の設置

RISING ビームラインの整備とオンリーワンの高度解析技術のノウハウにより、革新型蓄電池開発が強力に加速された。具体的には、電解質と負極界面の活性種濃度制御が鍵となるナノ界面制御電池や空気電池の開発において研究加速に貢献した。このように他に類を見ない集中拠点による直轄型共同研究および開発を実施することで、相乗効果による大きな成果が徐々に得られつつあることがわかる。(図 2.5-17 参照)

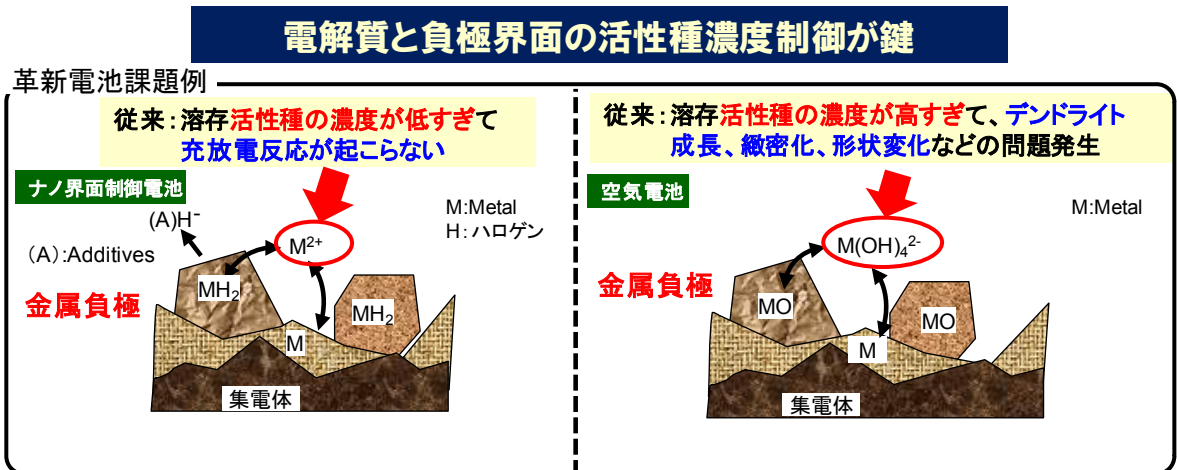


図2.5-17 集中開発拠点の活用による成果例

(6) 広報活動

本研究事業を国民の皆さんに広く正しくご理解頂き、今後の蓄電池コミュニティづくりへの一助とするために、適切な外部広報活動を企画・実施してきた。主な活動項目として、「ニュースレター」と「メディア取材対応」について記す。

①RISINGニュースレター

平成22年3月からRISING専用ホームページを開設し、平成23年12月より研究進捗をニュースレターとしてホームページで公開している（図2.5-18参照）。ニュースレターは、外部に対する電池研究の重要性啓発を目的にしている。また第三期は分散拠点（サテライト）での研究内容を中心に発行し、分散拠点での研究成果を広く世の中にアピールした。



図2.5-18 本研究事業（RISING事業）ニュースレター（例）

<http://www.rising.saci.kyoto-u.ac.jp/newsletter.html>

表2.5-5 ニュースレター発行の実績

No.	発行日	TOPICS
1	平成 23 年 12 月 9 日	NEDO RISING 蓄電池シンポジウム開催 — 2011.8.4 @京都大学宇治キャンパス —
2	平成 24 年 2 月 23 日	高度解析技術開発グループの研究状況 — リチウムイオンを空間的・時間的に追いかける —
3	平成 24 年 6 月 29 日	RISING ビームライン BL28XU の完成式典を実施 — 世界最高峰の光、独自の測定技術で蓄電池の未来を照らし出す—
4	平成 24 年 10 月 10 日	電池反応解析グループの研究状況 — 電池内の反応をその場で観察する —
5	平成 24 年 10 月 18 日	RISING 中性子ビームライン SPICA 完成式典 — 蓄電池の電荷を担う軽元素をとらえる —
6	平成 25 年 3 月 15 日	材料革新グループの研究状況 — リチウムイオン電池の長寿命化を図る —
7	平成 25 年 4 月 15 日	革新型蓄電池開発グループの研究状況 — プロジェクト目標達成の指針を確立 —
8	平成 25 年 5 月 15 日	高度解析技術開発グループの研究状況 — グループ紹介と in situ NMR 測定技術の紹介 —
9	平成 25 年 6 月 10 日	電池反応解析グループの研究状況 — グループ紹介と in situ ファイバースペクトラマン分光 測定技術の紹介 —
10	平成 26 年 1 月 21 日	第二回自動車用次世代蓄電池国際シンポジウムを開催 — 次世代蓄電池実現に向けた各国の取り組みを紹介 —
11	平成 26 年 1 月 24 日	材料革新グループ（東京工業大学の研究紹介） — 極端条件下における層状岩塩型材料の反応制御 —
12	平成 26 年 1 月 24 日	高度解析技術開発グループ（KEK の研究紹介） — 電極の構造変化をその場で観察する —
13	平成 26 年 1 月 24 日	高度解析技術開発グループ（立命館大学の研究紹介） — 軟 X 線放射光をプローブとする高度解析技術開発 —
14	平成 26 年 1 月 30 日	電池反応解析グループ（ファインセラミックスセンターの研究紹介） — 充放電中の電池内部の電位分布変化をその場観察する —
15	平成 26 年 2 月 6 日	電池反応解析グループ（早稲田大学の研究紹介） — 非破壊で電池内部状態を把握する —
16	平成 26 年 5 月 1 日	高度解析技術開発グループ（東北大学の研究紹介） — 電池内部でのイオン分布計測・反応分布計測 —
17	平成 26 年 7 月 22 日	材料革新グループの研究状況（作田研究員の研究テーマより） — 材料の革新でエネルギー密度の革新を目指す —
18	平成 26 年 8 月 1 日	高度解析技術開発グループ（小山特定准教授の研究テーマより） — 第一原理計算を用いた蓄電池活物質の構造解明 —

19	平成 26 年 8 月 6 日	革新型蓄電池開発グループの研究状況(松井研究員の研究テーマより) －新しい現象を電池に使えるかたちにする－
20	平成 27 年 3 月 3 日	材料革新グループ(九州大学の研究紹介) －“大容量化と低コスト”の両立リコンバージョン反応からのアプローチ
21	平成 27 年 3 月 9 日	第三回次世代蓄電池国際シンポジウムを開催 －次世代蓄電池の材料開発について、各国の取り組みを紹介－

(2015年6月末実績)

②メディア取材対応

高度解析技術の基盤となる放射光と中性子のビームライン整備など幅広く取材対応した。専用ビームライン完成式典(図2.5-19)後にRISINGホームページへのアクセス件数が急増しており、メディア取材の波及効果が大きいことを強く認識した。



図2.5-19 RISING専用ビームライン完成式典

左：放射光ビームライン(BL28XU) 右：中性子ビームライン(SPICA)

表 2.5-6 TV 放映の実績

放映日	放送局	番組名
平成 22 年 5 月 9 日	NHK 総合	NHK スペシャル「自動車革命 リチウム電池 国益をかけた攻防 ～米中急接近の脅威～」
平成 23 年 1 月 19 日	日本テレビ系	「NEWS ZERO」特集：『次世代カーの“心臓部”開発 動く国家プロジェクト』
平成 23 年 6 月 4 日	読売テレビ	「ウェークアップ!ふらす」 特集：「新エネルギーへの挑戦2・蓄電池」
平成 23 年 7 月 17 日 平成 23 年 7 月 23 日 平成 23 年 7 月 24 日	ニッポン放送：7/17(日) ラジオ関西：7/23(土) 岐阜放送：7/23(土) 毎日放送：7/24(日)	ラジオ番組「菅原文太 日本人の底力」： 「日本の蓄電池技術の今&課題点」、そして脱原発の中、蓄電池の革命が日本そして世界にどのような恩恵をもたらしていくのか?
平成 25 年 7 月 14 日	NHK 山形放送	「Biz+ サンデー、特集」：海外と戦う蓄電池メーカーの開発最前線。世界的な開発競争の状況や、今後の普及の見通しなどを概観し、この分野で日本が勝つためにはどうすればいいのかを考える

表 2.5-7 新聞報道の実績

掲載日	メディア	記事内容
平成 23 年 1 月 10 日	日本経済新聞	「革新電池」実用化へ一歩 RISING 企業・研究機関・大学等の紹介
平成 23 年 5 月 2 日	化学工業日報	「開発成果 13 年にも」
平成 23 年 6 月 2 日	日本経済新聞	「次世代蓄電池の研究拠点 京大、宇治に トヨタなどから常駐」
平成 23 年 6 月 2 日	朝日新聞	「次世代蓄電池の研究拠点が完成」
平成 23 年 6 月 2 日	京都新聞	「世代蓄電池開発へ 京大宇治キャンパスに拠 点 産官学研究、30 年実用化へ」
平成 23 年 6 月 2 日	日刊工業新聞	「先端イノベーション拠点完成 次世代蓄電池 京大が研究加速」
平成 23 年 7 月 19 日	読売新聞東京本社	〈見聞録 2011 電気をためる〉連載の 5 回目
平成 23 年 7 月 25 日	プレジデント社	「日本を救うリチウムイオン二次電池の未来」
平成 23 年 8 月 3 日	産業タイムズ社 大阪支局	「京都大と NEDO 蓄電池研究の新拠点 LiB の劣化過程など解析」
平成 23 年 8 月 31 日	化学工業日報	特集「次世代エネルギーに挑む エコカー編」内 「ポスト LiB 開発へ一丸 自動車、電池大手が結 集」
平成 23 年 10 月 30 日	日本経済新聞	「(イノベーション) 技術開発偏重のワナ なぜ輝きを失ったか (3) 実用化へ仕掛け不可 欠」
平成 23 年 12 月 20 日	日本経済新聞 日経産業新聞	特集「フロンティア 知恵を絞る」内 「EV 航続距離 400 ㎞に道」 「最先端の解析法 武器に」
平成 24 年 1 月 20 日	(財) 高輝度光科 学研究センター (JASRI、 SPring-8)	小久見先生のグループが新しいビームラインを 利用して目指す研究は何か。等
平成 24 年 3 月 16 日	フジサンケイビジ ネスアイ	「官民で次世代蓄電池開発加速 NEDO など 充電能力 5 倍に向上へ」
平成 24 年 4 月 4 日	神戸新聞	「次世代蓄電池開発へ スプリング 8 に専用施 設」
平成 24 年 4 月 4 日	共同通信	「蓄電池仕組み解明に期待 兵庫に新光学設備」
平成 24 年 4 月 5 日	日本経済新聞	「車用次世代電池研究活動を加速 トヨタ・京大などの産学官 走行距離 3~5 倍狙 う」
平成 24 年 4 月 5 日	電気新聞	「革新型蓄電池開発へ NEDO 京大など 専用研究設備完成」

平成 24 年 4 月 13 日	電気新聞	「放射光で内部原理解明へ 研究者の育成、定着がカギ」
平成 24 年 5 月 21 日	日本経済新聞社	「世界に先駆け解明」に意欲
平成 24 年 6 月 25 日	日経エレクトロニクス	特集「垂直連携で技術大国再び」内インタビュー「日本の研究開発 かくあるべき」
平成 24 年 7 月 2 日	読売新聞	「次世代蓄電池 大容量目指す スプリング 8 で内部の状態調査」
平成 24 年 9 月 5 日	日本経済新聞	「蓄電池の内部解析 世界初の装置完成」
平成 24 年 9 月 5 日	日刊工業新聞	「中性子ビームライン完成」
平成 24 年 9 月 5 日	日経産業新聞	「中性子で蓄電池解析」
平成 24 年 9 月 5 日	電気新聞	「蓄電池解析施設が完成」
平成 24 年 9 月 5 日	化学工業日報	「世界最先端の蓄電池専用解析施設 完成」
平成 24 年 9 月 9 日	毎日新聞	電気自動車「走行距離 600 キロに」
平成 24 年 9 月 18 日	茨城新聞	「J-PARC に専用施設」
平成 24 年 10 月 18 日	日刊工業新聞	「次世代二次電池・亜鉛空気研究を加速」
平成 24 年 10 月 26 日	産経新聞	「劣化しない リチウムイオン電池 開発も夢じゃない？」
平成 24 年 10 月 30 日	日刊工業新聞	「劣化機構の一端解明」
平成 24 年 11 月 6 日	京都新聞	「リチウム電池劣化過程判明」
平成 24 年 12 月 13 日	日刊工業新聞	「動作中の内部 初解析」
平成 24 年 12 月 18 日	日刊工業新聞	「電池を解明せよ～経済成長の起爆剤～」 連載①「蓄電池/上」
平成 24 年 12 月 20 日	日刊工業新聞	連載②「蓄電池/下」
平成 24 年 12 月 21 日	日刊工業新聞	連載③「燃料電池/上」
平成 24 年 12 月 24 日	日刊工業新聞	連載④「燃料電池/下」
平成 24 年 12 月 25 日	日刊工業新聞	連載⑤「協調と競争」
平成 25 年 5 月 22 日	日経産業新聞	「初期劣化を抑える製造法」
平成 25 年 6 月 26 日	中部経済新聞	「位置分解 EELS による次世代全固体電池内部の Li 分布直接観察」
平成 25 年 7 月 8 日	化学工業日報	「短時間で低温合成」
平成 25 年 7 月 9 日	化学工業日報	「リチウム分布を可視化」
平成 25 年 10 月 1 日	日本経済新聞	「リチウム硫黄電池耐久性を向上」
平成 26 年 1 月 27 日	日本経済新聞	「金属空気電池、耐久性高く」
平成 26 年 2 月 20 日	日本経済新聞	「企業の連携 大学かじ取り」
平成 26 年 7 月 2 日	毎日新聞	「技術革新を支える新材料開発と先端解析技術」
平成 27 年 4 月 4 日	朝日新聞	「再生エネ活用に大型化急ぐ」

③国際シンポジウム・ワークショップの開催

グローバルに技術論議を行うために、自動車用蓄電池に関して世界の第一線研究者が研究成果を公表する場として、国際シンポジウム・ワークショップを開催してきた。第二期は平成25年10月10日に、第三期は平成26年11月22日に開催した。

表 2.5-8 国際シンポジウムの開催実績

日時	会議名	場所
平成 23 年 9 月 16 日	自動車用次世代蓄電池国際シンポジウム	東京工業大学
平成 25 年 10 月 10 日	第 2 回自動車用次世代蓄電池国際シンポジウム	リーガロイヤル NCB (大阪)
平成 26 年 11 月 22 日	第 3 回次世代蓄電池国際シンポジウム	京都大学宇治キャンパス

表 2.5-9 国際ワークショップの開催実績

日時	会議名	場所
平成 22 年 5 月 28 日	第 1 回 RISING 国際ワークショップ	京都大学桂キャンパス

表 2.5-10 平成 27 年度開催予定の国際ワークショップ

日時	会議名	場所
平成 27 年 9 月頃	第 2 回 RISING 国際ワークショップ	早稲田大学

④公開シンポジウムの開催

本研究事業の活動の一端を広く一般に紹介することを目的とした公開シンポジウムを開催している。

表 2.5-11 公開シンポジウムの開催実績

日時	会議名	場所
平成 23 年 8 月 4 日	NEDO RISING 蓄電池シンポジウム	京都大学宇治キャンパス

2. 6 中間評価結果への対応

第一期の最終年度である平成 23 年度に第一回中間評価を、第二期の最終年度である平成 25 年度に第二回中間評価を実施した。その概要を以下に記す。

①第一回中間評価

[総合評価]

EV の 500km/充電の航続距離を可能とする高エネルギー密度の革新型蓄電池を目指し、これまでの多くの蓄電池の研究開発成果を基に更に実用化への決定打を打つため、基礎に立ち返り、最新の計測技術を含めて電池反応を捕捉し、最新の計算科学で反応を定量化し、電池の律速因子を抽出し、リチウムイオン蓄電池の限界を探ると共に、これを超える蓄電池を探索することは野心的なプロジェクトとして評価したい。放射光や中性子線の専用ビームラインは既設ラインなどでの計測を基に予定通り準備が進められているので、稼働後の本格的な高度解析が待たれる。過去の電池開発は、試行錯誤を中心とした経験的な手法が中心であり、先端の解析ツールを活用して反応原理解明から取り組む研究手法は、加速的な開発手法として高く評価できる。

しかし、実用化の見通しについては、4 つのグループ（高度解析、電池反応、材料革新、革新電池）の成果をどう集約して、2030 年に 500Wh/kg の蓄電池開発を見通すことができる 300Wh/kg 蓄電池の検証に結びつけていくのか、その筋道があまり見えない。また、500Wh/kg 蓄電池に対しての各グループの役割分担が明確になっていない。さらに、各グループで得られる基礎データのノウハウ・特許に関する管理体制がまだ明確でない。知財管理体制作りをできるだけ速やかに設立されることが望まれる。

実用化には安全性も大きなファクターである。安全性に関する因子の抽出、解析、向上も併行実施する必要がある。

[今後に対する提言]

短期的には、現状の市場状況は放置できず、成果の前倒しを含め、成果を企業に早期に移行する仕組み等を検討することが必要であろう。また、革新型蓄電池の諸特性は正負極活物質・電解質で決まる。新材料の探索・研究などサテライトを増加するなど、この分野の増強が必要と考える。長期的には、革新型蓄電池へのグローバルな英知を集約する核がこのプロジェクトを通じて創成されることを望む。

電池メーカー、自動車メーカーではリチウムイオン電池の安全性に大きな注意を払っており、その現象把握に対する基礎的な知見は不足しているため、*in situ*（その場）で解析できる方法論の開発も視野に入れて欲しい。またリチウムイオン電池の安全性に直接関連する新たな電解質グループを追加することもお勧めしたい。

放射光や中性子線などの最先端計測解析装置は蓄電池の研究開発に有益な基盤を提供するので、日本の電池産業や自動車産業の基盤的研究を支えるべく、本プロジェクトが終わってから広く一般に利用できるようにして欲しい。プロジェクト期間中であってもマシンタイムに余裕があれば、関連する他事業でも設備を有効利用できるように検討して欲しい。

この第一回中間評価の結果を受けて、第二期計画および第三期計画に下記の4項目を反映した(図2.6-1参照)。

- ・先端解析技術の構築を加速(計画に沿った専用ビームラインの建設、運営体制構築)

平成24年度に放射光と中性子の両ビームラインを完成させ、運用体制を構築、強化している。
- ・革新型蓄電池への取り組み・連携強化

グループ間連携強化のために研究員居室の大部屋化や連携・共同テーマの設定を実施した。また革新型蓄電池開発グループ以外の3名の研究グループリーダー(GL)を革新型蓄電池開発グループのサブグループリーダー(SGL)を兼任する体制とした。また革新型蓄電池の候補となり得る新たなテーマの設定を行った。
- ・追加公募による体制強化

革新型蓄電池の実現に向け研究開発体制を強化するため、平成24年度に追加公募を実施し、5大学・2企業・1公的研究機関が実施体制に加わった。
- ・マネジメント強化(運営、知的財産、広報)

運営面では新たな会議体の設定(第2章5(2)②参照)、運用規程の改定および新規策定を実施した(第2章5(3)参照)。

知的財産に関しては発明規程の一部改定、特許出願・管理体制の強化、成果報告書の発行を行った(第2章5(3)および(4)参照)。

広報に関しては第二期から新たにRISINGニューズレターを作成し、新聞雑誌・雑誌報道も含めて情報の発信をしている(第2章5(6)参照)。

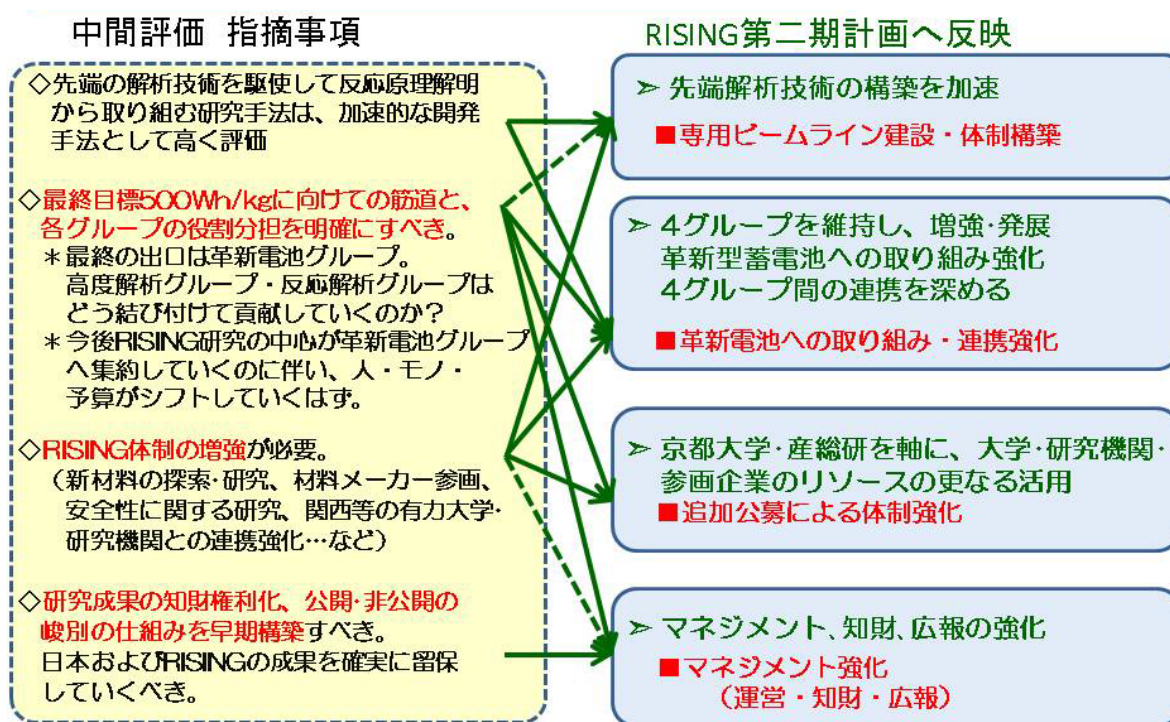


図2.6-1 第一回中間評価における指摘事項と第二期計画への反映

②第二回中間評価

[総合評価]

産官学のオールジャパン体制で我が国の蓄電池研究を代表する大プロジェクトであり、NEDOが推進するに相応しい。プロジェクトリーダーの強力な指揮のもと、グループリーダーが着実にグループをまとめ、研究を効率的に進める体制ができており、プロジェクト全体を着実に運営している。また、国際的水準から見ても他の追従を許さないオンリーワンの高度な解析評価技術を確立するとともに、これをベースとして革新型蓄電池開発においても理論的側面から高度なアプローチを行い高い成果を得つつある。加えて、幅広く国内の主要な電池関連企業や大学の参加を得て、日本全体としての取り組みにまで発展させており、今後も日本の電池技術を世界一の水準に維持する基盤としての役割を果たしている。また、経験的でなく、徹底した理論的側面からのアプローチが成果に結びついていることは、本プロジェクトの最終目標達成後、今までに知られていない将来電池の検討を行う際にも有効な技術の蓄積になっているものと考えられる。

「電池の解析技術及び産業展開」に関しては、放射光分析(SPring-8)を基盤とする解析プラットフォームに関して世界をリードする特筆すべき成果を上げている。

一方で、「革新的蓄電池の基礎研究」においては、電気化学システムとして活物質あたりの容量密度は出るものの、これはあくまでも電極特性にすぎず、最終目標を達成するためには、全電池としての作動を実証することが必要である。このため、トータルで見てもリチウムイオン電池（以下、LIB）を凌ぐ電池を見通すには、今後さらなる具体的な開発を加速させるべきである。

なお、開発された技術は、本来広く共有されるべきものであるが、同時に内部でノウハウとして維持することは国内電池産業の優位性を確保するための貴重な資源ともなる。これらを両立する努力を行っている姿勢は評価できるが、さらに高い次元で両立するための枠組みの検討が課題と考える。

[今後に対する提言]

解析プラットフォームの継続的な研究開発と共に、革新型蓄電池の性能向上と併せ、更に計測解析プラットフォームの信頼性や精度などを高め、革新型蓄電池の検証基盤を強固なものにして頂きたい。また高度解析グループは、「革新型蓄電池グループで開発している材料の課題抽出→開発した技術を使って解析→材料開発にフィードバック」というような、材料開発との連携を強化していくべきである。また、残されたプロジェクト期間に産業貢献を加速させることは重要であるため、ハード、ソフトの両面で、今後も研究開発を継続発展させると共に、我が国の電池開発に広く生かされ続ける制度等の形成、特に国の継続的なサポートが必要と考える。

この第二回中間評価結果を受けて、第三期計画に下記の4項目を反映した（図 2.6-2 参照）。

・研究開発の加速・重点化（革新電池の取り組み強化）

革新型蓄電池グループを中心に、第二期に引き続きさらなる体制再構築、リソースの強化を実施した。具体的には、プロジェクトリーダー（PL）をサポートするサブプロジェクトリーダー（SPL）を設定し、本研究事業全体のマネジメント体制を強化した。また第二期までの研究開発の中で革新型蓄電池の候補たる電池系毎の課題が見えてきた

ため、研究開発実務についても革新型蓄電池の電池系毎に研究開発チームを組織して研究開発を進める体制とした。

さらに平成27年度には、プロジェクトの最終年度にあたり革新電池の原理証明と開発加速のため“革新電池－高度解析調整会”を新設した。

・開発成果の最大化（戦略的な特許出願）

平成25年度から始めた発明者をサポートし出願を加速させるマネジメント策の一環として、第三期では革新電池を中心に、戦略的な特許出願を可能にする機能別／時系列／出願人別のベンチマークを実施した。この取り組みは、開発加速のために革新電池の原理証明に貢献する高度解析技術開発グループや電池反応解析グループの研究方針にも反映され、研究開発の有機的な連携にも貢献している。

・開発成果の最大化（社会への発信の充実）

産業貢献／国民の皆様の理解促進／国際競争力の向上を目的に、解析技術成果集の発行（第2章5（5）①参照）／ニュースレターによる活動紹介の継続（第2章5（6）①参照）／国際シンポジウムを実施した（2章5（6）③参照）。

・プロジェクト後の取扱い・方向性

プロジェクト最終年度である平成27年度では、本研究事業の終了にあたって想定される課題をリストアップし（知財の取扱い、実験ノート等ノウハウの保管方法等）、GL会議、企画会議をはじめ各会議階層で議論を開始し、将来の自動車用蓄電池産業の発展に資するための効果的な運用規程を整備している。

中間評価 指摘事項

◇研究開発面

1. 研究開発の加速・重点化

- ・解析技術のさらなる発展と利活用(現象説明・効果実証)
- ・研究グループ、研究員、参画機関のさらなる連携強化
- ・研究開発の進捗に応じた研究グループ編成等、加速を可能にする連携しやすい体制の弾力的な見直し
- ・研究加速を支える環境整備
- ・プロジェクト終了時の姿の共有化と計画の整理と実行

◇マネジメント面

1. 産への**成果トランスファーの推進**~実用化ステップの促進
2. 技術の**オープン・クローズの整理**(成果発表・知財etc.)
3. プロジェクト終了後の**知財の取扱い**
4. プロジェクトの**資産**(人、備品、ノウハウなど)の活用
5. 研究成果の幅広い**社会への発信**

RISING第三期計画と対応状況

➤ 研究開発の加速・重点化

- ① **革新電池の取り組み強化**
 - ・体制再構築、リソース強化
 - ・革新電池と高度解析のコラボ推進

➤ 開発成果の最大化

- ② **戦略的な特許出願**
 - ・特許ベンチマーク
- ③ **社会への発信**
 - ・解析技術成果集 など

➤ プロジェクト後の取扱い・方向性

取扱い：企画会議等で議論開始
方向性：産・官・学にて議論開始

図2.6-2 第二回中間評価における指摘事項と第三期計画への反映

③評価に関する事項

平成 23 年度に NEDO 評価部を評価事務局として、表 2.6-1 に示す外部有識者による第一回中間評価を行った。

表 2.6-1 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業 第一回中間評価委員リスト

	氏名	所属
分科会長	おんだ かずお 恩田 和夫	豊橋技術科学大学 名誉教授
分科会長 代理	わきはら まさたか 脇原 将孝	東京工業大学 名誉教授
委員	いなば みのる 稲葉 稔	同志社大学 理工学部 機能分子・生命化学科 教授
	おおた あきら 太田 璋	技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター 専務理事
	さくらい ようじ 櫻井 庸司	豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 教授
	てらだ のぶゆき 寺田 信之	財団法人 電力中央研究所 材料科学研究所 上席研究員
	なおい かつひこ 直井 勝彦	東京農工大学 大学院工学研究院 応用化学部門 教授
	なかたに けんすけ 中谷 謙助	社団法人 電池工業会 専務理事
	よしだ ひろいち 吉田 博一	エリーパワー株式会社 代表取締役社長

敬称略、五十音順

平成 25 年度に NEDO 評価部を評価事務局として、表 2.6-2 に示す外部有識者による第二回中間評価を行った。

表 2.6-2 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業 第二回中間評価委員リスト

	氏名	所属、役職
分科会長	おんだ かずお 恩田 和夫	豊橋技術科学大学 名誉教授
分科会長 代理	みやしろ はじめ 宮代 一	(財)電力中央研究所 上席研究員
委員	いなば みのる 稲葉 稔	同志社大学 理工学部 教授
	こまば しんいち 駒場 慎一	東京理科大学 理学部 教授
	たつみ さご まさひろ 辰巳 砂 昌弘	大阪府立大学大学院 工学系研究科 教授
	なおい かつひこ 直井 勝彦	東京農工大学大学院 工学研究科 教授
	にしな たつお 仁科 辰夫	山形大学大学院 理工学研究科 教授

敬称略、五十音順

2. 7 情勢変化への対応

2. 2 研究開発目標の項でも示した通り、RISING の発足は世界の蓄電池プロジェクトに多大な影響を与えた（図 2.7-1 参照）。特に革新型蓄電池の迫撃が激しくなったことから、RISING においても平成 24 年度からこの領域における投資配分を戦略的に増加させた（図 2.7-2 参照）。

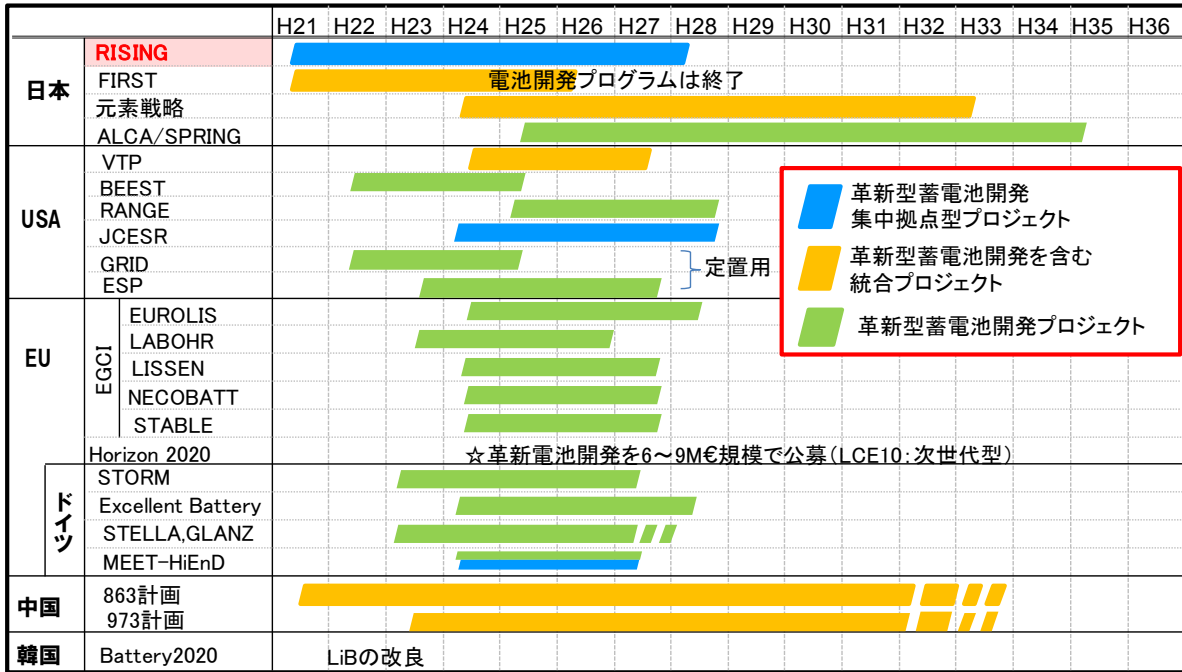
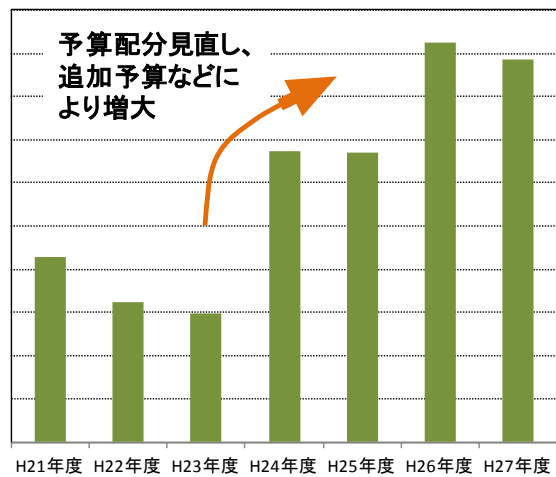
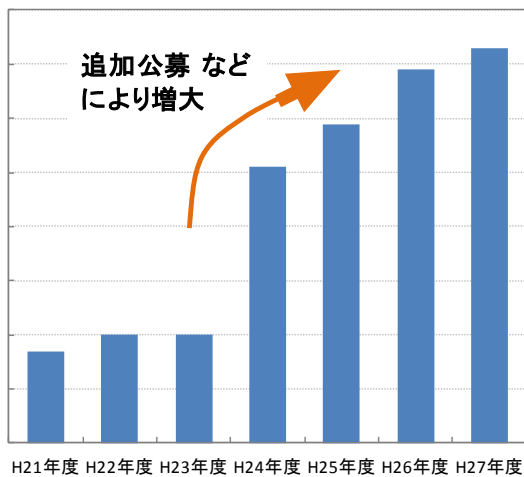


図2.7-1 RISING発足後の各国における革新型蓄電池の研究開発プロジェクト



革新型蓄電池の研究人員

革新型蓄電池の予算

図2.7-2 革新型蓄電池領域の投資拡大

2. 8 研究開発マネジメントの総括

国家の蓄電池産業にイノベーションをもたらすことを目的にした NEDO 初の「直轄型共同研究」を、13 大学、4 研究機関、13 企業の全 30 法人が参画のもとコンソーシアム形式の大型プロジェクトとして実施してきた。京都大学と産総研に置いた集中拠点を中心に、分散拠点（サテライト）とも密接な連携を図り、All Japan 研究体制としての効果的・効率的な研究開発マネジメント運営が図られたと考える。NEDO も集中拠点到常駐するマネジメント形態をとることで、拠点内の日常的なコミュニケーションが活性化し、段階的ではあるが、課題解決に向けた仕組みづくりも迅速かつ的確に実行できた。

第一期～第三期にわたる大きなマネジメント課題は、情報管理の仕組みづくりに集約される。例えば革新型蓄電池の場合、正負極、電解液などの構成材料の組み合わせを高次元でバランスさせエネルギー密度を最大化させる。加えて耐久性、安全性などの確保も同時に求められるため、課題解決の順序、すなわち研究プロセスや思考プロセスそのものも秘匿の対象になる場合がある。一方で、利害関係が異なる企業からの出向研究員が拠点到集まり共同作業をする環境であるため、企業間や拠点間における研究成果の機密性を確保しつつも、オープンに技術論議ができる雰囲気・体制づくりが求められた。そのために、まだ十分に機能しているとは言えないが、情報開示や発明・外部発表にかかる規程の整備、第三期に革新型蓄電池開発グループで実施した研究チーム制への移行、高度解析技術開発グループと革新型蓄電池開発グループとのコラボレーション推進の取り組みなど、段階的ではあるが集中拠点のメリットを最大化する施策を打ってきた。また施策の実行に際しては、GL 会議を中心とした活発な論議を経て、PL、SPL、GL、TL が研究グループ、チーム内で果たしてきたリーダーシップに負うところも大きい。

その他にも、幹事会における各企業からの意見や中間評価でのフィードバックなども、マネジメント運営に活かされてきた。例えば、研究成果の社会への発信において、わかりやすい技術の表現などでは各参画企業からのアドバイスを多く頂いた。また、研究加速・重点化領域の投資判断では中間評価委員の先生方に背中を押して頂いた。これらは拠点内部の自助努力だけでは限界があり、外部の第三者の意見を積極的に反映させることで、効果的な研究開発推進に大きく役立った。

全体を総括すると、コンソーシアム形式の大型プロジェクトのマネジメントには、PL をはじめとするリーダー層の一貫性のある方針と、効率的で透明性の高い拠点運営のための仕組みづくりが重要と考えられる。特に参画者の目的共有、また秘匿管理などの制約条件の理解などは、全員一致のベクトル合わせに不可欠と思われる。

今後の課題としては、ノウハウや特許など研究戦略に同期させた知財マネジメントのさらなる充実が挙げられる。第一期～第三期にわたり研究成果情報開示、発明など規程の改定を段階的に実施してきたが、例えば諸外国の追従を許さない強い特許を生み出すための仕組み、確実に特許出願を権利化に持ち込むバックアップ体制などは特に充実させる必要があると思われる。また、研究成果の国際競争力を常にウォッチするベンチマーク機能や、真に革新的な特許を生み出すための風土づくり・枠組み整備が今後益々求められる。

マネジメント項目		第一期	第二期	第三期	振り返り
円滑な研究開発活動の推進	実施計画書の実施と方向性の指針	○	◎	◎	PLの明確な方針のもと、会議体系を適切に使い分け、日常的に情報の共有、進捗の確認が実施できた
	経費進捗の管理・検査	◎	◎	◎	プロジェクト前半は解析技術を中心に設備投資、後半は革新電池を中心に労務費の強化など、経費配分の選択と集中が実施できた
	研究開発業務推進	△	○	◎	機密性を重視した第一期では参画者間のコミュニケーション不足が顕在化した。情報管理の運用規程を改定し、段階的に改善が図れた
開発成果の最大化	京都大学、産総研、サテライト大学との連携強化および人材育成	△	○	◎	定期的な幹事会開催や、中間評価を受け実施した段階的な体制変更により、各法人間の連携は徐々に強化された
	成果(知財を含む)のとりまとめと展開	△	○	○	発明活動における出向研究者間のコラボレーション強化など、国際競争力のある特許を生み出すための仕組みづくりが求められる
	積極的な情報発信とグローバル情報収集	△	○	○	ニュースレターなど、公開情報の社会への発信に関し、より分かり易さの充実が求められる
戦略作りと羅針盤機能の充実	蓄電池開発の方向性の羅針盤	○	○	○	中韓の追い上げを含み、国際競争力を常にウォッチするベンチマーク機能など、急激な状況変化への対応力強化がさらに必要
	革新電池の戦略立案(Roadmap)と推進	△	○	◎	有望な革新型蓄電池候補の見極めに貢献できた。今後は実用化に向かい、求心力ある目標値の設定と高度解析技術のさらなる活用推進が求められる

図2.8-1 研究開発マネジメントの自己評価結果

第3章 研究開発成果について

3. 1 事業全体の研究内容・成果

(1) はじめに

本研究事業は、電池の基礎的な反応メカニズムを解明することによって、既存の蓄電池の更なる耐久性や安全性等の信頼性向上、並びにガソリン車並の走行性能を有する本格的電気自動車用の蓄電池（革新型蓄電池）の実現に向けた基礎技術を確認することを目的としている。本研究事業の成果により、LIBの飛躍的な性能向上、安全性等の信頼性向上、並びに革新型蓄電池の早期実用化が実現されることによって、EV、PHEV等の航続距離が伸びる等、走行性能向上に貢献することが期待される。即ち、ガソリン車と比較してCO₂排出量が1/4程度になるEV等が普及拡大することにより、CO₂排出量の大幅削減に貢献するとともに、産業競争力の強化をはかることが可能となる。これまで、我が国はLIBの製品化や性能向上により、世界の蓄電池産業をリードしてきた。今後もこれを維持しながら、蓄電池に関わる基礎技術力をさらに強化し、蓄電池の革新を通してグローバルに持続的発展を可能にする社会の構築に貢献していかなければならない。

一方、米国、欧州、韓国及び中国においても次世代自動車用の高性能蓄電池の開発が国家レベルの支援を受け活発化してきている。EV等の電動車両の本格的な普及には、性能、耐久性及び信頼性の飛躍的な向上並びにコストの大幅低減という蓄電池に対する多様な要求を満たす革新的なブレークスルーが待望されており、そのためには、サイエンスに立ち戻った研究開発によるイノベーションが不可欠である。

これまでは、蓄電池の研究開発には長時間を要してきたが、今後この技術領域は世界的に急激に加速し、さらにハイスピードで進展すると考えられる。本研究事業では”Begin with the Basics”の考え方を基本に置き、“なぜ”を明らかにしつつ、LIBの飛躍的な性能向上とポストLIBの実現に向けた基礎技術の確立を目指している。

以上のような背景に基づき、本研究事業の基本計画では以下のように設定している。

(2) 各機能グループの役割

① 高度解析技術の開発

蓄電池の反応と材料の解析に有効な革新的その場測定法、高度分析手法並びに計算科学等による測定データ解析手法の融合により、蓄電池開発に特化した解析技術を開発する。

1) その場測定法の開発：

蓄電池系作動下での各種反応解析が可能な、その場測定法を開発する。

2) 高度分析手法の開発：

世界最高レベルの量子ビーム施設等を用い、必要に応じて装置を開発するなどして、蓄電池の開発に特化した世界最先端の分析・解析手法を開発する。

3) 計算科学による測定データ解析手法の開発：

分析装置からの取得データについて計算科学等を利用することによって、高度解析を実施する。

② 電池反応メカニズムの解明

開発した高度解析技術をモデル化した蓄電池等に順次適用し、LIB 等反応メカニズムの本質的な解明と、信頼性の向上を目指す。さらに得られた技術・知見を革新型蓄電池の開発に資する。

③ 革新型蓄電池の基礎研究

蓄電池の性能の飛躍的な向上に加え、コスト、安全性等についても実用化が見込める革新型蓄電池の開発を目指して基礎技術を開発する。

1) 革新型蓄電池候補となる電池系の提出：

革新型蓄電池の課題を整理し、LIB の限界を超えた性能を示し、かつ、コスト、安全性等についても見通しのある蓄電池系について検討を行う。

2) 革新型蓄電池の基礎技術の確立：

革新材料を使った LIB を含む革新型蓄電池の課題について、高度解析技術等を用いて解決を図ることにより、基礎技術の開発を行うとともに、小型電池等での検証を行う。

本研究事業では上記の 3 つの研究開発項目について、アプローチ手法の観点から機能的に 4 つの研究グループを編成して研究開発を行ってきた。研究グループは、図 3.1-1 に示すような LIB 及びポスト LIB のイノベーションに向けて、「高度解析技術開発グループ」、「電池反応解析グループ」、「材料革新グループ」、「革新型蓄電池開発グループ」であり、それぞれにグループリーダーと研究員を配置するとともに研究開発活動を有機的に連携させることによって研究開発を推進している。

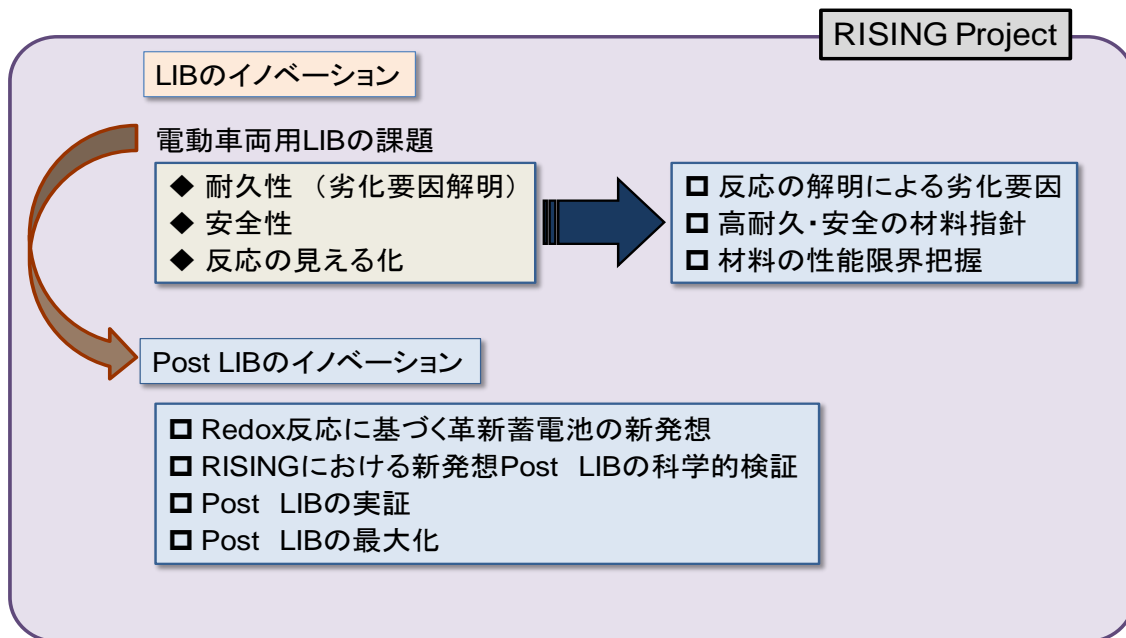


図 3.1-1 本研究事業におけるイノベーション

(3) 目標

① 最終目標

- 1) 開発した分析手法を用いて蓄電池の不安定反応・現象（寿命劣化、不安全など）のメカニズムを解明し、その解決を図る。
→高度化した解析プラットフォームの構築とその活用を図り、産業に展開する。
- 2) 2030年に500Wh/kgの蓄電池開発を見通すことができる300Wh/kgの蓄電池を検証する。

図 3.1-2 に、本研究事業における中間目標及び最終目標の達成に至る流れを示す。

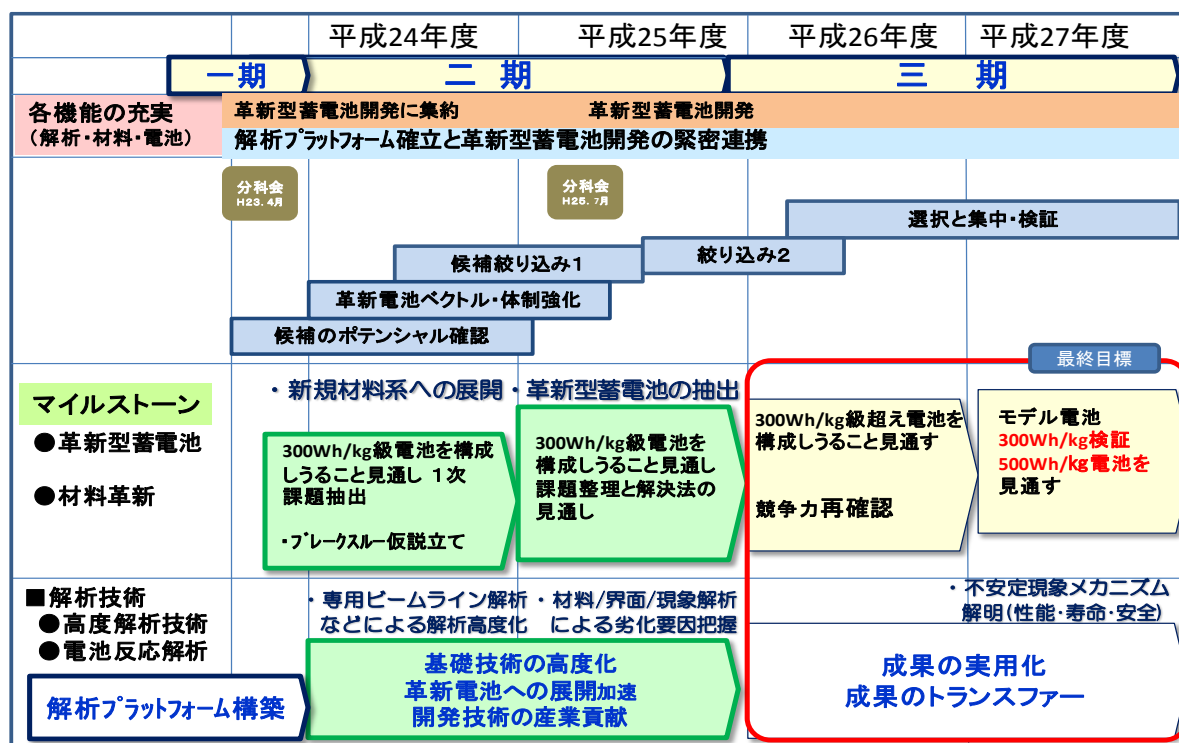


図 3.1-2 中間目標及び最終目標の達成に至る流れ

また、図 3.1-3 に示すように、平成 21～23 年度の第一期においては主に研究グループ毎の技術確立を中心に研究推進し、第二期以降は「解析プラットフォーム確立による産業貢献（産業展開）」と「革新型蓄電池の研究開発」に全ベクトルを集中（機能連携）させて推進してきた。それぞれの研究グループが様々なアイデアを検証し、高度な解析技術開発を活用しながら、材料の革新や革新型蓄電池の創出に向けて連携し、研究事業全体がサイエンスの融合体として研究開発が革新型蓄電池の創出に取り組むこととした。（図 3.1-4、図 3.1-5 参照）

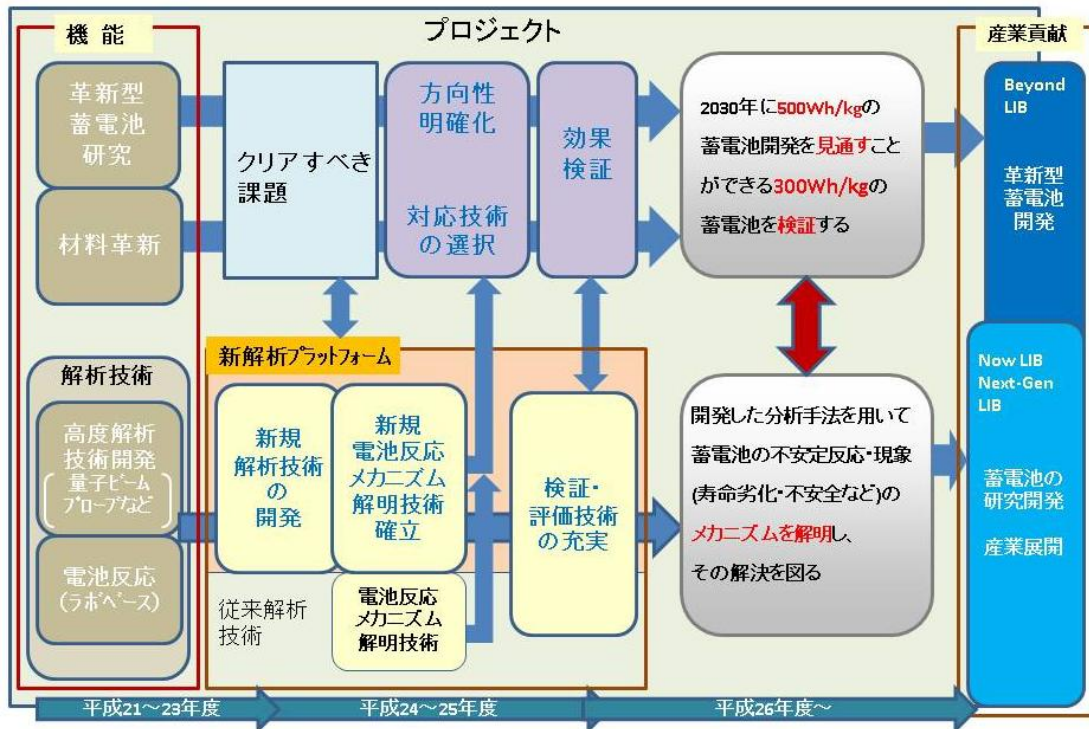


図 3.1-3 各機能グループのベクトル集中と連携

開発した分析手法を用いてリチウムイオン電池の不安定反応・現象(寿命劣化、不安全)のメカニズムを解明し、その解決を目指す。

蓄電池材料開発・蓄電池設計
 その場測定により蓄電池内反応・現象の解明・劣化要因把握

SPring-8蓄電池専用ビームライン(BL-28XU)およびJ-PARC蓄電池専用ビームライン(SPICA)の完成。振動分光(IR、ラマン分光)・SPM・核スピン(NMR)・電子線を用いた高度解析技術開発。計算科学手法に基づいた解析の高度化

様々な蓄電池反応の時間・空間階層構造を横断する、総合的な蓄電池解析プラットフォームの構築
 主として高度解析技術開発グループ・電池反応解析グループ

図 3.1-4 解析プラットフォームの構築

**2030年に500Wh/kgの蓄電池開発を見通すことができる300Wh/kgの蓄電池を検証する。
(EV用蓄電池の現状:100Wh/kg)**

革新型蓄電池材料開発・蓄電池設計

その場測定により革新電池反応を解析し、それに基づいて電池設計を行う

根本から原理を見直し従来にない
コンセプトで革新電池を創出

**産学官の英知を結集し、新たな理念に基づき
革新電池開発に取り組む。**

革新型蓄電池開発グループ・材料革新グループ

図 3.1-5 革新型蓄電池の基礎研究

(4) 各機能グループの推進項目

① 研究開発項目「高度解析技術開発」

SPring-8 に設置・完成させた蓄電池専用ビームライン (BL28XU) 及び J-PARC に設置・完成させた蓄電池専用ビームライン (BL09) の整備を進めて、第一期の技術成果を移行し、他の追従を許さない蓄電池計測技術を深化させる。また、核スピン (NMR) をプローブとする高度解析技術開発、計算科学手法に基づいた高度解析の高度化を図る。これら高度解析技術を有機的に結合して、蓄電池開発に真に役立つ計測システムを構築し本研究事業の目標である、500Wh/kg を見通せる 300Wh/kg 級のエネルギー密度を有する蓄電池の検証を目指す。また並行して、解析プラットフォームの産業貢献を図る。

② 研究開発項目 「電池反応解析」

LIB のエネルギー密度の向上が可能な 4V 超で作動する高電位正極の実用化に向けて、高電位正極活物質の劣化機構及び劣化抑制機構を明らかにする。これらの解析には作製した薄膜電極や合剤電極を測定系に合わせて使用する。ここで得られた結果を材料革新グループの設計指針に資する。さらに、革新型蓄電池開発グループとの連携を図り、正極の大容量化が期待できるコンバージョン型材料の反応機構の解明も行う。被膜の劣化機構を解析するための in situ 測定系の開発を行い、これらの解析結果をもとに炭素系負極の高耐久化に資する。これに加えて、革新型蓄電池開発グループとの連携を図り、大容量負極である金属負極の反応解析を行う。

電池の安全性向上が期待される難燃性溶媒に着目し、電極電位や反応温度などのパラメータと電解質の分解挙動の相関を明らかにし、これらの結果をもとに新規電解質への設計指針を提案する。

高度解析技術開発とともに、産業展開が可能になるように電池解析技術の高度化、革新型蓄電池新原理に関する解析を進展させ、電池の不安定反応・現象メカニズムの解明と解決を図る。

③ 研究開発項目 「材料革新」

本研究事業の目標値である 500Wh/kg 級電池の実現可能性を見通せる電極活物質系について、材料革新の指針を適用しつつ研究開発を行うとともに、それらの電極活物質系が 300Wh/kg のエネルギー密度を有する電池を構成し得ることを、小型セル評価を用いて実証する。

高容量正極については目標値である 300Wh/kg のエネルギー密度を有する電池を構成し得ることの実証とともに、500Wh/kg 級電池の実現可能性を見通しうる高容量正極の設計指針の導出を行い、それらの高容量正極材料の実用性向上に関する研究開発を行う。高容量負極については目標値である 500Wh/kg 級電池の実現可能性を見通しうる高容量負極の設計指針の導出とともに、300Wh/kg のエネルギー密度を有する電池の検証に資する高容量負極材料の実用性向上に関する研究開発を行う。正極/電解質界面の高度安定化には、これまでに見出された有力な被覆法及び電解質について、並行して技術開発を進める高度解析技術や電池反応解析技術を応用してその副反応抑制要因を解明して被覆法など正極/電解質界面の高度安定化に資する材料革新の指針を提案する。さらに、硫黄系正極を中心とした革新型蓄電池に用いる材料への適用も行う。

④ 研究開発項目 「革新型蓄電池」

金属-空気電池とナノ界面制御電池、硫化物電池について、電池材料系探索を徹底するとともに、検討の重点を材料系探索から電池構成の研究開発へとシフトする。そして、電池特性の評価から目的達成への到達点を明確にするとともに特性向上に向けた具体的課題点を抽出する。

金属-空気電池については、負極/電解液界面を構造制御された亜鉛負極と新たに開発された空気極を組み合わせた試作電池を作製し、特性評価並びに課題抽出を行う。

ナノ界面制御電池を構成する負極、電解質候補の選択肢を拡大するために、多価負極電池の研究開発の一部は、ナノ界面制御電池の構成要素研究として取り組み、正極と負極の整合の条件抽出、適合する電解液組成の見極めを行い、電池構成を具現化する。

(5) プロジェクト全体の成果

主要な成果を要約して以下に示す。いずれも最終目標（平成 27 年度末）を達成する見通しが得られている。

①解析プラットフォーム確立による産業展開

様々な蓄電池反応の時間・空間階層構造を横断する総合的な解析プラットフォーム構築により開発した分析手法を用いて LIB の不安定反応・現象のメカニズムを解明し、その解決を図った。また、革新型蓄電池開発にも開発解析技術の活用を図り、課題の解明に役立てている。さらに蓄電池産業の国際競争力維持・向上のために開発技術の技術移転など産業貢献を展開した。(図 3.1-6 参照)

最終目標	個別目標	成果・達成度
<p>開発した分析手法を用いて蓄電池の寿命劣化・不安定化現象のメカニズム“なぜ？”を解明し、その解決に結びつける。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・専用ビームライン解析などによる解析高度化 ・材料/界面/現象解析による劣化要因把握 <p>基礎技術の高度化 革新電池への展開加速 開発技術の産業貢献</p>	<p>世界オンリーワンの高度な解析プラットフォームを構築</p> <ul style="list-style-type: none"> ●主に量子ビームラインの建設・完成 ●不安定性の解明を行い、得られた指針により材料革新に寄与 ●得られた解析技術により現状のLIBおよび次世代LIB開発への活用による産業展開及び革新型蓄電池などの研究開発への応用を開始

図 3.1-6 解析技術の成果・達成度

②革新型蓄電池の研究開発

亜鉛-空気電池、ナノ界面制御電池について課題抽出とその解決法より、500Wh/kgの見通しと300Wh/kg相当の確認結果を得た。硫化物電池については300Wh/kgを達成しうる材料の開発を終えフルセルでの動作確認を行った。また一部の電池については実用化を想定したフルセルの設計に反映し、今後試作と検証を行う。（図 3.1-7 参照）

最終目標	成果・達成度
<p>2030年に500Wh/kgの蓄電池開発を見通すことができる300Wh/kgの蓄電池を検証する。</p>	<p>亜鉛-空気電池、ナノ界面制御電池、硫化物電池について課題抽出とその解決法より、500Wh/kgの見通しと300Wh/kg相当の確認結果を得た。</p> <p>300Wh/kg相当の実電池による動作確認済み</p> <ul style="list-style-type: none"> ・亜鉛-空気電池 330Wh/kg相当の実電池動作確認 負極：電解液に有機共溶媒と隔膜導入で利用率75%達成 正極：欠陥ペロブスカイトで1.2V達成 亜鉛負極の利用率90%、正極改良1.3V以上で500Wh/kgの見通し ・ナノ界面制御電池 最大398Wh/kg相当の実電池動作確認 フッ化物系 Li/FeF₃系（398Wh/kg相当） 塩化物系 Li/CuCl₂系（298Wh/kg相当） フッ化物系はLIB相当の電極構成で500Wh/kgの見通し ・硫化物電池 Li/アモルファスFeS-4Li₂S系にて302Wh/kg相当の実電池動作確認 正極に更に硫黄含有量の多い金属多硫化物の開発および ①負極のLiの充放電サイクル効率の向上 ② 2000mAh/g以上のSi負極 いずれかの開発により500Wh/kgの見通しあり

図 3.1-7 革新型蓄電池の基礎研究の成果・達成度

(6) 各研究グループの成果

①高度解析技術開発

- a. シンクロトロン放射光をプローブとする解析技術開発については、世界最高性能で充放電装置・ドライルームを備えた専用ビームラインの完成の下、主に、operandoで共焦点法による位置分解その場観察 (XRD) 等の技術開発により、蓄電池内部においても位置・時間分解能を有した回折法による評価を適用できることを実証した。その結果蓄電池界面における現象の非平衡、反応分布の解明などの成果を得て新規材料設計の指針を得る手段となる解析技術を構築した。
- b. 中性子をプローブとする解析技術開発については、operando中性子回折を用いて、電池内で起こる反応分布現象や不安定反応を捉えることに成功した。また充放電下のデータにRietveld解析を適用することで、正/負極Li量の同時定量化の可能性を示した。今後、実用電池においても非破壊での劣化要因の解明や、劣化による挙動変化の機構究明が期待できる。また電解液の浸漬および充電によって起こる表面構造の乱れの観測に初めて成功。放射光X線を用いた解析手法とも連携して、界面現象の解明に資する。
- c. 核スピンをプローブとする解析技術については、二重共鳴法を用いた⁶Li/⁷Li同時その場NMR、多孔体中での液体イオン化拡散係により、電極・電解液の劣化評価などに反映した。例として界面における反応分布形成への寄与を定量化することで、高性能・高信頼性の実用電池および次世代蓄電池の開発へ寄与する。
- d. in situ 電子線ホログラフィーではホログラフィー電子顕微鏡による電位分布 (Liイオン分布) について静的および動的計測基礎技術を確立し電極/電解質界面での電位分布 (イオン分布) の観察・計測やイオン分布を示す電位分布像が動画で観察出来る目処が付いた。これらの技術を用い将来電池内のイオンのダイナミクスの把握により、電池開発に本質的な貢献が可能。
- e. 計算科学に基づいた解析と材料シミュレーションについては、活物質の格子欠陥安定性評価の技術開発を行い、材料置換や被覆の効果予測に資した。

②電池反応解析

- a. 充放電前後の高電位正極薄膜をex situで電流検出型原子間力顕微鏡観察することに成功した。in situ測定系を構築する見通しを得た。
- b. 電解液中のMn、Fe、Co、Niイオンによって黒鉛負極の充放電性能が低下すること、および電解液用添加剤によって劣化を抑制できることを明らかにした。これらの遷移金属イオンに対して界面抵抗値を $500\Omega\text{ cm}^{-2}$ 以下まで低減可能な添加剤を見出した。
- c. 難燃性電解液用の共溶媒を検討した結果、Li⁺との相互作用と黒鉛負極の放電容量に相関があることを見出した。
- d. プローブを配置したラミネートセルを作製し、電解液を1スペクトル/分で高速in situ Raman測定するための測定系を構築した。これを用いて電解液のin situ Raman測定を行った結果、Raman散乱ピーク強度が充放電に同期して変動することが明らかになった。
- e. 電気化学的応答測定的前提となる充放電過程における膜形状の変化および構造変化について詳細な検討を行った。
- f. 収差補正STEMによる正極粒子の表面修飾物質の付着状態の解析に成功した。

③材料革新

- a. 高容量正極においては層状岩塩型高容量酸化物において開発開始時に比較しより多くの過剰リチウムを含む酸化物を合成し300mAh/gの結果を得た。
- b. 多孔質構造のための突起構造として、錐状では先端部の応力集中が激しいことが確認され、応力集中緩和を可能にする新形状によるサイクル寿命増大の示唆を得た。
- c. オキシフルオライド系の拡張として、FeOFの単相を大量に得るプロセスに成功した。容量はFe₂O₃並の1000mAh/gの可逆容量であり、又、平均放電電位は更に高い結果が得られた。
- d. Li過剰系として既合成化合物の相関係の整理、さらには構造内のLi量の定量化が進み、合成条件の最適化によって中間目標まで90%の容量まで高容量化を進めた。

④革新型蓄電池

a. 亜鉛-空気電池

- 1) 亜鉛種の電解液中における溶解を添加剤により制御することにより、電極の形状変化・緻密化を抑制し、目標の75%利用率で1000サイクル近い耐久性を確認した。また添加剤を高分子化して隔膜によって負極近傍に閉じ込めることにより、空気極とのコンパチビリティを達成した。
- 2) 添加剤と独立に、亜鉛極表面被覆により亜鉛極の可逆性が改善でき、利用率75%でサイクル充放電できることを見出した。
- 3) 欠陥ペロブスカイト・ブラウンミラーライト等の新規酸化物系から、酸素還元および酸素発生に高い活性を有する空気極用触媒材料を見出し、目標電圧1.2Vが達成可能であること、また数百時間の耐久性を有することを確認した。
- 4) 安定性の高い空気極触媒担体酸化物を見出し、優れた耐久性を確認した。要素技術を組み合わせた単セルを作製し、亜鉛空気電池として充放電可能なことを確認した。

b. 金属塩化物電池

- 1) 高塩濃度電解液による正極活物質 (BiCl₃・CuCl₂) の溶解抑制と充放電の可能性を見いだした。
- 2) 高塩濃度電解液でMg負極が作動する事を見い出したが、上記正極で用いる電解液とは成分が異なり、最適化が必要である。
- 3) Al負極が作動する新規電解液を見いだした。
- 4) FeF₃正極活物質を用いた系で、種々の電解液添加剤を検討し溶解度を増加させる事により、容量の充放電に伴う減少を改善でき、正極活物質あたり初回放電エネルギー密度1370Wh/kg、7サイクルまで1200 Wh/kg 以上が達成できた。この事より、電池重量当たり300Wh/kg が達成でき、500Wh/kg が見通せる。
- 5) CuCl₂正極活物質を用いた系で、溶解性の低い電解液を見いだした。正極活物質あたりの初回放電エネルギー密度1100 Wh/kgで、1ヶ月後で約900 Wh/kgと自己放電は少なく、2ヶ月後でも約900 Wh/kgと自己放電が一定値になる傾向があった。この事より、電池重量当たり300Wh/kg が達成できる。

c. 硫化物電池

- 1) 充放電中に多硫化 Li の溶出抑制と導電性付与のため、低結晶性の金属多硫化物を開発、 $a\text{-TiS}_4$, $a\text{-NbS}_5$, $\text{Li}_2\text{S-FeS}_x$ 複合体等、平均電圧 2V 前後で活物質重量当たり 600-700mAh/g の材料を見いだした。
- 2) 解析プラットフォームにおける充放電機構の調査を行い、活物質自体は比較的充放電の可逆性が高いことを確認。
- 3) エネルギー密度の実測のため 6.5Ah 級の積層型ラミネートセルを設計し、電極を試作し電極の仕様で 302 Wh/kg 程度のエネルギー密度に到達した。

d. リチウム-空気電池

- 1) グライム誘導体と等モルのリチウム塩で構成される錯体（溶媒和イオン液体）を電解質としてリチウム-空気電池に適用したところ、電気化学/質量分析同時測定から充電時の分解抑制が明らかとなった。
- 2) 溶媒和イオン液体のアニオンをより疎水性の構造に代え、疎水性の高いイオン液体と混合することで、90%RH における溶液の平衡含水率が 1wt%にまで低下された。これを電解液に用いたセルは加湿下でも安定した充放電が観測された。テフロン系高分子膜を設置したセルでも、数サイクルは安定に動作することが分かった。
- 3) 充放電特性低下の主因である空気極の大きな過電圧を抑制するためにメディエータであるヨウ素レドックス対を溶媒和イオン液体内に添加した。その結果、低サイクルでは過電圧の低下が確認され、60 サイクル以上充放電が可能であった。
- 4) 以上の成果を用いフルセルでの検証結果、重量エネルギー密度については 185 Wh/kg 相当の結果が得られた。今後プロジェクト終了までに空気極の結着剤・集電体、電解液等材料構成の適正化を進め達成目標を 281 Wh/kg として検証を継続する。

e. 多価金属蓄電池

- 1) 中温型多価イオン導電性イオン液体の開発
開発したイオン液体では 473 K (200°C)において、イオン伝導率は 20.3 mS/cm と十分高く、粘性率は 23cP と十分低い値を示した。また $\text{Li}[\text{TFSA}]$ を添加し、 $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2\text{-Li}[\text{TFSA}]\text{-Cs}[\text{TFSA}]$ 系として検討を行ったところ、Mg 金属が析出することを確認した。
- 2) 強固かつ柔軟な骨格構造を有するトポケミカル多価イオン挿入型材料の開発
高出力二次電池向け正極材料として多孔性配位高分子の利用を検討し、全く新しい正極材料の構築を目指し $\text{MIL-101(Fe)} (\text{Fe}_3(\text{O,Cl})(\text{bdc})_3$, $\text{bdc} = \text{terephthalic acid}$)および $\text{MIL-100(Fe)} (\text{Fe}_3(\text{O,Cl})(\text{bdc})_2)$ がマグネシウム二次電池正極として有望であることを見だしマグネシウム二次電池の高出力型正極が実現可能であることを示した。
- 3) 中温化により水分の影響を除去した高性能空気極の開発
V, Cr, Mn, Fe, Coを含んだペロブスカイト構造酸化物を作製し、このイオン液体中、150°Cにおいて酸素還元反応(ORR)活性評価を行ったところ、 LaFeO_3 が最も高いORR活性を示すことを明らかにした。
- 4) フルセルによるマグネシウム二次電池の検証

電解質グループで開発した TFSA 系中温型イオン液体、FePO₄、Mg-Sn 合金を組み合わせ、フルセルの構築を行い作動電圧は約 2 V で、約 100 mAh/g の容量が得られた。また、比較的高いサイクル特性が期待できることも示された。電解質は重量として換算しない場合で、エネルギー密度を算出し、その 1/2 の値は 95.7 Wh/kg であった。500 Wh/kg 実現には正極容量を 2.5 倍、作動電圧を 2 倍向上させる必要がある。

(7) 知財・外部発表

平成 27 年 6 月末までの特許および論文・発表などの件数を表 3.1-1 に示す。

表 3.1-1 特許および論文・発表件数

特 許	出願済 95 件（うち国際出願 18 件） 出願準備中 21 件 登録：3 件 実施：0 件（うち国際出願 0 件）
投稿論文	論文発表（査読付き） 137 件 論文発表（査読なし） 29 件
その他の外部発表 (プレス発表等)	プレス発表 メディア露出 テレビ 5 件 ラジオ 1 件 新聞・雑誌 48 件 講演発表 736 件

3. 2 研究カテゴリ毎の研究内容・成果

3. 2-1 高度解析技術開発

(1) 研究開発の目標と概要

本プロジェクトの目標は、

- 蓄電池の寿命劣化・不安全化現象のメカニズム“なぜ？”を解明しその解決に結びつける。
 - 2030年に500Wh/kgの蓄電池開発を見通すことができる300Wh/kgの蓄電池を検証する。
- の2点である。そのためには、開発した解析ツールを用いて、それを現状のリチウムイオン電池（以下、LIBと記す）のさらなる高度化、高性能化、また、革新的な蓄電池の実現に利用し、最短でこれらの目標を達成する必要がある。

従来の蓄電池開発においては、電池の試作を行い、それを作動させ、電池性能や劣化、安全性などの特性評価を行い、電池を解体して分析し、不具合結果を把握して、そこから性能を規定している要因を類推し改良を加えてきた。蓄電池は複雑系であり、一つの要因を改良すると、それが別の部分に不具合を発生させることもあり、トライアンドエラーのループを繰り返すことにより、膨大な行程をかけて新しい蓄電池をつくってきた。この摺り合わせの手法では、開発に膨大な手間と時間を要する。

一方、蓄電池作動条件下で反応を明らかにすることが出来る解析プラットフォームを構築し、それを用いたアプローチ、発想に基づき性能評価することにより、電池設計指針を立てることが出来るため、手戻り（試行錯誤）のない開発が実現する。これにより、従来は様々な構成成分の組合せと性能評価による試行錯誤で主に解体解析で帰納的に行われてきた蓄電池開発（経験と勘頼り、やってみる技術）が、RISING 解析プラットフォームによるその場動的解析を用いて機構解明と設計指針の確立による演繹的開発（理詰めで発展させる新発想とその検証）が可能になり、飛躍的に開発スピードが向上することが期待される。

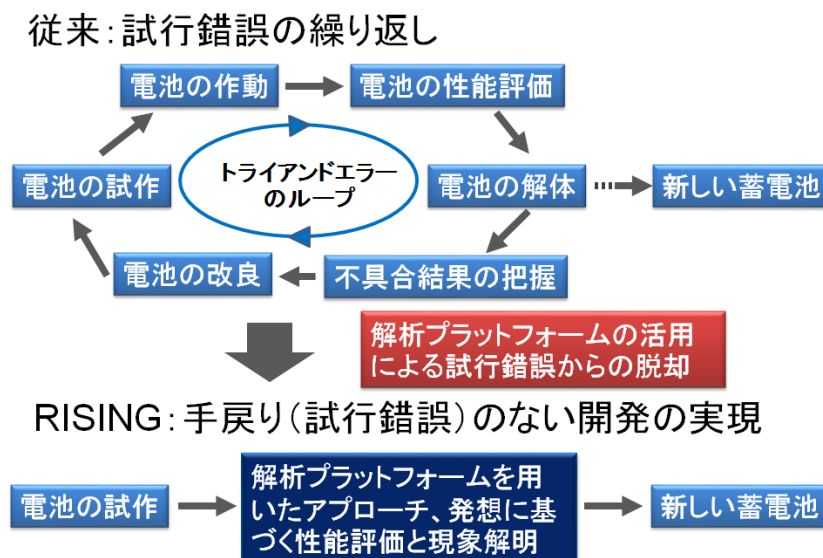


図 3.2-1-1 従来の蓄電池解析と RISING ビームライン解析の考え方の比較

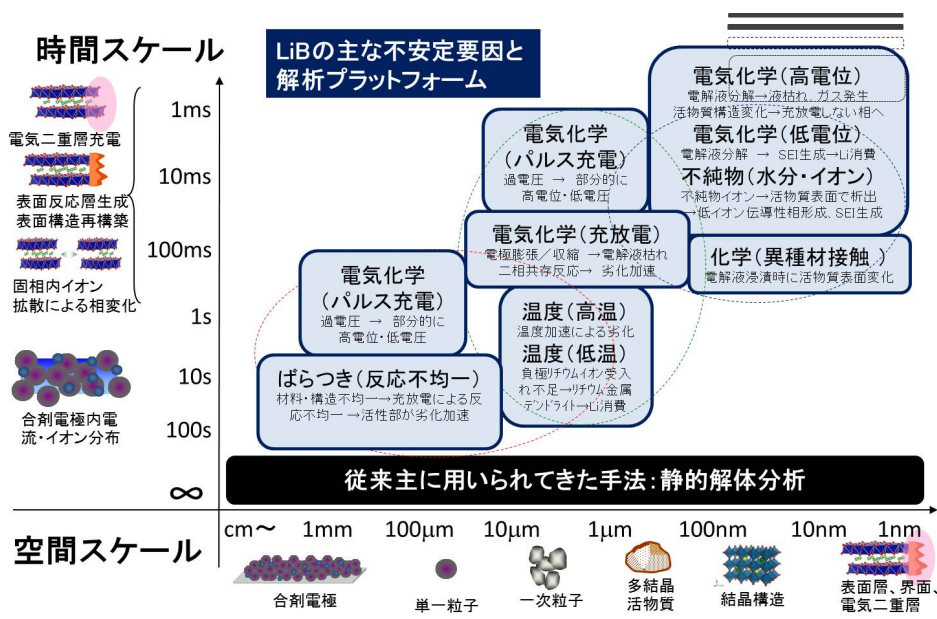


図 3.2-1-2 LIB の主な不安定要因

代表的な蓄電池である LIB の中では、蓄電池反応に伴い、厚さ数 nm の活物質（電極）/電解質界面におけるリチウムイオンの溶媒和（もしくは脱溶媒和）と電荷移動、サブ μm オーダーの一次粒子で構成される活物質粒子バルクへのイオンの挿入・脱離反応、サブ mm オーダーの厚さでシート状に形成される活物質粒子・導電助材（カーボン微粒子）・結着剤からなる合剤電極の挙動と、様々な空間・時間分布を持つ反応の階層構造が存在する。しかし、電池が密閉構造で可視化が容易でないため、この蓄電池反応の階層構造が電池特性（容量・出力・耐久性・温度特性等）に与える影響は、明らかにされていない。さらに時間スケールにおいても、ミリ秒程度で生じるイオン移動や界面層生成と、年レベルで進行する副次反応に起因する劣化挙動の因果関係の有無を含め、詳細は明らかになっていない。

解析プラットフォームを構築するためには、寿命劣化、不安全に代表されるこれらの不安定反応・現象のメカニズムを解明するためには、電池の反応が起こる“その場”（operando）観察を行う、新しい高度な解析技術の研究開発が必要である。

図 3.2-1-2 に LIB の主な不安定要因を記す。このように、空間スケールと時間スケールの数方に渡る現象を解明する必要がある。

そこで高度解析技術開発グループでは高輝度放射光、高強度パルス中性子等の量子ビーム技術などを用い、高い空間分解能と時間分解能、元素識別性を備える、世界最先端の蓄電池反応解析用その場測定技術を研究開発し、活物質と電解質界面での皮膜形成・成長挙動、活物質の構造変化、合剤内電極の挙動などの解析を進め、LIB の革新と革新型蓄電池の両方に活用することを目的として研究開発を実施した。平成 21~23 年度の第一期においてはオンリーワン技術による総合的な蓄電池解析プラットフォームの構築を進め、平成 24~25 年度の第二期においては基礎技術の高度化・革新電池への展開加速・開発技術の産業貢献を推進し、平成 26~27 年度の第三期において、第二期までの解析技術開発を深化させるとともに、実電池（電池セル）の解析技術成果の開発と実用化・得られた成果の参画企業への適時技術移転を図った。高度解析技術の研究開発ロードマップを図 3.2-1-3 に示す。シンクロトロン放射光をプローブとする高度解析技術開発、中性子をプローブとする高度解析技術開発、核スピンをプローブとする（核

磁気共鳴：NMR）高度解析技術開発、電子線をプローブとする高度解析技術開発、計算科学手法に基づいた高度解析と材料挙動のシミュレーションという5つの柱を掲げた。

図 3.2-1-4 に開発した主な解析技術とその時間・空間スケールの概略を示す。具体的には、表 3.2-1-1 に上げたようなアプローチで、現象の解明と新コンセプトの確立を進めている。



図 3.2-1-3 高度解析技術の研究開発ロードマップ

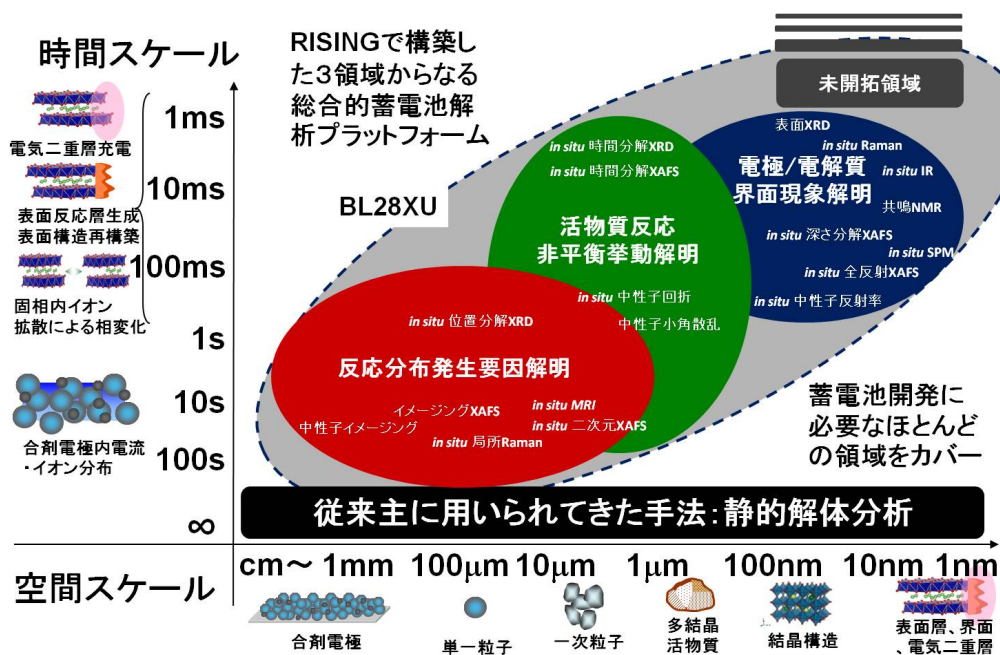


図 3.2-1-4 高度解析技術の時間・空間スケール

高度解析技術開発グループの構成メンバーは、京都大学、トヨタ自動車、豊田中央研究所、日産自動車、パナソニック、日立製作所、本田技術研究所、三菱自動車、東北大学、東京工業大学、立命館大学、高エネルギー加速器研究機構、ファインセラミックスセンター(JFCC)であり、高エネルギー加速器研究機構の再委託先として北海道大学、東京理科大学、茨城大学、日本原子力研究開発機構、JFCCの再委託先として名古屋大学がある。

また研究開発方針の策定および実施にあたっては、京都大学から産官学連携本部、大学院人間・環境学研究科、大学院工学研究科、原子炉実験所、大学院理学研究科、化学研究所等の所属教員が研究員として参画している。教員の専門分野は、電気化学、材料化学、物理化学、固体物理学、固体核磁気共鳴、無機構造科学、中性子材料科学、中性子回折装置設計等、広範囲にわたっており、蓄電池反応解明のためにベクトルを合わせて力を結集している。

組織を含めたアウトプットイメージを図 3.2-1-5 に示す。

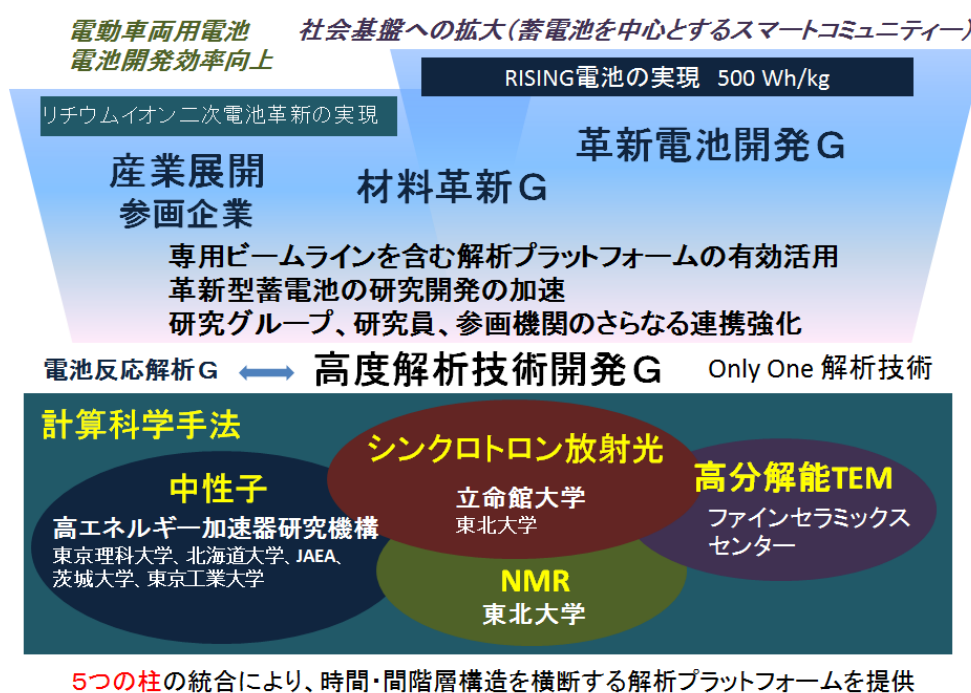


図 3.2-1-5 高度解析技術開発グループの組織

高度解析技術開発グループでは、 LiCoO_2 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ のような既知材料を解析対象にしているケースが多い。これは解析技術の開発においては、未知部分が少なく確実に作動する材料を用いて、解析上の精度や限界を確認しつつ技術高度化を進めるためである。例えば、位置分解能や時間分解能を高めた測定の場合、静的な平衡状態が既知であって、初めて適切な解析が可能となる。また界面現象のような表層部分情報に着目する場合、比較対象となるバルク現象が既知であることが重要である。例えば実際に LiCoO_2 に関しては、バルクと比較することにより、表面現象の特異性（反応不均一性・皮膜形成等）を明確にできている。この結果は、 LiCoO_2 のような古典的な材料に関してもまだ様々な未解明現象があり、それを明らかにすることが LiCoO_2 、ひいては他の電極材料の耐久性や出力特性の限界を突破する上で重要であることを示唆している。また汎用性の高い材料で測定手法を確立しておくことは、技術の産業展開をする上でも取り組みやすさの点で好適である。このように既知材料に関する踏み込んだ解析は、測定上の

ノウハウを確立し、確実な産業応用のベースを作る上で、極めて重要である。

(2) シンクロトロン放射光をプローブとする高度解析技術開発

① 全体総括

シンクロトロン放射光からの透過能力の高い高輝度で高エネルギーのX線をプローブとして用いる高度解析技術を開発し、ミリ秒オーダーの時間分解能での蓄電池反応下での構造変化の追跡、元素識別能力を持つスペクトロスコープおよび回折実験、 μm オーダーの位置分解能での合剤層の構造・電子構造解析、位相あるいは吸収コントラストを活用した反応下での蓄電池内部の構造変化の直接観察、活物質/電解質境界面の深さ分解構造・密度解析等を実施した。

XAFS分光法(スペクトロスコープ)を用いた、蓄電池反応の時間・空間分布毎の解析手法を図3.2-1-6に示す。具体的には、深さ分解XAFSおよび全反射XAFS、軟X線XAFS、硬X線PES、時分割XAFS、位置分解XAFS、イメージングXAFSの手法開発により、蓄電池の階層構造に起因する合剤層内の反応素過程の時間・空間分布を明らかにし、蓄電池の性能・耐久性・不安定性を支配する因子を究明して、蓄電池の高耐久・高安全電極材料開発に資することを目指した。

また回折を用いる解析では、蓄電池の複雑な階層構造を分類し、蓄電池の飛躍的な性能向上に結び付く電池反応現象の解明に向けて、電池反応の空間/時間スケールにわたる各素過程をその場観察(operando)で捉えることを目指した。回折による蓄電池反応の時間・空間分布の解析手法を図3.2-1-7に示す。

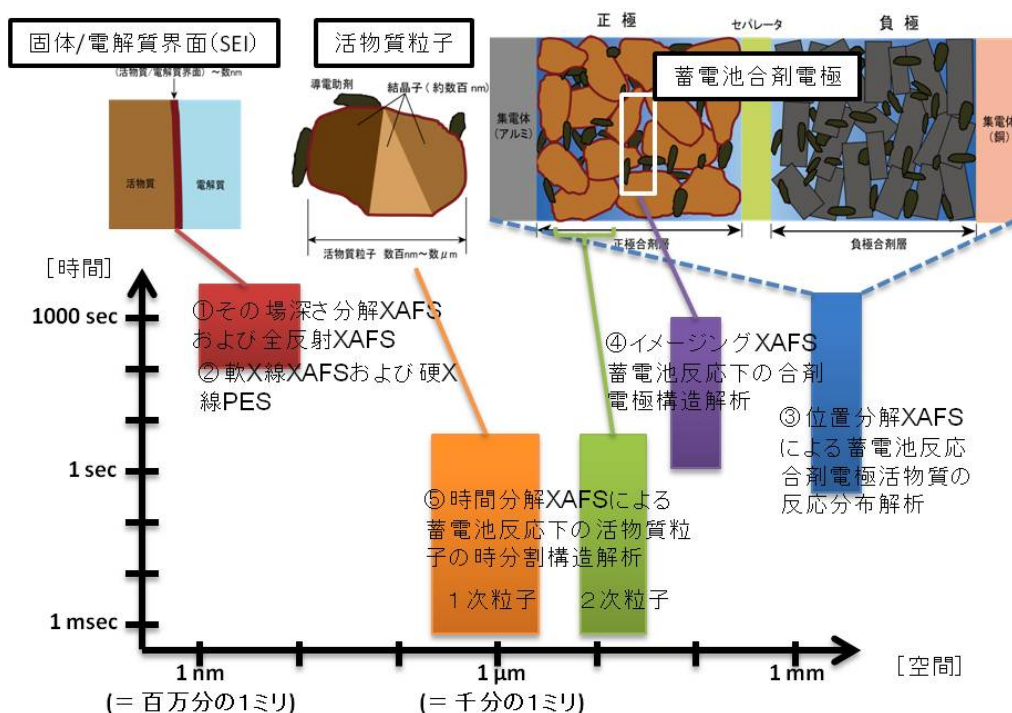


図 3.2-1-6 XAFS 分光法を用いた蓄電池反応の時間・空間分布の解析

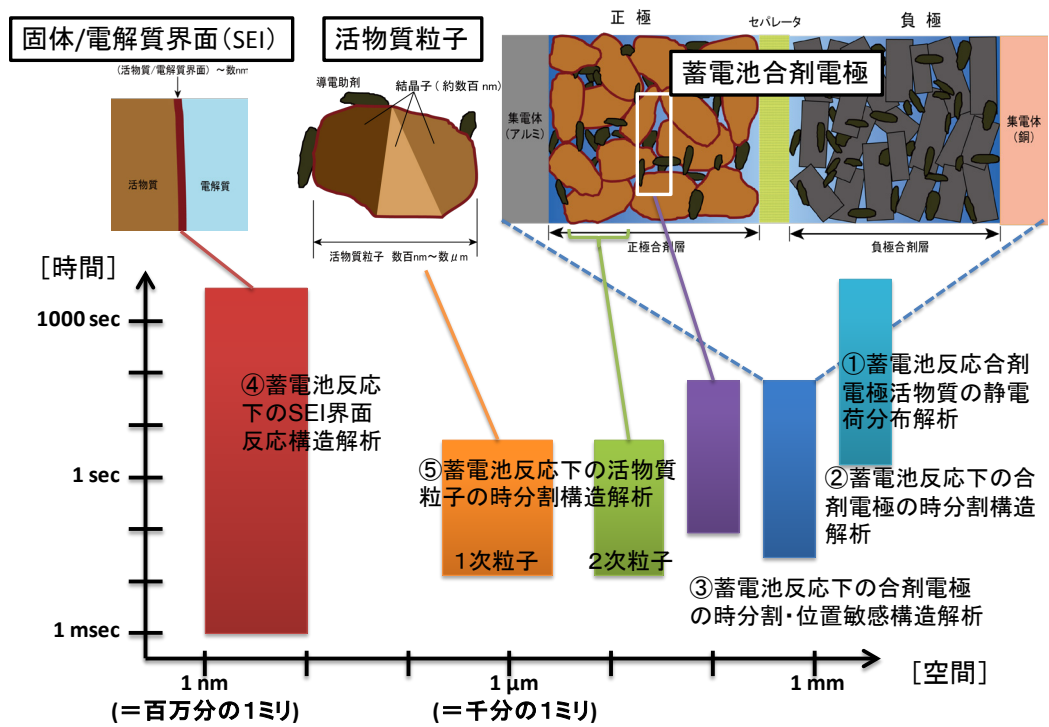


図 3.2-1-7 回折を用いた蓄電池反応の時間・空間分布の解析

② 蓄電池専用ビームライン構築

概要

シンクロトロン放射光をプローブとする解析は、界面現象・SEI (Solid Electrolyte Interphase)・電極内構造・反応分布等の蓄電池の反応に関する事象を理解して、改善に結びつけるために欠かすことのできない様々な情報を提供する極めて有力なツールである。しかし、共同利用実験として利用できる放射光ビームラインは、世界最高レベルにある SPring-8 のビームラインであっても、蓄電池反応の解析に最適であるとは言い難い状況である。蓄電池反応は ms オーダーから数年といった大きな時間レンジにまたがって起こり、そのサイズも nm から cm レベルまで様々であるため、適切な時間・空間スケールで解析できるように、ビームを操作できる機能が必要である。特に、電池を解体せずに測定する *operando* 測定は、測定セルとビームラインの適切なマッチングの上に成り立っており、蓄電池専用ビームラインの重要度は極めて高い。また蓄電池では第一遷移系列元素の解析が重要になるが、その解析に必要なエネルギー領域に最適化されているビームラインはほぼゼロである。大半の既設ビームラインでは放射光の白色光源に由来する高次光の影響が大きい約 8 keV 以下の吸収端 (Ti、Mn、Fe、Co 等、蓄電池の活物質に使用される元素の大部分) のエネルギー領域での測定が困難であり、蓄電池研究開発を推進する上で大きな妨げとなっている。さらにオンサイトで試験に用いる電池を準備し、必要に応じて解体し、また長期にわたって試験・保存を繰り返すことを考えれば、グローブボックスや充放電システム、恒温槽といった蓄電池の試験に必要な実験設備を備えたビームラインが望ましいが、そのような施設もこれまでなかった。

そこで本研究開発では、シンクロトロン放射光をプローブとして蓄電池反応を解析・解明するのに最適なビームラインを、平成 23 年度までに確立した基本コンセプトに基づき SPring-8 内に建設し、平成 24 年度より運用を開始した。図 3.2-1-8 に蓄電池専用ビームラインに求められる時間分解能と空間分解能について、図 3.2-1-9 に蓄電池専用ビームラインと現状整備されている他

ビームラインとの比較を示す。一般的な偏向磁石ビームラインにおいては、輝度が低いために時間・空間分解能が低く、蓄電池反応の現象解明には不向きである。既設のアンジュレーターラインでは、汎用的な X 線分光器と高次光除去及び集光用 X 線全反射ミラーの兼ね合いで、最適なエネルギー領域における時間分解能が低い。蓄電池専用ビームラインは、蓄電池解析に必要なエネルギー領域において、必要な時間・空間分解能をカバーしている。図 3.2-1-10 にビームラインの基本仕様と構成図を示す。

SPRING-8 に建設する蓄電池反応下での時間分解、位置分解、operando 測定に特化した蓄電池の専用ビームラインについて、専用ビームラインの挿入光源機器、基幹チャンネル機器、光学系機器を始め、実験ハッチに設置する回折計、試料位置調整ステージ類、検出器等の構築を行った。目標としていた、空間分解能 1 μm 、深さ分解能 10 nm、時間分解能 10 ms の operando XAFS 法および operando XRD 法は達成すると同時に、当初目標にはなかった、いくつかの先端的な測定や解析に成功している。

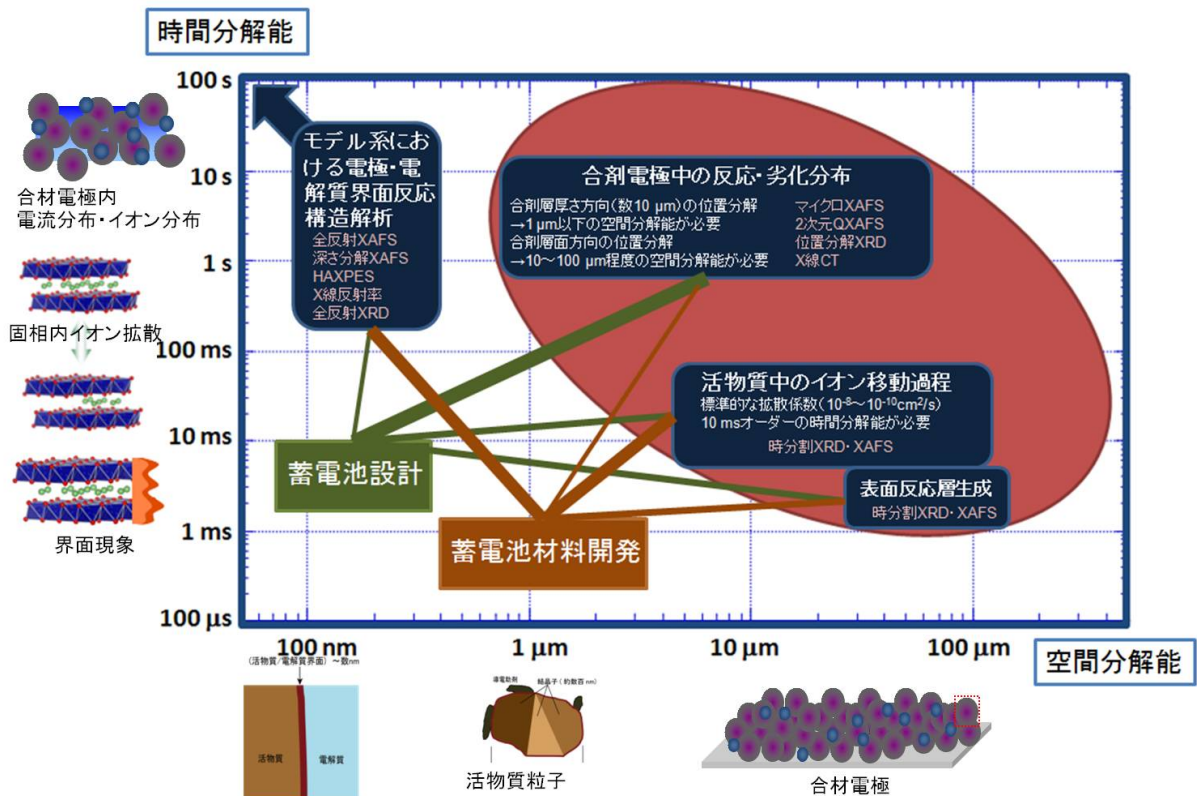


図 3.2-1-8 蓄電池反応解析に求められる時間・空間分解能

時間分解能

RISINGビームラインの時間分解能と空間分解能

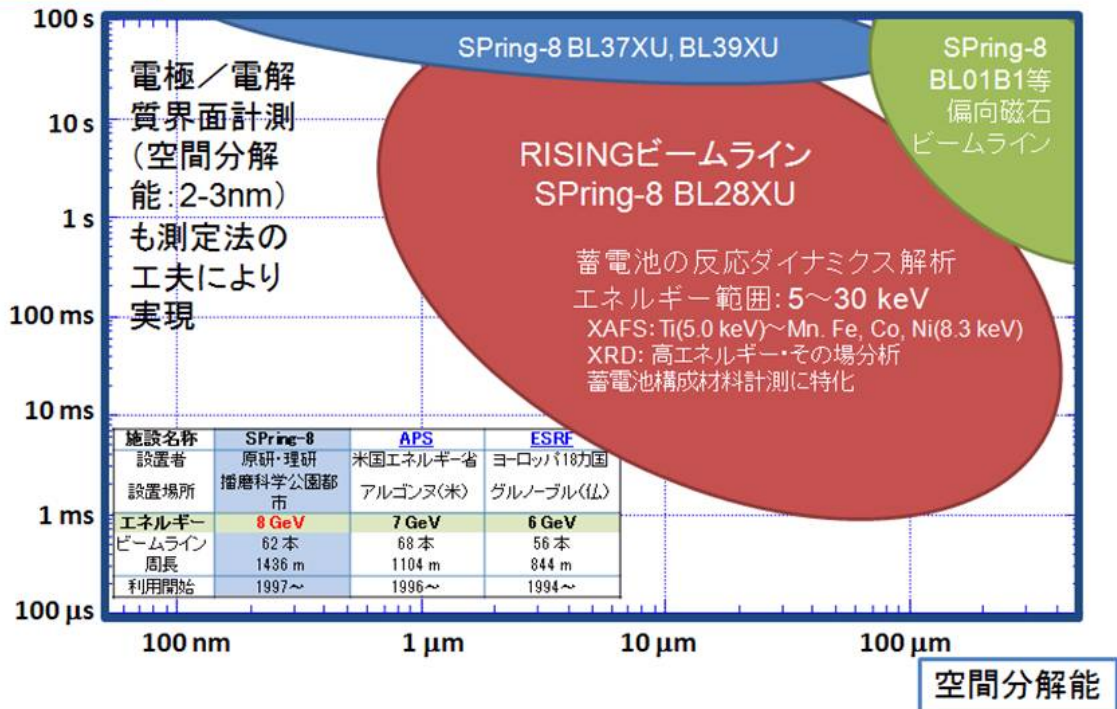


図 3.2-1-9 蓄電池専用ビームラインの位置づけ

- (1) エネルギー範囲 5~30 keV (テーパアンジュレータ)
- (2) エネルギー分解能 $\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}$
- (3) 光ビームサイズ $1 \mu\text{m}^2$ (光学ハッチ内KB集光ミラー使用時)
 $10 \sim 100 \mu\text{m}^2$ (通常の回折測定)
- (4) 光の発散角 $20 \mu\text{rad}$ (V,H)以下 (通常集光ビーム使用時)
- (5) 光子数 10^{13} photons/sec (非集光時) 10^{11} photons/sec ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 集光時)

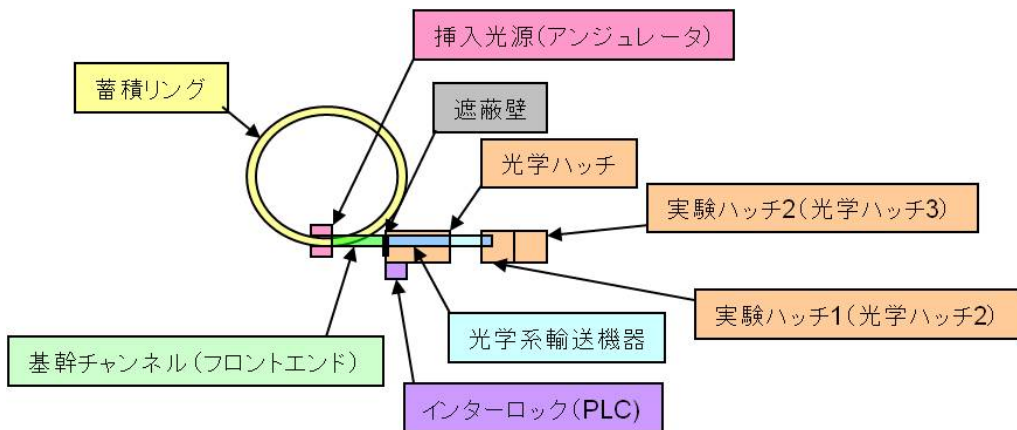


図 3.2-1-10 蓄電池専用ビームラインの仕様と基本構成図

③立命館大学 SR センターにおける放射光解析技術開発

LIB の性能をフルに発揮するためには、電池の正極、負極、セパレータなどが充放電の過程でどのように変化しているかを原子分子レベルで解明することが重要である。実際の系は非常に複雑であり、いろいろな側面から調べていくことが必要不可欠である。シンクロトロン放射光をプ

ローブとする高度解析技術開発の主な部分は SPring-8 で行われるが、そこでは光エネルギー6～40 keV の硬 X 線を光源にした手法、回折散乱、XAFS、硬 X 線光電子分光 (HAX-PES) の高度化が中心になる。立命館大学 SR センターでは、SPring-8 と相補的な軟 X 線領域(40eV～6keV) の XAFS を中心とする手法の高度化を担当している。

立命館大学 SR センターには、電子エネルギー0.58 GeV の超小型超電導電子蓄積リングがあり、これから発生する放射光 (特に軟 X 線) を用いた 13 本のビームラインが設置されている。本研究事業のためにその中の 4 つの既存ビームライン、超軟 X 線分光 (BL-2)、軟 X 線分光 (BL-10)、硬 X 線分光 (BL-3、4) ビームラインを蓄電池材料研究開発に特化し、研究開発環境を整備し、これまで不可能であった実験実施に向けて高度化を行ってきた。

第一期では、超軟 X 線分光ビームライン (BL-2) において、既存の 40 ～500 eV の回折格子に加えて、400～1000 eV までの単色光が供給できる新規回折格子を設計製作した。これにより、電池材料物性に重要な役割を果たす Mn、Fe、Co、Ni などの遷移金属 3d 軌道に関する直接的な情報を与える L 吸収端 XAFS (2p→3d 遷移) を測定でき、かつ同一ビームラインで Li、C、O、F 等の軽元素の K 吸収端 XAFS も同一条件下で行えるため、材料開発への有意義な指針を与える測定が可能となった。ここでは試料電流測定による全電子収量法と、マイクロチャンネルプレートを用いた全蛍光 X 線収量法による XAFS 測定を同時に行い、試料の表面とバルクの状態を識別し調べることが可能となっている。この BL-2 に加えて、BL-10 は、エネルギー領域 1 keV ～4 keV をカバーするビームラインであり、他の放射光施設では測定困難で電池系では報告例が極めて少ない Mg、Al、Si、P、S、Cl の K 端 XAFS 測定を可能である。そして BL-3,4 はエネルギー領域 4 keV～9 keV をカバーするので、3d 遷移金属の K 吸収端 XAFS の実験が可能である。このエネルギー領域は SPring-8 の方が優位であるが、同じ施設の中で直ぐに実験できるメリットは大きい。このようにエネルギー40 eV ～9000 eV までの領域をカバーする XAFS ビームラインをベースにした蓄電池材料評価システムを構築した。ただ、これらのビームラインは蓄電池研究の専用ではないため、長期占有をすることは難しい。特に、1 keV～4 keV のエネルギー領域をカバーする分光ビームライン BL-10 は多くのユーザーがいることから、第三期に電池専用の軟 X 線ビームライン BL-13 を新規に設計製作した。また、別途予算によって、BL-2 に対応する低エネルギー軟 X 線ビームラインを新規に BL-11 に設計製作した。その結果、40 eV～1 keV 領域は BL-2,11, 1 keV～4 keV 領域は BL-10, 13 が利用可能になり、電池研究に利用するマシンタイムを大幅に確保することができるようになった。

また、Ar 雰囲気グローブボックス内で作製した試料を大気非暴露で輸送する小型トランスファーベッセルと、これを大気非暴露のまま軟 X 線 XAFS 測定室へ導入・測定するためのシステムを開発した。これによって、アルミラミネート封入セルの直接測定が困難な 4000 eV 以下の軟 X 線領域においても、大気中の水分や酸素による化学変化を起こさせることなく実電極の状態を調べることが可能になった。またこのシステムを BL-2、10、11、13 で共通化した。また同一測定条件下で XAFS と SX(軟 X 線)・PES を併用するシステムを構築した。硬 X 線 XAFS ビームラインでも蓄電池研究開発用に高度化を行い、BL-3 ではクイック XAFS の開発を、BL-4 では 2 次元 XAFS イメージングの開発を、そして、BL-5 ではユニークな DXAFS 法の開発を進めた。

④放射光解析技術を用いた蓄電池界面現象の解明

以上で開発した解析技術を駆使して、界面、非平衡、反応分布に関する蓄電池現象の解明を推

進したので、以下その詳細を述べる。

蓄電池の電極反応は電解質と電極間のイオン移動を伴う過程であり、リチウムイオン二次電池の電極/電解質界面(図3.2-1-11では、電極反応進行時、イオンの溶媒和・脱溶媒和による界面層の形成、電極の電子・局所構造の変化などが生じ、これらの界面反応が蓄電池のサイクル特性や出力特性を規定していると考えられる。従って、蓄電池の性能向上や革新型蓄電池の開発には電極/電解質界面で起きる化学現象を明らかにし、その制御を達成することが不可欠である。例えば界面での副反応による容量減少は、極めて小さい割合でも長期寿命には極めて大きい影響を及ぼす。図3.2-1-12に示すように、民生用途で良く500サイクルでは容量維持率60%を維持するのに、1サイクル毎の劣化率は0.10%が良いが、電気自動車用途で、毎日充電を10年続ける3000サイクルとなると、1サイクル毎の劣化率を0.02%以下とする必要があり、極めて精緻な界面制御が求められる。

数ナノメートルのオーダーで起こるこの界面の状況を、蓄電池作動状態にて直接観測する手法を確立し、これを用いて界面における反応メカニズムを解明することができれば、これまで不明瞭であった電極/電解質界面の設計指針の確立、活物質表面被覆・電解液への副次成分添加等の蓄電池性能向上のための各種手法についてのサイエンス構築が達成され、蓄電池開発にとっての有効性は極めて高い。

a. 全反射 XAFS・深さ分解 XAFS を用いた界面現象の解明

本研究開発では、蓄電池作動状態での電極/電解質界面の電子・局所構造を観察するために、SPring-8の蓄電池専用ビームラインの特性を生かし、独自に開発した、その場合全反射X線吸収分光(全反射XAFS)やその場合深さ分解X線吸収分光(深さ分解XAFS)を用いて、モデル界面における反応機構を解明することを目的とした。電極にはナノオーダーでの平滑性が確保できる、パルスレーザー析出(PLD)法にて作製した薄膜材料をモデルとして用いた。

これまでに、全反射 XAFS や深さ分解 XAFS について、ビームラインの設計、検出機構の構築、蓄電池作動状態での測定を可能とするセルの開発など、測定手法の確立を進めてきた。

まず全反射蛍光 XAFS 法の開発について述べる。X線を 1° 以下の低い入射角で試料に入射する全反射蛍光 XAFS 法は、物質表面の情報が得られる手法として知られており、表面近傍の状態

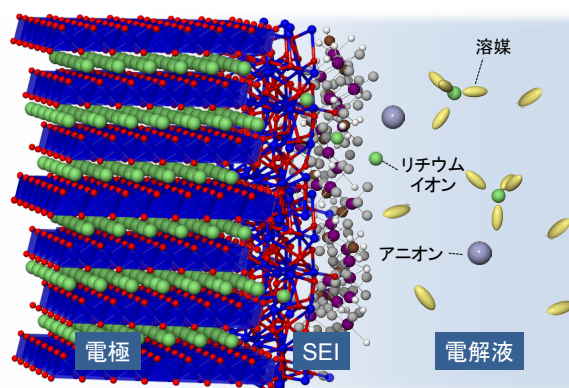


図 3.2-1-11 リチウムイオン二次電池の電極/電解液界面のモデル

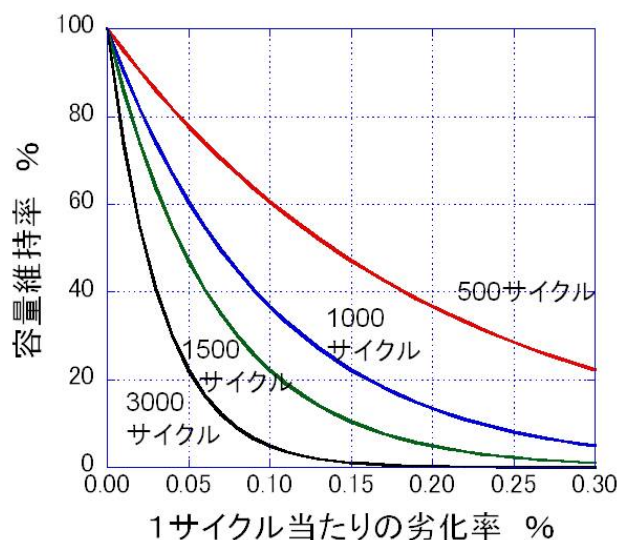


図 3.2-1-12 1サイクル当たりの劣化率と容量維持率の関係

観察への応用が検討されてきた。電極/電解質界面の観察にも適用可能と考えられるが、作用極・電解質・対極を要する電気化学系と、測定光学系を両立させることが困難なため、従来の報告例はなかった。そこで本研究開発では、全反射 XAFS 法による電極/電解質界面、それも蓄電池作動中で電解液に接している状態での電極最表面のその場観察手法の開発を試みた。

全反射とは、屈折率が大きい媒質から小さい媒質に光が入る際に、入射角がある臨界値以下の時に、物質を透過せず、すべて反射される現象である。X 線領域においては、気体の屈折率よりも液体・固体の屈折率の方が小さいため、大気側から入射した光は、固体・液体の界面において全反射される。理論計算により、 LiCoO_2 に対して Co の K 殻吸収端では、入射角約 0.3° 以下で全反射が起こることが示された。この条件において、X 線のごく一部が（エバネッセント波として）数 nm の深さまで物質内に侵入し、その際に出る蛍光 X 線の XAFS 観察により、界面のみに関する情報を得ることができると考えた。測定には、PLD 法で作製した LiCoO_2 薄膜を用いた。また微弱な蛍光 X 線を高感度で検出するために、19 素子半導体検出器を用いた。

まず LiCoO_2 薄膜を試料にして入射 X 線の角度を変化させて Co-K 蛍光 X 線強度を測定したところ、臨界角 0.4° で全反射に特有の急峻な立ち上がりが観測され、理論的に予測されたものとはほぼ一致した。この全反射条件での侵入深さは 2-5nm であり、電解質-電極最界面の観察に適する条件を設定することができた。

次に電池作動条件下でのその場全反射 XAFS 測定が可能なセルを開発した。セルの模式図を図 3.2-1-13 に示す。電解液はセパレータに含浸させて電極上に配置し、その上に対極リチウムを配置した。またマイラーフィルムでセルを覆うことにより、外気からの水分や酸素の混入が起こらず、入射 X 線及び蛍光 X 線の吸収が少なくなるようにした。このセルで入射角を変えて蛍光 X 線吸収を観察したところ、セパレータ・電解液部分での透過率が低いために強度は大幅に減少したものの、全反射特有の強度変化が観測された。以上により電極/電解質界面における電子・局所構造をその場全反射 XAFS により測定するための測定条件の確立および測定セルの設計を完了させた。

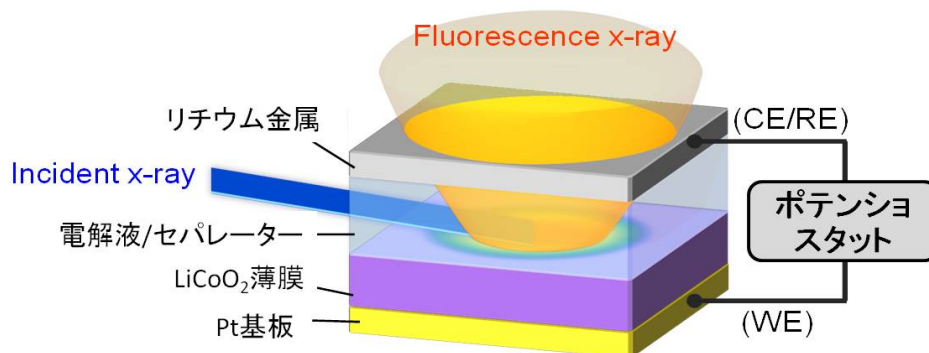


図 3.2-1-13 その場全反射 XAFS 測定用セルの模式図

全反射条件の 0.2° で測定した薄膜最表面(surface)と、入射角 2.2° で測定した薄膜内部(bulk)の、電解液浸漬前後での XANES 測定結果を図 3.2-1-14 に示す。電解液との接触で、バルクでは変化がなかったが、電極最表面のコバルト種は低エネルギー側にシフトし、還元が示唆された。従来想定されていなかったこの結果を確かめるため、第一原理計算によるエネルギー計算を行ったところ、有機電解液の有機溶媒に接する強力な還元雰囲気では、溶媒から電子が移動してコバルトが還元されることが有利であることが示され、非経験的な方法でもこの観測結果の妥当性が裏付

けられた。

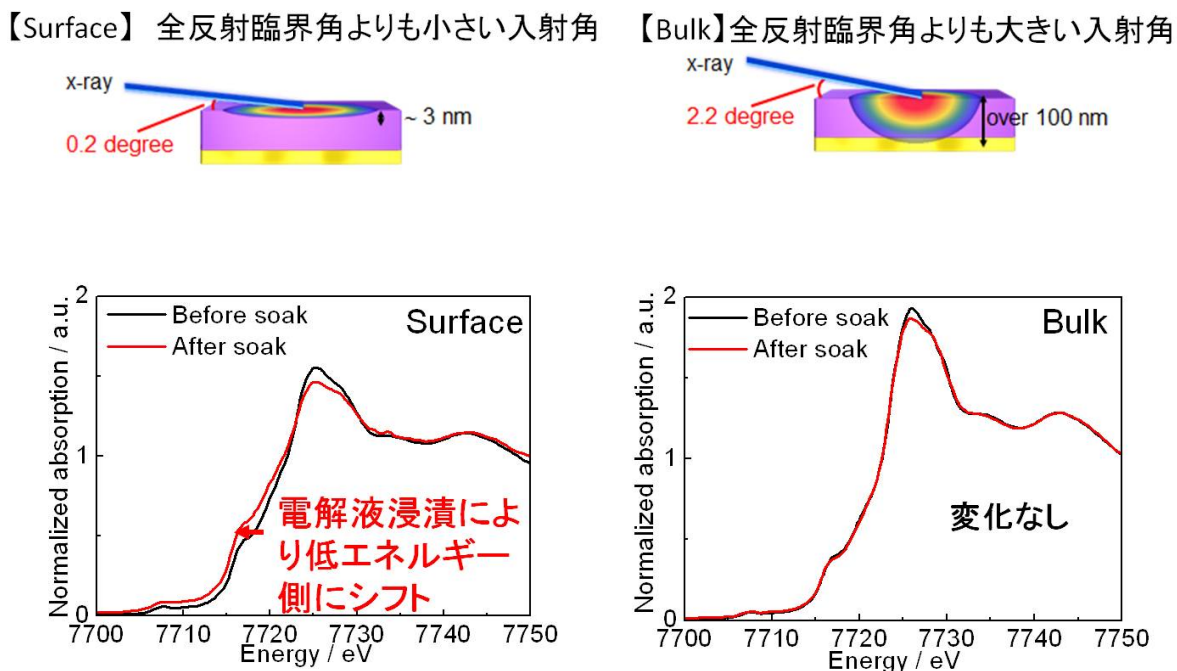


図 3.2-1-14 電解液浸漬前後での全反射 XAFS 測定から得られた LiCoO₂ 薄膜の Co-K 殻 XANES

本セルを用いて、実際に蓄電池作動条件下で全反射 XAFS 測定を行った。図 3.2-1-15 に、充電前後での電解液浸漬下における LiCoO₂ 薄膜表面の全反射 XANES 測定結果を示す。充電により吸収端エネルギーの位置が高エネルギー側へ、放電により低エネルギー側へシフトする挙動が観察された。これは充電に伴う Co の酸化、放電に伴う Co の還元に対応している。そのシフトの状況を調べるため、いくつかの電位で強度半値となるエネルギーをプロットしたところ、図 3.2-1-16 に示すように、バルクにおいては充放電後にもとのエネルギー値に可逆的に戻っているが、電極最表面では、電解液浸漬時の還元が影響して、充放電後に元のエネルギーに戻らない不可逆的な挙動を示していることが判明した。このことから、電解液浸漬時の最表面コバルトの還元が、その後の充放電における劣化挙動の端緒となっていることが示唆された。提案される反応メカニズムを図 3.2-1-17 に示す。以上から、新規開発したその場測定セルを全反射 XAFS へ適用することで、蓄電池作動条件下、電解液に接している状態での電極最表面のその場観察に、世界で初めて成功した。表面敏感な本測定手法が界面構造の解明に有効であることが確認できたことから、本法の駆使により、界面における反応機構解明が大きく前進ことが期待される。

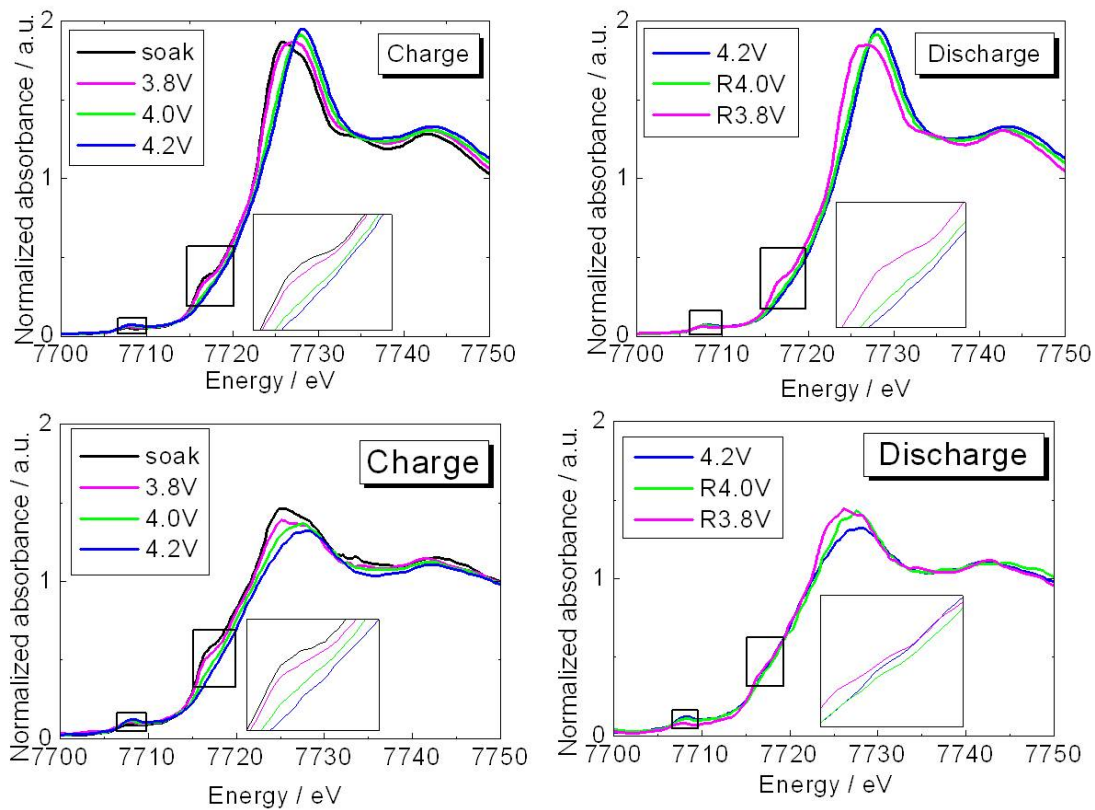


図 3.2-1-15 その場合全反射 XAFS 測定から得られた充電中の LiCoO_2 薄膜（上段）バルクおよび（下段）表面での Co-K 殻 XANES

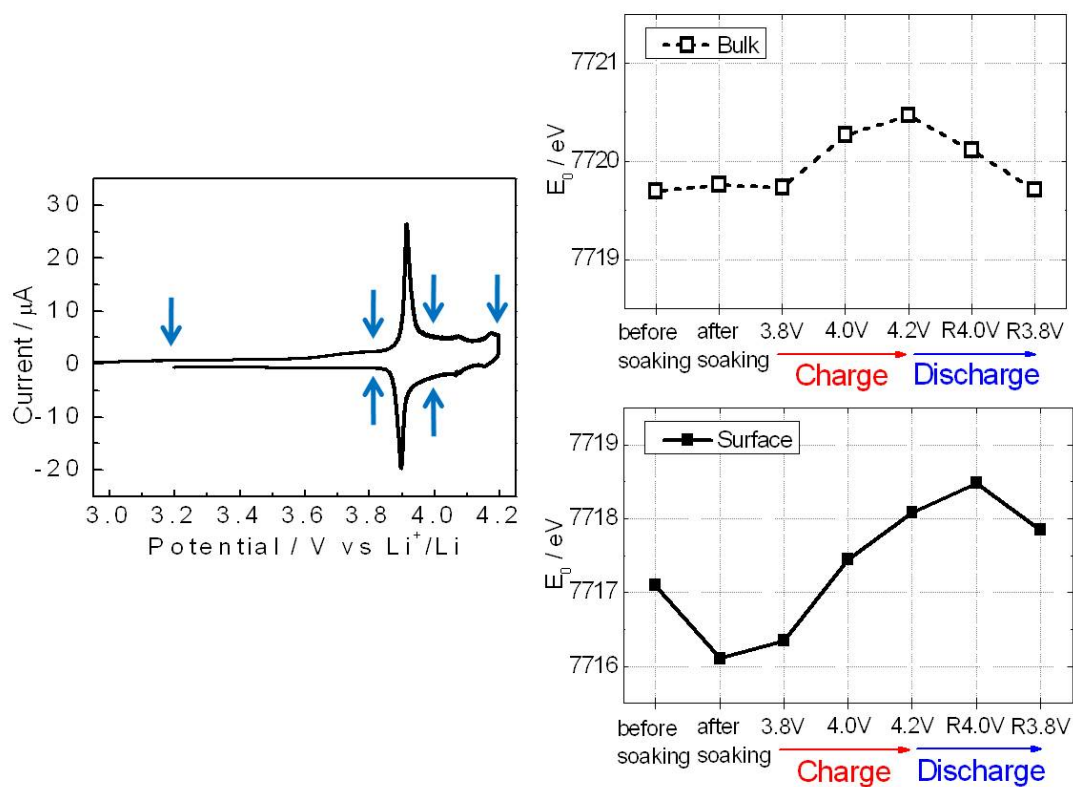


図 3.2-1-16 その場合全反射 XAFS 測定から得られた LiCoO_2 薄膜のサイクリックボルタモグラム（左）および（上段）バルクおよび（下段）表面での Co-K 殻吸収エネルギー値

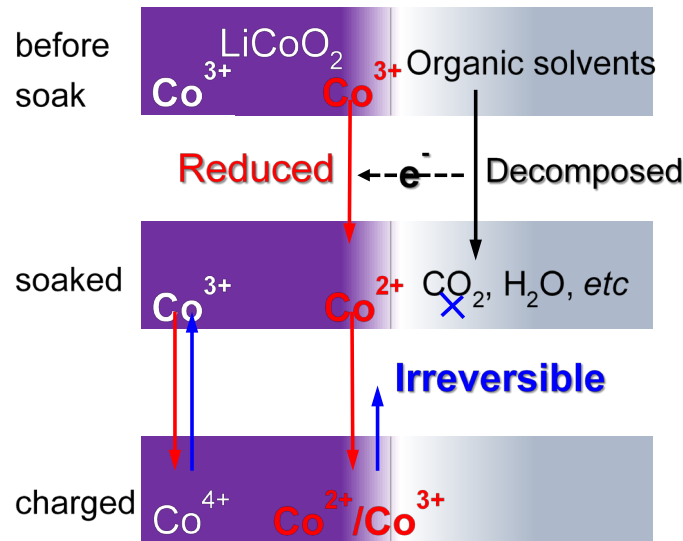


図 3.2-1-17 その場全反射 XAFS 測定から推察される LiCoO_2 電極の挙動

深さ分解 XAFS は試料面に対する脱出角度の異なる蛍光 X 線を別々に検出し、電子・局所構造の深さ方向の変化を捉えることを可能にする手法である。試料から放出される蛍光 X 線は図 3.2-1-18 に示すように、放出される角度によって試料から脱出するまでの距離が異なる。その距離が大きくなると吸収や散乱によって蛍光 X 線が検出器まで届かない。本研究開発ではこの出射角の異なる蛍光 X 線を、2 次元検出器 PILATUS を用いることで、同時測定することを可能にし、蓄電池反応解析へ適用させることに成功した。

図 3.2-1-18 においては、試料表面の浅い位置から放出された蛍光 X 線は PILATUS の低角側のチャンネルまで届くが、試料表面の深い位置から放出された蛍光 X 線は検出素子までは届かない。結果として、低角側のチャンネルにおいては、試料表面に近い領域で放出された蛍光 X 線のみが検知され、表面敏感な情報が得られる。

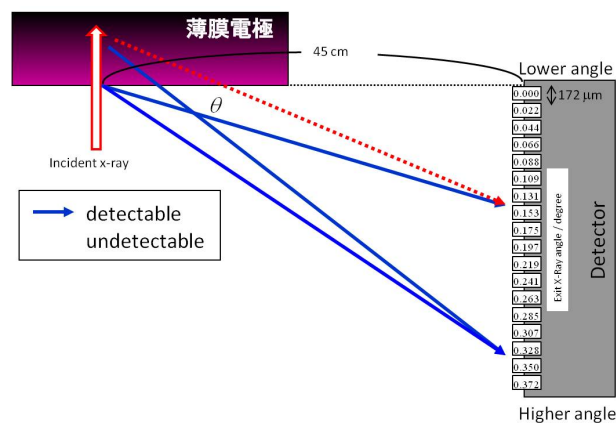


図 3.2-1-18 2 次元検出器 PILATUS を用いる深さ分解 XAFS の測定原理

一方で、蛍光 X 線の放出角度が大きい場合は、試料の深い領域から放出された蛍光 X 線であっても検出することができ、バルク情報が得られる。例としてニッケル基板上に約 50nm の LiCoO_2 薄膜電極を析出させ、本方法を用いて深さ分解能を検討したところ、 Co-K 端のスペクトルが見え始めてから Ni-K 端のスペクトルが見えるまで、PILATUS で 16 チャンネル分を要した。このことから、1 チャンネル当たり約 3nm の深さ分解能を持つと推察することができた。

次に、深さ分解 XAFS 測定を蓄電池作動状態にて行うためのその場測定セルの開発を行った。その場測定セルに求められる条件として、(1)電気化学的に実電池の反応を再現していること、(2)セル中へ水分・空気等の外部からの混入がなく、測定中の電池系に劣化を生じないこと、(3)入射光及び試料からの蛍光 X 線が、電解液等の蓄電池構成部材で吸収される量が最小限に抑えられていること、(4)測定対象の元素吸収エネルギー（この場合 Co-K 殻吸収端付近）で X 線吸収を起こす元素（この場合 Mn、Fe、Ni 等）が構成材料に含まれないこと、が挙げられる。これらの課題を解決するために、不活性ガスである He ガスをフローさせながら蓄電池を動作することが可能なセルを設計し、吸収が小さい Al 等の部材を用いてセルを構築した。

上記で確立した手法を電極/電解質界面の反応機構解明へ適用した。モデルケースとして活物質表面の被覆効果について検討を行った。活物質表面の被覆による特性向上事例は数多く報告されているものの、特性向上メカニズムが不明であるため、これまでは表面被覆の条件をトライアンドエラーにより探求せざるをえない状況であった。本研究開発ではモデル界面を用いることで表面被覆による特性向上メカニズムを解明し、効果的な表面被覆方法を構築することを目的とした。モデル界面として、被覆を施さない LiCoO₂ 薄膜（以下 Bare-LCO）、室温（RT）および 700°C（HT）で MgO 被覆を施した LiCoO₂ 薄膜（以下 RT-MgO-LCO、HT-MgO-LCO）を用いた。本被覆試料については、予備検討の結果、サイクル特性の向上および高電位での可逆性の向上を確認しており、実電極における表面被覆効果を再現しているといえる。

これらの電極を充電前、4.2V 充電時、4.4V 充電時において、深さ分解 XAFS によって Co-O の原子間距離および Debye-Waller 因子（DW 因子）を算出し、チャンネル依存性をプロットしたものを図 3.2-1-19 に示す。

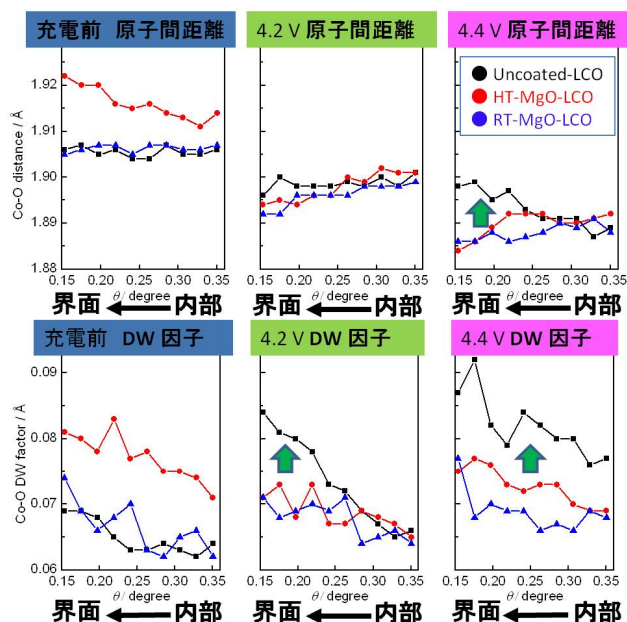


図 3.2-1-19 被覆なしの LiCoO₂ 薄膜および MgO を室温（RT）および 700°C（HT）で被覆した LiCoO₂ 薄膜における各充電電位での（上段）Co-O 原子間距離および（下段）Debye-Waller 因子。

全般に電極/電解質界面側で DW 因子が上昇しており、配位数一定と仮定すれば、電極/電解質

界面に近づくに従って局所歪みが増加していることを表している。また充電前には HT-MgO 被覆品は、未被覆品および RT-MgO 被覆品に比べて、Co-O 結合の増大および局所歪の増大を示した。これは HT-MgO 被覆により二価の Mg イオンが LiCoO₂ 中の Li サイトに置換固溶し、コバルトの還元により界面付近でのコバルト周りの原子間距離が大きくなり、同時に歪を生じたと推定される (図 3.2-1-20)。一方 RT-MgO では未被覆品と同挙動であり、この置換固溶は起こっていないと推察される。

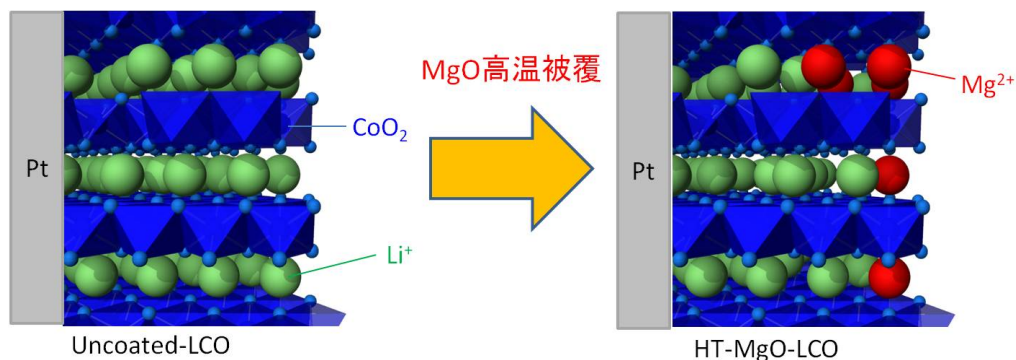


図 3.2-1-20 (左) 被覆なしおよび (右) MgO を 700°C (HT) で被覆した LiCoO₂ の構造図

次に充電を行うと、Bare-LCO、MgO-LCO とともに Co-O 原子間距離の減少が見られた。これは充電により Co が酸化されたことに一致する。Bare-LCO では充電により電極/電解質界面での DW 因子増加が顕著で、界面での局所歪み増加が示唆された。一方 MgO の被覆により充電による DW 因子増大が抑制されている。RT-MgO は、充電前は未被覆品と同様な挙動であったが、充電により固溶が起こったと考えられ、最終的に HT-MgO と同様な被覆効果を示した。以上述べたように、約 3nm の分解能を有する深さ分解 XAFS 法を用いることにより、蓄電池作動条件下で、電極表面とバルクの電子・局所構造を連続的にとらえることに世界で初めて成功した。

以上のように、全反射 XAFS および深さ分解 XAFS から得られる知見をあわせることで、被覆等の電極修飾の与える電極最表面の反応解析において、大きな前進が期待できる。

b. 全反射 XAFS・深さ分解 XAFS を用いた界面現象の解明

X 線反射率測定による全反射 XAFS 測定法の確立と、全反射 XAFS と深さ分解 XAFS を用いたリチウムイオン二次電池の電極/電解液界面の解析をさらに進めた。

全反射 XAFS の測定について、蛍光 X 線強度の入射角度依存性から全反射に特有な現象である蛍光 X 線強度の急激に立ち上がりを観測することで臨界角を確認し、全反射 XAFS 測定における X 線の入射角度を決定するとともに、半導体検出器による蛍光 X 線強度測定に加えて、同時にイオンチャンバーを用いた X 線反射率測定を行い、蛍光 X 線強度と X 線反射率との相関を確認した。

図 3.2-1-21 に LiCoO₂ 薄膜電極で測定した蛍光 X 線の入射角依存性 (図 3.2-1-21 (a)) と X 線反射率 (図 3.2-1-21(b)) の結果を示す。蛍光 X 線強度が急激に立ち上がる入射角度において、X 線反射率で観測される臨界角が確認された。この結果は、蛍光 X 線強度を基準として X 線入射角度を決定し、全反射 XAFS を測定するこれまでの方法によって、電極表面から数 nm 領域の電子・局所構造を解析することが可能であることを示している。以上により、電極表面の状態を解析する全反射 XAFS の測定法が確立された。

次に、確立した手法をリチウム二次電池の電極/電解液界面の反応機構解明へ適用した。ここではモデル電極として LiCoO_2 を選び、PLD 法によって白金 (Pt) 基板上に堆積させた膜厚約 50 nm の LiCoO_2 薄膜を用いた。調製した LiCoO_2 薄膜は、放射光実験の前に、実験室において X 線反射率を測定し、全反射臨界角が検出されること (図 3.2-1-22) や、平坦性が十分であることを確認した。被覆物としては ZrO_2 を選び、 LiCoO_2 薄膜上に PLD 法で約 3.0 nm 堆積させた。

図 3.2-1-23 に、 LiCoO_2 薄膜電極で測定された充放電容量の ZrO_2 被覆効果を示す。 ZrO_2 を被覆していない LiCoO_2 電極では 20 回の充放電サイクルによって容量が顕著に減少した (20 サイクル後のクーロン効率 85%、図 3.2-1-23 黒四角、赤丸) が、 ZrO_2 を被覆した LiCoO_2 電極では、容量の減少が抑制された (20 サイクル後のクーロン効率 98%、図 3.2-1-23 緑三角、青逆三角)。この結果から、 ZrO_2 被覆によって LiCoO_2 電極の充放電サイクル特性が向上することが確認された。

この ZrO_2 被覆による LiCoO_2 電極表面の電子構造の変化を観測するために、

全反射 XAFS 測定を行った。図 3.2-1-24 に得られた Co K-edge XANES スペクトルを示す。充放電に伴って Co の酸化還元が進行し、XANES スペクトルのエネルギーシフトが観測された。規格化強度 0.5 のエネルギーの変化をプロットすると、 ZrO_2 被覆を

しない場合 (図 3.2-1-25 黒四角)、充電前 (3.8 V) は 7716.2 V であった規格化強度 0.5 のエネルギーが、放電後 (R3.8 V) は 7717.5 V に変化し、充放電サイクルによってスペクトルが不可逆に変化していた。一方、 ZrO_2 を被覆した場合 (図 3.2-1-25 白四角)、充電前 (3.8 V) と放電後 (R3.8 V) の、規格化強度 0.5 のエネルギーがほぼ一致 (7718.2 V と 7718.3 V) したことから、充放電サイクルによってスペクトルが可逆に変化していることを示している。この結果は、 ZrO_2 被覆によって、 LiCoO_2 電極表面が充放電サイクルに対して安定になったことを示しており、この安定化が、充放電容量のサイクル特性の向上 (図 3.2-1-23) の要因であると考えられる。

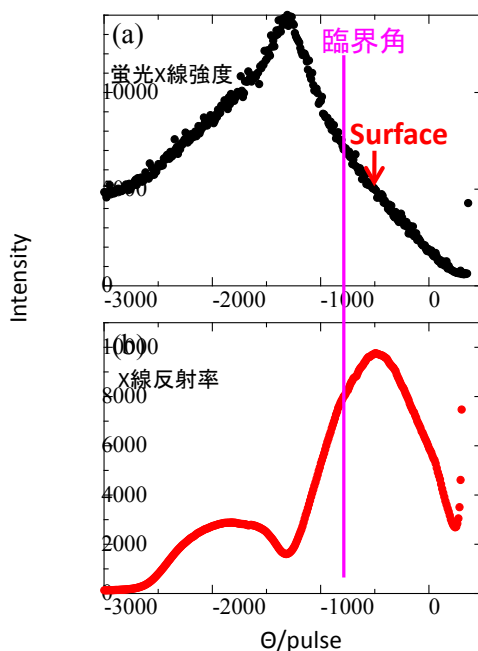


図 3.2-1-21 LiCoO_2 薄膜電極で測定した (a) 蛍光 X 線の入射角依存性と (b) X 線反射率 (入射 X 線エネルギー 8.0 keV)

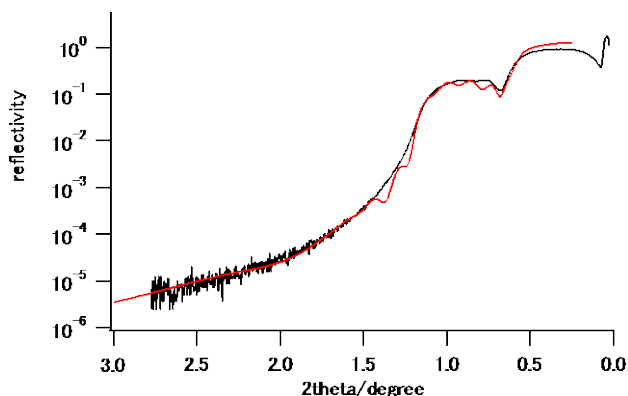


図 3.2-1-22 LiCoO_2/Pt で得られた X 線反射率プロファイル (黒線) とフィッティングカーブ (赤線) (入射 X 線のエネルギー = 8.048 keV (Cu K α))

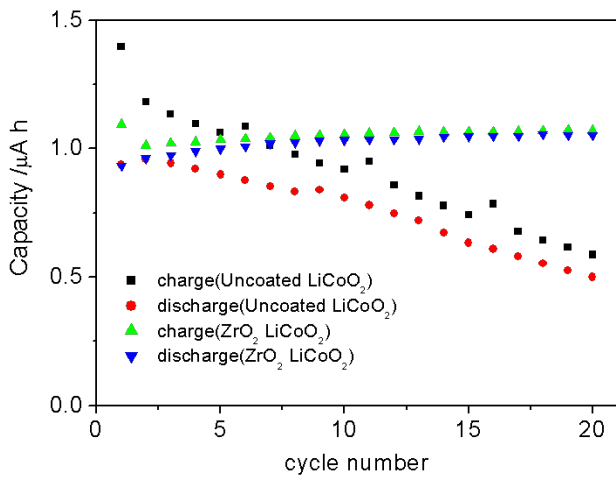


図 3.2-1-23

LiCoO₂ 薄膜電極の充放電容量における ZrO₂ 被覆効果 (黒四角: 被覆なし充電、赤丸: 被覆なし放電、緑三角: ZrO₂ 被覆充電、緑三角: ZrO₂ 被覆放電)

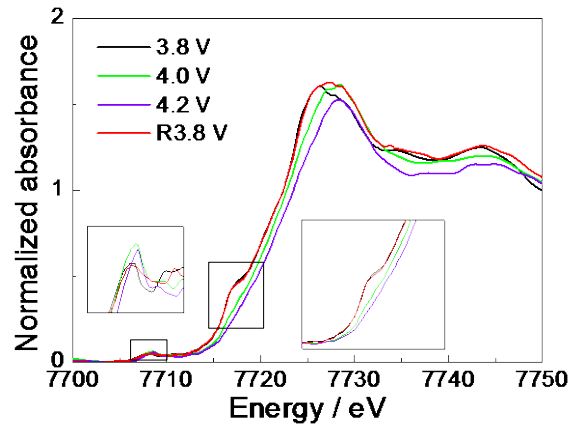


図 3.2-1-24

ZrO₂ を被覆した LiCoO₂ 薄膜において全反射 XAFS で測定された充放電中の Co K-edge XANES スペクトル (黒線: 3.8 V (充電前)、緑線: 4.0 V 充電、青線: 4.2 V 充電、赤線: 3.8 V 放電後 (電位は全て vs. Li/Li⁺))

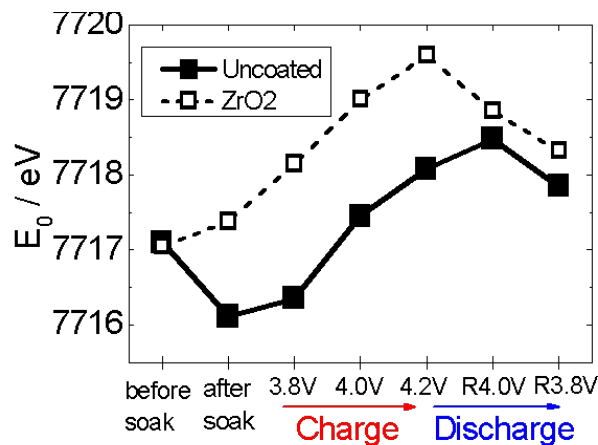


図 3.2-1-25 被覆無しの LiCoO₂ 薄膜および ZrO₂ を被覆した LiCoO₂ 薄膜において全反射 XAFS で測定された充放電中の Co K-edge XANES スペクトルにおける規格化強度 0.5 のエネルギー (黒四角: 被覆なし、白四角: ZrO₂ 被覆)

さらに、深さ分解 XAFS によって LiCoO₂ 界面からバルクに渡る局所構造を解析した。充放電中における被覆無しの LiCoO₂ と、ZrO₂ を被覆した LiCoO₂ でそれぞれ測定した Co K-edge EXAFS スペクトルを解析して得られた、LiCoO₂ の Co-O の原子間距離および DW 因子を図 3.2-1-26 に示す。XAFS 測定は、製膜後 (図 3.2-1-26a、b)、4.2 V (vs. Li/Li⁺) までの充電後 (図 3.2-1-26c、d)、4.4 V (vs. Li/Li⁺) までの過充電後 (図 3.2-1-26e、f) について行った。図 3.2-1-26 における X 軸は、蛍光 X 線の検出角度であり、低角度側が LiCoO₂ の表面側、高角度側が LiCoO₂ のバルク側から得られたスペクトルの解析結果である。被覆無しの LiCoO₂ と、ZrO₂ を被覆した LiCoO₂ の Co-O の原子間距離 (図 3.2-1-26a) および DW 因子 (図 3.2-1-26b) は、1.905 – 1.910 Å と 0.07 – 0.06 Å でほぼ一致していることから、ZrO₂ は LiCoO₂ とは固溶せず、表面を覆った状

態で存在していると考えられる。また、4.2 V まで充電すると、被覆無しの LiCoO_2 は、界面において DW 因子が増大 (0.084 Å, 図 3.2-1-26d 黒線) し、構造歪みが進行したことを示している。一方、 ZrO_2 を被覆した LiCoO_2 では、 ZrO_2 被覆により DW 因子の増大が抑制されている (0.069 Å, 図 3.2-1-26d 赤線) ことから、 LiCoO_2 表面が安定な状態になったと考えられる。過充電状態である 4.4 V においても、 ZrO_2 被覆によって DW 因子の増大が抑制されており (被覆なしで 0.087 Å, ZrO_2 被覆ありで 0.056 Å, 図 3.2-1-26f)、 LiCoO_2 表面が安定となることが示された。

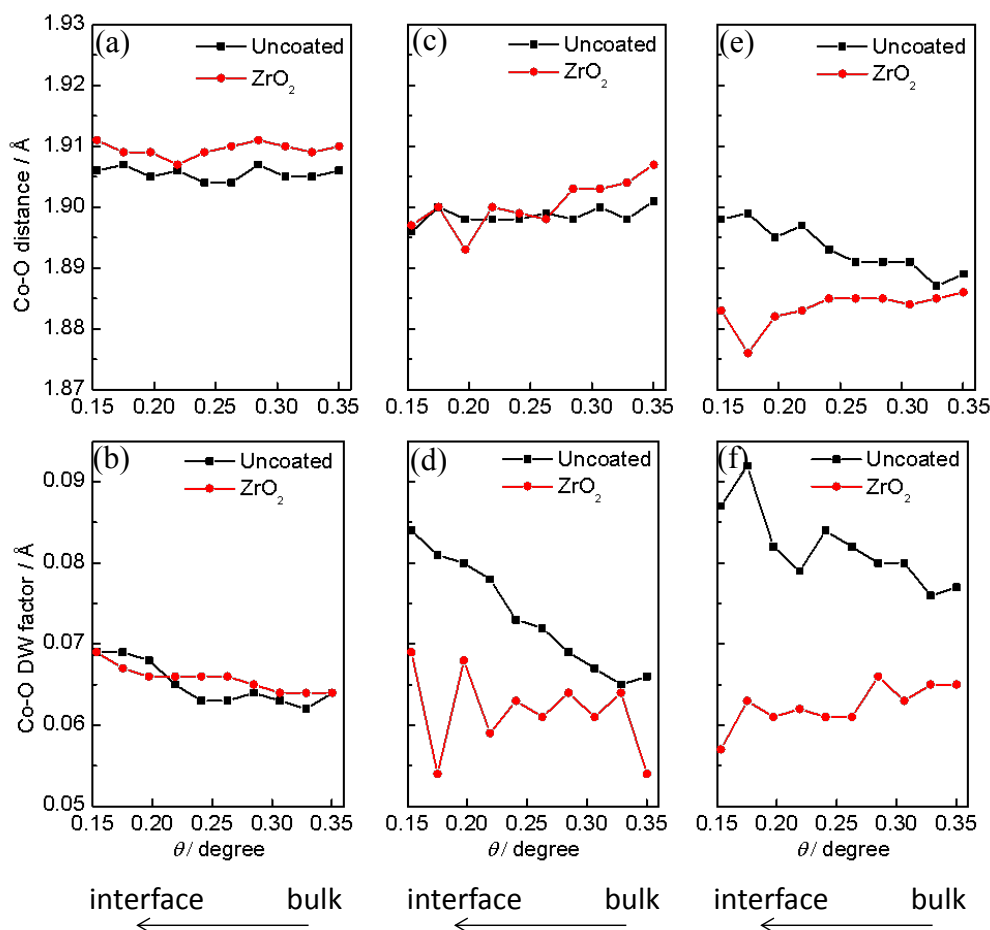


図 3.2-1-26 被覆無しの LiCoO_2 薄膜および ZrO_2 を被覆した LiCoO_2 薄膜における各充電電位での Co-O 原子間距離 (a, c, e) および Debye-Waller 因子 (b, d, f) : (a, b) 製膜後、(c, d) 4.2 V vs. Li^+/Li まで充電後、(e, f) 4.4 V vs. Li^+/Li まで充電後 (黒四角 : 被覆無し、赤丸 : ZrO_2 被覆)

これらの結果は ZrO_2 被覆によって、 LiCoO_2 表面が高電位条件下においても安定化することを示している。また、インピーダンス測定、TEM 観察などの結果から、 ZrO_2 被覆により、 ZrO_2 は MgO とは異なり LiCoO_2 とは固溶せず、 LiCoO_2 表面を被覆して存在していることが確認された。以上の結果から、 ZrO_2 は LiCoO_2 表面を被覆し、 LiCoO_2 表面の充放電に対する安定性や可逆性を高め (図 3.2-1-27)、サイクル特性を向上させることを解明した。 LiCoO_2 の ZrO_2 被覆による電池特性の向上はよく知られた事実であるが、 LiCoO_2 表面の安定性の向上を全反射 XAFS や深さ分解 XAFS によって証明した成果は、世界で初めてのものであり、本研究開発成果によって被覆物による活物質の電池特性向上法の開発が進展することが期待できる。

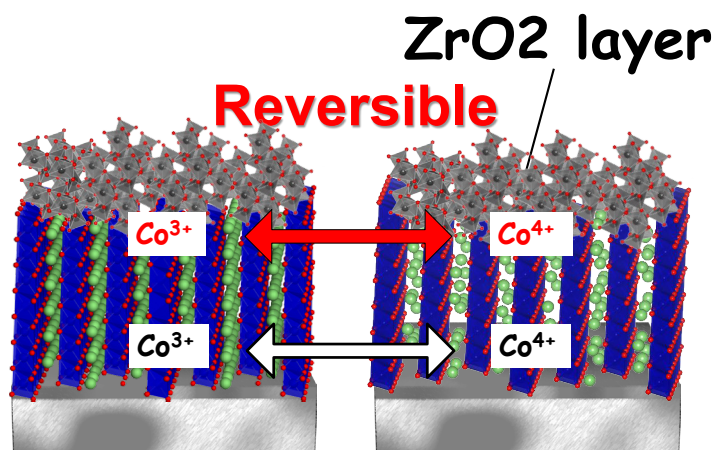


図 3.2-1-27 ZrO₂を被覆した LiCoO₂ 薄膜の充放電過程における電子状態変化

次に、電解液への添加物効果が LiCoO₂ 電極表面へ与える効果について解析した。リチウムイオン二次電池では電解液に微量（約 1wt%）の異種添加物を加えると、サイクル特性や高電位特性が向上することが報告されている。この添加物効果については、添加物が分解して生成する SEI による電極/電解液界面の状態変化が関与していると考えられているが、未だ不明な点が多く残っている。そこで、LiCoO₂ 薄膜電極を用いて、添加物が電極表面の電子状態に与える効果について検証した。添加物は、最もよく知られているビニレンカーボネート（VC）を選択した。

まず、電解液への VC 添加効果が LiCoO₂ 薄膜電極の充放電容量に与える効果を検証した。添加なし（図 3.2-1-28 黒四角、赤丸）では 20 サイクル後のクーロン効率が 85%となったのに対し、VC 1wt%を電解液（1M LiClO₄ の EC:DEC（vol. 1:1）溶液）に加えた場合（図 3.2-1-28 緑三角、青逆三角）、20 サイクル後のクーロン効率が 95%となったことから、VC 添加によりサイクル特性が向上することを確認した。この VC 添加効果が、LiCoO₂ 電極表面の電子状態に与える効果を、全反射 XAFS によって解析したところ、VC を添加した電解液を使用した場合には、規格化強度 0.5 のエネルギーが、充放電後ではほぼ一致（充電前：7717.4 eV、放電後：7717.6 eV）し、LiCoO₂ 電極表面の電子状態が充放電に対して可逆的に変化する様子が観測された（図 3.2-1-29、図 3.2-1-30）。この結果は、電解液に VC を添加することによって、LiCoO₂ 電極表面が充放電に対して安定化されることを示している。VC 添加は、LIB の特性向上として、よく知られた方法であるが、その LiCoO₂ 電極表面への効果を全反射 XAFS で明らかとしたのは、世界で初めての成果であり、高性能な電池開発につながる重要な成果であると考えている。

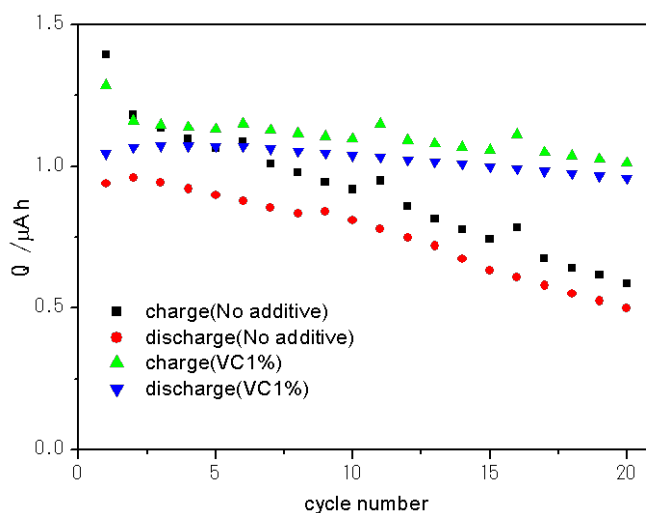


図 3.2-1-28 電解液への VC 添加が LiCoO₂ 薄膜電極の充放電容量に与える効果 (黒四角：添加なし充電、赤丸：添加なし放電、緑三角：VC 添加充電、青逆三角：VC 添加放電)

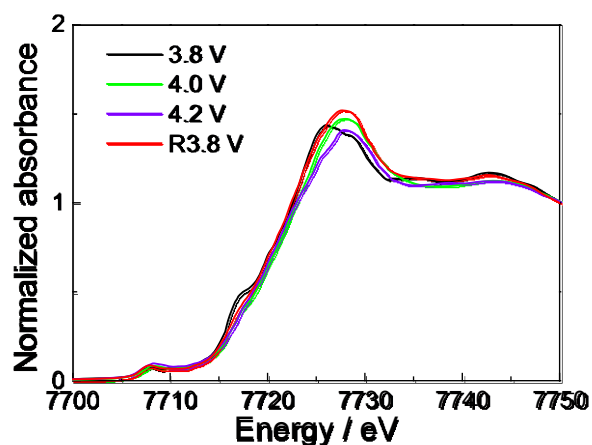


図 3.2-1-29

VC 添加電解液を用いて全反射 XAFS で測定された充放電中の LiCoO₂ 薄膜の Co K-edge XANES スペクトル (黒線：3.8 V (充電前)、緑線：4.0 V 充電、青線：4.2 V 充電、赤線：3.8 V 放電後 (電位は全て vs. Li/Li⁺))

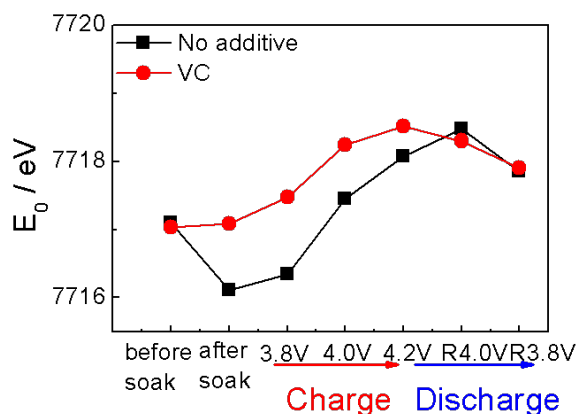


図 3.2-1-30

VC 無しの電解液および VC 添加電解液を用い全反射 XAFS で測定された充放電中の LiCoO₂ 薄膜の Co K-edge XANES スペクトルにおける規格化強度 0.5 のエネルギー (黒四角：添加なし、赤丸：VC 添加)

さらに、異なる電極/電解液界面として、高電位特性に優れた LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ やサイクル特性に優れた LiFePO₄ の薄膜電極を作製し、電極/電解液界面の電子状態の変化を解析した。全反射 XAFS の測定結果から、これらの薄膜電極表面の電解液浸漬 (図 3.2-1-31) や充放電 (図 3.2-1-32) に対する安定性が観測され、高電位特性やサイクル特性との関連を明らかとすることに成功した。

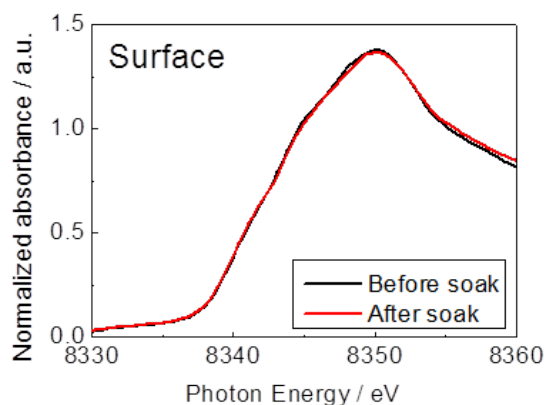


図 3.2-1-31

電解液 (1M LiClO₄ の EC:DEC (vol. 1:1) 溶液) 浸漬前後において全反射 XAFS で測定された LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 薄膜電極の Ni K-edge XANES スペクトル (黒線: 電解液浸漬前、赤線: 電解液浸漬後)

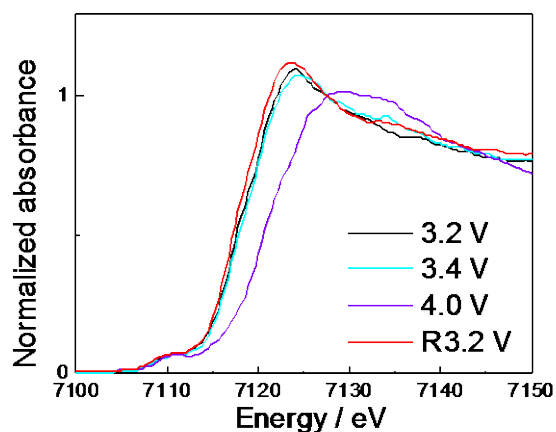


図 3.2-1-32

全反射 XAFS で測定された充放電中の LiFePO₄ 薄膜電極の Fe K-edge XANES スペクトル (黒線: 3.2 V (充電前)、水色線: 3.4 V 充電、青線: 4.0 V 充電、赤線: 3.2 V 放電後 (電位は全て vs. Li/Li⁺))

以上のように、本研究開発では、高輝度 X 線を使用した SPring-8 の蓄電池専用ビームラインにおいて、独自に開発した全反射 XAFS や深さ分解 XAFS を用いて、蓄電池作動条件下における電極/電解液界面の電子状態の変化のその場観察を行い、活物質の被覆効果、電解液への添加物効果、高電位特性や高サイクル特性を示す材料の界面の状態を明らかとした。これらの成果はこれまで不明であった電極表面の反応追跡を可能としたものであり、世界初のものである。本成果は蓄電池反応機構の解明をさらに加速し、電池のサイクル特性、出力特性向上に大きく寄与するものである。

c. HAX-PES

蓄電池の電極と電解質 (典型的には有機電解液) の界面には、SEI と呼ばれる有機不動態被膜が生成し、その成分や厚みが蓄電池の充放電寿命・出力特性・熱安定性など、蓄電池性能に大きく関与することが知られている。蓄電池性能の向上のためにはこの SEI の生成メカニズムを理解し、電極-電解質界面を高精度に制御する必要がある。SEI の解析のためには電極最表面から数十 nm までの深さに特化した表面敏感な手法が求められるが、有効な手法の一つとして X 線光電子分光 (XPS) が数多く用いられている。XPS は試料に X 線を照射することで原子中の内殻電子を励起して光電子として放出させ、この光電子の運動エネルギーと量を電子エネルギー分析器で調べることで試料中の組成分析や化学状態判定を非破壊で可能とする分析手法である。実験室系の XPS 測定のほとんどは Al、Mg-K α 線のような軟 X 線を励起光としているため、得られる情報は対象試料の表面数 nm に限定される一方で、蓄電池電極では SEI が数十 nm 程度の厚みで生成するため、その全貌を観察することが困難である。このような場合、アルゴンイオンエッチングにより試料表面を物理的に破壊することで深さ方向の情報を得ることが可能となるが、蓄電池電極でこれを実施した場合、アルゴンイオンによる電極の還元の影響や SEI 中成分のエッチングしやすさの違いによる組成分析の不確かさ増大などが報告されている。

一方、近年 SPring-8 において、6~10 keV の硬 X 線を励起光にした硬 X 線光電子分光 (HAX-PES) が開発され、共用ビームライン BL46XU、BL47XU など一般に公開されている。HAX-PES は数十 nm 程度の検出深さを持つため、実験室系の XPS では困難であった SEI の解析を非破壊で実施することが可能である。我々はこれらのビームラインを利用し、リチウムイオン二次電池電極の SEI の組成分析、ならびに化学結合状態の解析を行い、光電子分光における脱出深さが構成される原子の種類、配置、密度等により計算が可能であること、LiCoO₂ 電極試料において、LiPF₆ を含む有機電解液に浸漬することで表面に形成される LiF 薄膜の厚みが、電極環境温度に依存して 2~50 nm のレベルにあること、また、最表面のコバルトの化学状態が還元状態にあることなどを明らかにした。このように HAX-PES が蓄電池の現象解明に有効であることは見出したものの、SPring-8 における HAX-PES は測定可能なビームラインが限られており、ビームタイムの確保が困難であることや一連の測定に時間がかかることなどから、限られたビームタイムで予定した測定をすべて実施することは困難であった。このような経緯から蓄電池界面の現象解明を推し進めるため、専用ビームラインに HAX-PES 装置を導入した。

d. 軟 X 線 XAFS

軟 X 線 XAFS は一般的に表面敏感な電子収量法を用いて測定される。これは蓄電池の反応場である電極表面状態の分析に有用であるが、より詳細な電気化学反応、あるいは電極表面に被膜などが形成された場合の電極そのものの反応メカニズムを調べるためには、バルク敏感な測定が重要である。バルク敏感な蛍光収量 XAFS 測定法を開発した。これにより表面とバルクの反応をそれぞれ抽出することができ、より詳細な表面・バルクの状態分析が可能になった。本システムを蓄電池電極の表面およびバルク分析に適用した例を以下に示す。

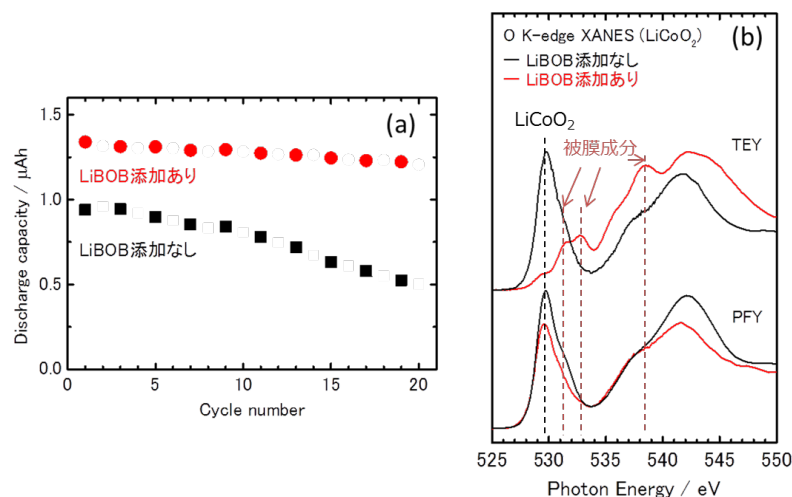


図 3.2-1-33 (a) LiBOB を電解液に添加したときの LiCoO₂ 薄膜電極の放電容量変化、(b) LiBOB 添加有無による、20 サイクル充放電後の LiCoO₂ 電極の O K 吸収端 XAFS スペクトル比較

図 3.2-1-33 (a)に、LiCoO₂ 薄膜電極について、リチウムビスオキサトボレート(LiBOB)を添加した電解液中で充放電を行った時の、放電容量変化を示す。これから、LiBOB を電解液に添加することで、容量劣化が抑制されていることがわかる。この電極の酸素 K 吸収端 XAFS スペクトル (TEY および PFY) を図 3.2-1-33 (b) に示す。表面敏感な TEY スペクトルにおいて、LiBOB を添

加した場合は被膜成分(主に Li_2CO_3)のスペクトル構造が確認された。しかし、添加なしの場合には被膜成分は観測されず、 LiCoO_2 と同様のスペクトル構造が見られ、電極表面に被膜がほぼ存在していないことがわかる。バルク敏感な PFY スペクトルでは LiBOB 添加有りのものが LiCoO_2 を示しているのに対して、 LiBOB 添加なしのものには LiCoO_2 に加えてわずかに CoO の存在が確認された。TEY の結果より、 LiBOB 添加なしの場合には電極表面に被膜成分が存在していないことが明らかであり、このために LiCoO_2 の分解が起こり容量劣化を引き起こしていると考えられる。以上の結果から、 LiBOB の添加によって電極表面の被膜が安定化され、 LiCoO_2 の分解に伴う容量劣化が抑制されたことが明らかとなった。図示していないが、 LiBOB を添加した場合、電極表面に 4 配位ホウ素化合物の存在が確認されており、これが表面被膜の安定化に寄与していると考えられる。

図 3.2-1-34 に $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の充電時の酸素 K 吸収端 XAFS スペクトル変化を示す。バルク敏感な PFY スペクトルには Li 脱離に伴うプリエッジ強度の変化が確認できる。これに対して、表面敏感な TEY スペクトルには主に被膜成分のスペクトル構造が見られており、Li 脱離に追従した電極反応を捉えることができていない。このことから、従来の TEY による軟 X 線 XAFS 分析やより表面敏感な XPS 等では正確に電極そのものの反応を分析することは難しく、バルク敏感な PFY-XAFS が有効であることが示された。

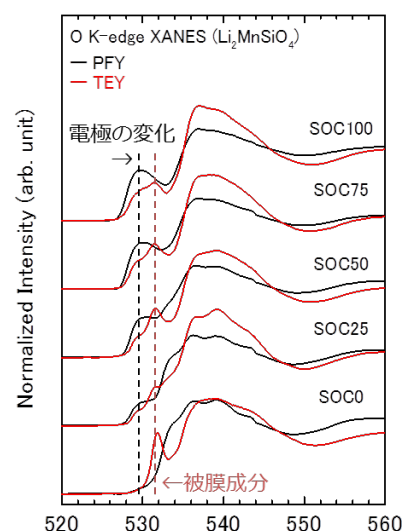


図 3.2-1-34 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 電極の充電時における O K 吸収端 XAFS スペクトル変化。

Li 過剰系 Mn 層状化合物 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ は高容量系正極材料として注目され、いろいろな手法を用いて調べられている。そして、この材料が初期の大きな不可逆容量を示したのちでも、 250 mAh/g の高い容量を持ち、サイクル特性も高いことが分かってきた。しかし、この容量を示すには、カチオンの酸化還元だけでは説明できず、酸素イオンが何らかの形で関与していることが推察されていた。

軟 X 線 XAFS は酸素やリチウムの K-端 XAFS が測定できるだけでなく、Ni, Co, Mn の L 端 XAFS の測定も可能であるから、上記の系に対して有用な情報が得られることが期待される。一方、軟 X 線 XAFS で用いられる電子収量法は表面敏感すぎるため、バルクの情報が得られないという難点があったが、我々は、大面積検出面積を持った SDD を開発し、これを用いた蛍光 X 線収量法を同時測定することで、表面とバルクの XAFS を同時に得ることができるようになった。そこで、この手法を用いて、上記リチウム過剰 Mn 層状化合物を正極とした電池での充放電過程における各元素の局所的な状態を調べることを行った。電池は Li 金属負極、 1M LiPF_6 (EC:DMC=3:7)電解質溶液を用い、活物質 80%, AB 10%, PVdF 10%を混ぜたものを正極とした。ここでは、初回の充放電の後の充電 ($4.8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) 放電 ($2.0 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) について、1 回目、2 回目のものをグローブボックス内で解体して試料とし、大気に曝すことなくトランスファーベッセルを用いて、測定チェンバーに導入し、O-K, Ni, Co, Mn-L 端 XAFS 測定を行った。図 3.2-1-35 の充放電曲線の 1,2,3,4 の各点での測定を行った。

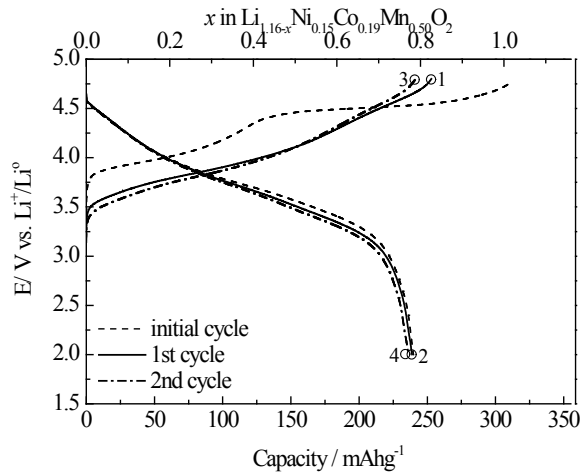


図 3.2-1-35 $\text{Li}_{1.16}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ の充放電曲

Ni, Co L 端 XAFS の測定からは、充放電に伴い L 吸収端のケミカルシフトが観察され、Ni と Co による電荷補償が確認できた。

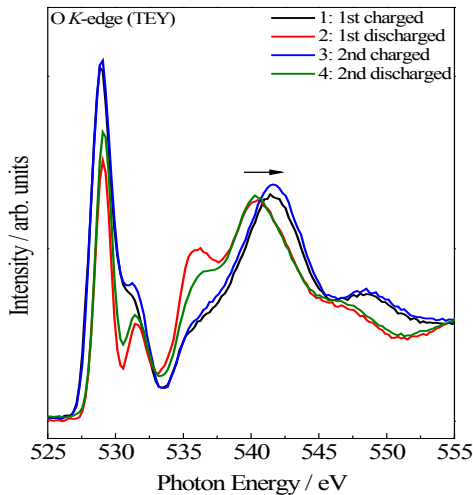


図 3.2-1-36 充電、放電時の O K-XAFS

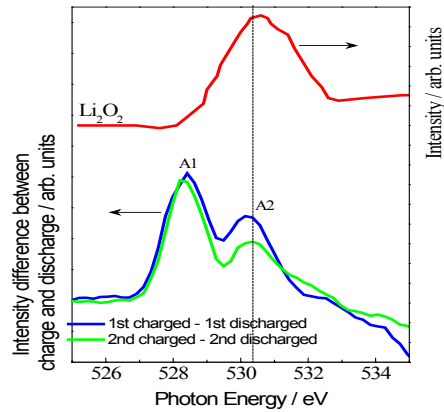


図 3.2-1-37 プリエッジ領域の充電時と放電時の差スペクトル

一方、Mn の L 吸収端では明確な Mn イオンの酸化還元は示されなかった。これらの結果は K 端 XAFS の結果と良い対応を示している。これに対して、O K-端 XAFS は、図 3.2-1-36 に示すように、530 eV 付近のプリエッジピークと 535 eV 以降のメインピークに分かれるが、それぞれが充放電によって顕著な変化を示す。メインピークは充電によって、 O_h 配置に特徴的な 2 つの山が無くなり、高エネルギー側にシフトすることから、酸素八面体構造が歪み、金属-酸素結合の短縮することを示している。一方、プリエッジピークは充電によって、強度の増大が見られる。図 3.2-1-37 に充電時のスペクトルから放電時のものを差し引いて示した。これから、充電によって A_1, A_2 の 2 つのピークが増大することが分かる。これら 2 つピークの起源を示すエネルギーダイアグラムを図 3.2-1-38 に示した。 A_1 はこれまでの正極でも観測された酸素ホールの生成を示す。 A_2 は図 3.2-1-38 上に示す Li_2O_2 のスペクトルと対応しており、過酸化イオンの生成を示すと考えられる。このような変化は可逆的に起こっており、Mn イオンの周りの酸素のひずみが起こることで過酸化イオン状態が安定化し、放電時にはまたもとの状態に戻るといふ、可逆的な酸化還

元機構を初めて明らかにした成果といえる。

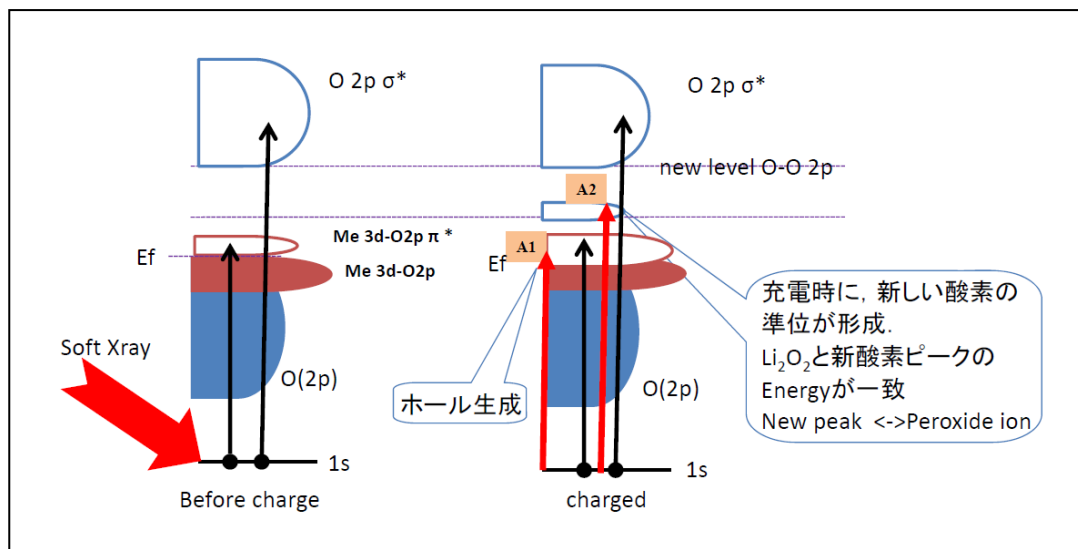


図 3.2-1-38 プリエッジでの 2 つのピーク生成機構のエネルギー模式図

軟 X 線の物質に対する低透過能のため、硬 X 線 XAFS で一般に行われているような蓄電池セル非解体での分析 (operando) はもちろん、蓄電池動作下での分析 (in-operando) は困難で、これまで軟 X 線 XAFS による蓄電池分析は解体電極を観察することに限られてきた。しかし解体試料では、大気中の酸素分子や水分子による電極表面の変質の問題や電極反応の緩和など、実際の蓄電池が作動中に生じている現象とは異なるものを観察してしまうことがある。このような問題から硬 X 線 XAFS と比較して軟 X 線 XAFS は積極的に利用されておらず、蓄電池中の軽元素分析が進まない一つの原因となっている。

軟 X 線 XAFS の活用が期待される分野に、電解液中の添加剤の機能・現象解明がある。添加剤は主に軽元素のみで構成され、蓄電池において充放電サイクル特性の改善に有効な化合物が多数知られているが、その挙動を直接観察した例は限られている。これは添加剤の量が電解質溶液に比べて非常に微量であること、結晶質な化学状態ではないこと、溶液中で生じる現象であることなどの理由により、FT-IR やラマン分光、XRD、PES などの実験室系の状態分析手法では分析困難なためである。XAFS は試料の結晶性、状態を問わず分析可能な手法であり、また放射光からの高強度な X 線を用いることで非常に低い濃度の含有元素の測定が可能であるため有効な手法であるが、軟 X 線測定系と溶液内現象との両立が困難であり、その解決が望まれていた。

上記の背景のもと、開発した軟 X 線 XAFS 用 operando 電気化学セルを用いて、添加剤中軽元素の電気化学挙動観察を試みた。正極に LiCoO_2 合材電極、負極に金属リチウム箔、電解質溶液に炭酸エチレン：炭酸エチルメチル=3：7 の 1M LiPF_6 溶液を用い、添加剤には 0.1 wt% のチオフェンを用いた。チオフェンは高電位における充放電サイクル特性を向上させる、正極に効果のある添加剤として幾つか報告例があるが、充放電時にどのような現象が生じているのか、その動的挙動は明らかにされていない。今回、充電時の正極に対して operando 条件下で S- K 吸収端 XAFS 測定、ならびに蛍光分析を行い、チオフェンの正極周りでの挙動を観察した。

図 3.2-1-39 に軟 X 線 XAFS 用 operando 電気化学セルを用いた operando 実験結果を示す。図 3.2-1-39 (a) の充電曲線に示すように、定電流充電を止めることなく 4.5 V 充電状態まで継続し

ながら、XAFS 測定や蛍光 X 線分析を実施した。用いた *operando* セルでは正極-負極間距離が約 6 mm 程度、抵抗が 500Ω 程度あり、実験の都合上、充電レートを大きくしたため、充電開始直後に大きな *iR* ドロップが見られた。しかし、約 10 分程度で実験室のテストセルと同様の充電曲線が得られており、本実験では大きな影響はなかったと考えられる。図 3.2-1-39 (b) に *operando* 実験で観測された蛍光 X 線スペクトル、図 3.2-1-39 (c) に S K 端 XAFS スペクトルを示す。*Operando* 充電中はそれぞれの観測点は図 3.2-1-39 (a) の充電曲線中に示す (1) ~ (4) の緑線部 (蛍光 X 線分析)、①~④の赤線部 (XAFS) である。1 スペクトルの測定時間は、蛍光 X 線スペクトルは 30 秒、XAFS スペクトルは約 6 分程度であった。測定時間中の組成ズレは、 Li_xCoO_2 の x 値にして各々 0.004、0.05 に相当する。

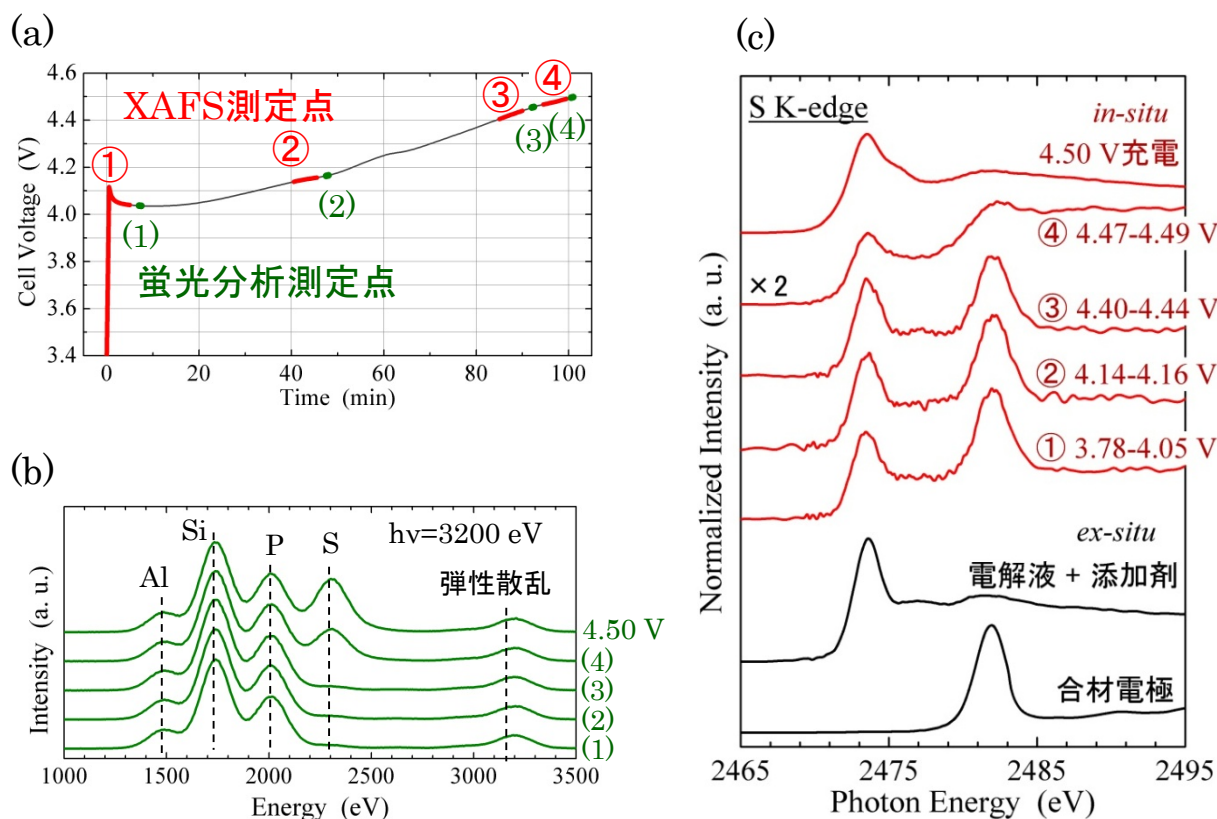


図 3.2-1-39 軟 X 線 XAFS 用 *operando* 電気化学セルを用いた *operando* 実験結果。(a) 充電曲線。(b) 蛍光 X 線スペクトル。(c) S K 吸収端 XAFS スペクトル。XAFS 測定、ならびに蛍光 X 線分析は (a) の①~④、(1) ~ (4) の各点 (領域) と 4.50 V 充電状態にて測定された。

蛍光 X 線スペクトルに関して、観測された主な元素は Al、Si、P、S であった。このうち、Al、Si は *operando* セルの窓材由来、P は電解質溶液の LiPF_6 塩由来、S はチオフェンに由来する。充電開始から 4.5 V 充電終了まで Al、Si、P のピーク強度は変化しなかったが、S のピーク強度は図 3.2-1-39 (a) の (4) より大きくなり、4.5 V で最大になった。一方、XAFS スペクトルに関して、充電開始直後のスペクトル中の 2473.5 eV と 2482 eV 付近に特徴的なピークが見られ、4.44V まで変化が見られなかった。ex-situ 測定との比較から、2473.5 eV のピークは電解質溶液中のチオフェンに由来し、2482 eV のピークは LiCoO_2 中のコンタミに由来する SO_4^{2-} (硫酸塩) であることが示唆された。充放電直後のスペクトルは 4.44V まで変化が無かったが、④4.47-4.49V

で変化が見られ、4.5 V 充電状態では充電開始直後とはスペクトル形状が異なった。今回用いたセルでは入射 X 線は正極、ならびに、その周辺までしか到達しておらず、負極周辺からのシグナルは検出していない。蛍光分析で観測された S のピークは、充電開始直後は液中のチオフェンと正極中コンタミ由来であると考えられるが、4.44~4.5 V の間に見られた S のピーク強度上昇は正極にチオフェンが凝集したことを示している。また、XAFS から 4.5 V 充電状態のスペクトルは液中チオフェンのスペクトル形状とも異なることがわかる。つまり、4.44V~4.5 V 充電状態でチオフェンが正極に凝集し、かつ、その化学状態が変化したことを示している。この化学状態の変化はチオフェンの重合によるものと推測され、充電時の 4.5 V 程度の電圧によってチオフェンがポリチオフェン化し、正極に被膜形成すると考えられる (図 3.2-1-40 参照)。

このように本実験結果より硫黄系添加剤の充電時における電気化学的な挙動が *operando* 条件下で観察可能な測定技術を確立した。今後、セルの改良等により負極側の観察や異なる軽元素の観察が可能な技術の開発を進め、蓄電池の軽元素成分の充放電挙動観察技術を確立する。

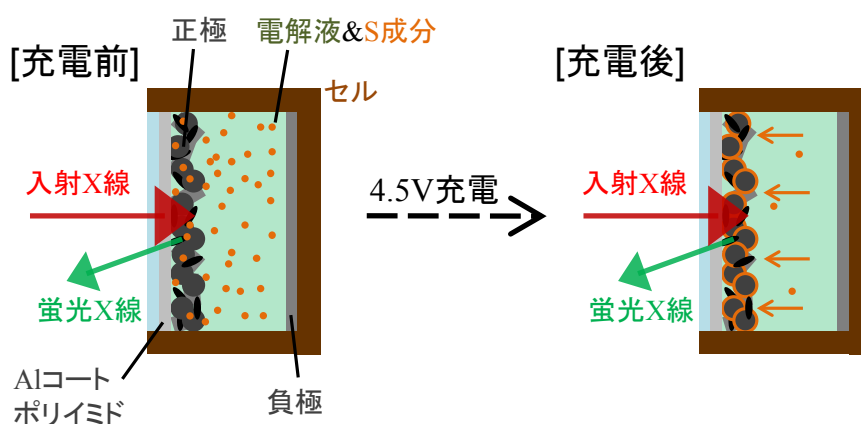


図 3.2-1-40 チオフェン添加剤の被膜形成メカニズムの概念図。

⑤放射光解析技術を用いた蓄電池非平衡状態挙動の解析

世界最高クラスの時間分解能を持つ SPring-8・専用ビームラインでの放射光測定、具体的には高速二次元検出器やイオンチャンバー検出器を活用した、*operando* XAFS による電子構造変化、及び *operando* XRD による結晶構造変化の追跡技術を開発し、蓄電池の現象解明および特性改善にアプローチした。ここでは非平衡状態挙動解析の事例について述べる。

本研究開発では高速で挙動する電極活物質として、オリビン型構造を持つリン酸鉄リチウム LiFePO_4 と、スピネル型構造を持つニッケルマンガン酸リチウム $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を取り上げ、高速電極として機能させるべく、厚さ 20-30 μm の薄型合剤電極を作製し、ラミネートセル中に組み込み、主に透過法にて実セルに近い状態でのその場測定を実施した。観測エリアが限定される *operando* XAFS 応答 (電荷移動相当) が、全体電流応答にほぼ等しいことから、セルの反応分布が小さいことを確認した。

オリビン型構造を持つリン酸鉄リチウム LiFePO_4 は、3.4V 付近にほぼ平坦な電位プロファイルを有する実用材料であり、静的測定では Li-rich 相 (概ね $\text{Li}_{0.95}\text{FePO}_4$) と Li-poor 相 (概ね $\text{Li}_{0.10}\text{FePO}_4$) の二相共存で反応が進行したが、1C レートでの充放電を行うと、図 3.2-1-41 の *operando* XRD 結果に示すように、中間段階での連続的なピークシフト (図の山が垂直方向より左よりに傾いている) ことを世界で初めて見出した。

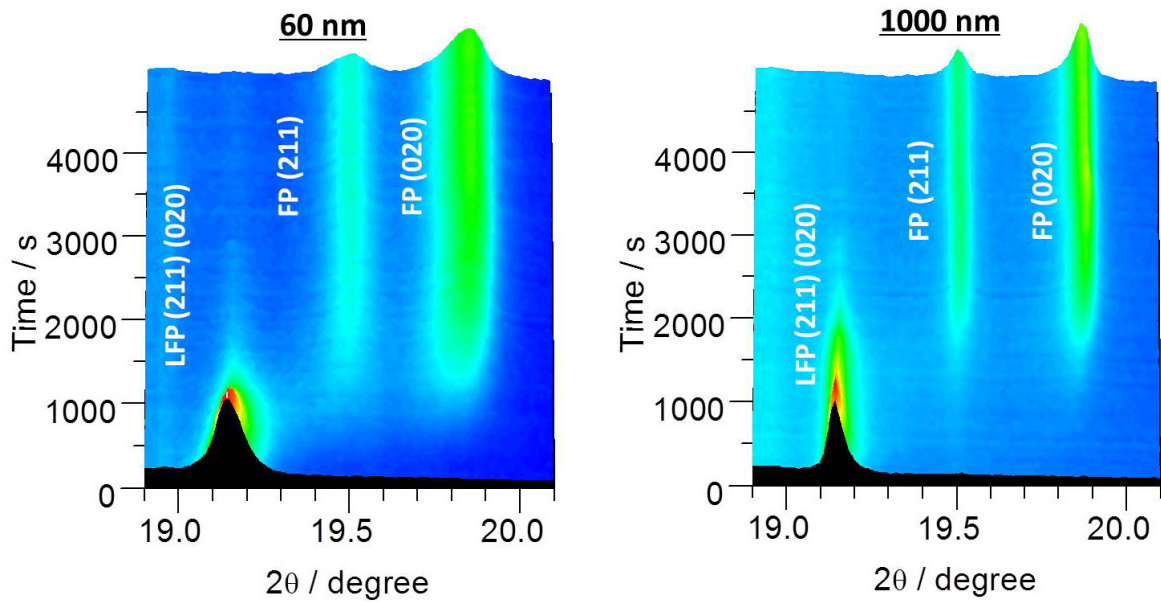


図 3.2-1-41 operando XRD で得た LiFePO_4 の 1C 充電時における XRD パターン変化 (粒径: 左: 60nm、右: 1000nm)

この格子定数変化は、特に Li-poor 相で顕著であり、中間状態でリチウム量が連続的に変化していることが示唆された(図 3.2-1-42)。これを詳しく見ると(図 3.2-1-43)、組成 $1-\alpha$ の点 (Vegard 則を用いると概ね $\text{Li}_{0.95}$ の組成) で LFP 相が消失して、完全に FP 相のみになる。また FP 相は生成当初の組成 β' (概ね $\text{Li}_{0.25}$ の組成) らほぼ最終組成の β に移動する。これらの組成変化は、結晶サイズ変化と関係しており、結晶サイズが小さい時には界面エネルギーの影響が大きくなるため、その影響を和らげるように中間的な格子定数 (すなわち中間的な組成) を持つ相が生成すると考えられる。以上のことから、従来考えられていたような Li-rich 相から Li-poor 相への瞬時的な相転移ではなく、粒子内でリチウム量が増加する図 3.2-1-44 に示す段階的な非平衡相転移を、高速挙動を正しく記述するモデルとして初めて確立した。

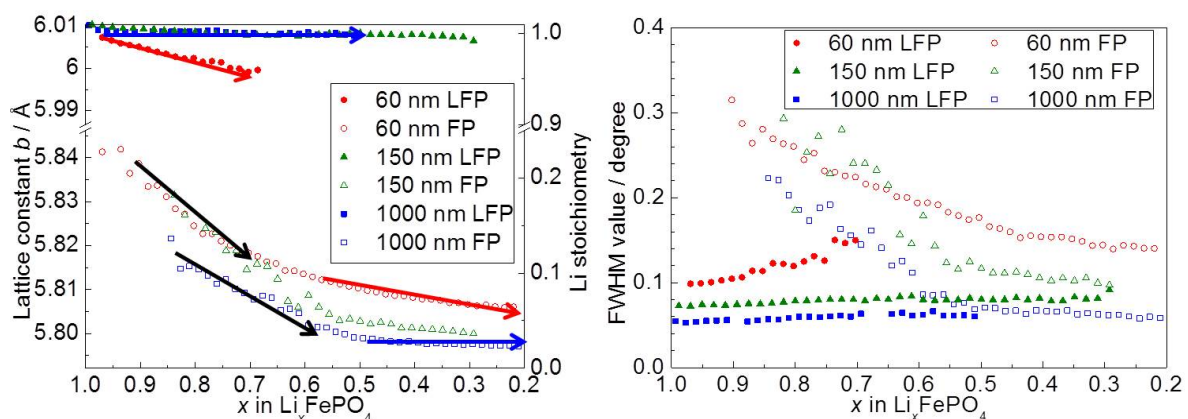


図 3.2-1-42 operando XRD で得た LiFePO_4 の充電時の (左) 格子定数・(右) 半値幅の変化

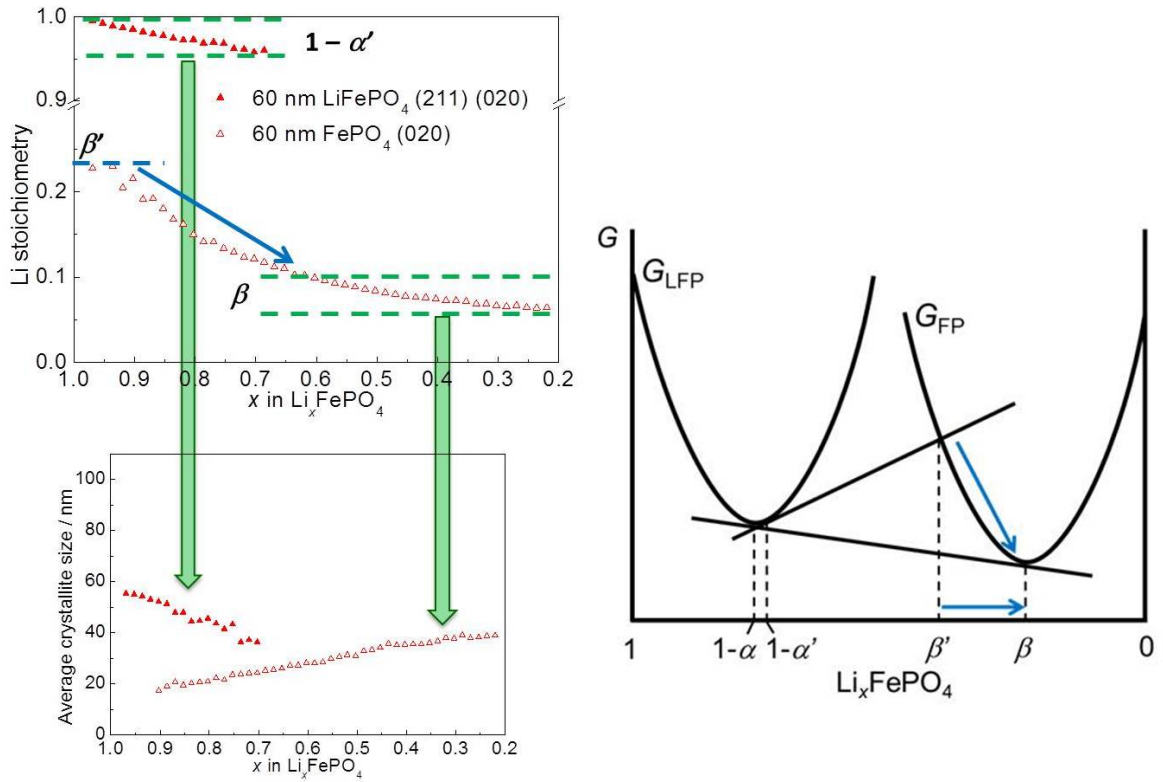


図 3.2-1-43 LiFePO_4 の充電時の (左) LFP 相と FP 相の挙動、及び (右) 自由エネルギー曲線

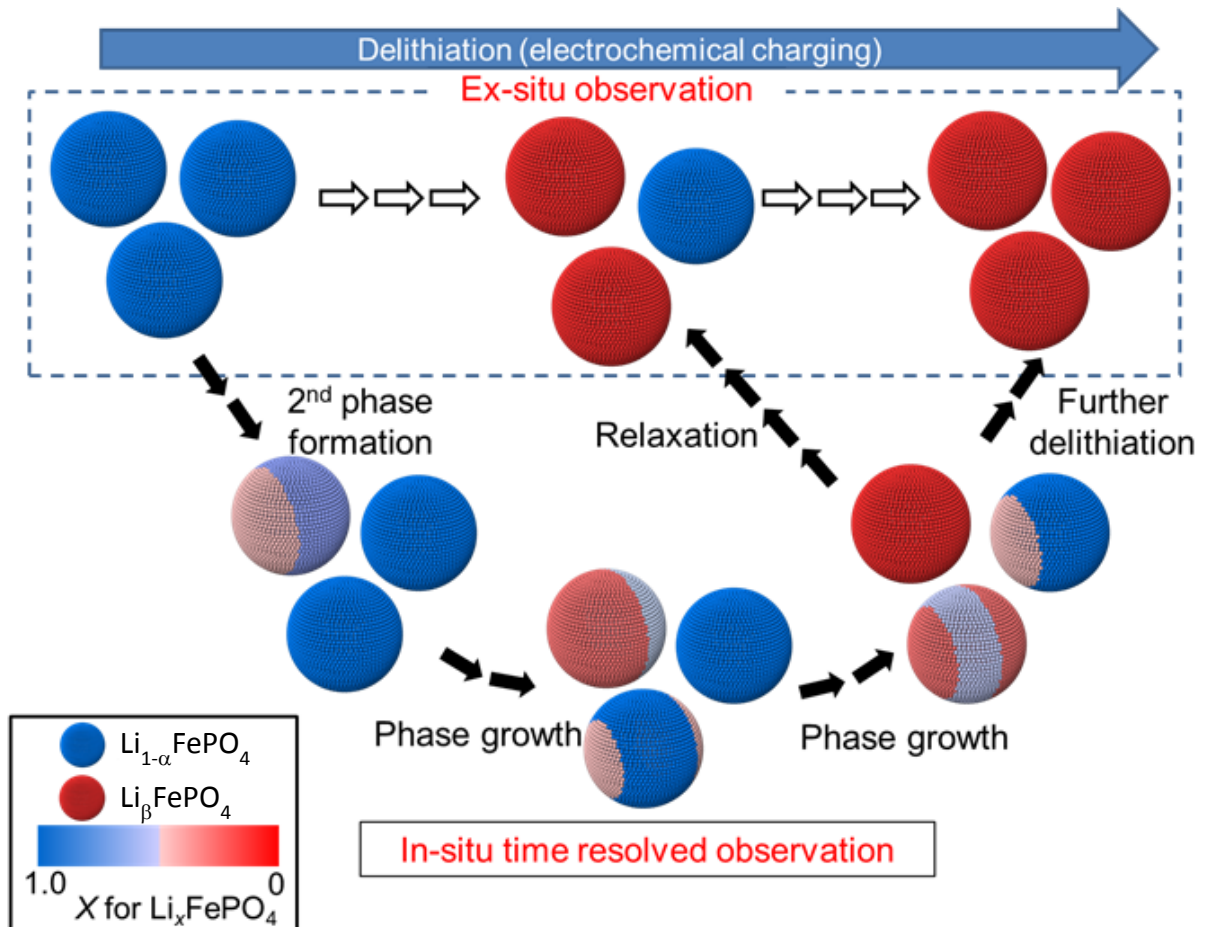


図 3.2-1-44 LiFePO_4 の (上部) 平衡状態および (下部) 非平衡状態での相転移挙動

また反応速度論解析を行い、見掛け上、一次反応速度式によって（濃度の1乗比例で）遷移が起こると仮定した反応モデルが、電気化学応答のみならず、分光学的応答の点でも妥当であることを解明した。得られる反応速度定数は、電極の高速挙動を表現する指標であることから、産業上の利用価値も極めて高いと期待できる。

さらに 10C といった高速放電時には、図 3.2-1-45 に示すように、低レートでは現れなかった明確な独立ピークを持つ新相（LxFP 相）が現れることを突き止めた。この新相は電流遮断後の緩和で徐々に消滅することから、速度論的に生成しやすい準安定相であると結論づけられる。図 3.2-1-46 に示すように、高速放電で過電圧が大きくかかる場合に、このような準安定相が生成することが示唆される。中間の格子定数を持つこの相を経由することにより格子歪を緩和し、高速充放電を可能にしていると推察され、作動中の電池の反応メカニズムを正しく理解する上で、高速時間分解能を持つ解析手法が必須であることが示された。

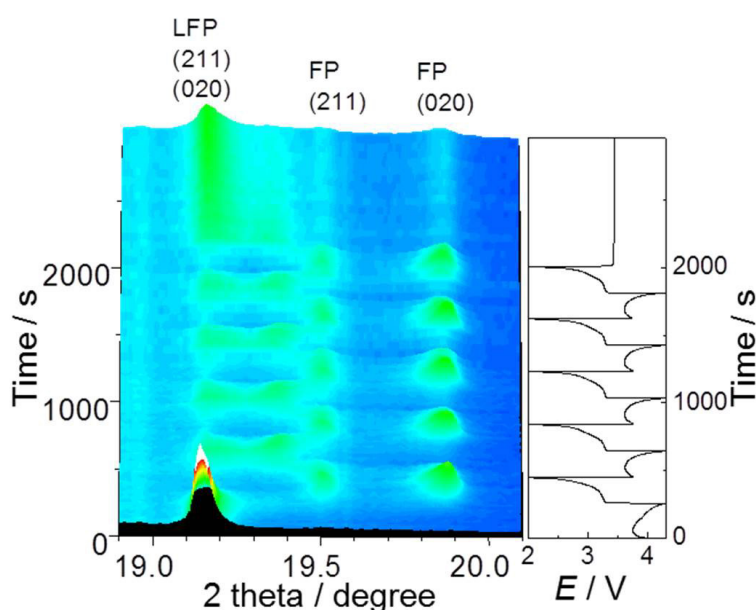


図 3.2-1-45 10C での充放電時に生成する LxFP 相 ($2\theta=19.4^\circ$ 付近)

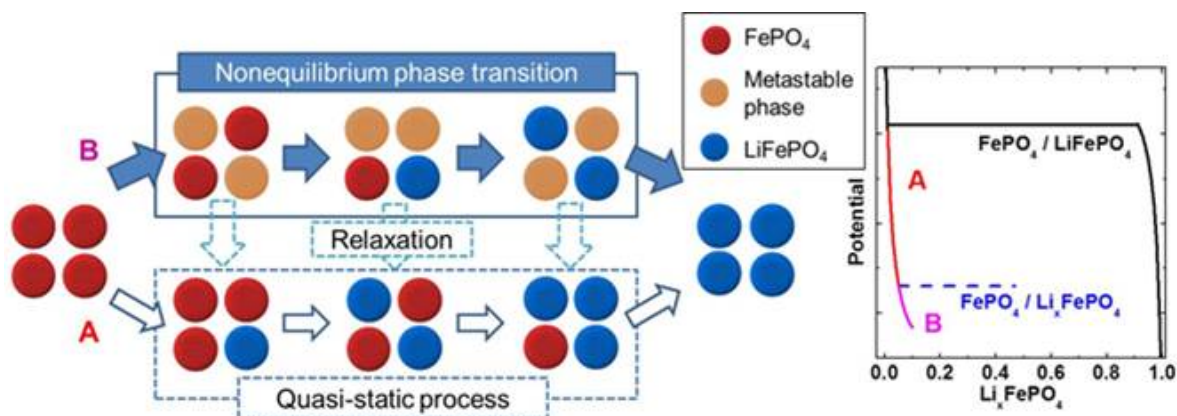


図 3.2-1-46 LxFP 相の発現メカニズム

スピネル型構造を持つニッケルマンガン酸リチウム $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ は、4.7V 付近にほぼ平坦な電位プロファイルを有する電極材料で、三次元的なリチウム移動経路による高速イオン移動が可

能と考えられている。この材料は静的測定では、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Li1 相)、 $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Li1/2 相)、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Li0 相) の三つが順に転移したが、電位ステップ法を用いて 10C を上回る高速レートで充放電させた際の相転移挙動を観察すると、図 3.2-1-47 に示すように、充電時には Li1/2 相を経由するが、放電時には Li1/2 相を経由せずに Li0 相が Li1 相に直接転移する挙動が見られた。なお XAFS データで得られる Ni の価数変化から見積もった電荷量の時間変化は、電極全体を反映する電流の積算値とよく一致しており、反応分布が少なく均一に反応が進行していることが分かる。

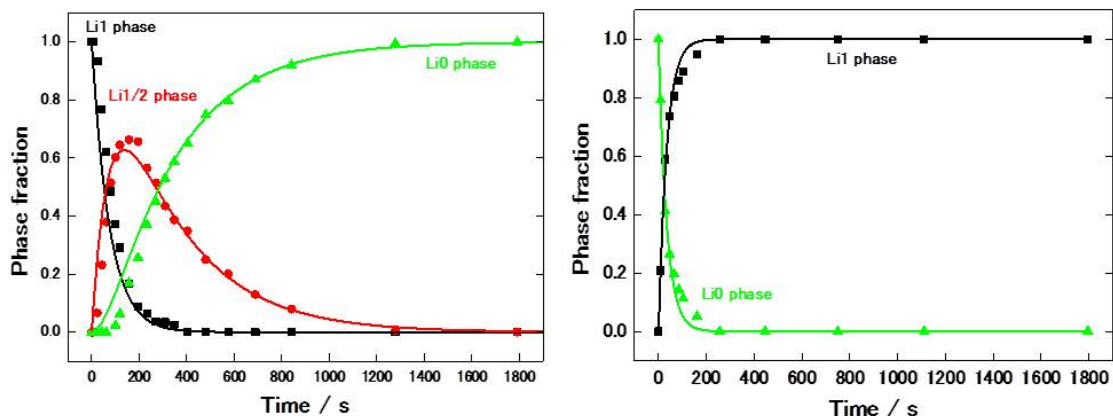


図 3.2-1-47 operando XAFS で得た $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の電位ステップ充電 (左)・放電 (右) における相転移挙動 (点線: XAFS 測定値、実線: 一次反応を仮定したモデル予測値)

さらにこの 3 つの相が見掛け上、2 つの一次反応速度式に従って遷移が起こると仮定した反応モデルを構築し、現象を適切に説明することに成功した。求めた反応速度定数は、低電位側 ($\text{Li1} \Leftrightarrow \text{Li1/2}$) に比べて高電位側 ($\text{Li1/2} \Leftrightarrow \text{Li0}$) で小さくなったことから、図 3.2-1-48 に示す反応障壁モデルにより、前述の非対称的な挙動が理解されると結論づけた。これらの反応速度定数は、先にも述べたように電極の高速挙動を表現する、産業上の利用価値が高い指標である。

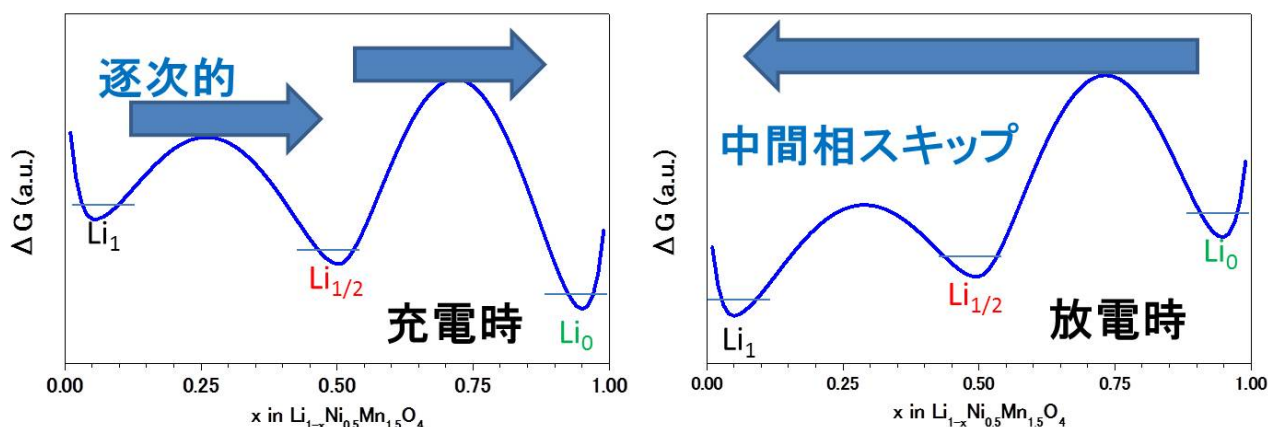


図 3.2-1-48 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の二段階相転移の反応障壁モデル図

また温度可変装置を導入した蓄電池専用ビームラインにおいて、世界で初めて温度可変の operando XAFS 及び operando XRD に成功した。まず、蓄電池の低温領域における反応特性を

評価するため、55 °Cと-20 °Cにおいて、1 C 充放電した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の(115)ピークの時変化を図 3.2-1-49 に示す。-20 °C という低温下での充電では、 Li_1 相から Li_0 相への変化が観測され、さらに放電においても逆反応である Li_0 相から Li_1 相への変化が観測された。55 °C では従来知られているように、 Li_1 相 \rightleftharpoons $\text{Li}_{0.5}$ 相 \rightleftharpoons Li_0 相という 2 段階の二相共存状態を経た結晶相変化が起きており、-20 °C では充放電中に $\text{Li}_{0.5}$ 相が出現しなかった。これより、低温雰囲気下では明らかに活物質結晶中への Li イオンの挿入・脱離反応メカニズムが異なることを初めて実証した。

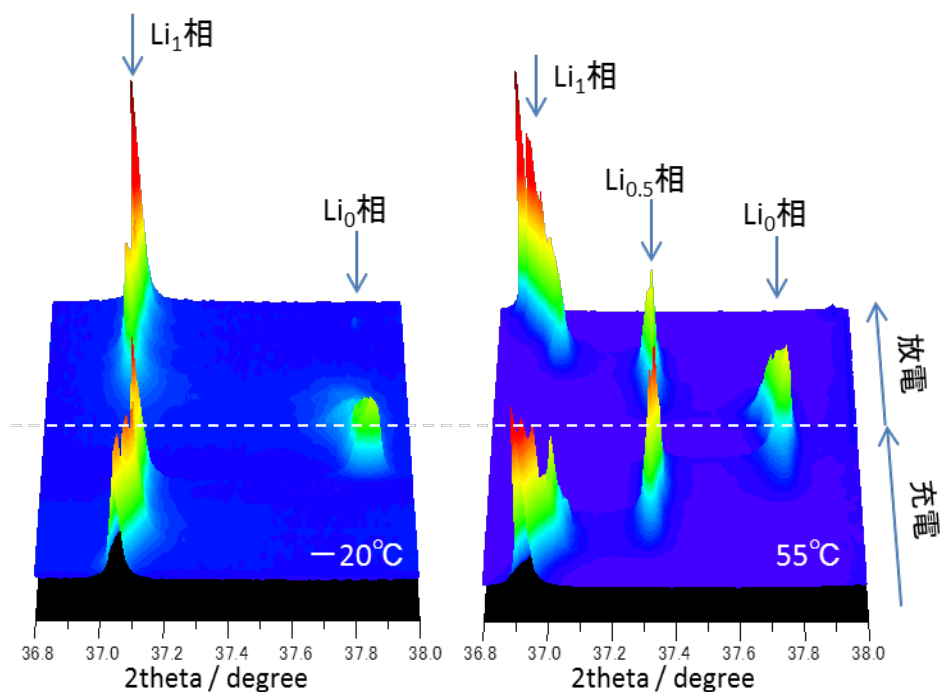


図 3.2-1-49 -20°C、55°Cでの $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (115)ピークの変化 (1 C 充放電)

図 3.2-1-50 に示す 1 C 充放電における電気化学特性の温度依存性より、10 °C を境に充放電容量が急激に減少している。そこで、低温領域での急速充放電時の電極活物質挙動を調べるため、0 °C から -20 °C の各温度でポテンシャルステップ法による充放電中の高速時間分解 operando XRD 測定および operando XAFS 測定を行った。ポテンシャルステップの条件は平衡電位 4.72V を中心として $\eta = \pm 0.13$ V となる 4.59 V から 4.85 V への充電とした。

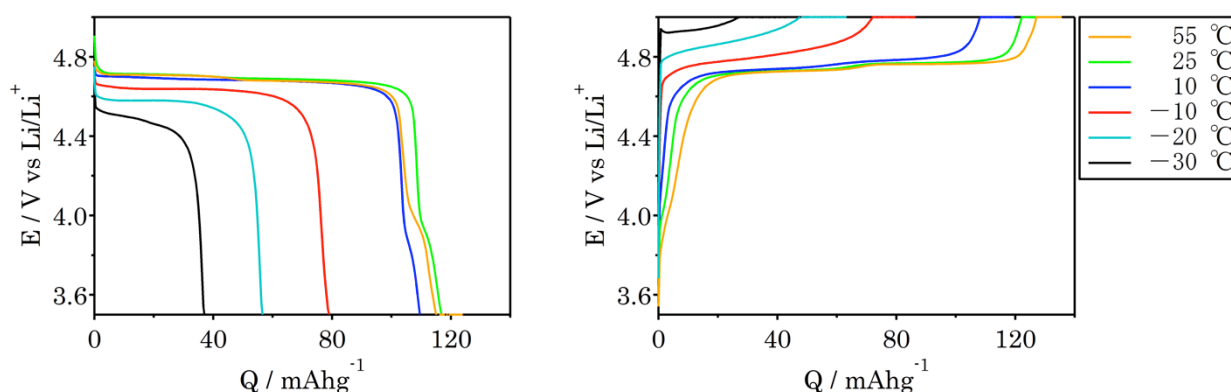


図 3.2-1-50 各温度における $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の電気化学特性 (1 C 充放電)

充電時の operando XRD パターンを図 3.2-1-51 に示す。0 °C 以上では、55 °C における 1C 充電と同様に Li_1 相 \rightarrow $\text{Li}_{0.5}$ 相 \rightarrow Li_0 相という 2 段階の二相共存状態を経ており、また温度が低いほど Li_0 相への相変化完了に至る時間が長くなったが、0 °C よりも低温の場合には、 Li_0 相まで到達せず $\text{Li}_{0.5}$ 相で留まっている。一方放電時には、 $\text{Li}_{0.5}$ 相の回折が 40°C で弱く、0°C 以下ではほぼ Li_0 相から Li_1 相に直接相転移しているように見えている。ポテンシャルステップ後 30 分の測定では、-10°C では、充放電ともに 40°C の約半分の電気量しか流れていないが、充電時は $\text{Li}_{0.5}$ 相で留まり、放電時は半分が Li_1 相まで到達して残り半分が Li_0 相に留まるという非対称的な結果となっている。

これらの結果は、 $\text{Li}_{0.5}$ 相 \leftrightarrow Li_1 相の相転移が Li_0 相 \leftrightarrow $\text{Li}_{0.5}$ 相の相転移より遅いことにより説明可能であり、低温における容量低下が相転移挙動に支配されていることを示している。

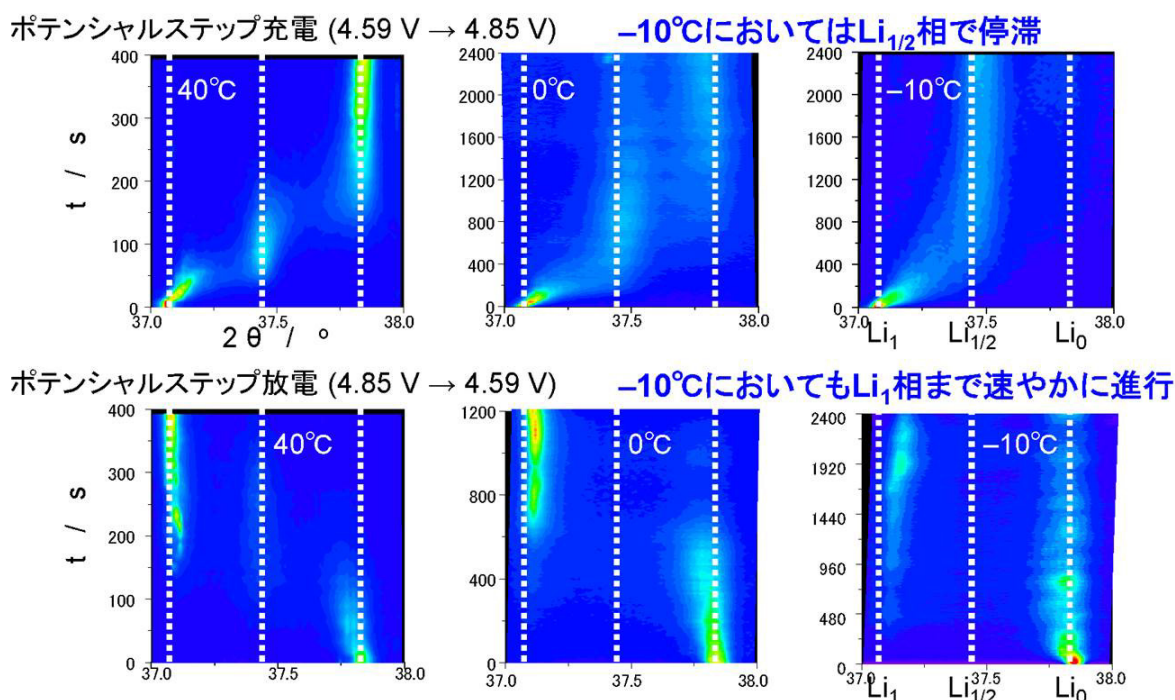


図 3.2-1-51 各温度でのポテンシャルステップ充放電時の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (115) ピーク時間変化

続いて operando XAFS を用いて、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の電位ステップ充電時における、-20°C から 40°C までの相転移挙動を調べたところ、図 3.2-1-52 に示すように、高温側では最終相まで至るのに対して、低温側ではやはり中間相にまでしか至らないことが分かった。また放電側では最終相には至るものの、低温にするほど到達量が減ることが判明した。温度変化挙動を用いて、図 3.2-1-53 に示すアレニウスプロットを得、そこから反応の活性化エネルギーは低電位側 ($\text{Li}_1 \leftrightarrow \text{Li}_{1/2}$) で 25kJ/mol、高電位側 ($\text{Li}_{1/2} \leftrightarrow \text{Li}_0$) で約 2 倍の 57kJ/mol となり、活性化障壁を数値として具体化することができた。この活性化障壁値も、電極挙動を表現する、産業価値の高いパラメータとして活用が期待できる。

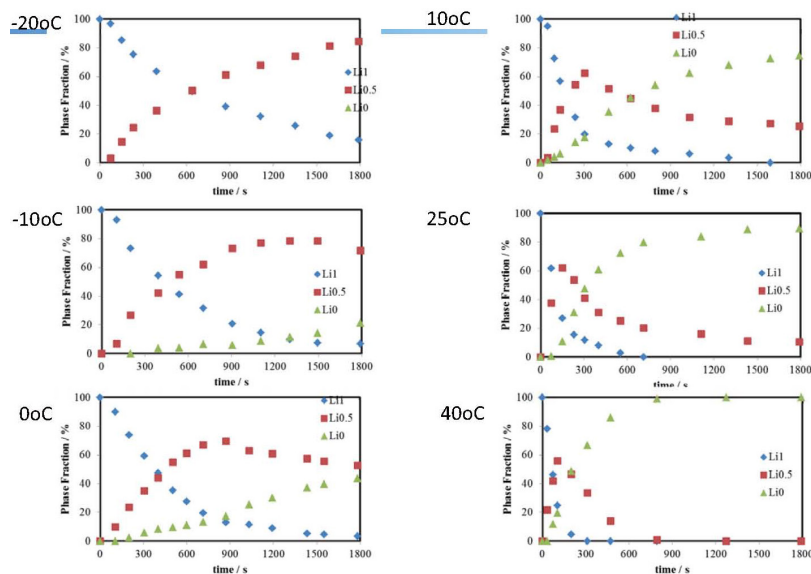


図 3.2-1-52 温度可変 operando XAFS で得た $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の電位ステップ時の相転移挙動

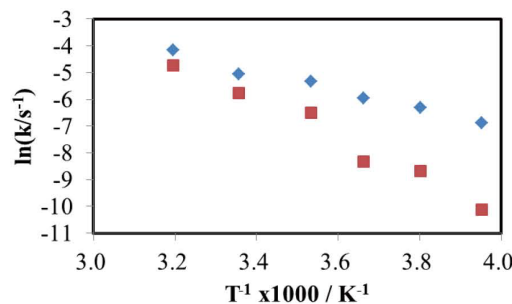


図 3.2-1-53 温度可変 operando XAFS で得た $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 相転移反応速度定数のアレニウスプロット（青：低電位側 ($\text{Li1} \leftrightarrow \text{Li1/2}$)、赤：高電位側 ($\text{Li1/2} \leftrightarrow \text{Li0}$)）

さらに時間分割 XRD の実施例として、実用電池材料として開発された LiMn_2O_4 (LMO) 系と $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) 系の混合正極の挙動を調べた。まず実用電池を、満充電状態において 45°C で保存して劣化させた（劣化後の）電池と、新品の（劣化前の）電池から、各々電極を抜き取り、改めてラミネート型電池に組み込んでその挙動を調べた。1/3C のレートでは劣化後の容量は劣化前の 97% であったが、3C レートにおいては容量維持率が 53% に低減しており、出力特性の低下が顕著であった。

容量低下の原因を調べるため、SPring-8 RISING 専用ビームライン BL28XU のフィージビリティスタディとして、3C 放電時の時間分解 XRD 測定を実施した、劣化前の LMO は、2 相に分かれながら 80 mAh/g 付近までシフトし、それ以降、NCM がシフトする様子が観察された（図 3.2-1-54）。一方、劣化後の LMO は 2 相に分離後はシフトせず、2 相間の比率が変化する様子が観察され、NCM の格子定数は、LMO の反応が終了するよりも早い段階からシフトする様子が観察された。このことから、容量低下の原因が主に LMO 電極の劣化によることが明らかになった。

さらに XAFS 測定と合わせることで、実用的に用いられる混合系電極材料の挙動を明らかにすることができ、産業上の利用価値が高いことが実証されている。

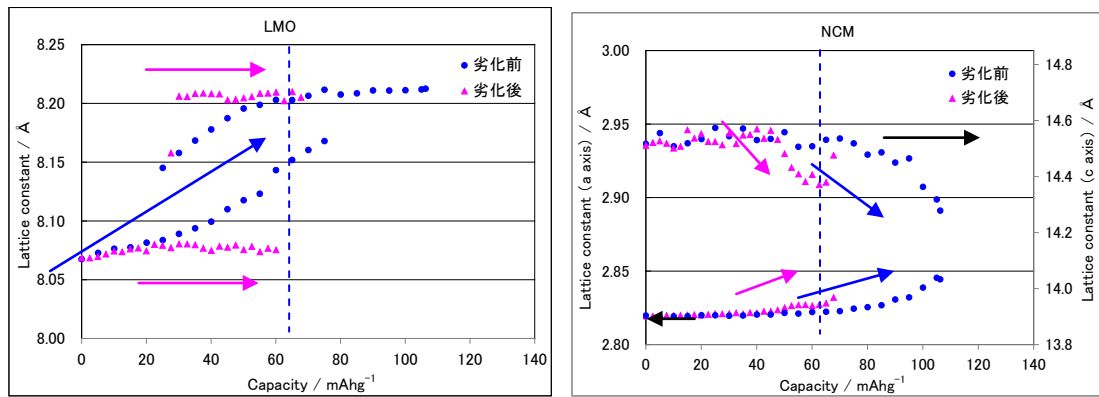


図 3.2-1-54 3C 放電時の容量と、(左) LMO および (右) NCM の格子定数の関係。

このように、電極種を直接観察する XAFS 法・XRD 法によってその高速遷移挙動の解明を進め、蓄電池の容量劣化、出力低下に対する環境温度の影響を明らかにし、電極活物質粒径や電極構成の最適化につながる重要な指針を得た。この成果は、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ のみならず、他の材料系へもすでに適用しており、この成果は蓄電池メカニズムの解明を通じて、劣化抑制や電池作動温度領域の拡大といった蓄電池性能向上への効果が期待でき、また革新型蓄電池系の速度論理解に大きく貢献すると確信している。

⑥位置分解測定手法による電極内の反応分布発生メカニズムの解明

電気自動車用蓄電池は、先行して利用が広まっている携帯電子機器向けの小型電源の場合に比べて、特に大型化による電気容量の増大、および高レートでの充放電特性が要求されている。このような使用状態での電池特性に大きく影響を与える要素の一つに電極内の電流・電位分布がある。作動条件下での実電池ではイオン電流と電子電流によって電気化学反応サイトが決定されるため、電極の構成要素の割合、空隙率、電解質溶液のイオン導電率や粘度などイオン電流と電子電流に影響する様々な因子に由来する不均一な電流密度の分布が発生する (図3.2-1-55)。電極の電流・電位分布つまり、電池反応分布はレート特性の低下をもたらしたり、繰り返しの充放電による劣化を急速に進行させたりし、蓄電池寿命や安全性の点で実用上の大きな障壁となる。実際、長期使用済のLiイオン電池で、劣化状態が部位によって異なることが解体分析等で指摘されている。しかしながら、これまで行われてきた反応分布解析は、主として解体後の状態を見ているにすぎず、反応分布発生メカニズムは未だブラックボックスであると言わざるを得ない。

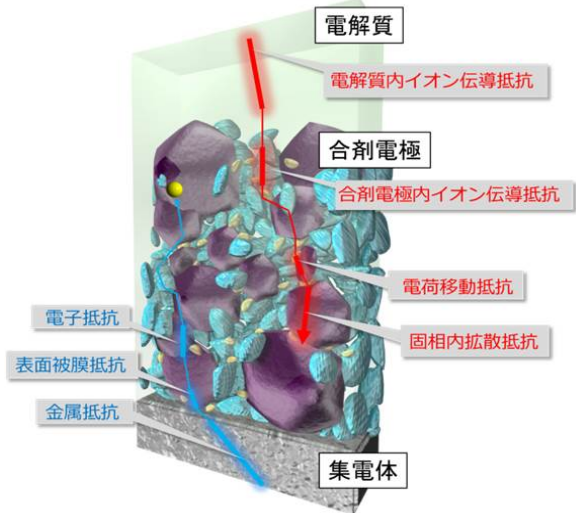


図 3.2-1-55 反応分布を生じる原因となる様々な抵抗

反応分布がどのような状況でどこに発生し、さらにそれがどのように進行、伝播してくかというメカニズム解明が進むことによって初めて、分布抑制につながる本質的な現象の理解がなされると考えられる。つまり、反応不均一性の原因を実験的に測定、その発生機構を明らかにし、それらを解消する技術的の開発という一連の流れが重要である。そのためにもまず、反応分

布をリアルタイムに観測することが有効な手段であり、これまで実現されてこなかったoperando 反応分布測定手法の開発を行った。観測した反応分布の解析により、高安全性、長寿命、高容量、高出力を併せ持つ優れた電気自動車用蓄電池への性能向上に貢献する電極設計指針の提案が期待できる。

a. 波長分散型共焦点operando XRD法の開発

ここでは特に合剤電極の断面方向に発生する反応分布に注目した。一般に実用電池に用いられている電極は、活物質粒子、導電剤（カーボン微粒子）、高分子バインダー、電解質の混合した複雑な三次元構造をした合剤電極である。さらに、シート状の合剤電極は電池中に高密度で充填されており、電池構造に起因する圧迫や対極間の距離の違い、環境温度の影響も受けている。合剤電極中の反応分布は、電極構成要素ひとつひとつの混合状態（内部要因）と外的環境（外部要因）のどちらによっても起きると考えられるが、ここでは合剤電極の三次元構造がもたらす、電極断面（集電箔—対極間の方向）の反応分布の解明を行った。シート状である合剤電極の面積はセンチメートルからメートルオーダーであるが、断面厚さは数十マイクロメートルから100マイクロメートル程度と非常に薄く、この中に発生する反応分布を観測するには、高い空間（位置）分解能が求められる。そのために、これまで電極断面は、電池を解体してX線や電子線が透過する程度まで薄くスライスするなどの加工が必須となる観察対象であった。本研究開発では、これをoperando測定するため、SPring8 RISING 専用ビームラインの特長であるアンジュレーターとコンパクトモノクロメーターから得られる、一定のエネルギー範囲で出射位置ずれを起こさない高輝度X線を用いて、入射光と出射光の共焦点を形成することで、微小領域からのみの回折を定点測定する手法を確立した。さらに、電極反応進行時の充放電進度の違いを結晶構造変化に置き換え、測定した回折データから充放電反応における電極中の反応分布状態を解析した。

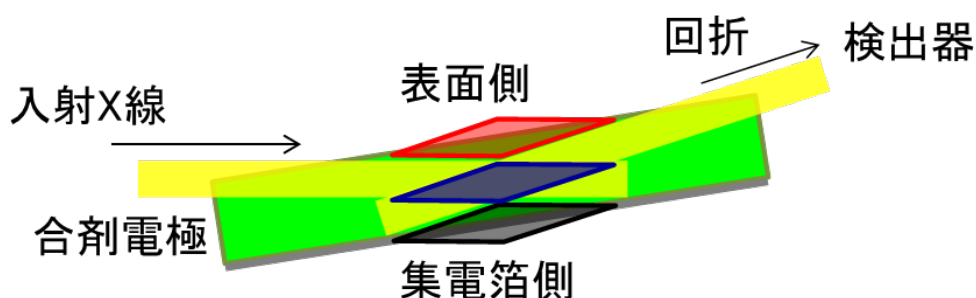


図3.2-1-56 波長分散型共焦点operando XRD法による電極断面位置分解測定模式

結晶からのX線回折が得られるのは、 $\lambda=2d\sin\theta$ のブラッグの条件を満たすときであり、通常のXRD測定では、入射光のエネルギー（ λ ）を任意の値で一定にして角度（ θ ）の走査し、結晶格子面間隔（ d ）を求めている。ところが、本研究開発の目指す、入射角と出射角で形成される共焦点を合剤電極中の特定箇所固定する手法は、角度を固定することで成立するため、従来法の適用はできない。そこで、Spring-8 RISING 専用ビームラインでは、5~30keVにおいても分光器後の単色光においてビームの縦位置変動は中心位置で500 μm 以下であり、特に、20 keVから30 keVでは、変動が20マイクロメートル以内という定点観測に適した光源の特長を

活かし、 θ を固定する代わりに λ を走査する波長分散型測定法により回折データを得た。空間分解能50マイクロメートルを見込み、具体的には、4象限入射スリットにより縦が50マイクロメートル、横が500マイクロメートルの長方形に成形したビームを多軸回折計上にセットしたoperando XRDセル（平成22年度設計完了）に反射配置で照射した。回折強度は、50ミクロン幅の受光ダブルスリット後方にセットしたNaIシンチレーション検出器により検出した。電極試料には、100マイクロメートルの塗布厚の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_4$ 合剤電極を用い、電極断面内の50マイクロメートルずつ離れた異なる3か所（表面側、中央、集電箔側）からの $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_4$ (113) 回折ピークを3 C充放電中operando測定した。（図3.2-1-56）

図3.2-1-57に、放電前と3C放電終了直後の電極断面中各部の回折データを示す。放電前には、各部の $d(113)$ は一致しており、4.3 VのLi量相当に対応する $d(113)=1.350 \text{ \AA}$ にピークが観測された。その後、放電の進行に伴い、 $d(113)$ の格子面間隔が拡大する方向へシフトする、つまりLiの脱離がoperandoで観察された。最終的に、3.0 Vに達した放電終了直後では回折ピークは最大で、1.360 \AA にまでシフトしていた。しかし、電極断面中の各部の d 値にはずれが生じており、集電箔から表面に向かって d 値が大きくなっている。このことは、表面、中央、集電箔側の順にLi脱離量が多いことを示しており、電極断面内で50マイクロメートルの空間分解能で反応分布が生じていることを実証することに成功した。

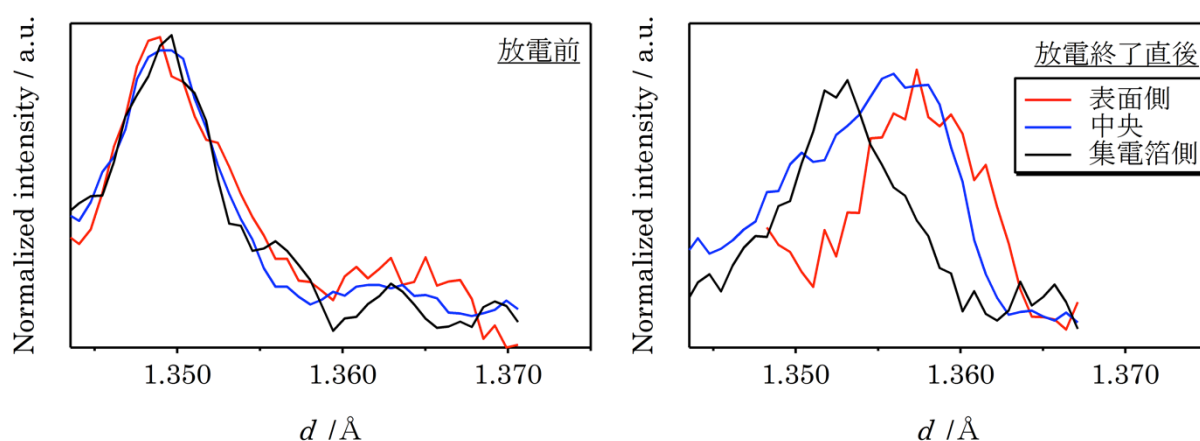


図3.2-1-57 合剤電極中各部の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_4$ (113) 回折ピーク

波長分散型共焦点in situ XRD法の高度化を進め、以下の通り合剤電極内の反応分布発生メカニズムの解明している。

b. 波長分散型共焦点 in situ XRD 法合剤電極内の反応分布発生メカニズムの解明

電気自動車用蓄電池は、先行して利用が広まっている民生用小型電源に比べ、安全性、充放電容量、寿命等の様々な面において、要求性能は高くなる。特にEVではエネルギー密度の増大、PHEV・HEVでは高レートでの充放電特性が要求される。これら電池特性に大きく影響を与える要素の一つに電極内の電流・電位分布がある。電極の電流・電位分布によって引き起こされる電池内の反応分布は、レート特性の低下をもたらしたり、繰り返しの充放電による劣化を急速に進行させたりし、実用上大きな問題となっている。実際、長期使用したLiイオン電池で、劣化状態が部位によって異なることが解体分析等で指摘されており、蓄電池設計の際にはこれ

らを抑えるために、多大な労力を費やしている。しかしながら、これまで行われてきた反応分布解析は、主として解体後の状態、或いは実電池の形状に程遠いモデル電池内での挙動を見ているにすぎず、反応分布発生メカニズムは未だブラックボックスであると言わざるを得ない。反応分布がどのような状況でどこに発生し、さらにそれがどのように進行、伝播していくかというメカニズム解明が進むことによって初めて、分布抑制につながる本質的な現象の理解がなされると考えられる。つまり、反応不均一性の原因を実験的に測定、その発生機構を明らかにし、それらを解消する技術的の開発という一連の流れが重要である。そのためにまず、反応分布をリアルタイムに観測することが有効な手段であり、これまで実現されてこなかったin situ 反応分布測定手法の開発と、放電効率低下のメカニズム解明を目的とした。

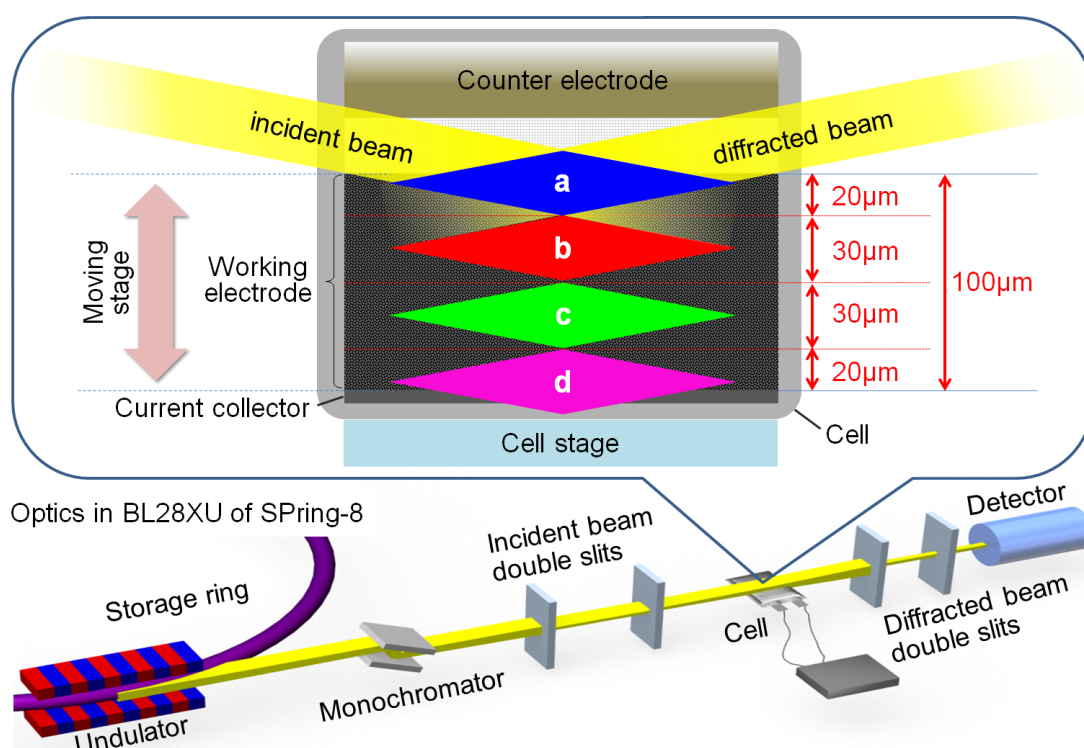


図3.2-1-58 エネルギー走査型共焦点XRD法による電極断面位置分解測定模式図

電池内の充放電反応は、活物質にイオンと電子が入り出すことで進行する。そのため、イオンと電子は同じ速度で活物質へ到達、あるいは活物質から移動することが理想である。これらを達成するために、一般に実用電池に用いられている電極は、活物質粒子、導電剤（カーボン微粒子）、高分子バインダーを混合した複雑な三次元構造としている。合剤電極中の反応分布は、イオンと電子の速度の差によって発生するため、特に断面方向の反応分布が特性に大きく影響を与えると考えられる。シート状である合剤電極の面積はセンチメートルからメートルオーダーであるが、断面厚さは数十マイクロメートルから100マイクロメートル程度と非常に薄く、この中に発生する反応分布を観測するには、高い空間（位置）分解能が求められる。そのために、これまで電極断面は、電池を解体してX線や電子線が透過する程度まで薄くスライスするなどの加工が必須となる観察対象であった。RISINGでは、これをin situ測定するため、専用ビームラインの特長であるアンジュレーターとコンパクトモノクロメータから得られる、一定の

エネルギー範囲で出射位置ずれを起こさない高輝度X線を用いて、入射光と出射光の共焦点を形成することで、微小領域からのみの回折を定点測定する手法を確立してきた。結晶からのX線回折が得られるのは、 $\lambda=2d\sin\theta$ のブラッグの条件を満たすときであり、通常のXRD測定では、角度走査により、結晶格子面間隔を求めている。ところが、本研究開発の目指す、入射角と出射角で形成される共焦点を合剤電極中の特定箇所固定する手法は、角度を固定することで成立するため、従来法の適用はできない。そこで、専用ビームラインにおいて、20 keVから30 keVという広範囲でエネルギー走査しても、入射X線の垂直方向位置ずれが20マイクロメートル以内という定点観測に適した光源の特長を活かし、 θ を固定する代わりに λ を走査する波長分散型測定法を開発した（図3.2-1-58）。以下この手法をエネルギー走査型共焦点XRDとする。

空間分解能30マイクロメートルとし、測定時には電極を移動させることで4点の測定位置を設定した。図3.2-1-59に、塗布厚100マイクロメートル、空孔率20%と30%の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_4$ 合剤電極を用いた際の、2C放電中の放電カーブと電極断面各部の結晶中のLi量を示す。

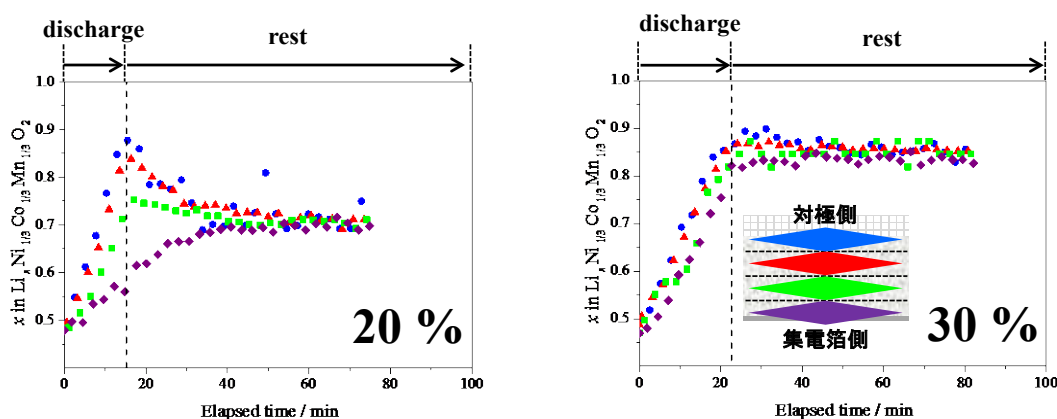


図3.2-1-59 エネルギー走査型共焦点XRDを用いて測定した2C放電中の電極内のLi濃度分布

空孔率30%においては、断面方向の各部では均一にLi挿入反応が進行しており、放電終了時における断面方向において結晶内のLi濃度差は見られない。一方、20%の電極では、特に集電箔側の反応が遅れることで、濃度差が広がり、放電終了時には最も大きな反応分布が電極内で形成される。これらの挙動は、空孔率の小さい電極において、特に、集電箔側でイオン輸送の遅れの影響を強く受けていると考えられる。

Liイオンの挙動に大きく影響を受けることが確認されたので、仕込みの電解質濃度を $0.3 \text{ mol dm}^{-3} \sim 2 \text{ mol dm}^{-3}$ まで変化させた際の挙動を調査した。空孔率20%の電極での濃度を変化させた際の挙動を図3.2-1-60に示す。

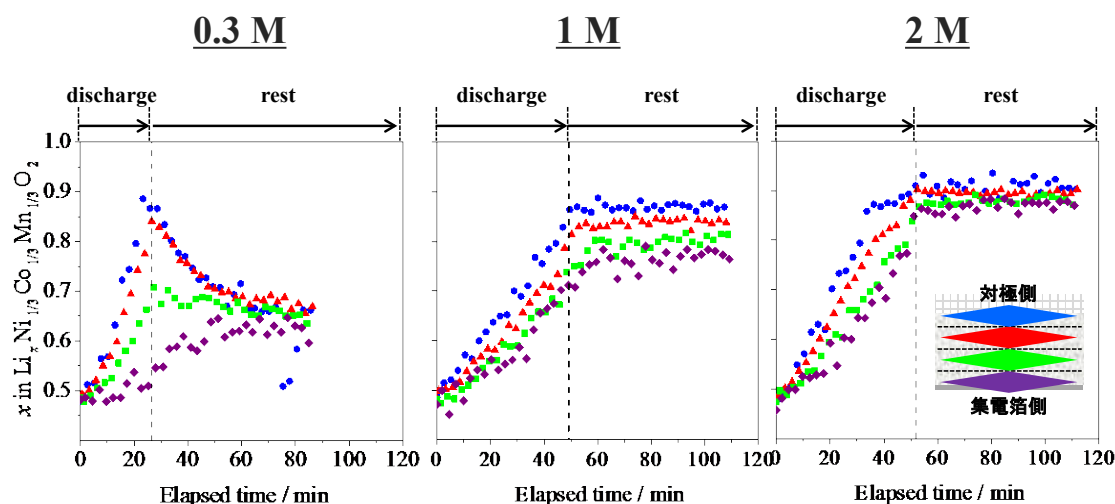


図3.2-1-60 仕込みの電解質濃度を変化させた際の空孔率20%電極内の1C放電中の反応分布

リチウムイオンが供給されやすい対極に近い側では、仕込みの電解質濃度に関わらず、放電深度はLi0.9程度まで上昇する。一方、リチウムイオンが供給されにくい、集電箔側では仕込みの電解質濃度の上昇に伴い、放電深度は上昇する。特に、2Mの電解液では放電末期に電極内の反応差はなくなり、電極内の活物質を均一に利用できるようになることで、もっとも大きな放電容量を得られている。これらの結果より、バルクの電解液から最も離れた集電箔側近傍でのイオンの振る舞いが、電池特性におおきな影響を与えることがわかる。これらの放電中における電極内部での詳細な反応分布の解析を進めることで、高安全性、長寿命、高容量、高出力を併せ持つ優れた電気自動車用蓄電池への性能向上に貢献する合剤電極設計指針の提案が期待できる。

c. 位置分解 XAFS

蓄電池の出力密度やエネルギー密度、レート特性の向上を達成するためには、用いられる合剤電極に含まれる活物質を有効に活用することが不可欠である。しかし、実用蓄電池におけるこれらの特性は期待される値にほど遠いことが多く、特に高レート充放電条件においてこの傾向は顕著になる。この要因としては、電解液中あるいは活物質内におけるイオン輸送の遅れなどが指摘されているが、明確な要因解明には至っていない。したがって、実用蓄電池に使用される合剤電極における反応分布を正確に評価し、これに及ぼす電極、電解質材料、レート特性の影響を解明することは、高出力密度、高エネルギー密度、高速充放電を実現する上で重要となる。

電極の厚み断面方向の反応分布を調べた。特に高速通電直後の電極では、内部に比べて表面で反応が先に進行する現象があることを確かめた。また二次元検出器と対極が半面しか存在しないモデルセルを用いて、対極に対向しない面での反応の遅れを時間分解で解析する手法を開発した。さらにこれら動的測定においては、通電後の緩和現象も同時に観測され、反応メカニズムの詳細解析が可能である。

既報の単粒子 LiCoO_2 を用いた電気化学測定より、LIB 合剤電極の高レート充放電の達成を阻害している要因として、合剤中の電解液におけるイオン輸送の遅れが示唆されている。合剤中の電解質におけるイオン輸送の遅れは、合剤細孔中での拡散経路の制限や合剤構成粉体との界面効

果によると考えられている。イオン輸送の遅れは、合剤電極の内部における、電解液のオーム抵抗、濃度分極抵抗の発現を引き起こし、その結果、合剤電極における反応を不均一化する。このような合剤電極における不均一な反応は、活物質の有効利用を阻害するばかりでなく、電池の劣化にも繋がる。そこで本研究開発では、LIB 合剤中の電解質におけるイオン輸送の遅れに及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。このための電極として、合剤電極上にカプトン膜を圧着し、電解液を介した物質輸送を二次元に制限した電極（以下、ラミネート電極と表す）を作製し、この電極中における反応分布の評価を試みた。このラミネート電極を用いることにより、通常の合剤電極における深さ方向の反応分布を、面内分布の影響として検出することができるため、反応分布形成に及ぼす要因の解明、それらの寄与の定量的評価が可能になる。一方、反応分布の評価には、高位置分解能かつ二次元での反応分布評価が可能な XAFS 法を開発し、これを適用した。

XAFS 測定は、大型放射光施設 SPring8 の蓄電池専用ライン BL28XU で行った。X 線 CCD カメラで透過 X 線量を二次元情報として取り込むことで、迅速かつ二次元で XAFS 測定を行うことのできる二次元 XAFS 法を用いた。CCD カメラ前に X 線レンズを設置することで、約 $700 \times 2000 \mu\text{m}$ のエリアに対し、 $1 \mu\text{m}$ 以下の高位置分解能での測定を可能とした（図 3.2-1-61）。この手法を用いて、 LiCoO_2 合剤ラミネート電極端部について、 Co-K 吸収端を含む $7.70 \sim 7.74 \text{ keV}$ のエネルギー範囲

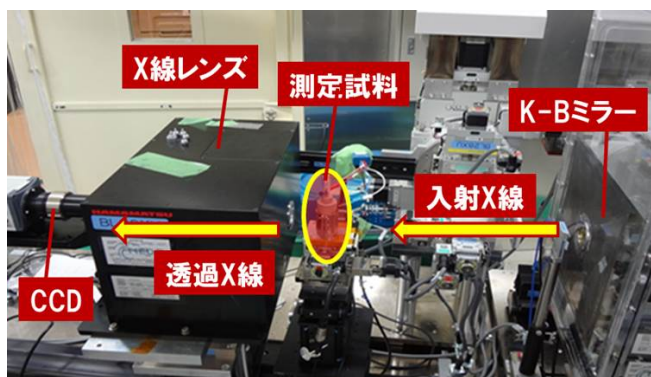


図 3.2-1-61 二次元 XAFS の測定構成

において XAFS 測定を行った。0.4 eV 毎に透過 X 線の二次元画像を積算時間 0.5 秒で計 100 枚取得した。この二次元画像から任意の部位における透過 X 線量を評価し、入射 X 線量との比を測定エネルギー値に対してプロットすることにより、各部位における XAFS スペクトルを得た。参照試料として準備した充電前後の合剤電極の XAFS スペクトルと比較することにより、ラミネート電極端部からの距離に対する Co の価数変化、すなわち充電反応の進行の様子を評価した。

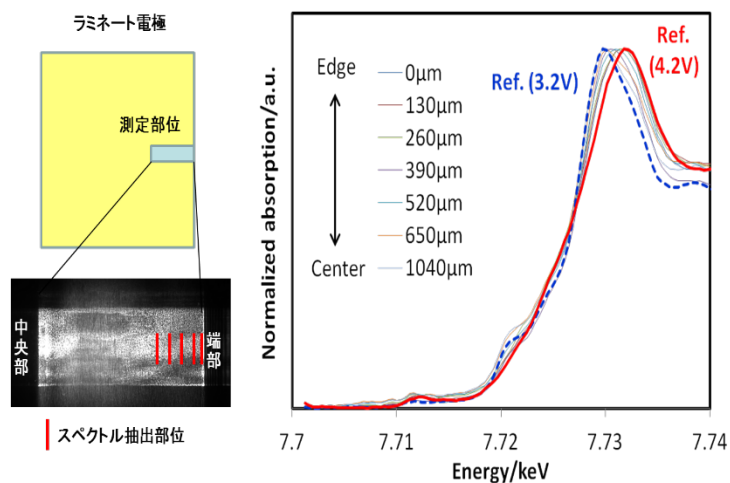


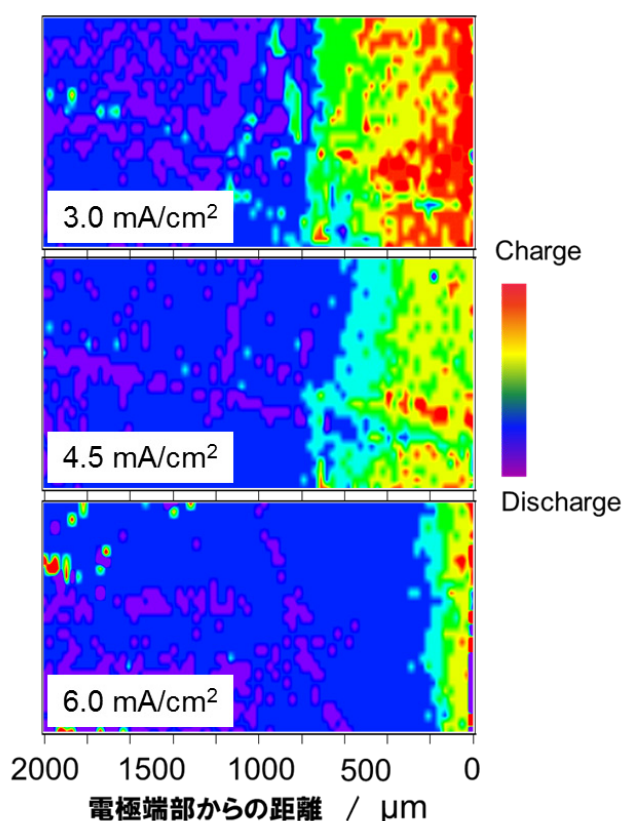
図 3.2-1-62 3.0 mA/cm^2 で充電された LiCoO_2 ラミネート電極の Co-K 吸収端 XAFS スペクトル。スペクトルは、左下図に示した $200 \times 20 \mu\text{m}$ のエリアから求めた。右図の青線、赤線は、充電前、充電後の LiCoO_2 参照試料のスペクトルを示す。

図 3.2-1-62 に、電極断面積に対する電流密度 3.0 mA/cm^2 で充電した LiCoO_2 合剤ラミネート電極で観測された、Co-K 吸収端 XAFS スペクトルの、電極端部からの距離による変化を示す。ここでは、端部から $100 \mu\text{m}$ 毎に $200 \times 20 \mu\text{m}$ 長方形エリアで XAFS スペクトルを求めた。また、図 3.2-1-62 には、充電前後の標準試料を用い、同様の手法で得られた XAFS スペクトルも同時に示した。標準試料の結果より、充電に伴い Co-K 端の XAFS スペクトルは高エネルギー側へシフトする様子が観測された。これは、充電による Li 脱離に伴う Co の形式酸化数変化によると考えられる。これより、充電反応の進行具合はラミネート電極内の位置によって大きく異なることが分かった。

ラミネート電極内の反応分布をより明確にするため、 $700 \times 2000 \mu\text{m}$ の測定エリアを $25 \times 25 \mu\text{m}$ の正方形エリアで細分化して XAFS スペクトルを求め、各スペクトルのピークトップエネルギーを二次元表示することで、合剤電極における反応進行度の可視化を行った。結果を図 3.2-1-63 (a) に示す。ここでは、充電反応が進行していることを示す高エネルギー側を赤色、充電反応が進行していない低エネルギー側を青色になるように表示した。この結果から、充電電位がカットオフの 4.2V に達したとしても、ラミネート電極内部の活物質は十分に反応しておらず、反応が電極全体で均一に進行していないことが分かる。また、 3.0 mA/cm^2 で充電を行った場合の、反応エリアは電極端部からおよそ $800 \mu\text{m}$ 程度であることが分かった。

反応分布形成に及ぼす充電レートの影響を調べるために、同様の測定を、 4.5 、 6.0 mA/cm^2 で充電されたラミネート電極に対しても行った。結果を、図 3.2-1-63 (b)、(c) に示す。これらの結果から、反応の進行度は充電レートに大きく依存し、高レートであるほど反応の進行する領域は電

極端部に限定されることが分かる。本研究開発で行った NMR 測定による結果より、合剤電極中の電解液では、フリーの電解液に比べ、リチウムイオンなどのイオンの拡散係数が大きく低下する現象が観測されている。これを考慮すると、イオンが電解液より速やかに供給される電極端部では充電反応が進行するものの、電極内部ではイオン輸送の遅れが生じ、より電極端部に近い部位のみでしか反応が進行しなくなると考えられる。また、この傾向は、充電レートが高い条件においてより顕著になると考えられる。図 3.2-1-63 (a)～(c) に示した結果は、このような合剤中におけるイオン輸送の遅れの影響を反映していると考えられる。



3.2-1-63 (a) 3.0 、(b) 4.5 、(c) 6.0 mA/cm^2 で充電された LiCoO_2 ラミネート電極における反応分布マップ。横軸の数値が電極端部からの距離を表す。

さらに、二次元 XAFS 測定を電池作動下で行える技術の確立も行った。図 3.2-1-64 に、ラミネート電極を実際に充電時ならびに充電後の開回路時に行った *in situ* の二次元 XAFS 測定の結果を示す。この測定は、通常のラミネートセルを用いて実施された。高速充電状態を想定し、電極断面積に対する電流密度を 90 mA/cm^2 とした。これは C レートに換算すると 150C に相当する。専用ビームラインの特長である高輝度を使用し、かつ測定エネルギー範囲を制限することで、一つのマッピングの測定を 40 秒の短時間で行うことを

可能とした。図 3.2-1-64 に示した結果から、充電時においては、充電の進行に伴い、反応部位が電極/電解質界面から徐々に進行すること、また反応進行度も界面からの距離に応じて分布をもつ様子が明確に観測された。カットオフ電圧到達後、開回路で放置した状態においては、少なくとも観測を行った時間内では、反応分布の明確な変化は観測されなかった。同様の測定は、充電の際の電流密度、充電後の放置時間（～4 時間）を変化させても実施された。電流密度の増減に伴い、反応が進行する部位も減増したが、基本的な挙動は、いずれの場合も同様であった。LiCoO₂ 電極の場合、合剤電極内に反応分布が生じると、粒子間のリチウム化学ポテンシャル差を駆動力として、開回路時に反応分布を打ち消す方向に緩和が生じると予測される。しかし、図 3.2-1-64 で得られた結果は、数時間程度の短時間ではこのような緩和は生じないことを示している。以上のような充電や開回路時の緩和の様子は、本研究で行われた *in situ* 測定により初めて明らかとされた事象である。

ここまで述べてきた二次元 XAFS 測定の結果は、いずれもモデル電極としてラミネート電極を用いて得られたものであった。ここで得られた知見を実電池における合剤電極の設計に活かすためには、観測された反応分布を形成する要因（例えば、空隙率、イオン拡散係数、温度など）とそれらの寄与を明らかにする必要がある。これを目的として、一次元 Newman モデルによるシミュレーションも実施した。電極および電解質における各物性値（導電率、拡散係数、反応速度定数など）は文献値を、電極の構造因子値（混合比、厚み、粒径、多孔度など）は実測値を用い、ラミネート電極における充電時の反応分布

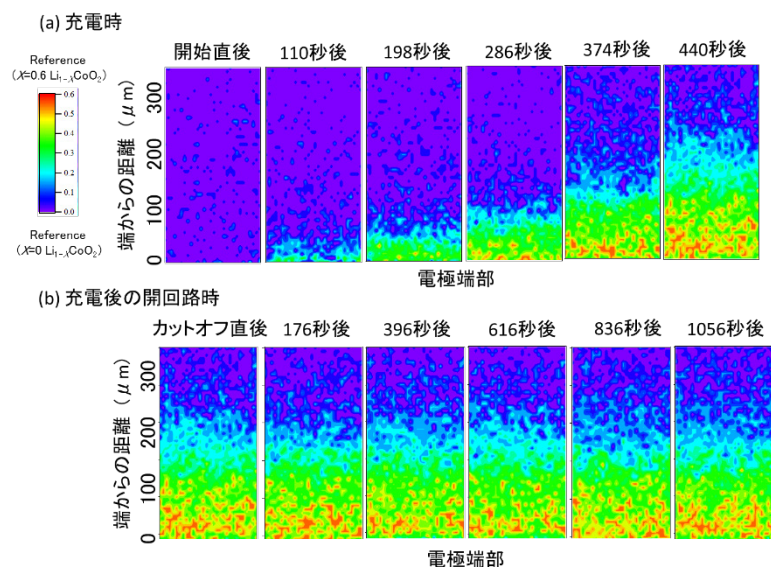


図 3.2-1-64 *in situ* 二次元 XAFS により測定された、(a) 充電時 (90 mA/cm^2)、(b) 充電後の開回路時の LiCoO₂ ラミネート電極における反応分布マッピング。縦軸の数値が電極端部からの距離を表す。

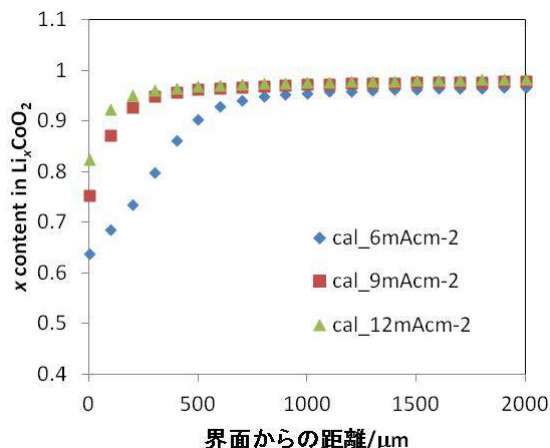


図 3.2-1-65 一次元 Newman モデルにより計算された、種々の電流密度によって充電された LiCoO₂ ラミネート電極における反応分布。

を計算した。結果を図 3.2-1-65 に示す。充電時の電流密度に応じて、合剤電極内部に反応分布が生じる結果が得られた。この結果は、図 3.2-1-64 に示した結果とよく一致している。すなわち、合剤電極における反応分布のシミュレーションが原理的に可能であることを示している。今後、種々の条件下で得られた反応分布の実測結果との整合を確認すると共に、用いる物性値、構造因子値をより実際の系に合致したものにしていくことにより、シミュレーションの精度向上を図ることが可能となる。このようなシミュレーションが可能となれば、高性能な合剤電極の組成、構造あるいは電池運転条件の最適化を図る有用なツールとなることが期待される。

このように、専用ビームライン特有の高品質かつ高輝度なシンクロトロン X 線を用いることにより、1 μm 以下の高位置分解能、数十秒の高時間分解能で二次元 XAFS 測定を行う技術を確立することができた。また、この新規技術を用いることで三次元構造を有する合材電極中の活物質粒子の反応分布を μm オーダーで、かつ *in situ* で精密評価できることを明らかにした。以上の研究開発成果は、世界最高レベルの測定精度である。

⑦新規な材料解析手法

a. 放射光 X 線全散乱測定

全散乱測定は周期構造を持たない非晶質物質の構造解析に有効であり、X 線では主に重元素、中性子では主に軽元素に関する情報が得られ、これらの相補利用により、例えば活物質元素の骨格構造、リチウムとの相構成状況や、リチウム拡散経路に関する情報を得ることができる。

本研究開発では LIB の高エネルギー密度化貢献や、リチウム空気電池やリチウム硫黄電池への適用も考えられる有望な負極材料である非晶質珪素(アモルファスシリコン)材料を取り上げた。シリコンやスズといったリチウムと合金を形成する材料は、黒鉛に代わる高容量負極材料として注目されており、中でも結晶シリコンはリチウムと $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 合金を形成し、その際の理論容量は 4200mAh/g と黒鉛負極の容量の 10 倍以上となり、高容量負極として期待されている。しかしながら、結晶シリコンを用いた負極は充放電によるサイクル劣化が著しく、サイクル特性の改善が大きな課題となっている。結晶シリコン負極における著しいサイクル劣化は、リチウム挿入時に形成される合金相の間で不均一な体積膨張が起り、材料がひび割れ、微粉化することに起因すると考えられている。一方、蒸着法によって作製されたアモルファスシリコン(a-Si)は、初期放電容量が 3500mAh/g と結晶シリコンに匹敵するほど高いにもかかわらず、充放電による体積変化が均一で微粉化が起こらないことから、リチウムの吸蔵放出の繰り返し(サイクル)特性に優れ、結晶シリコンに代わる有望な高容量負極材料として研究開発が進められている。a-Si の材料的なアドバンテージを活かし、より良いサイクル特性を持った負極を作製するためには、a-Si へのリチウムの挿入脱離における構造変化を原子スケールで解明することが重要であるが、これらについては未だに明らかになっていない。

本研究開発では、Li-Si 系アモルファス負極材料における原子スケールでの構造変化を高エネルギー X 線全散乱実験から得られる二体分布関数(Pair Distribution Function、PDF)を用いて観察することを目的とした。SPring-8 の高輝度かつ高エネルギーの放射光 X 線を用いた全散乱実験によって、高い散乱ベクトル Q 領域までの構造因子 $S(Q)$ を測定し、高い実空間分解能を持った PDF を導出することができる。原子による X 線の散乱能は原子の持つ電子数に依存するため、Li-Si 系の X 線全散乱データにおいては Si-Si 相関が大きく寄与すると考えられる。結晶の Li-Si

系においては、Li 吸蔵とともに Si-Si 相関の第 1 近接距離が 2.3 Å から 4.7 Å まで大幅に増加することが分かっており、Li-Si 系アモルファス負極材料の PDF における Si-Si 相関長の組成変化を調べることで、結晶とアモルファスにおける Si 骨格のリチウム挿入による構造変化の違いを明らかにできる。それらの結果は Li-Si 系アモルファス負極材料の体積膨張のメカニズムを解明するための重要な構造情報であり、新しい高容量・良サイクル特性の負極材料開発の基軸となることが大いに期待できる。

蒸着法によって作製されたアモルファスシリコン（以下、a-Si）を出発物質として用い、アルゴン雰囲気下でメカニカルアロイング(MA)法によって Li-Si 系アモルファス試料を作製した。試料作製には遊星型ボールミル装置(P-5)を用い、a-Si と金属 Li 箔を 10 時間 MA 処理することで試料粉末を得た。本来は電極反応により得た試料を用いることが望ましいが、導電助剤や結着剤が全散乱に与える影響から、解析が複雑になる可能性があるため、ここでは機械的混合法により、リチウム化した珪素材料を得た。試料粉末は不活性ガス雰囲気下でカプトン窓を備えたセル(厚さ 2mm)に密封した。高エネルギー X 線全散乱実験は、非晶質用水平 2 軸回折計を用いた θ - 2θ ステップスキャンにより行った。入射 X 線のエネルギーは 61.5keV を選択し、透過法により室温で測定を行った。

図 3.2-1-66 に $x\text{Li}-(1-x)\text{Si}$ アモルファス試料 ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) の構造因子 $S(Q)$ を示す。 $Q=20\text{\AA}^{-1}$ までの広い散乱ベクトルで $S(Q)$ を測定することに成功した。図 3.2-1-67 に $S(Q)$ をフーリエ変換することによって得られた全相関関数 $T(r)$ を示す。 $S(Q)$ では 20\AA^{-1} 付近まで良好なデータが得られており、 $T(r)$ で高い実空間分解能を持った二体分布関数 PDF の導出が達成されている。2.4 Å 付近に観測される第 1 ピークは Si-Si 相関に帰属され、Li 濃度の上昇に伴い、そのピーク位置は長距離側にシフトしている。この結果は Li が挿入されることによる a-Si の骨格構造の変化に対応していると考えられる。Si 骨格構造の変化が単純に Si のネットワークが膨張によるものなのか、それとも局所的な構造ユニットに変化したために起こっているのか、今後、Si 周囲の Si の配位数を計算することで議論していく予定である。一方、Li 濃度の上昇に伴い、2.8Å 付近にピークが出現し、成長していく。この結果は Li-Si 相関に対応し、このピークを解析することで、a-Si に挿入された Li の存在環境を議論できると考えられる。また 1.6Å 付近の相関は、Si-O 相関に基づくと推察され、本珪素材料の良好なサイクル特性の要因になっている可能性があり、今後の詳細解析で明らかにしていく予定である。

また本研究開発は電池非解体で解析されることが望まれるため、その場全散乱測定技術の確立を試みた。図 3.2-1-68 に示すように、1 スキャン 4 分程度の全散乱測定により十分な実空間分解能を有する PDF データを得ることに成功した。この開発手法により、Li 挿入過程を時間変化で追従することが可能である。

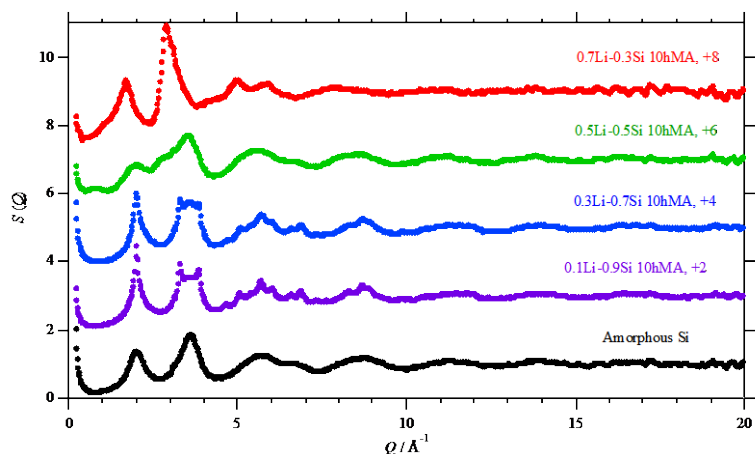


図 3.2-1-66 $x\text{Li}-(1-x)\text{Si}$ アモルファス試料の構造因子 $S(Q)$

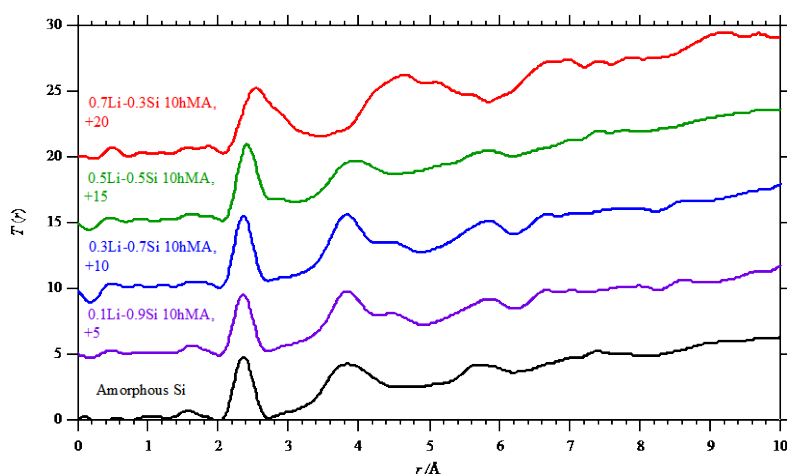


図 3.2-1-67 $x\text{Li}-(1-x)\text{Si}$ アモルファス試料の全相関関数 $T(r)$

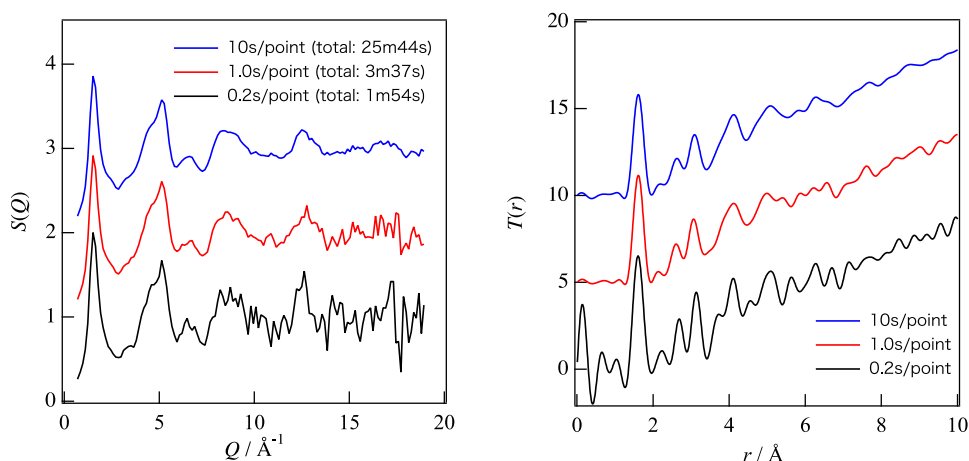


図 3.2-1-68 標準ガラス試料の構造因子(左)と PDF データ(右)の時間依存性

以上のように本研究開発では、従来困難とされていた、周期構造を持たない非晶質材料の構造解析に極めて有用なツールを開発した。本手法は電極・電解質材料の選択の幅を大きく広げ、リチウム含有材料のみならず、広く革新型蓄電池材料の開発にも資することが期待される。

b. XRD/XAFS 同時測定

これまで Li 挿脱に伴う価数変化や結晶構造の変化を、XAFS 測定や XRD 測定にて調べた研究開発例が多数報告されているが、活物質における電荷のやりとりと結晶構造変化の対応を配慮した報告例は数少ない。これを解決するために、XAFS 測定と XRD 測定を同時に実現する方法があるが、エネルギー可変の XAFS と、同一の安定したエネルギーで測定する XRD との両立は難しく、またエネルギーによってビーム位置のズレが生じるため、両者の同時測定ができるビームラインはこれまでなかった。

そこで RISING ビームラインでは、コンパクトチャンネルカット分光器とダブルスリット

光学系を利用した 6keV から 11keV に及ぶ新しい定出射光学系を構築し、図 3.2-1-69 に示すように、XRD 測定と XAFS 測定を同一視野同時その場測定する技術を世界で初めて開発し、対象の電子状態と結晶構造変化のその場同時測定を試みた。

本研究開発ではこの技術を用いて、 LiFePO_4 活物質を用いたリチウムイオン二次電池の充放電メカニズムを解析した。実験は 3mm ギャップのチャンネルカット分光結晶、およびその後垂直方向集光ミラーによりエネルギー変更に伴う試料位置でのビーム位置の変化を最小限に抑える光学系を採用した。さらに、モノクロメーターおよびミラーによって取り出した放射光を 4象限スリットにより $0.5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ に成形し、多軸回折計上の試料へ照射した。回折計の検出器として 1次元検出器 MYTHEN を用いた。まず、サンプル位置におけるビーム位置変動を検証するため、サンプル位置に X 線 CCD カメラを設置して測定領域(Fe K 吸収端)を含む、Mn~Ni K 吸収端領域でのビーム位置を確認した。カメラの分解能($=10\mu\text{m}$)以下でビーム位置は変わらず、X 線の照射領域が常に同じであることが保証された。これにより回折角も常に正確となるため、エネルギー毎の回折計の再アライメントも不要となった。本測定では外装にラミネート Al を用いた電池試料を作製し、電池

試験と平行して XANES-XRD 同一視野同時その場測定を実施した。1つの XANES スペクトル

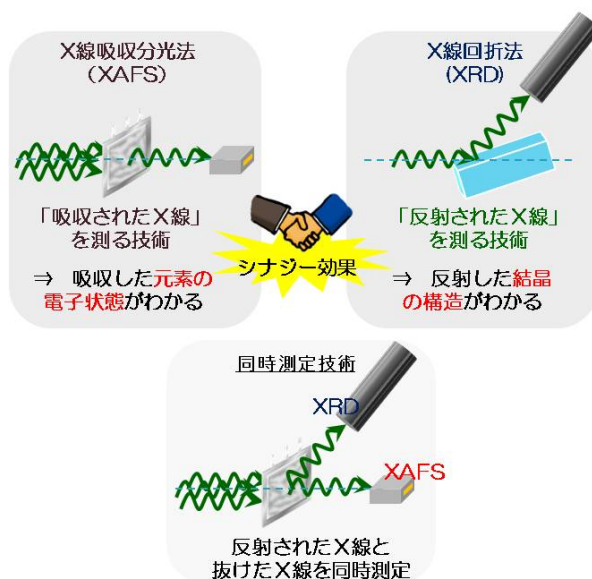


図 3.2-1-69 XAFS・XRD 同時測定概念図

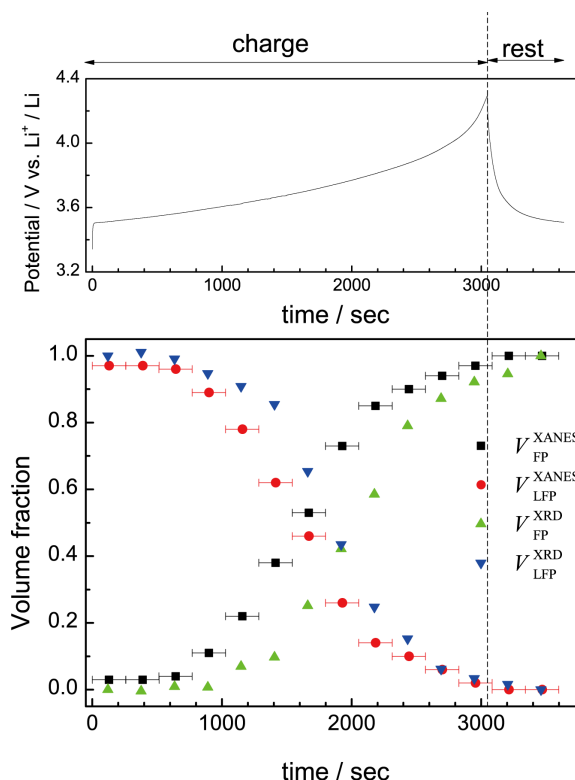


図 3.2-1-70 活物質 LiFePO_4 の充放電過程における Fe の価数変化量と構造変化量の時間変化

を得るのに Fe の K 吸収端前後 150 点程度で 1 秒間隔露光の測定を実施し、送り時間を含めて 250 秒程度を必要とした。

得られた XRD、XANES スペクトルはそれぞれ典型的な二相共存反応を示した。図 3.2-1-70 気化学試験より予想される電極全体の Li イオン脱離量、XANES より得られた Fe の価数変化量、および XRD より得られた構造変化量の時間変化を示す。これより合材電極内の反応不均一が存在すること、すなわち照射領域の反応開始が全体の平均反応より遅いことが確認された。しかしながら、本測定は反応不均一の影響を除くことができるため同一照射領域において構造変化量と Li 脱離量の比較を行ったところ、XANES で得られた Fe の価数変化量に対して、XRD による構造変化量は有意に遅れて変化することが明らかとなった。

本研究開発により測定波長領域においてビーム位置が不変かつ高速測定が可能な光学系を RISING ビームラインにて構築し、同一視野同時その場測定を世界で初めて実現した。本研究開発により電極内反応不均一の影響を取り除き、LiFePO₄ 系において理論的に予測されていた構造変化の遅れを実際に測定することに成功した。一般的に、活物質、バインダー、導電材などを複合化して作製する合材電極においては、数 mm オーダーの分布が存在することが知られており、本手法のように同一の照射領域を見ていることを保証される測定を実現することによって、急速充放電可能な電極(活物質)材料設計の指針が立てられるようになる。さらに産業界へ直結した基礎研究開発としても総じてその普及効果は大きいと考えられる。

c. DAFS 測定

蓄電池動作中では、Li イオンの挿入・脱離に伴い正極活物質を構成する遷移金属元素の価数の変化と結晶構造の変化が同時に進行する。ゆえに活物質の遷移金属の状態を把握することは電池性能を考察する上で有用であるが、材料によっては酸化還元する遷移金属が複数のサイトを持つ場合や、蓄電池系ではポピュラーな 2 元系、3 元系活物質など複数の元素種がサイトをまたがって存在する場合など、正極活物質の結晶構造内部で異なるサイトにある遷移金属元素について個々の役割を理解することは大きな挑戦である。これには、異常分散回折法(元素識別回折法)と回折異常微細構造(DAFS)法が有用である。DAFS 法は XAFS 法の特徴である元素選択性へさらにサイト選択性および空間選択性を組み合わせられ、複相・多元素を含む蓄電池用材料の構造解析に極めて有効な電子状態・局所構造解析手法である。

しかしながら、これまで DAFS 法を用いた応用研究開発は試料の吸収補正を考慮した薄膜物質や、サイト選択性の議論を行うための単結晶など実材料からは程遠い物質を研究開発対象としていた。これらの研究開発ではエネルギーを変更するたびに試料のアライメント及び検出器の走査を実施する必要が生じ測定に長時間を要するため、放射光ビームタイムを要する DAFS 法による構造解析例は今日まで非常に限られたものであった。

これに対して、前項において RISING ビームラインはアンジュレーター光を Si(111)チャンネルカットモノクロメーターとその前後に配置した 4 枚のミラーで単色化及び高次光カットを高速で実現できる世界唯一の蓄電池専用ビームラインであることを説明した。XRD/XAFS 同時測定手法において入射 X 線の波長を変えながら回折線を検出する要素技術を確認したことにより、同定出射光学系は異常分散回折法と DAFS 法へも展開可能であることが示された。そこで RISING ビームラインにおいてこの DAFS 法を蓄電池材料の構造解析へ適用し、複相・多元素系の多い蓄電池構造解析を見据えた粉末試料による Quick-DAFS 測定手法開発を試みた。

実験は XRD/XAFS 同一視野同時その場測定と同様に、3mm ギャップのチャンネルカット分光結晶、およびその後垂直方向集光ミラーによりエネルギー変更に伴う試料位置でのビーム位置の変化を最小限に抑える光学系を採用した。また、検出器には 1 次元検出器 Mythen を用いることで、粉末回折ピークおよびバックグラウンドを同時に測定できるようにし、十分な S/N 比を得るための測定時間を最小限にした。実際の測定時間は XAFS 標準試料 Ni 金属箔の(111)回折に対して、吸収端近傍 430eV の領域を 326 秒で測定し Quick-DAFS スペクトルを得た。

本研究開発では波長を変更したときに角度が変化する回折線を 1 次元検出器の検出面に収めることで、従来の 1 スペクトル数時間から 1 日という測定時間を数分単位にまで大幅に短縮することに世界で初めて成功した。一方 Quick 化に伴い大量のデータを扱うことになるため、DAFS スペクトルおよび解析方法の根幹から見直すことを試みた。これまでの DAFS スペクトル解析では、原子散乱因子の異常散乱項について理論値を用い実験データに合うように反復計算によるフィッティングにて解を求めていた。しかし、この手法は解析に長時間を要するうえ、フィッティング精度に解析精度が依存してしまうという問題点が残っていた。そこで本研究開発では、実験データを極座標変換し実部と虚部との間に成り立つ関係を仮定して Kramers-Kronig(K-K)変換から偏角を求め、異常散乱項を直接導出する新たな手法でこれらの問題解決を試みた。実際に DAFS スペクトルから吸収端近傍での異常散乱項をこの手法から抽出した結果、XAFS スペクトルと良い一致を示しており、異常散乱項の直接導出という新たな解析手法の提案へつながった。この手法をスピネル構造型混合原子化合物 Fe_3O_4 の構造解析へ適用した結果を図 3.2-1-71 に示す。構造因子の異なる回折線の DAFS 測定から異常散乱項を直接導出し、16d サイトは $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ が混在し、8a サイトは Fe^{3+} に占有されるという Fe のサイト毎の電子状態を明らかにした。

以上、RISING ビームラインの特性を活かすことで Q-DAFS 法を初めて実現することに成功した。さらに、直接解を用いた DAFS 解析を提案したことにより、従来の膨大な時間を要するデータ解析から解放され、高速測定とあいまって operando 測定などで生まれる大量のデータに対しても展開できる可能性を示した。また、蓄電池電極材料の元素選択性、サイト選択性および空間選択性を有した電子状態解析が可能となったことで、これまでの分析手法では解決の糸口を見つけることが困難であった、リチウムと遷移金属のカチオンミキシングの問題を解決できる有力な分析手法を手に入れたと言える。今後この手法を用いた研究開発より、新規材料設計の指針となる成果が多く創出されることが期待される。

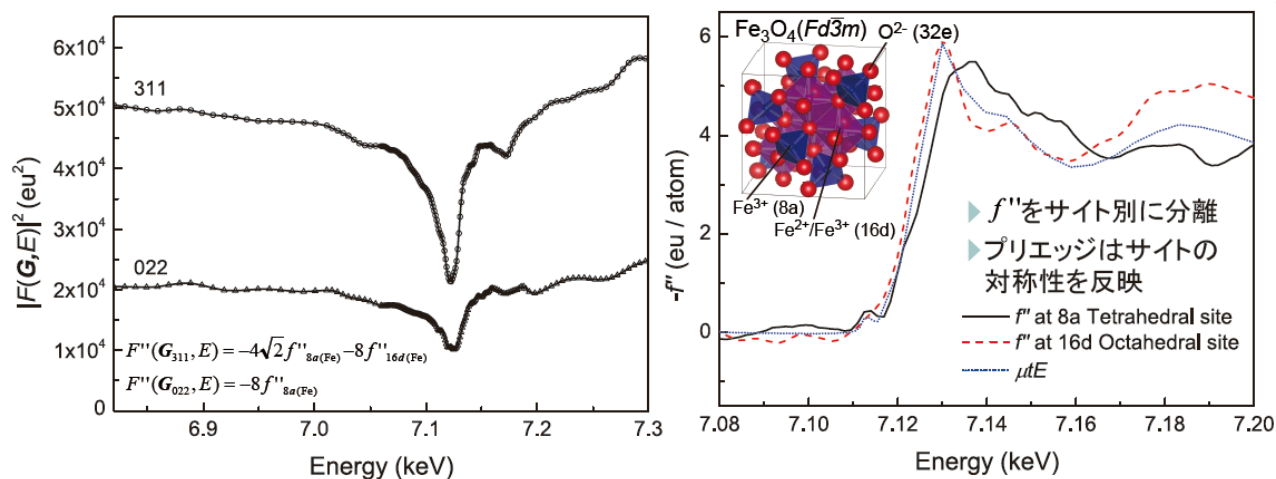


図 3.2-1-71 Fe_3O_4 の(311)と(022)の DAFS スペクトル、および直接解より導出した異常散乱項

d. DAFS 測定によるカチオンミキシング材料の電荷補償機構の解明

最近の電気自動車やハイブリッド自動車などの急速な普及によって、これらのコア技術であるリチウムイオン電池(LIB)のさらなる性能向上の要求と共に、安全性や信頼性の確保が最重要課題になってきた。RISING プロジェクトでは高性能で信頼性の高い蓄電池を開発するための基礎研究促進の一環として、LIB の正極材料における Li イオンの挿入脱離の際の、遷移金属カチオンの電荷補償について着目してきた。本項目で取り上げる、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ (LNO, $0 < x < 1$)は層状岩塩型構造を有する代表的な正極材料の一つであり、Ni 原子が本来の Ni サイトの他に Li サイトにも存在する、典型的なカチオンミキシングを起こす材料である。この材料中では、Li サイトの Ni 量の増加に伴う初回充放電時の容量低下が知られているが、その劣化の機構はよく分かっていない。そこで本研究事業では、RISING ビームラインの特徴を活かし XRD と XAFS を電池の研究のために融合させた新しい解析法として粉末 DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure) を開発し、本来の Ni サイトの Ni と Li サイトの Ni の電荷補償の挙動を区別して明らかにすることを目的として実電池材料に適用することで、Li サイトと Ni サイトの 2 つのサイトに置かれた Ni の価数変化挙動をサイトごとにそれぞれ直接世界にさきがけ明らかにすることに成功している。

測定試料には、電気化学的に Li を挿入・脱離した多結晶粉末の LNO を、BN で希釈して作製したペレットを用いた。リートベルト解析より、この試料の未充電時の組成は空間群 $R\bar{3}m$ で $[\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}]_{3a}[\text{Ni}]_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$ で表される。測定は SPring-8 の BL28XU にて透過配置で行い、吸収補正のための吸収スペクトルも同時に取得した。測定には回折線を用い、Ni K 吸収端近傍の約 1 keV のエネルギー領域で取得した。

図 3.2-1-72 (a)に未充電状態の LNO の 003, 104 回折線から得られた DAFS スペクトルを示す。DAFS スペクトルは Ni の K 吸収端に対応する 8.33 keV 近傍で極小を示し、吸収端より高エネルギー側では振動を伴いつつ強度が回復する。このような DAFS スペクトルの特徴は、主に構造因子に含まれる Ni の共鳴分散項の実部に由来する。また、共鳴分散項の実部と虚部との間には Kramers-Kronig の関係が成り立つことを鑑みると、DAFS で見られる振動構造は共鳴分散項の虚部である XAFS と等価であることがわかる。003, 104 の構造因子の虚部は Ni 以外の共鳴分散と熱振動による減衰を無視すると、

$$\begin{aligned}\Im[F_{003}] &= 0.33f''_{\text{Ni at Li site}} - 3f''_{\text{Ni at Ni site}} \\ \Im[F_{104}] &= 0.33f''_{\text{Ni at Li site}} + 3f''_{\text{Ni at Ni site}}\end{aligned}\quad (1)$$

と書ける。従って、003 と 104 の DAFS スペクトルの形状の差異は、Ni サイトを占める Ni と、カチオンミキシングにより Li サイトを占める Ni の価数や配位環境の違いを反映している。そこで、取得した DAFS スペクトルから共鳴分散項を抽出し、Eq. (1)で表される連立方程式を解くことで、LNO 中の各サイトの XAFS-like スペクトルを取得した。

図 3.2-1-72 (b)に Ni サイトを占める Ni、(c)に Li サイトを占める Ni の XAFS-like スペクトルで、それぞれ未充電時(実線)と $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.11}\text{O}_2$ の組成の初回充電時(破線)のものを示す。Ni サイトを占める Ni は、充電に伴い吸収端位置が高エネルギー側にシフトしている。これは、この Ni が、Li 脱離時に価数変化することで電荷補償していることに対応する。一方で、Li サイトを占める Ni は、吸収端の肩の形状に変化が見られるものの、Ni サイトを占める Ni で見られたよ

うな吸収端のシフトは見られなかった。吸収端の肩の形状変化は、Li の脱離による格子変形に伴う Ni 原子周りの配位環境の変化に起因すると考えられる。一方、この Ni では顕著な吸収端シフトが見られなかったことから、Li サイトの Ni は Li 脱離に対してほとんど電荷補償に寄与していない事が分かる。従って、このような Li サイトの Ni の挙動が初回充電時の容量低下の原因になっていると考えられる。今後 EXAFS 領域を含む局所構造の解析を実施することによって、Li サイトの Ni が電荷補償に寄与しない理由についても解明できると考えている。

以上、同系で見られるカチオンミキシングによる電極性能の劣化は、次世代型高容量電極である Li 過剰系正極材料などの他の層状構造を有する酸化物正極でも、多数の繰返し充放電によって徐々に起こることが知られており、この容量低下の機構解明は蓄電池の劣化や寿命を考えるための基礎的知見を提供している。DAFS そのものは約 20 年前に提唱された比較的古い手法であるが、蓄電池分野には特有の複雑な結晶構造を持つ正極活物質やそれらの混ぜ物（複相）からなる電極材料では、サイト分別や相分別の XAFS 解析が特に有効な手法であると言える。本研究事業では DAFS の測定法から解析法も含め根本的に手法を見直し、電池材料に適用するための高度解析技術として整備することに成功している。

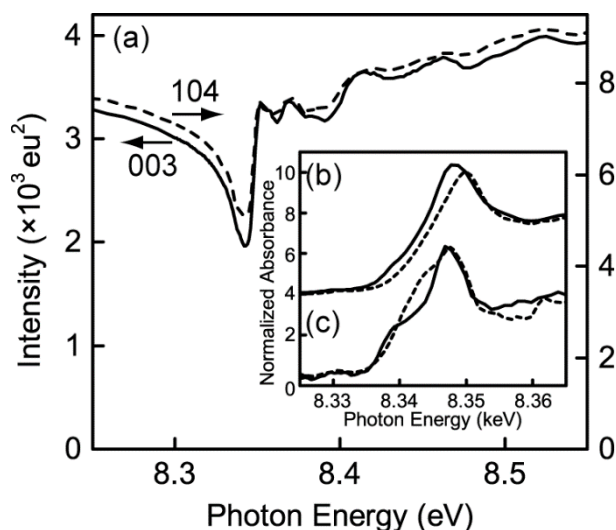


図 3.2-1-72 (a)未充電時の $\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{1.11}\text{O}_2$ の 003 (実線) と 104 (破線) 回折線から取得した DAFS スペクトル。(b-c)未充電時 (実線) と初回充電時 (破線) の各サイトの XAFS-like スペクトルで、(b)は Ni サイトを占める Ni, (c)は Li サイトを占める Ni。

(3) 中性子をプローブとする高度解析技術開発

① 全体総括

a. 何故中性子を用いるか

原子配列を精密に決めるには、原子間距離程度の波長を持つ波の散乱・干渉を用いる方法がもっとも高い精度が得られる。そのような波の代表が X 線、電子線、中性子などの量子ビームである。X 線や電子線は原子核の周りの電子により散乱されるため、電子数が少ない（原子番号が小さい）軽元素からの散乱は、重元素に比べるとずっと小さくなる。それに対して、中性子の散乱能は、原子番号の大小とは無関係であるから、軽元素の原子配列を知るには中性子がずっと有利となる。図 3.2-1-73 に正極物質であるリチウムマンガンスピネルについて、X 線回折と中性子回折データの解析から得られたフーリエ図の結果を示した。

b. LIB の構造解明と中性子

LIB の充放電反応では、リチウムの移動により構造が変化し、それが電池特性を支配している。充放電反応を深く理解するためには、リチウムの移動と構造変化について十分な知見を得る必要がある、そのためにもっとも有効な方法の一つとして中性子散乱が期待されている。中性子散乱はリチウム等の軽元素の原子配列情報を 1% の精度で検出できる唯一の手段である。

c. 同位体の利用

中性子散乱は同位体により散乱能が異なるため同位体を用いてコントラストを変化させることができる。特にリチウムの場合は、同位体比を変えることで、散乱振幅を負から正まで広く変化させることができるため、同位体を利用した様々な研究開発が可能であることが大きな特徴である。

d. 実電池の研究開発手段として中性子の透過能

中性子は中性であるためクーロン力に邪魔されずに材料中に深く入り込むことができる。そのため、分厚い金属容器の中で生じている構造変化を捉えることが可能である。すなわち、実電池を解体せずに作動条件下での原子配列の変化を観測することが可能な唯一の手段である。

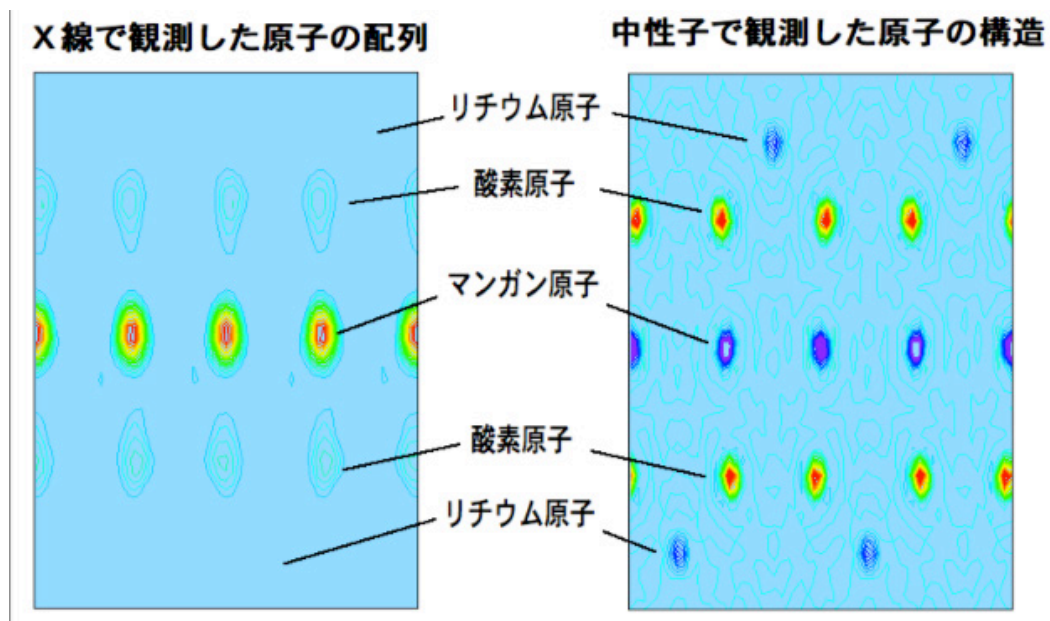


図 3.2-1-73 X線と中性子実験データから得られたフーリエ図

e. SPICA の目的

このように中性子はリチウムに敏感な量子ビームであり、材料中に深く入りこむことができる極めてユニークな特徴を持っているため、我々は中性子を用いた *operando* 測定技術/構造解析技術を開発して電池反応機構の解明を計画した。すなわち、世界最高性能のパルス中性子源をもつ大強度陽子加速器施設(J-PARC)の物質・生命科学実験施設(MLF)において特殊環境中性子回折装置(SPICA)を建設した。図 3.2-1-74 は国内外の主要回折装置の分解能と強度の概念図であるが、SPICA では線源-試料間距離 52m として最高分解能を確保し、楕円形状を持つガイド管を採用することで、高分解能を維持しつつ世界最高強度を持つという国内外でもっとも高性能な装置を実現するものである。また試料周りに等距離に配置した多数の検出器により、図 3.2-1-75 に示したように、回折/散乱からの幅広い情報を得ることができるという特徴を有している。

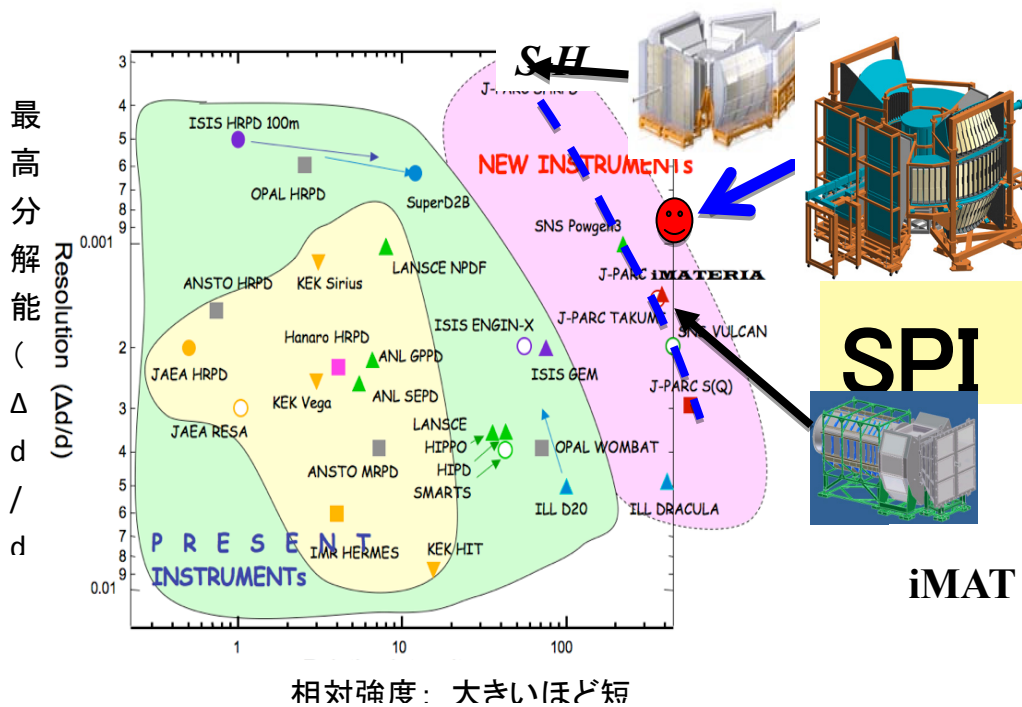


図 3.2-1-74 装置の最高分解能と相対強度 (概念図)

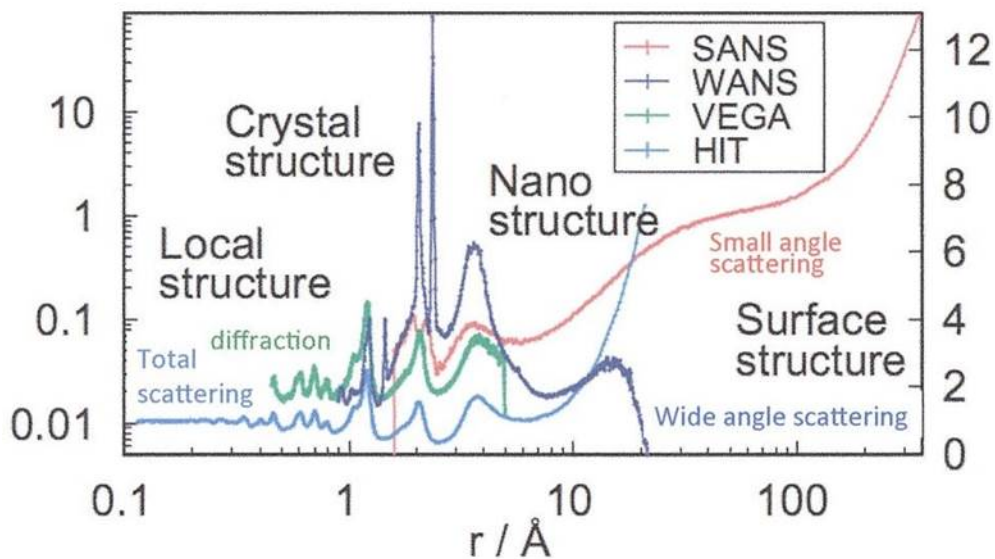


図 3.2-1-75 回折/散乱測定から得られる情報 (概念図)

SPICA の特徴と性能をまとめると以下ようになる。

1. SPICA は、中性子線を用いて、operando で蓄電池内の電池反応を解明するために最適化されている。SPICA の L1 は 52m あり、MLF 建屋外部に専用建屋を建設し、装置を設置した。
2. SPICA は、大強度、高分解能、広い試料スペースを確保した回折装置である。大強度のために、楕円形状ガイド管を採用した。高分解能を実現するため、薄い側の非結合型ポイズンモデレータを選択した。試料スペースには、取り外しが可能な試料真空槽を設置した。試料スペースは最大直径 2m ある。広いスペースを確保するため、L2 は大気フライトパスと

した。

3. SPICA では、局所構造を含む結晶構造領域と構造の揺らぎによる長周期構造など電極材料の構造を解明するため、広い d 領域を一度に測定できるよう、検出器を高角から低角まで連続的に配置した。検出器を連続配置としたことにより、低角バンク等のマルチバンク解析することにより短時間測定で広い d 領域の構造解析が行える設計である。
4. 検出器を連続配置し、第 3 世代型のデータ集積方法を可能にした。実現は今後の課題である。
5. SPICA のコミッショニングを進め、背面、90 度、低角バンクにおいて Rietveld 解析による構造解析ができることを、リチウム含有酸化物を含む多数の構造解析で確認した。

(4) 核スピンをプローブとする高度解析技術開発

① 全体総括

核磁気共鳴(NMR)はリチウム電池中の ${}^7\text{Li}$ 核をはじめ、電解質中の ${}^1\text{H}$ 核、 ${}^{19}\text{F}$ 核などの様々な原子核スピンをプローブとして、電池材料の構造変化やイオン移動に関する情報を得ることができる。結晶質・非晶質に関わらず、当該核種周囲の局所構造を検出することができ、点欠陥やナノ構造の解明や、イオン種間相互作用の検討に大きく貢献する。また核種を特定して短時間 (μ 秒～ナノ秒) の動きを捉えることができるため、リチウムイオンやプロトン等の拡散測定を行う上で、最も適した方法である。また核磁気共鳴画像法 MRI を用いて蓄電池内に存在する核種を外部から検出・画像化することができ、電解液や電極内の分布・不均一性の検知にも有用である。さらに ${}^6\text{Li}$ 等の同位体を用いることによる蓄電池内反応経路の解明も、NMR 法の強みである。

高度解析技術開発グループにおいては、核スピンをプローブとする NMR・MRI の技術を材料革新、革新型蓄電池開発に役立てるため、既存の NMR・MRI 技術の高感度化と多核化を進め、電池材料・電池システムの高度解析技術を開発する。

第一期においては、世界最高レベルの最大 3000G/cm の高磁場勾配を用いて、LIB 電解液に用いられる溶媒の拡散係数を測定し、混合溶媒からも個別に拡散係数を計測できることを示した。また溶液および固体電解質中のリチウムの拡散係数測定や、温度を変えた拡散係数測定も実施した。MRI 技術については、マイクロ MRI システムと電気化学的手法とを組み合わせたシステム構築を行い、世界に先駆けて電池材料の解析に適用した。開発したモデルセルを用いて、電解液中の ${}^1\text{H}$ を観測核とした MRI を行い、三次元イメージングが可能であることを確かめた。また電池として充電・放電作動下で MRI 計測を行うための計測システムを構築し、モデルセルのプロトンおよびリチウム核の分布状態の可視化を実施した。 ${}^1\text{H}$ 画像の測定では、正極活物質の充放電挙動が、磁化率変化による画像強調として捉えられることを明らかにしている。また in-situ 高速 MRI を開発し電池系へと適用することで、電解液中の Li イオン分布の時間発展(${}^7\text{Li}$ MRI) や充放電中に引き起こされるリチウムイオンの泳動に伴う溶媒の対流現象(${}^1\text{H}$ MRI) など電解液のダイナミクスを直接観測可能であることを示した。

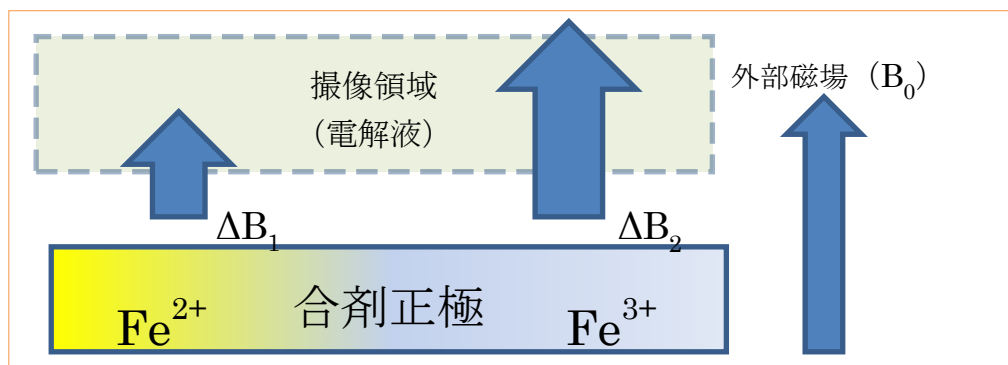
また主に固体 NMR を行うため、大口径の超伝導磁石で 14T の磁場と 14T に対応する水素の NMR 周波数～600MHz を基準とした NMR 分光計を導入し、アンプなどの整備を行い固体高分解能 NMR 測定システムを構築した。さらに、充放電測定を行いながら非破壊で NMR 測定を実施することで、電池作動中のリチウムの状態変化をその場観察するために、構築したシステムに適した多核観測と温度変化が可能な in situ NMR 測定プローブと二重共鳴法による ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ 同時

観測システムを開発した。また、固体高分解能 NMR にはマジック角試料回転 (MAS) という試料の高速回転が必要であるが、酸素や水分に対して不安定な試料の MAS を可能にする液体窒素気化システムや、現在世界最高速である MAS 速度 100kHz が可能な高速 MAS プロブの導入を行った。以上のハードウェアの研究・開発とともに NMR の新しい測定手法の研究も行った。まず、有機物の炭素の NMR の感度向上に用いられている交差分極 (CP : Cross Polarization) 法が表面被膜の解析に有力な手法であることを、LiCoO₂ 試料の表面に生成する LiF の検出に適用することで示した。また、生体分子の構造解析に用いられてきた RFDR 法や回転共鳴法が ⁷Li-⁷Li 距離測定による欠陥構造の解明法としても有用であることを LiCoO₂ 試料の欠陥部位の構造解析に適用することで示した。さらにまた、NMR では同位体を区別できることを利用して、⁶Li 標識した試料を導入することにより、⁶Li が ⁷Li に、または、⁷Li が ⁶Li に置換していく過程を観測する解析手法を開発し、固体電極と液体電解質の固液界面で起こる Li の交換の研究に適用した。多くの正極には遷移金属が含まれるために、その MAS NMR スペクトルは常磁性の影響で多数の回転サイドバンドになり解析が困難であった。そこで、高速 MAS によるサイドバンド軽減法の適用が有効であること、逆に、回転同期 DANTE 法を用いてサイドバンドパターンを選択観測し、線形を解析する事で、構造解析が行えることを示した。

② 9.4TMRI システムの構築とモデルリチウム電池を対象とした電池材料解析手法の開発

MRI (核磁気共鳴イメージング) は物質内の原子核スピンの空間分布を磁気共鳴の原理を用いて画像化する手法であり、プロトン(¹H)が最も感度が高いことから生体を中心とした応用が行われてきている。我々はこの手法をリチウム電池に適用し電極・電解液・界面のリチウムイオン移動の直接観測や、電極内でのイオン分布・反応分布可視化、劣化診断技術などへの応用を通して蓄電池の高性能化および革新型蓄電池の開発へと結びつけることを目標としている。

図 3.2-1-76 にこの一例である正極の磁性を ¹H MRI 画像としてとらえる新規計測手法のアイディアを示す。通常 MRI では均一な外部磁場(B₀)中に線形な磁場勾配を与えた状態で NMR シグナルを取得することで画像化を行う。しかし対象とする撮像領域近傍に常磁性物等からの余分な磁場が発生する場合、線形磁場を局所的に乱すことになる。この磁場の乱れは画像の強度変調と位置の変調となって MRI 画像として現れる。この強度変調と位置変調は磁場の大きさに依存しているため、この画像変調から近傍の物質がどの程度の磁性をもっているのかを推定することが可能である。



撮像領域近傍にどの価数のイオンが存在するかによって電解液中の ¹H 局所磁場が異なる ⇒ ¹H の MRI 画像の変調

図 3.2-1-76 正極の磁性を反映した画像取得アイディア

この手法を応用すると充放電によって正極の Li イオンを挿入・脱離によって正極内での常磁性イオンの価数の変化していく様子を MRI の画像変化としてとらえられる。また反応が空間的に不均一に引き起こされる場合にはその現象が MRI の強度分布として空間的にとらえられることになる。図 3.2-1-77 には LiFePO_4 を正極に、負極に金属 Li を用いた電極における ^1H MRI 画像の撮像結果 (左) と電極と撮像領域の模式図 (図 3.2-1-77 右) を示す。画像は正極から 0.8mm 上部の電解液に対応している。画像のサイズは $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ である。白色部分が電解液中の MRI 強度に対応している。3.0V において画像は均一な濃度であり、電解液下部にある正極の磁性からの影響は初期状態においては無いことがわかる。この状態から電位を上昇させていくと 3.5V 付近で MRI 強度が不均一に減少していく様子が観測される。Li 引き抜きが終了した 4.5V においては画像強度の不均一が観測されなくなり、全体的に初期状態より強度が減少している。その後、Li を挿入していくと 3.5V 以降から MRI 強度の不均一性が観測される。この不均一性は 3.0V に電位を固定したまま 12 時間以上経過後に解消された。これらの充放電に伴う画像の変化はリチウムの挿入脱離に伴う Fe の価数変化に対応していると考えられる。この不均一充放電の空間スケールは数十 μm 以上と考えられる。このようなスケールの大きな不均一充放電は 2 次元の XAFS 測定によっても確認されており、 LiFePO_4 正極の電位がリチウム脱離後も変化しないことから、不均一な Li 分布の緩和過程を引き起こす電位差が働かないためであると考えられる。

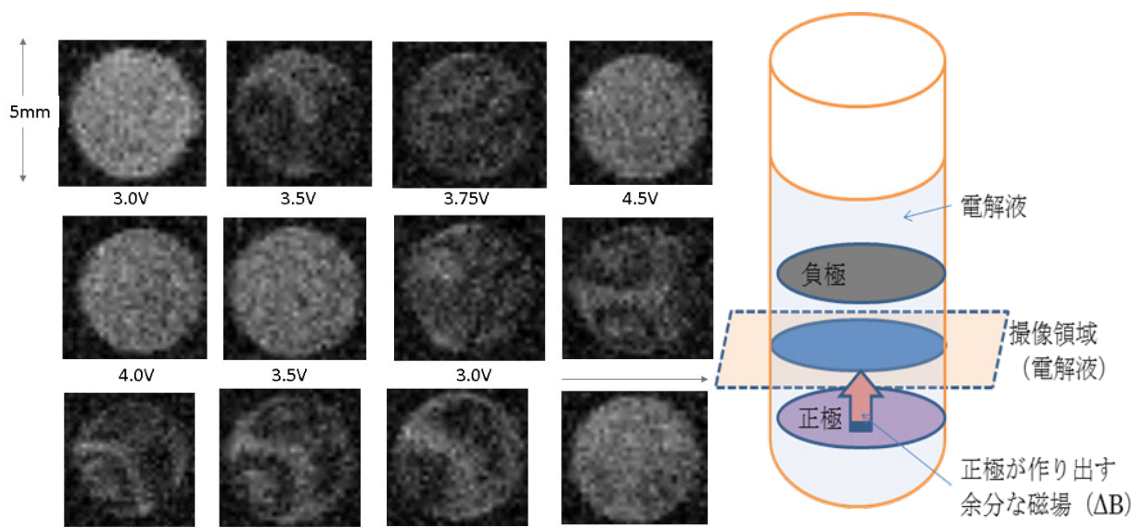


図 3.2-1-77 LiFePO_4 正極を用いた磁性検出 MRI の撮像結果 (左) と撮像領域の模式図 (右)

このように Li 電池の充放電に伴う正極の不均一性を電解液の ^1H を通して把握することが可能であることを確認することができた。この手法は他の常磁性イオンでも同様に応用が可能であり、また正極から電解液へのイオンの溶出においても同様の磁性変化が現れることを LiMn_2O_4 系で実証している。正極内部での不均一充放電の可視化と正極からのイオン溶解といった蓄電池の性能劣化に寄与する現象をとらえられる有用な手法開発であり平成 24 年度の研究開発成果を達成することができた。今後は平成 24 年度に開発した新規計測手法に加え、拡散強調画像など電池の各種特性を判断する画像化手法開発へとつなげていく。

③operando MRI システムの改良

ノイズ除去技術に加え、高速撮像技術を発展させることで、 ^7Li のイメージングを一枚/分オーダーで達成した。以下ではリチウム含有ゲル電解液中へ電流印加した場合のリチウ

ムイオンの空間分布変化を ^7Li MRI により直接観測した結果について詳細を示す。MRI 装置は Bruker Avance 400 (9.4T) を使い、プローブは Mini-imaging probe を使用した。電解液としてリチウムイオン含有のポリマー電解液および、ナトリウム含有ポリマー電解液を用い、電極は Li 金属を使用した。電解液の片側に Li 塩の代わりに Na 塩を用いることで電極金属からリチウムの溶出および電解液中央部でのリチウム移動の可視化を容易にする工夫を行った。図 3.2-1-78 に電流印加直前から電流印加(500uA)10 時間後までの時間発展、および電流反転(-500uA)における時間発展の ^7Li MRI を示す。電解液中のリチウムイオンからのシグナルのみを観測しているため画像には Li 金属からのシグナルは表れていない。また ^7Li MRI の初期画像では電解液の下半分のみを ^7Li 含有ポリマーにしているため、電解液の下部のみが画像として表れている。電流を印加し始めると陰極側にリチウム強度の増強が観測され、画像解析の結果その強度は電流印加量に比例していた。これは金属リチウムがリチウム電解液へと溶出し、電解液中のリチウムイオン濃度が上昇していく過程と考えられる。また陽極側(下部電極)ではリチウム電解液からリチウム金属への析出反応により電解液のリチウム強度が減少していく様子が観測されている。電流反転後はこれらの逆反応が電極近傍での電解液で観測された。これらの結果を定量解析することで、固液界面での反応速度や Li、Na イオンの自己拡散係数、相互拡散、輸率の評価が可能となった。

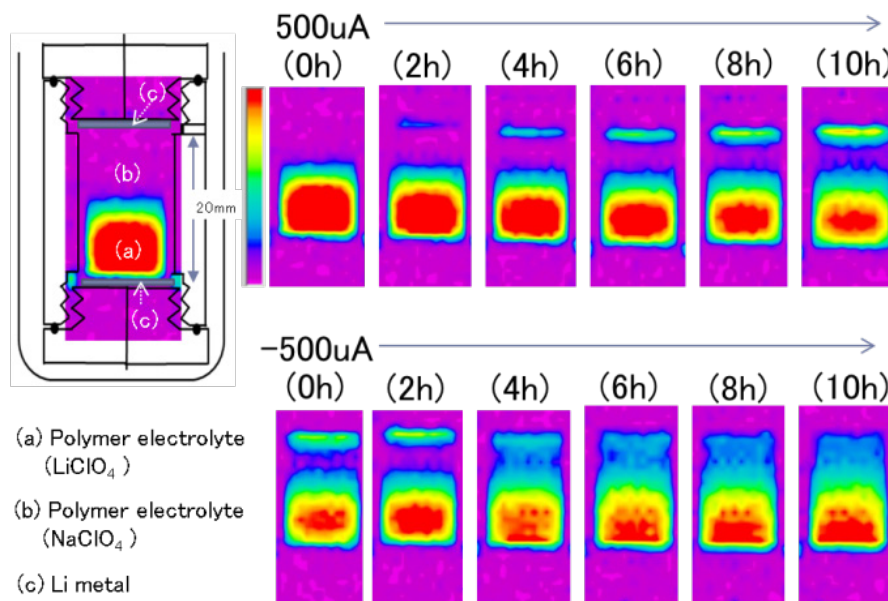


図 3.2-1-78 電流印加時に電解液中に形成される Li イオン分布。

本計測手法はこれまで直接観測が困難であり、シミュレーションや電気化学実験と表面反応の推定から解釈することが多かった電解液中の可動イオンの空間分布を直接観測できる手法である。電解液の動的特性の定量評価や、高速充放電時における界面近傍でのイオンの液枯れといった電池作動時の性能低下要因の定量評価へも有用な技術であり革新型蓄電池の開発に大きく貢献する高度解析手法を開発できたといえる。

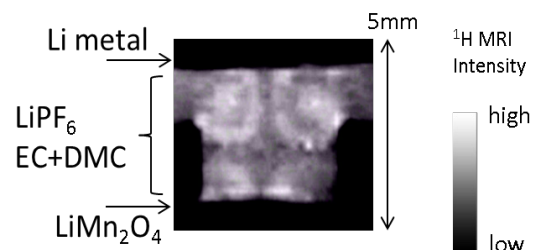


図 3.2-1-79 in-situ ^1H MRI で観測した充電時に電池電解液中に発生する対流モードの例

^{19}F 用の MRI プローブを導入することでリチウムイオン電池電解液のアニオン種である PF_6^- の撮像が可能となった。これにより電解液を構成するカチオン (^7Li)、アニオン (PF_6^- 中の ^{19}F)、溶媒 (EC、DMC などに含まれる ^1H) のすべての構成要素が MRI にて撮像が可能となり、充放電における電解液挙動の全貌を観測することが可能となった。また電解液の動的挙動を直接観測するために電解液の流れを可視化する計測手法の開発も行った。この手法を用い充放電中に引き起こされるリチウムに溶媒和した分子が充放電とともに正・負極間を移動することや、その際に対流現象を引き起こし界面で不均一濃度分布が発生することを ^1H MRI によって可視化することに成功した。図 3.2-1-79 にその一例を示す。この画像はモデルリチウムイオン電池の充電時にその場観察した ^1H MRI である。電解液中の電場により泳動を起こしているリチウムイオンに溶媒和した分子を観測していると考えられる。渦模様は界面でリチウムが電極内へ入ってしまうことによって電解液中の濃度不均一性が生じ対流モードが発生しているためであると考えられる。またこの対流モードは通常リチウムイオン電池に使用されている低粘度電解液で顕著に発生することが実験より明らかとなっており、電池電極界面における不均一性発生の一因となる可能性がある。その発生メカニズムと定量化を行い界面における反応分布形成への寄与を定量化することで、高性能・高信頼性の実用電池および次世代蓄電池の開発への寄与が期待される。

④ 高磁場勾配プローブを用いた拡散係数測定法の開発

a. セパレータ等多孔質物質内での拡散係数測定法の開発

蓄電池における溶媒・イオンの拡散は合材電極間の隙間やセパレータ中など数十ナノメートルからマイクロメートルスケールの制限された空間におけるイオンや分子の移動現象である。このような制限された空間での拡散現象では単純なバルクの蓄電池用電解液の物性研究からは予想されないような現象が起こりえる。たとえば物理的に動ける領域が制限されていることから生じる、拡散係数の減少、拡散の異方性、拡散係数の拡散時間依存性などが挙げられる。またサブミクロン以下の領域では拡散粒子と制限された領域との接触面積の増加から顕著となると予想される化学的な相互作用による影響、たとえば選択吸着やそれにとまうリチウムイオンと溶媒との相互作用の変化等が考えられる。これらの結果生じる蓄電池内での拡散係数の変化は高速充放電等を志向する電池設計において非常に有用な情報をもたらす。しかしながら上述の観点から蓄電池内部での拡散現象を定量的に取り扱った例はこれまで無かった。平成 23 年度に開発した高磁場勾配多核用拡散係数装置によって ^1H 、 ^{19}F 、 ^7Li の蓄電池の拡散係数測定に重要な核種をすべてカバーでき、さらに拡散係数の低いサンプルについても測定が可能となった。

図 3.2-1-80 に蓄電池用セパレータを含む多孔質体の平均孔径と拡散係数のプロットを示す。バルク電解液において拡散係数の大きさが ^1H 、 ^{19}F 、 ^7Li の順になるのはすでに報告されており、 ^7Li が溶媒分子と強く結合し溶液中で大きな分子として運動をおこなっているためである。孔径が減少するにつれて拡散係数も減少することが分かる。多孔質体中での拡散係数はそれぞれ自由な状態の液体に比べて低下し、孔径約 $1\mu\text{m}$ のガラス濾紙では ^1H は 0.35 倍、 ^{19}F では 0.40 倍、 ^7Li では 0.54 倍となった。拡散係数の低下は、拡散係数の値が大きな核種ほど激しく、アニオンとカチオンの拡散係数を比較すると自由な溶液では $^{19}\text{F}/^7\text{Li}$ が 1.55 であったのに対し孔径約 $1\mu\text{m}$ のガラス濾紙では 1.13 となり、両者の比は孔径が小さくなるにつれ 1 に近づいた。同様な振る舞いは、孔径数十 nm の市販セパレータでも観測され、材質よりも孔径による依存性が顕著

な結果となった。この結果は、多孔質体中では均一な溶液中とは異なり、構成イオンや溶媒分子の拡散係数は細孔径に依存し、より強く束縛されている事を示唆する。類似の現象は他の不均一媒質でも見られ、屈曲度(tortuosity)などのパラメータを導入して説明されるが、マイクロなメカニズムは明確で無かった。そこで、拡散長と細孔径との関係から、異常拡散の寄与について、構造モデルの提案と予想される拡散係数の時間依存性を考察し、NMR の実測データとの比較検討を行った。

図 3.2-1-81 は多孔質物質をモデル化した空孔・チャンネル構造である。拡散粒子はこの孔の中を拡散する。空孔中心に存在する粒子は孔の壁に衝突するまでは自由な拡散を行っているが、壁およびチャンネル部分に到達すると粒子の運動は制限される。粒子はチャンネル内を拡散するものと、壁に衝突し跳ね返るものが存在するため観測される拡散係数は減少することとなる。この減少の度合いはチャンネルのサイズ・大きさなどに影響を及ぼされる。チャンネルを拡散し終わった粒子はさらに次の空孔へと到達し拡散を行う。以降の時間スケールの領域ではチャンネル同士のつながり様式が拡散係数を規定するようになり、さらに長い時間領域ではマクロスケールの粒子移動に対応する長距離拡散が現れることなることがモデルから予想される(図 3.2-1-81、下)。平均孔径 $30\mu\text{m}$ の PE 多孔質体において NMR 測定によって得られた結果を図 3.2-1-82 に示す。拡散時間 100ms 以上の領域で拡散係数が急激に減少しておりこれはチャンネル構造のサイズを反映したものであるといえる。この拡散係数の拡散時間に応じた減少はバルクの電解液には存在しない、制限された領域における本質的な問題であるといえる。この現象は蓄電池内でのイオン拡散についても重要である。時間スケールによってイオンの拡散距離が異なることを意味しており、特に高速充放電時のレート過程に及ぼすイオン律則過程の定量的理解とセパレータ等多孔質物質の設計に重要な指針を与えると考えられる。

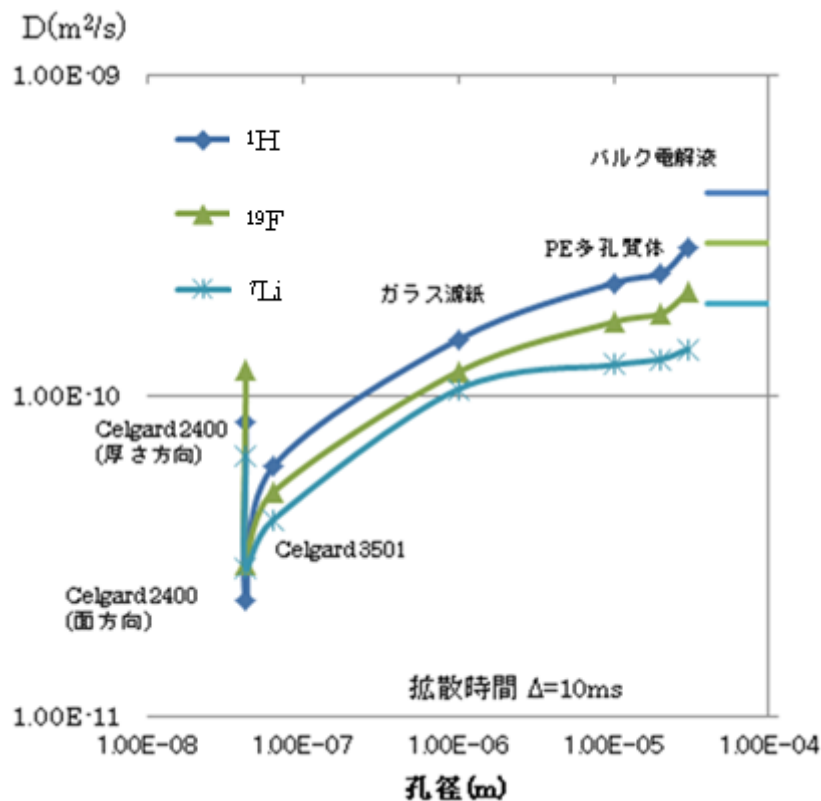


図 3.2-1-80 拡散係数の孔径依存性

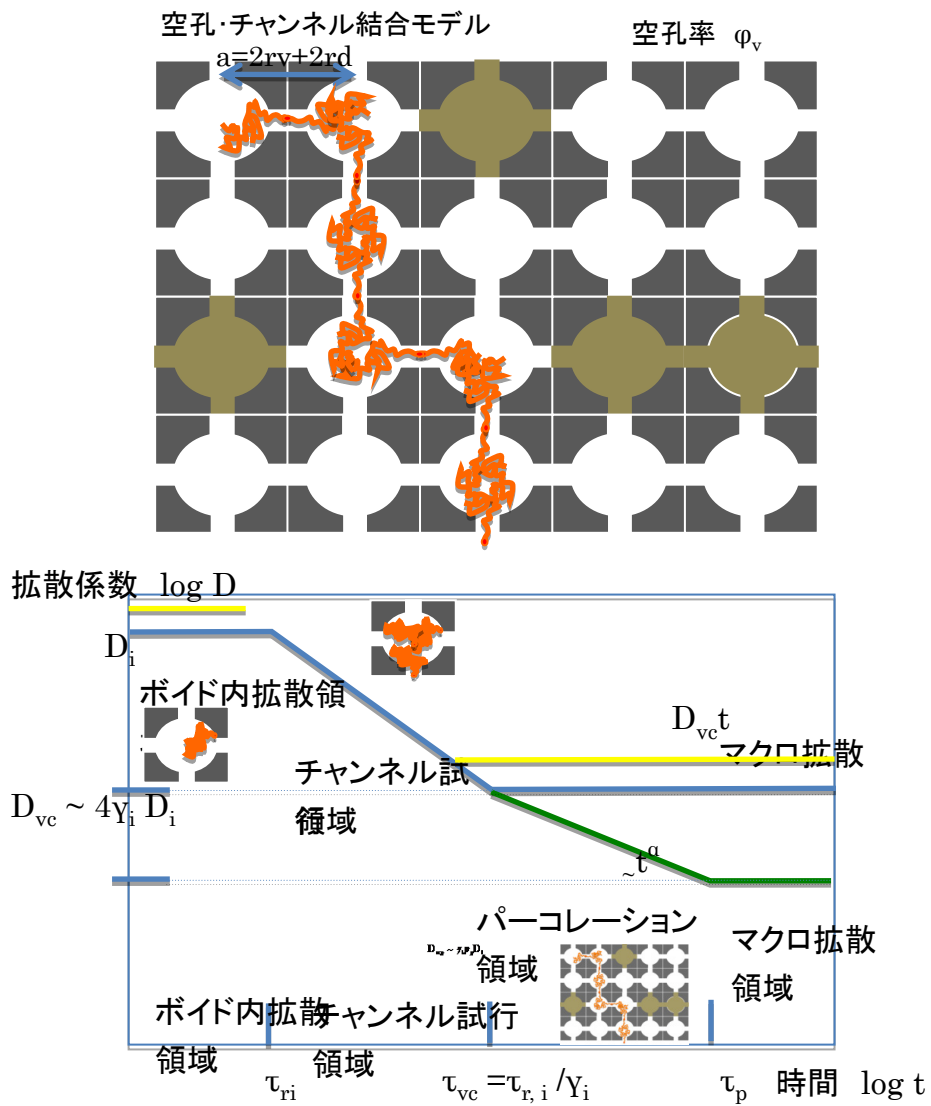


図 3.2-1-81 多孔質物質の構造モデル（上）と予測される拡散挙動（下）

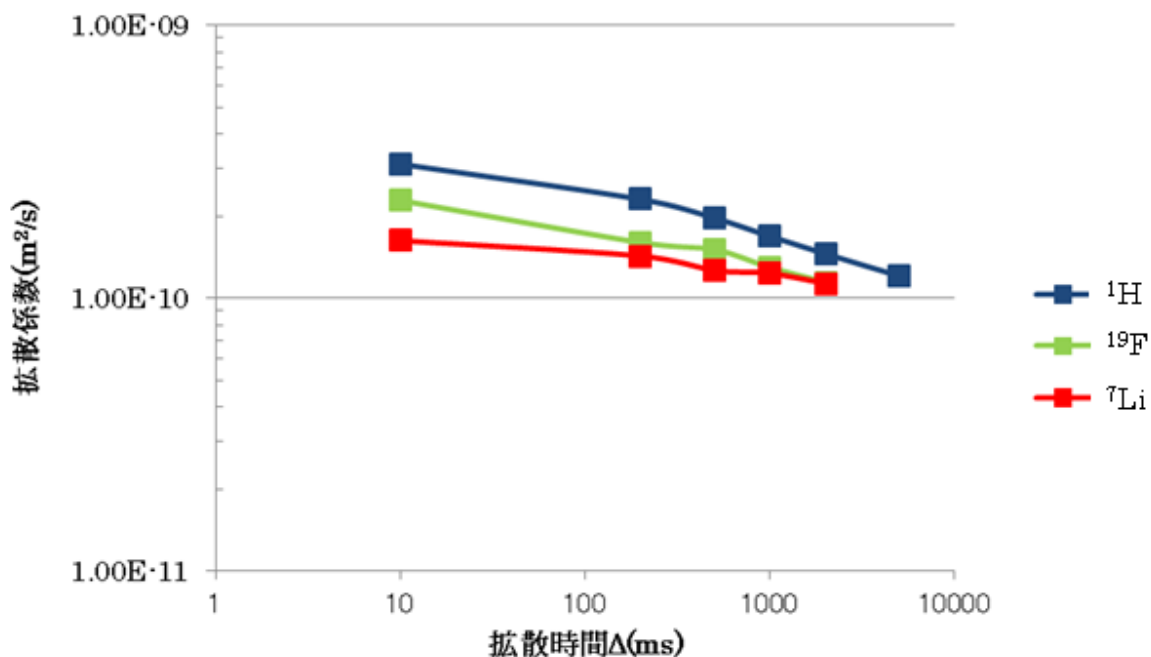


図 3.2-1-82 拡散係数の拡散時間依存性 (平均孔径 30 マイクロメートル PE 多孔質体)

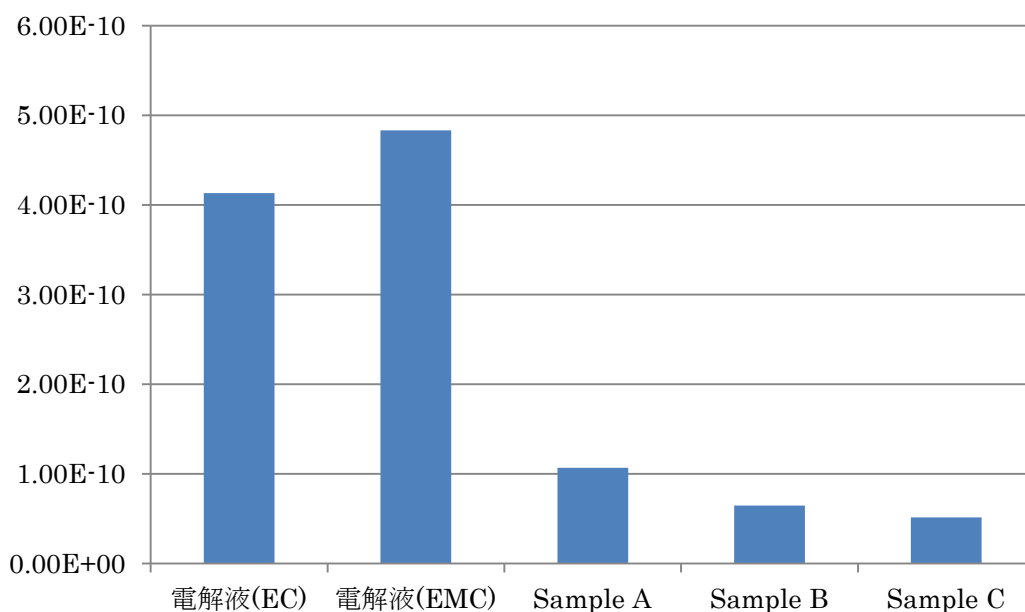


図 3.2-1-83 合剤正極 (LiCoO₂+C+PVDF) 内の電解液の拡散係数 (電解液: LiPF₆+EC+EMC)

b. 正極合剤中での拡散係数測定

セパレータと同様に正極合剤中も合剤粒子間の隙間が存在し、その隙間を電解液が拡散する。正極合剤電極内での電解液の拡散係数 (¹H) の結果を示す(図 3.2-1-83)。Sample A、B、C はそれぞれ合剤電極の空隙率 51%、32%、11%に対応し、後ろの二つはプレスによって空隙率を減じたものである。合剤内部では電解液の拡散係数が 1/10 以上低下すること、またプレスによってさらに 1/2 に拡散係数が減少することが判明した。これらのサンプルに加えて、さらに複数の空隙率を変化させたサンプルを測定したところ、空隙率と拡散係数とは正の相関があることが判明した。すなわち空隙率を低下させ正極の密度容量を増加させると電解液の拡散係数は減少する

ことが判明した。この結果は一定体積あたりの電池正極容量と高速充放電性能は空隙率増加に対して電池特性のメリット、デメリットとして現れることを意味しており、電池容量と高速充放電性能との兼ね合わせから最適な空隙率が存在することを示している。これらの実験結果を踏まえて充放電のCレートと合剤電極の最適空隙率を考慮した速度論的パラメータを考量した電池性能係数を提案し、その係数を最大化することで最適な空隙率を与える方法論を確立した。この方法では電池のCレートによって最適な合剤電極の空隙率を計算することが可能となった。これまで経験的のもとに行われていた合剤電極の設計指針を拡散係数測定によって定量化できるようになったといえる。

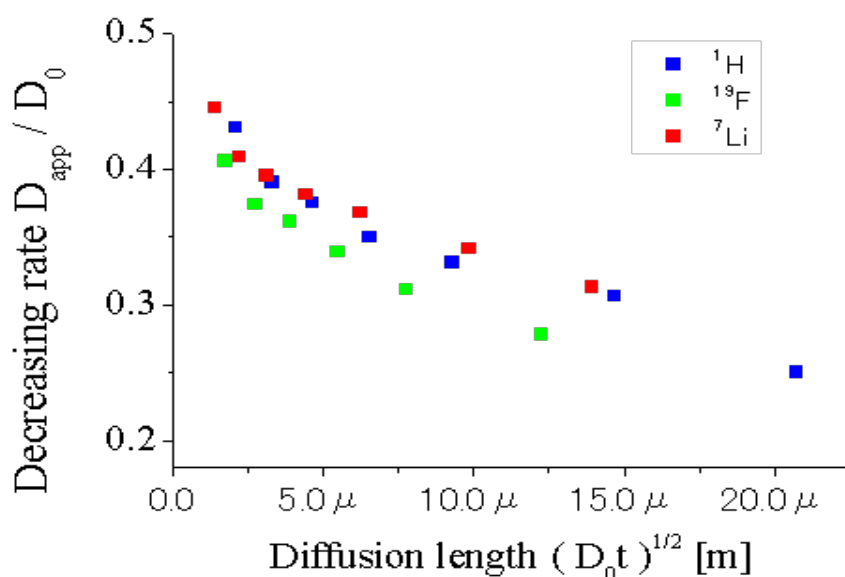


図 3.2-1-84 Ketjen black に含有された 1M LiPF₆ + EC + DMC (1:1 vol./vol) の拡散係数とその拡散距離依存性

さらに正極合剤の保液性を担保していると考えられるカーボンブラック (Ketjen Black) に含有された 1M LiPF₆ + EC + DMC (1:1 vol./vol.) の拡散係数測定結果を図 3.2-1-84 に示す。縦軸は電解液のみの拡散係数でスケールしており、横軸は電解液のみの拡散距離 × 拡散時間の 1/2 乗にてスケールしている。可動種とカーボンブラック界面との相互作用の無い理想的な系であればこれら 3 種(^1H , ^{19}F , ^7Li) の拡散挙動はスケールされて一本の曲線状に乗ることが予想される。しかし、実験結果は拡散距離に対する拡散係数の減少率が ^{19}F で最も顕著であり、 ^1H , ^7Li はほぼ同じ挙動で ^{19}F にくらべ減少率は緩やかである。これはカーボンブラックとアニオン (PF_6^-) との相互作用が強いことを示唆しており、カーボンブラック末端構造と PF_6^- との親和性が高いための結果であると考えられる。この様に電池部材に含有された電解液の拡散係数の定量化およびアニオン、カチオン、溶媒の違いを明らかにすることでリチウムイオンの拡散が低下しない材料選択の判別をすることが可能となった。

⑤ 低磁場 NMR システムの開発

蓄電池正極材料の多くは Mn、Fe、Co、Ni 等の常磁性物質を含んでおり、これらが NMR の強力な磁場内で作り出す余分な磁場は NMR 測定の線幅の広がりとなる。このため高分解能の magic angle spinning (MAS)-NMR 測定であっても正極物質内部でのリチウムの局所位置の解析が困難になることがこれまで知られていた。この余分な磁場強度は NMR の外部磁場に比例するため低磁場の NMR 装置を使用することでこの影響を低減することが可能である。そこでこの磁性の影響を弱め、NMR 計測を容易にするために低磁場(4.7T)の NMR コンソールの導入を平成 24 年度に行った。図 3.2-1-85 は導入した装置で測定した ^7Li (電解液) のスペクトルである。

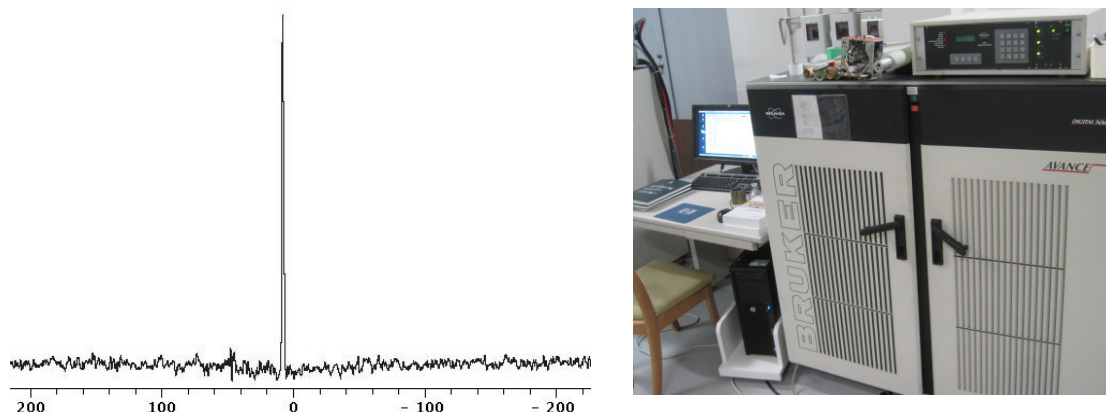


図 3.2-1-85 低磁場 NMR(4.7T)における ^7Li スペクトル (左) と導入したコンソール (右)

上記低磁場 NMR システムの導入により 200MHz (4.7T), 400MHz (9.4T), 600MHz (14.1T)の磁場の異なる NMR システムを構築することができた。これにより常磁性体含有の正極物質を対象とした低磁場システムから非磁性体のセパレータや負極等の解析に有用な高分解能 NMR まで電池部材すべてをカバーする電池解析システムが完了した。

⑥ 固体高分解能 NMR システムの高度化

a. MAS 速度 100 kHz が可能な高速 MAS プロブの導入

高磁場の利用は高感度化という点では有力であるが、常磁性種を含む試料ではスピニングサイドバンドの分離が悪くなる。スピニングサイドバンドは試料の回転周期の整数倍に現れるため、より高速な試料回転が必要になる。そこで世界最高速の 100kHz の試料回転が可能な MAS プロブを導入して (現有の MAS プロブの回転速度は 60kHz) 常磁性種を含む試料のより高分解能な解析を可能にした。

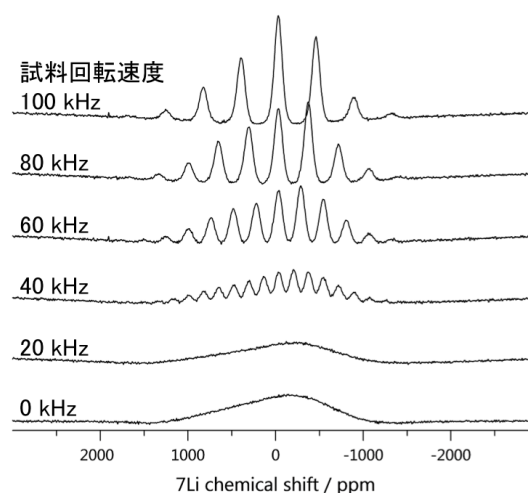


図 3.2-1-86 LiFePO_4 正極の ^7Li MAS NMR スペクトルの回転速度依存性

図 3.2-1-86 に LFP の ${}^7\text{Li}$ NMR スペクトルの回転速度依存性を示す。回転速度 20 kHz 程度では信号の観測自体が難しいのに対して回転速度が高くなるにつれて信号強度と分解能が改善するのが分かる。この様に高速 MAS プローブの導入により、マイナー信号や充放電によるスペクトル変化などの詳細な解析が可能になった。その他の具体例は、次の⑧-a で示す。

⑦常磁性試料解析

a. 高速 MAS による常磁性線幅の低減を利用した Mg 置換 NCA の構造解析

LiNiO_2 は電極として LiCoO_2 より高容量・低コストな材料として期待されているが、高温で酸素が脱離しやすく、結晶構造中の酸素が脱離して、発火や爆発を誘発するという難点がある。Ni の一部を他のカチオンと置換することで電気化学的反応性を改善することができ、特に Co と Al をドーピングしたものは熱安定性とサイクル特性が良いが、貯蔵や高温でのサイクルテスト後の容量低下と抵抗増加が起こる難点がある。これは、さらに Mg を添加することにより改善できる出来ることが知られている。このような性能の改善の理由としては、Li 層の Ni の減少、Ni の平均価数の増加、Li の挿入/脱離における相転移の減少などが報告されている。我々は置換された Co/Al/Mg による Li 周囲の局所構造変化の解析を目的として固体 NMR を適用した。

図 3.2-1-87 に示すように、MAS 速度 60 kHz で測定した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) の ${}^7\text{Li}$ MAS NMR スペクトルでは 460 ppm 付近に中心を持つ、ブロードな線形が観測された。一方、MAS 速度を 100 kHz にした場合には、570 ppm と 660 ppm にピークが、570~0 ppm にかけて幅広く分布している信号とともに観測された。類似試料の過去の報告から、MAS 速度 100 kHz で観測された二つの信号は LiNiO_2 (660 ppm) と $\text{LiNi}_{0.83}(\text{Co/Al})_{0.17}\text{O}_2$ (570 ppm) と帰属された。この結果は、試料中で Ni イオンは均一に分布しているのではなく、偏りがあることを示している。図 3.2-1-88 に MAS 速度 100 kHz で測定した $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1$; Mg 置換 NCA) 試料の ${}^7\text{Li}$ MAS NMR スペクトルを示す。Mg 添加により Ni リッチな LiNiO_2 様の構造が減少し、信号が低磁場方向にシフトした。これは

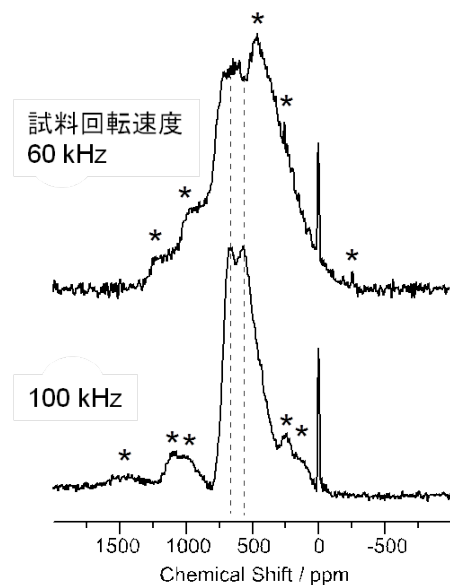


図 3.2-1-87 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) の ${}^7\text{Li}$ MAS NMR スペクトル

は 2 価の Mg イオンの添加によって Paramagnetic の Ni^{3+} が Diamagnetic の Ni^{4+} に変化し、そのような周囲の磁性の変化が ${}^7\text{Li}$ の NMR の化学シフトに反映した結果と考えられる。この様に MAS 速度 100 kHz が可能なプローブの導入により、僅かな Mg 置換による構造変化の解析が可能になった。さらに充放電に伴うスペクトル変化を検討した結果、充放電した試料では信号の低磁場シフトが観測されたが、充電前後の変化は Mg 置換試料で小さいことが分かった(図 3.2-1-89)。

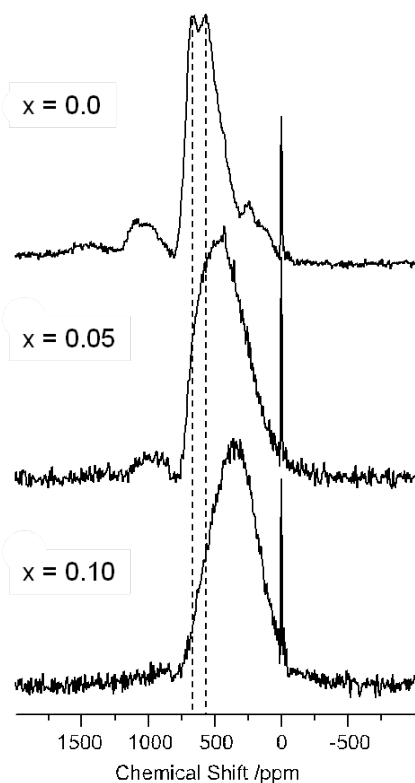


図 3.2-1-88 $i\text{Ni}_{0.8-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_x\text{O}_2$ の ^7Li MAS NMR スペクトル

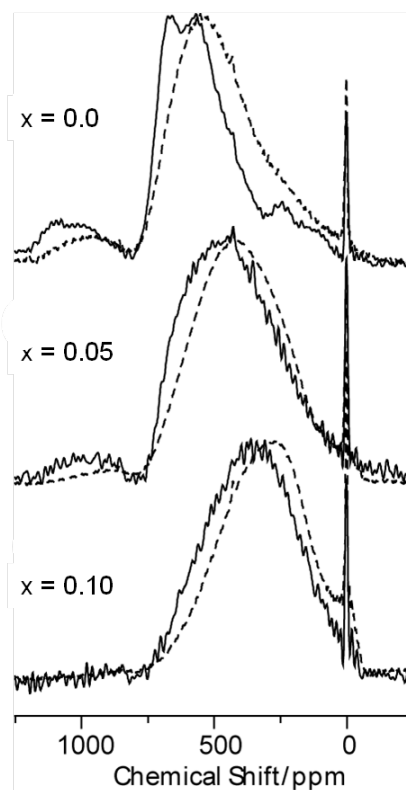


図 3.2-1-89 $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_x\text{O}_2$ の ^7Li MAS NMR スペクトルの充放電による変化。充放電後のスペクトルを点線で示した。

b. 常磁性線形を用いた構造解析手法の開発

高速 MAS による常磁性線幅の低減は、有効な解析手段であるが、一方で常磁性相互作用を構造情報として利用することが考えられる。

LIB の正極材料の多くは Mn や Fe などの遷移金属を含み、その価数によって常磁性を示すことから、 $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ の NMR スペクトルは常磁性相互作用によるシフト（フェルミ接触シフト）や電子との双極子相互作用による線幅のために複雑になる。多くの場合、MAS を行っても 0~2000 ppm に及ぶ広い範囲に多数のサイドバンドが現れ、複数の Li がある場合は解析が困難になる。例として図 3.2-1-90 に正極材として検討されている Li_2MnO_3 の ^6Li MAS NMR スペクトルを示す。この化合物には 3 つの Li サイト（2b、2c、4h；図 3.2-1-91）が存在することが知られているが、Mn の常磁性により、 ^6Li 標識した試料を用いても、そのスペクトルは複雑な多数のサイドバンドが重なって解析が困難であった。

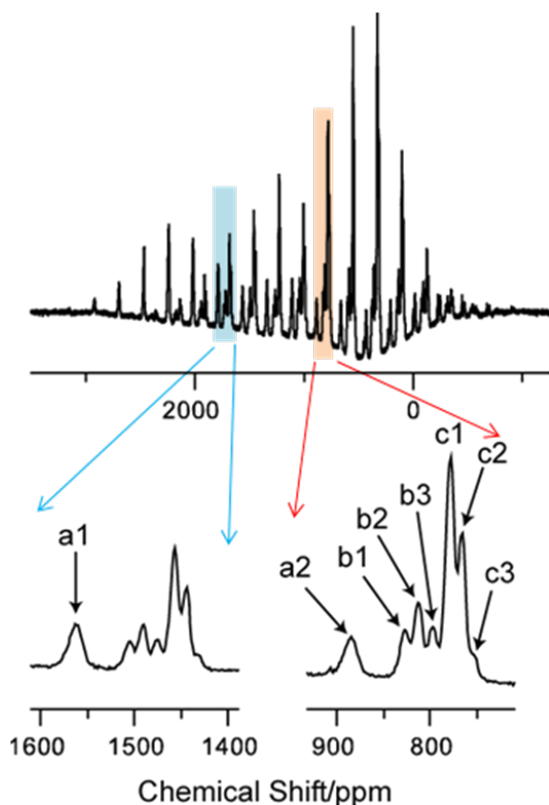


図 3.2-1-90

Li_2MnO_3 の ^6Li MAS NMR スペクトル (a) 3.0、(b) 4.5、(c) 6.0 mA/cm^2 で充電された LiCoO_2 ラミネート電極における反応分布マッピング。横軸の数値が電極端部からの距離を表す。

それぞれで異なるサイドバンドパターンが得られた。回転同期 DANTE 法により、MAT PASS より、簡単に高感度な分離測定が可能であることが分かった。

ここで、a1 のサイドバンドである a2 の位置を照射してみたところ、得られるサイドバンドパターンが同じであったことから、a1 と a2 は同じサイドバンドに属するサイトであることが分かる。また、b1~b3 および c1~c3 をそれぞれ照射した回転同期 DANTE スペクトルは、それぞれ類似したサイドバンドパターンを示すことが分かった。つまり、これらのピークの等方シフトは 20~30ppm 程度違うのにも関わらず、異方性はあまり変わらないということになる。これについては次のようなサイドバンド線形の計算を行い検討した。

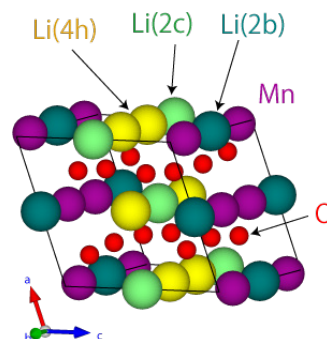


図 3.2-1-91 Li_2MnO_3 の結晶構造

これまでこのような問題を解決するためには、より低い静磁場を用い、MAS の回転速度を上げることが有効とされてきたが、低磁場の利用は感度の点からも不利であり、MAS の速度にも限界がある。したがって、なんらかの方法でサイドバンドを分離観測する方法が求められていた。平成 24 年には、 Li_2MnO_3 に MAT PASS という方法を適用して、異方性や等方ピークの分離が可能であることが報告されたが、2 次元法であることや、MAT は感度が悪い方法であることから、良いスペクトルを得るには技術力と長いマシンタイムを要すると思われる。

そこで、我々は回転同期 DANTE (Delays Alternating with Nutations for Tailored Excitation) を使って各リチウムサイトを選択的に 1 次元観測することを考えた。DANTE 法は、照射位置にある信号を選択的に励起する方法で、通常の 90° パルス分割して一連の短いパルス列として照射する手法である。回転同期 DANTE では、分割したパルス間隔を回転周期に一致させることにより、照射位置にある信号のサイドバンド全体を選択的に励起できる。

図 3.2-1-92 の右側に図 3.2-1-90 の a1、b2、c1 の位置を照射して測定した回転同期 DANTE スペクトルを示す。

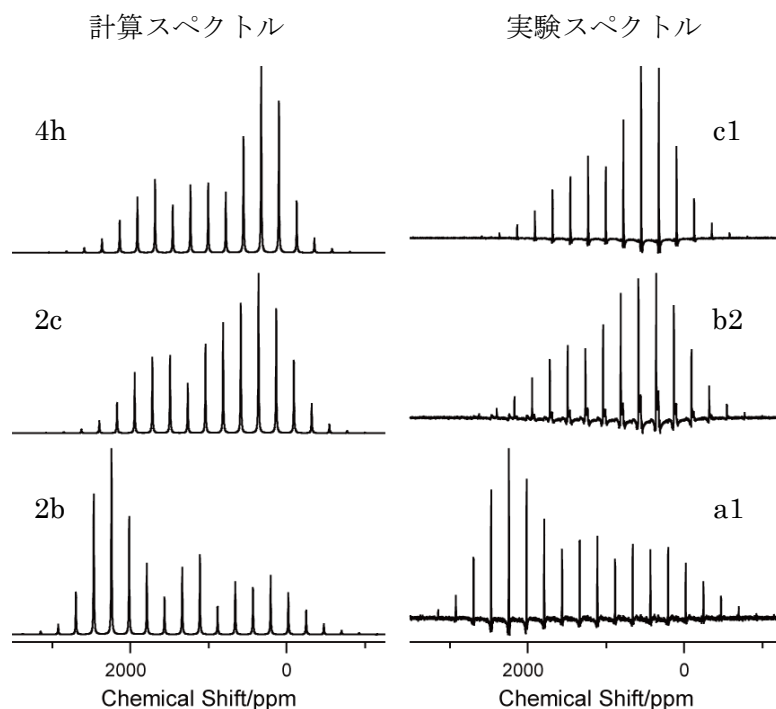


図 3.2-1-92 Li_2MnO_3 の計算および実験 ^6Li NMR スペクトル

回転同期 DANTE で各サイドバンドを簡単に分離観測することができたため、次にこれらの線形解析を行うことにした。観測されたサイドバンドパターンは、回転系における相互作用のなかで一番大きな ^6Li 核スピンの双極子相互作用 H_{en} (常磁性相互作用) による異方性でほぼ決まっていると考えた。 H_{en} は高温近似下で以下のように表すことができる。

$$H_{\text{en}} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 S(S+1)}{4\pi 3\kappa_B T} g^2 B_0 \gamma_i (\sum_l D_{\text{en},l}) I_z$$

ここで、 μ_0 は透磁率、 μ_B はボーア磁子、 κ_B はボルツマン定数であり、電子の g 値は等方的だとして 2 とし、電子の量子数 S には $2/3$ を用いた。試料温度 T と磁場強度 B_0 は実験条件からそれぞれ、313 K (40°C) と 14 T とした。 γ_i は ^6Li の磁気回転比、 I_z は ^6Li のスピン量子数である。

D_{en} はある ^6Li 核とその周りに存在する i 番目の電子とのベクトルと静磁場の相対配置を表す 3×3 の行列である。本研究開発では電子は Mn 核に局在していると仮定し、X 線結晶構造解析で得られた構造データを用いて D_{en} を求めた。 ^6Li を中心としたある半径内の Mn について、 D_{en} を求め足しあわせ、結果として得られる行列を対角化することで常磁性による異方性の主値 σ_{xx} 、 σ_{yy} 、 σ_{zz} を得ることができる。得られた σ_{xx} 、 σ_{yy} 、 σ_{zz} から計算したサイドバンドパターンを図 3.2-1-92 の左側に示す。実験スペクトルと比較することによって、ピーク a1~a2 が 2b サイト、ピーク b1~b3 が 2c サイト、ピーク c1~c3 が 4h サイトと帰属することができた。

2c や 4h は同じサイトでも 3 本の信号に分裂し (b1~b3、c1~c3)、等方シフトの差は 30 ppm 程度であった。これは、Li-O-Mn 結合角の変化などの局所的な構造の違いに起因すると考えられる。上記の H_{en} は等方シフトに寄与しないために、このシフト差を H_{en} で評価することはできな

い。一方、回転同期 DANTE で測定された各々の信号のサイドバンドパターンには b1~b3 と c1~c3 の各サイトでは大きな違いが見られなかった。計算に必要な ${}^6\text{Li}$ と Mn の距離の検討から、異方性には 3nm くらいまでの範囲の構造が効いていることが示されている。従って、サイドバンドパターンは局所的な構造の違いはあまり反映しない点には注意が必要であるが、結晶構造のサイトごとに異なるパターンが得られることから、注目したピークを異なるサイトに分類することにおいてはきわめて有用である効果的な手法の開発に成功した。

また、X 線結晶構造解析の結果から、4g サイトの Mn と 2b/4h サイトの Li の間で交換が起こるとの報告がある。そこで、4g サイトの Mn が X 線解析で示唆されている占有率 0.0087 で Li と交換すると仮定した場合の 4g サイトの Li のサイドバンドパターンを計算した結果を図 3.2-1-93 に示す。等方シフトは 1100 ppm とした。計算で得られた 4g サイトの Li のサイドバンドパターンは 2b、2c、4h サイトのどれとも異なる特徴的な線形であることから、もし試料中にこのようなサイトが存在するのであれば、回転同期 DANTE 法を用いて検出できると考え、探索を行った。

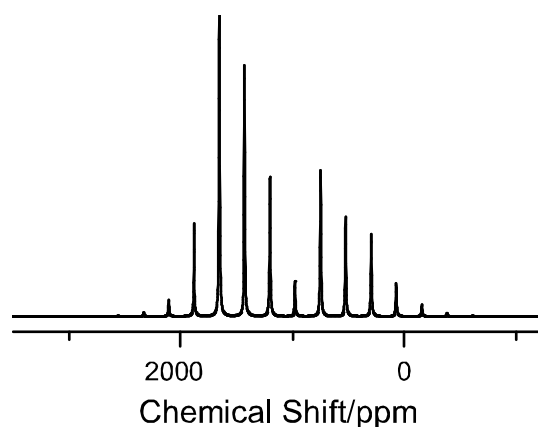


図 3.2-1-93
4g サイトの Li の計算スペクトル

500-710 ppm および 1851-2050 ppm の範囲で 1 ppm ずつ照射位置を変えながら数百点のスペクトルを測定したがこのような線形は観測されなかった。従ってこのような Li/Mn の交換は起こっていないか、起こっていても X 線結晶構造解析で言われているより割合が小さいと考えられる。このように回転同期 DANTE 法と結晶構造から計算で得られるサイドバンド線形を比較することで、これまで NMR で解析が困難であった常磁性示す正極材料の微視的な構造解析を実現した。

c. ${}^6\text{Li}$ 固体 NMR を用いたコバルト酸リチウムの欠陥部位の構造解析

化学量論以上のリチウムを含むコバルト酸リチウムは、充放電に伴う相転移がないために、リチウム電池の正極として最も広く用いられている。過剰なリチウムがどのように構造の安定化に寄与しているのかという基本的で重要な疑問は、まだ解決しておらず、固体高分解能 NMR による検討を試みた。

リチウム過剰なコバルト酸リチウムの ${}^7\text{Li}$ MAS NMR スペクトルには、0 ppm 付近のメインの信号の他に複数のマイナー信号が観測される。過剰のリチウムはコバルトサイトに入り、電荷補償のため酸素欠陥が生成してコバルトの価数が変化するとされているが、その構造は決定されていない上、コバルトのスピン状態は 2 価の低スピンと 3 価の中間スピン状態の 2 つが提唱されている。そこで、この過剰リチウムに起因するマイナー信号の帰属を固体 NMR の手法を駆使

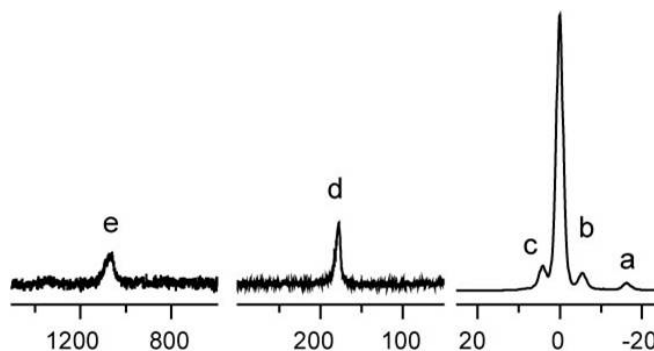


図 3.2-1-94 コバルト酸リチウムの ${}^7\text{Li}$ MAS NMR スペクトル。a-e は過剰リチウムによるマイナー信号。

して行うことでコバルト酸リチウムの欠陥構造についての知見を得た。

主なマイナー信号として、-16 ppm (peak-a), -6 ppm (peak-b), 3 ppm (peak-c), 185 ppm (peak-d), および 1100 ppm (peak-e)の5つの信号に着目した(図 3.2-1-94)。これらの強度比は検討した3つの試料(Aldrich と日亜の市販品と原料から合成した試料)で共通で2:4:4:2:0.5~1.0であった。これら以外のピークは強度が極小さい、かつ、日亜試料では観測されなかったために無視した。

まず、化学シフトの温度依存性と ${}^6\text{Li}$ の緩和時間解析から、これらのマイナー信号の化学シフトが常磁性によるものであることを確認した。特に peak-e はその影響が大きいと考えられる。

次に、信号間の距離情報を得るために、生体分子の構造解析に用いられている3種類の ${}^7\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ 距離相関2次元NMR法の適用を検討した。EXSY法では、交換時間を500 msと長くすることで、メインの信号と0 ppm付近のマイナー信号間の相関ピークを観測することができたが、マイナー信号間の相関ピークは観測されなかった。これは距離相関に用いられる ${}^7\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ 双極子相互作用がMASで平均化され小さくなり、観測できなかったためと考えた。そこで、 ${}^7\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ 双極子相互作用を回復する工夫を用いたHORROR法とRFDR法を検討した。その結果、RFDR法が最も効果的であり、0 ppm付近のマイナー信号間の相関ピークを観測することができた(図 3.2-1-95)。これは、相関ピークで結ばれた信号のリチウム間の距離が数Å程度であることを示している。この結果から peak-a, b, c とメイン信号(図 3.2-1-95 中の M)に相当するリチウムはほぼ同じ距離にあると結論した。

peak-dの信号については信号位置が離れているために、いわゆるオフセット効果で2次元法の適用は難しいと考え、回転共鳴現象を用いることを考えた。回転共鳴現象とは、回転周波数と化学シフト差が等しい、いわゆる回転共鳴条件では、MASで平均化され消えていた ${}^7\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ 双極子相互作用が再導入される現象であり、 ${}^7\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ 双極子相互作用のために線形のブロードニングが起こり、信号の高さが小さくなる。図 3.2-1-96 に回転共鳴実験の結果を示す。ここではMASの回転周波数を変えて各信号の高さを測定した。その結果、各信号の回転共鳴条件で信号高さが小さくなり、その度合いは peak-a が最も大きいことが分かる。この結果から d は a に近く、b, c の順番に遠くなることが分かった。一方、peak-e については、信号強度が低く、 T_1 、 T_2 も小さいことから距離情報を得るのは困難であった。

欠陥部位の局所構造を議論する基礎となる結果として以下の1~4が得られた。即ち、

- 1) Li 過剰に伴う常磁性 Co により影響を受ける5つのリチウムサイトがあり、その化学シフトは -16 ppm (Li-a), -6 ppm (Li-b), 3 ppm (Li-c), 185 ppm (Li-d), および 1100 ppm (Li-e)。
- 2) マイナー信号の強度比は a:b:c:d:e = 2:4:4:2:0.5~1.0。
- 3) 2次元距離相関実験から Li-a~s は層構造を持つコバルト酸リチウムの同じ Li 層に存在する。
- 4) 回転共鳴実験から L-d に最も近いのは L-a で、Li-b と Li-c は少し遠い。

この結果に基づき、例えば、これまでに提唱されていた酸素欠陥を伴う Co の中間スピン状態や Co の低スピン状態を仮定して検討した。しかしながら、中間スピン状態の場合には、上記条件をどれも満たさない、低スピン状態の場合には、例えば、Li-d の 1100 ppm という大きな常磁性シフトが説明できないなどの難点があった。このように高度な NMR 手法の併用により、過剰 Li が Co に置換することを仮定した上記のモデルではなく、Li がサイト間に挿入されたモデルの再検討や、Co の高スピン状態の検討が必要であることを示すことが出来た。

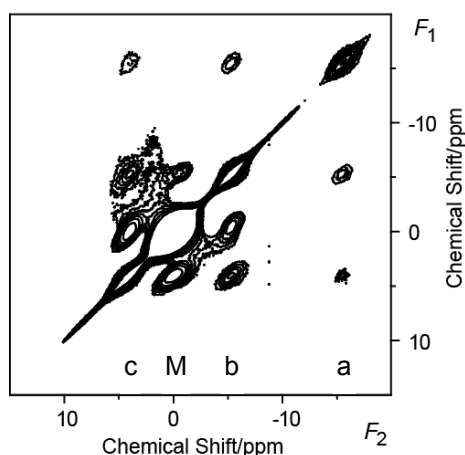


図 3.2-1-95 コバルト酸リチウムの ^7Li - ^7Li 2D-RFDR スペクトル

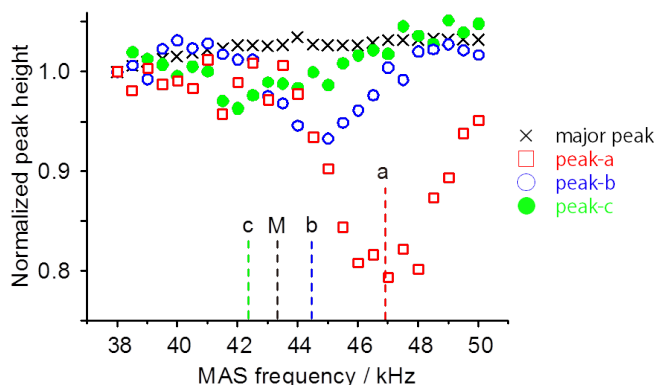


図 3.2-1-96 信号の高さの回転周波数依存性。点線は回転共鳴条件

⑧固体 NMR による電極/電解質界面の解析

リチウムイオン二次電池は、その高いエネルギー密度と軽量性から携帯電話や電化製品、ハイブリッド自動車のバッテリーといった用途で広く用いられている。リチウムイオン電池の充放電は電解質溶液から固液界面を介したリチウムイオンの正極・負極間の移動によって起こっている。正極材として様々なリチウム金属酸化物が用いられており、その環境への負荷やコストの低さが知られているマンガン酸リチウム(LiMn_2O_4) が注目されているが、この物質は電解質との相互作用により構造変化し、充放電サイクル特性が悪くなることが指摘されている。そこで、まず固液界面を介した相互作用の研究のターゲットとして LiMn_2O_4 /電解液の固液混合系を選び、以下の研究 (a,b) を行った。

a. 正極材/電解質混合試料の固体 NMR

図 3.2-1-97 に、(a) LiMn_2O_4 固体試料、(b) LiMn_2O_4 (97 mg)と 1 mol dm^{-3} の LiPF_6 電解質溶液(28 mg)の混合直後、(c) 混合後約 48 時間の ^7Li MAS NMR スペクトルを示す。観測には通常の単一パルス方を用いた。

LiMn_2O_4 固体試料では 600ppm を中心とし、サイドバンドで分裂した信号が得られた (a)。この試料はスピネル構造を持ち、Li は八つの四面体位置 (8a サイト) を占め、Mn は 16 個の八面体位置 (16d サイト) を占めている。また、Li を過剰にした場合、Li は 16c サイトに入るとされている。本測定では 8a サイトと、16c サイトの Li は分離観測出来なかった。サイトの分離観測には、上記の DANTE を用いることで可能になると考えている。

LiMn_2O_4 固体試料を電解質と混ぜた直後の試料では、600 ppm を中心とする電極固体の信号に加えて溶液状態の LiPF_6 の存在による新しい信

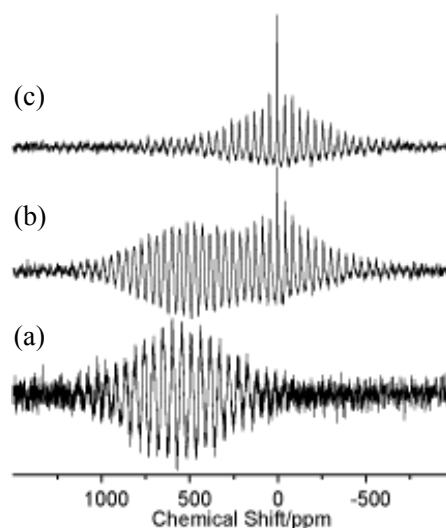


図 3.2-1-97

^7Li MAS NMR スペクトル (a) LiMn_2O_4 固体試料、(b) LiMn_2O_4 と LiPF_6 電解質、混合直後、(c) LiMn_2O_4 と LiPF_6 電解質、混合後約 48 時間

号が 0 ppm を中心に現れた(図 3.2-1-97(b))。本来液体の信号では MAS によるサイドバンドは現れないはずであるが、この信号には多数のサイドバンドを伴っている。図 3.2-1-97(b)で観測された 0 ppm を中心とした信号は構造変化した LiMn_2O_4 に含まれる Li に起因する可能性はあるが、混合直後に現れていることから、これは正極表面近傍にある電解質の Li^+ イオンの信号であり、サイドバンドは正極の巨視的な磁化率の異方性によるものではないかと考えている。

混合後 48 時間経過すると、600ppm を中心とした固体の信号が消失した。これは、電解質溶液浸漬による固体試料の構造変化によるものと考えられる。信号の消失は構造変化により常磁性が大きくなり、この試料回転速度と単一パルスという観測条件では見えなくなっているのではないかと考えた。

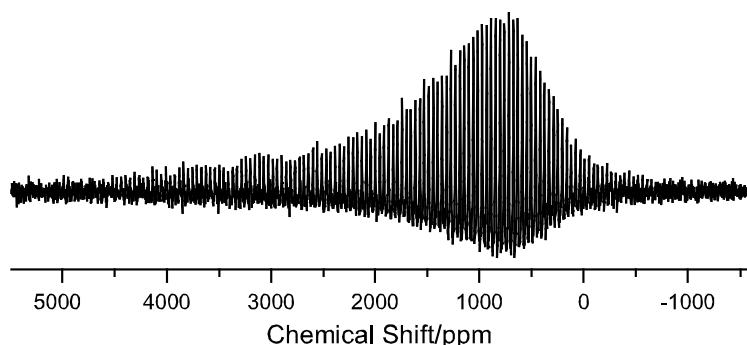


図 3.2-1-98

LiMn_2O_4 と LiPF_6 電解質を混合し、約 48 時間後にろ過、洗浄、乾燥した LiMn_2O_4 の回転同期 DANTE スペクトル

を測定した (図 3.2-1-98)。DANTE 照射は 2000 ppm で行い、800 ppm を中心とした成分とより高周波数側でサイドバンドが 5000 ppm にも及ぶ常磁性の大きな Li サイトという新しい信号を検出した。固液混合試料に回転同期 DANTE を組み合わせる測定を現在行っている。

b. 同位体を利用した電極/電解質界面の観察

上記のように固体 LiMn_2O_4 を LiPF_6 電解質溶液に浸すだけで LiMn_2O_4 の全体の構造の変化が起こることが示されている。このような変化が起こるためには、電解質の Li イオンが固液の界面を介して LiMn_2O_4 固体に入り込み、逆に、 LiMn_2O_4 固体の Li が電解質に Li イオンとして出ていく交換過程があるのではないかと考えた。そのような交換を他の分光学的な手法で検討することは困難であるが、NMR では以下のように比較的簡単に検討が可能である。つまり、NMR では同位体を区別できる。従って、 ^6Li 標識した試料を導入することにより、 ^6Li が ^7Li に、または、 ^7Li が ^6Li に置換していく過程を観測することが出来る (図 3.2-1-99)。ここでは、この手法を $\text{LiMn}_2\text{O}_4 / \text{LiPF}_6$ の Li 交換研究に適用した結果を示す。開発した多核 in situ NMR プローブを用いた充放電の in situ 観測に用いた結果は後で示す。

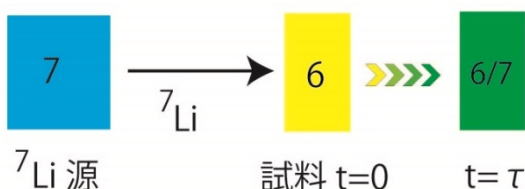


図 3.2-1-99 同位体の利用

LiMn_2O_4 粉末を一定時間、 ^6Li 標識した電解質溶液に浸漬したのち、ろ過・乾燥して得られた粉末の $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ -NMR スペクトルを観測したところ、浸漬時間に伴い、 ^6Li の信号強度が増大し(図

3.2-1-100)、 ${}^7\text{Li}$ の信号強度が減少していくことがわかった。同様の変化は混合後の電解質溶液中の ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ の比率の変化からも示された。この結果は、 LiMn_2O_4 粉末を電解質溶液に浸すことで、固体中の ${}^7\text{Li}$ と電解質中の ${}^6\text{Li}$ が交換していることを示している。また、その交換の時定数は図に示した LiPF_6 では1時間程度であることが分かった(図3.2-1-101。交換速度は電解質の種類や正極材料のメーカーによっても異なり、このリチウム交換が正極材料の安定性に関わっていると考えられ、電池の劣化機構の解明に前進が期待できる。

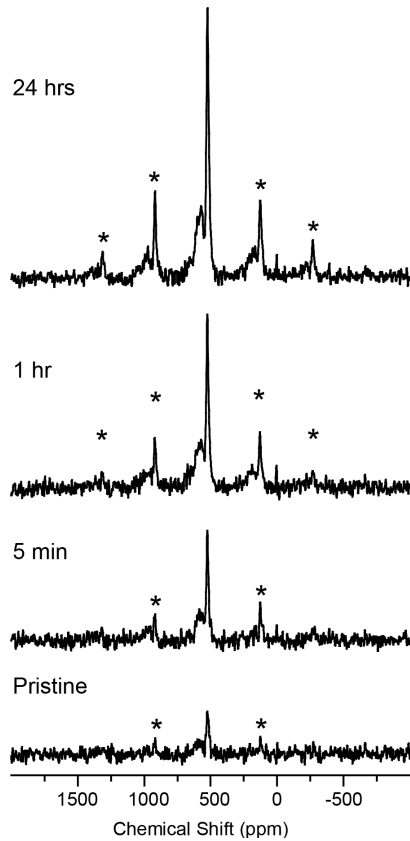


図3.2-1-100 ${}^6\text{Li}$ 標識電解質溶液に浸漬した LiMn_2O_4 の ${}^6\text{Li}$ NMRスペクトルの時間変化

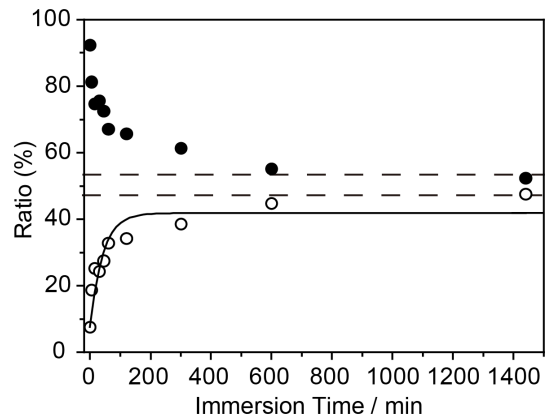


図 3.2-1-101 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ 比(%) の浸漬時間依存性。●は ${}^7\text{Li}$ 、○は ${}^6\text{Li}$ の比を表し、点線は混合比(${}^6\text{Li} = 43\%$ 、 ${}^7\text{Li} = 53\%$)を示している。曲線は単純な交換の式を考えて最小二乗フィットした結果で、得られた速度は 0.024 min^{-1} であった。

c. 正極表面に生成した LiF の解析

LIB の充放電に伴い、電極/電解質界面に SEI と呼ばれる皮膜成分が生成することが知られている。SEI の中でも絶縁体である LiF の生成は電池性能への影響が懸念されることから、電池開発において重要なポイントのひとつになっている。本研究開発では、固体 NMR を用いて電極/電解質界面における LiF 生成について検討した。

試料としてはコバルト酸リチウムの電極を作製し、電解質(LiPF₆)溶液に浸漬した状態で 40°C で 7 日間保存後、溶媒で洗浄・乾燥し、NMR 測定に用いた (LiCoO₂ 試料)。図 3.2-1-102 に ¹⁹F MAS スペクトルを示す。上の 3 つは比較試料の測定結果を示す。LiF の信号は -203 ppm に観測されたが、LiCoO₂ 試料では -203 ppm に信号は観測されず、試料に含まれる電極のバインダーとして使用されている PVDF のスペクトルが主に観測された。PVDF と LiCoO₂ 試料のスペクトルを良く比較すると -145 ppm 付近に違いがあることが示唆された。この -145 ppm 付近の違いについて詳細な検討を行うために、これまでに LiF の検出法として有効性を示した ¹⁹F-⁷Li CP(Cross Polarization)法を用いた。

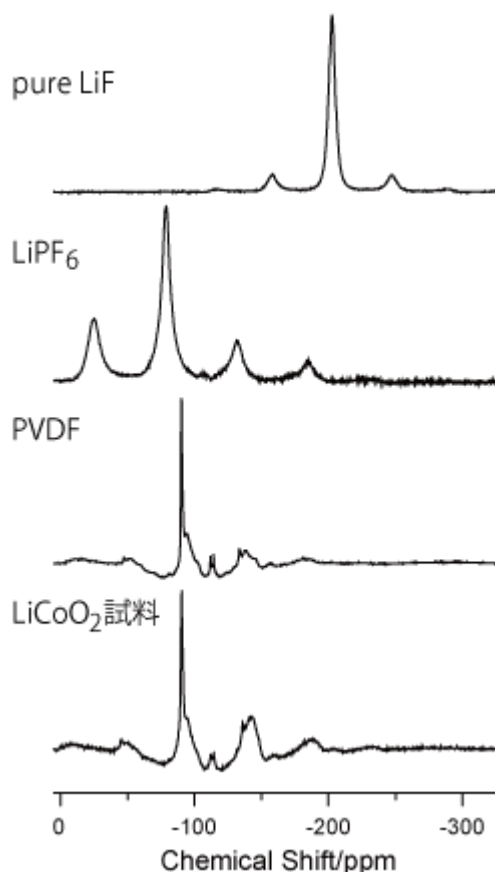


図 3.2-1-102 ¹⁹F MAS NMR スペクトル

図 3.2-1-103 に ¹⁹F-⁷Li CP HETCOR (Heteronuclear Correlation) スペクトルを示す。¹⁹F が -145 ppm、⁷Li が 3 ppm の位置にクロスピークがサイドバンドを伴って観測された。この信号は CP 法を用いて観測された信号であることから LiF であると考えられたが、標準試料の LiF の化学シフトである、⁷Li が -1 ppm、¹⁹F が -203 ppm から、大きくシフトしている。そこで、¹⁹F-⁷Li CP のコンタクトタイム依存性を標準試料の LiF と比較した結果、2 つの試料で dipolar oscillation の周波数が一致することを確認した。これは、2 つの試料の Li-F 間の双極子相互作用が等しい、すなわち、Li-F 間の距離が等しいことを意味する。つまり -145 ppm に観測された信号も LiF であるということになる。また、緩和時間を測定したところ、¹⁹F、⁷Li ともに、正極上に生成した LiF の緩和時間は標準試料の 1/1000 以下になっていることが分かった。

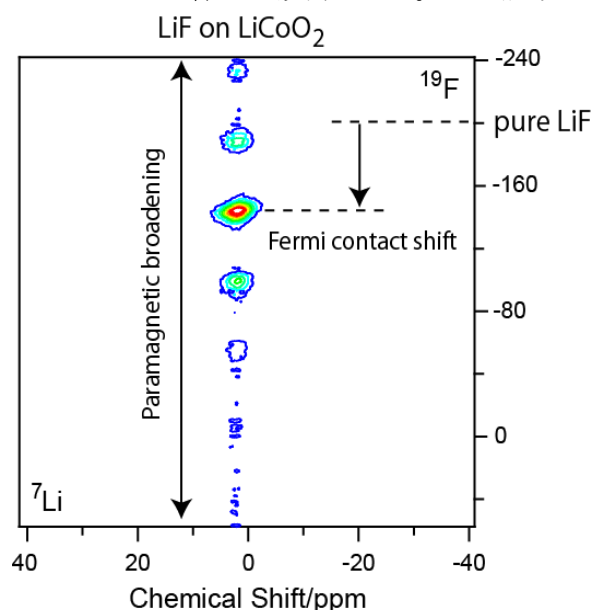


図 3.2-1-103 ¹⁹F-⁷Li CP HETCOR スペクトル

以上で示された正極上に生成した LiF の特徴をまとめると、標準物質に比較して、緩和時間が短く、強力な緩和過程があると考えられること、さらに特に ¹⁹F の化学シフトが大きくシフトし

ている。これらの点は常磁性相互作用により説明することができる。つまり、 ^{19}F のシフトはフェルミコンタクト、サイドバンドは常磁性ブロードニングによる線幅であり、緩和時間が短くなったのは常磁性緩和によると考えられる。この結果から、 LiF の生成は常磁性種と関係があると推察される。この原因としては例えば、長時間 40°C で電解液浸漬することにより、 LiPF_6 の分解、有機物と LiCoO_2 表面の反応が促進され、常磁性を有する酸化コバルト種 (CoO 、 Co_3O_4) が生成し、その上に LiF 層が形成されたことが考えられる (図 3.2-1-104)。

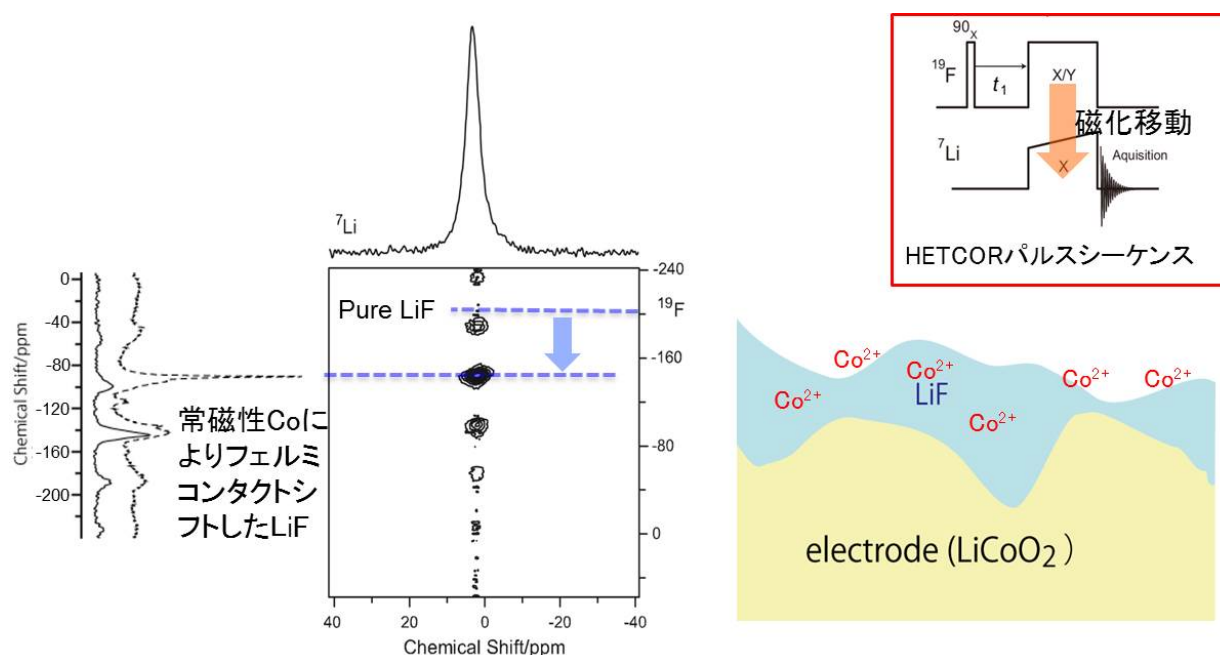


図 3.2-1-104 NMR 手法による LiF の検出とその存在形態の推察

CP 法を用いることにより、通常の ^{19}F MAS スペクトルでは PVDF の信号に埋もれていた -145 ppm の信号を選択的に観測することができた。また、 ^{19}F - ^7Li 間の双極子相互作用から、この -145 ppm の信号が LiF であると分かった。さらに、化学シフトや緩和時間解析から、 LiF の生成が常磁性種と関係があることが分かった。このようにこれまでに電池材料の固体 NMR には適用されていなかった交差分極法を適用することにより、正極-電解質間の Li イオンの交換を阻害する表面被膜成分である LiF の生成メカニズムの解明に寄与することが出来た。これは蓄電池の性能改良に極めて有用である。

⑨ in situ NMR システムの開発と応用

a. 正極の信号変化とデンドライトの生成成長の観測

LiCoO_2 合剤正極/リチウム負極の蓄電池を作製し、充放電測定を行いながら一定時間ごとの in situ ^7Li NMR 測定を行った。その結果を図 3.2-1-105 に示す。250 ppm と 0 ppm 付近の鋭いピークはリチウム負極及び LiClO_4 電解液の信号である。電解液の信号と重なる幅の広いピークは LiCoO_2 正極活物質の信号である。充電 (LiCoO_2 からの Li の引き抜き; $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$) によって、 LiCoO_2 信号の減少と 270 ppm に新しいピークの成長が確認できた。この 270 ppm のピークはリチウムデンドライトに起因すると考えられる。従って、充電によって LiCoO_2 正極からリチウムが脱離し、リチウム負極上にデンドライト状のリチウム金属が析出す

るということを実験的にその場観察することに成功した。この変化は可逆的であるが、放電時にはデンドライトの信号が一部残ることも分かった(図 3.2-1-105)。さらにサイクルを経るに従い、このデンドライトピークは成長することが分かった(図 3.2-1-106)。また、過充電に伴う電解液の分解などのその場観察も非破壊で可能であることが示された。以上の結果は、in situ NMR 法がデンドライトの生成や電解液の分解に鋭敏な解析手法であることを示しており、デンドライト発生メカニズムや発生条件を明らかにする、電解液への添加剤効果を評価するという目的で、今後の産業界への展開が期待される。

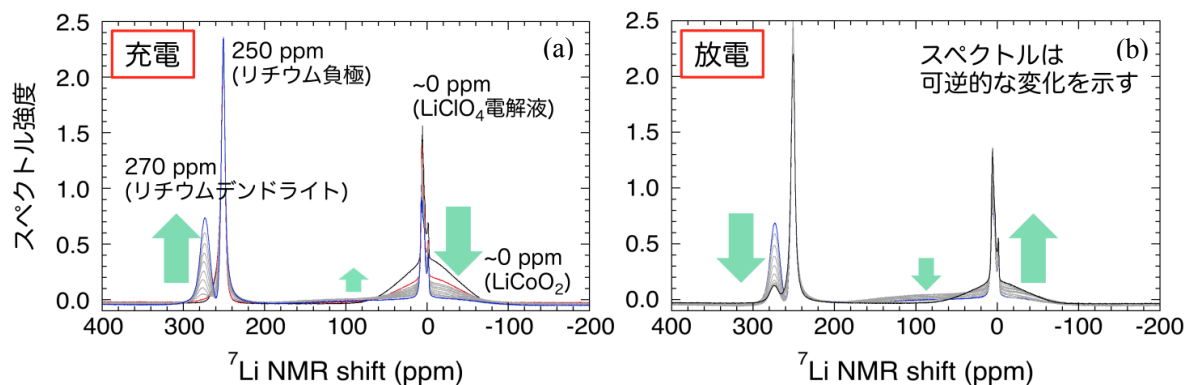


図 3.2-1-105 in situ ${}^7\text{Li}$ NMR スペクトル(4.3 V まで 0.1 C レートで 5 時間充放電) (a) 充電、(b) 放電

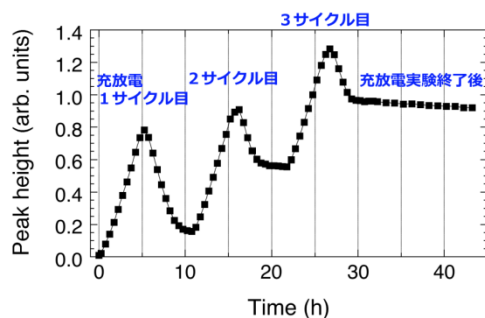


図 3.2-1-106 充放電サイクルに伴うデンドライト強度変化

これまで正極の変化を in situ NMR で明らかにしたという報告例がなかったが、超高磁場(14 T)の使用や電池の工夫によって、充放電反応における LiCoO_2 正極のリチウムの詳細な状態変化をとらえることに成功した。充電(リチウムの脱離)に伴い、 LiCoO_2 の信号強度の減少が見られた一方で、80 ppm 付近に中心を持つ幅の広いピークの成長が観察された(図 3.2-1-107)。このピークは電気伝導性を持った $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 相によるナイトシフト信号であると考えられる。このとき、 $0.0 < x < 0.25$ の領域(充電前半)では LiCoO_2 相と $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 相が共存することが確認できた。これは、in situ XRD 測定による報告と一致する。リチウムの脱離が進む($x > 0.25$)と $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 相の単相領域になり、さらに、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ の信号強度が単調に減少していき、充電 100% 状態では正極のリチウムの信号は全て消失することが観察された(図 3.2-1-108)。それぞれの信号を擬フーリエ関数で分離することで、 $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 相の相対比率を定量的に見積もることを試みた。また、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 相のピーク位置が充電深度に応じて変化することが分かった。この NMR シフトの変化は、in situ XRD による $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 相の格子定数の c 軸変化に対応していることが明らか

かになった。このことは、リチウムの脱離に伴って $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 相の c 軸が広がり、それに対応して $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 結晶構造の層間に残っているリチウムが感じる磁気遮蔽が弱くなり、ピーク位置が高周波数へとシフトするものと解釈される。さらに、 $x > 0.5$ では c 軸の短縮が報告されているが、NMR シフトもそれに応じて磁気遮蔽が強くなり、低周波数側へとシフトすることが分かった。このように、*in situ* NMR 法を用いることで正極/負極/電解液中のリチウムの変化を同時に非破壊でその場観察でき、電池作動中のイオンの状態変化を詳細に追跡することができることが示された。以上の結果は論文として投稿した。今後はリチウム以外の核種にも適用することで、革新型蓄電池の充放電反応解析へと展開することが期待される。

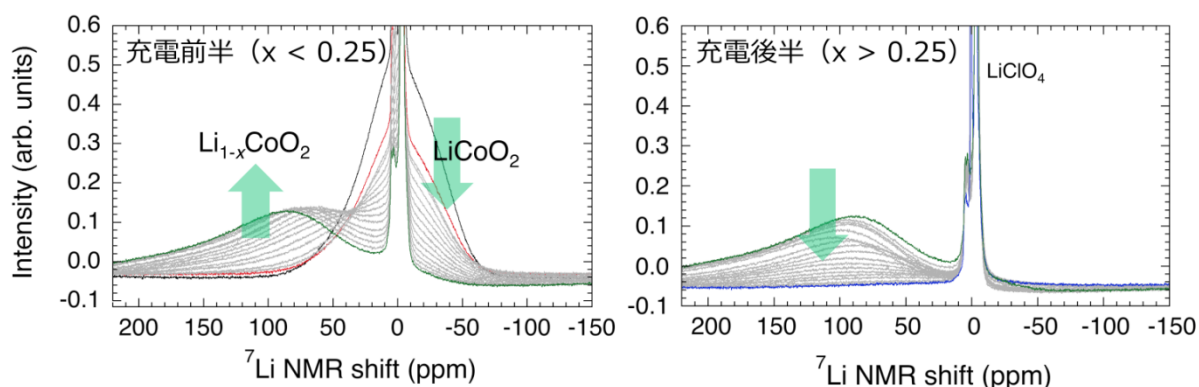


図 3.2-1-107 LiCoO_2 正極の *in situ* ^7Li NMR スペクトル(5.0 V まで 0.02 C レートで 50 時間充電)

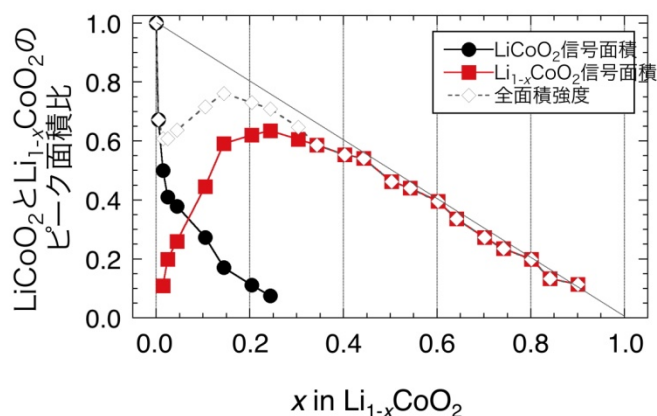


図 3.2-1-108 充電反応による LiCoO_2 と $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ピークの信号強度比の変化
(図 3.2-1-107 のスペクトルをピーク分離している)

(5) in situ 電子線ホログラフィー

本研究では、「ホログラフィー電子顕微鏡内で Li イオンモデル電池を充放電させながら電池内部の電位分布を解析する手法」を開発し、そこから Li イオン分布やその変化を知ることにより「電池起電力発生機構、充放電抵抗の本質、劣化機構等を解明し、優れた電池開発への指針を提供する」ことを目的としている。

リチウムは原子番号 3 番の軽元素であり、通常の透過電子顕微鏡はリチウム分布を観察する能力を持たない。X 線分光法 (EDS) でも検出は容易でない。電子線ホログラフィーは、ホログラフィー電子顕微鏡を用いて観察サンプルの干渉縞 (ホログラム) を撮影し、その干渉縞を画像解析することによって、サンプルが持つ電位分布や磁束密度の分布を描くことのできる方法である。リチウムが移動すれば電池内部の電位分布には変化が起こるため、電子線ホログラフィーによってその変化を電位分布として計測し、リチウム分布の変化を知ることが出来る。

① ホログラフィー電子顕微鏡による電位分布 (Li イオン分布) 静的計測基礎技術の確立

再委託先で作製された全固体型リチウムモデル電池をファインセラミックスセンターに持ち込み、大きさ 1~2mm 程度にカットし、その一部を集束イオンビーム法 (Focused Ion Beam 法 (FIB)) を用いて薄く加工して TEM 観察可能なサンプルを作製した。このサンプルをホログラフィー電子顕微鏡の試料ホルダーに取り付けて、電子顕微鏡の中で充放電させることができるように電気配線を行った。

図 3.2-1-109 に、固体電解質としてセラミックス固体電解質シート ($\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_y\text{Ti}_{2-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (室温におけるイオン伝導度 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ OHARA 社製))、正極として LiCoO_2 、負極として LiMn_2O_4 を用いたモデル電池に 1.2V の充電電圧を印加した場合の正極/固体電解質界面付近および固体電解質/負極界面付近の電位分布を示す。電位分布を見ると、正極側界面付近の電位差が非常に小さいのに対し、負極側には大きな電位差が生じており、ここにイオン移動の大きな抵抗があることがわかる。このように、電池の性能を決定する電極/電解質界面での電位分布 (イオン分布) が本研究によってはっきりと観察・計測できるようになった。これは、電池開発においていままだブラックボックスであった部分に光を当てることができるようになったことを意味している。これらの研究が進めば、何を改善すればイオン抵抗が小さくなるかなどの示唆が得られ、現実の電池開発に大きな寄与ができると考えられる。

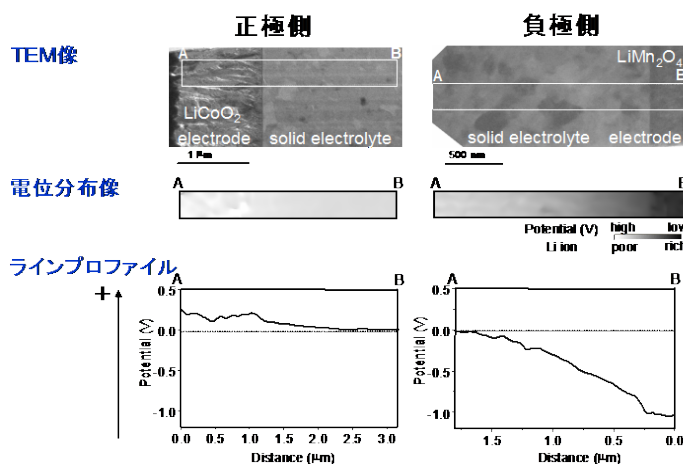


図 3.2-1-109 全固体型モデル電池の電極/固体電解質界面付近の電位分布。

② ホログラフィー電子顕微鏡による電位分布 (Li イオン分布) 動的計測基礎技術の確立とモデル電池の動的解析

上記のような電位分布の静的な解析に加え、動的に観察する手法を開発した。電子線ホログラフィーにおける画像解析は通常はパソコンを用いてマニュアルで行うが、解析条件を設定した後はすべてを自動で（一枚あたり 0.1 秒程度）行うシステムを作り上げた。

図 3.2-1-110 にこの「オンラインデジタルリアルタイム電子線ホログラフィーシステム」の模式図を示す。また、図 3.2-1-111 には、モデル電池に電子顕微鏡内で充放電させながら観察した電池内電位分布を示す。充電と放電によってイオンが移動し、電位分布に変化が起きていることがよくわかる。電位分布の表現方法や画質には改善の余地があるものの、イオン分布を示す電位分布像が動画で観察出来る目処が付いた。この方法を用いれば、将来電池内のイオンのダイナミクスを知ることができ、電池開発に非常に本質的な貢献ができると思われる。

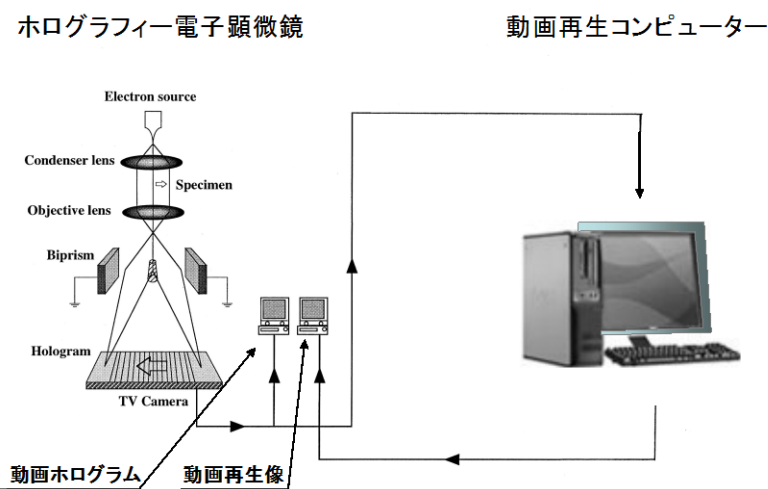


図 3.2-1-110 オンラインデジタルリアルタイム電子線ホログラフィーシステムの模

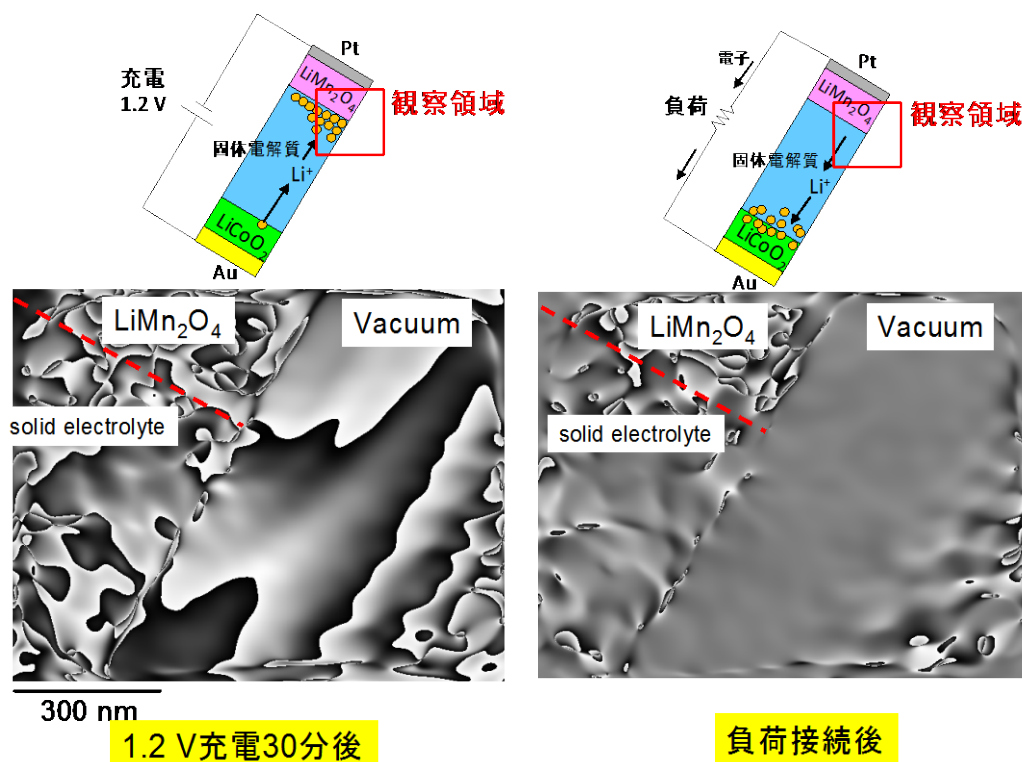


図 3.2-1-111 モデル電池に電子顕微鏡内で充放電させながら動的観察した電池内電位分布。

③ ホログラフィー電子顕微鏡によるモデル電池の電位分布解析と界面反応の高精度解析

電池の電気化学反応を解明するためには、電極/電解質界面近傍数十 nm 程度の領域の電位分布やイオン分布を正確に把握する必要がある。電子線ホログラフィーで求められる位相分布はほぼ電位分布に比例するので、定性的には位相分布像を電位分布像と考えて種々の考察を行うことができる。しかし、TEM 内で試料に電圧印加した際には試料周辺の 3 次元空間に広がる電位分布が電子線ホログラフィーで計測される位相分布に大きな影響を与え、試料内電位分布計測の精度をやや落とす要因になっていることが予備的なシミュレーションにおいて明らかになった。そこで、この影響を取り除き高精度の試料内電位分布計測を行うには、次のような手順で実験とシミュレーションを比較検討する必要があると考えた。

- 1) 非常にシンプルな形状の薄片試料に電圧を印加し、電子線ホログラフィー実験で位相分布計測を行う。
- 2) 実験に用いた試料と酷似した形状の仮想試料の内部に電位分布を仮定し、その周辺空間の電位を計算してから、電子線ホログラフィーで計測される位相分布をシミュレートする。
- 3) 種々の試料内電位分布モデルを作って位相分布をシミュレートし、実験的に求められた位相分布と最も近い位相分布を示す電位分布モデルを選ぶ。

以上の手順で得た電位分布モデルが試料内の真の電位分布であるという考え方にに基づき、以下の通りに実験とシミュレーションを行った。

・ Cu/LiPON/Cu モデル試料を用いた位相分布シミュレーション手法

実験に用いた試料と同じ大きさと同形状の試料を仮定し、試料に電圧印加したとき周辺の 3次元空間に形成される電位を境界電荷法によって計算した。さらに、試料および周辺の電位の影響を考慮した位相分布シミュレーションをおこなった。このとき、電子線の加速電圧、干渉領域、Cu 電極の電位をはじめとする各種パラメータは、実際のホログラフィー実験時の条件と一致させた。

ここでは、まず拡散二重層以外の LiPON 内の中央部電位を図 3.2-1-112 に示すように高電位側 Cu 集電体の電位のちょうど 1/2 の一定値に設定した。これは、液体の電解質の場合に一般に考えられている電位である。また、Cu/LiPON 界面の拡散二重層厚さは、便宜的に 25 nm と仮定した。この値は、先述の電子線ホログラフィーによる電位分布計測実験の解像度が約 30 nm であることから、この値に近く計算しやすい値として選んだ値である。つまり、拡散二重層厚さが LiPON 厚さに比べて大変薄いという仮定をした。本来は拡散二重層内の電位は集電体に与えた電位から電解質中央部分の電位に漸近する曲線を描くが、ここでは計算を簡単にするために集電体から直線的に変化するものとした。

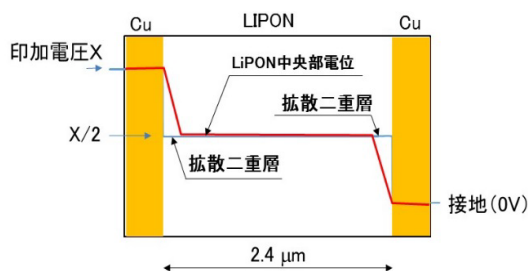


図 3.2-1-112 最初の位相分布シミュレーションで仮定した Cu/LiPON/Cu 電位分布モデル。

・ 実験とシミュレーションの比較による電解質の電位と拡散二重層厚さの検討

実験結果 (黒線・赤線) とシミュレーション (青線) 結果を重ねて図 3.2-1-113 に示す。どちらの場合も等電位であるはずの Cu 集電体内に電位勾配があるように見える。これは、試料への電圧印加により 3次元的に広がった空間電場の影響である。

さらに注意してみると、実験結果とシミュレーション結果に二つの違いが見られる。一つは、LiPON 内の位相値に関して、シミュレーション値より実験値のほうが低い傾向があることである。これは、LiPON 内の実際の電位がシミュレーションで仮定した「高電位側 Cu 集電体の 1/2」より低い傾向にあることを意味している。もう一つは、シミュレーション結果では当然のことながら全体が上下対称な位相分布となっているのに対し、GC 側 LiPON/Cu 界面の実験結果をよく見ると、この界面が低電位になっ

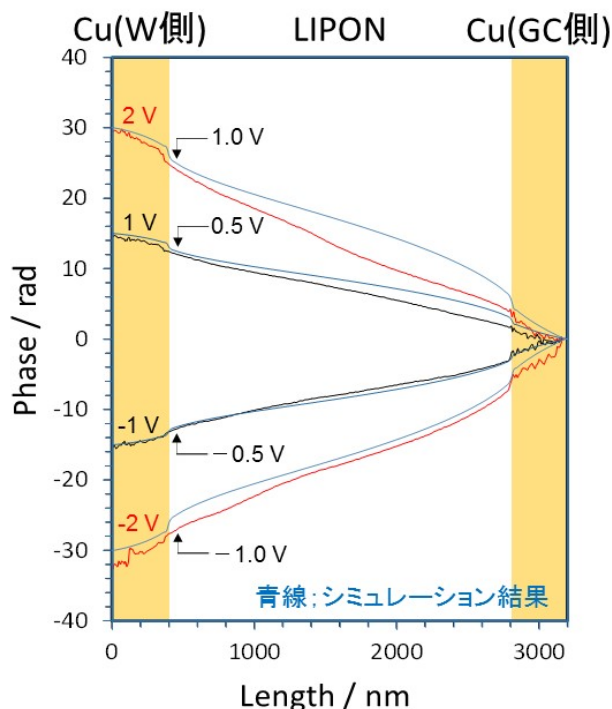


図 3.2-1-113 Cu/LiPON/Cu 位相分布の実験結果 (赤・黒線) とシミュレーション結果 (青線) の比較。LiPON 部に記入された電位値はシミュレーション時の LiPON 中央部の電位。高電位 Cu 集電体の 1/2 に設定。実験値とシミュレーション値に差が見られる。

た場合（図中で上半分）よりも高電位になった場合（図中で下半分）のほうが界面近傍に急峻な位相ドロップが見られることである。これは、拡散二重層の電位ドロップが低電位側より高電位側で大きく形成されていることを示唆している。

そこで、LiPON 内部の電位をある程度下げて再度計算を行うと、図 3.2-1-114 に示すように実験結果とシミュレーション結果の整合性がよくなった（W 側に 2V 印加したときの実験とシミュレーションのわずかな違いはリーク電流によるものであると考えられる）。

このように実験によって得られた位相分布とよく合ったモデル電位分布の様子を模式的に図 3.2-1-115 に示す。Cu 電極および LiPON 内部の電位はそれぞれ一定値で平坦な分布であり、Cu/LiPON 界面には拡散二重層と考えられる急峻な電位ドロップが形成される電位分布モデルである。これは、一般的に液体の電解質中で形成されるとされている電位分布であり、LiPON のような固体電解質中でもほとんど同様な電位分布モデルが成立していることを意味している。ただし、LiPON 内部の電位は先述の通り高電位側 Cu 集電体の電位の 1/2（黒線）より若干小さい値をとる傾向がある（赤線）。この傾向は、高電位側の Li 脱離による拡散二重層形成に比べ、低電位側の Li の充填による形成は起こりにくい事を示唆していると考えられ、正負両方のイオンが存在する液体中での挙動と異なる点であると考えている。

次に、Cu/LiPON 界面に形成される拡散二重層の厚さの考察を行った。シミュレーションモデルの拡散二重層を 5~500 nm に変化させ、それぞれ位相計算を行った。そこから得た各条件における Cu/LiPON 界面近傍の位相勾配を、実験で得られた位相勾配と比較した。ここでは、電位ドロップがより明瞭に現れた実験条件（接地側を高電位にした場合）での位相勾配に着目した。

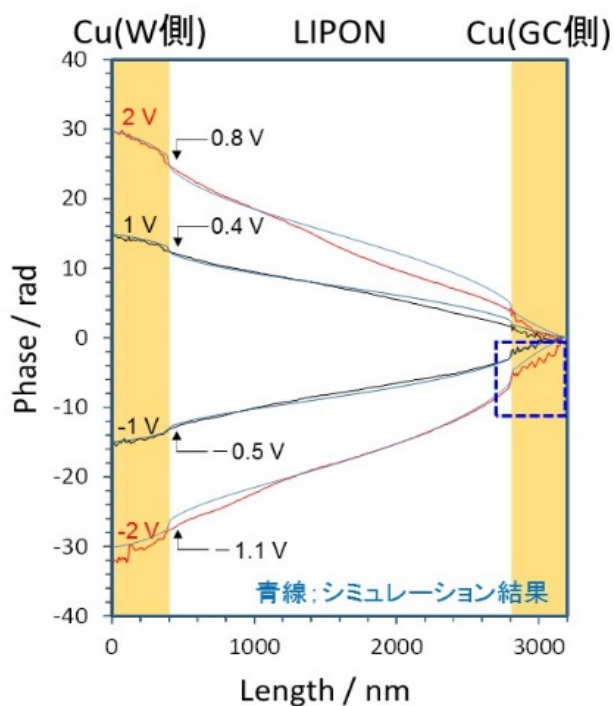


図 3.2-1-114 Cu/LiPON/Cu 位相分布の実験結果（赤・黒線）とシミュレーション結果（青線）の比較。LiPON 部に記入された電位値はシミュレーション時の LiPON 中央部の電位。高電位 Cu 集電体の 1/2 より低く設定。LiPON 部の電位値は LiPON 中央部

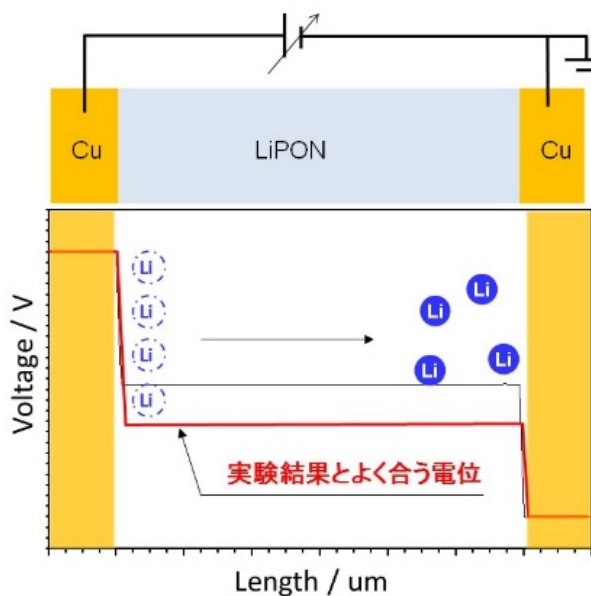


図 3.2-1-115 電圧印加時の固体電解質内部の電位分布（模式図）。

図 3.2-1-116 に拡散二重層部分の位相勾配の実験結果とシミュレーション結果を示す。これは図 3.2-1-114 の青点線の部分の拡大図に相当する。いずれの場合にも Cu/LiPON 界面に位相ドロップがみられる。計算結果では位相ドロップの勾配は二重層幅が狭くなるほど急峻になっており、二重層の厚さの情報がきちんと表現されていることが確かめられる。実験結果(赤線)と比較すると、二重層幅を 40 nm 以下と仮定してシミュレートした場合の位相勾配が、実験的に求められた勾配と合うことがわかる。実験結果を示す曲線の中央部分の凸凹は、測定試料の厚さ分布や画像解析の過程で入るノイズである。今回行った Cu/LiPON/Cu のホログラフィー観察の干渉条件の分解能は約 30 nm であるためこれ以上正確な二重層厚さ測定は困難であるが、二重層の厚さは数十 nm 以下であることが確かめられた。

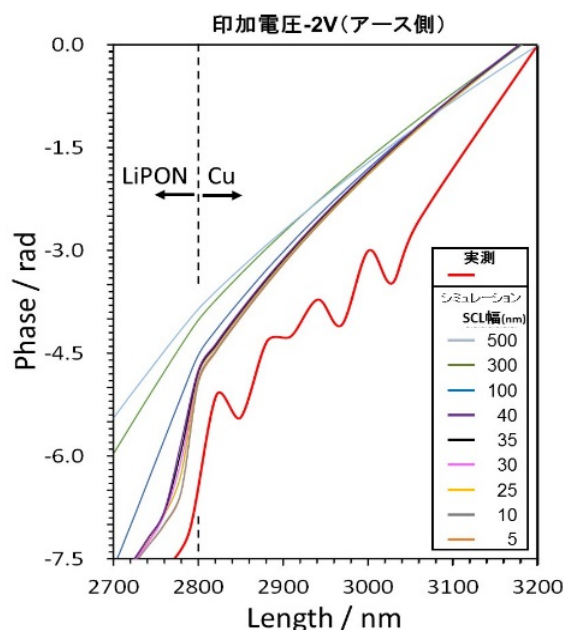


図 3.2-1-116 印加電圧-2V のときのアース側 LiPON/Cu 界面付近の位相分布の実験結果(赤線)とシミュレーション結果(赤以外の線)。図 7 の青点線の部分。実験結果は拡散二重層を 40nm 以下と仮定した場合のシミュレーション結果とよく合う。

④ 位置分解電子エネルギー損失分光法による

Li イオン分布と化学状態の解析

これまで *in situ* 電子線ホログラフィーを用いて充放電中の電池内部の電位変化を観察してきた。この電位変化が、間違いなく Li イオン分布の変化によるものであるという確認をしておくことは必要である。透過電子顕微鏡に最もよく設置され広く使われている元素分析装置はエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDS) であるが、この装置を用いて Li を検出することは困難である。それは、電子線照射で励起されて Li から放出される X 線のエネルギーが低く、また強度も弱いいため、十分な信号を検出することが難しいからである。そのかわりに、電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy、以下 EELS と記述) が Li の検出に利用できるレベルになってきた。これは、電子線が薄い TEM 試料を透過するとき電子が失うエネルギー値を計測することにより、電子線照射部分に存在する元素の種類や元素の価数変化 (損失エネルギー値の変化によって判断する) を計測する手法である。適当なサンプルと高い実験技術を使えば今日では Li 検出は可能であるが、計測中の外乱など種々の要因によって、計測されるスペクトル全体が低エネルギー側や高エネルギー側に頻りに動いてしまうことが知られており、信頼性の高い安定したデータを得るのはこの分野の専門家でも大変難しい。このため、サンプルの中の一つの視野の中の異なる部分からのエネルギー損失スペクトルを異なる時刻に計測して比べると、位置による違いなのか時刻による違いなのかを見極めることが困難になってしまう。

位置分解電子エネルギー損失分光法 (以下、位置分解 EELS と記す) はこの点を克服する計測手法である。図 3.2-1-117 に位置分解 EELS の模式図を示す。透過電子顕微鏡の中でサンプルを透過した電子線は、透過電子顕微鏡カラムの下に装着してある磁気プリズムで約 90 度偏向され

る。このとき、電子のエネルギーにより偏向角度が若干異なるため、サンプルのある一点を透過した電子線は電子線検出器上では損失エネルギー値を横軸にした一本の輝線となる。位置分解 EELS は、透過電子顕微鏡の像面に細い矩形のスリットを挿入し、試料上の異なる位置におけるスペクトルを 2 次元検出器上の異なる位置に投影するようにしたものである。この方法によれば、縦軸はサンプルの中の位置、横軸は損失エネルギー値を表すスペクトルの集合図(位置分解 EELS 像) が得られる。これは矩形スリットの長手方向にライン分析したのと同じ意味を持つが、細く絞ったビームをラインスキャンするのとは異なり、すべての位置におけるスペクトルを同時に計測しているため、計測時刻の違いによる誤差がなく、位置による元素分布の違いやその電子状態を高い信頼性をもって計測することができる。

また、この手法は、元素の電子状態が変化した場合にも、その状態変化を可視化できる特長を持つ。たとえば、Li イオン電池の場合には、Li イオンが電極内に挿入/脱離すると、イオンの電荷を補償するために遷移元素など他の元素の電子状態が変化する。位置分解 EELS を用いれば、Li イオンの濃度分布と他の元素の電子状態変化を同時に可視化することができ、どのような電気化学反応が局所的に起きているかを観察することができる。

まず、厚さ 90 μm の固体電解質シート ($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Ti}_{2-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (LTP) : (株) OHARA 社製) の片面に LiCoO_2 を PLD で 800nm 蒸着し、その上に集電体として金 (Au) をスパッタ蒸着

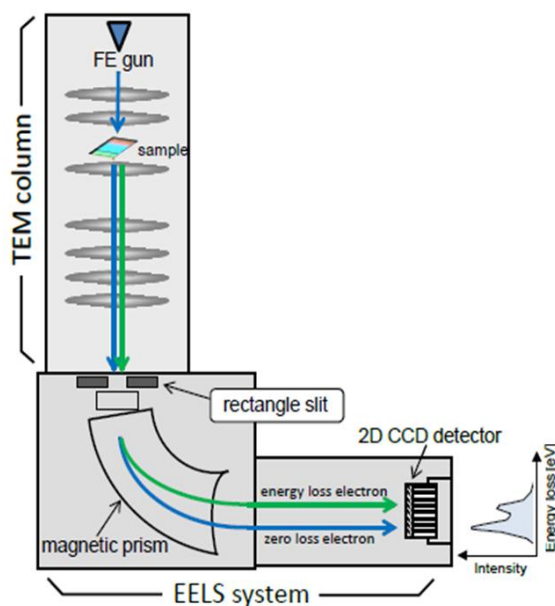


図 3.2-1-117 位置分解 EELS の模式図。

した。固体電解質シートのもう一方の面には集電体である白金 (Pt) をスパッタ蒸着した。この状態で Au-Pt 間に電圧を印加すると、シートの負極側に Li が過剰挿入され、不可逆分解した部分が負極活性物質として作用する。本研究では、50 回 CV サイクル (0V→2V→0V、掃引速度: 40mV/min) を行い、「その場形成負極」が形成された後、負極近傍の切片を集束イオンビーム装置 (FIB) により取り出し TEM 観察用に薄片化した。このサンプルの観察を加速電圧 300kV のホログラフィー電子顕微鏡 (Hitachi-HF3300) を用いて行った。

図 3.2-1-118 に本実験で用いた全固体 Li イオンモデル電池の断面模式図を示す。また、図 3.2-1-119 に上記のとおり 50 回充放電させたときのサイクリックボルタモグラム (CV) を示す。電池として健全な充放電ができていることがわかる。

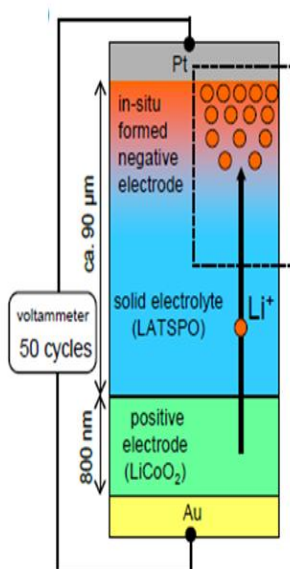


図 3.2-1-118 本実験で用いた全固体 Li イオンモデル電池の断面模式図。

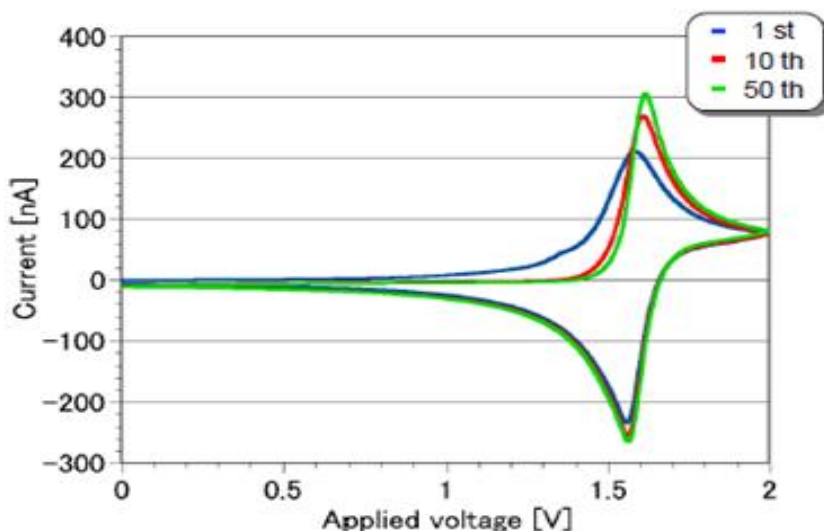


図 3.2-1-119 50 回充放電させたときのサイクリックボルタモグラム

本実験では、通常の TEM 観察、電子回折を用いて、その場形成負極の結晶構造の変化等を観察し、さらに位置分解 EELS 装置を用いて、その場形成負極／電解質界面近傍の Li 濃度分布と他の元素の電子状態変化を同時観察した。

図 3.2-1-120 (a) に負極側近傍の TEM 像を示す。固体電解質シートは結晶化ガラス電解質であるため、結晶グレインを示す白と黒のコントラストが観察されるが、Pt 界面近傍約 400nm の領域では、一様なコントラストが観察される。図 3.2-1-120 (a) の B および C の領域から撮影した電子回折パターンを図 3.2-1-120 (b)、図 3.2-1-120 (c) に示す。一様なコントラストを示す領域からのパターン (図 3.2-1-120 (b)) では回折斑点が無く、完全にアモルファスになっていることがわかる。また、図 3.2-1-120 (a) の矢印に示した部分にはクラックも観察された。以上の観察から、上記の約 400nm の領域で Li イオンが過剰に挿入され、その結果結晶が壊れアモルファスになり「その場形成負極」が形成されたものと考えられる。その場形成負極は、一旦形成されると元の固体電解質に戻らないことが知られていたが、今回の観察でその理由 (アモルファスに

構造変化する) が明らかとなった。また、クラックが形成されていることから、その場負極形成時には、これ以上の値の電圧印加をしたり電圧印加速度を上げたりしないほうがよいことが示唆される。

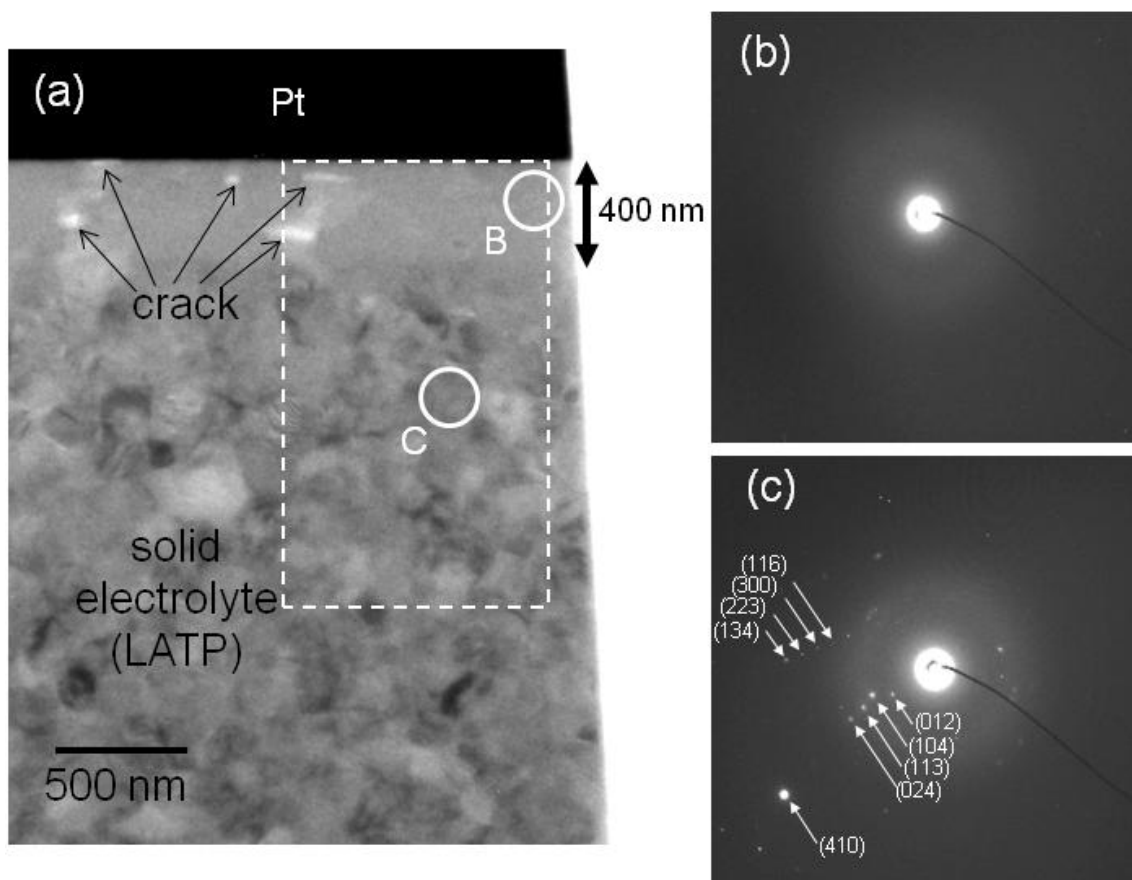


図 3.2-1-120 その場形成負極/LICGC 界面近傍の TEM 観察。(a) 界面近傍の TEM 像、(b) その場形成負極から撮影した電子回折パターン、(c) LICGC からの電子回折パターン。

図 3.2-1-120 (a) の白破線で囲まれた部分について位置分解 EELS 測定を行った。その結果を図 3.2-1-121 に示す。図 3.2-1-121 (a) は TEM 像である。図 3.2-1-121 (b) は、Li の信号強度を示しており、その場形成負極の領域で Li の濃度が高くなっていることがわかる。図 3.2-1-121 (c) には、Ti の L_2 、 L_3 エッジ付近のスペクトルを示す。Li 濃度が高くなっている領域で、 L_2 、 L_3 スペクトルのケミカルシフトが観察される。これは、Li イオンの挿入により、遷移元素である Ti が電荷を補償し、 Ti^{4+} から Ti^{3+} に価数変化したことを示している。図 3.2-1-121 (d) には酸素の K エッジ付近のスペクトルを示す。スペクトルピーク "a" も、わずかに低エネルギー側にシフトしていることがわかる。つまり、酸素も Li 挿入に伴う電荷補償に寄与していることを示している。また、スペクトルピーク "b" は大きく低エネルギー側にシフトしている。O-O の平均距離が変わるとシフトすることが一般に知られており、詳細な解析の結果、Li 挿入により O-O の平均距離が最大 30pm 広がっていることがわかった。

以上の解析結果により、その場形成負極の結晶構造変化、Li 濃度分布、Ti と O の電子状態変化、O-O の平均距離の拡大を直接観察することができ、その場形成負極の形成に伴う電気化学反応のメカニズムがわかった。今後、この手法を充放電中のその場観察にも応用し、局所的な電気化学反応を動的に捉えたいと考えている。

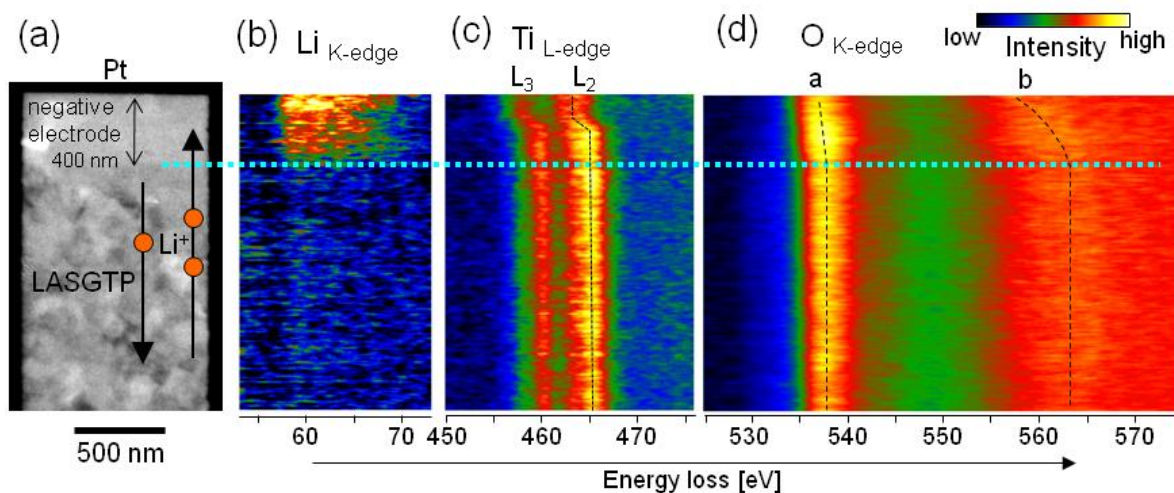


図 3.2-1-121 位置分解 EELS によるスペクトル像。(a) TEM 像、(b) Li K-edge のスペクトル像、(c) Ti L-edge のスペクトル像、(d) O K-edge のスペクトル像。

図 3.2-1-122 に位置分解 EELS の Li 分布像から得られた Li プロファイルと電子線ホログラフィーで得た電位分布を示す。この 2 つの図はほぼ上下対称であり、Li の濃度が高いほど電位が低くなっていることがわかる。このように、電子線ホログラフィーで得られる固体電解質中の電位分布は Li 分布を示していることが明らかになった。

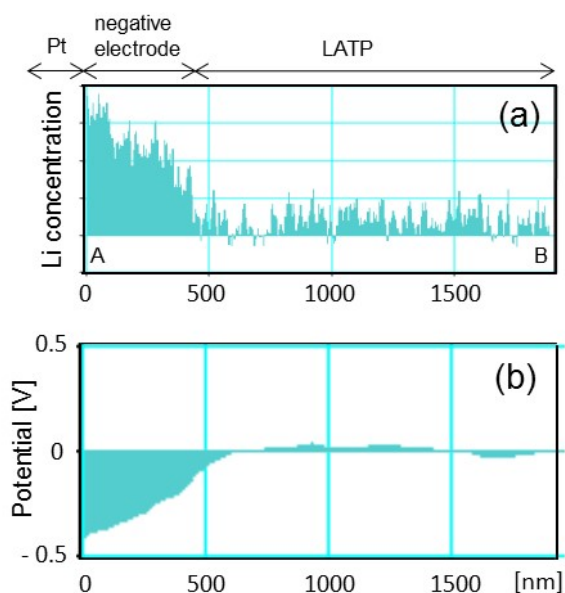


図 3.2-1-122 その場形成負極の電位分布とイオン分布の関係。(a) 位置分解 EELS で求めた Li イオン分布。(b) 電子線ホログラフィーで得た電位分布。これらは良く一致し、イオン分布が電位分布を形成していることがわかる。

次に、TEM 内で電池を充放電させながら *in situ* 位置分解 EELS 計測を行い、最初の 1 回目の充放電中の Li 濃度分布の変化を測定した。バルク試料の負極側の一部分(図 3.2-1-123 (a)の赤枠部分)を FIB で薄片化し、電圧印加用の TEM ホルダーに固定した。図 3.2-1-123 (b1) は TEM 内で充放電測定を行った時の電池電圧の時間変化、図 3.2-1-123 (b2)は充放電電流 (実線、左軸) と総電荷量 (破線、右軸) の時間変化を示す。電圧が 2.0 V に達するまで定電流 (80 nA) で充電を行った後、2.0 V に保って定電圧充電を 7.5 時間行った。その後、定電流 (-80 nA) で放電を 0.5 時間程行った後、電圧を 0.0 V (短絡) に保ち更に放電を 11 時間行った。図 3.2-1-123 (c)-(1)~(7)は、図 3.2-1-123 (b1)の(1)-(7)の各点において取得した負極側の Li-K 端の位置分解 EELS 像を示す ((c)-(1)充電前、(c)-(2)~(5)充電状態、(c)-(6)(7) 放電状態)。充電によって Li が負極側固体電解質に徐々に蓄積し、その蓄積幅が約 400 nm に広がっている様子がわかる (図 3.2-1-123 (c)-(2)~(5))。放電 (図 3.2-1-123 (c)-(6)(7)) では Li が一部脱離して濃度分布が平坦になるように拡散していることがわかる。Li-K 端の積分強度の増減は、マクロ測定での総電荷量 (図 3.2-1-123 (b2)の破線、右軸)と傾向が一致した。Li がトラップされた 400 nm の領域が「その場形成負極」である。今回直接観察したリチウムイオン分布の変化は、電子線ホログラフィーで計測された電位分布形状変化とよく合う。

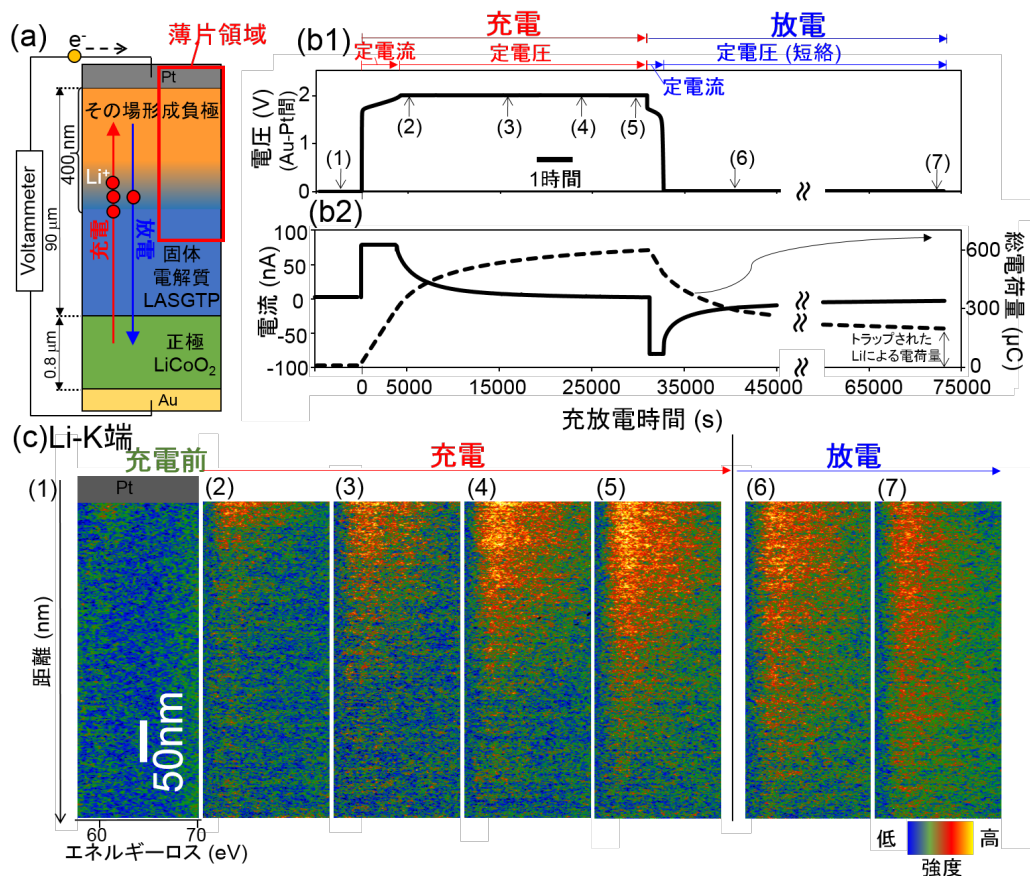


図 3.2-1-123 *in situ* 位置分解型電子エネルギー損失分光法によるその場負極形成時の Li 濃度分布解析。

- (a) Li イオン電池の模式図。
- (b) TEM 内で行った充放電曲線。((b1) 電圧の時間変化、(b2) 充放電電流 (実線、左軸) と総電荷量 (破線、右軸) の時間変化)。
- (c) Li K-edge の位置分解 EELS 像の充放電による変化 ((1) 充電前、(2)~(5) 充電状態、(6) (7) 放電状態)。

(6) 計算科学手法に基づいた高度解析と材料挙動のシミュレーション

① 全体総括

本研究開発では、蓄電池の構成材料について、時間・空間の階層構造に応じて、様々な高度解析技術を駆使している。このような最先端の高度解析においては、得られた測定結果のもつ意味を定量的かつ正確に解釈する必要がある。そのためには、得られた測定結果に対してフィッティングにより解析するだけでは不十分であり、非経験的な理論計算手法に基づく解析と組み合わせる考察を行うことが不可欠である。また、その理論計算手法も、個々の高度解析技術に特化したものではなく、広範な高度解析技術に対して適用可能な、汎用的かつ普遍的な理論計算手法を用いることが重要である。そこで本研究開発では、非経験的な理論計算手法として第一原理計算を用いた。全ての物質は原子核と電子から構成されており、したがって、蓄電池の研究開発において対象となる全ての物理的・化学的性質は、物質中の電子の挙動に支配されている。第一原理計算とは、このような物質中の電子の挙動や物質の性質を、量子力学の基本原則のひとつである密度汎関数理論に基づいて、経験的パラメータを用いずに解く計算手法のことである。

本研究開発では、「蓄電池材料の熱力学・速度論シミュレーション」、「電子分光スペクトルの理論計算」、「電子密度・スピン密度の理論計算」の3つの主題について技術開発を進めてきた。「蓄電池材料の熱力学・速度論シミュレーション」では、蓄電池材料の理想結晶バルクに対して、第一原理計算による熱力学的安定性の評価と、反応の素過程となる原子ジャンプをシミュレーションする手法を開発してきた。新規な蓄電池反応系を開発し、その蓄電池の性能向上と劣化抑制を図るためには、蓄電池で用いられる材料の基本的性質である熱力学的性質や反応過程の把握が必要である。特に革新型蓄電池の開発においては、実際に起こる電池反応系が明らかでない場合が少なくないことから、計算科学手法を用いた熱力学的性質の理論計算と、それから導かれる電位の予測が有用な情報となる。また、「電子分光スペクトルの理論計算」および「電子密度・スピン密度の理論計算」においては、シンクロトロン放射光やパルス中性子線を用いた高度解析技術で得られる電子分光や回折実験に対して、その測定結果がもつ意味を定量的に解釈するために、第一原理計算を用いた XAFS シミュレーションや電子密度・スピン密度解析手法を開発してきた。測定結果に対するフィッティングではなく、量子力学の基本原則に基づいて理論的に計算する手法を用いることにより、また、第一原理計算を用いた未知化合物の熱力学的安定性に関する知見を併用することにより、測定結果の正しい解釈を可能としてきた。

さらに、革新型蓄電池の開発に対してさらに有用な材料設計指針を与えることができるよう、確立した各シミュレーション手法を高度化した。具体的には、現実の蓄電池材料において問題となる格子欠陥や活物質・電解液界面の構造とその安定性を評価するために、「蓄電池材料における格子欠陥の理論解析」および「蓄電池活物質の界面構造の理論解析」の技術開発を行った。これにより、理想的な結晶だけでなく、格子欠陥や界面などの構造の乱れを考慮した、現実の蓄電池材料の解析と性能予測を可能とし、革新型蓄電池の材料検討においてより有用な情報を与えることができるようになった。また、「電子分光スペクトルの理論計算」および「電子密度・スピン密度の理論計算」を統合・深化させ、「高度解析技術測定の理論解析の高度化」を3つ目の主題として技術開発を行った。ここでは、格子欠陥や界面などの乱れた特異的局所構造に着目し、このような局所構造の実験的測定条件と対応した電子分光スペクトルや電子密度などが得られるように計算手法を深化させた。

さらに深化させ、結晶相の蓄電池材料だけでなく、非晶質相の蓄電池材料について、第一原理

計算と高度解析技術を用いた測定を融合して構造解析手法「第一原理計算と高度解析技術測定の融合による非晶質構造解析」の開発に着手した。これにより、電解液や非晶質活物質などの構造解析と性能予測が可能になると見込まれている。以下、それぞれの主題について研究開発の成果を示す。

② 蓄電池材料の熱力学・速度論シミュレーション

蓄電池の性能向上をはかり、また、性能劣化を改善するためには、その反応過程の把握が必要である。特に高出力用途においては、熱力学に基づく静的な考察だけでは不十分であり、反応過程を速度論的に考察することも不可欠である。そのために、平成 21 年度から 23 年度にかけて、LIB の正極活物質に対して、第一原理計算による熱力学的安定性の評価と、反応の素過程となる原子ジャンプのシミュレーションを行った。

正極活物質である遷移金属酸化物に対する第一原理計算は、これまで多くの成功を収めてきたものの、遷移金属酸化物の本質である局在化した $3d$ 電子の取り扱いに課題があることが知られている。量子力学の問題は、本来、多体問題であり、解くことが極めて困難な問題である。密度汎関数理論では、このような多体系のエネルギーや物性は電子密度の汎関数として表されるが、現実には、多体の電子間相互作用を近似する必要がある。局所密度近似や一般化密度勾配近似が一般に用いられているが、これらの近似では局在化した $3d$ 電子を精確に取り扱えず、絶縁体である物質が金属となったり、誤ったスピン状態を予測したりするという問題があった。近年、この問題に対し、Hubbard モデルに基づく取り扱い(DFT+U 法)や、Hartree-Fock 法との複合化(ハイブリッド法)が提案されている。本研究開発では、正極活物質に対する第一原理計算の実施に当たり、その電子間相互作用の近似の最適化を図るために、DFT+U 法とハイブリッド法を検討した。ハイブリッド法は世界最先端の第一原理計算手法であり、世界的にも研究報告例は少ない。ハイブリッド法を適用することにより、遷移金属酸化物のバンドギャップやスピン状態を正しく計算できた。また、理論的に求めた格子定数は、実験結果との差が 0.5%以下と高い精度で求めることができた。しかし、従来の第一原理計算手法と比べておよそ 100 倍の計算時間が必要であった。一方、DFT+U 法では、計算時間は従来の第一原理計算手法とほぼ同じであり、また、ハイブリッド法と同じく、局在化した $3d$ 電子の電子状態は適切であった。格子定数は実験結果を約 1%過大評価したが、実際の研究開発においては有効な精度を有していた。また、単にハイブリッド法で電子状態を求めるよりも、DFT+U 法で適切な電子状態を求めておき、これを出発点としてハイブリッド法を適用することで、全体の計算時間を半分以下に短縮できることがわかった。したがって、一般的な用途では DFT+U 法が十分に有効であり、慎重な検討が必要な場合は DFT+U 法に続けてハイブリッド法を適用することが有効であるという、今後の第一原理計算の技術方針を確立することができた。

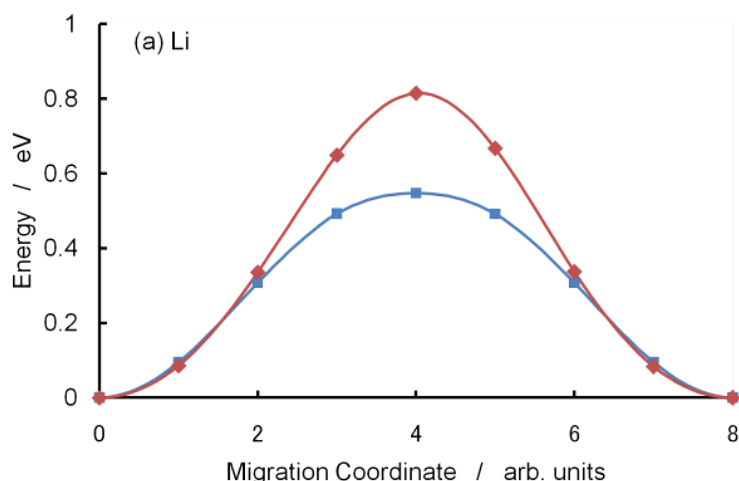
材料の熱力学的安定性を考察するためには、熱力学データが必要である。しかし、遷移金属酸化物の熱力学データはほぼなく、あっても基準が不明確であるのが現状である。そこで、第一原理計算により熱力学データを推定することを検討した。第一原理計算による推定の精度を評価するために、熱力学データが知られている酸化鉄と酸化コバルトの酸化によるエンタルピー変化を評価した。結果を表 3.2-1-2 に示すが、実験データは室温での値であり、一方、第一原理計算の結果は絶対零度での値に相当するため、厳密な比較は困難である。しかし、その相対値であれば、第一原理計算により十分な精度で推定できることがわかった。熱力学データが得られていない活

物質に対して本手法を適用し、分解反応のエンタルピー変化から、熱力学的安定性を考察した。また、活物質の電位は熱力学データから求めることができるため、本研究開発の熱力学データの推定は、蓄電池材料の探索にも有用である。

速度論に基づく考察を行うために、反応の素反応となる原子ジャンプを、第一原理計算によりシミュレーションした。LIBの活物質の場合、リチウムイオンの移動速度は出力性能に関連し、一方、他の原子の移動速度は、性能劣化の要因となる副反応の進行速度に関連する。原子ジャンプのシミュレーションにはNEB法を用いた。一般に、第一原理計算ではエネルギーが低下するように原子を変位させ、安定な構造を探索する。しかし、原子ジャンプのシミュレーションでは、ジャンプ途中のエネルギーが高い状態を適切に探索する必要がある。この適切なジャンプ経路を探索する世界最先端の手法がNEB法である。NEB法を用いた第一原理計算により、マンガン系正極活物質中のLiイオンとOイオンのジャンプをシミュレーションした結果を図3.2-1-124に示す。それぞれのイオンについて、局所構造が異なる2種類のジャンプ経路をシミュレーションした。この活物質中では、Liイオンのポテンシャル障壁は約0.5 eVであった。一方、Oイオンの場合は2 eVと大きく、酸化物イオンの移動はほとんど起こらないことがわかった。また、局所構造の違いにより、ポテンシャル障壁が異なることも明らかとなった。この手法を活用することにより、蓄電池材料の設計指針を速度論の観点から得ることが可能である。

表 3.2-1-2 酸化鉄と酸化コバルトの酸化によるエンタルピー変化

酸化反応	実験値 (室温)	第一原理計算 (ハイブリッド法)
$4 \text{FeO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$	-563 kJ/mol	-365 kJ/mol
$6 \text{CoO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Co}_3\text{O}_4$	-394 kJ/mol	-206 kJ/mol



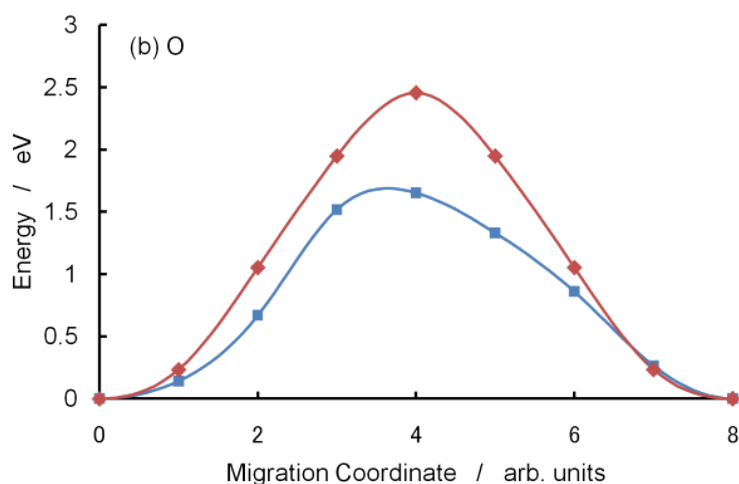


図 3.2-1-124 マンガン系正極活物質中のイオンジャンプにともなうエネルギー変化
(a)Li イオンのジャンプ、(b)O イオンのジャンプ

③蓄電池材料における格子欠陥の理論解析

開発した蓄電池材料の熱力学・速度論シミュレーションは、理想的な結晶の電極活物質を対象としたものである。この手法を用いることにより活物質の基本的性質を理論的に予測することが可能であり、革新型蓄電池の開発において有用な材料設計指針を与えることができるが、現実の材料開発においてはより詳細な情報も期待される。例えば、電極活物質がその構造中に格子欠陥を含むことは避けられないが、このような格子欠陥の存在により電池性能が大きく低下する事例が、LIBにおいて広く知られている。したがって、活物質中の格子欠陥の状態や熱力学的安定性を把握することは、現実の電極活物質の格子欠陥を制御し、さらには、蓄電池の性能向上や劣化抑制において重要となる。また、電極活物質に対して異種元素の添加や被覆を施すことにより蓄電池の性能向上や劣化抑制が試みられているが、このような異種元素添加や被覆材が活物質中の格子欠陥に与える影響を把握することも、電極活物質の格子欠陥を制御するために重要である。そこで、本研究開発では、蓄電池材料における格子欠陥濃度の評価手法の定式化に着手した。さらに、この評価手法を高度化し、温度や酸素分圧など任意の環境因子を考慮して格子欠陥濃度を評価できる技術を確認し、格子欠陥の熱力学的安定性をシミュレーションするソフトウェアを開発した。電極活物質に添加された異種元素を外因性格子欠陥として捉えることにより、異種元素の固溶限と添加元素が格子欠陥に与える影響を、温度や酸素分圧など任意の環境因子を考慮して評価できる技術を確認した。また、本手法で得られる格子欠陥構造と、原子ジャンプシミュレーションを統合することにより、格子欠陥が物質移動に与える影響について評価できる技術を確認した。本シミュレーションは、実験的パラメータを必要としない第一原理計算を基幹とするが、第一原理計算では温度や酸素分圧といった、通常の実験で制御する環境因子を考慮することができない。そこで、これらの環境因子を統計熱力学の枠組みにおいて取り込むことにより、格子欠陥の熱力学的安定性のシミュレーションを可能とした。

開発した格子欠陥の熱力学的安定性シミュレーションの適用限界を測るために、本手法を LIB の代表的な正極活物質である LiCoO_2 に適用した。格子欠陥の構造を適切に表すためには、可能な限り多くの原子からなる構造モデルを用いることが望ましい。しかし、第一原理計算の計算負荷は一般にかなり大きく、また、その計算負荷が原子数の 3 乗に比例して増大するため、用いる

ことができる構造モデルの大きさには限界がある。今回、必要な計算精度の範囲内において計算条件を最適化することにより、432 原子からなる構造モデルまで計算が可能であることを確認した。蓄電池活物質に対して 432 原子からなる構造モデルを用いた第一原理計算の報告は世界的にも未だない。ただし、多数の蓄電池活物質に対して、432 原子の構造モデルを用いて格子欠陥の熱力学的安定性をシミュレーションすることは、今日の計算機性能では必ずしも現実的でない。そこで、構造モデルのサイズに起因する誤差を適切に補正することにより、144 原子から 192 原子程度の構造モデルを用いても、432 原子の構造モデルと同等の精度を得ることができる補正手法を確立した。

続いて、格子欠陥の熱力学的安定性シミュレーションを、 LiCoO_2 に類縁の LIB 正極活物質に適用し、それらの活物質における格子欠陥化学を明らかにした。これには 144 原子からなる構造モデルを用いた。結果の一例として、 LiCoO_2 および LiNiO_2 中の格子欠陥平衡濃度の温度および酸素分圧に対する依存性を、図 3.2-1-125 および図 3.2-1-126 に示す。これらの結果より、 LiNiO_2 は LiCoO_2 に比べて還元されやすく、低酸素分圧下や高温において高濃度の格子欠陥が生じることがわかった。このことは、格子欠陥の少ない LiNiO_2 を合成するためには、相対的に低温・酸化雰囲気という適切な合成条件を設定する必要があることを意味しており、これは経験的に知られていた LiNiO_2 の合成条件と合致する結果である。以上のように、本シミュレーションを用いることにより、これまで経験的・定性的に知られていた LIB 正極活物質の合成条件についての知見を理論的かつ定量的に表すことができるようになったが、これは世界最先端の成果である。また、本シミュレーションは革新型蓄電池の活物質についても最適な合成条件に関する指針を与えることが可能であり、革新型蓄電池の材料開発において有用な情報を与えることができると期待される。

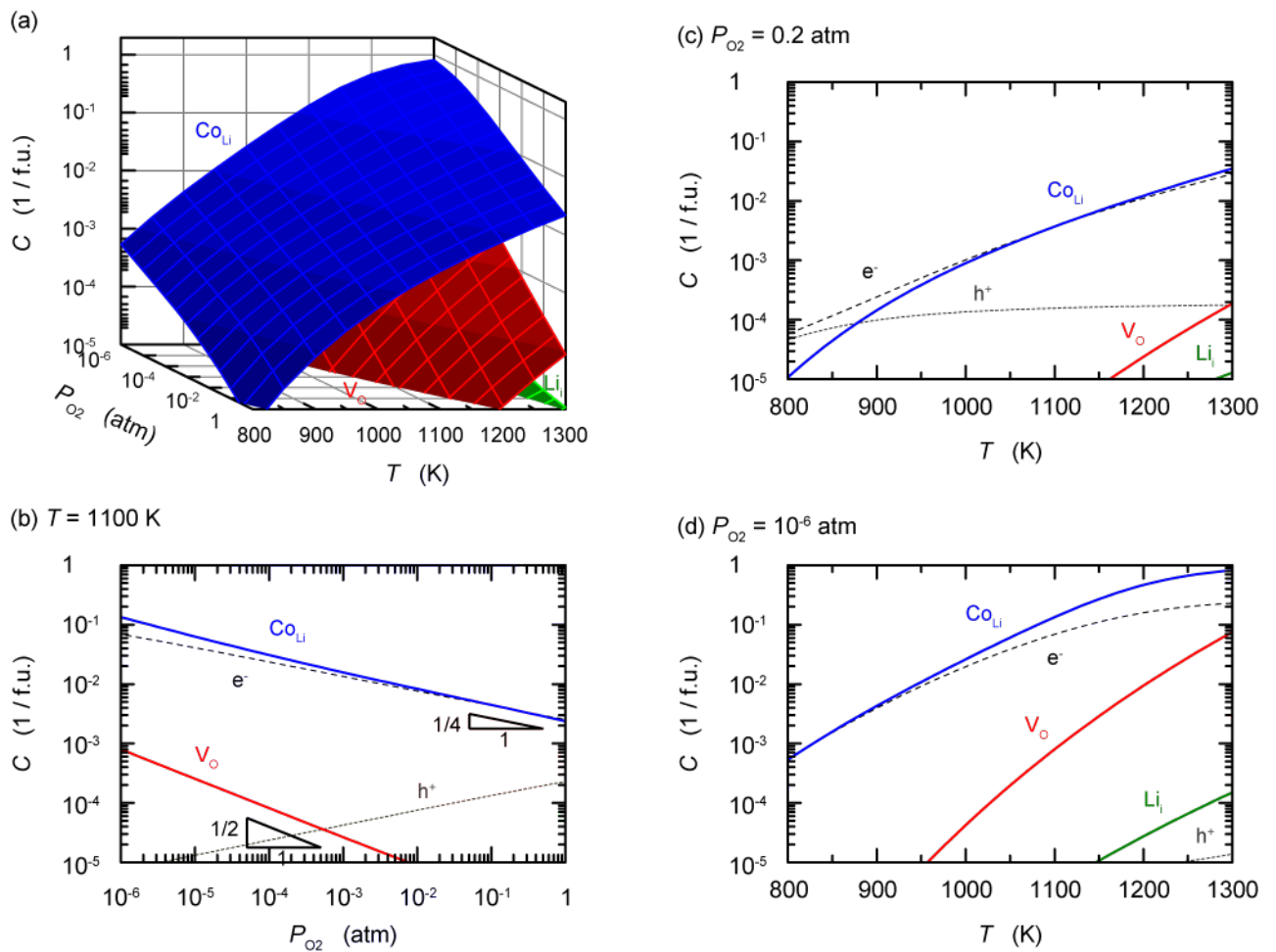


図 3.2-1-125 LiCoO₂ 中の格子欠陥の平衡濃度

(a) 温度および酸素分圧依存性、(b) 温度 1100 K における酸素分圧依存性、

(c) 酸素分圧 0.2 気圧における温度依存性、

(d) 酸素分圧 10^{-6} 気圧における温度依存性

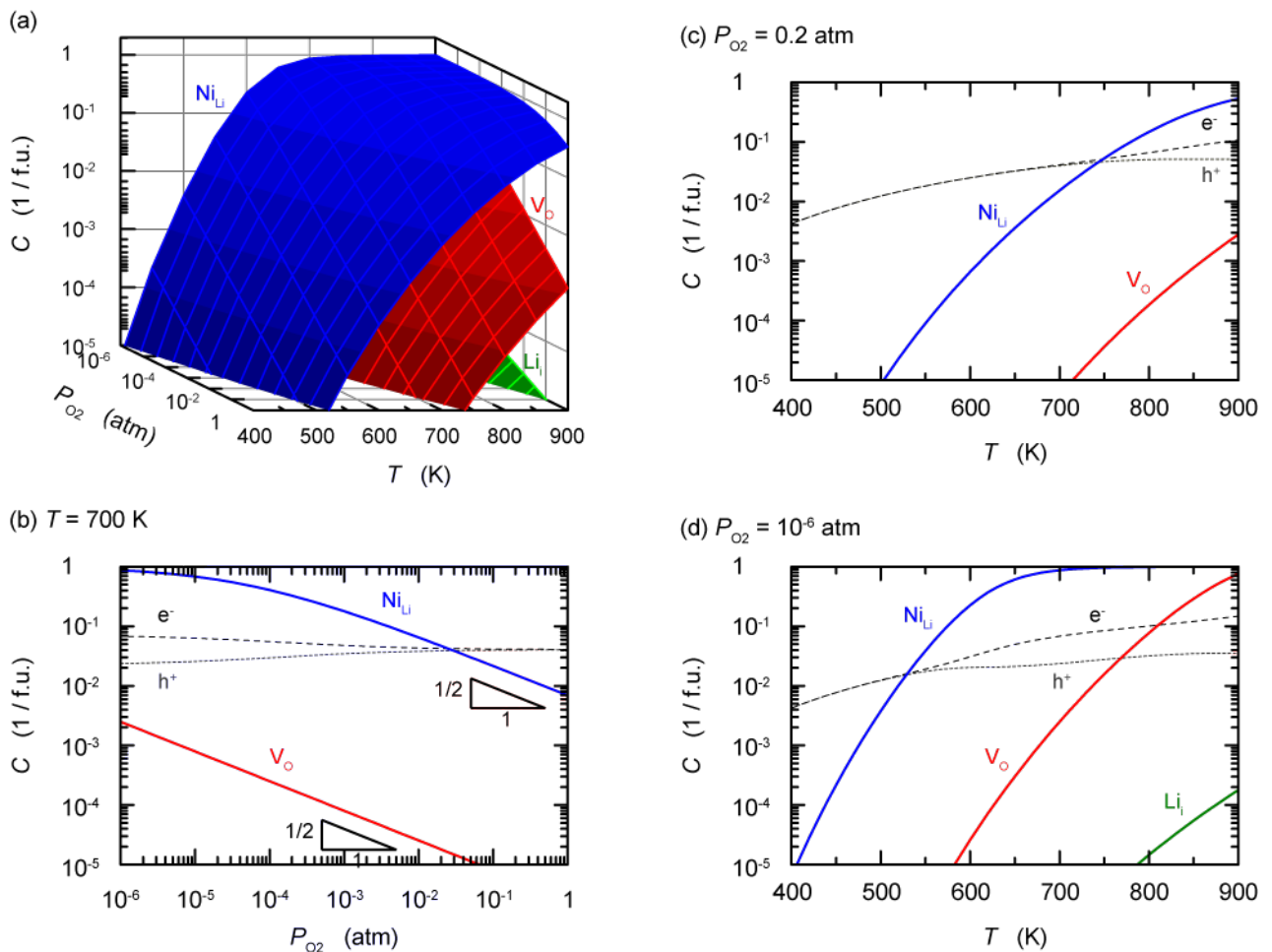


図 3.2-1-126 LiNiO₂ 中の格子欠陥の平衡濃度

- (a) 温度および酸素分圧依存性、(b) 温度 700 K における酸素分圧依存性、
 (c) 酸素分圧 0.2 気圧における温度依存性、
 (d) 酸素分圧 10⁻⁶ 気圧における温度依存性

LIB では電解液として有機溶媒が用いられているが、このような有機電解液中の化学環境は大気中の環境と全く異なるものであると考えられる。しかし、有機電解液中で電極活物質がどのような状態にあるかはほとんどわかっていない。そこで、格子欠陥の熱力学的安定性シミュレーションを用い、有機電解液中における活物質の格子欠陥濃度を評価した。図 3.2-1-127 および図 3.2-1-128 に、LiCoO₂ および LiNiO₂ 中の格子欠陥濃度の、電解液中の酸素化学ポテンシャルに対する依存性を示す。なお、実際の LIB で用いられている有機電解液中の酸素化学ポテンシャルは不明であるが、その主要成分である有機溶媒からおよそ -2.5 eV になると推測される。このような強い還元雰囲気下(低い酸素化学ポテンシャル)においては、LiCoO₂ では Li サイトのアンチサイト Co 欠陥(Co_{Li})の濃度が増加し、約 -1 eV よりも低い酸素化学ポテンシャルではほぼ 100% に飽和していることがわかった。このことは、LIB 有機電解液中では LiCoO₂ はもはや熱力学的に安定でなく、有機電解液と接触する界面においては Co が還元されることを示唆するものである。このような、実際の蓄電池中の環境下における格子欠陥の熱力学的安定性を理論計算で明らかにしたことは世界初の成果である。また、高度解析技術開発グループでは、蓄電池作動条件下での電極最表面の状態を、シンクロトロン放射光を用いてその場観察するための測定技術を開発

し、世界で初めて LiCoO_2 電極の最表面において Co が還元されていることを実験的に見出している。今回の理論計算は、その測定結果とも一致する結果であった。また、 LiNiO_2 は有機電解液中での不安定性が LiCoO_2 よりも顕著であり、より高い酸素化学ポテンシャルであっても欠陥が飽和することがわかった。このような有機電解液中での不安定性は LiCoO_2 や LiNiO_2 の本質的な性質であり、LIB の長期使用における性能劣化の一因であると考えられる。革新型蓄電池の開発においても、電極活物質の蓄電池作動条件下における格子欠陥化学を正確に理解することで、電池性能の劣化を抑制するための指針を与えるができ、そのためには今回開発した格子欠陥の熱力学的安定性シミュレーションが有用であると期待される。

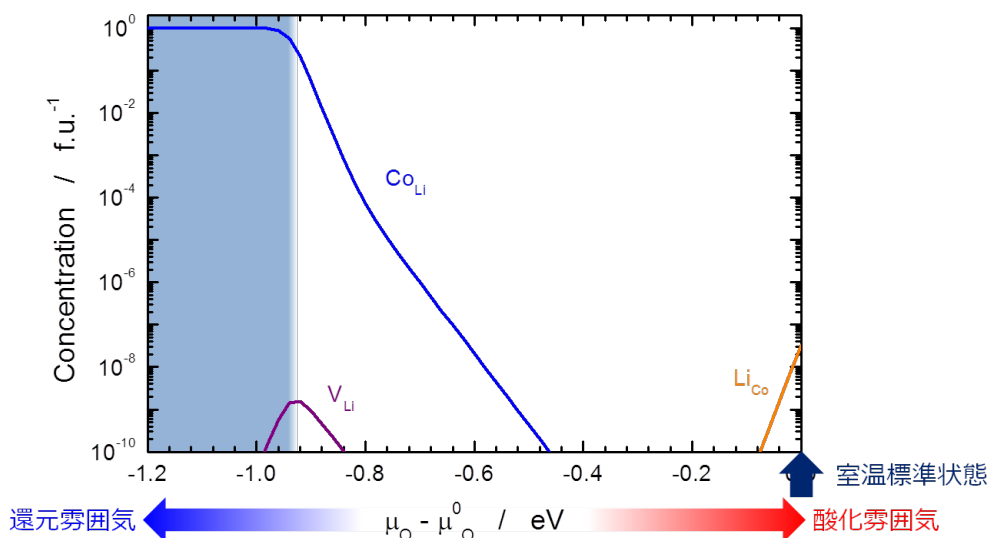


図 3.2-1-127 LiCoO_2 中の格子欠陥濃度

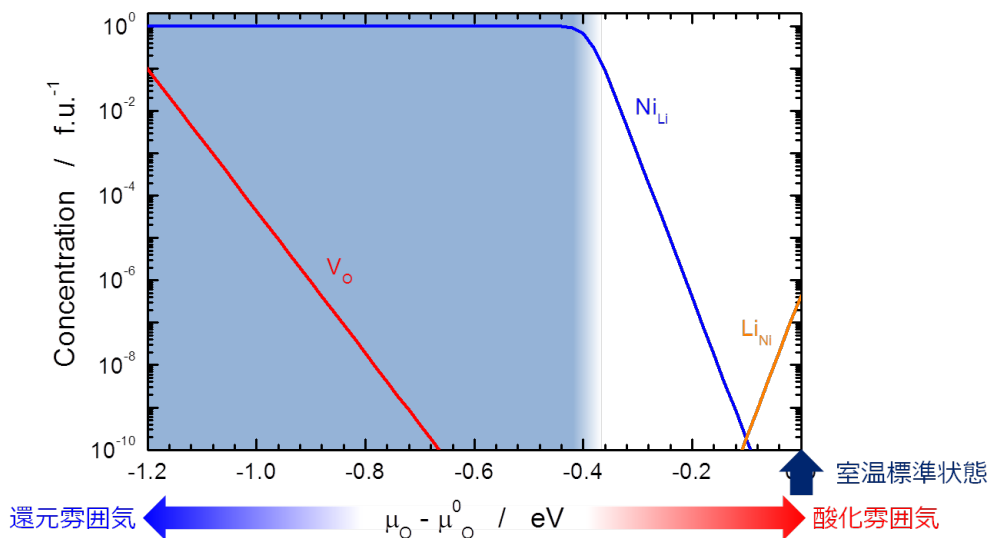
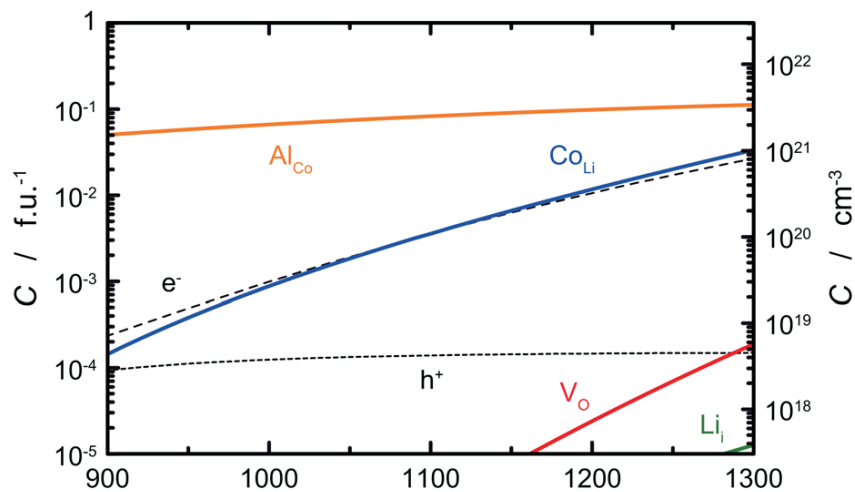


図 3.2-1-128 LiNiO_2 中の格子欠陥濃度

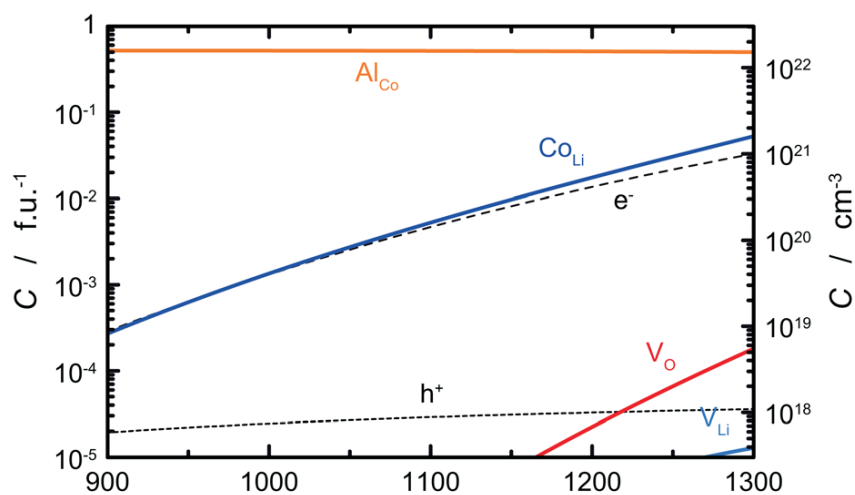
LIB では、電極活物質に対して異種元素を添加することにより、蓄電池の性能向上や劣化抑制が試みられている。このような異種元素添加は活物質中の格子欠陥に影響を与えるため、電極活物質の格子欠陥を制御するためには、添加元素の格子欠陥に対する影響を把握することが重要で

ある。また、蓄電池の性能向上や劣化抑制を目的として電極活物質の被覆もしばしば試みられているが、活物質と被覆材の組み合わせによっては、熱処理により被覆材が電極活物質と反応することが報告されており、異種元素の固溶に関する知見は電極活物質においても重要である。そこで、電極活物質に添加された異種元素を外因性格子欠陥として捉えることにより、異種元素の固溶限を格子欠陥と合わせて温度や酸素分圧など任意の環境因子を考慮して評価できる技術を確認した。図 3.2-1-129 に、 LiCoO_2 に Al を添加した場合の格子欠陥濃度の温度依存性を示す。格子欠陥濃度は温度および酸素分圧だけでなく、Li と Al の化学ポテンシャルに依存する。この Li と Al の化学ポテンシャルのバランスは、合成時や熱処理時における Li や Al の添加量として解釈することができる。条件(a)のように Li が過剰な化学環境の下では、 LiCoO_2 中の格子欠陥濃度は無添加の場合と変わらないものの、Al の固容量が 10%以下と小さいことがわかった。これは、Al を LiCoO_2 に添加しようとしているものの、過剰に存在する Li が Al と反応してしまうため、 LiCoO_2 への Al の固溶は抑制されてしまうことを示している。一方、条件(c)のように Al 添加量が多く Li が欠乏するような化学環境の下では、 LiCoO_2 中の Al 固容量は大きいものの、 LiCoO_2 中の格子欠陥、特に Li サイトのアンチサイト Co 欠陥(Co_{Li})の濃度が増加することがわかった。したがって、 LiCoO_2 への Al 固容量を高めつつ格子欠陥濃度を抑制するためには、条件(b)のような Li が若干の過剰である条件が適切であることがわかった。また、本シミュレーションにおいては、Al が Li サイトを置換固溶する場合と Co サイトを置換固溶する場合の両者を並行して評価している。その結果、 LiCoO_2 における Al の Li サイト固溶限は 10^{-10} 程度と極めて小さく、Al は Co サイトにのみ置換固溶することがわかった。このように、異種元素添加を考慮した格子欠陥の熱力学的安定性シミュレーションを用いることにより、添加元素の固容量と格子欠陥濃度の相関を明らかにし、適切な合成条件について指針を与えることに世界で初めて成功した。本シミュレーションは革新型蓄電池の活物質についても最適な合成条件に関する指針を与えることが可能であり、革新型蓄電池の材料開発において有用な情報を与えることができると期待される。

a) Al-doped LiCoO_2 with $\text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_5\text{AlO}_4$



b) Al-doped LiCoO_2 with $\text{Li}_5\text{AlO}_4 + \text{LiAlO}_2$



c) Al-doped LiCoO_2 with $\text{LiAlO}_2 + \text{CoAl}_2\text{O}_4$

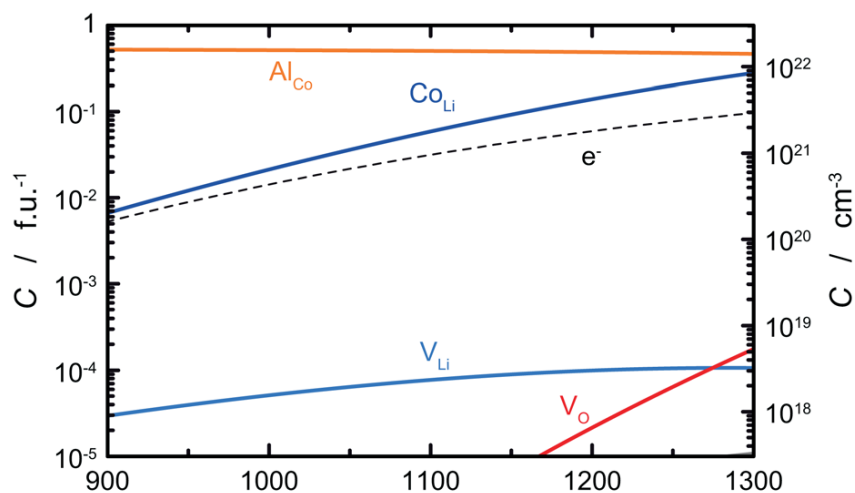


図 3.2-1-129 Al 添加 LiCoO_2 中の格子欠陥濃度の温度依存性

(a) Li 過剰条件 (Li_2O および Li_5AlO_4 と共存)、

(b) Li_5AlO_4 および LiAlO_2 との共存条件

(c) Li 欠乏条件 (LiAlO_2 および CoAl_2O_4 と共存)

また、本手法で得られた格子欠陥構造と、開発した原子ジャンプシミュレーションを統合することにより、格子欠陥が物質移動に与える影響について評価できる技術を確立した。図 3.2-1-130 に LiCoO_2 中の Li イオンのジャンプをシミュレーションした結果を、図 3.2-1-131 に Li サイトのアンチサイト Co 欠陥(Co_{Li})が存在する状況で Li イオンが Co_{Li} 欠陥の近傍にジャンプする場合のシミュレーション結果を示す。格子欠陥が存在しない場合、Li イオンがジャンプするときのエネルギー障壁は 0.58 eV であったが、 Co_{Li} 欠陥が存在する場合は 0.64 eV に増加し、 Co_{Li} 欠陥は Li 拡散の阻害要因となることがわかった。 LiCoO_2 では格子欠陥の有無によるエネルギー障壁の差は小さいものであったが、電極活物質の種類によってはエネルギー障壁の差が大きいものがあると考えられる。また、 Co_{Li} 欠陥自体の移動に対するエネルギー変化を図 3.2-1-132 に示すが、そのエネルギー障壁は 1.2 eV と大きく、Li 層に存在する Co イオンは極めて移動しにくいことがわかった。本シミュレーション手法により格子欠陥が電極活物質の速度論的性能に与える影響を予測することが可能であり、革新型蓄電池の電極活物質の開発および改良において有用である。

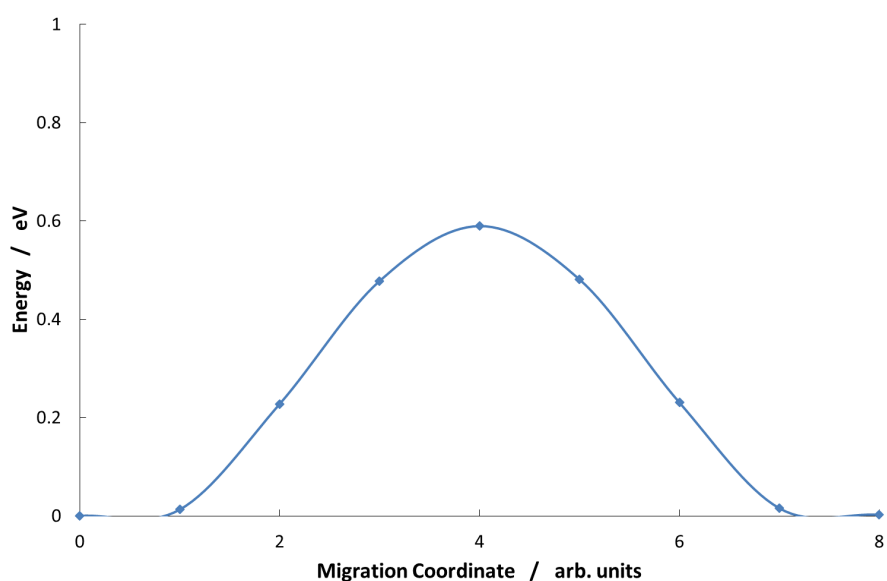


図 3.2-1-130 LiCoO_2 中の Li イオンジャンプにともなうエネルギー変化

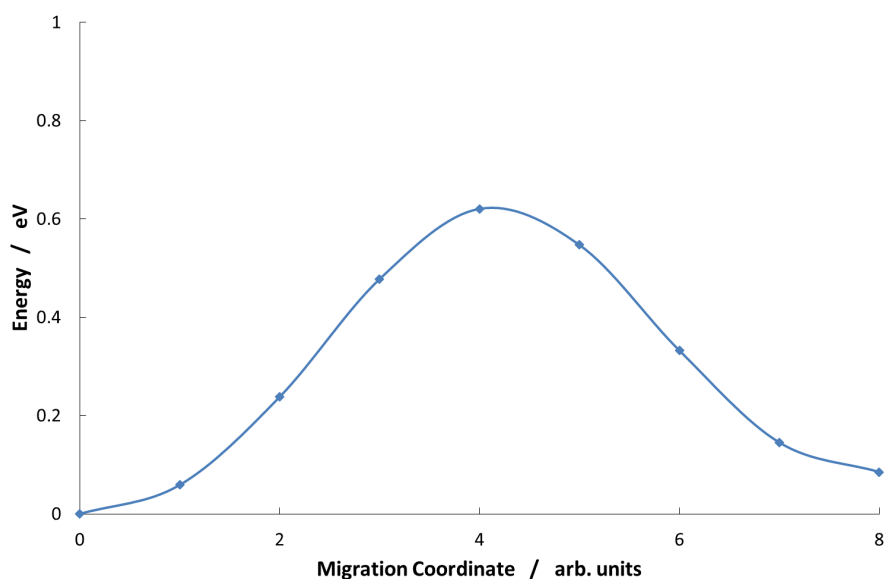


図 3.2-1-131 LiCoO_2 中の Co_{Li} 近傍への Li イオンジャンプにともなうエネルギー変化

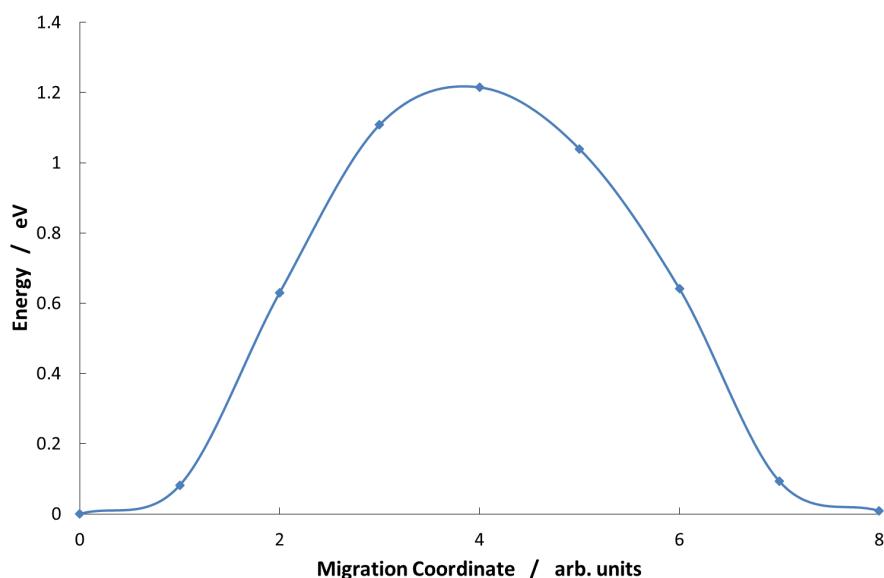


図 3.2-1-132 LiCoO₂ 中の Co_{Li} のジャンプにともなうエネルギー変化。

④蓄電池活物質の界面構造の理論解析

上述したように、LIB など有機電解液を使用する蓄電池中の化学環境は、大気中の化学環境と大きく異なる。格子欠陥の熱力学的安定性シミュレーションにより、LiCoO₂ や LiNiO₂ はバルクの性質として有機溶媒中で本質的に不安定であることが示されたが、有機電解液と接触する界面の構造が具体的にどのようなものであるのかは不明である。この活物質・電解液界面の具体的な構造は、蓄電池充放電反応やその劣化機構を解明する上で重要であるが、活物質・電解液界面というナノメートルスケールの構造を実験のみで解明することは極めて困難であり、計算科学手法を加えて相補的に解明することが期待される。そこで、蓄電池中の化学環境と、その特異環境のために生じる活物質界面の構造・組成変化を考慮して、活物質の界面構造を第一原理計算から評価するための定式化を行った。そして、界面構造モデルの種類および規模における拡張性について確認を進めながら、第一原理計算を用いた汎用的な蓄電池活物質の界面構造シミュレーション手法として確立した。

まず、第一原理計算を実施するために、活物質の任意の面指数に対して表面構造モデルを構築できるプログラムを開発した。第一原理計算の計算負荷は一般にかなり大きく、また、表面構造モデルの計算はバルクの計算に比べてさらに計算負荷が大きい。このため、計算負荷を不要に増大させないために、構造の対称性を適切に考慮した構造モデルの構築が不可欠である。

活物質界面構造のシミュレーション手法を確立するために、LiCoO₂ の(104)表面をモデルとして用いた。LiCoO₂ (104)面は、高度解析技術開発の実験で用いられている薄膜モデル電極で見られる表面構造のひとつである。また、その面内単位胞が4原子のみから構成されるため、本シミュレーション手法の中核となる第一原理計算が比較的容易になる長所がある。さらに、理想的な(104)面モデルではLi、Co、Oの全ての原子が最表面に存在することから、界面における組成変化を明示的に考慮する本シミュレーションの手法確立に適している。以上の理由から、LiCoO₂ (104)表面をモデルとして採用した。また、本シミュレーション手法では、活物質界面の局所構造を明示的に考慮する。一方、電解液については、個々の溶媒分子や電解質塩を明示的に取り扱う代わりに環境因子として影響を取り入れることで、界面構造の熱力学的安定性を評価する手法を

定式化した。

表面モデルの精度および拡張性を評価するために、構造モデルの積層数と面内拡張について検討した。LiCoO₂ (104)表面モデルの積層数および真空領域の厚さを変えて評価したところ、表面モデルの積層数は15層以上(約30 Å以上)、真空領域は17 Å以上において、表面エネルギーが0.005 J/m²の精度で収束していることを確認した。一方、面内方向については、現在の計算機性能で4倍まで拡張可能であることを確認した。このときの表面構造モデルは最大で304原子に達している。

LiCoO₂ (104)表面において、原子の欠損、付加、カチオンの置換が最表面のみで起こりうるとして、35種類の構造が考えられる。そこで、これら35種類の表面構造について、第一原理計算により表面構造を最適化した。その結果得られた、酸素化学ポテンシャルを環境因子とするLiCoO₂ (104)表面の表面エネルギーを図3.2-1-133に表す。35種類の表面構造のうち大部分はエネルギーが高く、実際にはそのような表面構造をとらないことがわかった。その中で安定な表面構造に着目すると、図中の赤線はバルクと同じ理想的な表面構造(図3.2-1-134)を有しているが、最表面層と第2層の間の層間距離はバルクよりも大きくなっている。表面の層間距離が異なる理由は、最表面層のCoイオンは5配位であり、中間スピン状態が安定となるためであることがわかった。この表面構造は、酸素化学ポテンシャルが高い領域(0 eVが標準状態)において安定である。一方、酸素化学ポテンシャルが-1 eVを下回ると、図中の青線で示した表面構造が安定となった。この表面構造は、図3.2-1-135に示すように最表面のLiがCoに置換されたCoOに類似の構造となっており、最表面のコバルトは+2価の状態であった。これは、Co_{Li}欠陥濃度が増加しCoが還元されるという、バルク中の格子欠陥において予想された結果と一致する結果であり、また、そのような構造変化が起こる酸素化学ポテンシャルもバルクの予想と一致する結果であった。以上の結果より、活物質・電解液界面構造の熱力学的安定性を適切に定式化できていることが確認できた。LiCoO₂ (104)表面以外の複数の表面構造についても評価を着手しており、平成27年度においては異なる特徴を持つ表面の安定状態を評価できる見込みである。本シミュレーションは革新型蓄電池の活物質についても実電池環境下における界面構造を明らかにすることが可能であり、革新型蓄電池の開発において有用な情報を与えることができると期待される。

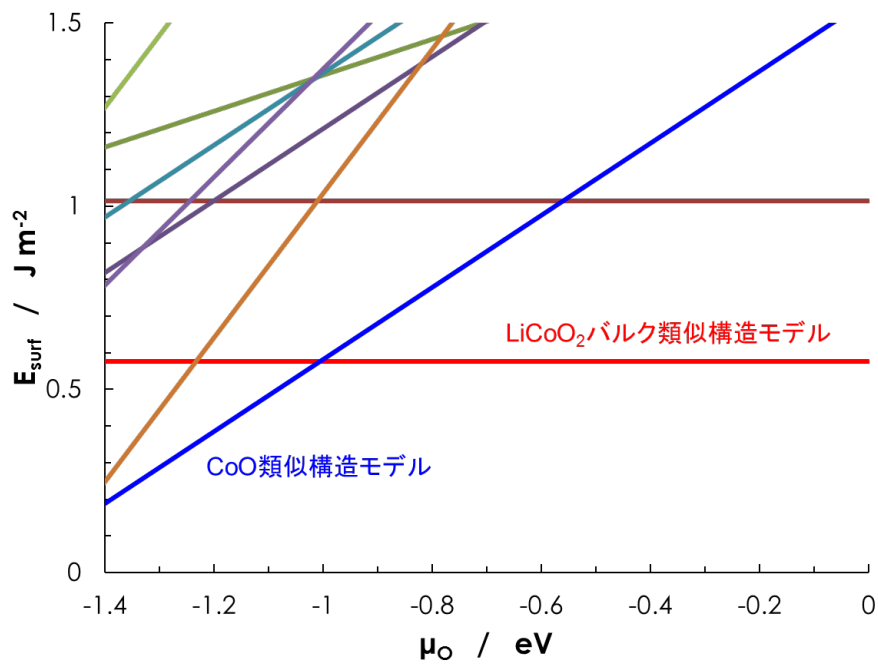


図 3.2-1-133 LiCoO₂ (104)表面の表面構造と表面エネルギー。

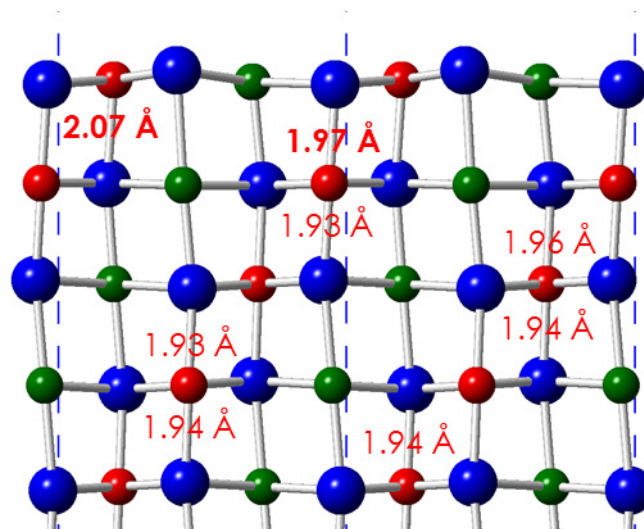


図 3.2-1-134 LiCoO₂ (104)表面のバルク類似構造モデルの表面構造

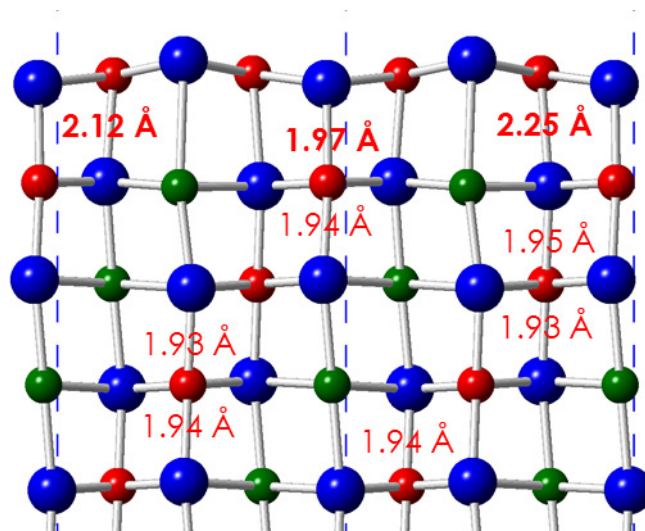


図 3.2-1-135 LiCoO₂ (104)表面の CoO 類似構造モデルの表面構造

(7) 成果の普及

平成 27 年 6 月末時点での高度解析技術開発における外部発表の実績を表 3.2-1-3 に示す。

表 3.2-1-3 高度解析技術開発における外部発表の実績

	特許出願 (国内出願)	特許出願 (外国出願)	論文発表 (査読あり)	論文発表 (査読なし)	学会発表
平成 21 年度	0	0	0	0	6
平成 22 年度	0	0	18	3	44
平成 23 年度	0	0	9	0	61
平成 24 年度	0	0	14	2	64
平成 25 年度	1	0	15	13	89
平成 26 年度	1	1	12	8	94
平成 27 年度	0	0	7	1	27
合計	2	1	75	27	385

3. 2-2 電池反応解析技術開発

(1) 研究開発の目標と概要

蓄電池内部では、ナノオーダーの活物質/電解質界面から合剤電極のマクロ配置のスケールに至る空間的な階層構造と、ミリ秒オーダーの電荷移動過程から時間以上のオーダーで起こる劣化過程といった時間的な階層構造が複雑に関連した反応過程が存在し、それが蓄電池の耐久性（劣化挙動）・出力特性・安定性等の特性に大きな影響を及ぼす。しかし、蓄電池のほぼ全てが密閉系であって外部から得られる情報が限られるため、その詳細は明らかにされていない。蓄電池の性能向上をはかり、劣化要因を明らかにするためには、電池の反応を多種多様な環境下、測定条件下で調べる必要がある。そこで、電池反応解析技術開発では薄膜電極などのモデル電極を用いて電池反応をその場（in situ）で解析するための技術開発を行い、電池反応、活物質の構造変化、電極上での被膜生成機構などを調べる。in situ 解析技術を用いて電池反応を様々な空間スケール、時間スケールで解析することにより蓄電池の革新に結びつけることを目的とする。

電池反応解析は「正極の反応と劣化機構解明」、「炭素系負極の反応と劣化機構解明」、「新規電解質/電極界面反応解析」、「電池内反応分布解析」、「交流インピーダンス測定による電池内部状態解析」、「in situ 電子線ホログラフィー」の6つのテーマで研究開発を実施している。

図 3.2-2-1 に本研究事業の実施内容における本研究開発項目の位置づけを示す。



図 3.2-2-1 実施内容（本研究開発項目の対象テーマは太線囲み部）

以下、各年度の研究開発目標について記す。

平成 22 年度：「正極の反応と劣化機構解明」では、Li 含有 Mn 酸化物薄膜正極を温度可変で in situ 測定するための測定系構築が可能であることを確認する。また、Li 含有 Co 酸化物薄膜正極の表面構造の解析に有用な分光測定系および電気化学測定系を構築する。「炭素系負極の反応と劣化機構解明」では、モデル炭素材料負極を in situ FT-IR 測定および in situ ラマン測定するため

の測定系を構築する。また、モデル炭素材料負極を *ex situ* 測定することにより性能劣化要因を抽出する。「新規電解質/電極界面反応解析」では、モデル負極上で起こる電解質の還元分解挙動を考察し、電極が電解液の還元分解に与える因子を抽出する。「電池内反応分布解析」では、各種解析装置により電解液分布や電解液濃度分布の解析手法の可能性を見極める。「交流インピーダンス測定による電池内部状態解析」では、大気暴露による損傷なく電極表面形状及び組成を評価可能であることを確認する。また、「*in situ* 電子線ホログラフィー」では、ホログラフィー電子顕微鏡によりイオン分布の動きを画素数 512×512 ピクセル毎秒 30 コマで *in situ* 観察する技術を開発する。

平成 23 年度（中間目標）：「正極の反応と劣化機構解明」では、電位や温度が Li 含有 Mn 酸化物正極や Li 含有 Co 酸化物正極の性能劣化に与える影響、および正極表面形態や活物質の溶解と性能劣化の相関を考察する。さらに、被覆された薄膜正極を用いて *in situ* 測定により得られた結果を材料革新グループへフィードバックする。「炭素系負極の反応と劣化機構解明」では、モデル炭素材料負極の表面被膜を 100nm 以下の深さ分解能で測定し、また、電極の表面構造を $1 \mu\text{m}$ 程度の分解能で *in situ* ラマン測定することにより性能劣化要因を考察する。「新規電解質/電極界面反応解析」では、*in situ* 測定により電極上での電解質の酸化還元分解挙動を調べる。「電池内反応分布解析」では、 $30 \mu\text{m}$ 程度の分解能で電解液や電解液濃度分布を測定するための技術を開発する。「交流インピーダンス測定による電池内部状態解析」では、インピーダンスを分割し、劣化による内部変化とインピーダンス応答の関係を見出す。また、30 日程度で劣化させる劣化加速系を構築し、再現性良く劣化試料が作製できる条件を確立する。「*in situ* 電子線ホログラフィー」では、開発した動的電子線ホログラフィーシステムにより、イオン分布の動きを観察し、イオン移動を完全把握する。

平成 24 年度：「正極の反応と劣化機構解明」では、4.5V 超で充放電反応が可能な 50%以上の充放電効率を示す正極薄膜を作製し、さらに、これを表面処理することにより表面に 5nm 以下の厚さの表面処理相が形成されることを確認し、正極性能の向上に向けた表面処理方法を見極める。「炭素系負極の反応と劣化機構解明」では、黒鉛負極を用いて *in situ* FT-IR 測定系を開発する。また、電解液中に含まれる遷移金属イオンや添加剤が黒鉛負極の性能劣化の抑制に与える影響を明らかにし、界面抵抗値を $500 \Omega \text{cm}^2$ 程度まで低減可能な添加剤を提案する。「新規電解質/電極界面反応解析」では、難燃性電解質の還元分解挙動を把握することにより、電解質の還元分解反応が負極性能の劣化に与える因子を抽出する。「電池内反応分布解析」では、プローブを配置したラミネートセル内の電解液を 1 スペクトル/分で高速 *in situ* 測定するための測定系を構築する。「交流インピーダンス測定による電池内部状態解析」では、インピーダンスを分離し、正極負極各電極の劣化による内部状態の変化とインピーダンス応答の関係を見出す。また、劣化加速セルの劣化特性とインピーダンス解析パラメータとの相関を評価し、破壊試験の解析結果をインピーダンス解析と併せてその妥当性を評価する。「*in situ* 電子線ホログラフィー」では、リアルタイム（1 秒間に最高で 30 フレーム）で電位分布を解析し、電池全体の動的電位挙動を解明する。また、透過電子顕微鏡（TEM）や走査透過電子顕微鏡（STEM）を用いて最高分解能 0.1nm 以上の構造解析を行うとともに、電子エネルギー損失分光法によるリチウムイオン分析に関する基礎技術を確立する。

平成 25 年度：「正極の反応と劣化機構解明」では、前年度で開発した解析技術を革新型蓄電池用正極材料に適用する。コンバージョン型正極材料のモデル電極を用い、アニオンアクセプター

存在下で、その場 SPM 解析により、その反応性を調べる。革新型蓄電池正極材料の反応性を調べることにより、その劣化機構を明確にし、劣化を抑制する指針を明確にする。また、4 V 超で作動する高電位正極物質の劣化機構についても明らかにし、その劣化抑制指針を与え、5 サイクルで容量維持率 80% を達成する。これらの解析結果を革新型蓄電池開発グループにフィードバックする。「炭素系負極の反応と劣化機構解明」では、電位や電解液用添加剤が黒鉛負極の表面被膜の生成過程に与える影響を前年度までに構築した *in situ* ラマン測定手法により調べる。また、表面被膜の生成に伴う黒鉛負極の形態変化を前年度までに導入したスピネル Mn 酸化物正極被膜形成機構 SPM 解析装置を用いて *in situ* 観察する。「新規電解質/電極界面反応解析」では、革新型蓄電池用電極反応を調べるために、フッ化物イオン伝導性電解液中で *in situ* 観察するための測定系を開発し、これを用いてフッ化物イオン伝導性電解液中での電極界面の形態変化を観察する。革新型蓄電池用負極上でのフッ化物イオン伝導性電解液の還元分解挙動を把握することにより、電解質の還元分解反応が負極性能の劣化に与える因子を抽出する。「電池内反応分布解析」では、プローブを配置したラミネートセルに対して電極表面構造ラマン解析装置を用いて様々な充放電レートや温度で *in situ* 測定を行い、得られたラマンスペクトルをもとに電解液分布や電解液濃度分布を明らかにし、これらが電池のレート特性に与える影響を考察する。「交流インピーダンス測定による電池内部状態解析」では、参照極を導入したセルの *in situ* インピーダンス解析の発展型として、参照極なしでも各素過程の分離・評価可能な、温度・SOC 変化インピーダンス解析プロトコルを提案・構築する。「*in situ* 電子線ホログラフィー」では、引き続き、リアルタイム（1 秒間に最高で 30 フレーム）で電位分布を解析し、電池全体の動的電位挙動を解明する。また、透過電子顕微鏡（TEM）や走査透過電子顕微鏡（STEM）を用いて最高分解能 0.1 nm 以上の構造解析を行うとともに、電子エネルギー損失分光法によるリチウムイオン分析に関する基礎技術を確立する。

平成 26 年度：第三期ではこれまでに開発した測定手法を革新型蓄電池正負極に関して、*in situ* ラマン、*in situ* AFM、交流インピーダンス測定を用い、その界面状態を把握し、劣化機構及び劣化抑制機構を解明する。さらに、革新型蓄電池開発グループの高エネルギー材料についても、これらの解析技術を用い、材料設計指針に反映させる。これらにより、革新型蓄電池開発グループの正負極材料についての電極反応を詳細に解析し、その劣化機構を明らかにすることにより、5 サイクルで 90% 以上の容量維持率を達成する。また、これまでに開発した測定手法を革新型蓄電池開発グループのフッ化物イオン伝導性電解液について適用し、材料設計指針に反映させる。特に、プローブラマン測定により、フッ化物イオンの電解液中での状態を調べ、錯体構造を考察し、材料設計指針を与える。また、フッ化物イオン伝導性電解液と正極もしくは負極材料との界面反応について、その場ラマン測定により解析し、フッ化物イオンの状態と電極特性との相関性を調べる。「交流インピーダンス測定による電池内部状態解析」では、平成 25 年度に引き続き、参照極を導入したセルの *in situ* インピーダンス解析の発展型として、参照極なしでも各素過程の分離・評価可能な、温度・SOC 変化インピーダンス解析プロトコルを提案・構築を目指す。参照極なしでも、LIB 製造時に生じる僅かな差異を検出すべく、電池特性とインピーダンス解析パラメータとの相関を評価した。「*in situ* 電子線ホログラフィー」では新たな分析手法を提案し、この手法は高度解析技術開発グループで行うほうがよいとの判断で、第三期以降はグループを移動した。

平成 27 年度（最終目標）：前年に確立させた革新型蓄電池正負極材料に対するその場測定手法

を用い、革新型蓄電池開発グループの正負極材料の反応解析を行い、劣化機構解明を引き続き行い、材料設計指針に反映させる。革新型蓄電池開発グループの正極材料についての電極反応をその場解析により、その劣化機構を明らかにするとともに、劣化抑制手法について提案する。これを、正極材料開発にフィードバックし、10 サイクル以上の充放電反応を達成する。「交流インピーダンス測定による電池内部状態解析」では、参照極なしでも各素過程の分離・評価可能な、温度・SOC 変化インピーダンス解析プロトコルを提案・構築を目指し、革新型蓄電池のフルセルへの適用もまた目指した。

研究開発の内容と技術的課題との相関、および高度解析技術開発、材料革新、革新型蓄電池開発の各グループとの関係を図 3.2-2-2 に示す。

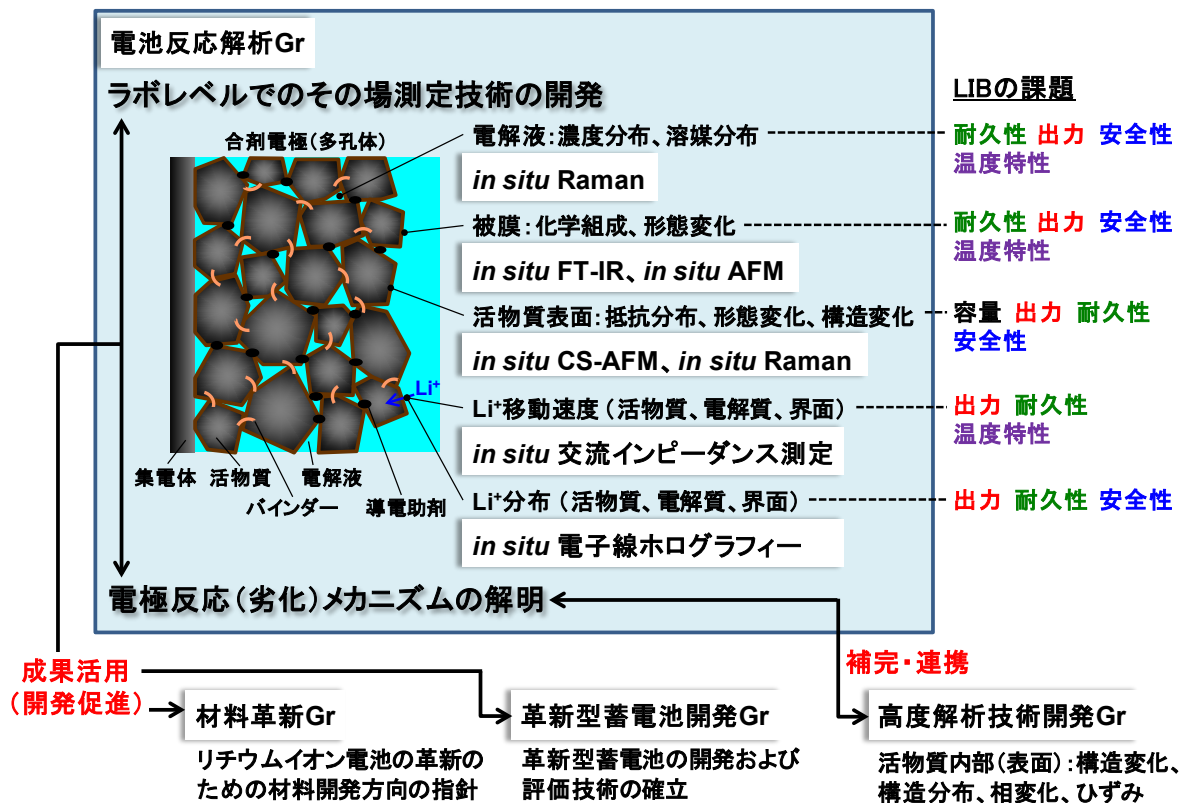


図 3.2-2-2 研究開発の内容と技術的課題との相関および他グループとの関係

(2) 研究開発成果の例

①LIBの劣化機構解明

本研究開発では、LIBの性能向上をはかり、劣化要因を明らかにするために、電池の反応を多種多様な環境下、測定条件下で調べる。薄膜電極などのモデル電極を用いて電池反応を *in situ* で解析する技術開発を行い、電池反応、活物質の構造変化、電極上での被膜生成機構などを調べ、*in situ* 解析技術を用いて電池反応を様々な空間スケール、時間スケールで解析することによりLIB材料の革新に結びつけることを目的とする。解析手法の開発および電池反応の本質的な解析を行うために研究が進んでいる材料を基準として使い、手法間の比較を可能としている。これらの解析手法は最先端材料の解析に直接適用でき、また革新型蓄電池にも少しの工夫を施すことにより適用できると考える。

②正極の反応と劣化機構解明

1) Li 含有 Mn 酸化物正極の反応解析と劣化機構解明

EV 用 LIB で用いられている LiMn_2O_4 正極は高温で性能劣化が激しいことが知られているが、その原因は未だ明確になっていない。そこで、本研究開発では電気自動車環境を模擬し、 $0\sim 50^\circ\text{C}$ で LiMn_2O_4 薄膜正極の電極特性や表面構造を調べるとともに、 50°C の高温で電気化学原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて充放電サイクルに伴う薄膜の表面形態を観察し、表面形態変化と電気化学特性との相関性について調べた。作用極にスパッタリング法で作製した LiMn_2O_4 薄膜、参照極および対極に Li 金属を用い、本研究開発で新規に開発した密閉型三電極式セルにより、その特性を調べた。in situ AFM 用三電極式セルに加熱システムを導入して高温下での観察も本研究で可能とした。その結果、 50°C では 20 サイクル後に放電容量が初期放電容量に比べて 5% も低下し、分極が増大した。また、電極表面には約 100nm の粒子が多数観察され、薄膜作製時から著しい形態変化が認められた (図 3.2-2-3)。 LiMn_2O_4 の微粒子化により電極表面積が増大したにも関わらず、 LiMn_2O_4 薄膜正極/電解液間の界面電荷移動抵抗が約 4 倍も増加した。この結果と、 50°C では充放電前後のラマンスペクトルに顕著な変化が認められることから、 LiMn_2O_4 薄膜表面にリチウムイオンをブロッキングする新たな相が生成したことがわかった。一方、 25°C では 20 サイクル後も放電容量や界面抵抗、電極表面形態、電極表面構造の変化が小さく、 0°C ではほとんど変化が認められなかった。これらの結果より、 50°C の高温では電極表面の微粒子化に伴って新しいリチウムイオンをブロッキングする相が生成し、これにより界面抵抗が増大して電極性能が低下する、劣化モードを本研究で見出した。

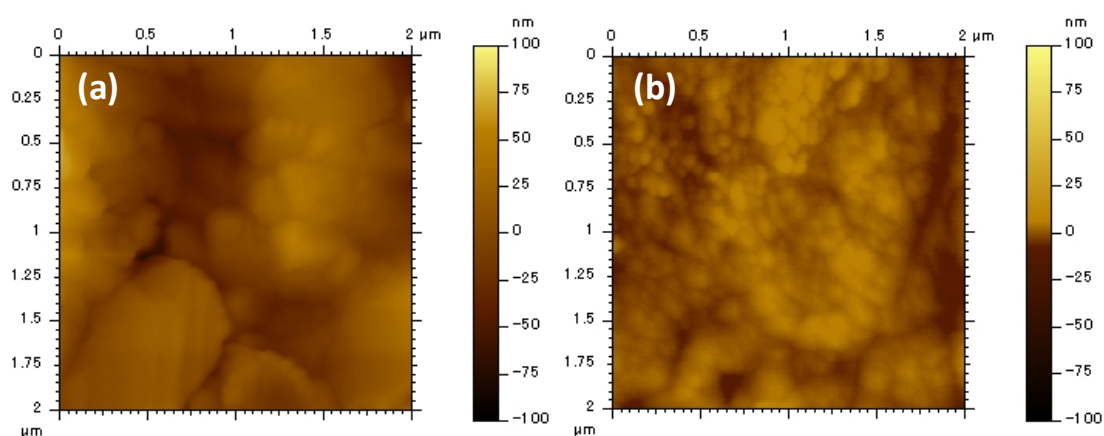


図 3.2-2-3 LiMn_2O_4 正極の in situ AFM 像 (a) サイクル前、(b) 30 サイクル後

EV 用 LIB では 3000 サイクル程度の耐久性が求められる。低劣化 LIB 構築のための設計指針を提供するという最終目標の達成に向けて、 LiMn_2O_4 正極を表面被覆することによって電極性能の劣化を抑制することを目的として、表面被覆材料の開発を前倒しで検討した。そのために、 LiMn_2O_4 よりも高電位で作動する材料に表面被覆することにより、劣化要因を明確にすることにした。得られた Mn 系薄膜は 4.5 V 以上の電位領域で充放電反応が可能であり、電解液の酸化分解に伴う酸化電流はほとんど観察されず、50 サイクル後もほとんど劣化が認められなかった (図 3.2-2-4)。これらの結果より新規に開発した Mn 系薄膜材料が有望な活物質であることを世界で初めて明らかにした。

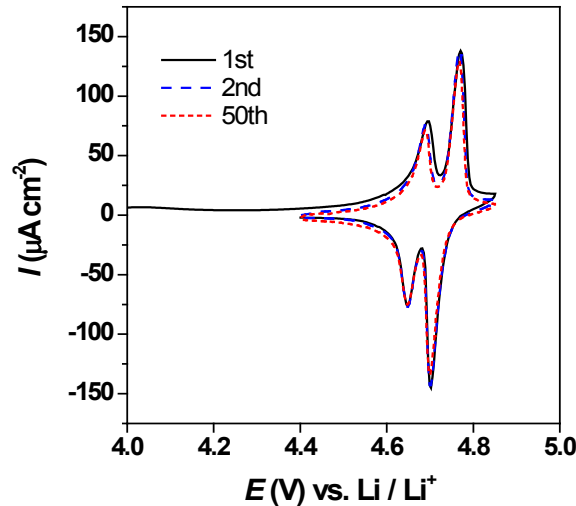


図 3.2-2-4 Mn 系薄膜電極のサイクリックボルタモグラム (25 °C)

次世代正極候補である高電位正極材料には電解液との反応抑制と安全性向上という重大な課題がある。これらの課題を克服し、高電位正極の実用化をはかることを目的として、4V 超の電位領域で充放電反応する Mn 系酸化物正極材料を表面処理することにより電極性能の劣化抑制を目指した。高電位正極の表面を厳密に解析するために薄膜化した正極材料を用いて、これを液相で表面処理した。表面処理前の Mn 系酸化物薄膜は、約 4.6V で充放電反応が可能であり、50°C という高温で約 60%の充放電効率を示した (図 3.2-2-5a)。これを液相で表面処理することによって厚さが 5nm 以下の表面処理相が形成されることを確認し、この Mn 系酸化物薄膜正極の充放電効率を 50°C で約 90%まで向上させることができた (図 3.2-2-5b)。

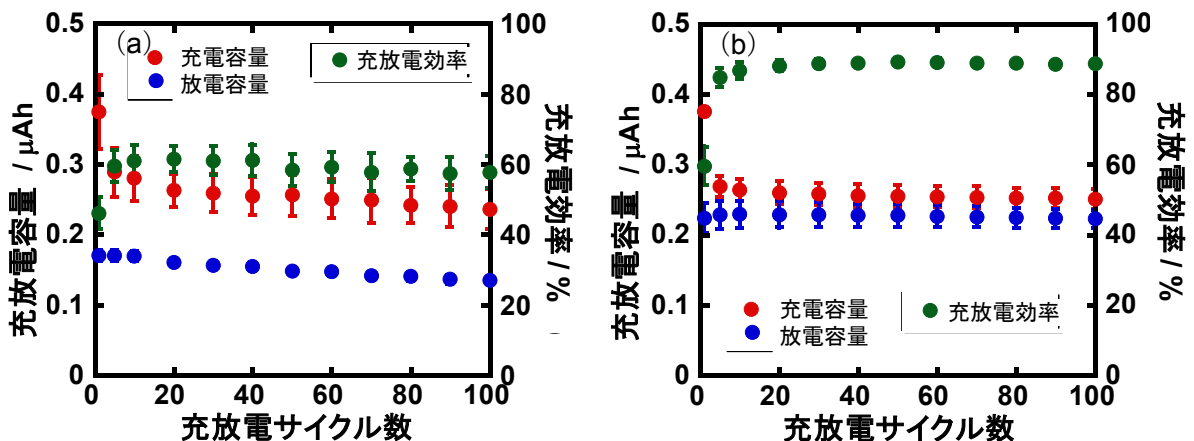


図 3.2-2-5 (a) 表面処理前および (b) 表面処理後の Mn 系薄膜電極の充放電特性

薄膜電極は、電極特性や電極/電解質間の界面反応を調べるための有用なモデル材料であるが、より実用電池に近い系で高電位正極の基礎的な知見を得ることを目的として、-20°Cまでの低温で活物質単粒子の充放電測定が可能なシステムを構築した。しかし、高電位では単粒子測定に用いるガラス被覆 Pt プローブ上で電解液の酸化分解が断続的に起こるため、充放電測定が困難であるという問題があった。そこで、本研究開発では、ガラス被覆 Pt プローブの改良と電解液の検

討を行った結果、FEC系電解液中でMn系酸化物単粒子の充放電測定を繰り返し行うことが可能になった(図3.2-2-6a)。1~300Cレートで単粒子の充放電測定を行った結果、5Cレートから放電容量(活物質の利用率)の低下が起こることがわかった(図3.2-2-6b)。LiMn₂O₄正極単粒子では100Cレート以上で放電容量の低下が始まる結果と比較すると、Mn系高電位正極はレート特性に課題があることが明確になった。

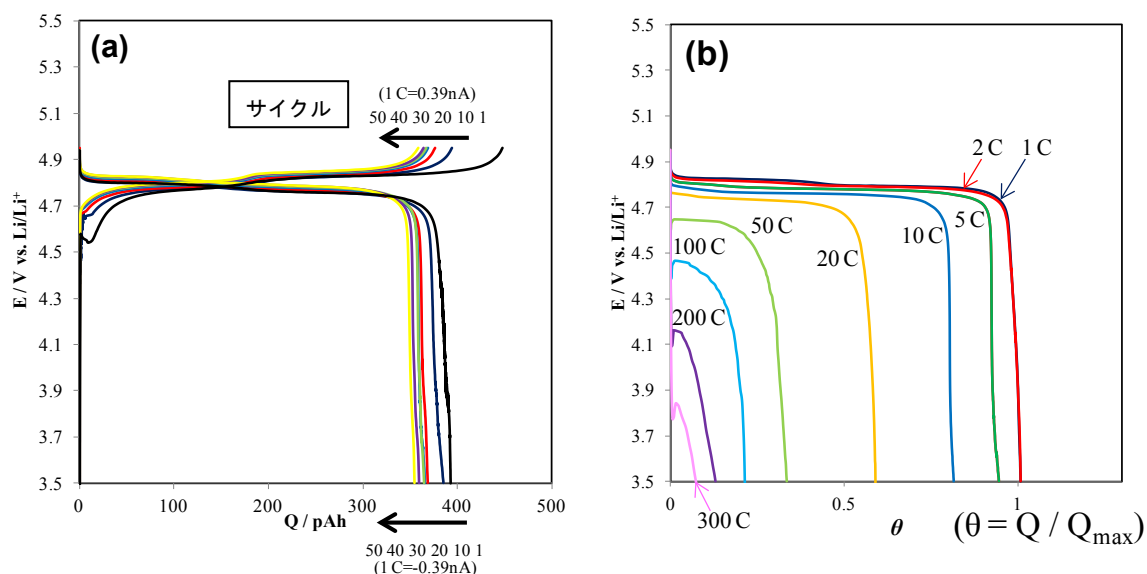


図 3.2-2-6 Mn 系高電位正極単粒子の (a) 充放電曲線と (b) レート特性

2) Li 含有 Co 酸化物正極の反応解析と劣化機構解明

LIB で一般的に用いられてきた LiCoO₂ の劣化要因を明確にするために薄膜電極を用いて電位や反応温度が LiCoO₂ の性能劣化に与える影響を考察し、また、電極の表面被覆による劣化抑制効果を検証した。電気化学測定は本研究で新たに開発した密閉型三電極式セルを用いて行い、作用極はレーザーアブレーション法で作製した LiCoO₂ 薄膜、参照極および対極は Li 金属とした。LiCoO₂ 薄膜正極の放電容量は充電側のカットオフ電位を 4.4V とした場合、15 サイクル後に約 37%も低下したが、4.2 V カットオフでは約 22%の劣化に抑えられた。また、電位を 4.0 V で保持した場合の LiCoO₂ 薄膜正極/電解液間の界面抵抗の増加率は 15°C で約 0.7%/h、40°C で約 4.5%/h であった。これらの結果より、充電電位が高く反応温度が高い場合に劣化が促進されることが明らかであるが、ここで得られた LiCoO₂ 薄膜の放電容量低下率および界面抵抗増加率は LiCoO₂ 粉末電極を用いた場合よりも大きいことから、LiCoO₂ 正極表面が電極性能の劣化に深く関与していることを本研究開発で明らかにした。

LiCoO₂ 正極は表面被覆により性能劣化が抑制されることが知られているが、その劣化抑制機構は全く解明されていない。そこで、LiCoO₂ 薄膜表面を種々の化合物で被覆し、その電気化学特性と充放電反応に伴う表面構造変化の相関性を調べた。種々の酸化物被覆材料を検討した結果、その中で Al₂O₃ 被覆により LiCoO₂ 薄膜正極のサイクル劣化が抑制されることがわかった。充電側のカットオフ電位を 4.2V とした場合の 15 サイクル後の放電容量維持率は約 87%であり、未被覆の LiCoO₂ 薄膜正極に比べて大幅に改善されることがわかった。LiCoO₂ のラマンスペクトルには 480 および 595 cm⁻¹ 付近にそれぞれ E_g および A_{1g} に帰属されるピークが現れる。Al₂O₃ で被覆した LiCoO₂ 薄膜正極は両方のピークとも充放電前後で 1 cm⁻¹ 程度のピークシフトに留まって

おり(図 3.2-2-7b)、未被覆の LiCoO_2 薄膜正極に比べて変化が小さいことがわかった(図 3.2-2-7a)。これらの結果より、 Al_2O_3 で被覆することによって LiCoO_2 電極の表面構造が安定化されるためサイクル劣化が抑制されることを明確にした。

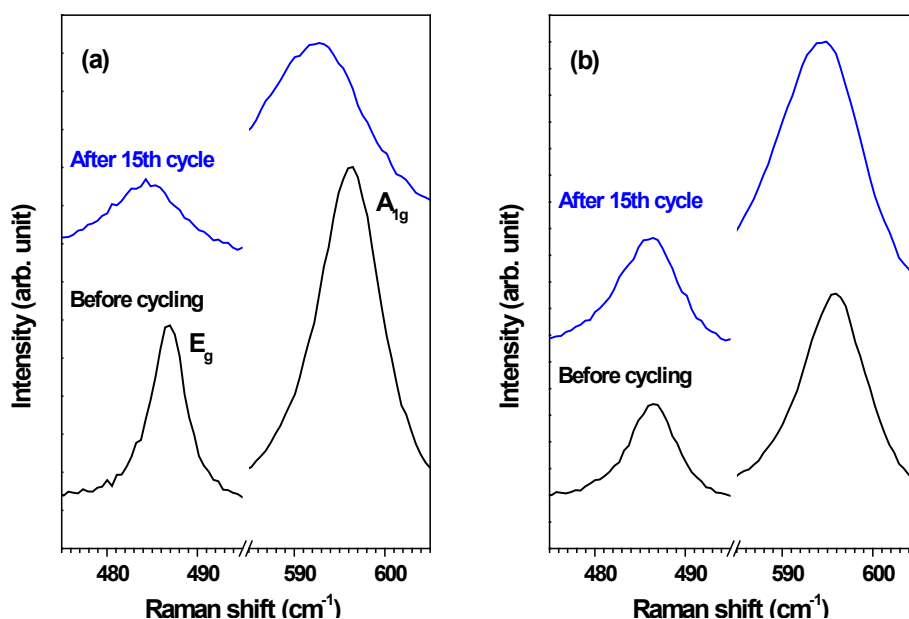


図 3.2-2-7 (a)未被覆および(b) Al_2O_3 で被覆した LiCoO_2 の充放電前後のラマンスペクトル

被覆物である Al_2O_3 は抵抗率の高い物質であるにも関わらず LiCoO_2 電極の性能劣化が抑制されることは興味深い。そのメカニズムは未だ明確になっていない。そこで、本研究開発では Al_2O_3 で被覆した LiCoO_2 電極の抵抗分布を解析するために、電流検出原子間力顕微鏡 (CS-AFM) 技術の開発に取り組んだ。その結果、従来の AFM 像 (図 3.2-2-8a) では Al_2O_3 と LiCoO_2 を判別できなかったが、CS-AFM により Al_2O_3 で被覆した領域と未被覆の領域を抵抗の違いで区別して検出することが可能となり (図 3.2-2-8b)、電極抵抗分布と電極性能劣化の相関を分析するためのツールを開発することに成功した。

また、革新型蓄電池用正極材料について、*in situ* ラマン分光法により、その反応機構を調べた結果、インターカレーション正極材料への深いアニオン挿入を認めることができ、その反応機構を解析することができた。また、アニオン挿入電位を明確にすることが可能であったので、挿入量の制御が可能になり、より安定な充放電反応が可能な電位領域を見つけることができた。

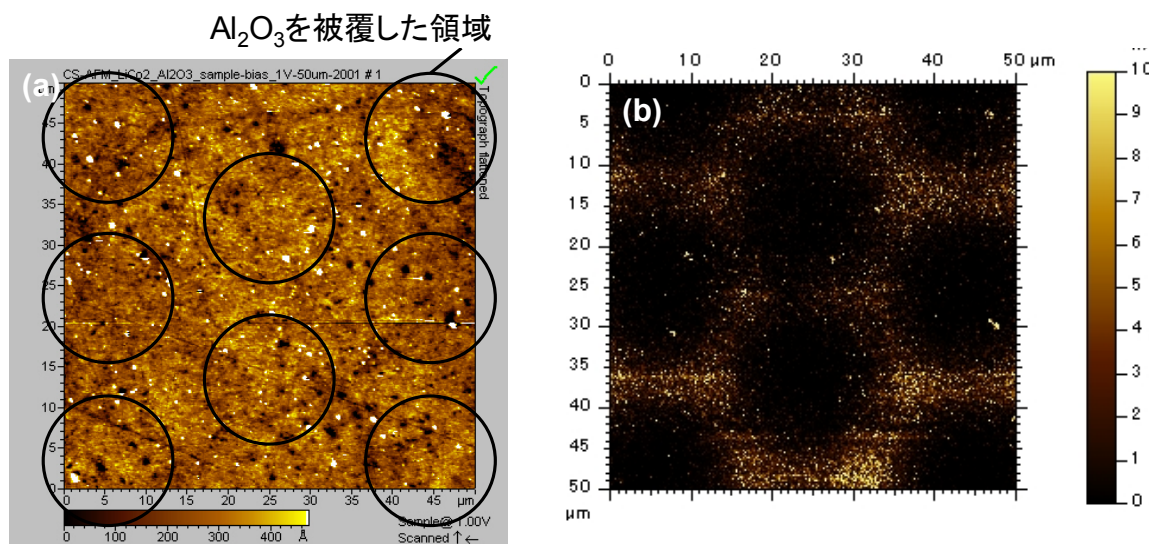


図 3.2-2-8 Al₂O₃で部分被覆した LiCoO₂ 薄膜の (a) AFM 像と (b) CS-AFM 像

③炭素系負極の反応解析と劣化機構解明

1) 炭素系負極の反応解析と劣化機構解明

EV 用 LIB で用いられている LiMn₂O₄ 正極活物質では特に高温で電池を作動させた場合、Mn イオンが電解液中に溶出し、その溶解成分が黒鉛負極の性能低下を引き起こすことが知られているが、その劣化メカニズムは未だに解明されていない。EV 用 LIB の長寿命化をはかるために、本研究開発では黒鉛負極のモデル電極として高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) の反応面である端面 (エッジ面) を用いて、LiMn₂O₄ 電極から溶出する Mn イオンが黒鉛負極の性能にどのように影響を与えるかを調べた。HOPG のエッジ面は適当な前処理を施してから電気化学測定を行った。本研究で新規に開発した密閉型三電極式セルを用いてエチレンカーボネート+ジエチルカーボネート系電解液中でサイクリックボルタンメトリー測定を行った。その結果、0.8 V 以下にリチウムイオンの挿入に伴う還元電流が認められ、1.1V 付近にリチウムイオンの脱離に伴う酸化電流が観察された (図 3.2-2-9)。2~5 サイクル目までほぼ同様の酸化還元挙動を示した。ここで、90ppm の Mn イオン成分を含む電解液に入れ替えてサイクリックボルタンメトリー測定を行った。これまでも Mn 化合物を添加した電解液を用いて黒鉛負極の劣化モードを調べた報告例はあるが、Mn 化合物に附随して混入する水分が電極性能の低下に及ぼす影響が明確でなかった。本研究開発では、Mn | LiMn₂O₄ セルを用いて電気化学的に Mn イオンを溶出させた電解液を用いることにより水分の影響を回避した。電解液を入れ替えた 6 サイクル目以降は酸化還元電流が急激に減少し、反応過電圧が増加した (図 3.2-2-9)。HOPG 電極を所定の電位で定常状態になるまで保持して交流インピーダンス測定を行い、電極/電解液間の界面抵抗を調べた。エチレンカーボネート+ジエチルカーボネート系電解液中では 0.6V で約 2800Ωであったが、90ppm の Mn 成分を含む電解液に入れ替えると約 120000Ωと界面抵抗は大幅に増加した (図 3.2-2-10)。高周波数側の円弧は被膜成分による抵抗、低周波数側は電極/電解液界面のリチウムイオン移動抵抗に帰属される。電解液を入れ替えることによって両方の円弧が増大した。従って、電解液中の Mn イオン成分は表面被膜および界面リチウムイオン移動反応に悪影響を及ぼしていることを明確にした。このように HOPG のエッジ面をモデル電極として用いることにより黒鉛の活性反応サイトや表面

被膜に対する電解液中の Mn イオン成分の影響について解析を進めることができ、新たな劣化要因の知見を得た。

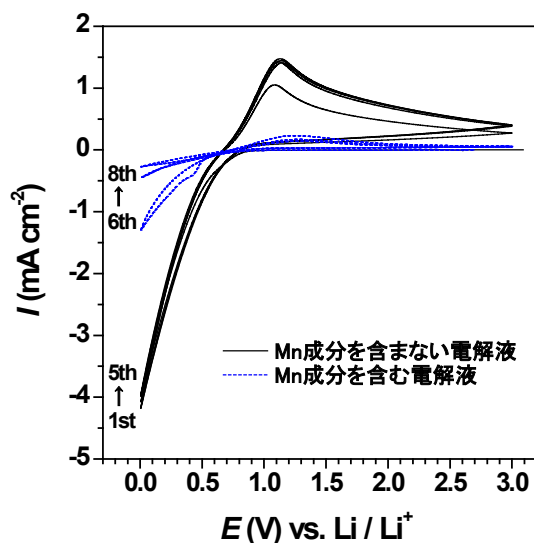


図 3.2-2-9 HOPG 電極のサイクリックボルタモグラム

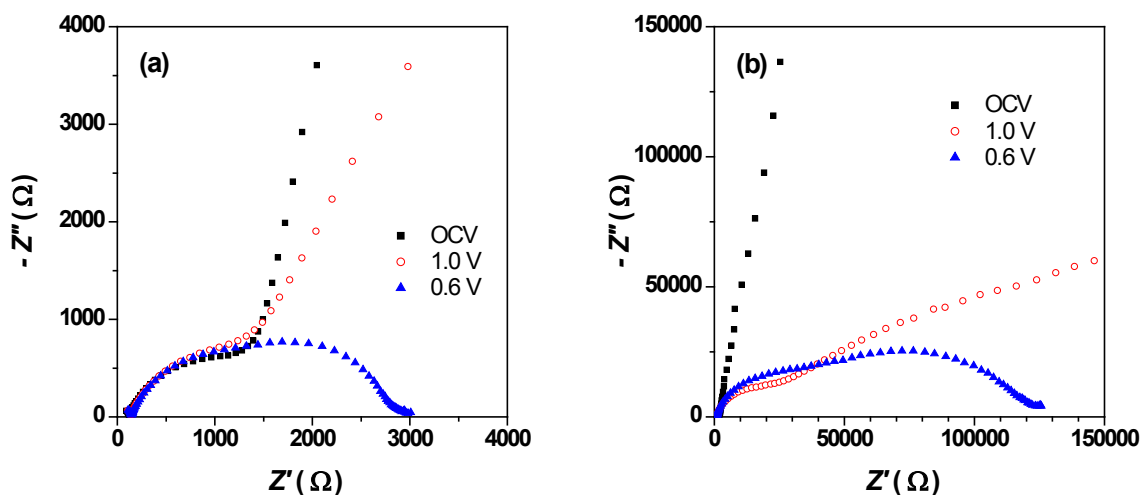


図 3.2-2-10 Mn 成分を (a) 含まない電解液および (b) 含む電解液中の HOPG 電極のナイキストプロット

正極から電解液に溶出した Mn イオン成分に起因する黒鉛負極の劣化を抑制するために、電解液用添加剤を検討した。100ppm の Mn イオン成分を含むエチレンカーボネート+ジエチルカーボネート系電解液にビニレンカーボネートなどの黒鉛負極被膜形成用添加剤を 2wt%加えると、電極/電解液間の界面抵抗が $14000 \Omega \text{ cm}^2$ から $3000 \sim 5000 \Omega \text{ cm}^2$ に低下した (図 3.2-2-11a)。さらに、1wt%の 18-クラウン-6 または 1.4wt%のクリプタンド 222 を添加することによって界面抵抗をそれぞれ $1900 \Omega \text{ cm}^2$ と $320 \Omega \text{ cm}^2$ まで低減できた (図 3.2-2-11a)。これらのエーテル化合物の添加効果を検証するため、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 合剤正極および黒鉛合剤負極を用いてラミネートセルを作製し、4 サイクル目の充電後に 60°C で 24 日間放置した後、6 サイクル目まで充放電を行ってからグローブボックス内でセルを解体して負極の X 線光電子分光測定を行った。その結果、エーテル化合物を添加した場合は負極上に Mn 成分が検出されないことが明らかになり (図

3.2-2-11b)、実用性の高い添加物であることが実証された。また、これらの結果より、黒鉛負極上に Mn が電析することによって界面抵抗が増大して電極性能が低下する、という劣化モードを明らかにすることができた。LiMn₂O₄ 以外の正極活物質も電解液中に溶出することが知られている。そこで、電解液中の Ni、Co および Fe イオンに対するエーテル化合物の添加効果を HOPG のエッジ面を用いてサイクリックボルタンメトリーおよび交流インピーダンス測定により調べた。電解液にエーテル化合物を添加しない場合、図 3.2-2-9 と同様に黒鉛へのリチウムイオンの挿入脱離に伴う酸化還元電流が急激に減少した。これらの結果より、電解液中の Ni、Co、Fe 等の遷移金属イオンも黒鉛負極の劣化要因となることを明確にした。一方、エーテル化合物を添加することにより HOPG 電極/電解液間の界面抵抗を、電解液にエーテル化合物や遷移金属イオンが含まれない場合 (500 Ω cm²) と同程度以下 (約 400 Ω cm² 以下) にまで低減できることを明確にした (図 3.2-2-11c)。

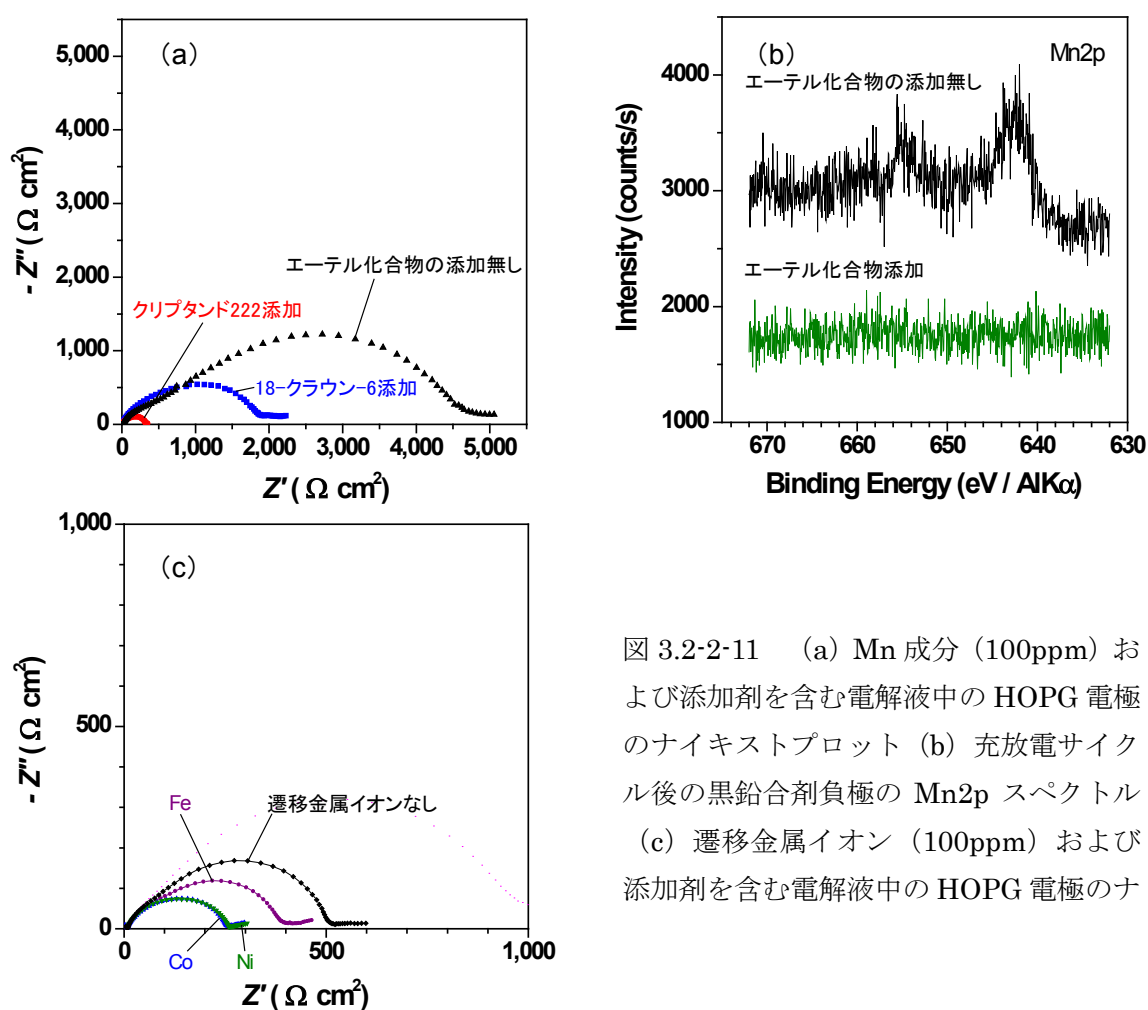


図 3.2-2-11 (a) Mn 成分 (100ppm) および添加剤を含む電解液中の HOPG 電極のナイキストプロット (b) 充放電サイクル後の黒鉛合剤負極の Mn2p スペクトル (c) 遷移金属イオン (100ppm) および添加剤を含む電解液中の HOPG 電極のナ

2)炭素系負極被膜の深さ方向解析

炭素系負極上に形成される被膜の安定性や、電池が充電状態に保持されたときの被膜成長などの劣化要因については未解明な点が多い。そこで、本研究開発では LIB のモデル負極として HOPG を用い、基底面 (ベーサル面) とエッジ面における表面被膜の生成メカニズム、組成の違いや、電極電位や電解液中の添加剤が表面被膜組成に与える影響を調べた。前処理を施した HOPG を作用極とし、密閉型三電極式セルを用いて電位サイクルさせた後、セルから電極を取り

出して FT-IR 測定を行った。その結果、エチレンカーボネート+ジエチルカーボネート系電解液中でエッジ面上に形成された表面被膜ではリチウムアルキルカーボネートやエチレンオキサイド等の化合物が検出された。電極電位を 0.1 V に保持することによって、さらに炭酸リチウムの存在が明確になった (図 3.2-2-12)。in situ AFM により測定した初期の表面被膜の厚さは 50nm 程度であった。ビニレンカーボネートまたはビニルエチレンカーボネートを 2wt% 添加した電解液中ではエッジ面に炭酸リチウムを多く含む表面被膜が形成されることがわかった。表面被膜の厚さはビニレンカーボネート添加系で 10~25nm、ビニルエチレンカーボネート添加系で 25~30 nm であり、添加剤を用いない場合に比べて薄いことを明らかにした。一方、ベール面の表面被膜はエッジ面に比べて FT-IR 測定によって検出されにくく、ベール面では電解液の還元分解が進行しにくいことを明確にした。さらに、ベール面ではリチウムアルキルカーボネートやエチレンオキサイドよりも炭酸リチウムが優先的に生成することを初めて明らかにした (図 3.2-2-12)。

エッジ面に形成された表面被膜の一部をある一定の深さで除去し、そこに残存する被膜を FT-IR 測定することにより深さ方向の解析を行った。その結果、ビニレンカーボネート添加系電解液中でエッジ面に形成された表面被膜については被膜を部分的に除去した箇所と除去していない箇所で異なる FT-IR スペクトルを示した。これらの結果により、厚さが 10~25 nm の SEI を深さ方向に分析できる可能性を見出すことができた。このように HOPG のエッジ面をモデル電極として用いることにより黒鉛電極の活性反応サイトにおける表面被膜の構造や安定性、生成機構について解析を進めることができるようになった。

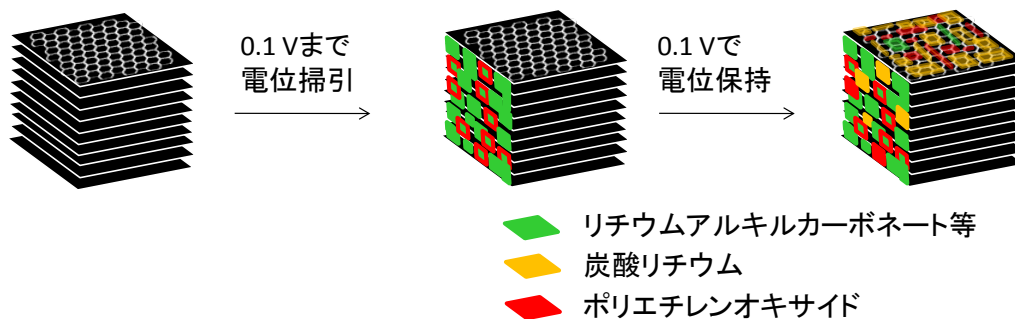


図 3.2-2-12 黒鉛負極上の SEI 組成

電極表面に形成される被膜の生成メカニズムを詳しく調べるためには in situ FT-IR 法が有効と考えられるが、従来の測定方法では被膜だけでなく電解液の赤外吸収も検出してしまうため、被膜成分の解析ができないという問題があった。そこで、本研究開発では円盤型電極を用いて、これを一定の速度で回転させながら充放電反応を行い、電解液から抜け出た後の電極表面を FT-IR 測定するシステムを新たに開発した (図 3.2-2-13a)。HOPG 電極上の被膜を調べた結果、被膜の成長が進行する 0.7V 以下の電位領域で、被膜に由来する吸収ピークの強度が低下することが明らかになった (図 3.2-2-13b)。これらの結果より、0.7V 以下で LiOCO_2R の還元を伴う Li_2CO_3 の生成や、黒鉛表面の結晶構造の乱れが生じることを明らかにした。

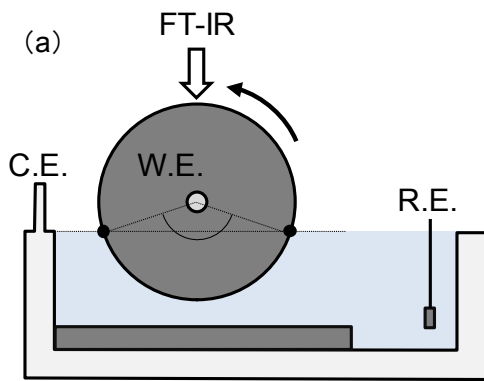
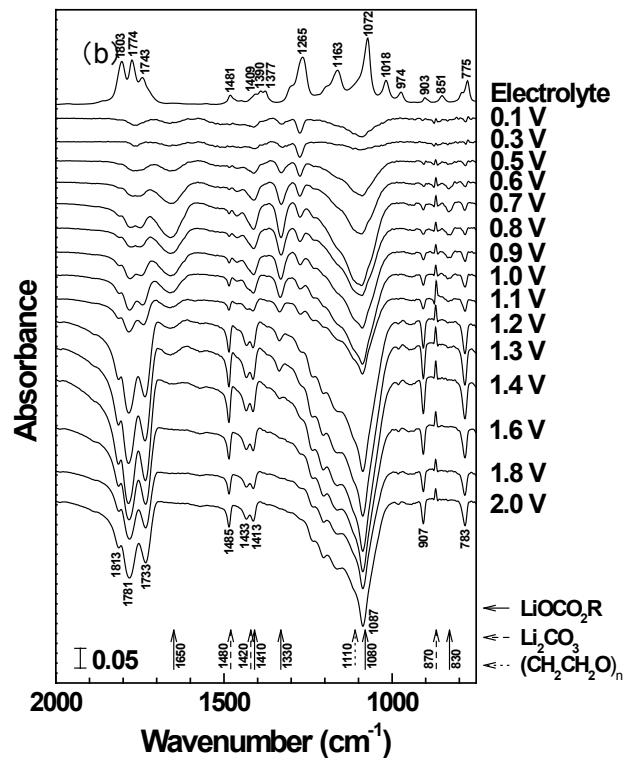


図 3.2-2-13 (a) in situ FT-IR 測定系の模式図 (b) HOPG 電極の in situ FT-IR スペクトル



④電解質/電極界面の in situ ラマン解析

1)電解質/電極界面の in situ ラマン解析

LIB の高性能化に資する新規電解質の設計指針を得ることを目的として、電解液組成や反応温度、電極電位などのパラメータが黒鉛負極の界面反応に与える影響を検討した。そのため、本研究開発ではモデル電極として HOPG のエッジ面を用いて種々の添加剤を含む LiClO_4 系電解液中で in situ ラマン測定を行い、電極表面の構造変化を調べた。対物レンズを用いて測定場所を特定するとともに、測定範囲を $\phi 1\sim 3\mu\text{m}$ に絞った。還元掃引時は、リチウムイオンの挿入により 1360cm^{-1} 付近の D バンドが消失し、 1580cm^{-1} 付近の G バンドが高波数側へのシフトやステージ変化が観測された (図 3.2-2-14a)。1 サイクル目はベール面よりもエッジ面の方がステージ構造の形成が速いことを明らかにした。一方、酸化掃引時は、リチウムイオンの脱離に伴い、エッジ面で D バンドが明確に現れた。これらの結果より、リチウムイオンが黒鉛に挿入または脱離される過程でエッジ面に黒鉛結晶の欠陥を与えることを初めて明確にした。一方、ビニレンカーボネートまたはビニルエチレンカーボネートを 2 wt% 添加した電解液中では還元側へ電位掃引したときのステージ変化が添加剤を用いない場合に比べて速いことがわかった。また、電位サイクル後も D バンドがほとんど認められなかったことから、添加剤によってエッジ面の結晶構造の乱れが抑制されることを明らかにした (図 3.2-2-14b)。エチレンカーボネート系電解液中ではエチレンカーボネートで溶媒和されたリチウムイオンが 1.0V 付近から黒鉛層間中に微量挿入されること (溶媒共挿入) が知られており、溶媒和リチウムイオンの挿入によって黒鉛層間は 1nm 程度に広がる。さらに電位が低くなると共挿入されたエチレンカーボネートが還元分解され、その生成物がエッジ面近傍に蓄積される結果、表面被膜となると考えられている。このときにガス発生等を伴うことも報告されており、エッジ面近傍では激しい反応が起こることが推測できる。この溶媒共挿入から表面被膜形成に至る一連の過程でエッジ面がダメージを受けて黒鉛結晶に欠陥が生じ、D バンドが出現したと考えられる。一方、表面被膜生成添加剤を含む電解液中では溶媒共挿入が

起こる電位よりも高い電位で添加剤が還元分解されて、その生成物が表面被膜として機能する。従って、溶媒和リチウムイオンが SEI を通過する際に脱溶媒和が起こるため、溶媒が黒鉛層間に入る事がなく裸のリチウムイオンが挿入される。このような理由により添加剤を含む電解液中ではエッジ面の結晶構造に乱れが生じない。ここで得られた知見により新規電解質の設計指針を明確にした。

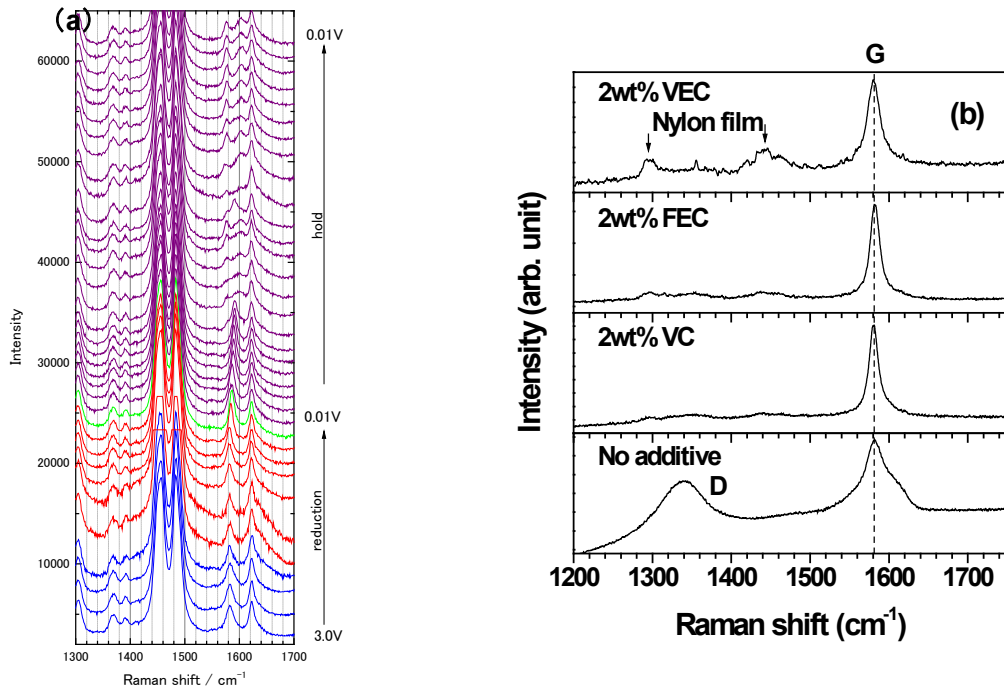


図 3.2-2-14 (a) HOPG 電極の in situ ラマンスペクトル (b) 電位サイクル後のラマンスペクトル

電解液中の塩も電池性能に大きな影響を与えることが知られている。そこで、本研究開発では、HOPG のエッジ面を用いて種々のリチウム塩を含む電解液中で in situ ラマン測定を行い、電極表面の構造変化を調べた。その結果、市販電池で汎用されている LiPF_6 を用いた場合、リチウムイオンの挿入・脱離に伴って D バンドが著しく増大し、他の塩を用いた場合に比べて黒鉛の結晶構造が乱れることを明確にした (図 3.2-2-15a)。さらに、HOPG のエッジ面を LiPF_6 系電解液中で定電位保持しながら in situ ラマン測定を行った結果、1.5V 以上の高い電位で D バンドが出現し、リチウムイオンの挿入・脱離反応が起こる電位よりも遥かに高い電位で黒鉛結晶に欠陥が生じることを初めて明らかにした (図 3.2-2-15b)。

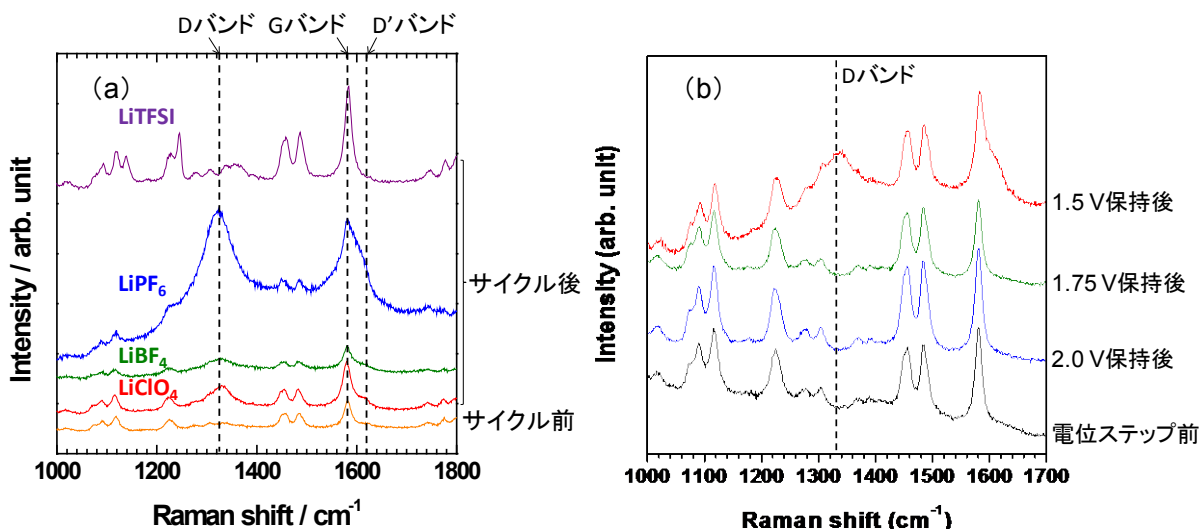


図 3.2-2-15 (a) 電位サイクル後の HOPG 電極のラマンスペクトル (b) 電位保持した後のラマンスペクトル

電解液の難燃性向上にリン酸エステルの添加が有効であることが知られているが、これに伴い黒鉛負極の充放電性能が低下するという問題がある。そこで、本研究開発では HOPG のエッジ面を用いて、アルキル鎖長の異なるリン酸エステル ($P(OC_nH_{2n+1})_3$) を 20wt% 添加した電解液中で *in situ* ラマン測定を行い、電極表面の構造変化を系統的に調べた。ペンチル ($n=5$) からメチル ($n=1$) に向かってアルキル鎖長が短くなると充放電容量が低下する傾向が認められたが、リン酸トリエチル ($n=2$) だけが特異的に優れた充放電性能を示した (図 3.2-2-16a)。これらの充放電性能の低い黒鉛負極では *in situ* ラマンスペクトルに E バンドが認められ、リン酸エステルがリチウムイオンと共に黒鉛内に挿入されることが劣化要因であることが明確になった。リン酸エステルとリチウムイオンの相互作用をラマン分光法により調べた結果、リチウムイオンと相互作用の強いリン酸エステルほど充放電容量が低いという相関を見出した (図 3.2-2-16b)。これらの知見に基づいて、リン酸エステルとリチウムイオンの相互作用を低減して共挿入を抑制するためにリン酸トリペンチル (TPeP) の各ペンチル基に電気陰性度の高いフッ素を 5 個導入した結果 (TFPeP)、充放電性能を飛躍的に向上させることに成功した (図 3.2-2-16a)

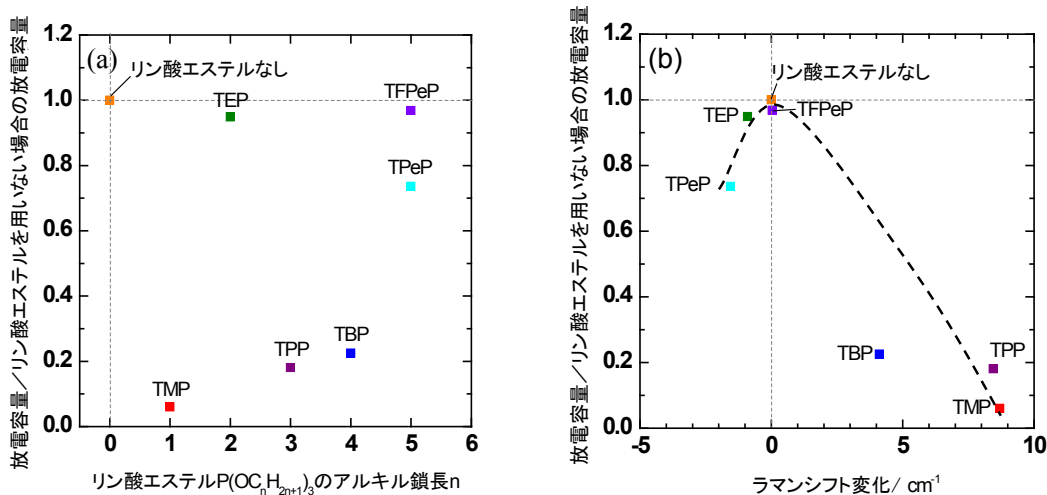


図 3.2-2-16 (a) リン酸エステルのアルキル鎖長と黒鉛負極の放電容量の関係
(b) リチウムイオンとリン酸エステルの相互作用と黒鉛負極の放電容量の関係

2)電解質の分解反応解析

LIB の高性能化に資する新規電解質の設計指針を得ることを目的として、電解液組成や電極電位などのパラメータが黒鉛負極上での電解液の分解挙動に与える影響を検討した。そのため、本研究開発ではモデル電極として HOPG のエッジ面を用いて種々の添加剤を含む $LiClO_4$ 系電解液中で *in situ* AFM 観察を行い、電極表面の形態変化を調べた。HOPG 表面には 0.8V 以下で分解生成物が出現した。1 サイクル後に HOPG のエッジ面に生成した表面被膜の AFM 像を図 3.2-2-17a に示す。AFM 像の中央部分に見られる正方形の部分は AFM で繰り返し走査して、分解生成物を物理的に除去した部分を示す。正方形の外側に分解生成物が約 50 nm の厚みで堆積しており、これが表面被膜の厚さに相当する。この状態で再び電位をサイクルさせると、正方形の部分に再び表面被膜が形成され、その厚みは約 50~70nm であり疎密が存在することが明らかになった (図 3.2-2-17b)。一方、種々の電解液用添加剤を検討した結果、その中でもビニレンカーボネートを 2wt% 添加した電解液中では 10~25 nm 程度の薄い表面被膜が形成されることが明らかになった。また、分解生成物を物理的に除去した部分においても 2 サイクル目に新たな分解生成物が認められなかった。このことから、AFM のプローブで除去された表面被膜は真の SEI ではなく、単なる還元分解生成物が堆積した層であり、その下に非常に薄く密な SEI が存在していることが明らかになった。ここで得られた知見により新規電解質の設計指針を明確にした。

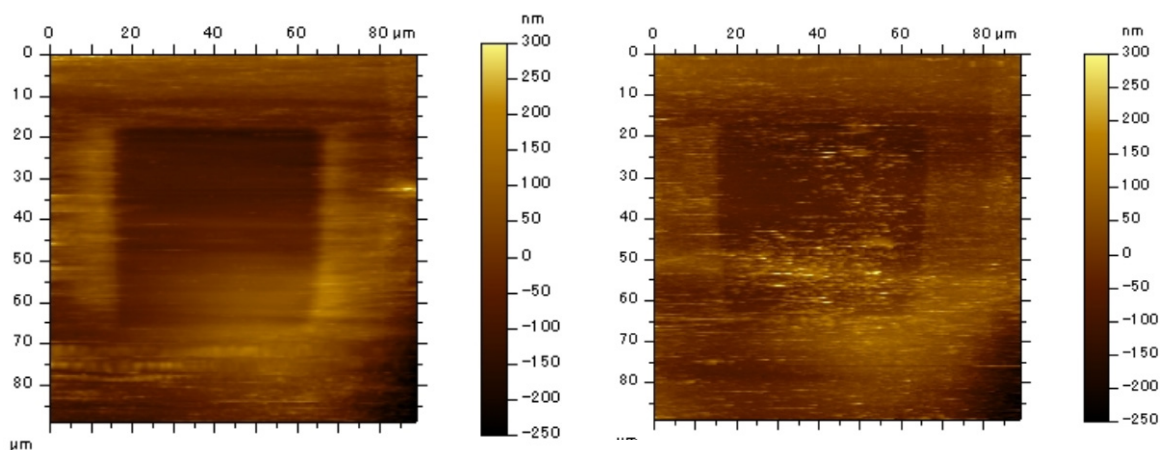


図 3.2-2-17 HOPG 電極のエッジ面に生成した表面被膜の in situ AFM 像
(a) 1 サイクル後、(b) 2 サイクル後

図 3.2-2-15 で示したように LiPF_6 系電解液中では黒鉛結晶に欠陥が生じやすく、リチウムイオンが挿入・脱離する電位よりも高い電位で黒鉛の劣化が起こる。この劣化現象を詳細に調べるために、HOPG のベーサル面の in situ AFM 観察を行い、電極表面の形態変化を調べた。HOPG 表面には 1.7V 以上でピットが発生し (図 3.2-2-18a)、続いて 1.5V 以下でフッ化物粒子が生成し (図 3.2-2-18b)、さらに 1.1V 付近で表面の黒鉛層が崩壊することが明らかになり (図 3.2-2-18c)、高電位での劣化モードを新たに見出した。

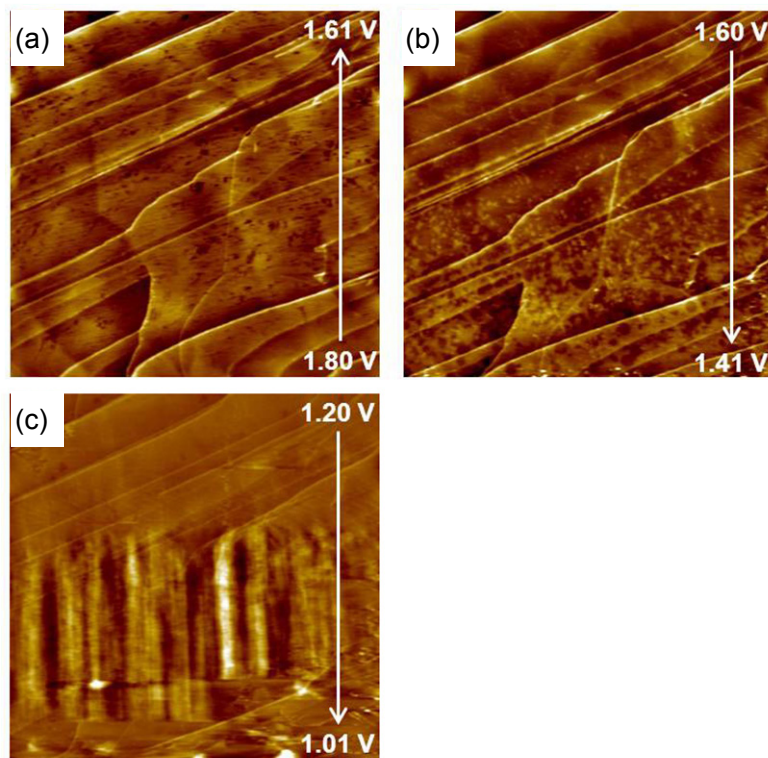


図 3.2-2-18 LiPF_6 系電解液中で得られた HOPG 電極のベーサル面の in situ AFM 像

⑤電池内反応分布解析

EV 用の大型 LIB では電極面積が広いため、電流密度分布が不均一になりやすく、通電時に電解液や電解液濃度の分布が生じ、これにより電池性能が低下する。そこで、本研究開発では電気

自動車環境を模擬して電池内の電解液の状況を把握するための *in situ* 測定法を開発することを目指した。そのため、直径が $30\mu\text{m}$ 程度の細長いプローブを作製し、これを用いてラマン測定を行った。当初はプローブ由来の 1500cm^{-1} 以下に認められるバックグラウンドが測定試料によるラマンスペクトルの S/N 比を低下させたが、これをうまく除去してラマンスペクトルを得ることに成功した (図 3.2-2-19)。これらの結果により、 $30\mu\text{m}$ 程度の分解能で電解液分布や電解液濃度分布を測定するための技術を開発できることを明らかにした。

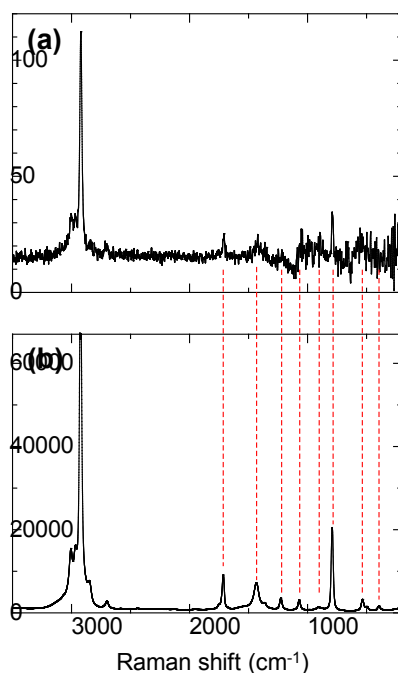


図 3.2-2-19 アセトンのラマンスペクトル
(a) は $30\mu\text{m}$ のプローブ、(b) は対物レンズを使用

直径および空間分解能が $30\mu\text{m}$ のプローブを開発し、これをラミネートセル内に導入して、充放電させながら 1 スペクトル/分で高速 *in situ* ラマン分光測定を行う技術を開発した

(図 3.2-2-20a)。得られたスペクトルには電解液の溶媒やリチウム塩に帰属される散乱ピークが認められ (図 3.2-2-20b)、これらの強度が充放電に伴って可逆的に変化することを明らかにした

(図 3.2-2-20c)。ピーク強度比の変化を解析した結果、充電中にリチウムイオンに溶媒和した溶媒分子が増加し、放電時に減少することが明らかになった。また、リチウム塩のアニオン由来のピークやバックグラウンドの強度が充放電によって可逆的に変化することもわかった。

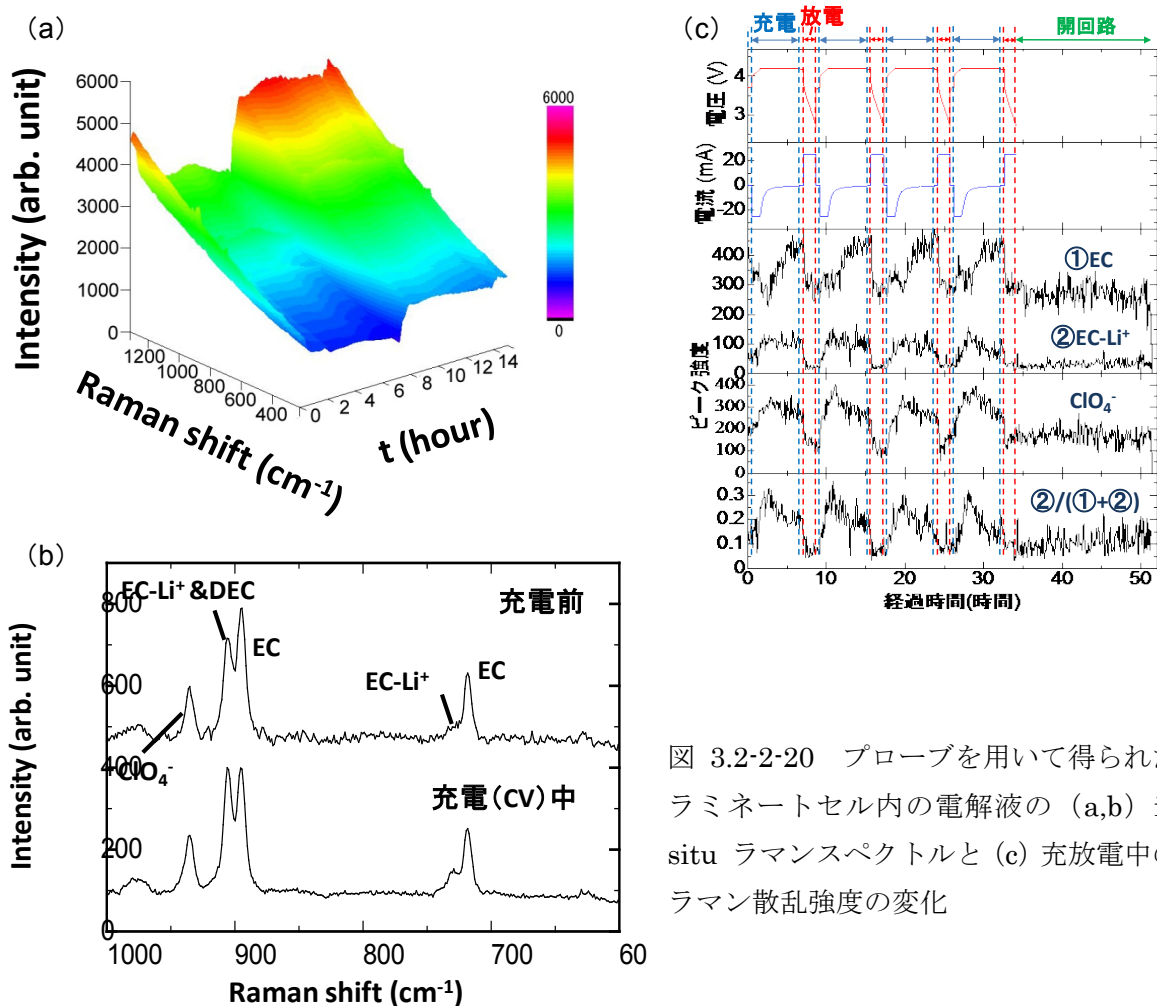


図 3.2-2-20 プローブを用いて得られたラミネートセル内の電解液の (a,b) in situ ラマンスペクトルと (c) 充放電中のラマン散乱強度の変化

⑥交流インピーダンス測定による電池内部状態解析 【早稲田大学】

本研究開発では、電池内部状態評価解析として LIB の交流インピーダンス法による解析を行い、劣化要因推測のための評価解析法の提案を行うことを目的とした。そのために実電池系に近い LIB に参照極の導入を実現させ、正極負極のそれぞれの反応を交流インピーダンス法により明確にし、電池を破壊することなく劣化要因を解析する。さらに、様々な電池を劣化させ、その劣化挙動を主として交流インピーダンス法を用いて解析し、その他の測定手法による補完的な結果と併せることにより、インピーダンス法の信頼性を確定する。最終的には、電池状態を in situ で解析・検出するための測定評価手法の確立を目指す。

1)参照極導入ラミネート型セルの作製と評価

現在実用化されている数百 μm の厚みのラミネート型 LIB の単セルに充放電反応に影響しない微細な参照電極を導入した。図 3.2-2-21 に示すように主に直径 $25\mu\text{m}$ の金属細線を用いて、総厚 $200\mu\text{m}$ 程度のラミネートセルに参照電極の導入し、金属細線の材料依存性について特に詳細に検討した。

各金属細線をラミネートセル内に設置し充放電試験を 0.1C レートで行った。このとき、参照電極を使用しない電池の充放電結果と大きな差異は認められず、参照電極を挿入していない LIB と同じ 70mAh (電極面積 49cm^2) の容量を示した。このことから、本充放電条件では微細な参

照電極を用いることによって、電池特性に大きな影響を与えないことを明確にした。また、参照電極が挿入可能なセルの設計指針を得た。

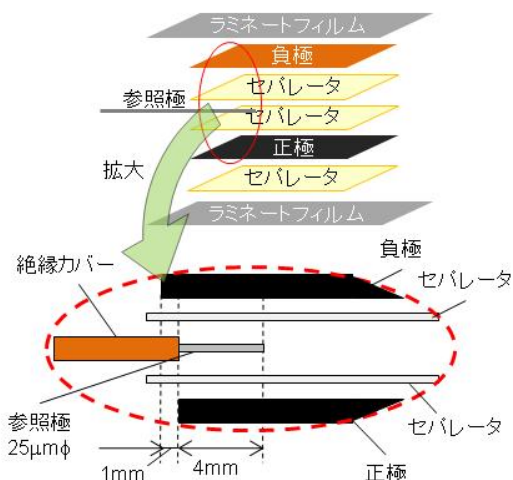


図 3.2-2-21 参照極入 LIB の概略図

次に各細線が参照電極として機能するかを検証した。図 3.2-2-22 に示すようにすべての電極においてそれぞれ一定の電位を得ることが出来た。このとき、正極、負極の測定を繰り返して、参照電極としての安定性を評価したところ、 Li/Ni 、 $\text{Li/Cu} > \text{Li-Al}$ 、 Li-Sn 、 $\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Pt}$ の順で安定する傾向が認められた。しかし、 Li/Ni 、 Li/Cu では、図 3.2-2-22 中の V_{sta} に示すように数時間以内に値が大きく変化し、安定したデータを得ることが難しかった。また、図 3.2-2-22 の測定における繰り返し安定性を測定誤差として評価した結果、図 3.2-2-23 に示すように Li/Ni 、 Li/Cu 、 Li-Sn 、 Li-Al 、 Cu では 5mV 以下となり、応答性及び安定性に優れることを明らかにした。また、同一条件での繰り返し測定では、 Li-Al が 0.5mV 以下の優れた値を示した。 $25\mu\text{m}$ の細線を用いた Li-Al 合金を用いることによって、参照電極付きラミネート型 LIB の作製を可能とした。

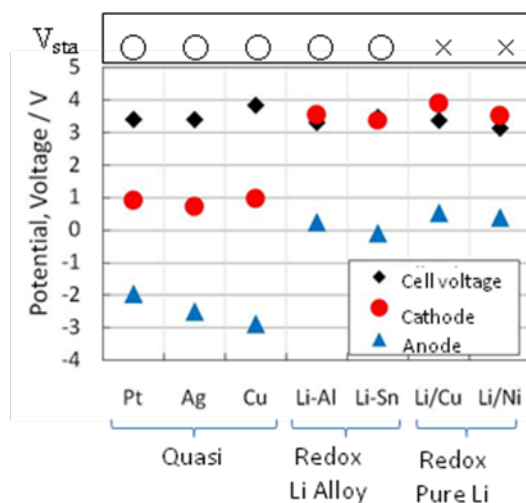


図 3.2-2-22 各金属を参照極とした LIB の電極電位とセル電圧。 V_{sta} は、3 日後の安定性

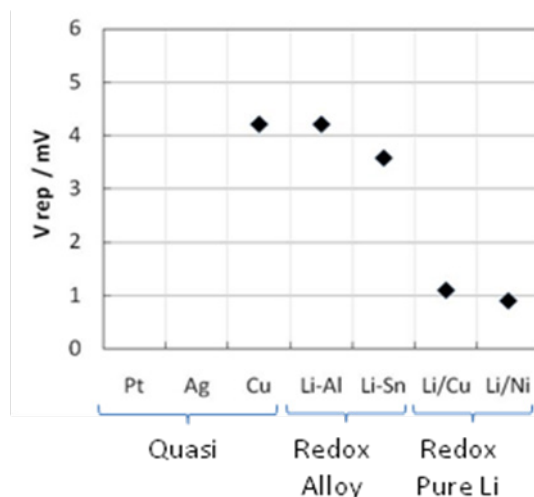


図 3.2-2-23 各金属を参照極とした LIB 繰り返し測定の安定性。測定時間は 30sec.

また、参照極を導入したセルによるインピーダンス解析と並行して展開として、正・負極の電極をそれぞれ対向させた対称セルを作製し、さらなる詳細な各素過程の分離・評価を行った。平成 25 年度は特に高度解析技術開発グループとの間で共同展開を行っており、同グループから提供されたニッケルマンガン系複合酸化物正極の対称セルに対して、異なる測定環境温度（-20～50℃、5℃刻み）の条件下で測定周波数範囲を 1mHz までの低周波数領域にまで広げ測定・解析を行った。これまでに報告してきた被膜・電気二重層容量・電荷移動反応の応答に加え、時定数が 10⁻⁵s 以下の RC 並列を考慮することで、環境温度の上昇に伴う抵抗値の上昇が観察された。これは、活物質-電極間の電子伝導由来の応答と推定され、今後詳細な検討を進める。

2)参照極導入ラミネート型セルによる正極/負極インピーダンスの分離

現行のLIBを模擬した電池としてラミネート型単セルを作製し、そのLIBへの参照極導入箇所、導入方法を検討した。正極負極間内（図3.2-2-24a）と正極負極間外（図3.2-2-24b）に参照極を配置したセルについて、それぞれ正極、負極のインピーダンス測定を行った。その結果、正極負極間外に参照極を配置したセルのインピーダンス応答では、特に、負極インピーダンスにおいて、不安定な応答を示し、再現性を得ることが困難であった（図3.2-2-25下段）。一方、正極負極間内に参照極を配置したセルは、正極、負極ともに安定したインピーダンス応答が得られることを確認した（図3.2-2-25上段）。

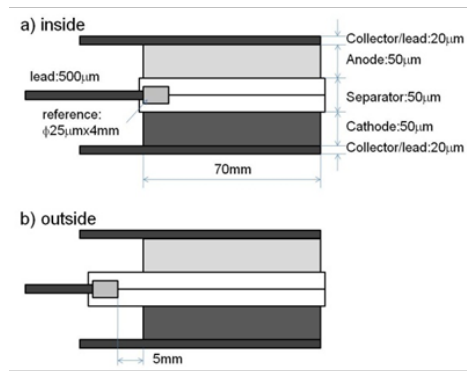


図 3.2-2-24 参照極導入ラミネート型単セル模式図
a) inside、b) outside

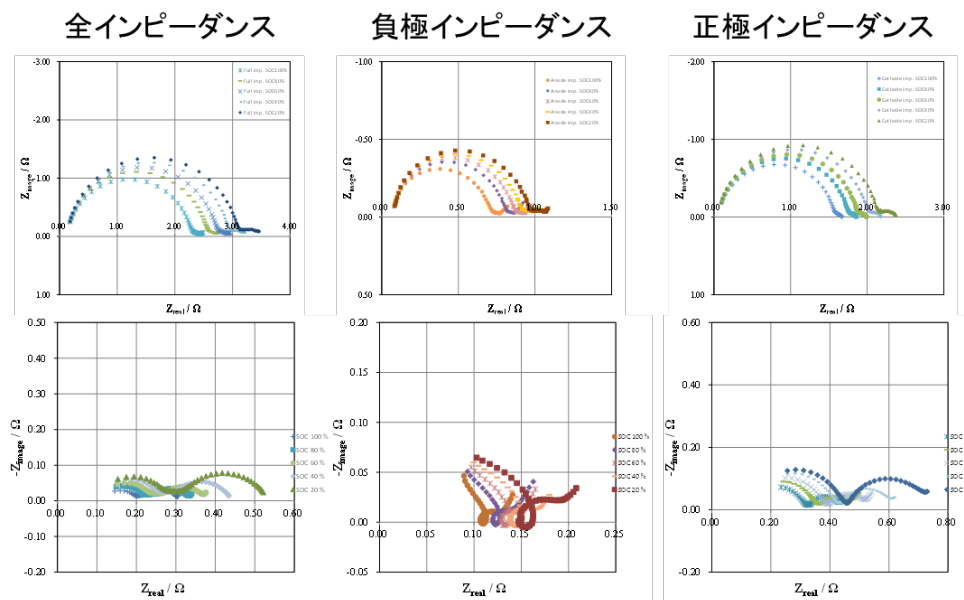


図 3.2-2-25 参照極導入ラミネート型単セルインピーダンス

前述の参照極を導入したラミネート型 LIB を用いて、正極、負極のインピーダンスを 10 kHz – 100 mHz の周波数範囲でそれぞれ同時に測定し、異なる SOC でのインピーダンス変化について解析した。得られたインピーダンスの一例として、SOC40%のものを図 3.2-2-26 に示す。図 3.2-2-26 (左図) は正極負極間で測定した全インピーダンス、図 3.2-2-26 (中央図)、(右図) はそれぞれ負極参照極間、正極参照極間で測定した分離インピーダンスを示し、各図中に各素過程の周波数を示した。これより、正極、負極それぞれ円弧として現れた二つの素過程は数百 Hz と数 Hz の帯域に表れていることが確認できる。全インピーダンスでは、数百 Hz と数 Hz の各帯域で円弧が重なりそれぞれ一つの円弧として表れる。このことから、詳細なインピーダンス解析を行うためには正極、負極のインピーダンスをそれぞれ分離して測定することが極めて重要であることが示された。また、本測定では、負極側では低周波数側で拡散の影響が確認され、正極側では確認されなかった。

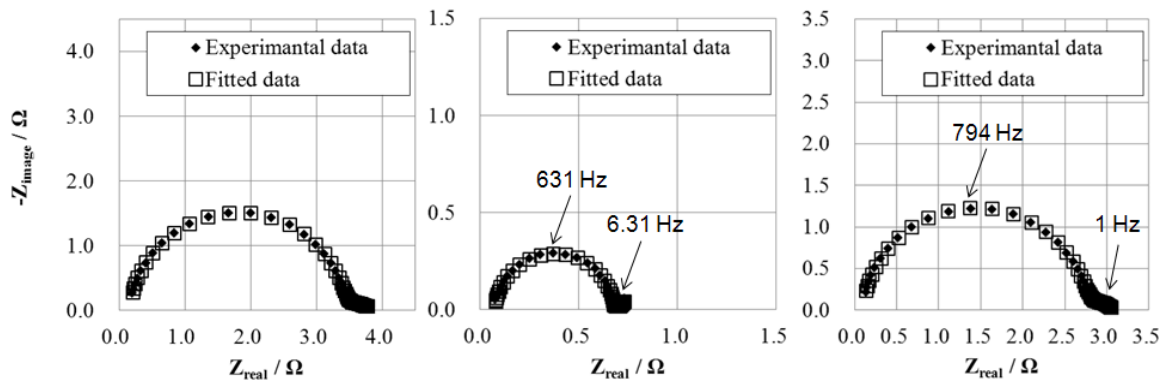


図 3.2-2-26 SOC 40%におけるラボ作製 LIB の測定インピーダンスおよびフィッティング結果。左図：測定全インピーダンス (◆) およびアノードとカソードのフィッティング結果の和 (□)、中央図：測定アノードインピーダンス (◆) およびフィッティング結果 (□)、右図：測定カソードインピーダンス (◆) およびフィッティング結果 (□)

これらインピーダンスの解析は、低周波側で拡散の影響が確認された負極には、図 3.2-2-27 (左図) に示すワールブルグ項を含んだ等価回路を設定した。また、正極の解析には、図 3.2-2-27 (中央図)、(右図) に示したような深さ方向のイオン移動抵抗を表現する伝送線モデルを組み込んだ等価回路を設定した。これは、高度解析技術開発グループの XANES 解析より、電極活物質層内のイオン移動抵抗によって、正極活物質の SOC は深さ方向で異なるという知見を参考にしたものである。負極、正極それぞれのフィッティングの結果 (図 3.2-2-27 (中央), (右)) はよい一致を示し、負極では、SOC 変化による拡散係数の変化や SOC 低下に伴う反応抵抗増加傾向、正極では、SOC 低下に伴うイオン移動抵抗の減少傾向を示唆する結果が得られた。また、負極、正極それぞれのフィッティングの結果を足し合わせたものを図 3.2-2-26 (左) に示す。これらも、よい一致を示し、分離インピーダンス解析によって、各パラメータのたまかな値を把握しておくことで、全インピーダンスデータからの一括解析の可能性が示唆された。

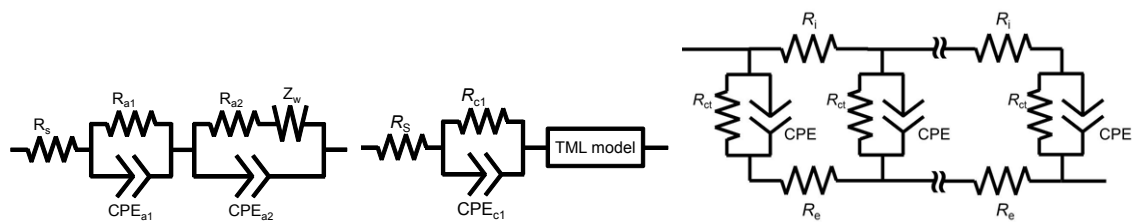


図 3.2-2-27 左図：負極の解析に用いた等価回路、中央図：カソードの解析に用いた等価回路、右図：正極の解析で用いた伝送線モデル

上述のラボ内製微小参照極導入ラミネート型 LIB について、初期サイクル劣化挙動 (室温作動) について、評価解析を行った。本解析では、XAFS による証拠はないが、負極内においても正極と同様に、電極活物質層内のイオン移動抵抗によって、反応分布が生じていると仮定し、負極も図 3.2-2-27 に示した伝送線モデルをベースに解析を行った。その代表的なフィッティング結果である劣化前 SOC60%での結果を図 3.2-2-28 に示す。分離された正極負極のインピーダンスはそれぞれよい一致を示していることが確認できる。SOC を変化させることで、正極・負極の体積変化を示唆する溶液抵抗の変化や正極で見られる高周波数側での応答に SOC 依存性があること、

SOC の低下に伴い正極・負極どちらも電荷移動抵抗が増加すること、さらに伝送線モデルを用いたことによって、電極活物質層内のイオン移動抵抗の変化も確認された。さらに、サイクル劣化によるインピーダンス変化についても解析を行った。その結果を図 3.2-2-29 に示す。電解液抵抗の R_s はサイクル数および SOC に依存せず、ほぼ一定の値を示した。また、 R_{ct} , R_f , $R_{i_{ct}}$ は SOC に依存し変化することに加え、サイクル劣化に伴って、増加していくことを確認した。また、ラボ内製の微小参照極導入ラミネート型 LIB に関して、劣化加速試験を行い、インピーダンス測定および XPS 解析および FT-IR 解析を行った。電極界面の分解生成物などの変化は現有機器の感度では、検出が困難であったため、長期サイクル後の LIB について解析を行った。図 3.2-2-30 にグラファイト負極の XPS 解析の結果を示す。インピーダンスの増加に伴って、市販 LIB と同様に負極上では炭酸リチウムやアルキルカーボネートなど SEI 被膜に由来する成分の増加が、正極上では LiF の増加を示唆する結果が得られた。

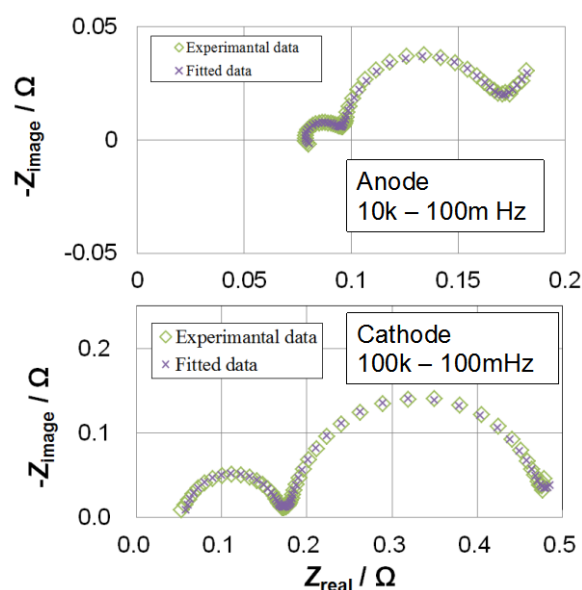


図 3.2-2-28 参照極導入ラミネート型単セルインピーダンス。

上図：負極の測定インピーダンスおよびフィッティング結果

下図：正極の測定インピーダンスおよびフィッティング結果

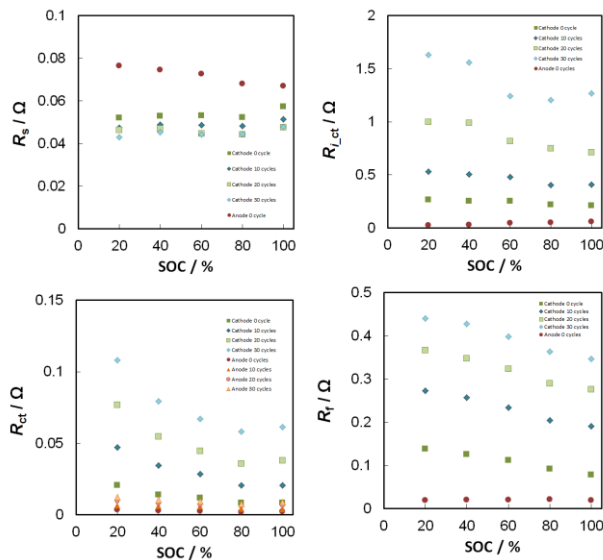


図 3.2-2-29 各パラメータの図 3.2-2-28 に示したフィッティング結果
およびサイクル劣化後のフィッティング結果

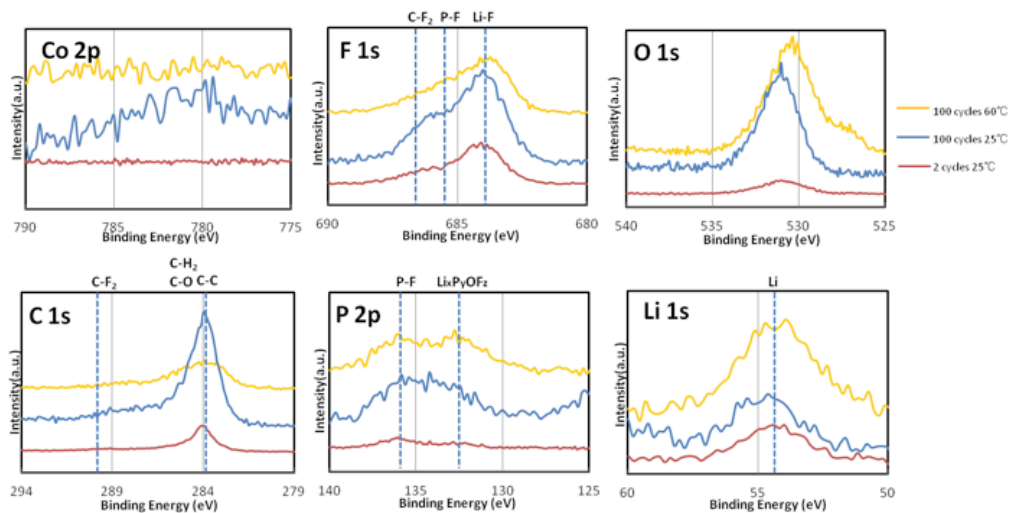


図 3.2-2-30 劣化前 LIB および 25°C、60°C 下で 100 サイクル充放電を行った LIB の
グラファイト負極表面の XPS

3)劣化加速した LIB セルの作製とインピーダンス評価

室温相当の25°Cと劣化を加速させるために60°Cの試験温度を用いて、容量・用途の異なる市販 LIB に対して、それぞれサイクル・保存劣化セルを作製し、その劣化状態をインピーダンス解析により評価した(表3.2-2-1)。その結果、下記に設定した等価回路(図3.2-2-31a)をコアとした解析により劣化状態の変化に伴う抵抗・容量等の各パラメータの変化が観察された。30日程度でインピーダンス解析により劣化の程度が解析可能となり、劣化条件の最適化により短期間で劣化加速が可能とすることを見いだすべく、表3.2-2-1内の図中に仕様上は40 °Cを上限とする0.83Ahのセルを用いて、25°Cと60°Cで保存した結果を示す。25°Cでは初期の容量に対して、容量に大きな変化を示さないが、60°Cでは、30日後には60%以下と大きな容量低下を示し、劣化条件として加速が可能であることを確認した。

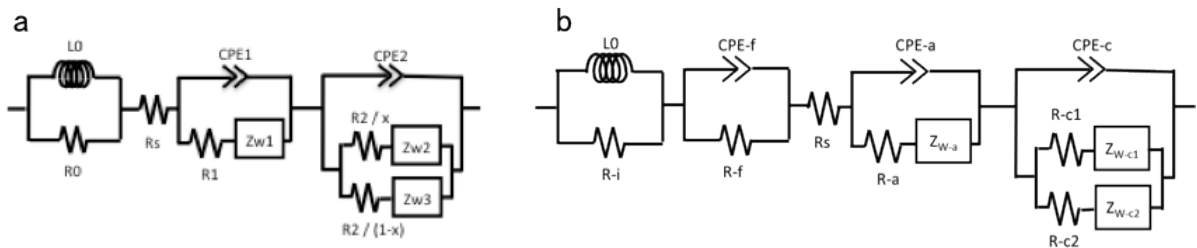


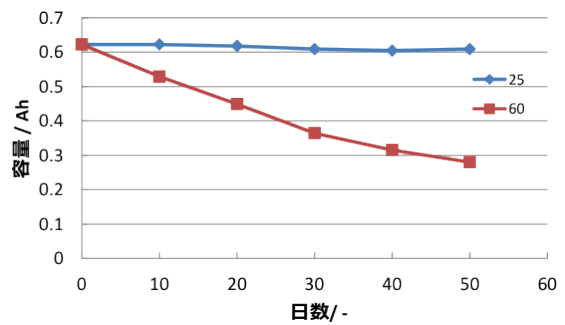
図 3.2-2-31 N 社製 LIB でフィッティングに用いた等価回路

L0 : 電極のインダクタンス、R0 : 電極の抵抗、Rs : 電解質の抵抗と接触抵抗、R1-2 : 移動抵抗、CPE : 電極表面層の静電容量、Zw1-3 : インピーダンス

表 3.2-2-1 劣化試験に用いた市販 LIB とその試験例

(保存状態による放電容量の変化 : 公称容量 0.83 Ah の LIB)

会社名	条件	劣化試験温度	レート	容量	インピーダンス測定
N社	未劣化			5Ah	SOC 及び測定温度を変化させ、周波数応答の変化を観察
	サイクル劣化	25°C	3C		100サイクル
	保存劣化	25°C			100日毎
	保存劣化	60°C	3C		100サイクル
F社	未劣化			3.6Ah	SOC 及び測定温度を変化させ、周波数応答の変化を観察
	サイクル劣化	25°C	3C		100サイクル
	保存劣化	25°C			100日毎
	保存劣化	60°C	3C		100サイクル
E社	未劣化			0.83Ah	SOC 及び測定温度を変化させ、周波数応答の変化を観察
	サイクル劣化	25°C	3C		100サイクル
	保存劣化	25°C			100日毎
	保存劣化	60°C	3C		100サイクル



更なる詳細解析として、図3.2-2-31aの等価回路に加えSEIを考慮した等価回路を設計し(図3.2-2-31b)、以降の試験におけるフィッティング解析に用いた。図3.2-2-32に示すように、初期状態のみならず、放電容量が20%以下にまで劣化した550サイクル後(室温)のセルにおいても精度の高いフィッティングが可能となった。初期状態では各充電率におけるパラメータを詳細に分析し、放電に伴った拡散係数の変化を観察することが可能であった。また、本市販LIBにおけるサイクルに伴う変化を解析するために、満充電状態で10、100、300、550サイクル後に交流インピーダンス測定を行い、上記の等価回路を用いて解析を行った。その結果、溶液抵抗、SEI抵抗および拡散抵抗が増加している事が明らかとなり、今後の劣化解析に有用な指標となる事が示された。

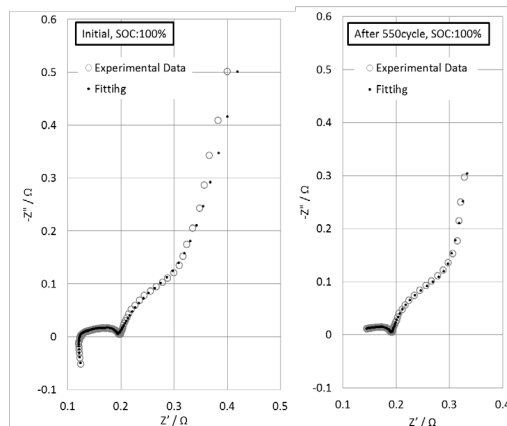


図 3.2-2-32 初期及び劣化後の市販 LIB のナイキストプロットと計算値
(周波数範囲 : 100kHz -0.1mHz、振幅 : 10mV)

また、市販LIBから得られるインピーダンススペクトルは時定数が近く分離が困難な抵抗成分

が存在し、そのインピーダンス解析は困難である。そこで、インピーダンススペクトルを容易に分離すべく、測定環境温度を変え測定した（図3.2-2-33 (a), (b)）。その結果、低温で測定したインピーダンスにおいて、各抵抗成分の時定数が分離してくるを見出した。図3.2-2-31bに示す等価回路（低温環境下において拡散領域の応答が十分に観察できなかつたため、この解析では拡散に関わる Z_w を削除した。）を用いて各パラメータを決定し、その温度依存性から活性化エネルギーを算出した。今後、算出した活性化エネルギーより各抵抗成分の同定を行っていく予定である。

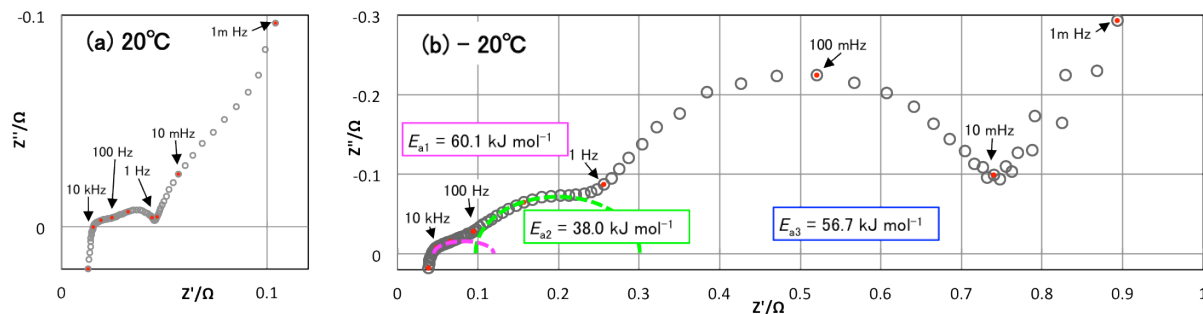


図 3.2-2-33 0.83Ah 市販 LIB のインピーダンス応答 (a)20°C (b)-20°C

図 3.2-2-31a で示した等価回路を用いたインピーダンス応答解析として、LIB の電極材料の多様性に対応する適切な等価回路を提案すべく、チタン酸リチウムを負極とした市販レベルのリチウム二次電池のインピーダンス解析を行った。チタン酸リチウムを負極とした LIB (4.2 Ah) に対して、環境温度・SOC を変化させ等価回路の設計（図 3.2-2-31a）を行い、充放電サイクル試験により各パラメータの変化を解析した。両極の電荷移動抵抗は、サイクル数に伴って増大し、カソードの抵抗がアノードと比して速く増大した（図 3.2-2-34a）。また、解析より得られた限界容量を図 3.2-2-34b に示す。カソードの容量は約 1000 サイクル間の一定に保たれるが、1500 サイクル後に減少することが明らかとなった。負極がカーボンでない電極系の市販レベル LIB においても劣化に伴うインピーダンス解析が可能であることを明らかにした。

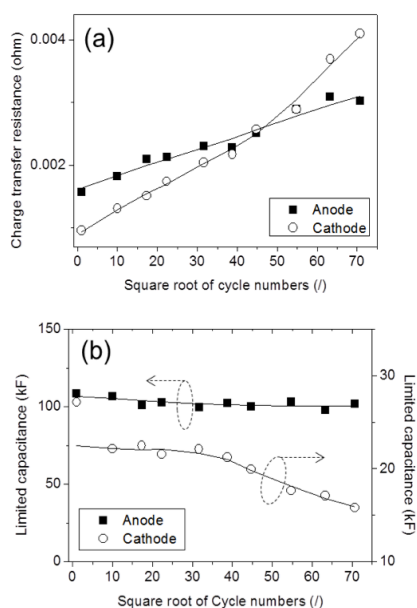


図 3.2-2-34 チタン酸リチウムを負極とした市販レベルのリチウム二次電池のインピーダンス解析 (a)抵抗 (b)容量

市販 LIB の劣化に伴う内部状態の変化を追跡するべく、表面形状や組成の変化状態とインピーダンスの反応素過程の変化挙動の相関を明らかにするためのデータを収集した。室温または 60 °C 環境下において、充放電を繰り返し、その後得られたインピーダンス応答と劣化前の応答を比較したところ、いずれもインピーダンスの増加を確認し、また、60°C 環境下において、顕著なインピーダンス増加を確認した。それら電極に対し顕微 FT-IR 分析を行った結果を図 3.2-2-35 に示す。室温または 60°C 環境下で劣化させた LIB の負極上には SEI の成分として知られるリチウムアルキルカーボネートや炭酸リチウムの生成を示唆するピークが確認され、インピーダンスの増加傾向と一致する結果が得られた。

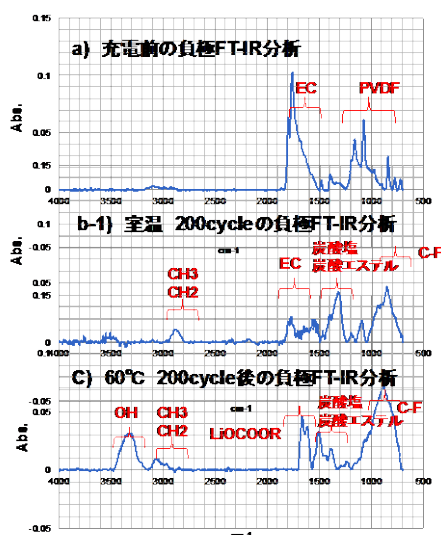


図 3.2-2-35 (a) 劣化サイクル前のグラファイト負極のマイクロ FT-IR スペクトル
 (b) 25°C200 サイクル後
 (c) 60°C200 サイクル後

4)新規材料系の充放電挙動解析

LIB 負極用新規材料として Si-O-C があげられる。有機溶媒から電析法により作製した SiOC 薄膜は、Si 重量に対して 1000mA/g 以上の放電容量を有し、且つ 7000 サイクル後も容量劣化の無い非常に優れたサイクル特性を有する。平成 23 年度はその良好な特性を示す原因を探るために、電析 SiOC 薄膜の充放電時の微細構造解析を行った。図 3.2-2-36 (a) に電析直後の Si 負極の STEM による断面 Z 像を示す。電極は内部に空隙を有する膜厚平均約 2 μ m 以下の析出物であり、極めて均一であることがわかる。TED パターン及び EDX、EELS から解析から、Si、C、O がそれぞれナノスケールで均一に分散したアモルファス構造であることが確認された。次に初回 Li 化処理後の STEM による Z 像を図 3.2-2-36 (b) に示す。体積膨張により約 4 μ m まで増加するものの、Z 像において明瞭のコントラストが発生し、マーブル上になっていることがわかる。TED パターンよりアモルファス構造を維持しており、組成に偏りがあることが示唆される。図 3.2-2-37 に示す EELS 解析から、Li rich な相と Si-O rich な相に別れていることがわかった。図 3.2-2-36 (c) に示すように 100 サイクル放電後の測定結果においても、マーブル状の相分離は認められ、且つアモルファス構造を維持していることから、このような相分離構造が高容量・良好なサイクル特性を有する原因の一つであると考えられる。

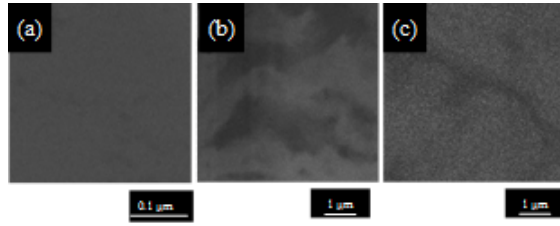


図 3.2-2-36 (a) 電析 Si-O-C 膜、(b) 初期充電後、(c) 100 サイクル放電後の Z 像

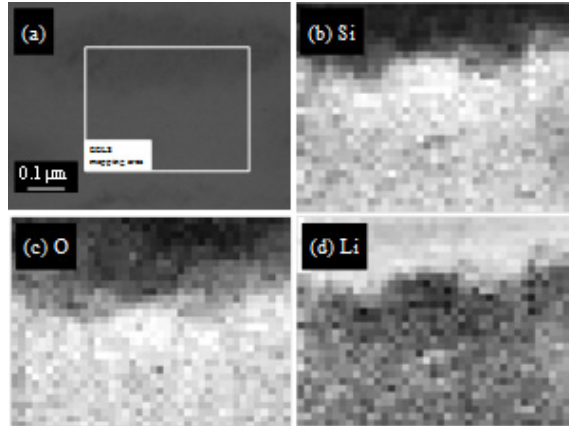


図 3.2-2-37 電析 Si-O-C 膜の初期充電後の EELS マッピング

平成 24 年度、上述の Si-O-C 負極について、厚膜化を行い単位面積あたりの容量増加を試みた (図 3.2-2-38a, b)。得られた厚さの異なる Si-O-C 負極について、インピーダンス測定を行ったところ (図 3.2-2-38c)、厚膜化に伴い、インピーダンスが小さくなる傾向が確認された。この結果は、厚膜化による膜内のイオン移動抵抗の増加することなく活物質の有効面積が増加したことを示唆し、我々が作製した Si-O-C 負極は非常にユニークな特徴を有することが示唆された。また、新たな展開として高度解析技術開発グループとの間で相互扶助な研究展開を行っており、Si-O-C 負極の充放電に伴う現象を XAFS により追跡した。

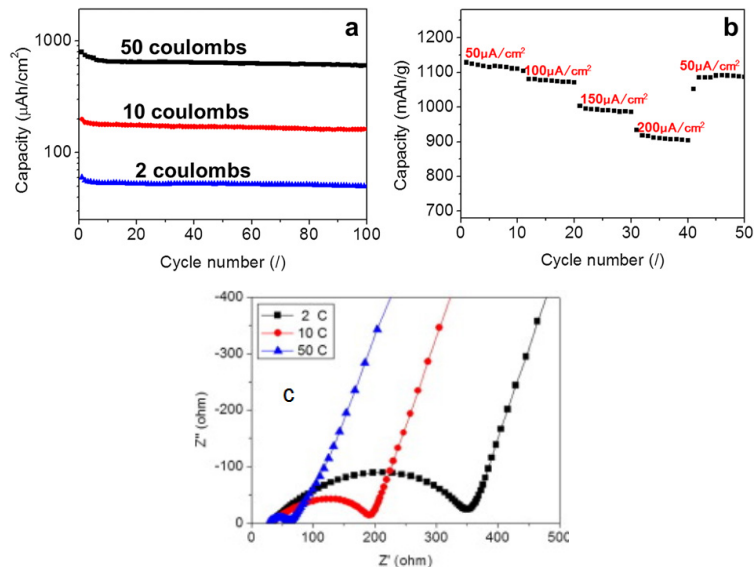


図 3.2-2-38 電析量を変えた Si-O-C 負極のサイクル特性: a、電気量 50 C で電析した Si-O-C 負極のレート特性: b、電析量を変えた Si-O-C 負極のインピーダンス応答: c

5)LIB 作製と作動評価

ラボ作製セルに関して、当初 0.5C 相当の電流による充放電で大きく容量低下が確認されていたが、平成 23 年度、正極・負極内の導電助剤の最適化により 2C 相当の電流による充放電でも大幅な容量低下なく作動するセルの作製に成功した。

平成 24 年度はラボ作製セルに関して、高レートにおける充放電特性の改善を目指し、集電体の特殊処理を行った。現有の塗工機では、特殊処理を実行する精度がなかったため、新規に塗工機を導入し、所望の処理を実現した。さらに、電極作製工程の短縮のため、新規に攪拌装置を導入した。これにより、約 1 日かかっていた電極塗工用スラリーの作製が約 3 時間に短縮され、電極作製プロセスの高効率化を達成した。上述の改良を経て作製されたラボ作製セルは、これまでと同等の性能を示し、製造工程を短縮しても同程度の性能を有するセルの作製に成功した。併せて、異なる材料系についても、十分に作動する電極作製が可能であることを確認した。並行して、積層セルの作製も行った。図 3.2-2-39 に単層セルおよび積層セルの充放電挙動を示す。積層セルにおいても単層セルと同等の充放電挙動を確認し、積層セルの作製も可能であることを確認した。得られた積層セルは約 900mAh の放電容量を示す事を確認した。

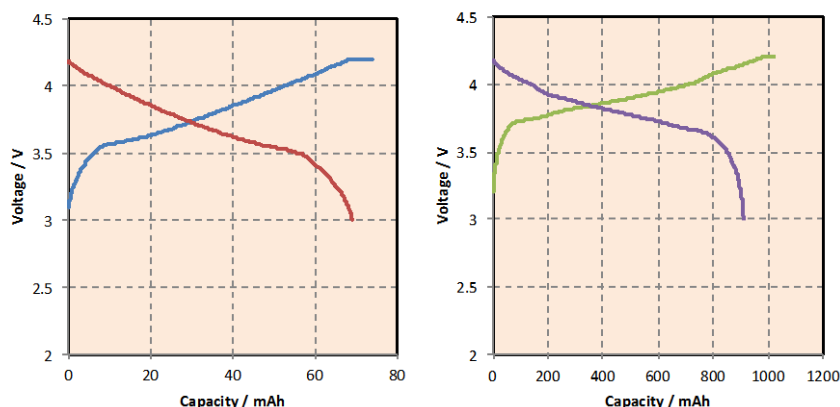


図 3.2-2-39 0.1 C レートで充放電を行った単層セルおよび積層セルの充放電挙動

⑦in situ 電子線ホログラフィー 【ファインセラミックスセンター】

本研究開発では「各種の全固体型モデルLiイオン電池をホログラフィー電子顕微鏡内で充放電させながら電池内部（正極/電解質界面、負極/電解質界面等）の電位分布（イオン分布）を解析する手法を開発する」ことを目標に研究を行っている。

リチウムは原子番号3番の軽元素であり、透過電子顕微鏡はリチウム分布を観察する能力を持たない。X線分光法（EDS）や電子線エネルギー損失分光（EELS）でも検出は容易でない。電子線ホログラフィーは、ホログラフィー電子顕微鏡を用いて観察サンプルの干渉縞（ホログラム）を撮影し、その干渉縞を画像解析することによって、サンプルが持つ電位分布や磁束密度の分布を描くことのできる方法である。リチウムイオンは電荷を持つため、原理的には電子線ホログラフィーによってその分布を電位分布として描くことが出来るはずである。

1)ホログラフィー電子顕微鏡による Li イオン分布静的解析基礎技術の確立

再委託先で作製された全固体型リチウムモデル電池をファインセラミックスセンターに持ち込み、大きさ 1~2mm 程度にカットし、その一部を集束イオンビーム法（Focused Ion Beam 法（FIB））を用いて薄く加工して TEM 観察可能なサンプルを作製した。このサンプルをホログラ

フィー電子顕微鏡（日本電子製 JEM-3000F）の試料ホルダーに取り付けて、電子顕微鏡の中で充放電させることができるように電気配線を行った。

図3.2-2-40に、固体電解質としてセラミックス固体電解質シート ($\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_y\text{Ti}_{2-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (室温におけるイオン伝導度 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ OHARA 社製))、正極として LiCoO_2 、負極として LiMn_2O_4 を用いたモデル電池に1.2Vの充電電圧を印加した場合の正極/固体電解質界面付近および固体電解質/負極界面付近の電位分布を示す。電位分布を見ると、正極側界面付近の電位差が非常に小さいのに対し、負極側には大きな電位差が生じており、ここにイオン移動の大きな抵抗があることがわかる。このように、電池の性能を決定する電極/電解質界面での電位分布（イオン分布）が本研究によってはっきりと観察・計測できるようになった。これは、電池開発においていままでブラックボックスであった部分に光を当てることができるようになったことを意味している。現在、この固体電解質/負極界面のイオン抵抗の本質を解明する解析を自発的に進めている。これらの研究が進めば、何を改善すればイオン抵抗が小さくなるかなどの示唆が得られ、現実の電池開発に大きな寄与ができると考えられる。

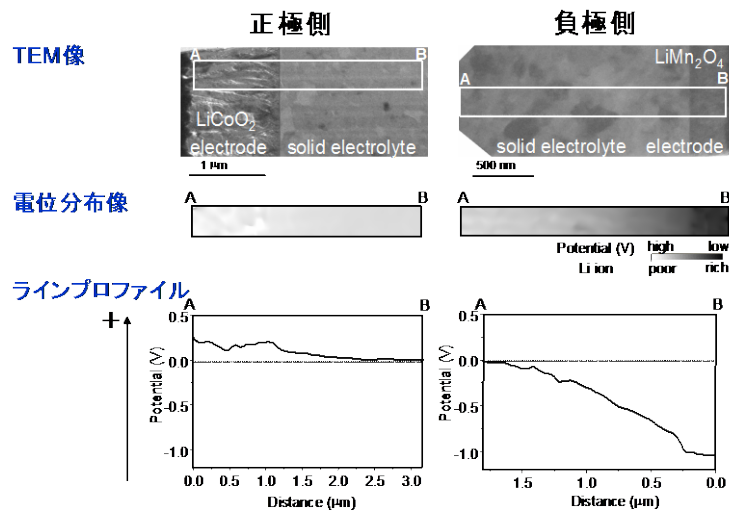


図 3.2-2-40 全固体型モデル電池の電極/固体電解質界面付近の電位分布

2) ホログラフィー電子顕微鏡によるLiイオン分布動的解析基礎技術の確立

上記のような電位分布の静的な解析に加え、動的に観察する手法を開発した。通常はパソコンを用いてマニュアルで画像解析を行うが、解析条件を設定した後はすべてを自動で（一枚あたり0.1秒程度）電位分布解析が完了するシステムを作り上げた。

図 3.2-2-41 にこの「オンラインデジタルリアルタイム電子線ホログラフィーシステムの模式図」を示す。また、図 3.2-2-42 には、モデル電池に電子顕微鏡内で充放電させながら観察した電池内電位分布を示す。充電と放電によってイオンが移動し、電位分布に変化が起きていることがよくわかる。電位分布の表現方法や画質には改善の余地があるものの、イオン分布を示す電位分布像が動画で観察出来る目処が付いた。この方法を用いれば、将来電池内のイオンのダイナミクスを知ることができ、電池開発に非常に本質的な貢献ができると考える。

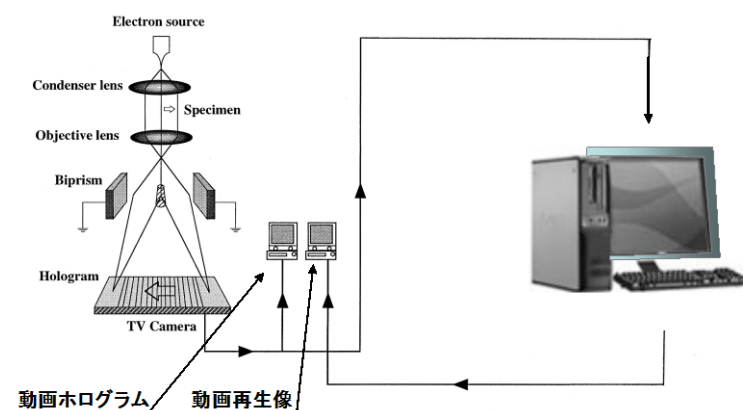


図 3.2-2-41 オンラインデジタルリアルタイム電子線ホログラフィーシステムの模式図

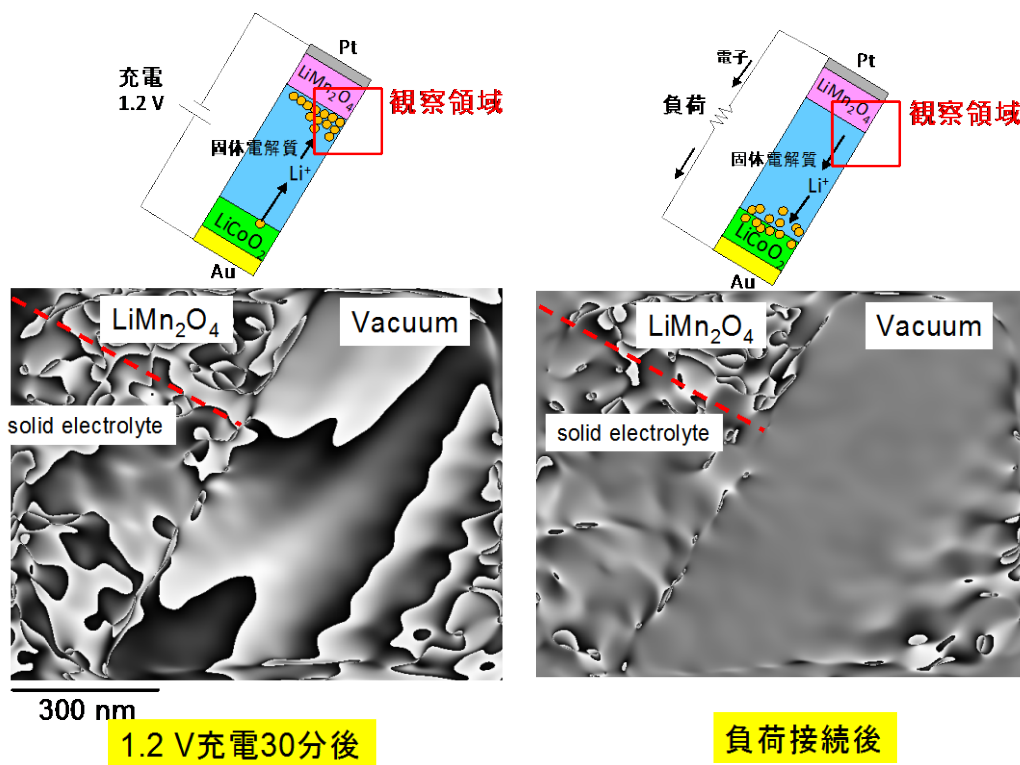


図 3.2-2-42 モデル電池に電子顕微鏡内で充放電させながら動的観察した電池内電位分布

3) 収差補正STEMによる超高分解能の組成分析と構造解析

平成23年度に導入した収差補正STEMを用いて、本年度は従来非常に困難であった組成分析や構造解析を試みた。最近、正極粒子の表面を Al_2O_3 、Nb酸化物、 ZrO_2 等で修飾すると、電池特性が改善されることが知られるようになったが、修飾物質がどのように付着しているのか、それらがどのように機能しているのかについてはよくわかっていない。そこで、京都大学集中拠点から

LiCoO₂合剤電極表面をZrO₂修飾したサンプルを供給され、ZrO₂がどのように分布しているかを収差補正STEMとエネルギー分散型X線分光装置（EDS）を用いて分析した。

図3.2-2-43に明視野STEM低倍率像、高角度環状暗視野（High Angle Annular Dark Field（以下HAADFと記述））STEM中倍率像、HAADF-STEM高倍率像、元素マッピング像、HAADF-STEM高分解能像を示す。明視野STEM低倍率像はほぼ通常のTEM像と同じと考えて差支えないので、重元素が多く含まれるところは黒く見える。HAADF-STEM像は一種の暗視野像であるから、逆に重元素を多く含むところは白く見える。元素マッピング像は、HAADF-STEM像で白く見える表面のわずかに数nmの白い層にZrが多く含まれていることを示している。HAADF-STEM高分解能像を見ると、LiCoO₂部分に細かい格子像が多数見えるのに対し、Zrを多く含む表面層には全く格子像が見えないので、この部分はアモルファスであることが推測される。

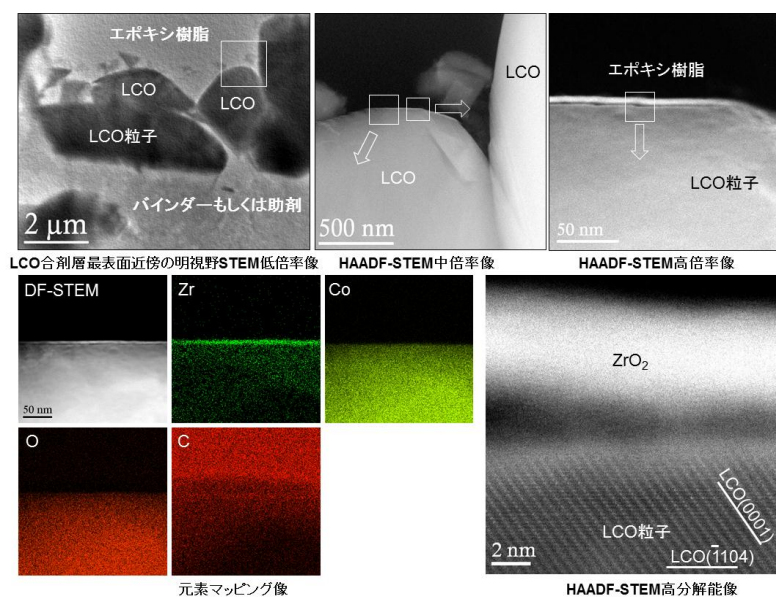


図 3.2-2-43 LiCoO₂ 合剤電極表面の収差補正 STEM 観察とエネルギー分散型 X 線分光（EDS）分析

(3) 成果の普及

平成 25 年 6 月末時点での電池反応解析における外部発表の実績を表 3.2-2-2 に示す。

表 3.2-2-2 電池反応解析における外部発表の実績

	特許出願 (国内出願)	特許出願 (外国出願)	論文発表 (査読あり)	論文発表 (査読なし)	学会発表
平成 21 年度	0	0	0	0	1
平成 22 年度	0	0	3	0	25
平成 23 年度	2	0	5	0	29
平成 24 年度	5	1	12	0	42
平成 25 年度	0	2	12	0	34
平成 26 年度	1	0	0	0	9
平成 27 年度	0	0	0	0	1
合計	8	3	32	0	141

(4) 最終目標達成の見通し

高電位正極の表面処理、黒鉛負極の劣化機構、新規電解質の設計指針が明確にされており、また、電池内反応分布を解析するための *in situ* 測定技術も開発できた。正負極の劣化抑制に有望な新規材料も見いだされており、前倒しで検討が進められている研究テーマもある。電子線ホログラフィーにより電池内部の動的解析を行う技術をすでに確立し、*in situ* 測定のための基礎技術を完成させた。参照極を導入した電池を作製し、*in situ* インピーダンス測定により解析できている。これらの技術開発を革新型蓄電池正極に適用し、平成 25 年度目標は達成、また、最終の平成 27 年度目標である革新型蓄電池正極材料の劣化解析により、充放電効率の向上をはかるための設計指針も得ており、目標の達成見込みである。

①正極の反応と劣化機構解明

50°C という高温で *in situ* AFM 観察可能な測定システムを構築し、この観察技術を活用して LiMn_2O_4 正極の劣化機構を明らかにしてきた。また、 LiCoO_2 正極の劣化抑制には Al_2O_3 被覆が有効であることを示しており、 Al_2O_3 で被覆することによって LiCoO_2 電極の表面構造が安定化されるためサイクル劣化が抑制されることを明らかにしている。さらに、4.5V 以上の高い電位領域で極めて高い可逆性で充放電が可能な Mn 系材料を新たに開発している。高電位正極の充放電効率を向上させることが可能な表面処理方法も見出し、平成 24 年度および平成 25 年度目標は達成した。さらに、第三期では、これらの測定系を革新材料正極の劣化抑制を図ることにより最終的に革新型蓄電池正極低劣化電池構築のための設計指針を提供することで本研究事業の最終目標を

達成する見込みである。

②炭素系負極の反応と劣化機構解明

正極の溶解成分が黒鉛負極の性能低下を引き起こすメカニズムについて、モデル電極を用いて解析することによりその劣化要因を明らかにしている。また、黒鉛負極/電解液界面の抵抗値を低減可能な添加剤を見出している。黒鉛負極の劣化要因の一つである表面被膜について被膜を数十 nm 程度の深さ方向分解能で *in situ* AFM 観察できることを明らかにした。また、*in situ* FT-IR 測定系を開発して黒鉛負極被膜を測定し、*ex situ* 測定により取得した表面被膜に関する基礎データをベースにして解析を行うことにより、表面被膜の構造や安定性、生成機構について解析を進める。従って、平成 24 年度目標は達成しており、平成 25 年度目標も達成した。さらに、第三期では開発した測定手法を革新型蓄電池コンバージョン負極に適応し、その劣化要因を解明した。

③新規電解質/電極界面反応解析

種々の添加剤を含む電解液中で黒鉛負極のモデル電極を 1 μ m 程度の分解能で *in situ* ラマン測定を行い、電極表面の構造変化を調べることにより黒鉛負極の劣化抑制のための新規電解質の設計指針を明らかにしている。また、同じくモデル電極を用いて電解液の還元分解挙動を *in situ* AFM 観察することにより高機能性被膜を形成するための電解質の設計指針を得ている。さらに、難燃性共溶媒であるリン酸エステルが黒鉛負極の充放電性能に与える影響を明確にし、劣化モードを明らかにした。この知見をもとに充放電性能の向上が可能なリン酸エステルを見出している。平成 24 年度目標は達成し、コンバージョン負極についての平成 25 年度目標も達成した。さらに、第三期では開発した *in situ* ラマン測定法を電解質の酸化分解挙動の解析に展開するとともに革新型蓄電池用電解液に適用し、革新型蓄電池用電解液の劣化要因について解明した。

④電池内反応分布解析

通電時の電池内の電解液や電解液濃度の分布を解析するために直径が 30 μ m 程度の細長いプローブを開発し、これを用いてラマンスペクトルを得ることに成功している。さらに、空間分解能が 30 μ m のプローブを開発することに成功し、このプローブを導入したラミネートセルを作製して 1 スペクトル/分で *in situ* ラマン測定する技術を開発している。従って、平成 24 年度目標は達成しており、高速充放電条件下での *in situ* ラマン測定を行い、そのイオン分布についても明らかにし、平成 25 年度目標を達成した。第三期では、革新型蓄電池の電解液に適用し、ハロゲン化物イオンの状態などを解析することに成功している。

⑤交流インピーダンス測定による電池内部状態解析

交流インピーダンス法を用いた電池状態を *in situ* で解析・検出するための測定評価手法の確立を最終目標とする。これまでに、ドライルーム及び LIB ラインを設置、改良したことによりラボにおいても高性能な LIB の作製を可能にしている。この LIB を中心に電池の作動評価及び状態解析を行った。また、参照電極を導入した LIB の作製が可能となり、各電極での電気化学反応のインピーダンス応答を詳細に解析できる見通しが得られている。また、これらの検討と並行して各種市販 LIB の充電・放電の作動サイクルによる電池性能劣化を進行させており、劣化の進行に伴う各電極界面のインピーダンス解析が可能となってきた。また、それら劣化 LIB の破壊分

析による変化についても解析を進めている。研究実施計画は順調に実施しており、一部は実験実施の前倒しを実現し、平成 25 年度目標も達成している。さらに、第三期では、参照極を導入したセルの *in situ* インピーダンス解析の発展型として、参照極なしでも各素過程の分離・評価可能な、温度・SOC 変化インピーダンス解析プロトコルを提案・構築することで、目標を達成している。

⑥ *in situ* 電子線ホログラフィー

ファインセラミックスセンターでは「*in situ* 電子線ホログラフィー」という研究開発テーマ名で「各種の全固体型モデルLiイオン電池を作製し、ホログラフィー電子顕微鏡内で充放電させながら電池内部（正極/電解質界面、負極/電解質界面等）の電位分布（イオン分布）を解析する手法を開発する」ことを目標に研究を行ってきた。すでにこの手法で静的解析をする技術を確立し、動的解析を行う基礎技術を完成させた。従って、平成22年度目標は達成した。その後、「開発した解析手法を用いて電池起電力発生機構、充放電抵抗の本質、劣化機構等を解明し、優れた電池開発への指針を提供する」ことを狙って研究を進め、平成23年度目標（中間目標）も達成した。さらに、平成24年度は*in situ*電子線ホログラフィーによる「正極/固体電解質/負極」全領域の動的電位分布解析と位置分解電子エネルギー損失分光法によるLi分布とTi価数分布の明瞭な可視化に成功し、目標を達成した。平成25年度はすでに確立したこれらの計測手法を駆使して電池内の電気化学反応を総合的に解析し、目標を達成した。

以上をまとめ、表 3.2-2-3 に示す。

表 3.2-2-3 目標の達成見通し

正極の反応と劣化機構解明

年度	目標	研究開発成果	達成度
平成 22 年度	Li 含有 Mn 酸化物薄膜正極を温度可変で <i>in situ</i> 測定するための測定系が構築可能であることを確認する。Li 含有 Co 酸化物薄膜正極の表面構造の解析に有用な分光測定系および電気化学測定系を構築する。	LiMn ₂ O ₄ 薄膜正極を 0～50 °Cで <i>in situ</i> AFM 観察するための測定系を構築した。 LiCoO ₂ 薄膜正極を <i>in situ</i> ラマン測定するための測定系を構築した。	達成
平成 23 年度	電位や温度が Li 含有 Mn 酸化物正極や Li 含有 Co 酸化物正極の性能劣化に与える影響、および正極表面形態や活物質の溶解と性能劣化の相関を考察する。被覆された薄膜正極を用いて <i>in situ</i> 測定し、材料革新 G へフィードバックする。	LiMn ₂ O ₄ 薄膜正極の劣化モードを見出した。LiCoO ₂ 正極は Al ₂ O ₃ 被覆により表面構造が安定化されることを明確にした。高電位 Mn 系正極を前倒して検討した。	達成
平成 24 年度	4.5V 超で充放電反応が可能な 50%以上の充放電効率を示す正極薄膜を作製し、さらに、これを表面処理することにより表面に 5nm 以下の厚さの	4.5V 超で充放電反応が可能であり、50°Cで約 60%の充放電効率を示す Mn 系正極薄膜が得られた。これを表面処理	達成

	表面処理相が形成されることを確認し、表面処理方法を見極める。	することにより 5nm 以下の表面処理相を形成した。	
平成 25 年度	革新型蓄電池開発グループの正極材料についての電極反応をその場解析により、その劣化機構を明らかにするとともに、劣化抑制手法について提案する。	<i>in situ</i> ラマンにより革新型蓄電池正極材料の反応解析を行い、その劣化要因を明らかにし、さらに、その劣化抑制手法を提案した。	達成
平成 26 年度	革新型蓄電池開発グループの正極材料についての電極反応を <i>in situ</i> ラマン、 <i>in situ</i> AFM、交流インピーダンス測定を用い、その界面状態を把握し、劣化機構及び劣化抑制機構を解明する。これにより、5 サイクルで 90% 以上の容量維持率を達成する。	主に <i>in situ</i> ラマンにより劣化機構を解明し、90% 以上の容量維持率を革新型蓄電池正極材料で得た。	達成
平成 27 年度	革新型蓄電池開発グループの正極材料についての電極反応をその場解析により、その劣化機構を明らかにするとともに、劣化抑制手法について提案する。これを、正極材料開発にフィードバックし、10 サイクル以上の充放電反応を達成する。	劣化抑制手法により 10 サイクル以上の充放電反応を達成見込み。	達成見込み

炭素系負極の反応と劣化機構解明

年度	目標	研究開発成果	達成度
平成 22 年度	モデル炭素材料負極を <i>in situ</i> FT-IR 測定および <i>in situ</i> ラマン測定するための測定系を構築するとともに <i>ex situ</i> 測定することにより性能劣化要因を抽出する。	<i>in situ</i> 分光測定系を設計、構築した。HOPG 負極のベール面とエッジ面に形成された被膜の組成を <i>ex situ</i> FT-IR により明確にした。	達成
平成 23 年度	モデル炭素材料負極の表面被膜を 100nm 以下の深さ分解能で測定し、また、電極の表面構造を 1 μ m 程度の分解能で <i>in situ</i> ラマン測定することにより性能劣化要因を考察する。	HOPG 負極上に形成された厚さ 50 nm 以下の表面被膜を <i>in situ</i> AFM により分析した。HOPG 負極を ϕ 1~3 μ m の範囲で <i>in situ</i> ラマン測定し、劣化モードを見出した。	達成
平成 24 年度	黒鉛負極を用いて <i>in situ</i> FT-IR 測定系を開発する。また、電解液中に含まれる遷移金属イオンや添加剤が黒鉛負極の性能劣化の抑制に与える影響を明らかにし、界面抵抗値を 500 Ω cm ² 程度まで	黒鉛負極を用いて <i>in situ</i> FT-IR 測定系を開発した。電解液中の遷移金属イオンによって黒鉛負極の充放電性能が低下することを明確にし、界	達成

	低減可能な添加剤を提案する。	面抵抗値を $320 \Omega \text{cm}^{-2}$ まで低減可能な添加剤を見出した。	
平成 25 年度	黒鉛負極上に形成される表面被膜を <i>in situ</i> FT-IR 等により調べ、被膜の生成機構を考察する。添加剤を用いることによって放電容量維持率が 5%以上向上することを実証する。	<i>in situ</i> FT-IR による表面被膜の解析を実施し、劣化モードを考察した。ラミネートセルを用いて添加剤の効果を検証中であり、達成する見込み。	達成
平成 26 年度	革新型蓄電池開発グループの負極材料について、その電極反応に対するその場測定手法を確立させ、“その場”解析により、コンバージョン負極の劣化機構を明らかにする。	<i>in situ</i> AFM により劣化機構を明らかにし、劣化抑制の設計指針を得た。	達成
平成 27 年度	革新型蓄電池開発グループの負極材料についての電極反応をその場解析により、その劣化機構を明らかにするとともに、劣化抑制手法について提案する。これを、負極材料開発にフィードバックし、10 サイクル以上の充放電反応を達成する。	劣化抑制手法により 10 サイクル以上の充放電反応を達成見込み。	達成見込み

新規電解液/電極界面反応解析

年度	目標	研究開発成果	達成度
平成 22 年度	モデル負極上で起こる電解質の還元分解挙動を考察し、電極が電解液の還元分解反応に与える因子を抽出する。	HOPG 負極の <i>in situ</i> ラマン測定により初期充放電時に黒鉛表面の結晶構造が乱れることを明らかにした。	達成
平成 23 年度	<i>in situ</i> 測定により電極上での電解質の酸化還元分解挙動を調べる。	黒鉛表面の結晶構造の乱れが、被膜形成用添加剤を用いることにより抑制されることを明確にした。LiPF ₆ 系電解液中では 1.5V 以上の高電位で黒鉛負極が劣化することを明らかにした。	達成
平成 24 年度	難燃性電解質の還元分解挙動を把握することにより、電解質の還元分解反応が負極性能の劣化に与える因子を抽出する。	電解液中のリン酸エステルが黒鉛負極の充放電性能に与える影響を明確にし、劣化モードを明らかにした。充放電性能の向上が可能なリン酸エステルを提案した。	達成
平成 25 年度	革新型蓄電池負極上での電解質の還元	コンバージョン負極材料を用	達成

	分解挙動を把握することにより、電解質の還元分解反応が負極性能の劣化に与える因子を抽出する。	いたモデル電極を作製し、その還元挙動を明確にした。	
平成 26 年度	革新型蓄電池開発グループのフッ化物イオン伝導性電解液について、フッ化物イオンの錯体の状態を調べる手法を確立する。これにより、フッ化物イオンの状態と伝導性と電極との反応性の相関性を明らかにする。	フッ化物イオンの電解液中での状態を調べる方法を確立した。また、伝導性と電極との反応性の相関性についても明確にした。	達成
平成 27 年度	革新型蓄電池開発グループのフッ化物イオン伝導性電解液について、フッ化物イオンの状態を調べ、イオン伝導性の高い電解液および電極反応速度との相関を明らかにし、1 mS/cm 以上の伝導性を有する最適なフッ化物イオン伝導性電解液の設計指針を提案する。	1 mS/cm 以上の伝導性を有する最適なフッ化物イオン伝導性電解液の設計を行った。	達成 見込み

電池内反応分布解析

年度	目標	研究開発成果	達成度
平成 22 年度	各種解析装置により電解液分布や電解液濃度分布の解析手法の可能性を見極める。	各種解析法を検討し、in situ プロブラマン分光法が有用であることを見極めた。	達成
平成 23 年度	30 μ m 程度の分解能で電解液や電解液濃度分布を測定するための技術を開発する。	直径および空間分解能が 30 μ m のプローブを開発した。	達成
平成 24 年度	プローブを配置したラミネートセル内の電解液を 1 スペクトル/分で高速 in situ 測定するための測定系を構築する。	プローブを導入したラミネートセルを作製し、1 スペクトル/分で in situ ラマン測定する技術を開発した。	達成
平成 25 年度	プローブを配置したラミネートセルを 10C レートで高速放電させながら電解液を in situ 測定し、電解液分布や電解液濃度分布を明らかにすることによって電池のレート特性に与える影響を考察する。	高速充放電させながら in situ ラマン測定を開始した。	達成
平成 26 年度	プローブを配置したラミネートセル中での in situ 測定により得られたラマンスペクトルをもとに、電解液の濃度分布を解析し、レート特性に与える影響を引	電解液の濃度分布の解析を行うことが可能となり、また、革新型蓄電池用電解液を調べるファイバースコープについ	達成

	き続き明確にする。また、革新型蓄電池開発グループのフッ化物イオン伝導性電解液、アルカリ溶液について、30 ミクロン程度の分解能を有するプローブ作製手法を確立させる。	ても作製できた。	
平成 27 年度	これまでに得られた成果および測定手法をもとに、革新型蓄電池の実電池系に活用する。	革新型蓄電池のフルセルに適用予定。	達成 見込み

交流インピーダンス測定による電池内部状態解析

年度	目標	研究開発成果	達成度
平成 22 年度	大気暴露による損傷なく電極表面形状及び組成を評価可能であることを確認する。in situ インピーダンス測定の手法を確立する。加速劣化したセル状態を評価する。	電極表面形状及び組成を評価可能であることを確認した。in situ インピーダンス測定の手法を確立した。加速劣化したセル状態を評価した。	達成
平成 23 年度	インピーダンスを分割し、劣化による内部変化とインピーダンス応答の関係を見出す。30 日程度で劣化させる劣化加速系を構築し、再現性良く劣化試料が作製できる条件を確立する。	インピーダンスを分離し、劣化による内部変化との相関を見出した。30 日程度での劣化加速系を再現性良く作製できる条件を見出した。	達成
平成 24 年度	正極負極各電極の劣化による内部状態の変化とインピーダンス応答の関係を見出す。新規電極系に関して、引き続き電気化学反応の解析とインピーダンス応答解析を行う。劣化加速したラボ作製セルの劣化特性とインピーダンス解析パラメータとの相関を評価する。	市販 LIB の劣化に関して、破壊分析を行った。新規電極系 Si-O-C 負極のインピーダンス測定および評価を行った。ラボ作製 LIB の劣化について、インピーダンス測定および破壊分析を行った。	達成
平成 25 年度	高速充放電時の律速要因とインピーダンス応答との関係を見出す。新規電極系の劣化による状態変化に関して従来の炭素系負極との差異を見出す。車載LIB用に改良された実用・改良型LIBの劣化状態をインピーダンス解析から行う手法を検討する。	市販・自製 LIB の参照極なしでも各素過程の分離・評価可能な、温度・SOC 変化インピーダンス解析プロトコルを提案・構築する。 新規電極系の劣化による状態変化に関して、従来の炭素系負極との比較検討を進める。	達成
平成 26 年度	参照極を導入したセルのin situインピーダンス解析の発展型として、参照極なしでも各素過程の分離・評価可能な、温度・SOC変化インピーダンス解析プロト	参照極なしでも各素過程の分離・評価可能な、温度・SOC 変化インピーダンス解析プロトコルを提案した。	達成

	コルを提案・構築を目指す。		
平成 27 年度	参照極なしでも各素過程の分離・評価可能な、温度・SOC変化インピーダンス解析プロトコルを提案・構築を目指し、革新型蓄電池のフルセルへの適用もまた目指す。	参照極なしでも各素過程の分離・評価可能な、温度・SOC変化インピーダンス解析プロトコルを構築した。革新型蓄電池のフルセルへの適用も予定している。	達成見込み

in situ 電子線ホログラフィー

年度	目標	研究開発成果	達成度
平成 22 年度	ホログラフィー電子顕微鏡によりイオン分布の動きを画素数 512×512 ピクセルで毎秒 30 コマで in situ 観察する技術を開発する。	画素数 512×512 ピクセルで毎秒 30 コマで in situ 観察する技術を開発した。	達成
平成 23 年度	開発した動的電子線ホログラフィーシステムにより、イオン分布の動きを観察し、イオン移動を完全把握する。	動的電子線ホログラフィーにより観察することによりイオン分布の動きを把握した。	達成
平成 24 年度	リアルタイム（1秒間に最高で 30 フレーム）でモデル電池内電位分布を解析。電子エネルギー損失分光法によるリチウムイオン分析に関する基礎技術を確立。	「正極/固体電解質/負極」全領域の動的電位分布解析に成功。位置分解電子エネルギー損失分光法により Li 分布を明瞭に可視化。	達成
平成 25 年度	In situ 電子線ホログラフィーと収差補正 STEM（含むエネルギー損失分光）による電位分布・局所構造・化学状態の総合的解析。	電池内電気化学反応の総合把握。電位分布とイオン分布の相関解明。	達成

（５）成果の実用化への見通し

本研究開発項目では、2030 年に 500Wh/kg の蓄電池開発に結びつく基礎的な知見とその開発指針を得ることを目指している。そのため、現行の LIB の飛躍的な性能向上に結びつく電池反応の解明、これによる電池内の現象解明を行い、電池材料の革新を目指すことに加え、LIB の制限を突破する先進・革新型蓄電池の開発に結びつく基本的な指針を提出することを最終目標としている。

具体的な道筋は、本研究開発で開発したラボレベルでの分光学的手法や電気化学的手法などを駆使し、in situ 測定技術を実現し、これらの測定を通して様々な解析技術を利用しながら電極反応メカニズムおよびその劣化メカニズムを解明することにある。得られた成果は、リチウムイオン電池の革新のための材料開発方向の指針に役立てるとともに、革新型蓄電池の開発およびその評価技術の確立に貢献していくことになる。

さらに、平成 22 年度までに得られた基礎的な各種測定ノウハウの蓄積から、活物質と電解質界面の反応解析を進め、あわせて耐久性に影響を与える劣化のメカニズムを解明していく。今後

の取り組みの考え方を図 3.2-2-44 に示す。この展望に沿って平成 24 年度までに見出した劣化抑制に有用な知見や、深化させた in situ 測定技術は、高度解析技術開発や材料革新、革新型蓄電池開発の研究グループと密接な連携を取りながら、LIB の革新へとつなげていく。また、電極界面における様々なラボレベルを中心とした測定・解析手法は、革新型蓄電池の開発においても基礎的な解析手法として重要な役割を果たすことになる。

得られた成果は、材料開発やセル開発といった工学的なアプローチにおいて、その基礎を担うことで積極的な展開を図っていく。

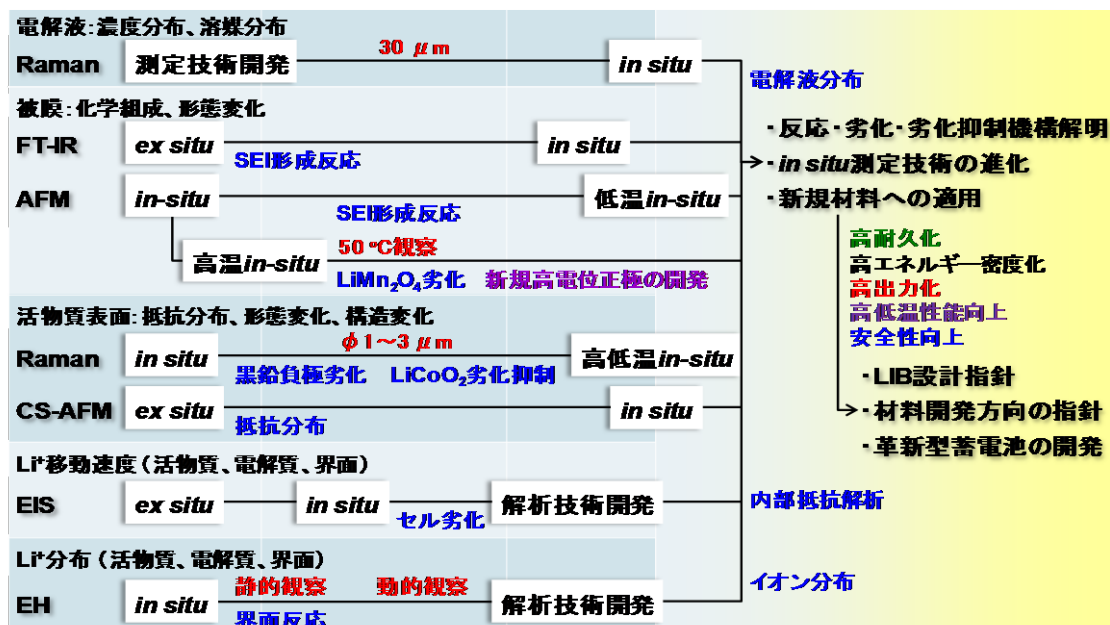


図 3.2-2-44 今後の展望

3. 2-3 材料革新技術開発

(1) 研究開発の目標と概要

LIB に用いられる電池材料の種類は現状でも多く、多様な材料が用いられる可能性がある。しかし、いずれの材料も何の改良もなしに、高エネルギー密度化・高出力密度化と、長寿命化・高信頼性とを同時には達成しえない。特に、長寿命化・高信頼性の実現には、充電・放電双方向での反応の可逆性、さらには充放電サイクルを重ねても反応の劣化が限りなく小さいことが求められる。そのため、研究者・技術者がそれぞれの発想に基づいて材料革新を目指すことは一つの方法であり、広く行われている。一方、既存の分析手法に加えて、高度解析技術開発に基づく現行材料・近未来材料の高度かつ詳細な解析手法と、電池反応解析の成果を集中統合的に活かして、LIB の材料革新の指針を提案し、その指針に基づいて LIB 材料の革新を目指す方法も着実な取り組みであるが、世界的にもそのような取り組み例はほとんどないことから、本研究項目は、その実現を目指すものである。

さらに、本研究項目では、*ex situ* 解析技術を基にした LIB の電池劣化要因等の解明を行い、LIB の革新のための材料開発の方向の指針を得ると共に、その指針に基づいて LIB の材料の革新を目指す。なお、材料革新の指針の導出においては、高度解析技術開発で開発された手法を積極的に取り組むとともに、電池反応解析において主に *in situ* 解析によって得られた成果と、本研究項目での *ex situ* 解析による成果の整合を比較しつつ集中統合的に研究を推進することによって、*in situ* 及び *ex situ* それぞれの限界を補完した、より正確な機構解明を行いうることに留意し、材料革新の実現を目指す。第三期(平成 26~27 年度)においては、LIB の革新によって新たに見出された電極活物質系について、300 Wh/kg の比エネルギーを有する電池を構成し得ることを実証する。

① 高容量正極

本研究事業の目標値である 300 Wh/kg の比エネルギーを有する電池を構成し得る新規高容量材料の合成の方針を明らかにするとともに、小型の実電池を用いてエネルギー密度の実証に必要な研究開発を行う。

a. 極限条件下で層状岩塩型高容量酸化物の開発 (東京工業大学)

インターカレーション機構を持つ層状岩塩型酸化物は、既存の電極特性の延長線上にない飛躍的な特性向上の可能性を秘めている。反応機構について理解は不十分であり、指針に基づく材料開発には至っていない。本研究事業では、高圧合成法、パルスレーザー堆積法を駆使した極端条件下の物質合成からリチウム量、酸素量、遷移金属比を制御することで、充放電時に出現する様々なリチウム過剰層状岩塩化合物を直接合成し、結晶構造と充放電特性との関連を解明し、材料革新に必要な設計指針を提示することを目的とした。

b. フッ化物系コンバージョン型電極材料の開発 (九州大学)

現在、次世代リチウム二次電池用正極材料として、経済性及び安全性の観点から有望視されている正極としてオリビン系リン酸鉄があるが、リチウム基準で正極のみの重量に基づいた 560

Wh/kg の理論エネルギー密度限界を凌駕した容量を達成可能とするため、フッ素を用いたアニオンの小型軽量化を検討した。特に鉄系フルオロオキシドの合成及び、その電気化学特性の検討を進め、インターカレーション領域やコンバージョン領域におけるそれぞれの劣化要因を明らかにしてきた。その結果を踏まえ、リコンバージョン電極により安価な系で 500 Wh/kg 級電池を見通しうる、300 Wh/kg 級正極実現の可能性を見出すことを目的とした。

c. Li 不定比酸化物正極の開発

リチウムイオン電池の高性能化のため、高容量・高電位の正極材料として、これまでにあまり研究例のないリチウム欠損系層状岩塩型酸化物とリチウム過剰系スピネル型酸化物に着目し、できるだけコバルト含有量を低減し、容量と寿命のバランスが取れる材料の開発を行うことを目的とした。

② 高容量負極の開発

本研究事業の目標値である 500 Wh/kg 級電池の実現可能性を見通しうる高容量負極の設計指針の導出とともに、300 Wh/kg の比エネルギーを有する電池の実証に資する高容量負極材料の実用性向上に関する研究開発を行う。具体的には、理論上高容量特性に優れる酸化物や合金系(Si, Sn 等)材料応用上の課題について、実電池を含めて検証を行い、劣化要因を解明するとともに、劣化要因を緩和若しくは抑制する手法を見出し、電極材料革新の指針とする。さらに、これを発展させて 300 Wh/kg の比エネルギーを有する電池の検証に資する。

③ 正極/電解質界面の高度安定化

エネルギー密度の向上には、高電位正極の利用が有効な方法の一つであるが、そのためには、正極/電解質界面での副反応の抑制が重要なハードルとなる。さらに、PHEV や EV では、高い充電状態に長時間電池が放置されるケースも想定され、高電位での正極/電解質界面の高度安定化を図ることは重要な課題となっている。

正極/電解質界面の高度安定化には、正極活物質表面に様々な化合物の被覆が検討されている。他方、そもそも高電位正極に耐えうる高機能性電解質技術（正極表面の SEI 形成技術を含む）の開発も重要なアプローチである。そこで、正極/電解質界面の高度安定化に有効な被覆法および電解質技術を開発するとともに、見出された有力な被覆法および電解質技術について、並行して技術開発を進める高度解析技術や電池反応解析技術を応用してその副反応抑制要因を解明して被覆法など正極/電解質界面の高度安定化に資する材料革新の指針を提案する。さらに、革新型蓄電池に用いる材料への適用も行う。

(2) 研究開発成果

① 高容量正極

a. 極限条件下で層状岩塩型高容量酸化物の開発（東京工業大学）

本研究課題では、初期構造、リチウム量、遷移金属比など多くのパラメータが充放電反応機構と関連するため、構造化学や電気化学に立脚した基礎科学の立場から検証し、その成果をもとに次世代材料へ展開する開発指針を確立し、高容量型電極材料の実現への道筋を切り開くことを目的とした。本材料の構造、組成と電気化学反応との相関を捉え直すために、通常用いられる大気圧下の限られた反応条件での合成手法から脱却し、組成、構造を連続的に、かつ狙い通りに制御できる高圧法、パルスレーザー堆積法を用いてリチウム過剰層状岩塩型化合物の合成を行った。得られたリチウム過剰相について、初期構造と組成の決定を行い、電極特性との相関、及び反応機構を解明することで、高機能電極開発の指針を確立した。本項目におけるベンチマークを図 3.2-3-1 に示す。

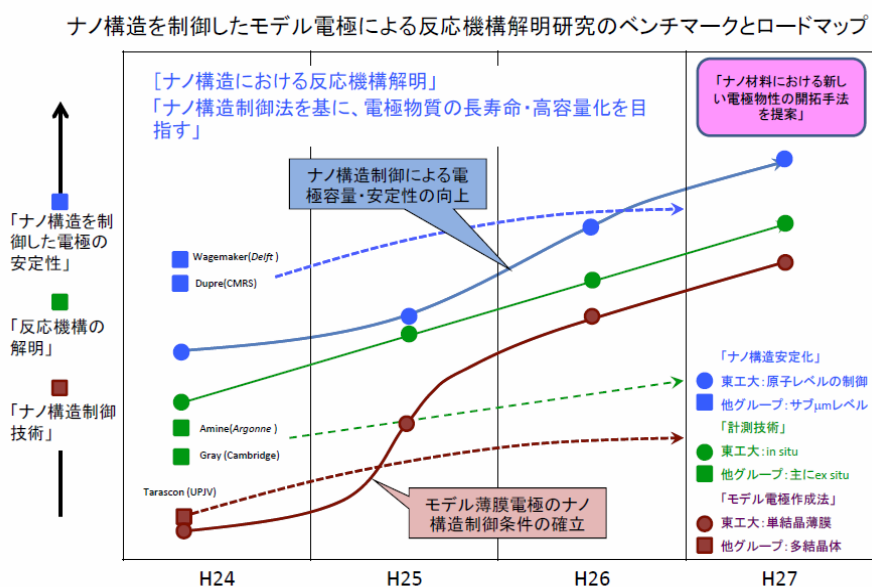


図 3.2-3-1 層状岩塩型高容量酸化物の開発に関するベンチマーク

さらに、このような高機能電極を、産業展開可能な手法で合成するプロセス開発を目指した。第一期から第三期までの研究成果を以下に示す。

第一期（平成 21～23 年度）：高圧合成法で様々なリチウム量と酸素量からなる化合物を系統的に探索した結果、従来法では合成困難な新規層状岩塩型酸化物を見だし、相生成領域を拡大することに成功した（図 3.2-3-2）。初期組成におけるリチウム量と酸素量が電極特性に大きく影響することを提示した（図 3.2-3-3、4）。材料開発指針に構築に必須の結晶構造情報を取得するための結晶構造モデルの候補を作成し、放射光 X 線回折リートベルト解析でモデルを絞り込んだ。さらに、遷移金属組成比の制御した材料探索を行い、層状岩塩型酸化物の高容量化に成功した。結着剤、導電助剤の影響を排除した層状岩塩型酸化物の反応解析を可能にするモデル薄膜電極の作製に取り組み、パルスレーザー堆積法で原子レベルに平滑なモデルエピタキシャル薄膜を合成す

るために必須の基板材料、集電体材料を開発した。以上より、層状岩塩型酸化物型正極の組成と構造とを精密に制御する方法を開拓するとともに、材料革新への重要性を実証することができた。

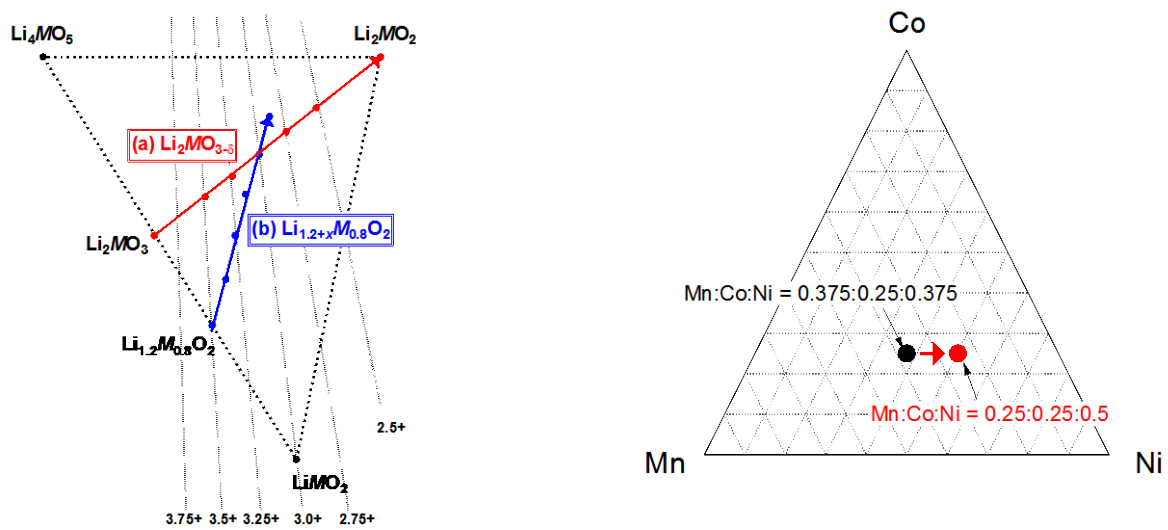


図 3.2-3-2 第一期における物質探索領域

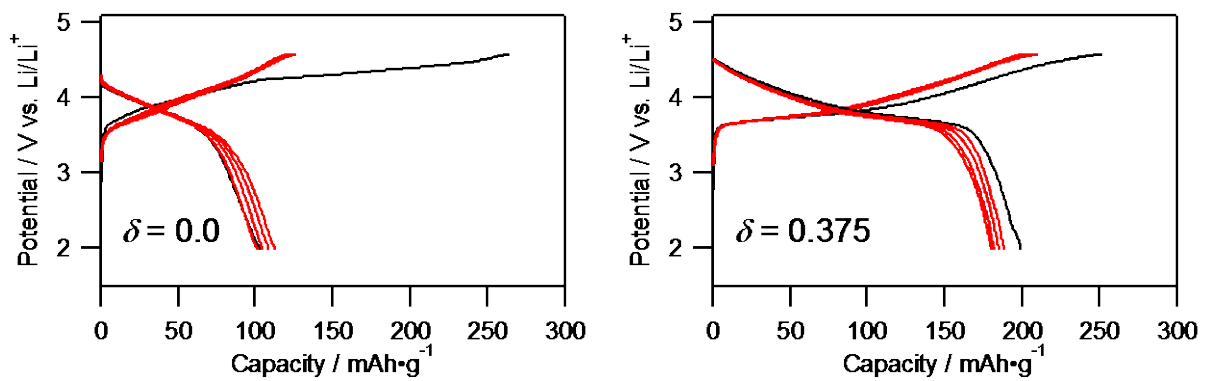


図 3.2-3-3 酸素量欠損量 δ による $\text{Li}_2\text{MO}_{3-\delta}$ の充放電曲線の変化

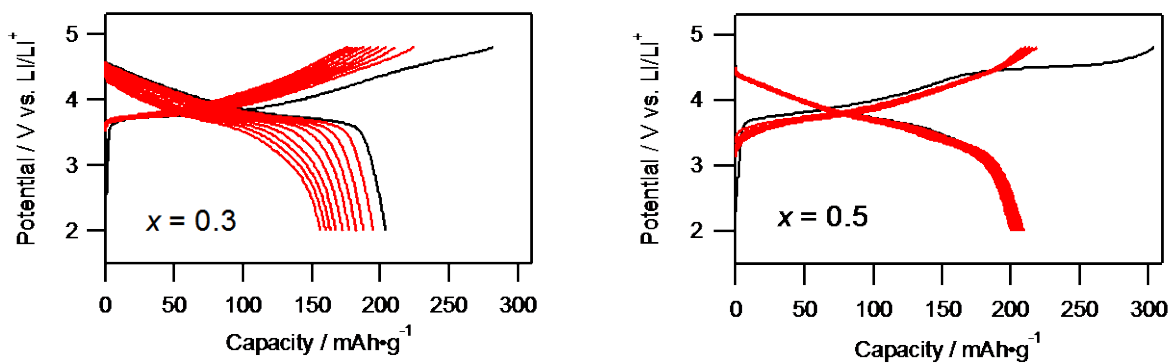


図 3.2-3-4 Li 量による $\text{Li}_{1.2+x}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ の充放電曲線の変化

第二期（平成 24～25 年度）：第一期で作成した相生成領域図を基にして、材料探索を実施することで層状岩塩型化合物の生成領域をさらに拡大することに成功した。リチウム過剰型構造の安定化には合成条件時を酸化雰囲気とすることが重要であることを明らかにした。見出した物質のうち $\text{Li}_{1.2+x}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ が 250 mAh/g 程度の高容量を示し、過剰リチウム導入により高機能化が可能であることを実証した（図 3.2-3-5）。第一期で開発した材料について、組成分析、X線吸収分光、中性子回折法を用いた結晶構造解析から、過剰リチウムが構造内の四面体位置に導入されている可能性を見出した。モデル薄膜を用いた反応機構解析では、単結晶基板上への Li_2MnO_3 のエピタキシャル成長と電気化学活性を確認し、世界で初めてリチウム過剰層状岩塩酸化物のエピタキシャルモデル電極の作製に成功した。モデル薄膜（図 3.2-3-6）を用いた表面散乱実験を実施し、電池反応初期過程における構造変化の観測に成功した。以上より、組成と構造の精密制御により高機能リチウム過剰層状岩塩型正極を見出すとともに、機能発現機構を明らかにするための手法を確立した。

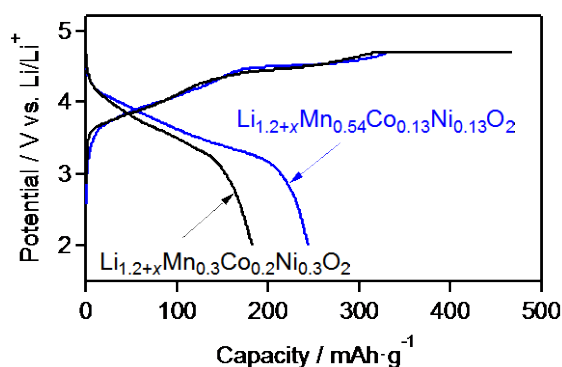


図 3.2-3-5 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ と $\text{Li}_{1.2+x}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ の初期放電曲線の比較

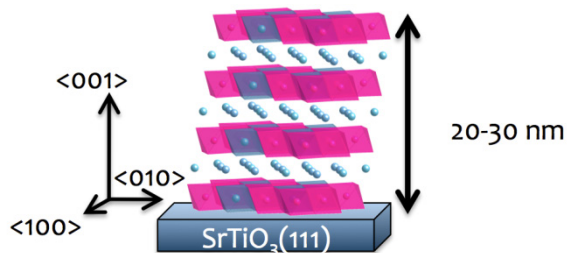


図 3.2-3-6 パルスレーザー堆積法で合成した Li_2MnO_3 エピタキシャル薄膜のモデル図

第三期（平成 26～27 年度）：第二期までに開発した開発指針構築と反応解析の手法を発展させることでさらなる高機能物質の創出を目指すとともに、高压法、薄膜法の極端条件下における物質合成を汎用的な合成プロセスへ展開し、産業展開への道すじを提示することを目的に研究開発を実施した。開発指針に基づく高压合成の合成条件の最適化により、Li 過剰層状岩塩型酸化物の更なる高容量化を達成した（図 3.2-3-7）。中性子回折法を用いた結晶構造解析から、過剰リチウム位置を決定するとともに、導入による結晶構造変化と電極特性との相関について明らかにした。 Li_2MnO_3 エピタキシャル膜モデル電極を用いた電極特性の膜厚依存性解析から、リチウム過剰層

状岩塩型正極では電気化学反応中に表面領域に高容量相が出現することを見出し、電極サイズ制御が新しい開発の方向性であることを提示した (図 3.2-3-8)。モデル薄膜を $\text{Li}_{1.2+x}(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_2$ に展開することで、高压法、薄膜法で得た高容量化実現に必要なリチウム、酸素、遷移金属組成制御指針の一般化を進めた。さらに、産業展開可能な手法として、固相法、共沈法、ゾルゲル法を用いて本研究開発で見出した物質の合成するプロセスの開発を行った。

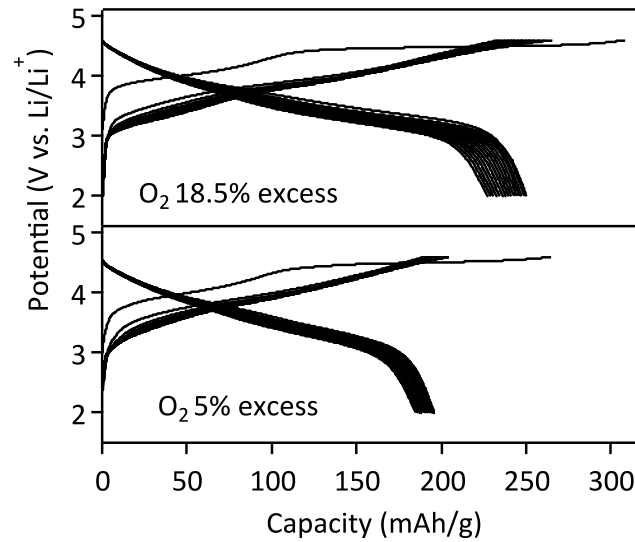


図 3.2-3-7 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ の充放電曲線

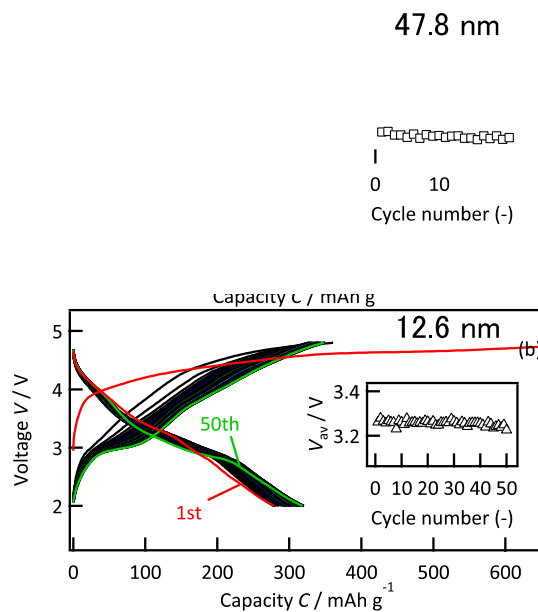


図 3.2-3-8 47.8、12.6 nm の膜厚を有する Li_2MnO_3 エピタキシャル薄膜電極の充放電曲線

b. フッ化物系コンバージョン型電極材料の開発 (九州大学)

現在、次世代リチウム二次電池用正極材料として、経済性及び安全性の観点から有望視されている正極としてオリビン系リン酸鉄があるが、560 Wh/kg の理論エネルギー密度限界がネックとなっている。この鉄系ポリアニオン正極最大のエネルギー密度を有する LiFePO_4 を凌駕した容量を達成可能な最短ルートとして考えられるのが、アニオンの小型軽量化であり、その究極のアニオン候補として考えられるのが、元素中最大の電気陰性度を有するフッ素である。しかしながら、フッ化物は合成が難しいという理由から、正極活物質の報告例が極端に少ないという経緯がある。本研究事業では、大容量を有する革新的フッ化物正極候補を探索・開拓すべくこれまで新規フッ化物系として、クリオライト型 Li_3MF_6 、トリルチル型 Li_2MF_6 、逆スピネル型 Li_2MF_4 、ペロブスカイト型 NaFeF_3 を中心に検討してきた。その中で、フッ化ポリアニオンやペロブスカイト型フッ化金属などのフッ化物の中から、フッ素の小さな電気化学当量と高い電気陰性度を生かした 5 V 級高電位型正極活物質 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ に加え、 LiFePO_4 を凌ぐ理論容量を有する高容量型正極活物質として FeF_3 が見つかった。それに対し本研究事業においては、さらに大容量の革新的フッ化物正極候補を探索、開拓すべく、 FeF_3 の理論容量 237 mAh/g を凌ぐ 300 mAh/g 近い理論容量が期待される鉄系フルオロオキシライドの合成及び、その電気化学特性の検討を進めてきた。また、これらのフッ化物正極の応用上の課題に対して、実電池内での検証を進め、インターカレーション領域やコンバージョン領域におけるそれぞれの劣化要因を明らかにしてきた。この結果を踏まえ、図 3.2-3-9 に示す材料探索の指針の元、従来のレドックス元素が析出するコンバージョン反応を逆反応からスタートさせる電池系を組む事でコンバージョン電極をイオン電池に組み込む可能性を検討することにより、安価な系で 500 Wh/kg 級電池を見通しうる、300 Wh/kg 級正極実現の可能性を見出すことを目的としている。

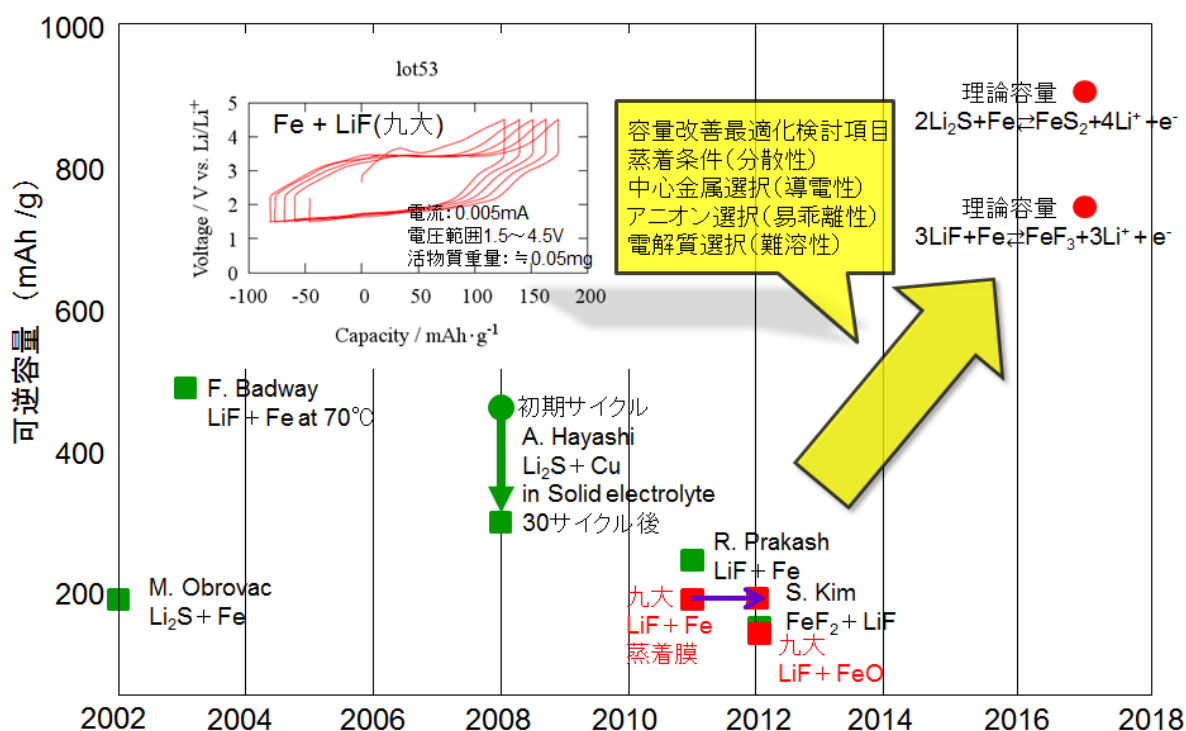


図 3.2-3-9 リコンバージョン反応系正極のベンチマーク

① フッ化物コンバージョン正極

クリオライト(氷晶石)構造の α - Li_3FeF_6 、トリルチル構造 Li_2TiF_6 、逆スピネル型 Li_2NiF_4 、ペロブスカイト型 NaFeF_3 等の合成を行い、電気化学特性を検討した。それぞれ理論容量が得られれば 200 – 300 mAh/g と高容量密度が期待できる。このうち逆スピネル型 Li_2NiF_4 に関しては 1.5V までの放電で初期容量 250 mAh/g を得た。またペロブスカイト型 NaFeF_3 でも 200 mAh/g の初期容量を示した。

一方ペロブスカイト型 NaCuF_3 は、高容量、高電位が期待される。

自由エネルギーから推算されるコンバージョン反応の平均放電電圧はフッ化鉄 FeF_3 が対 Li 2.74 V なのに対し、フッ化銅 CuF_2 は対 Li 3.55 V である。さらにコンバージョン反応で析出する中心金属は、銅の方が鉄よりも導電性が高く、放電後の正極の導電性保持に有効と考え、銅フッ化物 NaCuF_3 に注目し、メカニカルミリング法および溶融急冷法による

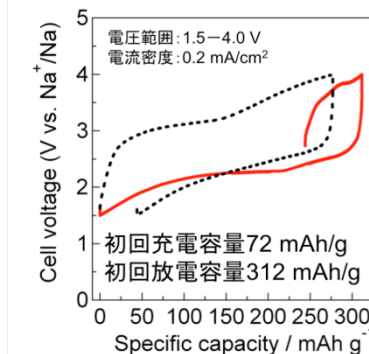


図 3.2-3-10 NaCuF_3 の充放電プロファイル

NaCuF_3 の合成とその充放電反応機構を検討した。

いずれの方法により得られた試料も三方晶 P-1 で帰属されるペロブスカイト構造の NaCuF_3 と同定できたが、充放電過電圧は溶融急冷法で得られた NaCuF_3 試料の方が良好であった。その対 Na 充放電プロファイルを図 3.2-3-10 に示す。その可逆容量は 240mAh/g で NaCuF_3 の 1.3Na 充放電に相当し、また対 Na であるにも関わらず、2.2 V の比較的高い電圧が得られた。XRD 測定より NaCuF_3 が Na に対し可逆コンバージョン反応を起こすことを確認した。

② 酸化フッ化物コンバージョン正極

1) オキシフルオライド型 FeOF

材料コストが安価でありながら大容量を実現するための一番の近道は鉄系材料の中からコンバージョン反応が可能な系を見出すことである。表 3.2-3-1 はこれまでに報告されている鉄系コンバージョン正極の 3 種類で、酸化物系は理論容量が大きいのにに対し、フッ化物系は平均放電電位が高いという特徴を持つ。そしてそのハイブリッド体であるオキシフルオライド型 FeOF には、双方のメリットが期待される。しかし、これまで FeOF を合成するには、揮発性のフッ化物であるために 6 万気圧もの高圧合成や量産性に難のあるレーザー蒸着法、有害物質が原料で单相を得にくい液相合成の 3 つに限られていた。今回、ごく短時間の加熱でフッ素の揮発を抑えることのできる溶融急冷法により、FeOF の单相を大量に得るプロセスを新たに見出すことに成功した(特願 2011-138850)。

表 3.2-3-1 鉄系コンバージョン正極の比較

	FeF_3 Perovskite	FeOF Rutile	α - Fe_2O_3 Corundum
結晶構造			
空間群	R-3c	P42/mnm	R-3c
平均電位 (V vs. Li^+/Li)	2.3	1.4	0.8
理論容量(mAh/g)	712	885	1006
反応式	$3\text{Li}^+ + 3\text{e}^- + \text{FeF}_3 \rightarrow 3\text{LiF} + \text{Fe}^0$	$3\text{Li}^+ + 3\text{e}^- + \text{FeOF} \rightarrow \text{LiF} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Fe}^0$	$6\text{Li}^+ + 6\text{e}^- + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Fe}^0$

溶融急冷法により得られた試料は、空間群 $P4_2/mnm$ を有する正方晶ルチル型FeOFであることを確認した。他の鉄系コンバージョン正極である FeF_3 、 Fe_2O_3 と放電プロファイルを図3.2-3-11に比較したところ、 Fe_2O_3 並の大きな可逆容量で、より高い平均放電電圧が得られた。

コンバージョン系正極共通の課題はそのサイクル性にあるが、図3.2-3-12に示すようにFeOFは1.3 - 4.0 Vの比較的深い充放電深度においても1.5電子反応に相当する450 mAh/gの大容量で比較的安定な可逆性を示している。また、この深度の放電サンプルから金属鉄のXRD回折ピークが検出され、可逆コンバージョン反応を確認した。

2) FeF_3 正極の熱安定性評価

コンバージョン系正極の反応機構とその熱安定性を確認するため、1Li~3Liの各放電状態にてXRD及びDSC測定を行った。 $\text{FeF}_3 + 3\text{Li} \rightleftharpoons 3\text{LiF} + \text{Fe}$ というコンバージョン反応から予測されるLiFとFeのXRD回折ピークが2Liおよび3Liの深放電深度正極ペレットから確認された。ここで懸念されたのが金属鉄の析出による電解液との発熱反応であるがDSC測定の結果、熱的に安定なLiFの共存のため、電解液単独よりもむしろ発熱量が低い熱的安定状態にあることが確認できた。

③ 逆コンバージョン系混合正極

1) LiF-Fe 薄膜正極

2 源の蒸着装置を用い、Fe と LiF を蒸着源としてアルミの集電体上に Fe/LiF 混合薄膜を作製した。実際に成膜した混合薄膜断面の電子顕微鏡写真では厚さ 20 nm の混合薄膜正極中に、5 nm 程度の粒状性の Fe (白い部分) とその粒間に LiF が存在していることを、電子エネルギー損失分光(EELS)測定およびエネルギー分散型 X 線分光(EDS)測定にて確認し、この結果から共蒸着法を用いることにより Fe と LiF とのナノレベルでの混合することが可能であることがわかった。

次に上記共蒸着法で作製した Fe/LiF 混合薄膜電極を正極とし、Li 金属箔を負極、1M LiPF_6 の EC:DMC(1:1 wt%)溶液を電解液として用いて、Ar 雰囲気下のグローブボックス内にてラミネートセルを作製した。充放電測定は 25 °C 一定下で、電圧 1.5-4.5 V、電流 $0.6 \mu\text{A cm}^{-2}$ にて、充電開始条件にて測定を行った。図3.2-3-13に Fe:LiF のモル比が 1:1 の薄膜電極を用いた場合の 25 °C における充放電結果の一例を示す。この結果、Fe/LiF 混合薄膜は、4.5 V まで充電反応した後、放電時では、約 2 V の放電平坦部が見られ、初回放電容量は約 300 mAh/g であった。さらに、2 サイクル目以降の充放電反応については、充電プロファイルには変化が見られるものの、放電プ

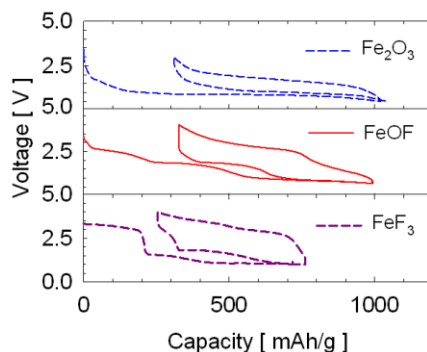


図 3.2-3-11 鉄系コンバージョン正極の対 Li 金属充放電曲線

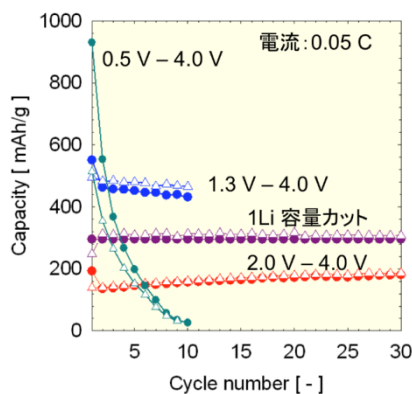
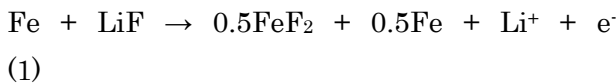


図 3.2-3-12 FeOF のサイクル性のサイクル深度依存性

ロファイルは、初期放電反応と同様のプロファイルを示すことが明らかとなった。

このことから、蒸着法を用いて作製した Fe/LiF 混合薄膜電極は室温下においても充放電可能であることを明らかとした。充放電反応としては、一般的に知られている FeF₃ の充放電プロファイルではなく FeF₂ 正極の放電プロファイルと類似していた。そこで薄膜正極の充放電過程を、X線光電子分光法を用いて追跡したところ、初期充電後の薄膜正極中の鉄の状態は、金属 Fe 及び FeF₂ に対応した位置にそれぞれピークが確認され、充電反応によって目的である FeF₃ ではなく、FeF₂ が形成されかつ一部の Fe が充電状態においても未反応のまま存在していることが明らかとなり、Fe : LiF の組成比が 1 : 1 の混合薄膜の場合の充電反応は下式(1)のような反応であると考えられる。



この反応式から計算される理論容量は 327 mAh/g であり、実際の放電容量 300 mAh/g に近い値であることから、Fe : LiF の組成比が 1 : 1 の混合薄膜における充放電反応が式(1)であるとの裏付けを得た。

次に、充電時の生成物として FeF₃ の形成を目指す場合、化学量論的には Fe : LiF が 1 : 1 よりも LiF リッチの 1 : 3 にする必要があるが、モル比 1 : 3 の混合薄膜電極では良好なサイクル性は得られなかった (図 3.2-3-14)。この原因として、Fe : LiF = 1 : 3 の場合では薄膜内に絶縁性である LiF が Fe に比べ過剰に存在するため、電極のインピーダンスが大きくなったためと考えられた。一方、Fe : LiF が 1 : 1 の組成比のサンプルにおいて良好なサイクル性が見られたのは、薄膜内の反応に関与しない Fe が薄膜内部の電子伝導性に寄与し、これによって室温下においても充放電が進行したものと考えられる。

2) LiF-FeO 混合正極

平成 24 年度より検討を進めてきた FeOF 正極は、コンバージョン正極の中でもエネルギー密度、サイクル特性ともに良好な特性を示すことを明らかにしており、その充放電反応機構は、式(1)、(2)に示すような反応となることを明らかとしている。

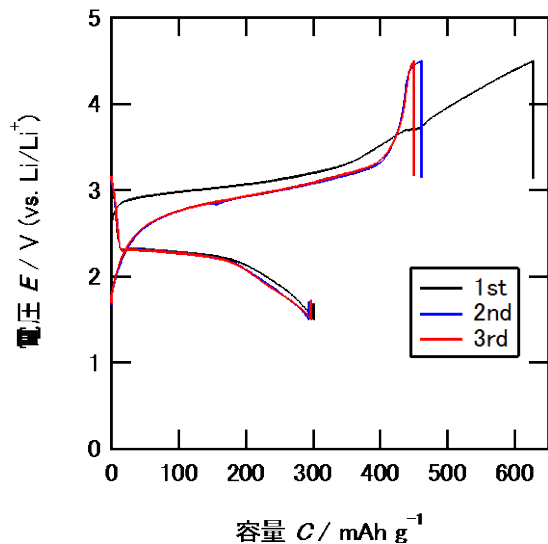


図 3.2-3-13 Fe/LiF 混合薄膜の充放電曲線

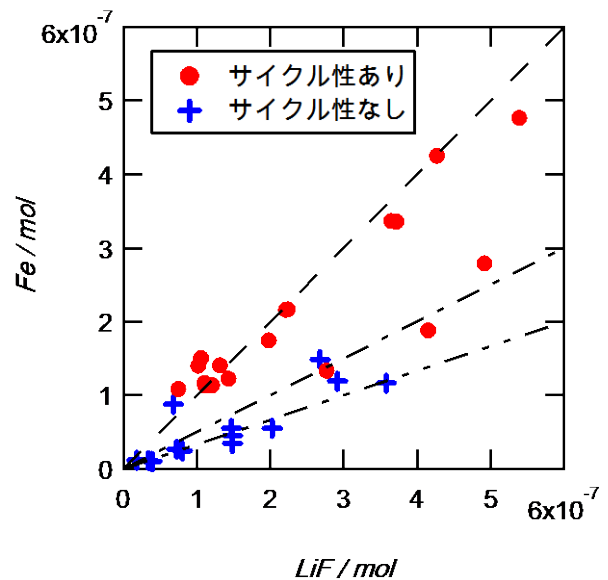


図 3.2-3-14 充放電結果の Fe : LiF 組成比依存



初期構造中に Li 元素を含む方が実用化に有利である。初回充電時に $\text{LiF} + \text{FeF}_2 \rightarrow \text{FeF}_3 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ のような反応により FeF_3 を電気化学的に合成し、その後 $\text{FeF}_3 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{LiFeF}_3$ の反応により充放電が進行することが報告されていることから、安全性を勘案し $\text{LiF} + \text{FeO}$ 混合正極による $\text{LiF} + \text{FeO} \rightarrow \text{FeOF} + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ のリコンバージョン反応の可能性について検討を進めた。

$\text{LiF} + \text{FeO}$ 混合正極は、アルゴン雰囲気下での乾式混合によるメカニカルミリング法を用いて調製を行った。その後、得られた粉末(70 wt%)とアセチレンブラック(AB、5 wt%)をアルゴン雰囲気下で24時間さらに混合することで、 $\text{LiF} + \text{FeO}/\text{C}$ コンポジットを得た。得られた混合正極に、導電性を付与するために、20 wt%の AB を加えて3時間カーボンコートを行った。XRD プロファイルは混合時間を長くするにつれて、 FeOF 正極へ電気化学的に1Li挿入した場合に得られた LiFeOF 相の XRD パターンとよく似たプロファイルへ変化した。この結果から、メカニカルミ

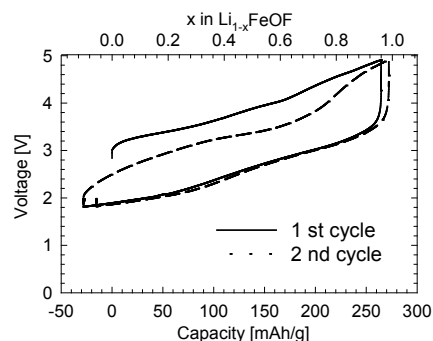


図 3.2-3-15 微細化した LiF 及び、FeO より調製した LiFeOF の充放電曲線

リング法を用いてこれまで合成報告例のない、不規則岩塩構造を有する LiFeOF を得ることが可能であることが明らかとなった。混合時間の短縮のため出発物質である LiF と FeO をそれぞれ乾式粉碎し、微細化したものを用いることで24時間、アルゴン雰囲気下での混合で LiFeOF に由来する XRD プロファイルを確認した。得られた LiFeOF の充放電曲線を図 3.2-3-15 に示す。測定条件は、電流密度 0.2 mA cm^{-2} 、電圧範囲 1.8-4.9 V にて行っている。初回充電容量が約1電子反応に相当する 265 mAh/g 、初回放電容量は 292 mAh/g と大きな充放電容量を得た。平均放電電圧は 2.5 V であり、計算されるエネルギー密度は、 730 Wh/kg と鉄オリビン（理論エネルギー密度： 540 Wh/kg ）を超えることが明らかとなった。 LiFeOF に含まれる Li^+ の充放電反応への関与を確認するため、リチウムチタン酸(LTO)負極を用いたイオン電池を試作し、電流密度 0.2 mA cm^{-2} 、電圧範囲 0.3-3.4 V で初回充電容量 180 mAh/g 、初回放電容量 149 mA/g であり、 LiFeOF 中の Li^+ により良好な電気化学特性が得られることが明らかとなった。サイクル特性については(図 3.2-3-16)、40 サイクル後も約 130 mAh/g の放電容量を維持しており、サイクル維持率は、83%と良好であった。

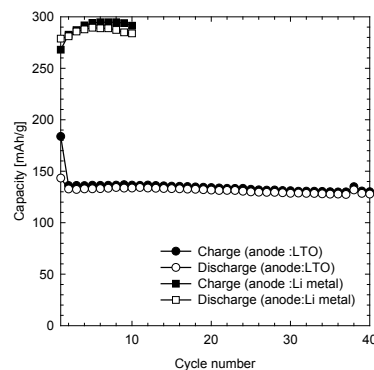


図 3.2-3-16 Li 金属負極及び、LTO 負極を用いた場合の LiFeOF 正極のサイクル特性

得られた LiFeOF の充放電機構は *ex situ* XRD 及び XANES 測定により調べた。その結果、 LiFeOF は不規則岩塩構造を維持したまま充放電反応が進行していると考えられる。また、鉄の価数変化は2価/3価のレドックス反応により進行しており、XRD 測定結果と合わせると、 $\text{LiFe}^{2+}\text{OF} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}\text{OF} + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ の反応で進行していることが明らかとなった。

c. Li 不定比酸化物正極材料の開発

1) Li 欠損系

層状構造を基本とする Li 過剰系の欠点である不可逆容量とサイクル特性を克服する材料を見出すため、Li 欠損系の検討を行なった。Co フリーである高容量の $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ に関する研究を概観したところ Paulsen と Dahn による報告を見出した (J. Electrochem. Soc., **147**(7) 2000, 2478-2485.)。彼らは、 $\text{P2-Na}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ の Na^+ を Li^+ でイオン交換することで合成できる $\text{O2-Li}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ の良好な電気化学特性を示している。そこで、通常の紛体合成では合成できない系の創生を目指し、 $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ およびその置換体を出発原料として得られる $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ およびその置換体についての特許文献調査を実施した。表 3.2-3-2 に抽出した関連特許 3 件を示す。これらの材料は、ほとんど六方晶の O3 型構造であり、最大で 208 mAh/g という容量にとどまっている。また、三洋電機の場合はいずれも充放電効率が 90% 以下と低く、単独での使用には適さない。そこで、99% 以上の充放電効率と 240 mAh/g 以上の放電容量を有する Li(Na)-Ni-Mn-O 系の材料をターゲットとして、 $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ を前駆体とするイオン交換反応を用いた合成で検討を進める事とした。

表 3.2-3-2 特許調査から見出した Li(Na)-Ni-Mn-O 材料とその初期放電容量

文献	研究グループ	実施例より	初期放電容量
特開平 11-317226	三菱マテリアル	$\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$	135 mA h g ⁻¹
特許第 4788579 号	東ソー	$\text{Li}_{0.88}\text{Ni}_{0.46}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$	208 mA h g ⁻¹
特許第 5259078 号	パナソニック	$\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	166 mA h g ⁻¹
		$\text{Li}_{0.93}\text{Na}_{0.07}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$	171 mA h g ⁻¹
特許第 4827931 号	三洋電機	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$	221 mA h g ⁻¹
		$\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$	219 mA h g ⁻¹
		$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	288 mA h g ⁻¹

Li 過剰系の層状化合物では、初回充電時に Li が脱離したのちに酸素発生が起こり、当所含有していた Li の一部は失われて利用することができず、欠損した構造となる。このため不可逆容量が大きくなり電池向けには短所となっていた。Li が欠損した結果の組成や構造に近い材料が合成できれば、不可逆容量は低減可能である。このことも考慮し開発に取り組んだ。

合成ルートのコンセプトを図 3.2-3-17 に示す。出発物質の Na 化合物 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ に関しては 2 通りの構造が知られており、P2 構造からイオン交換、また続く熱処理を経て合成される $\text{Li}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ のうち T#2、O6 構造は充放電特性があまり良好ではない。一方 P3 構造からは、図 3.2-3-17 に示すように O3、O3_{HT} 相が得られるが、O3 構造は上記特許調査において容量が十分でないことが示されている。この O3 構造の材料を適当な温度での熱処理により相変化させ、特性を調べた。

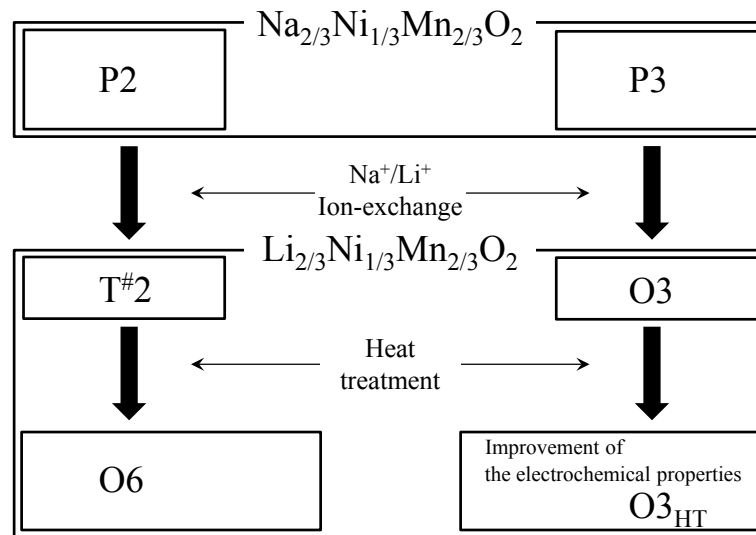


図 3.2-3-17 Li 欠損系材料合成経路コンセプト

原料とイオン交換後、熱処理後の XRD パターンの典型例を図 3.2-3-18 に示す。

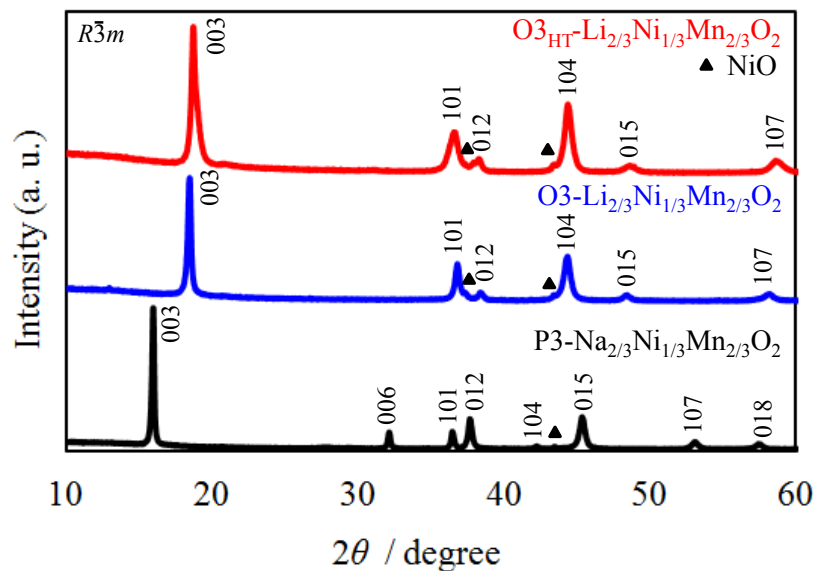


図 3.2-3-18 P3 型の $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ とそのイオン交換反応で得られる O3 相、さらに熱処理で得られる O3_{HT} 相の X 線回折パターン。

このイオン交換反応においては、溶媒や温度等の実験条件により、生成する相の構造に差が生ずることが X 線回折により分っている。熱処理の結果、大幅な充放電容量の増加がみられ、放電曲線の 4.5 V 以上の高電位領域にプラトーが生じた結果、エネルギー密度は大幅に増加した（図 3.2-3-19）。この材料のサイクル特性に関しては、0.1C の充放電を行った結果、10 サイクル後もほとんど劣化がなく、従来知られていた Li 過剰系と比較しても有望な材料と考えている。放電初期の高電位プラトーの電位がサイクルを経るに従い若干上昇した。

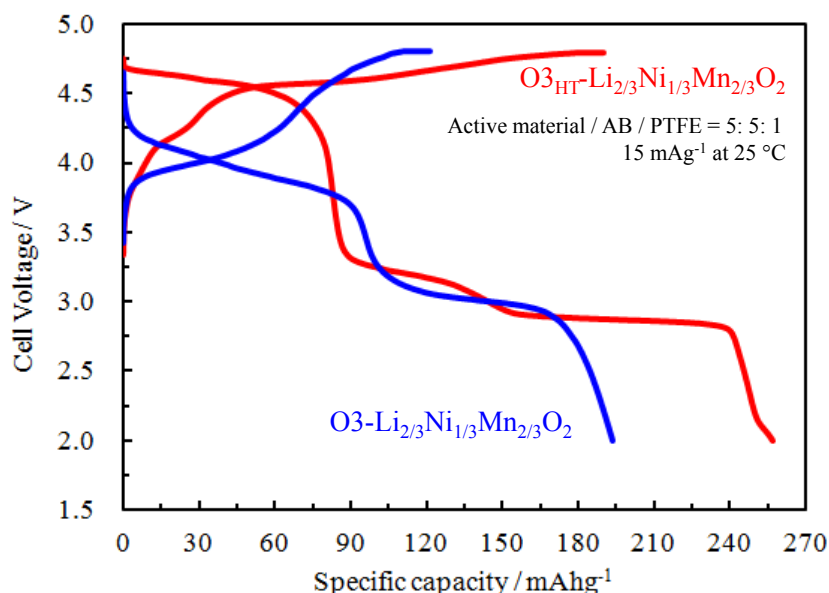


図 3.2-3-19 O3 相の熱処理前後での初期充放電曲線の変化

合成した試料について、ICP-AES 法により組成分析を行ったところイオン交換反応後においても Na が少量残存していることが明らかになった。上述の X 線回折に生じた差異は、この残存する Na 量に起因するものと思われる。熱処理前後で生じる相の変化を明らかにするため、TEM 観察を行ったところ、熱処理前の試料においては、層間隔が広く Na の残存する領域と、層間隔が狭く Na がほとんど含まれない領域が同一粒子内に共存していた。一方、熱処理後の試料においては、Na の残存する領域は層状を保持するものの、Na がほとんど含まれない領域はスピネルと思われる立方晶構造に転移し、層状部分とスピネル部分は別相としてでなくマイクロドメインとして存在することがわかった。

残存する Na の含有量が、材料の特性に与える影響を評価するため、Na 残存量を意図的に変えたサンプルを調整したところ、 $\text{Na}_x\text{Li}_{2/3-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ ($x = 0.018, 0.010, 0.034$) の組成式で表せる 3 種類の試料を得た。それぞれの試料について充放電特性を検討したところ、Na 量が多い試料について、層状酸化物特有の充放電曲線の特徴が顕著に現れた (図 3.2-3-20)。

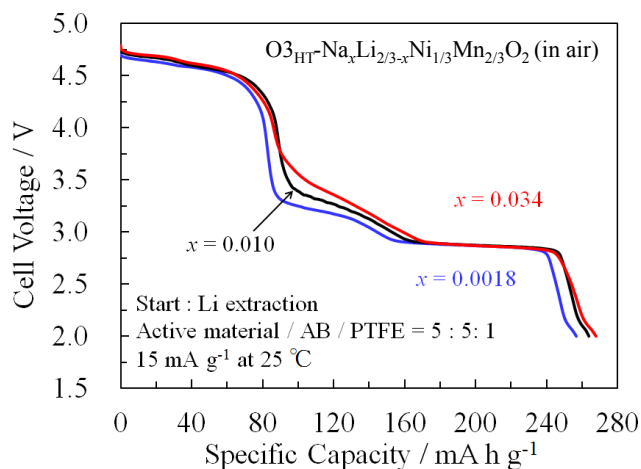


図 3.2-3-20 残留 Na 量の異なる O3_{HT} 相の初期放電曲線。

開発した材料を用い電池試作を検討した。ラミネート型を想定して設計を行い、試作して評価を行った。負極に3倍量のLiを充てんとすると仮定してエネルギー密度を見積もると、300 Wh/kgを大きく上回るエネルギー密度が期待できることが示された。

② 高容量負極

合金負極に関しては、従来よりサイクル特性改善の試みが継続されてきたが、現時点でもSnやSiの比容量を最大限に生かした電極構造は達成できていない。体積膨張収縮を緩和する電極構造と、副反応の小さい電極-電解質の組み合わせを見出す必要がある。本項目ではまず電極構造の最適化に取り組んだ。電極3次元化の取り組みも過去に例があり、シリコン負極の先行研究例を表3.2-3-3にまとめる。

表 3.2-3-3 ナノシリコンを扱った同種研究の例

所属	著者	報告	特性	備考
Stanford Univ.	C E. Chan <i>et. al.</i>	Nature nanotechnology 2008	ナノワイヤ VLS法で作成 Si重量につき3000mAh/g	生産性低くプロセスコスト高 実用性低
Georgia Inst Tech	G. Yushin	EE Times 2010	ナノワイヤCVDで黒鉛上に付着 黒鉛の5倍の容量、100サイクル達成	生産性低 実用性低
CIT	J. Graets, <i>et. al.</i>	Electrochem. Solid-State Lett. 2003	Nano Si含有蒸着薄膜、10cycle後800mAh/g	生産性低 実用性低

これらに例示される研究は形状や性能は興味深いが、実際の電池の製造を視野に入れて生産性の高い電極製造法を開発する必要がある。本研究事業では生産性と実用性に重点を置き手法の選択を行った。

第一期はサイクル特性向上のため銅-スズ合金の自己組織化による多孔質電極の形成に取り組み、一定の成果を得た。具体的には銅基板上にスズめっきを行い、熱処理による自己形成反応によりCu₆Sn₅を生成させた。サイクル試験の結果、初期20サイクル中容量が漸増し、さらに放電電位がやや低下することがわかり、サイクルによる顕著な劣化の抑制を確認した。しかしこの手法ではエネルギー密度確保のための厚膜化が困難であったため、第二期以降は別途三次元電極作製の手法を検討した。

改善した電極作成手法としてインプリント法に着目した。これは金型を作製し、めっき等で電極化したSnを圧力で成形するものである。適用例としては、四角錘が市松状に配置された金型を準備し、めっきしたスズをプレスすることで三次元負極を得た。充放電試験を行った結果四角錘部分と土台ともにクラックが生じた。EBSD分析より、クラックは粒界に発生するのではなく粒内で進展していた。そのためメッシュフリー技法を有限要素法による計算に導入し、割れのメカニズムを推定し最適構造の検討を進めた。現在サイクル試験により寿命の判定を行っている。同時に合金負極に適した電解液組成の探索にも着手し、まず課題の抽出のためにサイクル後の合金負極表面に残留する電解液由来の成分の評価を行った。同じ負極といっても黒鉛系の炭素負極とは表面に存在する化学種が異なっていた。さらに電解液の最適化を進めている。

第三期以降には革新電池系にも適用できる高容量のSiについても並行して三次元電極化の検

討を始めた。Si はより体積膨張収縮が大きく、利用率を大きくするための電極内で応力を吸収する構造の設計条件が厳しい。Si の充放電時に格子定数の変動の少ない結晶方位を考慮し、Si 原料として一次元方向に成長した形状の材料を炭素材料と複合化させて電極化を検討した。

③ 正極／電解質界面の高度安定化

電池の長寿命化に界面安定化は重要である。NEDO Li-EAD プロジェクトの成果から車載電池の寿命を制限しているのは正極の抵抗増加であることが明らかとなっている。抵抗増加は活物質/電解液界面での変化によるものであり、活物質の表面近傍の構造変化が主因である。それを防ぐため電極活物質の被覆は盛んにおこなわれており、特許・論文とも非常に多くの例がある。代表的な被覆の研究成果を表 3.2-3-4 にリストアップする。2000 年代前半までの研究成果は、Li らの Review 論文に良くまとめられている。

表 3.2-3-4 正極活物質の被覆による特性向上を報告した代表的な研究成果

母材	被覆材	効果
LiCoO ₂	Li ₂ CO ₃ ^{a)}	界面抵抗の低減、インピーダンス増加の抑制
	MgO ^{a)}	サイクル特性の向上
	Al ₂ O ₃ ^{a)}	容量維持向上には 0.2wt%被覆が最適値
	AlPO ₄ ^{a,b)}	熱安定性の向上、容量維持率の向上
	SiO _x ^{a)}	1.0wt%被覆でサイクル寿命が 3 倍
	LiMn ₂ O ₄ ^{a)}	熱安定性の向上
	ZrO ₂ ^{a)}	容量維持率の向上
	SnO ₂ ^{a)}	結晶構造の安定化
	LiAlO ₂ ^{c,d)}	Co 溶出の抑制
LiNiO ₂ (LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂)	Li ₂ O·2B ₂ O ₃ ^{a)}	不可逆容量の低減、昇温時の特性改善
	MgO ^{a)}	1C での特性改善
	AlPO ₄ ^{a)}	熱暴走の抑制
	SiO _x ^{a)}	熱安定性の向上
	TiO ₂ ^{a)}	界面での電解液分解の抑制
	ZrO ₂ ^{a)}	容量維持率の向上
LiMn ₂ O ₄	Li ₂ O·2B ₂ O ₃ ^{a)}	Mn の溶出抑制
	MgO ^{a)}	容量維持率の向上
	Al ₂ O ₃ ^{a)}	容量維持率の向上
	ZrO ₂ ^{a)}	容量維持率の向上、HF 耐性の向上
	ZnO ^{a)}	昇温時の容量維持率の向上、HF 耐性の向上
層状 LiMnO ₂	Al ₂ O ₃ ^{a)}	容量維持率の向上
	CoO ^{a)}	Mn の溶出抑制
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Al ₂ O ₃ ^{c-g)}	容量維持率向上、出力性向上、HF 耐性の向上
	AlF ₃ ^{h)}	容量維持率向上、出力性向上、熱安定性向上

	LiAlO ₂ ⁱ⁾	放電容量向上、容量維持率向上、出力性向上
--	----------------------------------	----------------------

- a) C. Li et al., *Electrochimica Acta*, **51** 2006, 3872–3883. (Review)および引用文献。
- b) A. T. Appapillai et al., *Chem. Mater.*, **19** 2007, 5748-5757.
- c) L. Dahéron et al., *Chem. Mater.*, **21** 2009, 5607-5616.
- d) H. Cao et al., *Solid State Ionics*, **176** 2005, 911-914.
- e) Y. Huang et al., *J. Power Sources*, **195** 2010, 8267-8274.
- f) G. T.-K. Fey et al., *J. Solid State Electrochem.*, **14** 2010, 17-26.
- g) L. A. Riley et al., *J. Power Sources*, **196** 2011, 3317-3324.
- h) B.-C. Park et al., *J. Power Sources*, **178** 2008, 826-831.
- i) H.-S. Kim et al., *J. Power Sources*, **161** 2006, 623-627.

しかし被覆のメカニズムとして電極表面に生成した固溶体相に言及している研究例もあるが、それを詳細に説明した例はないため、個々の改善方策について統一の見解が不足している。そこで被覆のメカニズムについて詳しく調べて明確にすることで、効果的な被覆種と形態の提案を効率的に進めることを目指した。電解液側の最適化も含め、総合的に長寿命化の検討を行った。

以下劣化機構の解析、透過型電顕を用いた分析手法の開発、被覆メカニズムの解明、電解質の最適化に分けて説明する。

a. 劣化機構解析

抑制すべき電池の劣化には材料の原子・分子レベルでの変質から、マクロな反応分布の不均一化まで種々の要因が含まれる。このうち活物質/電解質界面の安定化とそれによる長寿命化を行うに当たり注視する必要のある項目に絞り、サイクル後の抵抗増加部分の特定・60℃など高温での電極バルクと界面の状態の分析等を行った。

1) 容量劣化要因の特定

ハードカーボンと NCM をそれぞれ負極と正極に用いるフルセルをラミネート外装を用いて構築し、さらに正極と負極の間に参照電極を挿入して充放電中に一定間隔で抵抗を測定した。セル全体、正極、負極の抵抗の推移を図 3.2-3-21(a)に示す。他の研究例で報告されている通り正極に起因する電極反応の抵抗が増大する傾向があった。さらに容量劣化後のセルを解体し、対極をリチウムとする半電池で十分遅い充放電速度で残容量を測定したところ、劣化率に寄らずほぼ同じ残容量が得られ、電池の容量劣化は正極の抵抗増大によるものであると確認した(図 3.2-3-21(b))。したがって、正極の抵抗増加を抑制すれば電池の劣化抑制に繋がると言える。そのため、これまで行ってきた正極表面の被覆について、メカニズムを含めて詳細に検討する意義が認められた。被覆の詳細については後述する。

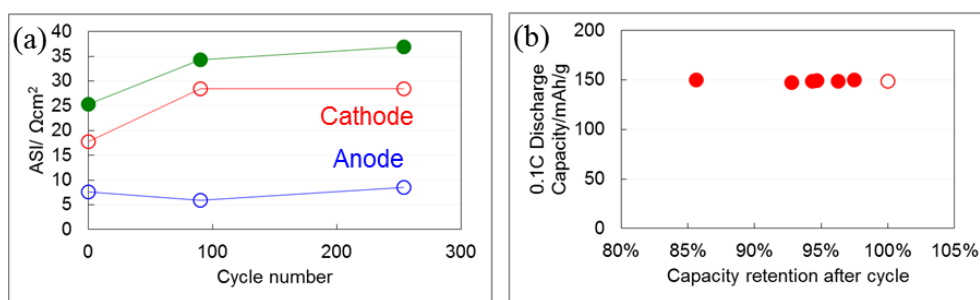


図 3.2-3-21 (a) セル全体、正極、負極の抵抗のサイクルによる推移、
(b) サイクル試験後の正極の残存容量と容量維持率の関係

2) 高温での劣化について

被覆/未被覆材料の劣化率測定においては、効率的な研究推進の目的で、室温より高い温度で劣化を促進させて評価を行っている。そこで被覆を行っていない NCM と黒煙系負極を用い、さらに両極の近傍に金属 Li の参照電極を配置したラミネートセルを構築し、60℃でサイクル試験を行うことで劣化させ、劣化の度合いの異なるセルに関して電解液の分析や電極表面近傍の構造や組成の詳細な分析を行った。電解液には $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (1:2) を用いた。充電は 4.2 V まで 1C で充電、続いて 4.2 V で定電位充電を行った。放電は 1C で 3.0 V まで定電流で行った。複数のセルを作製すると劣化の度合いの異なるセルに分かれた。容量劣化の大きいものは主に負極上への Li 析出とそれによる負極の容量減少によるものと考えられた。電解液のイオン伝導度を測定すると、どのセルにおいてもアレニウスプロットは試験前とほぼ不変となり、電解液の大きな変質は起こっていないと考えられる。電解液のサイクル後の成分について、TOF-MS により分析を行い、劣化の進行度合いとの比較を行った。

劣化度合いの大きかったセルについての、サイクル前後でのガスの発生量と成分の内訳を調べるとサイクルにより減少した成分は C_2H_4 (▼75%)、 O_2 (▼60%)、 H_2 (▼50%) であり、逆に CH_4 (4倍)、 CO (2.5倍)、 CO_2 (30%) が増加した。

劣化前後の電解液組成に関しては、溶質/溶媒比から、60℃サイクル品は溶媒が 6%減、DMC/EC 比から DMC が 4%減であった。ただし、EC 量に関しては、抽出効率の影響も想定されるため、多少の誤差は含まれる。劣化の度合いの少ないセルの場合と、この両者はあまり大きく異ならず、電解液の分解とガス発生は劣化にかかわらず起こっており、高温での容量劣化には他の要因が大きく関わると考えられる。正極からの金属溶出と負極上への析出に関しても調べたが、負極上に正極由来金属を検出したもののこれも溶出量と劣化との相関性はなかった。

3) 寿命を制限する構造破壊の解析

Chemical な変質に加え、活物質内・電極内での構造の破壊は劣化の要因となる。この点についても実験・シミュレーションで解析を行った。②項で説明した合金負極の応力割れもその一環である。活物質の粒子に着目し、酸化物・黒鉛単粒子の圧縮破壊強度測定、酸化物単粒子の充放電中の応力、二次粒子の圧縮破壊挙動などのシミュレーションを行った。本研究事業終了時にはこのような解析で得た知見を被覆や電極の 3次元化の成果と合わせて材料開発の指針として提案す

る予定である。

b. 透過型電顕を用いた分析手法の開発

被覆材料の作用を調べるためには、空間分解能の極めて高い透過型電顕 (TEM) を用いるのが効果的であると考えられる。TEM と EELS を組み合わせることで、構造と原子の分布や電子状態を同時に把握できる。さらに X 線分析では検出の難しい Li などの軽元素の感度が高いため、電池材料の反応分布などを調べるのに非常に有利である。これまでに鉄やマンガンを含む正極材料について粒子中の Li の濃度分布を可視化した例があるが、現在実用電池候補として注目される材料には Co が含まれている場合が多い。Li の K 端と Co の M 端のエネルギーが非常に近く、これを分離して Li のマッピングを行うのは困難であった。しかし、図 3.2-3-22 に示すように光学系の高度化により EELS スペクトルのエネルギー分解能は向上しており、解析技術の高度化を達成することで従来考えられなかったような元素分布マッピングの可能性が視野に入ってきた。本項目ではこの制限を克服し、Co を含む活物質中の Li の分布を可視化し、さらに単なる原子の濃度分布であらわされることが多い EELS 測定結果のマッピングを、反応分布として表示する手法について検討を行った。その目的のため、以下の検討を行った。

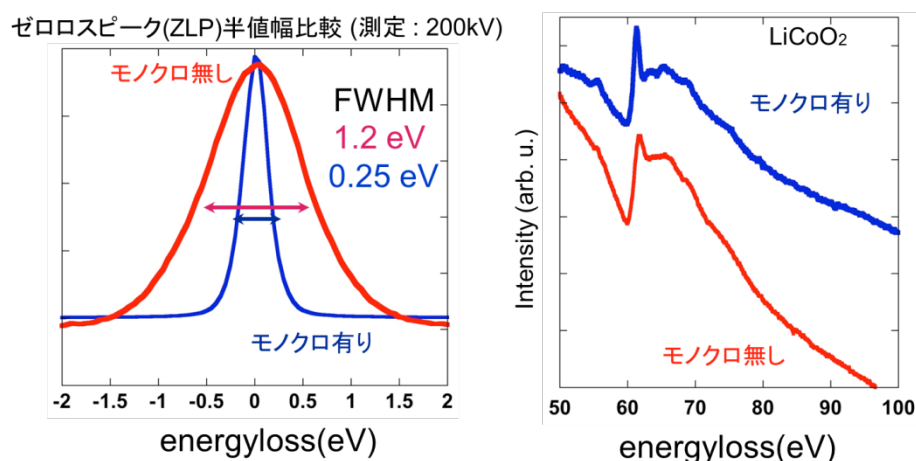


図 3.2-3-22 モノクロメータの適用によると EELS スペクトルの高分解能化

1) 小粒径 LiCoO₂ (LCO) の合成と表面被覆

一般に TEM 測定用にはサンプルが電子を透過できる厚みに研磨などの方法で加工することが多い。この過程で表面近傍は構造や組成が変化する可能性があることが知られている。これまで検討を行ってきた NCM は商業的に用いられる材料で、電池に組み込んだ場合に特性を発揮するように設計されており、活物質粒子は一次粒子の造粒体で最初からクラックが認められる粒子も多い。サンプル加工の過程でクラックが増える可能性も高く、本項目で手法の確立を行う過程では対象として扱うのは難しい。そこでサンプル加工を全く加えずに TEM で測定を行えるサイズの LCO を Pechini 法で合成し、さらにゾルゲル法で被覆を行い、モデルサンプルの作製を行った。粒成長を抑制するために焼成温度と時間を最適化し、合成した粉末の SEM 写真を図 3.2-3-23 に示す。X 線回折測定より LCO のほぼ単相試料が得られており、Li を対極とするハーフセルで充放電を行ったところ、図 3.2-3-24 のとおり LCO のモデルサンプルとして十分適用可能な特性を

確認した。

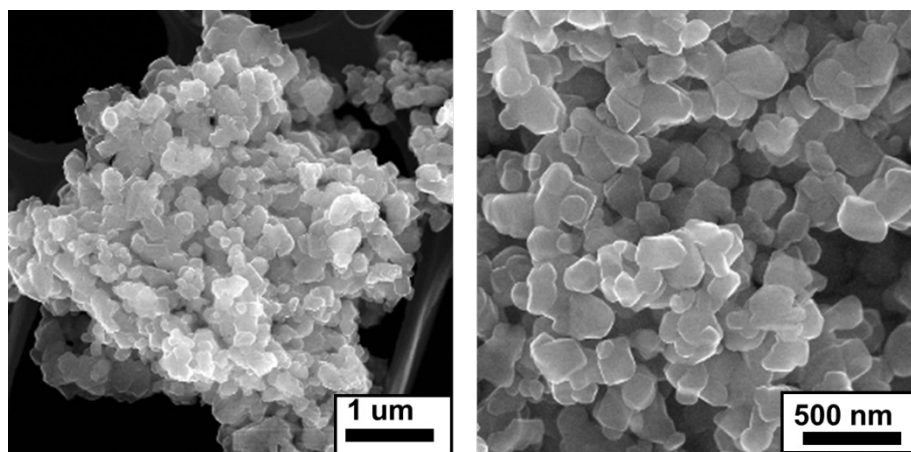


図 3.2-3-23 粒成長を抑制し小径粒子化を実現した LCO 粉末の SEM 像

この小粒径 LCO を母材として、Si, Al, Zr, Mg の酸化物をゾルゲル法または蒸発乾固法で被覆した。被覆後の充放電特性も図 3.2-3-24 に示している。Si 酸化物被覆は劣化率抑制に効果がないばかりか劣化を加速したが、他の被覆物は母材と比較してサイクル劣化が抑制されていた。特に Mg 酸化物被覆は高度解析技術開発グループの薄膜での検討結果 (Y. Oriksa et. al., *Advanced Materials Interfaces*, **1** 2014, 1400195) と一致し、初期容量も損なわずに優れたサイクル特性を示した。LCO は 2 次元性が高く平板上に結晶が成長するので、比較的粒子径が大きくなっても厚み方向に成長しないためこのようなモデルサンプルに向いていると言える。

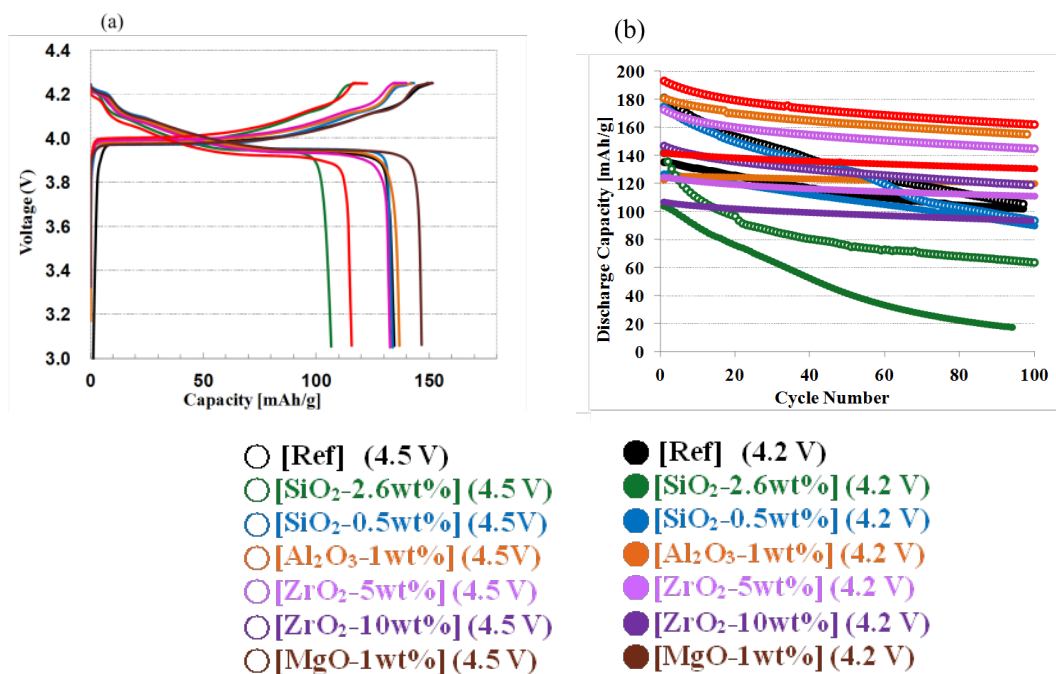


図 3.2-3-24 Si, Al, Zr, Mg の酸化物で被覆した LCO 小径粒子の (a)初期充放電特性と(b)サイクル特性。黒線が未被覆材料。

2) LCO 中 Li の濃度分布の可視化

モデルサンプルとして前項で合成した LCO (サイクル前後) を TEM に導入し、粒子の構造を確認し、さらに EELS 測定を行った。従来の EELS 測定方法では、図 3.2-3-22 に示したように Li-K 端と Co-M 端のエネルギー値が近く、これらを分離して Li 濃度の可視化を行うのは困難である。そこで単色化 EELS 測定を行い、ピークの分解能を高めたところ、十分ピーク分離が可能なスペクトルを得た。Li を含む遷移金属酸化物の EELS スペクトルを図 3.2-3-25 に示したが、遷移金属に対応してエネルギーが変化するピークと、Li に対応する fix したピークが観測され、十分分析が可能と判断した。この手法を用いて放電後の LCO について測定を行い、Li と Co のピークを分離し Co の強度に対して Li のシグナル強度を Li 濃度として規格化する。この手法を用いれば、Co を含む活物質についても Li の濃度分布を可視化することができ、電極材料の粒子内・粒子間の反応の不均一性を一目で把握できるため、試料加工時のダメージ低減ができれば実用電池の電極の劣化の分析に大きく貢献できるものと考えている。ここで確立した Li 可視化手法を、実際に被覆・未被覆小粒径 LCO に適用した。

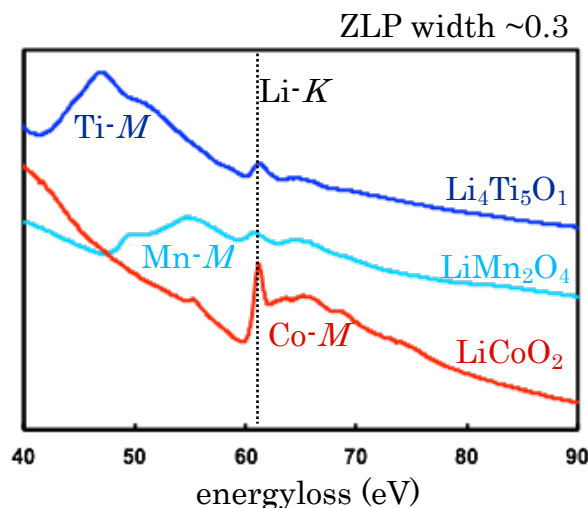


図 3.2-3-25 Li を含む遷移金属酸化物の EELS スペクトル(Li K 端領域での比較)

2-1) 未被覆 LCO

未被覆の LCO の 100 サイクル後放電状態の電極の Li 濃度分布を調べた例を図 3.2-3-26 に示す。明視野像においても多少のコントラストの差は認められるが、そのコントラストとは異なる形で Li 濃度分布が粒子内で観測される。本来は全体が白色となっているはずであるが、粒子間・粒子内で Li が戻ってきていない部分が生じており、このような部分は充放電で利用されていないと想定される。

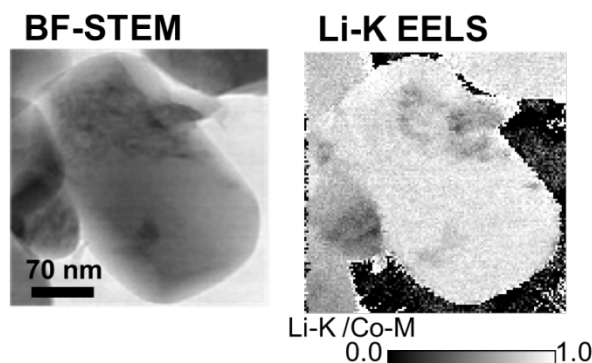


図 3.2-3-26 未被覆の LCO の 100 サイクル後放電状態の電極の Li 濃度分布例

2-2) 多変量解析を用いた反応分布の可視化

前項で単色化 EELS スペクトルを用いた Li 濃度可視化を行ったが、ここで得られた EELS スペクトルにはさらに重要な情報が含まれている。一般に TEM においては得られたスペクトルは電子線の透過方向の情報の重ね合わせとなっている。

サンプル中に反応分布が起こって複数の化学状態が混在する場合には、スペクトルは複数の化学状態の平均値として得られている。一方近年分析結果の解釈に多変量解析という手法が用いられるようになってきている。多変量解析とは、内部標準を用いずにスペクトルを成分に分離する方法である。重ね合わせで得られたスペクトルは各成分スペクトルと濃度の積の和であり、最小二乗近似計算（交互最小二乗法：ALS 法）により残差が最小となるようにスペクトルを最適化する。最近ではクロマトグラフィーのデータ解析にも用いられており、このような測定データの評価に用いると有用であると考えられる。そこで前項で測定した EELS スペクトルについてこの手法を適用した。成分としては徐々に増やしていき、増やしても残差に大きな差がなくなったところで計算を終了した。その結果得たスペクトルは 5 成分の重ね合わせで、それぞれの反応分布を図 3.2-3-27 に示す。各々の成分のスペクトル形状と標準試料などとの比較より、成分の特定が可能であった。図 3.2-3-27 において、(1) Li が一部脱離したままの LCO の部分、(2) 放電されて LCO に戻った部分、(3) Li が失われて初期の LCO と異なる構造のコバルト酸化物となった部分、(4) カーボンを含むバックグラウンド、(5) 電解液の分解生成物が分離された。得られたスペクトルからマッピングを再構成すると、(1)と(2)は全く逆の分布を示し、(3)と(5)は表面付近に同様の分布を示すことが分かった。電解液の反応生成物が分布する場所に Li を含まない Co 酸化物が同様に分布することから、電解液と活物質の反応によって表面が変質していると考えられ、電極活物質で一般に知られている現象を反映しており、このような劣化の様相を可視化してとらえることができた。

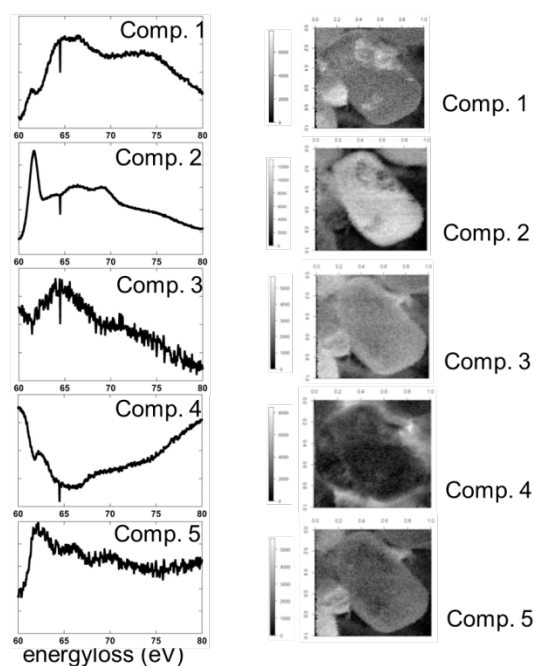


図 3.2-3-27 小粒径 LCO の充放電後 EELS スペクトルの多変量解析による成分分離

2-3) Al,Si 酸化物被覆 LCO

LCO にゾルゲル法で Al 酸化物、Si 酸化物の被覆を行った。Si 酸化物被覆した LCO の表面近傍の TEM 観察結果を図 3.2-3-28 に示す。LCO の表面に均一に 10 nm 程度の厚みで Si 酸化物層が被覆されていることがわかる。また母材と Si 酸化物層の構造の間には相関はない。この場合図 3.2-3-24 に示す通り劣化抑制効果はなく、Si 酸化物の絶縁性が大きい効果によるものを考えられるが、LCO そのものよりも特性は低下した。図 3.2-3-29 に Al 酸化物被覆した場合の LCO 表面近傍の ADF-STEM 像と EDX による Al、Co、酸素の分布を調べた結果を示す。表面に均一に 5 nm 程度の厚みで Al の層が検出され、原子像に着目すると LCO と Al 酸化物層の構造は連続的に変化していた。ADF-STEM 像と金属イオンの分布の比較により母材のごく表面近傍で Al と Co が混在する部分が見られた。

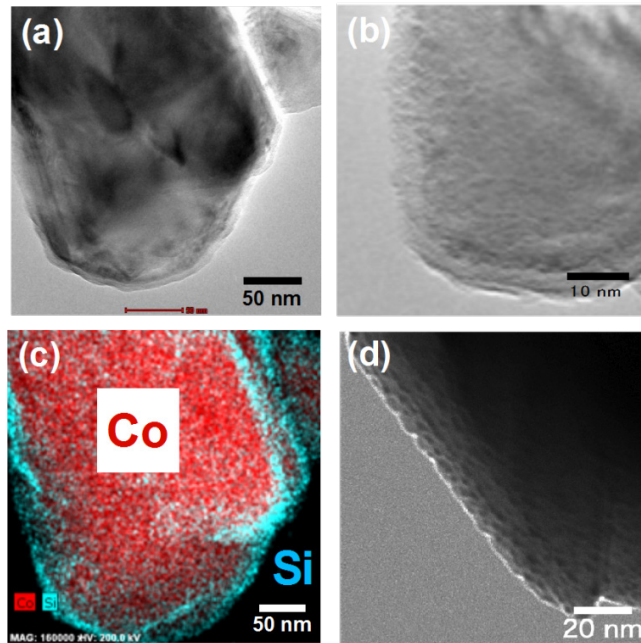


図 3.2-3-28 小粒径 LCO に Si 酸化物 2.6wt%被覆した粒子の TEM 観察図
 (a) Low-mag BF イメージ、(b) High-mag BF イメージ、(c) EDS マッピング、
 (d) Si 酸化物 0.5wt%被覆した粒子の TEM 観察図

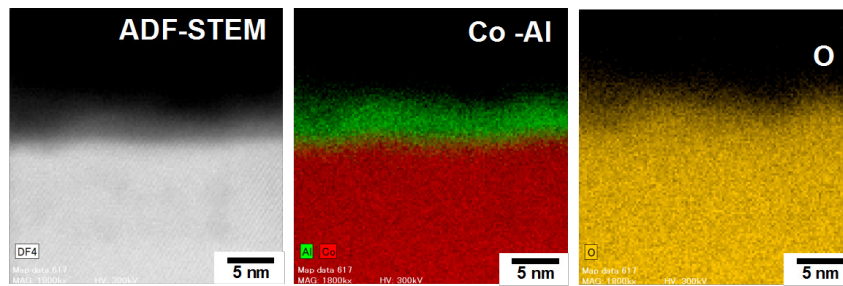


図 3.2-3-29 小粒径 LCO に Al 酸化物 1.0wt%被覆した粒子の EDS マッピング

未被覆、Si 酸化物被覆、Al 酸化物被覆 LCO について 100 サイクルの充放電を行った後に放電状態で解体し、前項と同様に Li/Co 比をとり濃度分布を調べたところ、図 3.2-3-30 に示す通りサイクル特性と Li 濃度分布の均一性の間には一定の相関があることがわかった。Si 酸化物被覆(a) < 未被覆(b) < Al 酸化物被覆(c)とサイクル特性が良好なほど活物質全体が一様に使われていた。この効果は被覆による劣化抑制効果の一つであると考えている。

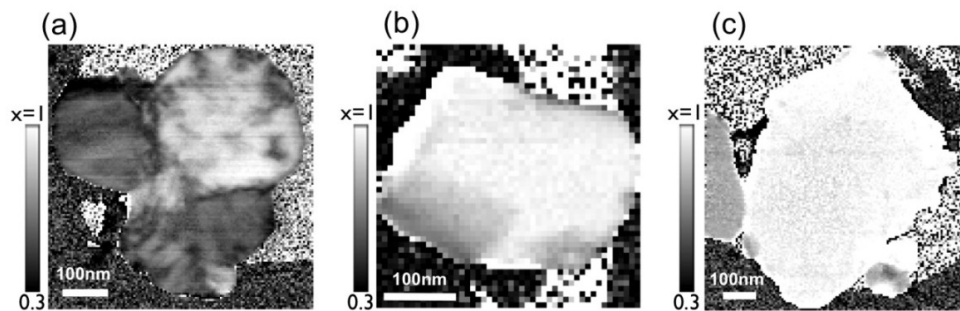


図 3.2-3-30 Li-K 端と Co-M 端の強度比を(a) Si 酸化物 2.6wt%被覆(b) LCO 母材(c) Al 酸化物 1.0wt%被覆についてマッピングした。図中の x は、 Li_xCoO_2 に対応する。

2-4) Zr 酸化物被覆 LCO の分析

LCO 上 Zr 酸化物被覆はゾルゲル法を用いても、LCO と Zr との相溶性が低いためか均一膜状の被覆は困難であった。そこで表面の被覆率を変化させる試みで蒸発乾固法を適用し 2 種類の被覆率の Zr 酸化物被覆 LCO を調整した。被覆後の表面は図 3.2-3-31 に示す通り島状被覆となっていたが、被覆量の違いにより Zr 酸化物粒子の堆積していない部分の面積が異なっても劣化率抑制効果はあまり変わらないことがわかっている (図 3.2-3-24)。この被覆後材料の Zr 酸化物粒子の堆積していない部分のごく表面層について、STEM-EELS 測定を行った。2-2)項で適用した多変量解析によりスペクトル分離を行った。

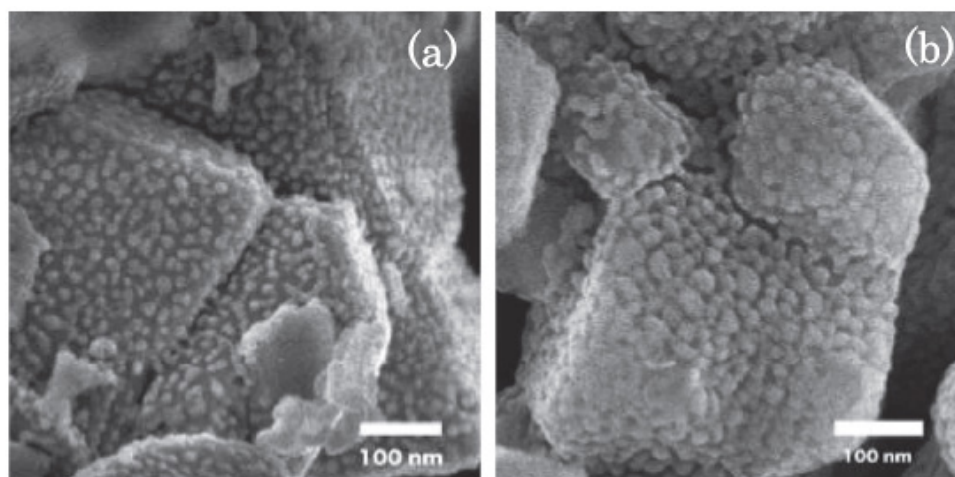


図 3.2-3-31 Zr 酸化物で表面被覆をした LCO の SEM 像。(a) 5wt%被覆。(b) 10wt%被覆。

その結果表面プラズモン相当成分、LCO、 ZrO_2 とほぼ同定可能なスペクトルと、LCO 上のごく薄い部分に分布しており、ゼロロスピーク近傍の領域に Li と Zr の存在を示すピークに分離できた。後者はスペクトル解析から Li_2ZrO_3 とスペクトル形状が非常に類似しており、LCO 上に Li と Zr が混合した相が形成されていることを見出した。被覆厚みの異なる部分について線分析を行ったところ、成分 2 と 3 との境界に成分 4 が存在し (図 3.2-3-32)、表面に一見被覆物の乗っていない部分にも薄く存在し、母材がそのまま露出しているわけではなかった。

以上の分析から想定される界面の構造モデル図を図 3.2-3-33 に示す。この知見より、堆積させずとも表面が改質される程度の被覆で十分有効ではないかと考えられた。

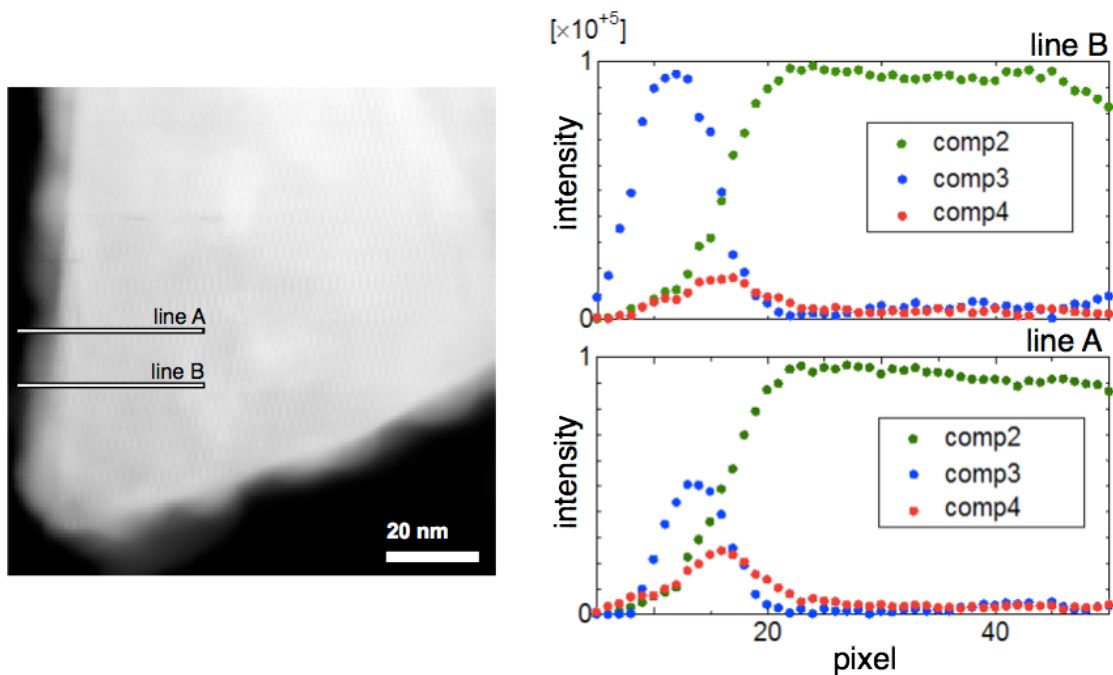


図 3.2-3-32 Zr 酸化物被覆 LCO の厚みの異なる部分のスペクトル

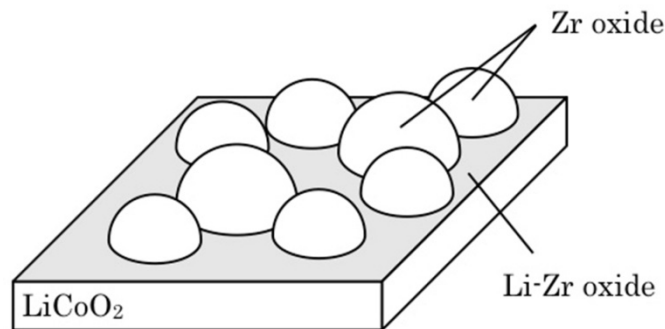


図 3.2-3-33 LCO 表面に Zr 酸化物を被覆した界面の構造モデル図

2-5) Mg 酸化物被覆 LCO の分析

Mg 酸化物についても同様に LCO 上に被覆を行い、充放電後の Li 濃度分布と表面の被覆の有無による違いを観察した。図 3.2-3-34 はゾルゲル法により Mg 酸化物被覆した LCO の表面近傍の構造を示したものである。LCO の層状構造が連続的に MgO 構造へ変化しており、LCO のごく表面では Mg イオンが Li イオンのサイトに置換していることが BF-STEM 像からわかる。この部分はスピネル構造と同様の原子配置を取っている。EDS マッピングにおいては多少分厚い部分も散見されるが Mg は LCO 表面に数 nm 程度の厚さで均一に分布しているのがわかる。この場合充放電サイクル特性が格段に向上していた (図 3.2-3-24)。本項ではより劣化を加速させるため充電上限電圧 4.5 V で 100 回サイクルさせたのちに Li 濃度分布を調べた。図 3.2-3-35 に被覆・未被覆 LCO の放電状態での Li 濃度分布を示したが、この場合にも被覆により Li 濃度分布がより均一になったことがわかる。

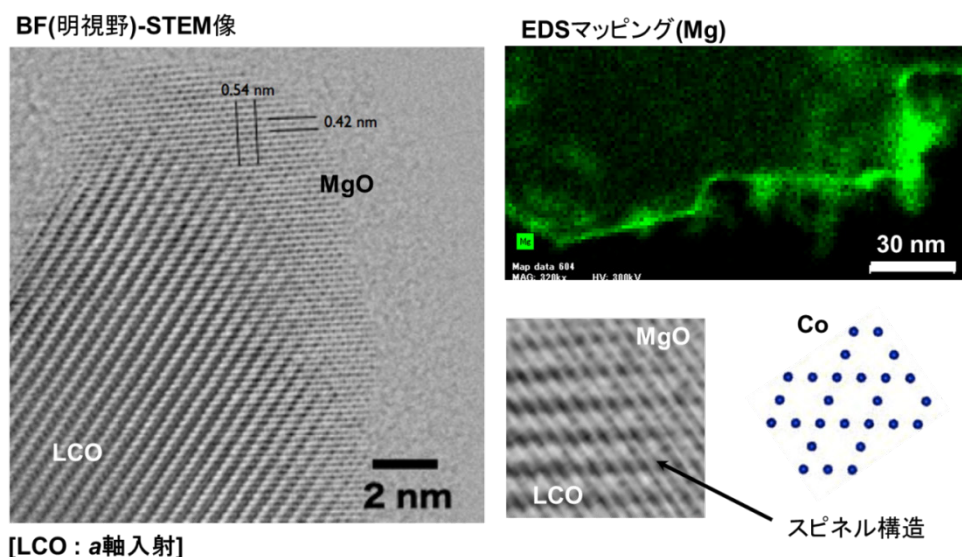


図 3.2-3-34 Mg 酸化物で被覆した LCO の表面状態

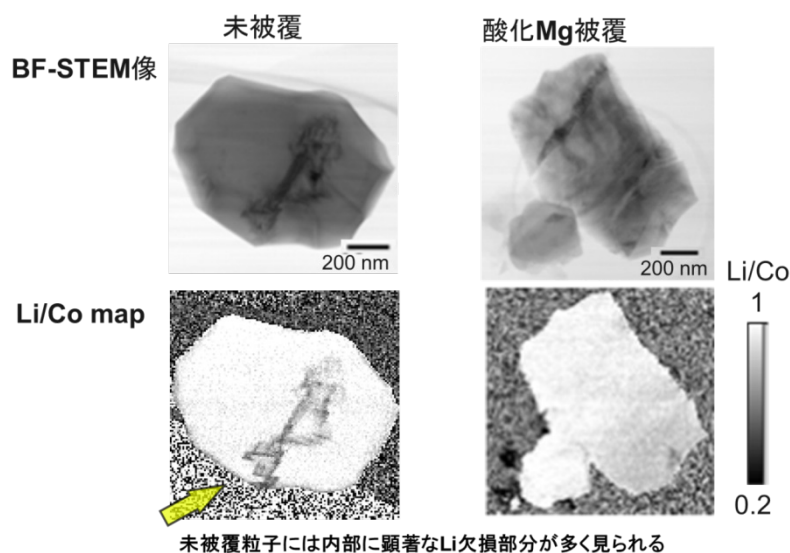


図 3.2-3-35 未被覆の LCO のサイクル後（充電上限電圧 4.5V）の Li 濃度分布

未被覆の場合 BF-STEM 像で暗く見える部分と Li 濃度の低い部分はほぼ一致しており、1 C サイクルではこの部分が使えておらず欠陥となっているように見える。被覆した場合にも BF-STEM 像で暗い部分があるがそれに相当する Li 濃度分布がついているわけではなかった。充放電前後の表面状態を比較したところ、未被覆の場合には充放電後に Co_3O_4 とみられるスピネル構造が生成し、遷移金属、Li、酸素の量的バランスが崩れているのがわかる。被覆材料の場合には充放電前後で大きな変化がなかったため、Mg 酸化物被覆により表面が安定化されたと考えられる。

c. 被覆効果発現メカニズムの解明

被覆の効果発現メカニズムについては、まず上述した一般的なリチウムイオン電池の劣化機構、正極に着目した劣化挙動の把握と、さらにメカノケミカル法による乾式被覆と、蒸発乾固法・ゾ

ルゲル法による湿式被覆による改善後の劣化挙動とを比較することで、被覆の効果を明らかにしてきた。また得られた知見を活かし $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM)への Al 酸化物、Zr 酸化物被覆による容量維持率と抵抗増加率の改善を行ってきた。第一期から第二期には大量生産を考慮した乾式・湿式被覆手法を絞り込み、被覆を行って種々の分析に供して効果を調べてきた。未被覆の場合には XPS、金属溶出量測定、バルク構造分析などより、劣化率とクラックの進展の間に大きな相関関係を確認した (図 3.2-3-36)。一般に被覆量増大により初期特性が低下するが、劣化抑制効果が認められ、熱処理条件の最適化で電極抵抗の低減が可能であった。乾式被覆法により合成した Al 酸化物被覆の場合、対極をハードカーボンとするフルセルによる評価を行い、サイクル前後の電極を詳細に調べた結果、劣化率抑制効果と活物質粒内のクラック進展の間に相関関係を見出し、このクラックの抑制が被覆による効果発現メカニズムのひとつであることを見出した (図 3.2-3-37)。

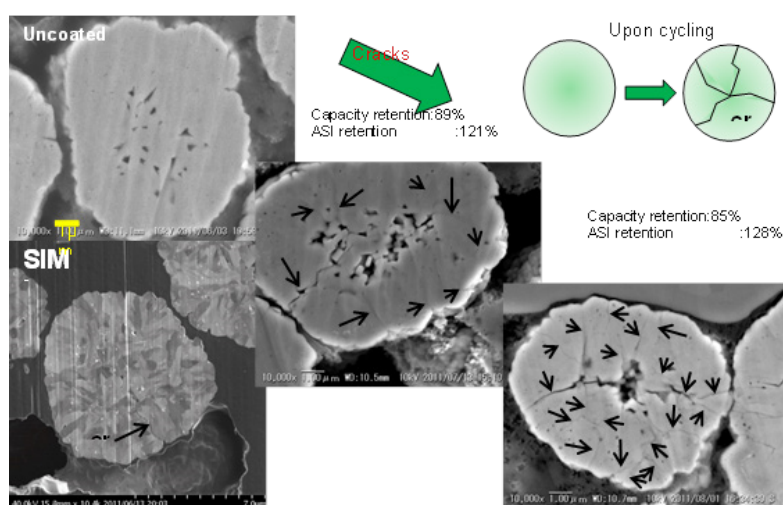


図 3.2-3-36 未被覆 NCM の容量維持率・抵抗増加率と断面 SEM におけるクラックの進展

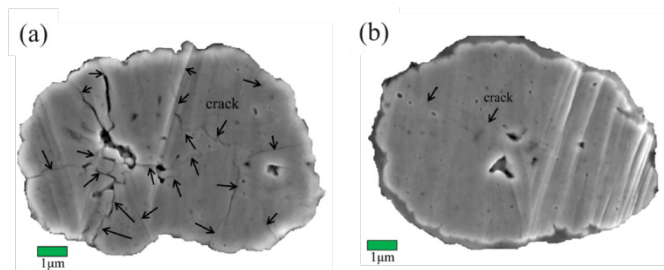


図 3.2-3-37 250 サイクル後 NCM 正極の SEM 像観察。(a) 未被覆。(b) Al 酸化物で被覆。

蒸発乾固法による湿式被覆した NCM の場合にも同様の結果が得られた。第三期にはこの知見に関連し、また被覆の指針の把握のための電池の劣化の様相の解析と、被覆条件の最適化に取り組んだ。特に、充放電に伴う結晶構造の変化を高度解析技術開発グループによる in situ X 線回折測定によって検討を進めた。

1) 湿式 Al 被覆した活物質の表面の構造と耐久性

酸化物の微粒子を活物質表面に被覆した場合、完全に表面がおおわれるような十分な量の被覆を行うと、抵抗が増大し初期容量が低減する。そのため電池特製向上と長寿命を両立させ、また被覆の効果を詳細に調べるためには、少量の均一被覆を行う必要があるが、乾式被覆ではこのような被覆が困難であった。そこでゾルゲル法を用いて被覆のプロセスを工夫し、被覆量を制御したうえでの評価を行った。ここではエネルギー密度の増大も見込んで、充電カットオフ電位を 4.5 V 以上の領域に設定し、厳しい条件での加速寿命評価を行った。

まず Al 酸化物のゾルゲル法による被覆プロセスを検討し、キレート剤の最適化により、2.0～0.5wt%まで被覆量を制御して、均一に被覆する手法を開発した。その試料を用いて劣化抑制効果と表面の状態について調べた。合成した Al 被覆の劣化抑制効果（サイクル特性、容量維持率）を図 3.2-3-38 に示す。0.5wt%の被覆で十分な効果が得られており、初期特性が未被覆と同等以上であったため、以後この試料を中心に検討を行った。被覆粒子の SEM 像と活物質断面の STEM 像を図 3.2-3-39 に示す。表面近傍とややバルクに入った領域を比較すると、基本的な対称性はどちらも $R\sim 3\text{m}$ であることがわかる。また、STEM-EELS 測定から、界面のおよそ 2 nm の領域で Li,Al, Ni,Co,Mn が混合した相が均一に生成していることがわかる。Al 酸化物被覆の場合には、この混合相が均一に生成していることが重要と考えられ、0.5%未満の被覆量では劣化抑制効果は低下した。

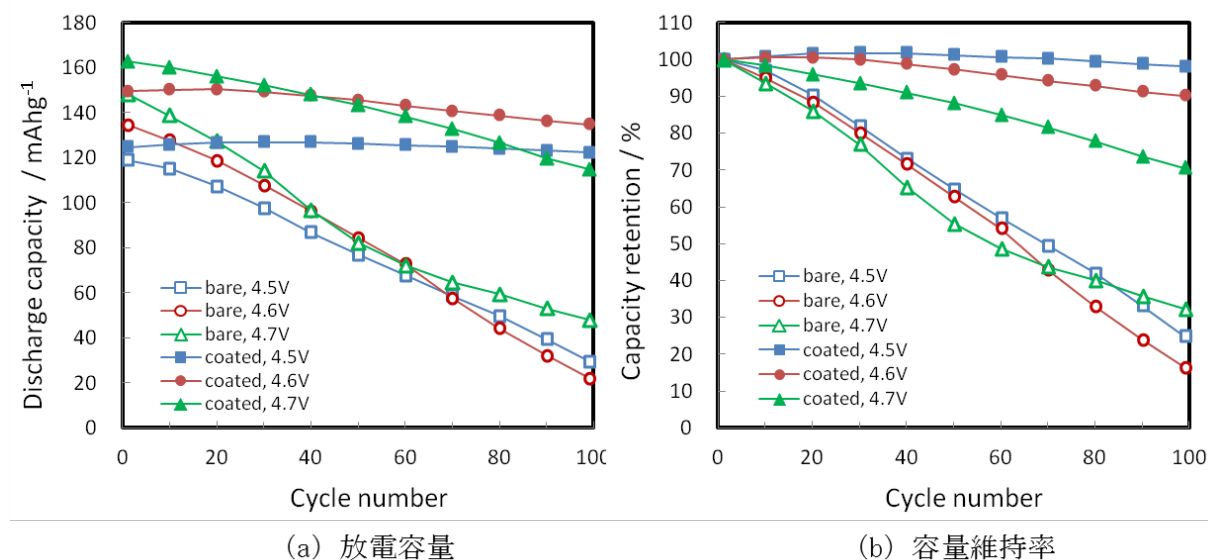


図 3.2-3-38 NCM 表面を 0.5wt% の Al 酸化物で被覆した試料と未被覆試料のサイクル特性の比較。
(a) 放電容量、(b) 容量維持率。被覆した試料の特性向上が顕著である。

被覆/未被覆材料の充放電後の表面近傍の構造を調べると、未被覆で劣化率が大きい場合には、岩塩型と考えられる構造となっており、これまでに知られていた表面の変質が起り、Li の拡散を妨げる構造となっていた。一方被覆した活物質表面でも Al リッチな相が構造変化し層状とは違う構造が現れていたが、岩塩型構造とも異なっており、Al リッチな相が Li の拡散を妨げる岩塩相への構造変化を抑制したものと考えられる。

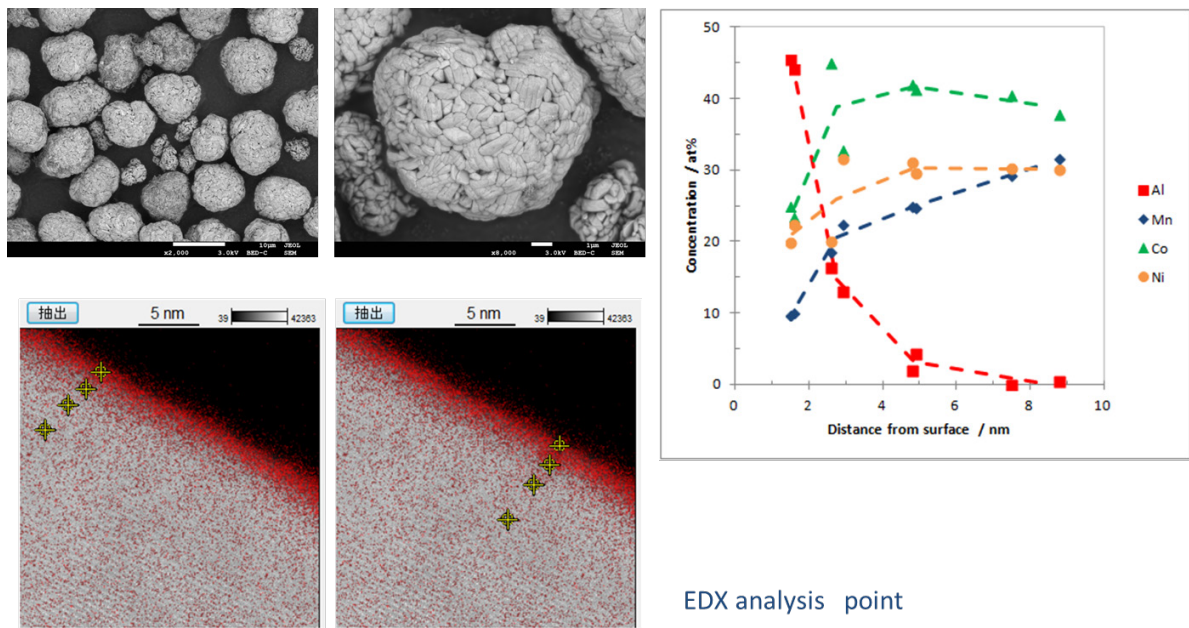


図 3.2-3-39 NCM 表面を 0.5wt% の Al 酸化物で被覆した試料の SEM 像と活物質断面の STEM 像

高電位までの充放電を行った際に充放電曲線の微分をとると、被覆の有無で挙動が異なっていた。未被覆の場合は高電位領域で確認される酸化ピークが初回充電時にすでにブロードになっていた。さらに Li 挿入側では電位が下がりまたブロードになった。サイクル後には酸化ピーク・還元ピークともブロードになり電位のシフトが見られた。一方被覆試料では初回・サイクル後とも 4.6 V 充電上限までは比較的放電時にもピークが安定に確認された。すでに初回充電時から挙動が異なっていることがわかる。充電上限電位を 4.7 V とすると被覆試料でもサイクル後に Li 挿入ピークが低電位側にややシフトし、4.8 V 以上に充電上限電圧を上昇させると被覆を行っても可逆性は大きく低下した。Li をすべて利用するためには別途母材の構造安定化が必要となることがわかる。

解析プラットフォームでの薄膜の分析より、LCO 電極の場合に電解液に浸漬しただけで表面が還元されてしまうことが明らかになっている (D. Takamastu *et al.*, *Angewandte Chemie*, 124(46) 2012, 11765–11769.)。しかしこのような高電位領域での変化は表面の構造が劣化しにくくなった理由だけでは説明しにくい点もあり、解析プラットフォームで充放電中の活物質のバルク構造のその場での変化の測定を予定している。

続いて交流インピーダンス測定により充放電前後の正極の抵抗成分などを解析した。電荷移動抵抗に帰属できる成分の抵抗が大きく、充放電前は被覆の有無にかかわらず各抵抗成分は大差なかったが、充放電後には相対的に抵抗が増大する傾向があり、特に充電上限電位が高く未被覆の場合に抵抗が大きくなった (図 3.2-3-40)。電荷移動抵抗 R_{ct} についてアレニウスプロットから電荷移動の活性化エネルギーと頻度因子を算出したところ、活性化エネルギーについては、被覆の有無と充電上限電位が異なっても大きな差はなく、頻度因子が被覆の有無で大きく異なっていた。すべての測定の誤差が頻度因子に凝縮されてしまうため、詳細な議論は難しいが頻度因子の 2 ケタの差は何らかの物理的な差を示唆していると思われ、上記の充放電前後の表面状態などを鑑み

ると、被覆のない場合には電極活物質表面の変質により Li の挿入脱離が起こるサイトが減少、あるいは起こりにくくなっており、これが電荷移動抵抗と電極の分極に反映されているものと考えられる。

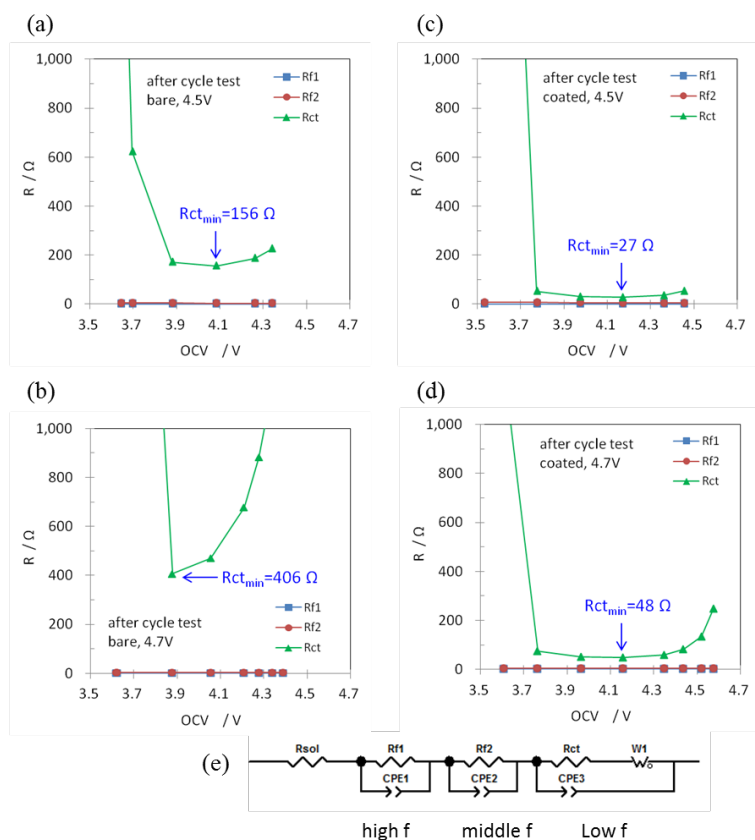


図 3.2-3-40 被覆された NCM の充放電曲線の交流インピーダンススペクトル。(a) 未被覆試料：4.5 V サイクル試験後。(b) 未被覆試料：4.7 V サイクル試験後。(c) 被覆試料：4.5 V サイクル試験後。(d) 被覆試料：4.7 V サイクル試験後。(e) 等価回路。

2) 湿式 Zr 被覆した活物質の表面の構造と耐久性

Al 酸化物被覆は、Al が母材の遷移金属と相溶性が高いために比較的均一な被覆が行えるが、一方 Zr は相溶性がそれほど高くなく島状被覆の状態となった。この場合にも被覆の劣化抑制効果は確認された。どの部分が効果を発現しているのか明らかにするために被覆量と表面の形態を変化させ、劣化抑制効果と合わせて議論を行った。Zr 酸化物 1 wt% および 0.125 wt% で表面被覆を行った活物質表面の SEM 像はどれも均一な被覆物とはなっておらず島状の堆積物が表面に散見される。被覆量と表面の被覆率の関係は図 3.2-3-41 のようになっている。島状の被覆物はほぼ ZrO_2 と同定できる。0.125wt% 被覆した場合の表面の TEM 像を図 3.2-3-42 に示す。島状堆積物の粒子では格子像が見られる部分があり、比較的結晶性を有している。堆積物のある部分（島部）とない部分（海部）について STEM 測定の高さ方向への線分析を行うと、島部は Zr が多量に検出された。一方、海部ではごく表面の 2 nm 程度の範囲内に Zr が検出され、ごく表面層のみ Zr が相溶することが分かった（図 3.2-3-43）。

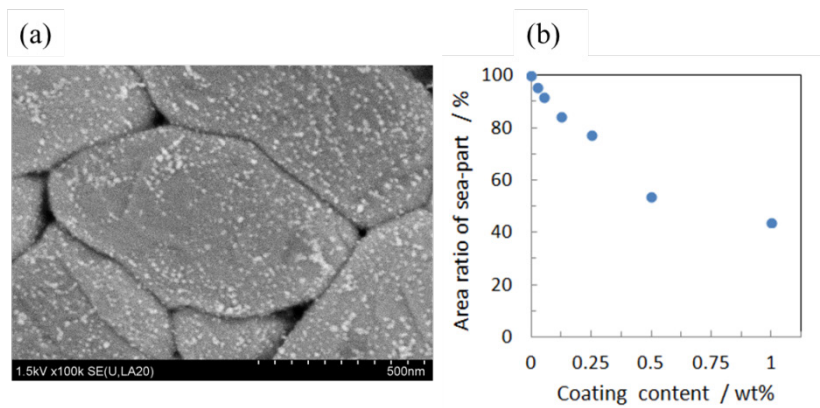


図 3.2-3-41 0.125wt%の Zr 酸化物で被覆した NCM の (a) FE-SEM 像と (b) 被覆量と海部面積の関係。

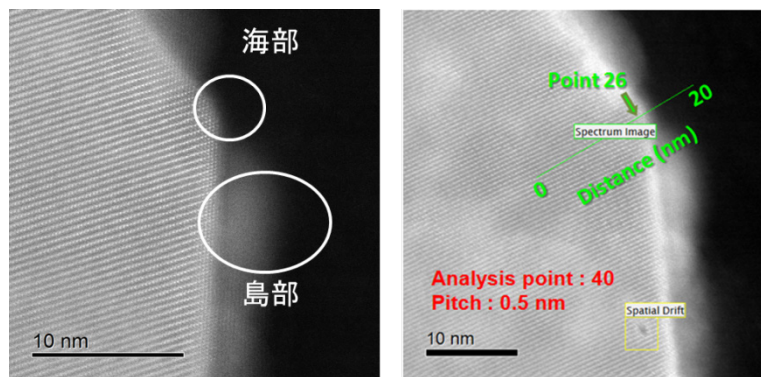


図 3.2-3-42 0.125wt%の Zr 酸化物で被覆した NCM の表面の TEM 像

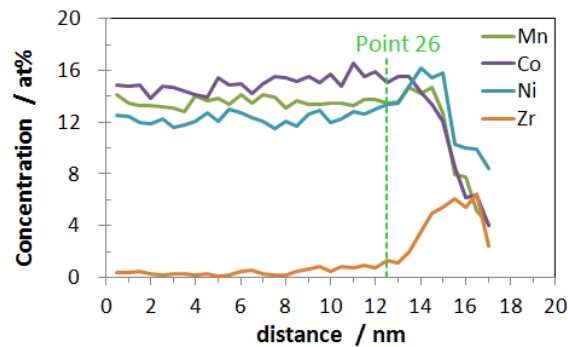


図 3.2-3-43 NCM の表面において島状堆積物が見られない海部における STEM 分析

母材の NCM と Zr 酸化物で被覆した NCM の室温、2.5 – 4.6 V の範囲での 1C でのサイクル特性を図 3.2-3-44 に示す。0.125%まで被覆量を低減しても劣化抑制効果が見られた。0.05C での初期放電容量・クーロン効率・平均電圧の被覆量依存性については、被覆による重量増はわずかであるが初期容量は被覆によって低下せず、さらに平均電位など初期特性は未被覆の場合よりも却って改善しており、ここでも電極表面の劣化は最初の充電から起こっており被覆によって改善されることが確認された。また Zr の原料化学種を入れずにゾルゲル処理を行ったブランク実験の場合には未被覆とほぼ同じ結果が得られたことから、海部に微量に Zr が存在することにより劣化が抑制されることが分かった。海部の面積比と劣化抑制効果は図 3.2-3-45 のとおりであり島状部分

の役割はそれほど大きくないことがわかった。さらに被覆量の低減を試みたが、0.05%程度にした場合には初期容量が低減した。Zr-O のゲルネットが均一に形成されたと仮定した場合に最低限必要な量を見積もるとちょうど 0.05wt%程度となる。部分的に島状堆積物が形成されているために表面をカバーしきれいてない部分が生じ、0.125 wt%の場合よりも劣化が進行するものと考えている。Zr 原子の詳細な役割についてはさらに検討中である。

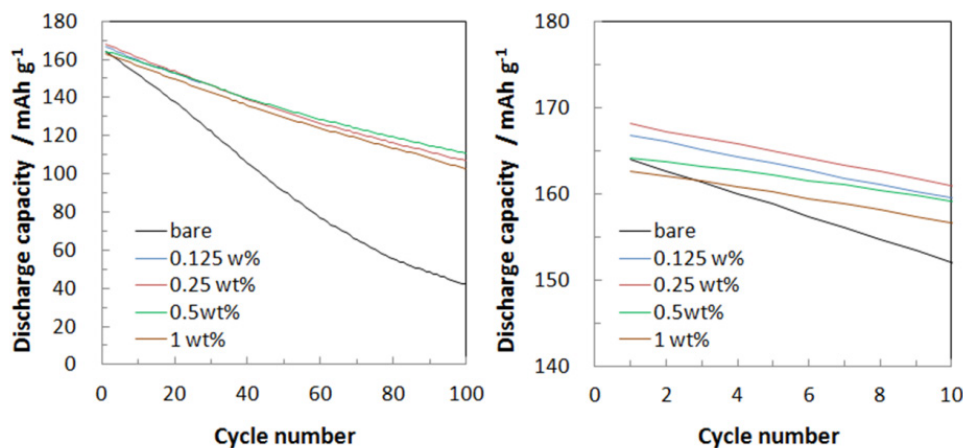


図 3.2-3-44 被覆量の異なる Zr 酸化物被覆 NCM のサイクル特性

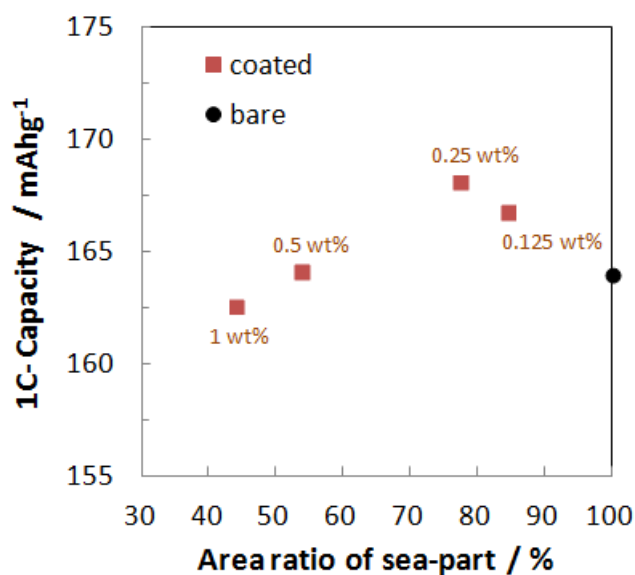


図 3.2-3-45 NCM 表面の海部と初期放電容量の関係

d. 電解質/活物質界面高度安定化のための電解液の検討

界面の高度安定化のためには電解質の最適化が必須である。本項目ではその目的のため、まず有機溶媒を含まないイオン液体電解質を用いて高温・高電位での劣化を検討し、有機電解液との比較を行った。負極をハードカーボン、正極を乾式でジルコニア被覆した NCM 正極としてフルセルを構成し、 2.0 mol dm^{-3} LiFSA/[EMI]FSA 電解液と通常有機電解液を用いて 1C サイクルを行った。被覆試料の初期容量は未被覆と比較して小さかったが、サイクル特性についてはどちらも大きな差異はなくサイクルが可能であった。常温の初期充電時の交流インピーダンススペク

トルを図 3.2-3-46 に示す。

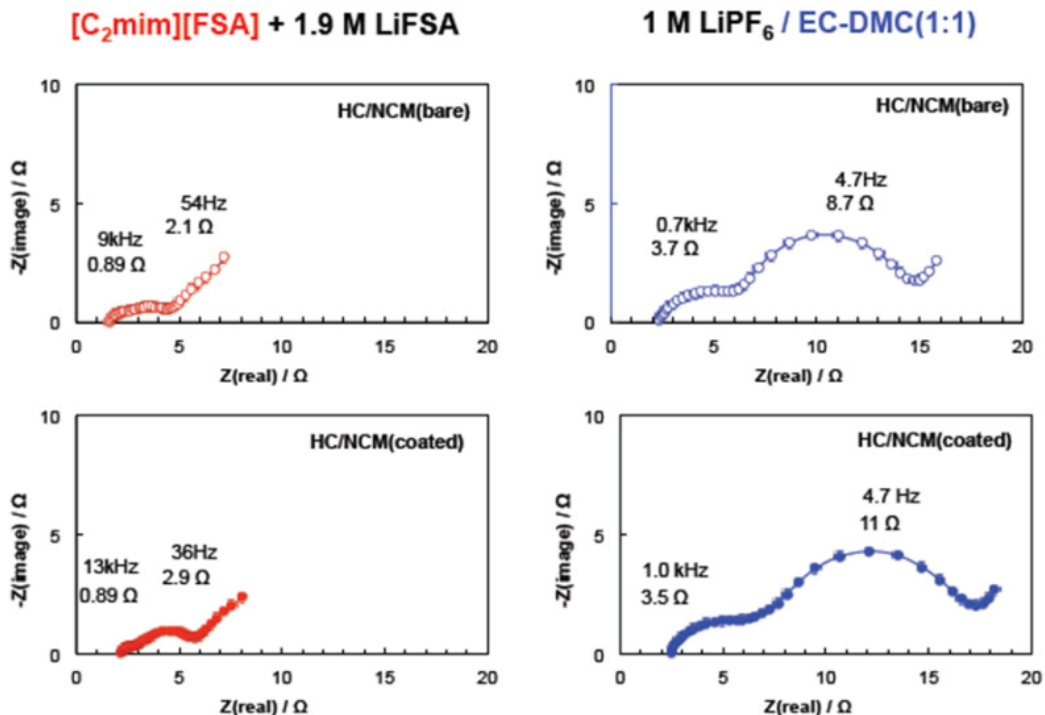


図 3.2-3-46 電解液に有機溶媒を含まないイオン液体と電解質を用いた場合と有機電解液を用いた場合の充電状態での交流インピーダンススペクトル。それぞれ正極表面に Zr 酸化物を被覆した場合と被覆していない場合で比較している。

被覆量が多いため被覆試料では電解液の種類にかかわらず未被覆試料より界面抵抗が大きめであった。有機電解液を用いた場合はイオン液体電解質と比較して数倍の界面抵抗が観測され、初回充電時からすでに差が見えている。

サイクル特性については、有機電解液を使用した場合は 100 サイクル程度で容量が急激に低下して継続不能となったが、イオン液体を使用したセルは被覆の有無にかかわらず長期サイクルが可能であった。高温でサイクルさせた結果、未被覆試料はどちらの電解液の場合も 65 °C で早期に劣化したが、被覆試料はサイクル可能で電解液の種類というよりは被覆の有無に大きく影響された。サイクル前・途中・終了時の交流インピーダンススペクトルは、サイクル特性と若干傾向が異なり、有機電解液のほうが界面抵抗が大きくまたサイクル中の変化が大きかった。

次に高電位での挙動を調べたが、電位により正極の作動範囲が異なり負極の利用率も変化する影響を排除するため、対極を Li とするハーフセルを構築し、サイクルを行った。3 サイクルごとに充電上限電位を 4.2→4.3→4.4→4.5→4.6→4.7→4.8 V と上昇させてサイクルを行った。未被覆 NCM の場合、イオン液体電解質では高電位まで安定にサイクルが可能であった。一方、有機電解液では、充電上限 4.6 V に達した途端に劣化し、再び充電上限電位を下げても容量の回復はなかった。有機溶媒の有無とアニオンの種類依存性の影響が考えられたため、有機電解液の塩のみ LiFSA に替えた電解液でも同等の実験を行ったが、さらに急激に劣化した。一方、Zr 酸化物被覆試料で同様の評価を行ったところ、電解液の種類にかかわらず大きな劣化はなくなった。高温の場合と同様に被覆によって劣化が抑制されたと考えられる。

各セルの交流インピーダンス変化を追跡すると、被覆の有無にかかわらず有機電解液ではサイクルに伴い界面抵抗が増大した。特に被覆した NCM では容量劣化は大きくないにもかかわらず、界面抵抗が増大し、高レート特性を見た場合には早期に劣化すると想定される。今回用いたイオン液体電解質は電位窓は広くないが、正極の表面との反応性は低いと考えられ、被覆・未被覆試料のどちらにおいても界面抵抗は小さく安定していた。粘度が高いことを勘案すると、c.の項での議論に関連し Li イオンの挿入脱離が行える反応サイトが十分把持されていたためと考えられる。

以上の結果の比較から、有機溶媒が正極の界面抵抗増加の主原因であると考えられ、被覆によっても反応点の低減が幾分か可能であることを示唆している。しかし完全に正極を覆って電解液と接触しないような状況では、Li イオンと電子の両者が十分伝導しないため、電池反応が起こりにくい。そのため電解液の安定性を増すためには遊離の溶媒分子をなくすことが有効と考えられるため、濃厚電解液と添加剤との組み合わせを検討している。

MNC (Li 過剰系正極) -グラファイトの組み合わせで Li を参照極として用いた 3 極のフルセルを構築し、通常有機電解液に LiPF₆ などと種々の添加剤を過剰に添加した各種電解液でサイクル試験を行った。これらの電解液は比較的正極側には効果があり、正極の分極はあまり増大していないが、負極側の分極増大による特性劣化を引き起こす場合が散見された。さらに有望な電解液系を本事業で開発した正極・負極の組み合わせを選定したセルに用いて、電解液の絞り込みを行う。この一連の研究は解析プラットフォームの精密充放電装置による効率等の詳細な解析を行っているところである。

e. 被覆正極を用いた小型実電池試作

これまでに合成した材料のなかで最もバランスが取れ高性能な材料である Al 被覆を用い、①で見出した材料と同様に電池を試作し評価を行った。現時点では単層の正極を塗工し、その特性を積層ラミネートセルでのエネルギー密度に換算することでエネルギー密度の見積もりを行ったところ、375 Wh/kg のエネルギー密度が期待できる。体積エネルギー密度は母材の真密度が比較的高いため、Li を使用することで不利になることが予想されるものの 630 Wh/L 程度の値が得られると予想している。LiNi_{0.80}Co_{0.16}Al_{0.04}O₂ を用いて同様に表面被覆・電極試作・評価により 400 Wh/kg のエネルギー密度を有する電池を構築可能であった。今後本事業終了までに開発した高容量正極材料に表面被覆を行って、高容量・長寿命電極の開発をさらに推進する。

【集中研で行ったことのメリット】

材料開発・電池設計・高度な分析をそれぞれ得意とする異なるバックグラウンドを持った研究員がオープンに議論を行うことで、それぞれのテーマ間で連携が可能となりどの場面においても信頼性の高いデータを得られ、議論を深めることができた。特に被覆メカニズムの解明に関しては、湿式の高度な被覆技術と解析プラットフォームをはじめとする高度な分析技術が融合して初めて詳細な検討を行うことができ、これまで経験的には定性的に知られていたと思われる被覆の効果について、サイエンスとして目に見える形で定量的に議論を可能とした。

(3) 成果の普及

平成 27 年 6 月末までに行った外部発表等の成果の普及について、表 3.2-3-5 に示す。

表 3.2-3-5 外部発表の実績件数

	特許出願 (国内出願)	特許出願 (外国出願)	論文発表 (査読あり)	論文発表 (査読なし)	学会発表
平成 21 年度	0	0	0	0	3
平成 22 年度	4	0	0	0	15
平成 23 年度	1	0	2	0	5
平成 24 年度	1	0	2	0	15
平成 25 年度	3	0	6	0	28
平成 26 年度	7	0	2	1	25
平成 27 年度	1	0	1	0	5
合計	17	0	13	1	96

(4) 目標達成の見通しと根拠

① 高容量正極

a. 極限条件下で層状岩塩型高容量酸化物の開発 (東京工業大学)

層状岩塩型電極の高機能化を実現する設計指針を提示することを本研究の目標とした。高圧合成法とパルスレーザー堆積法を用いた極端条件下での合成で、結晶構造や組成の異なる新規な相生成領域を見出し、格子間リチウムや遷移金属空孔が初期充放電時における相変化に大きく関与し、以後の充放電反応の容量、電位を決定づけることを明らかにした。これまでに構築した手法を用いて、充放電時に形成される相の組成や構造、さらに界面反応について解析を行うことで、高機能層状岩塩型電極の設計指針を提案できる。

b. フッ化物系コンバージョン型電極材料の開発 (九州大学)

現時点で混合正極において逆コンバージョン反応が成功しているのは、 $\text{LiF}+\text{FeO}$ の混合正極では表 3.2-3-6 における 1 電子分のみであるが、それでも今回正極重量当たり 730 Wh/kg ($=292 \text{ mAh/g} \times 2.5 \text{ V}$) を達成しており、これは、電池換算ではその $1/5$ になるとすると 150 Wh/kg に相当する。今後、2 電子分、3 電子分の逆コンバージョン反応が実現できれば、 300 Wh/kg を越え、 400 Wh/kg に肉薄できる可能性がある。

表 3.2-3-6 段階的逆コンバージョン反応のイオン電池特性理論値

逆反応	FeF ₃	FeS ₂	FeOF
1 電子	$\text{LiF} + \text{FeF}_2 + 6\text{C}$ $\rightarrow \text{FeF}_3 + \text{C}_6\text{Li}$ $\rightleftharpoons \text{LiFeF}_3 + \text{C}_6$ (224 Ah/kg-正極) (140 Ah/kg-正負極)	—	$\text{LiF} + \text{FeO} + 6\text{C}$ $\rightarrow \text{FeOF} + \text{C}_6\text{Li}$ $\rightleftharpoons \text{LiFeOF} + \text{C}_6$ (274 Ah/kg-正極) (158 Ah/kg-正負極)
2 電子	$2\text{LiF} + 0.5\text{FeF}_2 + 0.5\text{Fe} + 12\text{C}$ $\rightleftharpoons \text{FeF}_3 + 2\text{C}_6\text{Li}$ (423 Ah/kg-正極) (198 Ah/kg-正負極)	$\text{Li}_2\text{S} + \text{FeS} + 12\text{C}$ $\rightleftharpoons \text{FeS}_2 + 2\text{C}_6\text{Li}$ (400 Ah/kg-正極) (193 Ah/kg-正負極)	$\text{Li}_2\text{O} + 0.5\text{FeF}_2 + 0.5\text{Fe} + 12\text{C}$ $\rightleftharpoons \text{FeOF} + 2\text{C}_6\text{Li}$ (512 Ah/kg-正極) (215 Ah/kg-正負極)
3 電子	$3\text{LiF} + \text{Fe} + 18\text{C}$ $\rightleftharpoons \text{FeF}_3 + 3\text{C}_6\text{Li}$ (602 Ah/kg-正極) (230 Ah/kg-正負極)	$1.5\text{Li}_2\text{S} + 0.5\text{FeS} + 0.5\text{Fe} + 18\text{C}$ $\rightleftharpoons \text{FeS}_2 + 3\text{C}_6\text{Li}$ (571 Ah/kg-正極) (225 Ah/kg-正負極)	$\text{Li}_2\text{O} + \text{LiF} + \text{Fe} + 18\text{C}$ $\rightleftharpoons \text{FeOF} + 3\text{C}_6\text{Li}$ (720 Ah/kg-正極) (245 Ah/kg-正負極)
4 電子	—	$2\text{Li}_2\text{S} + \text{Fe} + 24\text{C}$ $\rightleftharpoons \text{FeS}_2 + 4\text{C}_6\text{Li}$ (726 Ah/kg-正極) (246 Ah/kg-正負極)	—

c. Li 不定比酸化物正極材料

従来行われてきた層状岩塩型酸化物の Li 量を過剰とする方向とは逆に、初期の Li 量を欠損させることで高エネルギー密度の材料が合成できる可能性を示した。現時点で電極の値から推算されるエネルギー密度は目標を超えている。

② 高容量負極

合金系として Sn、Si を中心に検討を行い、合金系の最大課題であるリチウム挿入・放出に伴う体積変化を緩和する構造の調製にあたって、開発技術の早期実用化フェーズ移行を念頭に、低コストかつ大量生産の可能な手法という前提条件を置き研究開発を進め、Sn については簡便なペースト塗布法の提案を行い得た。Si については低コストで大量生産可能な形態制御を行った材料開発の端緒を得た。当該構造調製による電極製造手法の開発をプロジェクト終了までに完了し、同事業内で開発した正極材料とあわせて高エネルギー密度・長寿命化を実証できる見込みである。

③ 正極/電解質界面の高度化

本テーマでは、特に正極活物質側の改質に取り組み、開発技術の早期実用化フェーズ移行を念頭に、正極母材としては粉体材料を対象とし、被覆手法も湿式の蒸発乾固法およびゾルゲル法による被覆に取り組み、表面被覆が界面近傍での結晶構造の乱れやカチオン再配置抑制に対して効

果を持つのみならず、粉体粒子そのものの形状変化や割れ発生の抑制にも効果を持つことを見出し、本テーマの目的である正極材料の長寿命化に対する設計指針を提案することができた。さらに表面被覆物としての金属酸化物の金属種の違いや、母材と被覆物界面の状態を解明し、酸化物被覆が長寿命化に与える効果の包括的な解明が進んだ。一方電解液側からの検討も平成 25 年度中間評価後に着手し、有機溶媒の問題を明らかにした。有機電解液において有機溶媒が誘引する副反応を低減する取り組みも行い、高電位での充電においても改善効果を得た。本事業終了まで検討を継続することにより、正極の表面と電解液両者の改善を組み合わせ、目標を達成する見込みである。

(5) 成果の実用化への見通しと課題

① 高容量正極

a. 極限条件下で層状岩塩型高容量酸化物の開発 (東京工業大学)

高圧、真空下合成試料で提示する高機能層状岩塩型電極の設計指針を実用展開するためには、常圧下で大量合成可能なプロセスを開拓する必要がある。リチウムと酸素組成の精密制御が求められるが、高圧、真空下合成で必要組成を明らかにすれば、原理的に常圧でも合成可能であり、現在プロセス探索を進めている。一方、本研究で開発した電極材料は現行材料と比較して大きな充放電容量を示すが、サイクル経過に伴う容量劣化や充放電電位の低下といった課題が残る。設計指針に基づく探索と結果にフィードバックに基づく地道な材料開発を引き続き推し進めることが、実用可能な機能を発現する層状岩塩型電極の開発に必要である。

b. フッ化物系コンバージョン型電極材料の開発(九州大学)

微細化した LiF と FeO を 24 時間、アルゴン雰囲気下で混合した混合正極において、今回 1 電子逆コンバージョン反応で得られた放電エネルギー密度 730 Wh/kg (図 3.2-3-13)、はすでに現在電気自動車用リチウムイオン電池等に実用化されている唯一の鉄系正極、 LiFePO_4 の理論エネルギー密度、 540 Wh/kg を凌駕している。これは、既報の Li 含有鉄系正極の中でトップデータであり、この $\text{LiF}+\text{FeO}$ 混合正極は、現時点においても、鉄オリビン正極に置き換わり、実用化される可能性を秘めていると考えられ、今後 2 電子分、3 電子分の逆コンバージョン反応への展開が期待される。

c. Li 不定比酸化物正極材料

エネルギー密度としては十分目標を達成しているが、従来から Li 過剰系正極材料の問題点として知られているとおりレート特性が劣る。現在は粉体の制御を行っておらず粗大粒子の混入した状態での評価を行っているため、レート特性低下の要因を明確にする必要がある。また製造プロセスで工程数が若干増えることでコストアップの恐れがある。構成元素と代替プロセスの工夫により、今後実用性の高い材料とするための最適化を進めることで十分実用化の可能性を有すると考えられる。

② 高容量負極

Sn、Si について応力解析などにより長寿命化のための 3 次元電極を設計し、一定の長寿命化の目途は得た。今後は量産加工が可能な電極作成プロセスを確立する必要がある。さらに 3 次元電極の空隙で体積膨張収縮を吸収したうえで、合金組成の体積変化が大きい相変化点を通過しない充放電条件の検討を進め、同時に電解液との反応性を抑制するための電解液組成の最適化を行うことにより、実用化の可能性は高まると考えている。

③ 正極/電解質界面の高度化

被覆による表面修飾に関しては、効果の発現メカニズムを把握した。その情報を用いて均一に少量を被覆する手法を開発し、高電位までの使用と可能とした。商用材料の改善により効果を実証できたため、早期に実用化できる可能性は高いと考えている。また①で開発した材料にも適用し、より高容量で長寿命の電池が構築できるものと考えている。

3. 2-4 革新型蓄電池技術開発

3. 2-4-1 亜鉛-空気蓄電池

(1) 研究開発の目標と概要

亜鉛空気電池は図 3.2-4-1-1 に示すように、電池外にある空気中の酸素を正極活物質に用い、負極に金属材料を用いる電池である。酸素は資源供給・コスト・人体影響の問題がない元素であるだけでなく、軽量であり (1680 Ah/kg)、また強い酸化力を持ち (1.23 V vs. SHE)、正極活物質としてこの上ない材料である。空気極は、触媒と担体からなる (活物質を含まない) 電極である。空気極と対向する負極材料には、酸素を正極として用いることのメリットを活かすために、安価で軽量、かつ還元力の強い卑金属が適している。金属空気電池は、充放電によって金属負極材料が溶解析出を繰り返す点で、リザーバタイプ革新型蓄電池であると言える。代表的な材料にリチウム・アルミニウム・マグネシウム・亜鉛・鉄が挙げられる。中でも、安価・安全な電池を構成する点で、アルカリ水溶液中で充電できる亜鉛が好適である。亜鉛は乾電池の負極として広く実績があり、工業的な取り扱いが確立されている。鉄は資源性・経済性という点で亜鉛を凌ぐが、還元力が低いため電池電圧は 1.0 V を下回り、また水素過電圧が低いため副反応である水素発生が激しく、充電効率および自己放電の点で、亜鉛に比べて実用性に劣る。

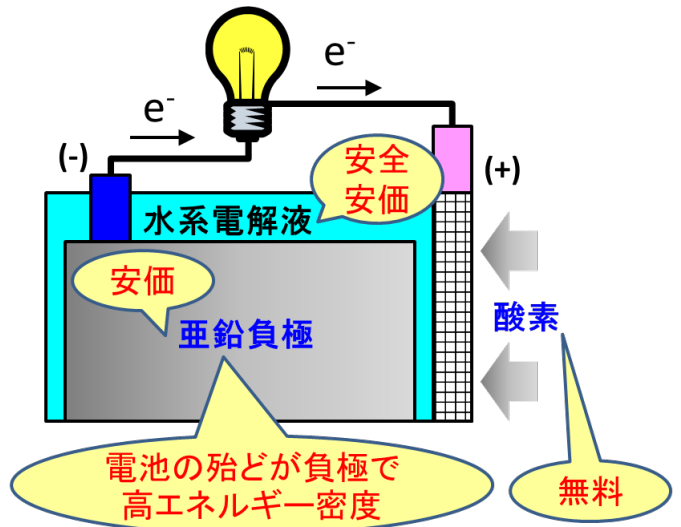


図 3.2-4-1-1 亜鉛空気電池の特徴

亜鉛空気電池は 1350 Wh/kg (1.65 V × 820 Ah/kg) と高い理論エネルギー密度を有しており、500 Wh/kg 実現を狙う革新型蓄電池の有力候補である。図 3.2-4-1-2 に示すように、亜鉛は候補材料の中では重い金属であるが、密度 (比重) が大きいいため体積エネルギー密度 (=重量エネルギー密度×体積密度 g/cm³) の点では有利であり、自動車用蓄電池として有望である。なお亜鉛空気電池のエネルギー密度を

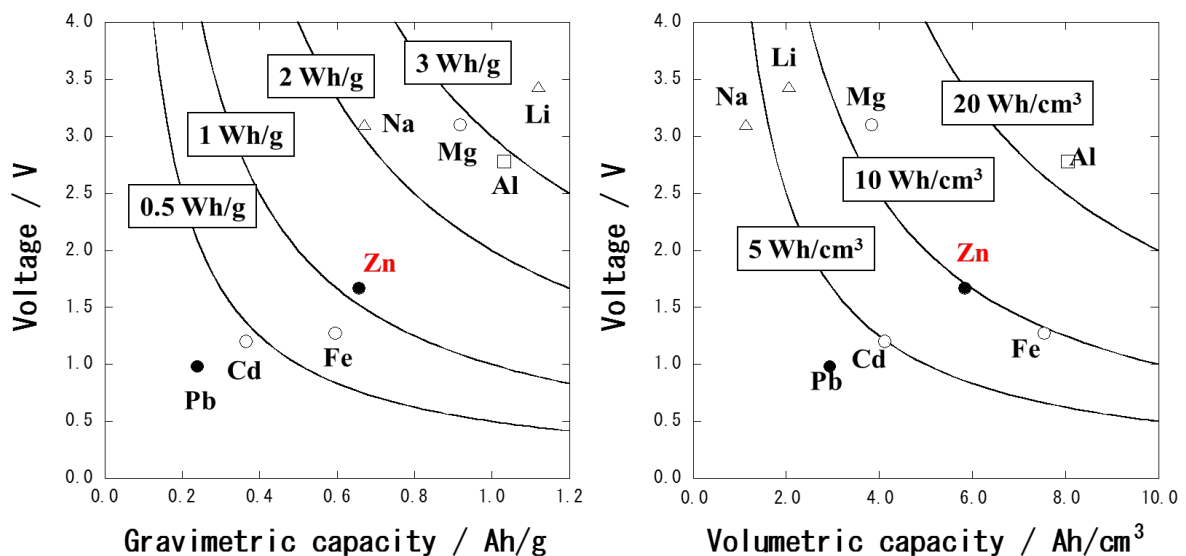


図 3.2-4-1-2 亜鉛空気電池のエネルギー密度 (左) 重量当たり、(右) 体積当たり

算出するに当たり、本研究開発では放電開始時を基準として考え、金属亜鉛の容量密度（820 Ah/kg）をベースとした値を記載しており、酸化亜鉛を出発物質とする場合の実験データは金属亜鉛の値に換算している。

亜鉛空気電池は安価で高エネルギー密度を有する一次電池としては商用化されており、放電側での作動原理は実証されている。最大の課題は充電反応の可逆性が不十分なことにある。

亜鉛極の充放電反応は次のように表すことができる。(1)、(2)において左→右の方向が放電反応に相当する。



最終生成物である酸化亜鉛 ZnO が生成する前に、イオン種の $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ が中間体として生成し、これが電解液に溶解するために、図 3.2-4-1-3、図 3.2-4-1-4 に示すように電極形状が変化しやすく、樹枝（デンドライト）状析出による内部短絡、電極の多孔性が失われて活性が低下する緻密化、電極の厚みが不均一になり厚い部分が不活性になる形状変化といった、可逆性が失われる様々な劣化現象が起こる。特に金属空気電池の高いエネルギー密度を達成するために、セルの大半を占める負極の利用率を高くすると、活物質の溶解逸失による体積変化が大きく、問題はより深刻になる。

また空気極においては、放電時に酸素が水酸化物イオンになる反応（酸素還元、(3)の左→右の反応）、充電時にその逆反応（酸素発生）が起こる。

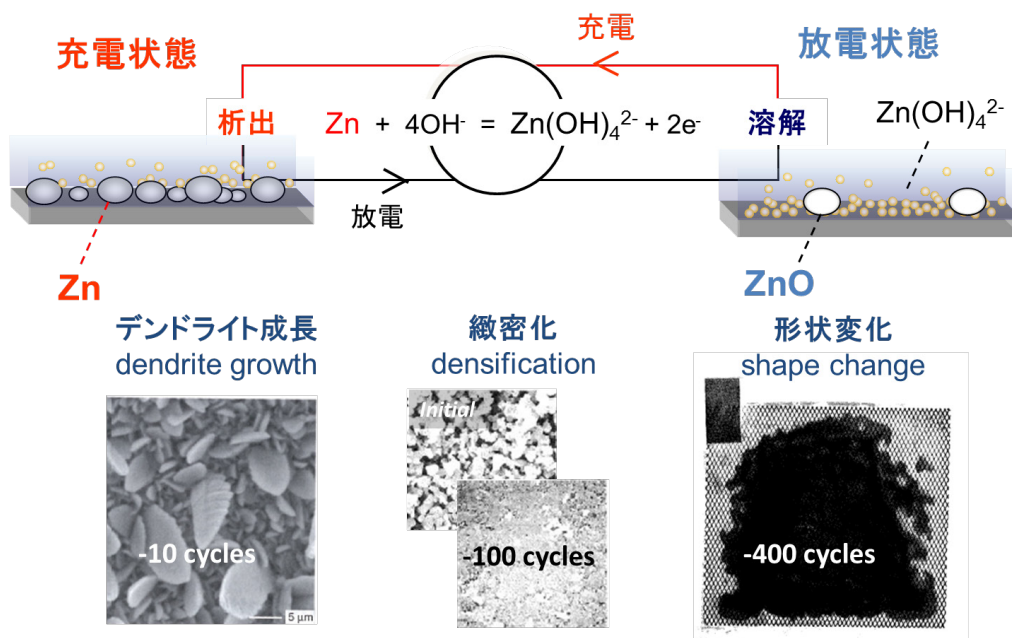


図 3.2-4-1-3 亜鉛負極のサイクル寿命を制限する要因

課題

放電時に亜鉛種が溶解散逸し、大きな体積変化

充電時に溶解種から不均一析出、ショートや脱落が発生

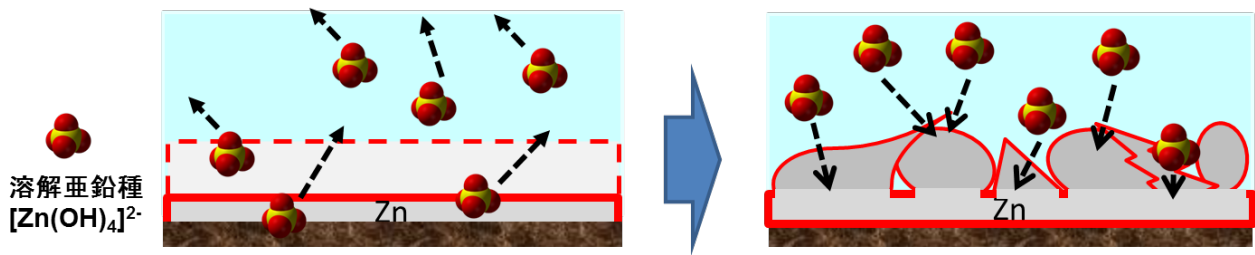


図 3.2-4-1-4 亜鉛極の高利用率利用時における課題

酸素の反応は還元・発生ともに遅く、過電圧は放電・充電ともに大きい。亜鉛空気電池の空気極は、固体高分子形燃料電池の正極として用いられているものと類似しており、その開発経緯に見られるように、酸素還元反応（ORR）に対して高い活性を持つ触媒、触媒の高分散・耐久性と伝導性に富む触媒担体、高いガス拡散性を持つガス拡散層の開発が必要である。さらに、金属空気電池が充電式であるために、酸素発生反応（OER）にも活性が求められ、また酸素発生の強い酸化雰囲気においても耐久性を担保する必要がある。

本研究開発は、溶解析出に伴う電極形態変化、空気極の活性低下、不可逆性といった課題を、最新の基礎科学や、高度解析技術開発・電池反応解析など他のグループの開発技術を積極的に活用して、新しいリザーバ型蓄電池を実現する基礎技術の確立を目指すものである。本研究開発においては、検証すべき 300 Wh/kg のセル開発にあたり、1 kg のセル中に重量比 45% の亜鉛を充填し（電解液 25%・空気極 + 筐体 + 補機類 30% を仮定）、その亜鉛が 75% の利用率で充放電でき、電池電圧として 1.2 V が得られた際に、 $(0.45 \text{ kg/Cell} \cdot \text{kg} \times 75\%) \times 820 \text{ Ah/kg} \times 1.2 \text{ V} = 330 \text{ Wh/Cell} \cdot \text{kg}$ となって目標達成となることを念頭に、技術開発を推進した。

本研究開発においては、亜鉛極の可逆性を向上させるために、図 3.2-4-1-5 に示すように溶解亜鉛種 Zn(OH)_4^{2-} の溶解性制御を行った。すなわち、有機溶媒を電解液中に共存させる（添加することにより、電解液中の水の活量を低下させ、反応(2)を右にシフトさせることで、反応(1)で生成した溶解種を速やかに ZnO として電極近傍に固定化することを狙った。また空気極の可逆性を向上させ、1.2 V の放電電位を得るために、工業生産性が高く

溶解亜鉛種を ZnO として固定化(溶解度制御の考え)

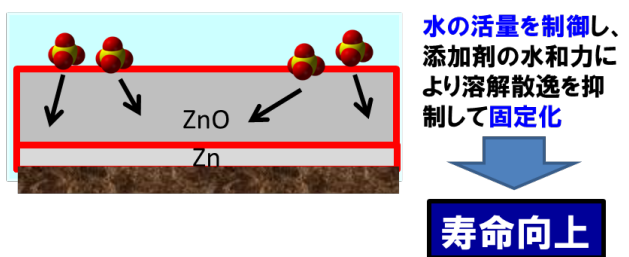


図 3.2-4-1-5 亜鉛極寿命の向上に向けた考え方

て取り扱いも簡便な酸化物を中心に、高活性触媒・高耐久性担体の開発を推進した。触媒においては、酸素欠損構造を有する酸化物触媒の組成・合成法の検討を進めた。また空気極での出力特性を飛躍的に改善するため、テンプレート法を用いたメソポーラス構造を有する触媒の実現に取り込んだ。担体としては、既知材料である黒鉛材料の撥水性付与による長寿命化を図り、触媒特性の判断基準となる数百時間の運転を可能とするガス拡散電極の開発を進めた。さらにより恒久的な安定性の達成を目指してアンチモンドープスズ（ATO）担体を用いた検討を行った。

電解液は金属亜鉛が充放電できるアルカリ水溶液をベースとした。アルカリ濃度については、本研究開発では特記しない限り、 4 mol/dm^3 (4 M) の KOH を用いた検討を行った。

(2) 研究開発成果の例

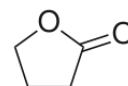
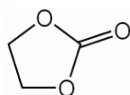
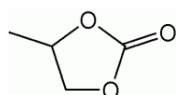
特記しない限り測定は室温 (25°C付近)、大気中にて行った。

① 原理証明

a. 亜鉛極

1) 有機添加剤による亜鉛極可逆性の改善

亜鉛極可逆性の向上に向けて、水の活量抑制により亜鉛溶解種 Zn(OH)_4^{2-} イオンの溶解度を低下させるため、有機溶媒の添加による亜鉛負極に与える効果を検討した。図 3.2-4-1-6 は、プロピレンカーボネート(PC)を添加した 4 M KOH 電解液中での亜鉛の還元、酸化を示す(電位範囲は OCP(開放電位) $\pm 0.2\text{V}$)。PC 濃度の増加につれて電位が急激に変化する限界電流値が小さくなり、亜鉛溶解種の溶解度が低減したことを示している。同様に、エチレンカーボネート (EC)、 γ -ブチロラクトン (GBL) についても添加効果を調べた。3 種の有機溶媒を 4 M KOH 中に添加した際の、添加量と亜鉛溶解種濃度との関係を図 3.2-4-1-7 に示す。検討した 3 種の溶媒とも、添加量の増大につれて Zn(OH)_4^{2-} の飽和溶解濃度が顕著に減少した。



プロピレンカーボネート エチレンカーボネート γ -ブチロラクトン

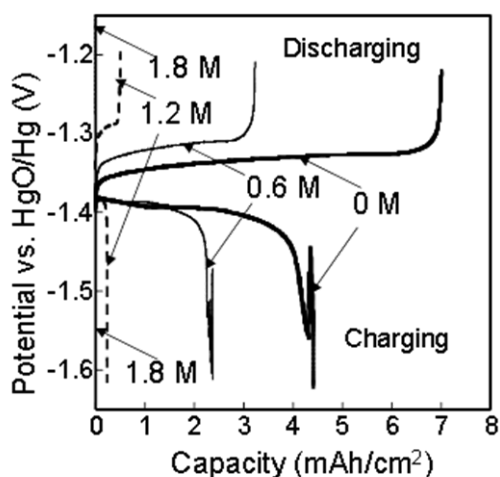


図 3.2-4-1-6 プロピレンカーボネート添加 4 M KOH 電解液中での亜鉛の充放電電位曲線
電流密度 : 5 mA/cm^2
Cut-off 電位 : $\text{OCP} \pm 0.2 \text{ V}$

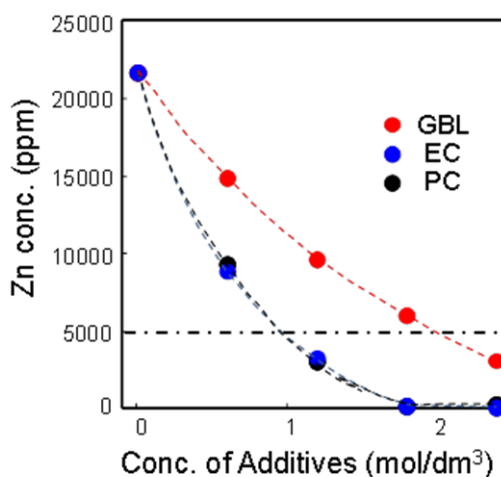


図 3.2-4-1-7 4 M KOH 中での添加剤濃度と亜鉛飽和溶解度の関係
GBL : γ ブチロラクトン
EC : エチレンカーボネート
PC : プロピレンカーボネート

図 3.2-4-1-8 に種々の有機物添加電解液を用いた際の充放電サイクル後の電極 SEM 像を示す。低濃度ではデンドライト状亜鉛の成長が見られるが、高濃度では比較的均一な析出状態となっている。PC および EC 添加の場合には 500 サイクル後でもデンドライト状析出は見られなかった。

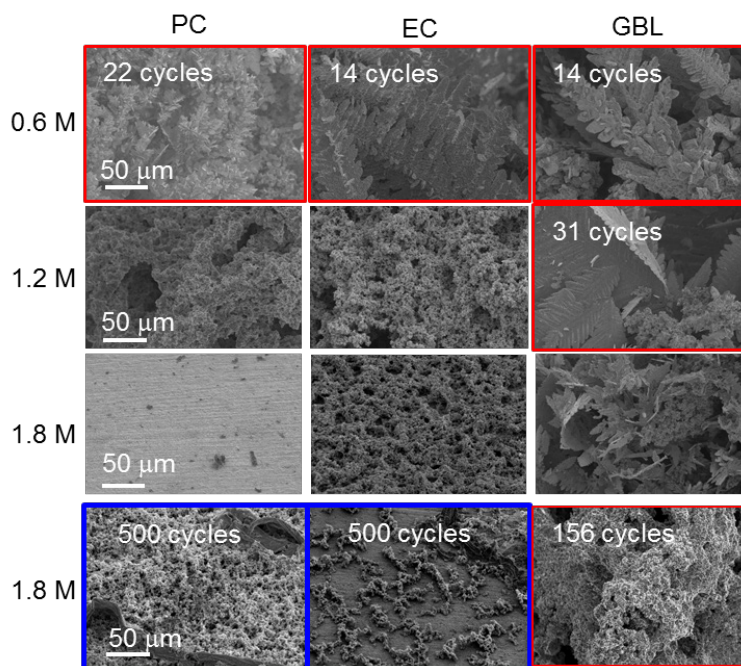


図 3.2-4-1-8 PC・EC・GBL を添加剤として加えた 4 M KOH 水溶液で充放電サイクルさせた亜鉛極の SEM 像。記述なしは 50 サイクル後。

図 3.2-4-1-9 は定電流充放電試験を行った結果である。PC を 1.8 M 添加した電解液の場合、添加なしの電解液の場合に比べて 5 倍近くのサイクル特性を示した。亜鉛負極の特性の阻害

要因として副反応による水素発生が挙げられる。これに対して有機溶媒の添加は、水素発生反応の過電圧を増大させ、水素発生が抑制される効果もあることを確認した。図 3.2-4-1-10 に PC 添加時における水素発生反応の電流変化を示した。PC を高濃度添加することにより水素の発生が抑制されることがわかる。

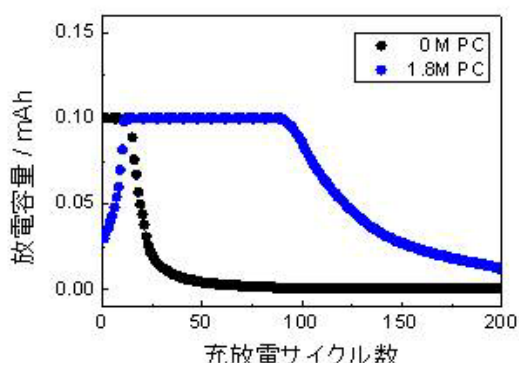


図 3.2-4-1-9 PC 添加および非添加時の亜鉛極放電容量の変化

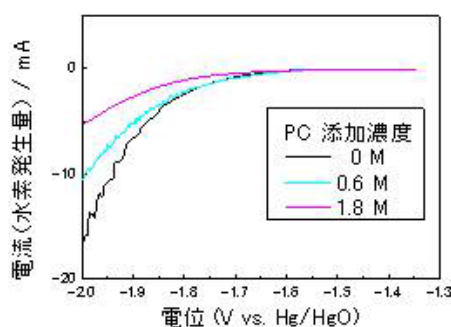
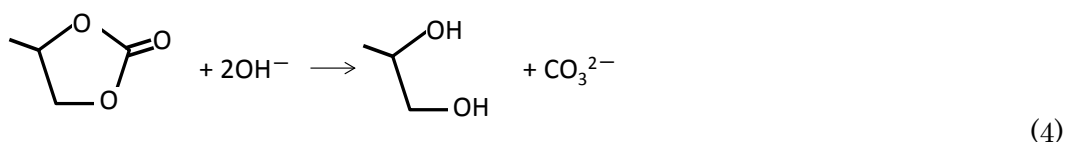


図 3.2-4-1-10 PC 添加 4 M KOH 中の還元電流の変化

また高度解析技術開発グループとの連携で行った亜鉛の XAFS 測定により、添加剤の濃度や種類によらずスペクトルは変化せず、 $Zn(OH)_4^{2-}$ は添加時・未添加時でほぼ同等の局所構造、電子構造を維持しているという結果を得た。すなわち、有機溶媒添加の電解液では、有機溶媒は亜鉛種の配位環境に直接影響を与えるのではなく、水の活量を変化させ、中間体 $Zn(OH)_4^{2-}$ イオンの溶解度を低下させる作用を及ぼしたものと考えられる。また Raman 測定と近赤外吸収測定を行って H_2O クラスタ構造の変化を調べた。その結果、有機溶媒の濃度が増大するにつれて自由水の強度は減少傾向にあることを確認した。

2) PG を添加剤とする電解液系の検討

添加剤として用いた有機物は、アルカリ電解液中で加水分解反応して二価アルコールおよび CO_3^{2-} イオンとなり、PC の場合には加水分解生成物としてプロピレングリコール (PG) が生成する (反応式(4) 参照)。前述の結果より加水分解生成物 (この場合は PG) 単体でも、析出溶解に対する効果が期待できる。実際、PG を添加剤に用いた場合も、亜鉛の析出形態が平滑化することを確認した (図 3.2-4-1-11 参照)。そこで PG を添加した際の亜鉛析出形態改善の詳細メカニズム解明を進めた。4 M KOH における ZnO の溶解度は概ね 0.34 M であるが、PG を添加するに連れて溶解度は低減し (図 3.2-4-1-12)、3 M 及び 6 M の PG 添加時の ZnO の溶解度は概ね 0.22 M、0.20M となり、溶解度抑制に効果があることが判明した。また蒸気圧測定により水の活量を調べており、図 3.2-4-1-13 に示すように、PG 添加により活量が低下すること、その挙動は溶解度の低下挙動と同様の傾向を示すことが分かる。また PG は過飽和溶解抑制にも効果があることを確かめている。



プロピレンカーボネート (PC) プロピレングリコール (PG)

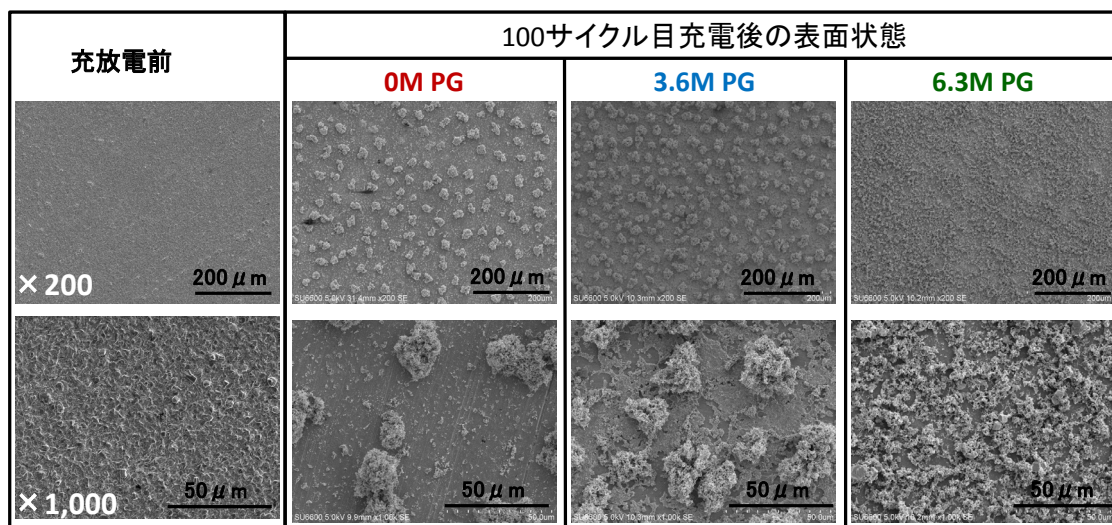


図 3.2-4-1-11 100 サイクル目充電後の亜鉛負極表面の電子顕微鏡像
(基本電解液 : 0.2 M ZnO 混合 4 M KOH)

飽和亜鉛溶解度(平衡) / mol dm⁻³

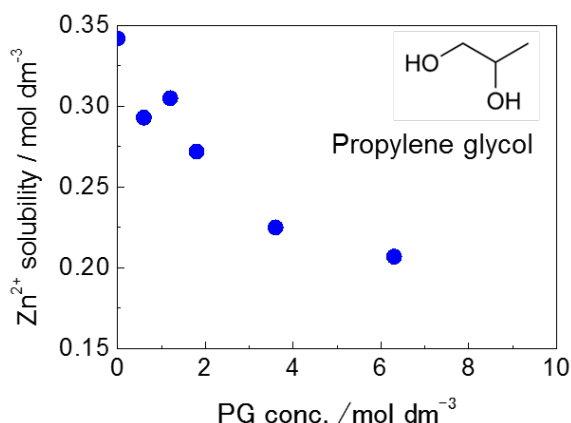


図 3.2-4-1-12 プロピレングリコール (PG) 添加時の亜鉛の飽和溶解度

水蒸気圧 / kPa

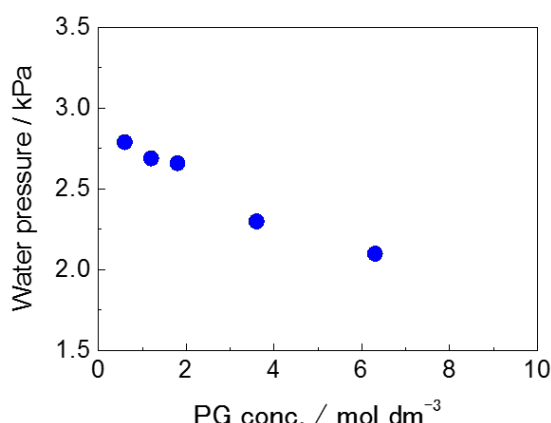


図 3.2-4-1-13 PG 添加時の水の蒸気圧

次に PG を添加した電解液を用いて、亜鉛極の充放電サイクル試験を行ったところ、図 3.2-4-1-14 に示すように、PG がいない場合は 100 サイクル前後から微短絡による容量ばらつきが見られ、400 サイクル程度の不完全なサイクル充放電にとどまっているが、PG 添加の場合は概ね 1000 サイクルまで劣化は生じなかった。これは 75% という高利用率において達成されており、亜鉛極における世界最高の充放電サイクル特性であると考えている。

この亜鉛極の充放電に伴う形態変化を観察した。まず表面を電子顕微鏡で観察すると、図 3.2-4-1-15 に示すように、充放電サイクル前に見られた数ミクロンのポアを有する多孔質構造が、添加剤のない場合には充放電サイクルに伴って消失し、空隙のない緻密な構造に変化していることが確認された。この閉塞により、電解液との接触阻害が起り、利用率が低下するが、PG 添加の場合には多孔性が維持されており、電極緻密化抑制にも効果があることが分かった。これも、放電で生成した酸化亜鉛種が溶解せず、元通りの場所に保持されて充放電されることを示していると考えられる。

次に亜鉛の析出反応を光学顕微鏡でその場観察する系を構築し、実験したところ、図 3.2-4-1-16 に示すよ

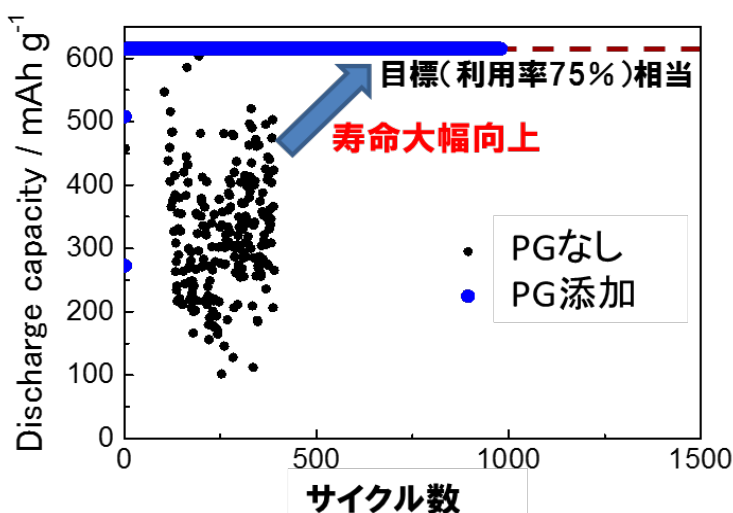


図 3.2-4-1-14 PG 添加時の亜鉛極利用率 75% でのサイクル放電容量

○長期サイクルに伴う亜鉛電極微細構造の変化観察(電子顕微鏡)

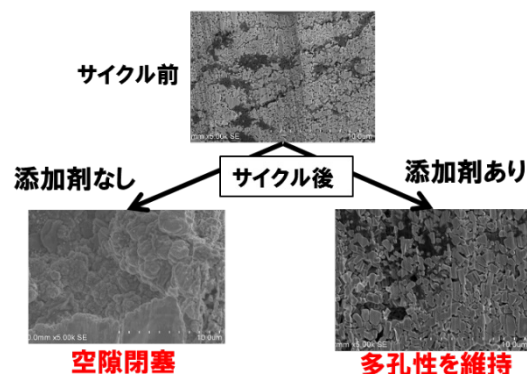


図 3.2-4-1-15 PG 共存の及ぼす亜鉛電極微細構造への影響 (電子顕微鏡像)

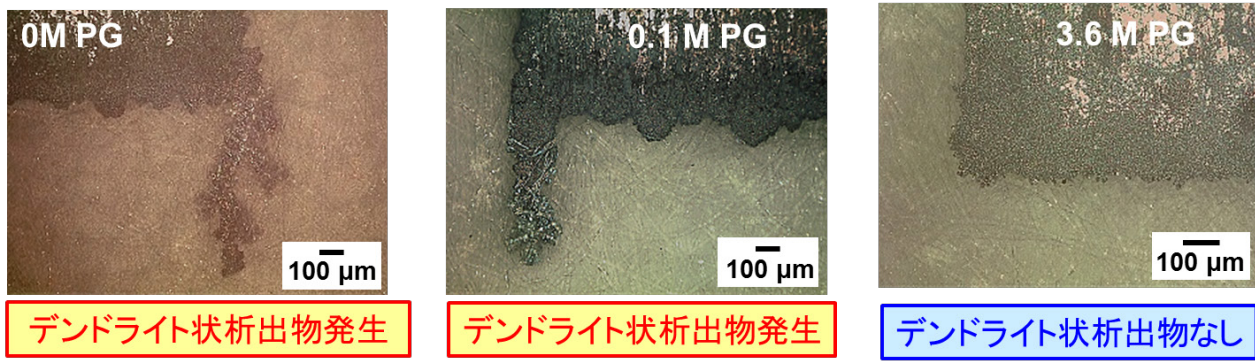


図 3.2-4-1-16 還元後の亜鉛極光学顕微鏡写真：左：PG なし、中央：PG=0.1 M、右：PG=3.6 M

うに、添加剤なしでは顕著なデンドライト成長が見られたが、PG 添加系では析出はほぼ電極上において進行し、電極形状が保たれることが分かった。これは、添加剤なしでは溶液中に溶解した亜鉛種の還元が、添加剤ありでは電極上に維持された酸化亜鉛からの還元が、それぞれ優先的に進行するためと推察される。なお通常 3 M 程度としている PG 濃度を 0.1 M と極端に薄くした場合は、デンドライト成長が見られたことから、PG は電極表面に吸着するような表面効果ではなく、バルクとして作用していると考えられる。さらに亜鉛極寿命改善に効果的な電解液への有機化合物添加技術と、空気極技術とのコンパチビリティについても検討した。

b. 空気極

1) 高活性 ORR 触媒の研究開発 (北海道大学)

1-1) ダブルペロブスカイト型 $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ (Ln : Y, Gd, Nd, La) の ORR 活性評価

図 3.2-4-1-17a に示すダブルペロブスカイト型化合物 $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ (Ln : Y, Gd, Nd, La) の ORR 触媒活性を検討した。4 M の KOH 水溶液中での回転ディスク電極 (RDE) による ORR 活性評価を行い、活性を Ln のイオン半径に対してプロットした結果を図 3.2-4-1-17b に示す。

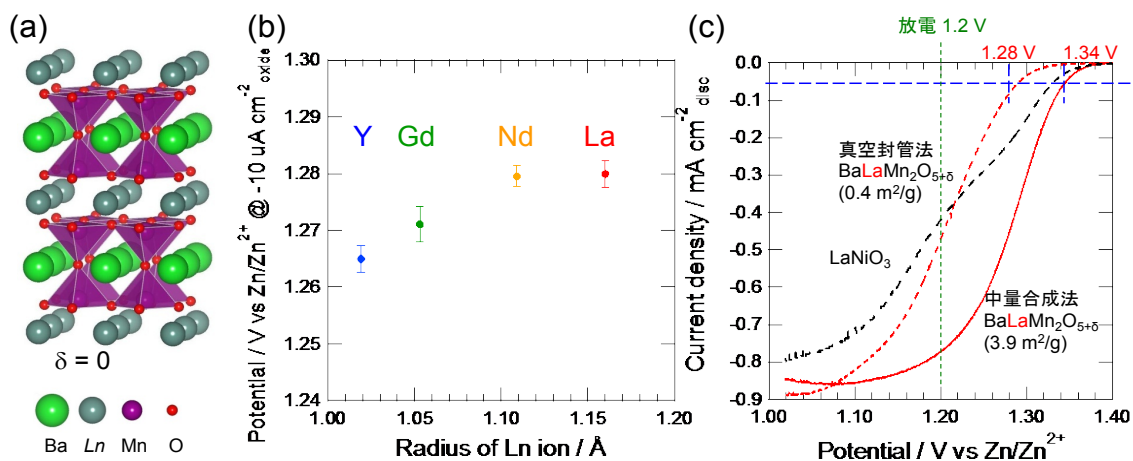


図 3.2-4-1-17 (a) $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ (Ln : Y, Gd, Nd, La) の模式図、(b) 各希土類イオンを含む場合の ORR 開始電位、(c) 有効表面積を向上させた $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ の ORR 活性評価

Ln が La のときにもっとも ORR 活性が高いことを明らかにした。またイオン半径が大きな La などの希土類イオンを含む場合にはほぼ 4 電子反応で ORR が進行するのに対し、イオン半径が小さい場合には 2 電子反応の割合が増加する傾向 (おおよそ 3.5 電子反応) が観測された。以上より

4電子反応を活性化し(電圧低下の原因となる2電子反応を抑制し)、ORR活性の向上に成功した。

次に触媒粒子の実表面積の増加を目的とし、原料や合成方法の最適化を行った。その結果、上述した中で最も高活性であった $\text{BaLaMn}_2\text{O}_{5+6}$ において、従来の 0.4 g/m^2 から 3.9 g/m^2 へと実表面積の向上を達成した。これにより、ORR 開始電位 (RDE において $-50 \mu\text{A/cm}^2$ の還元電流を観測する電位) が $1.28 \text{ V vs. Zn/Zn}^{2+}$ から $1.34 \text{ V vs. Zn/Zn}^{2+}$ へと向上させることに成功し、これまで遷移金属酸化物において最も ORR 高活性と言われている LaNiO_3 (ORR 開始電位: $1.33 \text{ V vs. Zn/Zn}^{2+}$) よりも高活性な触媒開発を達成した (図 3.2-4-1-17c)。これは亜鉛空気電池として 1.3 V 級の電圧発現に相当し、目標の 1.2 V を上回る高活性発現に成功した。このほかにも欠陥ペロブスカイト型などの触媒材料の検討を進めて良好な特性を確認している。

2) 高性能可逆空気極用層状ペロブスカイト触媒の研究開発 (岩手大学)

層状構造を持つ Ruddlesden-Popper 相 (RP型) ペロブスカイトに着目し、反応機構の解析と触媒設計、高活性化を検討した。層状構造を持つ RP型ペロブスカイトをカソード触媒に用いた水素-酸素燃料電池での検討の結果では、図3.2-4-1-18に示すように従来不可能と考えられてきた平衡電位 1.23 V (RHE) の酸素還元電位を達成している。図3.2-4-1-19に示す構造のセルで評価した、各電極触媒の充放電電位特性を図 3.2-4-1-20に示す。RP型構造を有する $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ (LSFO) は、他の触媒系に比べて過電圧が小さい触媒であることを確認している。現在ガス拡散電極による評価を進めている。

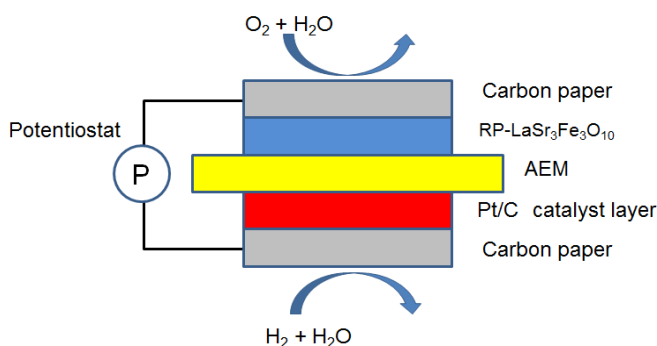
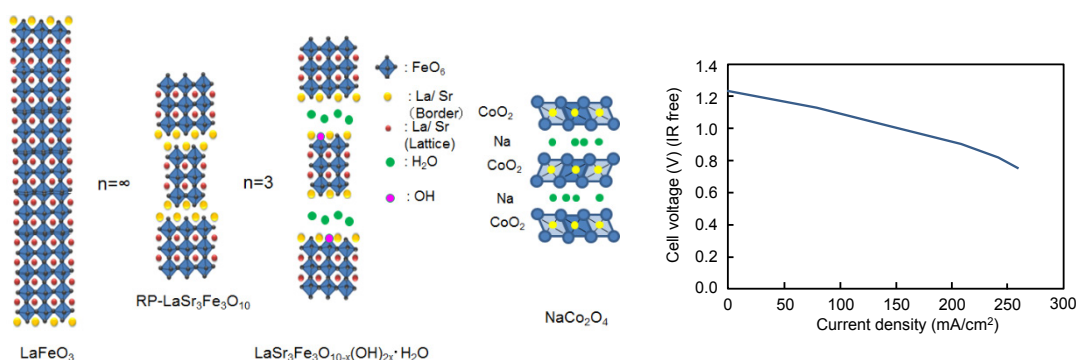


図 3.2-4-1-19 RP 型ペロブスカイトの評価セル

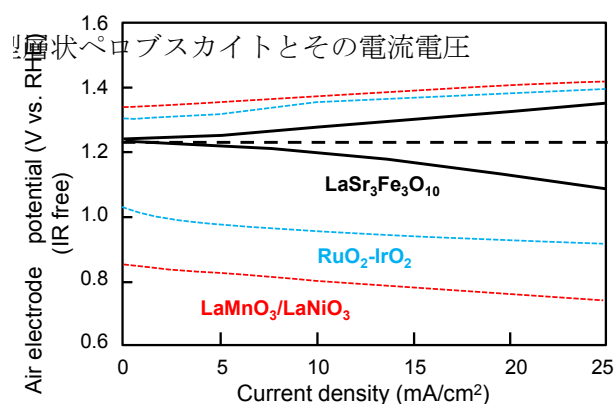


図 3.2-4-1-20 RP 型ペロブスカイトを利用した空気極の充放電挙動

4)メソポーラス構造の金属酸化物を有する空気極の研究開発（九州大学）

可逆空気極の触媒として報告されているペロブスカイト型酸化物は、表面積が数 m^2/g 程度と小さく、電流密度の高い条件では過電圧が大きくなり出力低下を招くため、改善が求められている。そこでメソ孔を有する（メソポーラス）高表面積触媒の研究開発を進めた。これにより、高電流密度まで優れた充放電特性を有する亜鉛-空気電池の実現が期待できる。本研究開発では種々の酸化物について、ハードテンプレート法でメソポーラス体の合成を行い、その空気極特性を検討し、大きな放電容量と繰り返し充放電特性の達成を検討した。

メソポーラス MnO_2 の合成手法概念を図3.2-4-1-21に示す。得られたメソポーラス体で、ナノメートル級の細孔径と $100 \text{ m}^2/\text{g}$ を凌駕する高表面積を有する触媒を得て、後に述べるように出力特性の向上を確認している。

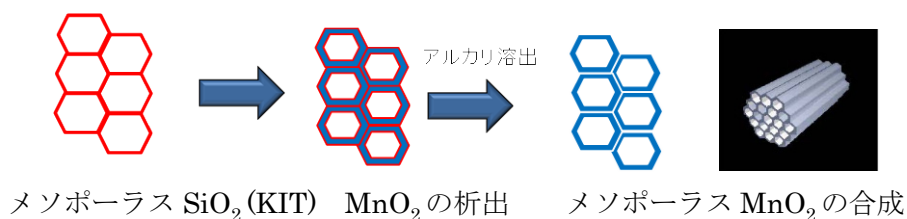


図 3.2-4-1-21 テンプレートを利用するメソポーラス体の合成

5)高耐久性可逆空気極の研究開発（産業技術総合研究所）

本研究開発では、従来の炭素材料に代わる耐酸化性導電担体の探索と、空気極触媒との複合化による高耐久性可逆空気極の開発を目的として検討を進めた。

空気極用導電性担体として Sb ドープ SnO_2 (ATO, $42 \text{ m}^2/\text{g}$) を選択し、空気極触媒との複合化を試みた。まず、ATO のアルカリ電解液中での安定性を調べるため、 Sn や Sb の溶液中への溶出は確認されなかった。また、各溶液への浸漬前後で ATO の XRD パターンに変化が見られず、ATO が亜鉛空気電池の構成材料として使用できる可能性を確認した。

担持させる空気極触媒にはペロブスカイト型酸化物を選択し、各金属硝酸塩を出発原料とするクエン酸法により、空气中 700°C で焼成して作製した。図

3.2-4-1-22 に本研究開発で使用した担体材料とペロブスカイト型酸化物の圧粉体導電率を示す。ペロブスカイト型酸化物は導電性酸化物であるが、その導電率は組成によって大きく異なり、検討範囲内では高い順から $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LCCO)、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ (LCCMO)、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LCMO) であることがわかる。ATO の導電率は、燃料電池等で担体に使われている炭素材料のカーボンブラック (CB) 担体と比較して一桁低いが、LCMO や LCCMO 程度触媒に対しては導電性付与の役割が期待できる。

適切なペロブスカイト型酸化物を選択することにより、非炭素系導電助剤の ATO を混合した空気極触媒にお

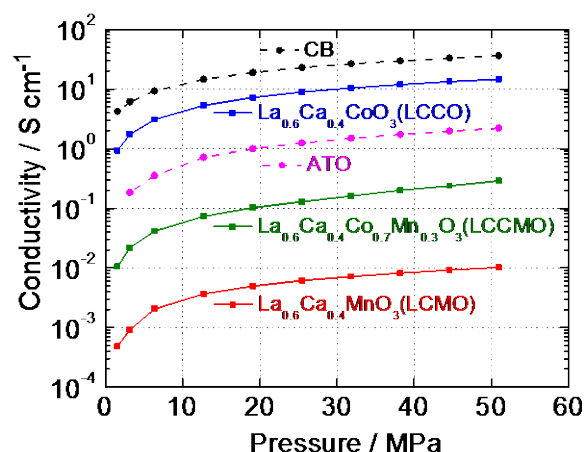


図 3.2-4-1-22 担体材料とペロブスカイト型酸化物の圧粉体導電率

いて、従来の CB 担持した触媒系と同等の初期活性を得ることに成功した。

6) ガス拡散電極を用いた空気極の開発 (京都大学・北海道大学・岩手大学・九州大学・産総研)

以上のような触媒および触媒担体技術を用いて、亜鉛空気電池セルを構築するため、ガス拡散層を有する空気極の開発を進めた。基本構成法を確立するため、既存ペロブスカイト型酸化物触媒 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ を黒鉛担体に担持した触媒層と、固体高分子形燃料電池の技術を活用して作製した撥水性ガス拡散層を合わせ、モデル空気極を作製し特性を評価した。使用する材料および空気極の濡れ性/撥水性を制御することにより、数百時間の安定動作が可能な空気極が得られた。

九州大学では、触媒多孔質化の効果を検討するために、 $\beta\text{-MnO}_2$ を用いたガス拡散電極を作製した。バルク体と、テンプレートを用いて合成したメソポーラス多孔体の比表面積は、それぞれ $2\text{ m}^2/\text{g}$ と $120\text{ m}^2/\text{g}$ であり、図 3.2-4-1-23 に示すように、その電位曲線から、多孔質化によって高出力化が図られていることが分かる。

産業技術総合研究所においては、ATO 担体とペロブスカイト型酸化物触媒を用い、ガス拡散型の空気極構成と作製方法を検討し、性能を評価した。ORR と OER に対する活性を両立するため、ペロブスカイト型酸化物の遷移金属サイトに二成分を混合した LCCMO を使用し、導電助剤として ATO、CB、または黒鉛化カーボンブラック (G-CB) を混合後、PTFE バインダーを用いてカーボンクロス上に塗布して空気極とし大気中において充放電特性を計測した(図 3.2-4-1-24)。ATO 混合触媒 (LCCMO+ATO) は、炭素混合触媒 (LCCMO+CB, LCCMO+G-CB) に比べ、放電 (ORR) 性能はやや劣ったが、充電 (OER) 性能に優れていた。これは、炭素担体は撥水性が強く放電反応に適し、ATO 混合触媒では電極が親水性を帯びて充電反応に適するためと考えられる。充放電の可逆性 (OER と ORR の電位差) の点では、本研究開発の ATO 混合触媒と従来の炭素混合触媒と同等と見ることができる。

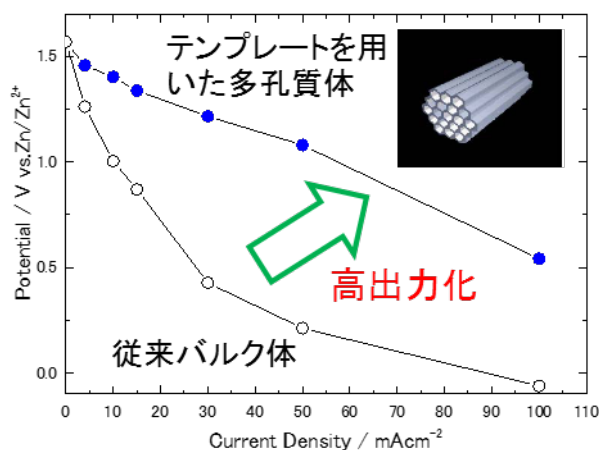


図 3.2-4-1-23 多孔質化による高出力化の例 ($\beta\text{-MnO}_2$ 触媒担持ガス拡散電極)

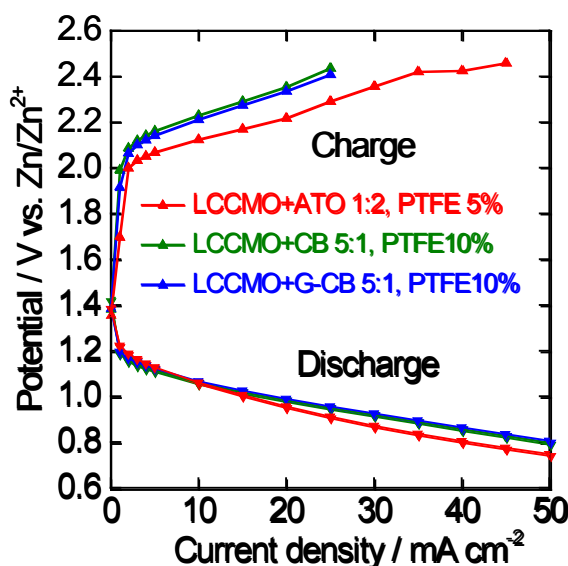


図 3.2-4-1-24 LCCMO 触媒を担持した空気極の電流-電位曲線：電解液：0.25 M ZnO+4 M KOH, 温度 25 °C

さらに本研究事業で開発している様々な空気極技術に関して、全拠点で協力しながら組み合わせや融合を積極的に行い、より高活性・高耐久な空気極の開発に資した。その結果、必要な活性を数百時間程度の安定性で維持できる見通しが得られたため、開発した空気極を搭載したフルセルの評価を進めることとなった。

c. フルセルおよび評価装置（京都大学・北海道大学・岩手大学・九州大学・産総研）

亜鉛極と空気極を組合せたフルセル評価にあたり、亜鉛極の両側に空気極を配置したモデルフルセルを設計し、評価を行っている。現状、セル筐体には加工性・可視性・実験安全性の観点から厚み数 mm のアクリル板を加工して用いており、基本は 2 cm 角の電極を用い、参照極によって正極・負極の挙動を個別に観察できるようになっている。図 3.2-4-1-25 に示すように、亜鉛極・空気極の単極特性から予想される特性でのフルセル作動を確認し、種々の要素技術を取り込んだ試験実施に供している。また大型化の課題抽出を狙って図 3.2-4-1-26 に示す 10 cm 角セルの作製と初期特性評価にも成功している。

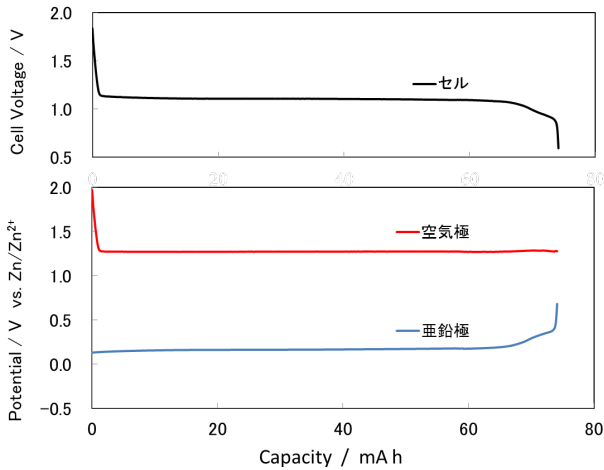


図 3.2-4-1-25 2cm 角セルの初期特性: 亜鉛利用率 75%、電流密度 6.25mA/cm²、空気自然拡散、室温

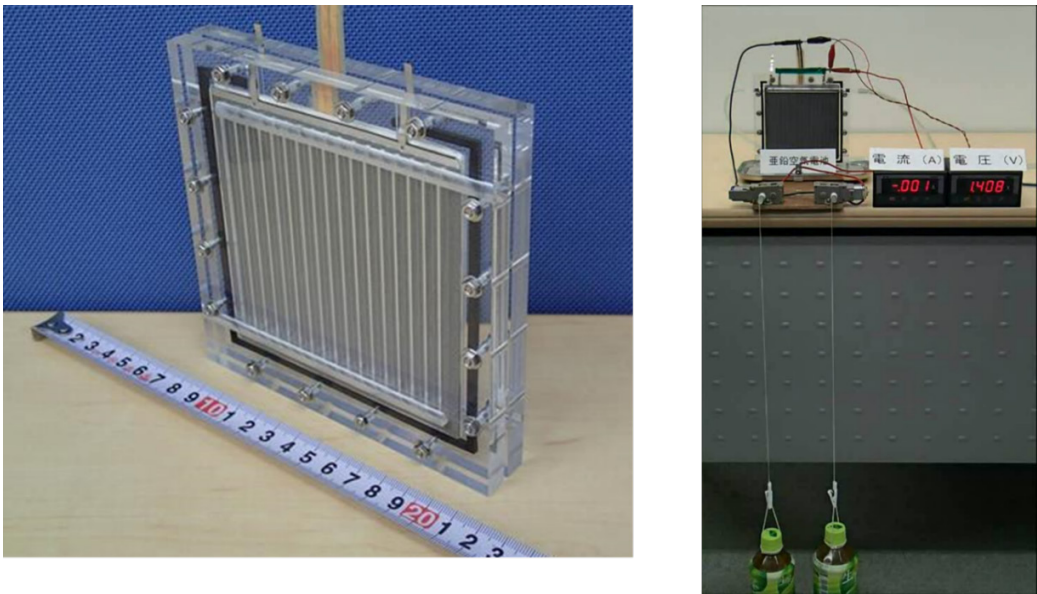


図 3.2-4-1-26 10cm 角型セルの (左) 外形写真と (右) 1kg 荷重吊り上げ試験の様

産業技術総合研究所においては、ATO 担体とペロブスカイト型氧化物触媒を用いたガス拡散型の空気極を作製し、亜鉛負極と組み合わせた亜鉛空気電池の充放電性能を評価した。充放電繰り返し特性（各サイクル 1 h 保持後の電池電圧）を図 3.2-4-1-27 にプロットした。炭素混合触媒（LCCMO+CB, LCCMO+G-CB）では充電電圧の急上昇と放電電圧の低下が見られ、触媒層中の炭素の腐食に伴う電極の劣化が認められた。一方、ATO 混合触媒（LCCMO+ATO）では充放電ともに電圧は一定であり、顕著な電極の劣化は確認されなかった。このことから、空気極触媒層中の導電担体として従来の炭素材料に代わり ATO を使用することにより、充放電サイクルに対する空気極の耐酸化性が大幅に向上する可能性が示された。現状、放電電圧は 1.1 V 程度であるが、高活性触媒の導入やセル温度などの試験条件の最適化により、1.2 V 以上での作動、300 Wh/kg 作動の亜鉛-空気二次電池の達成が見通せると考えている。

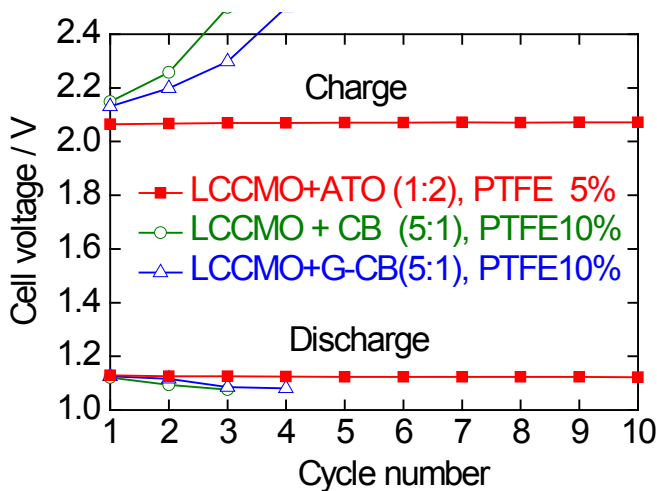


図 3.2-4-1-27 LCCMO 触媒を担持した亜鉛空気電池の充放電サイクル特性：電解液：0.25 M ZnO+4 M KOH，電流密度：4 mA/cm²，温度：25 °C

② 現在の客観的状況

冒頭に述べたように、亜鉛極重量比 45%の亜鉛空気電池で、75%の亜鉛利用率、1.2 V のセル電圧を達成すれば、重量エネルギー密度として 330 Wh/kg になり、目標達成となる。亜鉛極に関してはモデル電極で利用率 75%において、1000 サイクルに到っており、単極性能は確認できていると考える。亜鉛重量比 45%については、現状の補聴器用ボタン型亜鉛空気一次電池の亜鉛重量比は約 45%で、大型化によって共通部材（ケース等）の重量比が大幅に低減できると予想されるため、二次電池でも重量比 45%は十分達成可能であると考えられる。燃料電池システムの設計技術を活用したシミュレーションを実施し、求められる負極の厚みを検討し、その厚みの亜鉛合剤電極を試作して特性を検討したところ、通常試験に用いている電極と比較して遜色ない初期特性が得られたことから、現状技術を用いて亜鉛重量比 45%での電池作動が可能と考えられる。またガス拡散電極を有する空気極を用いた亜鉛空気電池で充放電試験を実施し、1.2 V の放電電圧並びに数十サイクルの安定した充放電特性を確認している。以上のことから、RISING において開発した技術でプロジェクト末までに 300 Wh/kg の特性検証が達成できると見通している。

③ 高度解析技術の適用による解析事例

a. 亜鉛極

1) 溶解亜鉛種の存在状態

アルカリ電解液中への亜鉛の溶解・過飽和溶解が亜鉛極の寿命を制限する要因になっていると考えられるため、種々のアルカリ濃度・亜鉛種濃度・有機溶媒濃度における亜鉛イオンの存在状態を、エクスペクトル吸収分光・核磁気共鳴・ラマン共鳴により調べた。主に $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ に帰属できるシグナルが得られ、このイオンの高い安定性が示された。

2) コンピュータトモグラフィーを用いる亜鉛極の形状変化観察

亜鉛空気電池寿命の重大な阻害要因である、亜鉛負極の充放電過程における「突然死」の原因は、デンドライト成長・緻密化・形状変化に大別されるが、亜鉛の溶解析出挙動、特に亜鉛デンドライトの内部構造を詳細評価した例は少ない。そこで本研究開発では、高度解析技術開発グループと連携して、SPring-8 BL28XU および BL47XU による放射光 X 線を用いて、亜鉛極の溶解析出挙動を検討した。

作用極に銅板、対極・参照極に亜鉛板を配し、電解液に 0.25 M の ZnO を溶解させた 4 M KOH 溶液を用いて、作用極上にデンドライト状亜鉛を還元析出させ、このデンドライトを続く酸化過程で溶解した。この状態での電極の電子顕微鏡観察により、デンドライト状残存物が観察された。この残存物を X 線コンピュータトモグラフィーで観察した。図 3.2-4-1-28 において、(a) が二次イオン電頭像、(b) が再構築した三次元像、(c) が残存物先端に近い部分 (b) における部位 A の断面、(d) が末端に近い部分 (b) における部位 B の断面である。X 線吸収を反映した色調 (コントラスト) から、このデンド

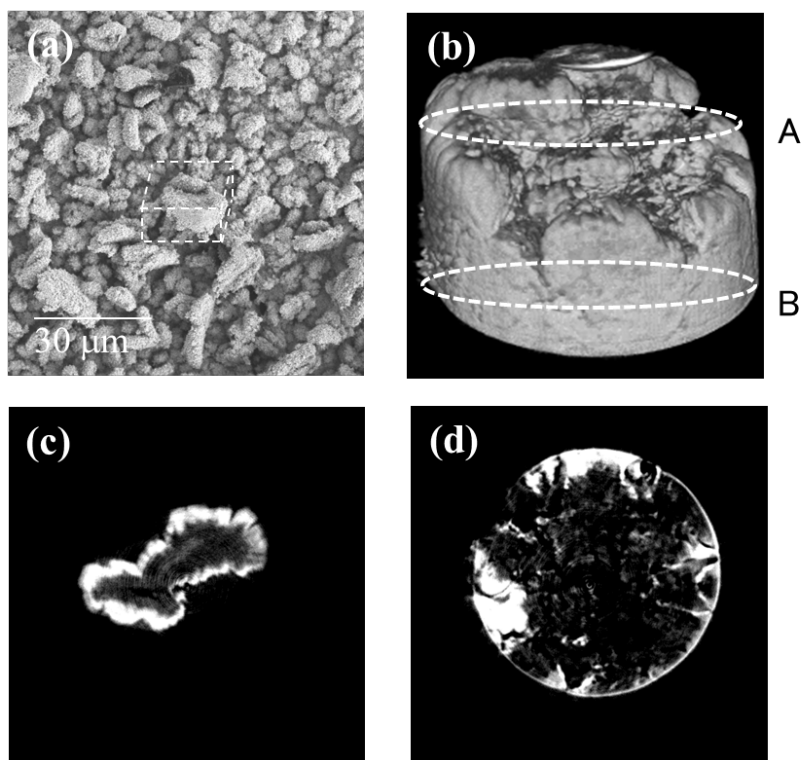


図 3.2-4-1-28 デンドライト状亜鉛の酸化後の残存物における (a) 走査イオン電頭像、(b) 三次元構築した X 線 CT 像、(c)(b) における断面 A の像、(d)(b) における断面 B の像

ンドライト状残存物は、内部に酸化亜鉛および空隙を有するドーム状亜鉛であることが示された。酸化時のパッシベーションにより表面および内部に酸化亜鉛の不働態膜が生成し、金属亜鉛が酸化されずに残ったものと考えられる。2 回目の還元過程ではデンドライト成長は認められなかった。ドーム内の酸化亜鉛が還元時に利用され、拡散律速とならずにデンドライト成長が抑制されたものと考えられ、これが可逆性の高い金属亜鉛となったと推察される。また電流値を変えた検討から、デンドライト成長には亜鉛還元時の条件だけでなく、酸化時の条件も影響を及ぼすことが分かった。

また作用極に銅板、対極に亜鉛板、電解液に 0.25 M ZnO を溶解した 4 M KOH 溶液を用い、in situ XRD 測定用三極セルを構成して定電流で酸化還元を行い、亜鉛の析出溶解形態を観察した。図 3.2-4-1-29 に亜鉛の溶解析出に伴う in situ XRD パターン変化と析出形態変化を示した。

in situ XRD 測定によると、デンドライト成長につれて亜鉛の回折ピークが増大し、つづく放電の酸化反応によって亜鉛ピークは減少するが、カットオフ電位近傍で酸化亜鉛の回折ピークが出現することが確認された。この場合の酸化亜鉛が、前述の樹枝状残存物に相当する。続く還元時には、樹枝状酸化亜鉛は速やかに溶解して回折ピークが消失し、代わりに亜鉛の回折ピークが現れた。析出亜鉛は非デンドライト状であることが確認された。

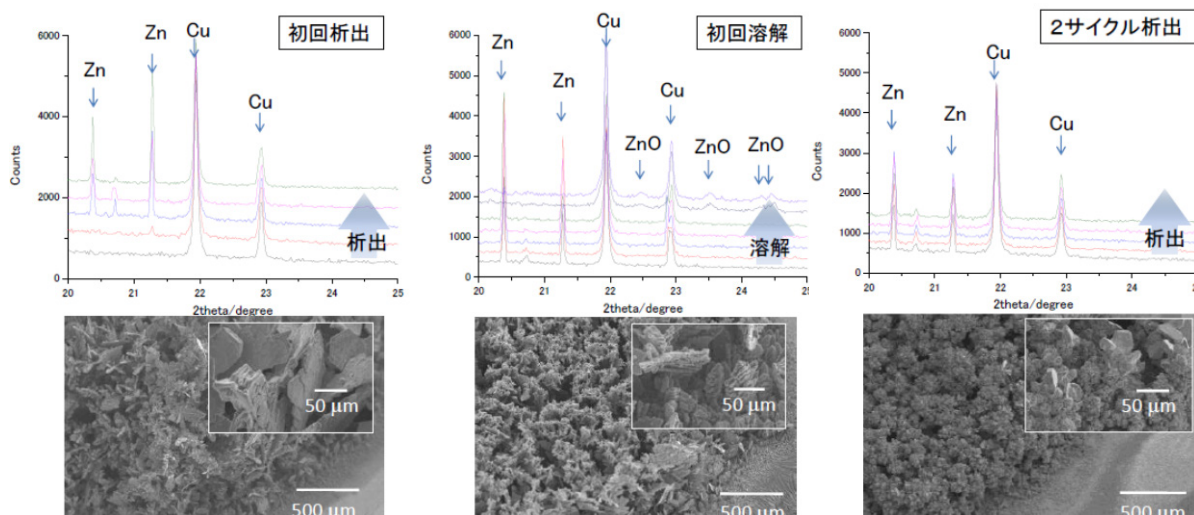


図 3.2-4-1-29 亜鉛極の還元（析出）・酸化（溶解）に伴う in situ XRD パターンと析出形態（SEM 像）の変化

3) 亜鉛極の形状変化観察：透過その場 XRD マッピング

亜鉛負極の溶解析出挙動を詳細に検証するため、高度解析技術開発グループと連携して SPring-8 BL28XU による放射光 X 線回折により、充放電に伴う亜鉛電極の分布変化をマッピング法で調べた。セル非解体での計測により、共焦点顕微鏡のような解体解析法では得られない、サイクルによる形態変化を継続的に調べることができる利点を有している。また解体解析では Zn の酸化回避が困難なため、電池解体前の Zn と ZnO の比率を正確に決められ

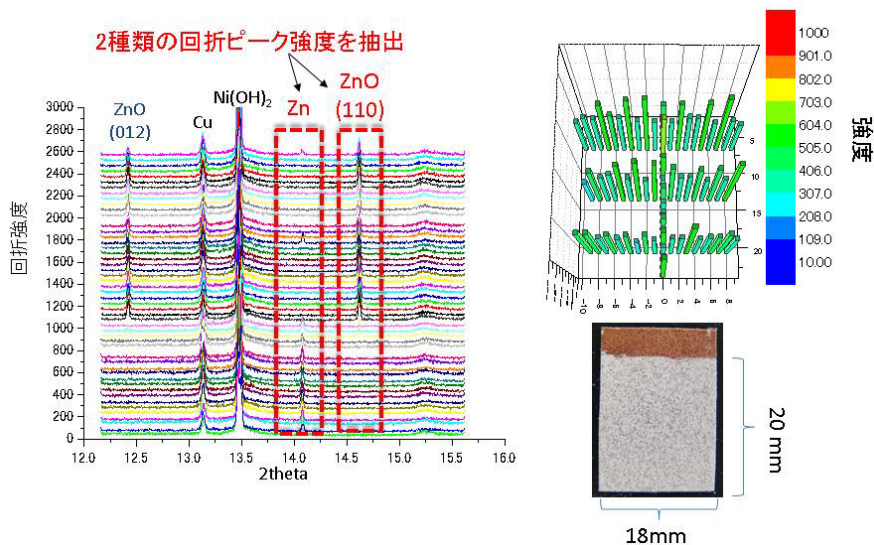


図 3.2-4-1-30 (左) 充放電試験中の Zn と ZnO の時間遷移、(右上) 充放電前 ZnO の XRD 強度マッピング、(右下) 電極外観

ないが、本手法では Zn 成分と ZnO 成分を分離して増減を比較できる点も特長である。対極にはオキシ水酸化ニッケルを用いた測定用セルを構築した。充放電試験前の Zn/ZnO 合剤負極の XRD スペクトルを図 3.2-4-1-30 に示す。ZnO が均一に存在することを示している。所定の充放電サイクルを経過した放電後、または充電後の試験セルを用いてマッピングを行った。

図 3.2-4-1-31 は、100 サイクル充放電した後の、充電後の ZnO 回折ピークおよび Zn 回折ピークのマッピングである。電極上には ZnO が中央部に島状に偏析しており（形状変化の兆候）、その周囲に Zn が放電析出している。図 3.2-4-1-32 に、続く 100 回目の放電後の ZnO 回折ピークのマッピングを示す。電極中央部に偏析した ZnO の周囲に存在した Zn が放電反応によって ZnO に変化し、中央部の ZnO の島状の領域拡大が認められた。一方、100 サイクル目の放電後の Zn の回折ピークは観察されず、ほぼすべてが ZnO に変化すると推定される。

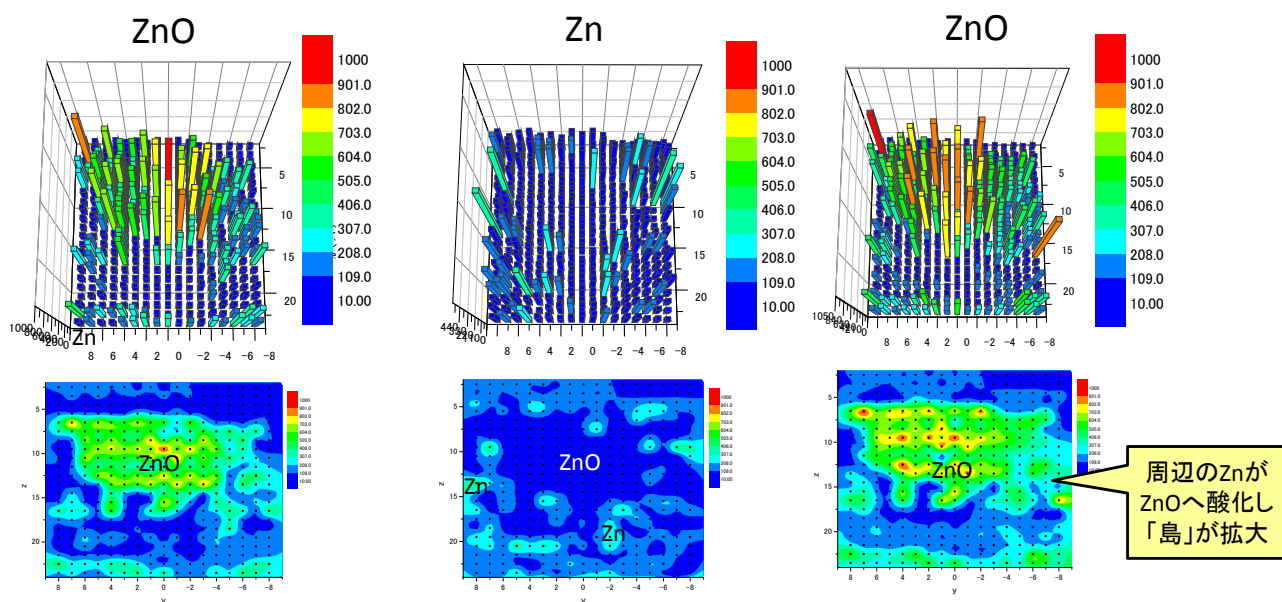


図 3.2-4-1-31 ZnO 飽和 8 M KOH 電解液での 100 サイクル充電後の ZnO、Zn マッピング

図 3.2-4-1-32 ZnO 飽和 8 M KOH 電解液での 100 サイクル放電後の ZnO、Zn マッピング (Zn は検出されず)

4) 亜鉛の還元酸化の蛍光 X 線イメージングによるその場観察

ミリメートル単位で起こる亜鉛の不均一な析出・溶解挙動をその場観察するために、SPring-8 の BL28XU において蛍光 X 線イメージングを用いた解析手法を開発した。電解液による信号の吸収に起因する時間分解能の低さを解消するため、蛍光 X 線を背面配置した二次元検出器で検出することにより、数ミリメートル幅における亜鉛種の分布を 5 秒おきに検出することに成功した。その結果、亜鉛還元（充電）時には、樹脂状亜鉛の生成とともに副反応の水素の泡が観察された。溶液の亜鉛種は必ずしも樹枝状析出の先端に集中しておらず、むしろ銅の作用極にも濃く見られていることから、多数の析出核が銅に生成していることが示されている。続いて析出した亜鉛の酸化を行ったところ、亜鉛が酸化されて集電体近傍に蓄積した。その中には還元時に生成した水素の泡の残存が見られたことから、ここで見られる亜鉛種は溶解亜鉛種であると考えられる。すなわち、その場観察により亜鉛溶解種を中間経路して反応が進行することが明確に示された。

(3) 成果の普及

学会発表、特許出願は別項に記す通り活発に行っており、成果の普及に努めている。また亜鉛空気電池の 10 cm 角セルを、NEDO Forum (2015 年 2 月 12-13 日) で展示し、数多くの来訪者にご覧頂いた。

3. 2-4-2 ナノ界面制御電池

3. 2-4-2-1 金属塩化物電池

(1) 研究開発目標と概要

ナノ界面制御電池は、これまで不活性とされた材料のナノ界面を制御し、反応に関与するイオン伝導性を確保する電解液組成・構造にすることにより酸化還元反応活性とし、さらに多電子移動を可能にする材料系と組み合わせて高エネルギー密度化とする新しい概念の蓄電池である。

ナノ界面制御塩化物電池で可能な重量エネルギー密度および体積エネルギー密度の一例を図 3.2-4-2-1-1 に示す。重量エネルギー密度は電池重量当たりのエネルギー密度で、電池の体積当たりのエネルギーが体積エネルギー密度である。リチウムイオン (Li イオン) 電池では理論エネルギー密度の約半分が電池のエネルギー密度として実現されていることから、図 3.2-4-2-1-1 においてナノ界面制御電池の理論エネルギー密度の半分を重量エネルギー密度および体積エネルギー密度として記入した。鉛 (Lead acid)、ニカド (Ni/Cd)、ニッケル水素 (Ni/MH) および Li イオン (Li ion) の各電池は比較のため実用電池のエネルギー密度を示した。ナノ界面制御塩化物電池は、Li イオン電池に比べても 2 倍以上のエネルギー密度が見込める高エネルギー密度を有する電池である。

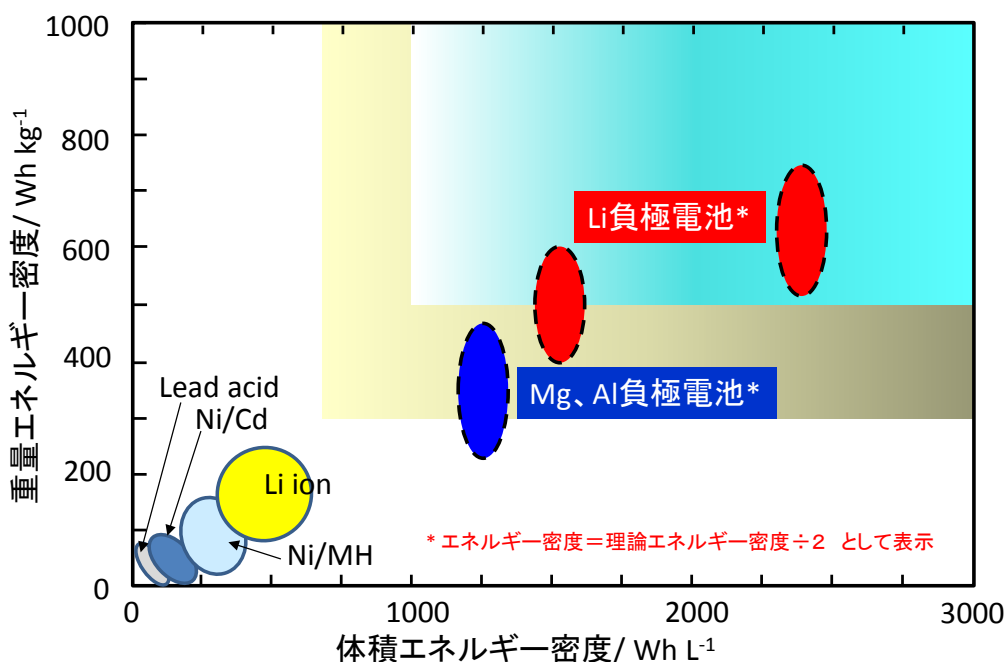


図 3.2-4-2-1-1 ナノ界面制御電池の予想される重量エネルギー密度および体積エネルギー密度

ナノ界面制御塩化物電池の重量エネルギー密度は 300Wh/kg 以上が予想され、また 500Wh/kg 達成の期待もでき、本研究開発事業の開発目標に沿っている。

(2) ナノ界面制御塩化物電池

①電池反応とねらい

ナノ界面制御塩化物電池 (以下、金属塩化物電池と称す) の特徴を以下に再掲する。

(i)金属塩化物電池は理論エネルギー密度が 700Wh/kg に達し金属フッ化物電池の理論エネルギー密度の 1000 Wh/kg には及ばないが、リチウムイオン電池の 380 Wh/kg に比べれば大きい。

(ii)金属塩化物は電解液に溶解するため、反応が進行しやすい。

(iii)負極に Li 金属やグラファイト/Li、Si/Li が使える。この場合、理論エネルギー密度は 700 Wh/kg を超える。

負極に Mg (MgCl₂) などの多電子移動金属、金属塩化物を適用することにより高エネルギー密度二次電池系として期待される。

一例として Mg/CuCl₂ 電池系において、負極活物質 Mg (MgCl₂) の酸化還元反応は、



一方、正極活物質 CuCl₂ では 2 段階の酸化還元反応となる。



(2)(3)より CuCl₂ の全酸化還元反応は



となる。従って電池全体として以下の反応となる。



正極および負極の電極反応は、活物質には溶解度があることを利用する。

このような電池系を実現するためには、正極および負極活物質の電解液への溶解性をコントロールする必要がある。

②Mg を負極とする電池

ナノ界面制御電池の実現には、①多電子移動を行う正極・負極活物質の探索、②活物質のナノ界面制御、③適合する電解液設計、が重要である。

従来では電解質に不溶であったり、溶解しすぎて電池材料として活用できない物質を活用して、新しい高エネルギー密度の蓄電池の可能性を引き出すためには、どのようなイオンにして溶解させるか、そして溶解度のコントロールが重要なポイントとなる。

そのため、多価イオン電池化の材料として現在盛んに研究されている Mg を対象に、検討を行った。さまざまな電解液組成で検討した結果、Mg 塩化物を含むある種の有機溶媒中で溶解、析出することを見出した。図 3.2-4-2-1-2 に結果の一例を示す。これまで、溶解、析出を確認した系は、Grignard 系や、せいぜい溶質として臭化物を含有した系であり、塩化物系での酸化還元反応は、高エネルギー密度の

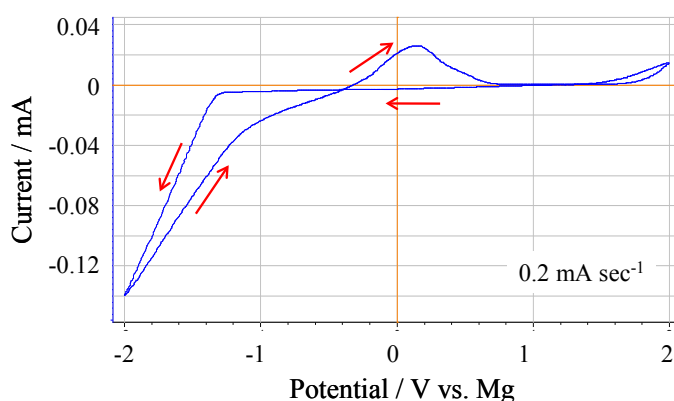


図 3.2-4-2-1-2 Mg のサイクリックボルタモグラムの一例

電池の可能性を拓くものである。NMR 測定の結果から、Mg、Cl、および溶媒が複雑な会合状態を形成している可能性がわかり、これが溶解、析出を可能にした要因のひとつと考えている。

③ Al を負極とする電池

Al は 3 電子関与する多電子移動負極の候補であり、2,980 mAh/g、8,100 mAh/cm³ という高い理論容量を持つ。しかし、常温付近で Al の溶解反応は容易に起こるが析出反応は難しいため、高エネルギー密度電池の負極材料候補にもかかわらず開発が進んでいなかった。そこで本検討では、常温において Al 負極の溶解、析出を制御でき、Al を負極とする電池の効率的な充放電反応を起こす電解液を探索した。

近年、Al 電析を室温で行うための電解液が幾つか開発されている。その 1 つは、塩化アルミニウムと、水素化アルミニウムリチウムのような還元剤をエーテル系溶媒に溶解させた系である。しかし、この電解液は寿命が短く、また、還元剤の安全性に課題がある。別の電解液として、塩化アルミニウムとジアルキルスルホンを混合した電解液がある。しかし、Al の溶解析出を起こすには比較的高温（例えば 50°C 以上）である必要があり、40°C 以下の低温域で用いられるジアルキルスルホンは、コスト的な課題がある。さらに別の電解液系として、塩化アルミニウムと有機塩化物を混合する系がある。具体的な有機塩化物として、テトラアルキルアンモニウム塩化物、ピリジニウム塩化物、イミダゾリウム塩化物などが挙げられる。しかし、これら有機塩化物においてもコスト的な課題がある。

本検討では、安全面、汎用性の点を考慮しつつ、常温で Al の溶解析出を制御できる電解液の開発をめざし、熔融塩系での金属塩化物の酸化還元反応の検討を行った。

検討では、正極活物質に NiCl₂ (Ni) を、熔融塩電解質に AlCl₃/1-ブチルピリジニウムクロライド (BPC) を用いて検討した。Al/NiCl₂ 電池系は、平均電圧を 0.83 V として理論エネルギー密度が 301.5 Wh/kg、1021.1 Wh/L と決して大きくはないが、電解液の開発において基本特性を把握する目的でこの系を対象とした。

AlCl₃/有機塩化物系熔融塩では、その組成割合により電解質中のイオンが Cl⁻、AlCl₄⁻、Al₂Cl₇⁻、Al₃Cl₁₀⁻ と変化すると報告されている。AlCl₃/1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド (EMIC) 熔融塩系のイオン種の変化を図 3.2-4-2-1-3 に示す。AlCl₃/EMIC が 1/1 (AlCl₃ = 0.5) までは AlCl₃ モル比の増加によって Cl⁻ イオンが減少し、AlCl₄⁻ イオンが増加する。そして、AlCl₃ のモル比が 1/1 以上では AlCl₄⁻ イオンが減少に転じ Al₂Cl₇⁻ イオンが生成し、増加する。図中、AlCl₃/EMIC = 1.5/1 で AlCl₄⁻ イオンと Al₂Cl₇⁻ イオンのモル分率が等しくなる。

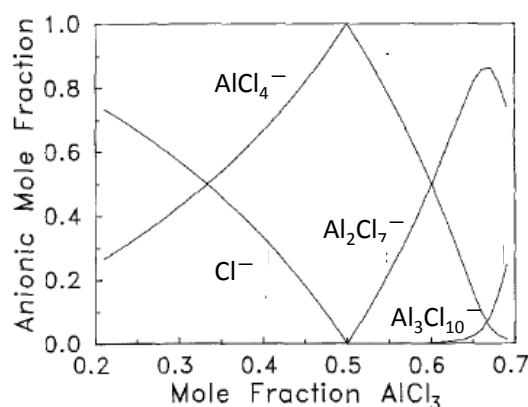


図 3.2-4-2-1-3 40°Cでの AlCl₃/EMIC 中のアニオン種のもル分率

T. J. Melton, J. Joyce, J. T. Maloy, J. A. Boon, and J. S. Wilkes, *J. Electrochem. Soc.*, 137, pp. 3865-3869 (1990).

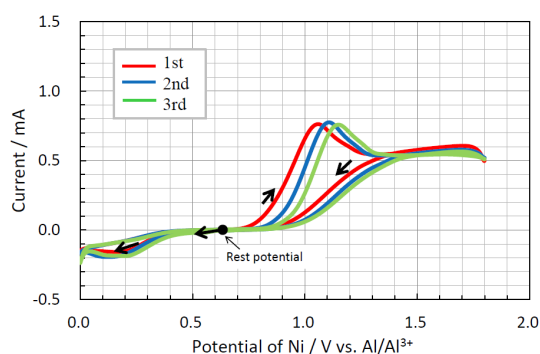
Al_2Cl_7^- イオンが共存し AlCl_3 が過剰の $\text{AlCl}_3/\text{EMIC} \geq 1/1$ の acidic 組成では Cl^- イオンが不足するため、 Al_2Cl_7^- や $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ の錯イオンを生成しやすい。逆に $\text{AlCl}_3/\text{EMIC} \leq 1/1$ の EMIC 過剰の basic 組成では、 AlCl_3 から錯イオンの形成は抑制される。 AlCl_3/BPC 熔融塩系でも同様の現象が起こると想定される。すなわち、アニオン構成が酸化還元反応の成否を左右している。

図 3.2-4-2-1-4 に各組成の AlCl_3/BPC 中での Ni 極のサイクリックボルタモグラムを示す。図(a) は basic 領域であり、1.1-1.2V vs. Al/Al^{3+} に酸化ピーク、0.2 V vs. Al/Al^{3+} 付近に弱い還元ピークを示す。この反応は、

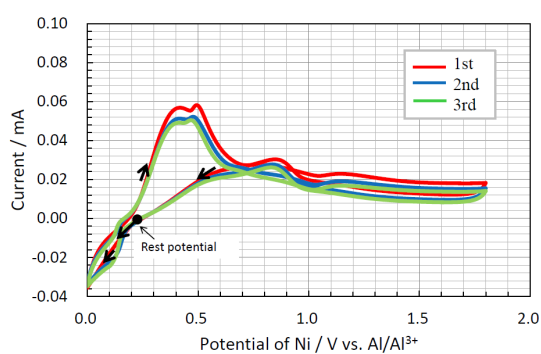


に相当するが、CV 波形から反応式(6)の右方向の NiCl_4^{2-} イオンの生成が進み、逆反応の Ni 生成はほとんど起こっていないことが示唆される。すなわち、酸化の生成物は電解質中に溶解したままであり、かつ逆反応は困難である。この basic 組成では電解液として適さない。

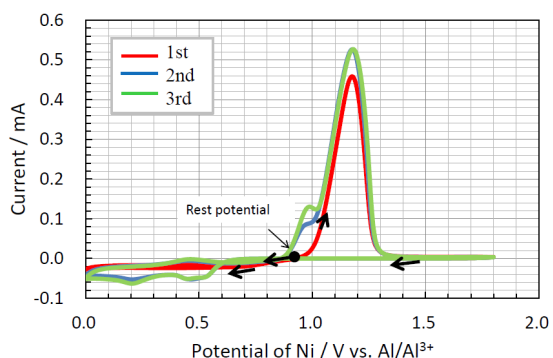
$\text{AlCl}_3/\text{BPC} = 1.0/1.0$ の中性の組成では、(a)で見られた 1.1-1.2 V vs. Al/Al^{3+} 付近の酸化ピークが消失し、0.4~0.5 V vs. Al/Al^{3+} 付近にピークが現れる。また、0.2 V vs. Al/Al^{3+} 付近の還元ピークは非常に弱い。酸化反応は、ピークの位置が大きく変化し反応式(6)とは異なり、 NiCl_4^{2-} イオンのほか、 NiCl_3^- イオンや Ni^{2+} イオンの生成など複雑な反応を起こしている可能性があるがいずれにしても電解質に可溶の生成物である。また、対応する還元ピークが小さく可逆性に乏しため、やはり電解質として適さない。



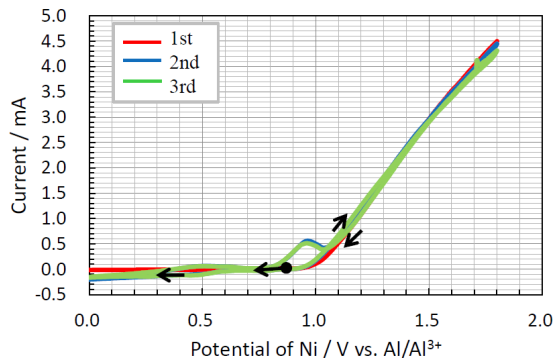
(a) $\text{AlCl}_3/\text{BPC} = 0.8/1.0$



(b) $\text{AlCl}_3/\text{BPC} = 1.0/1.0$



(c) $\text{AlCl}_3/\text{BPC} = 1.05/1.0$



(d) $\text{AlCl}_3/\text{BPC} = 1.5/1.0$

図 3.2-4-2-1-4 AlCl_3/BPC 中での Ni 極のサイクリックボルタモグラム

対極 : Al、掃引速度 : (a)(b)(c) 1mV/s、(d) 0.2 mV/s、温度 : 40°C

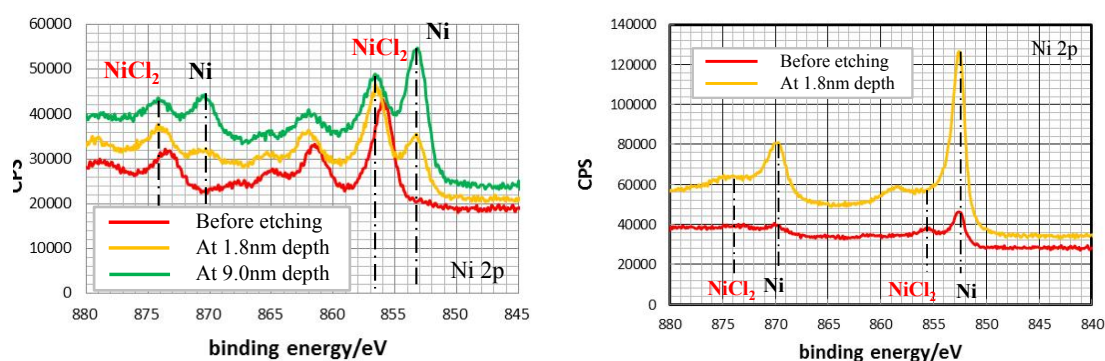
Katsunori Nakaya, Akiyoshi Nakata, Toshiro Hirai, and Zempachi Ogumi, "Oxidation of Nickel in AlCl_3 -1-Butylpyridinium Chloride at Ambient Temperature," *Journal of the Electrochemical Society*, **162**, pp. D42-D48 (2015)

一方、図(c)に示す $\text{AlCl}_3/\text{BPC} = 1.05/1.0$ の若干 acidic の組成では、 $1.17 \text{ V vs. Al/Al}^{3+}$ に NiCl_2 の明瞭な酸化ピークが観測された。還元ピークは 0.2 V および $0.5 \text{ V vs. Al/Al}^{3+}$ 付近に観測された。

図(d)は $\text{AlCl}_3/\text{BPC} = 1.5/1.0$ の acidic 組成での CV である。ピークは2サイクル目より $1.0 \text{ V vs. Al/Al}^{3+}$ に近い電位に弱く出現した。

図 3.2-4-2-1-5 には、CV を2サイクル行った後、一定電位で12時間電位保持した後の Ni 極の XPS 測定の結果を示した。図(a)は、 $\text{AlCl}_3/\text{BPC} = 1.05/1.0$ の若干 acidic の組成の場合であり、 $0.95 \text{ V vs. Al/Al}^{3+}$ で電位保持した後の測定である。Ni 極上に酸化により NiCl_2 が生成したことを明瞭に示している。 $\text{AlCl}_3/\text{BPC} = 1.1/1.0$ の acidic 組成でも同様に NiCl_2 の生成を確認した。

図(b)は $\text{AlCl}_3/\text{BPC} = 1.5/1.0$ の acidic 組成の場合で $1.0 \text{ V vs. Al/Al}^{3+}$ で電位保持した後の測定である。この場合、 NiCl_2 は観測されなかった。実際、CV サイクルを繰り返すと電解質が青色に変色しており、生成した NiCl_2 は電解質中に溶解したことが示唆された。



(a) $\text{AlCl}_3/\text{BPC} = 1.05/1.0$

(b) $\text{AlCl}_3/\text{BPC} = 1.5/1.0$

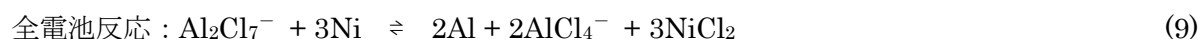
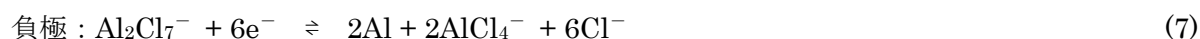
図 3.2-4-2-1-5 Ni 極の Ni2p XPS スペクトル

(40°C 、CV を2サイクルの後、それぞれ 0.95 V および $1.0 \text{ V vs. Al/Al}^{3+}$ で12時間電位保持した後の測定)

Katsunori Nakaya, Akiyoshi Nakata, Toshiro Hirai, and Zempachi Ogumi, “Oxidation of Nickel in $\text{AlCl}_3\text{-1-Butylpyridinium Chloride}$ at Ambient Temperature,” *Journal of the Electrochemical Society*, **162**, pp. D42-D48 (2015)

以上、Al (AlCl_3) を負極とする電解質を探索した結果、モル比 $1.05/1.0\sim 1.1/1.0$ の若干 acidic な組成の AlCl_3/BPC 溶解塩が金属塩化物を正極活物質に用いるナノ界面制御塩化物電池に適していることを見出した。

以上の結果から、 $\text{AlCl}_3/\text{BPC} = 1.05/1.0$ または $1.1/1.0$ の組成の電解質において、 Cl^- イオンがシャトルする反応、



の Al/ NiCl_2 電池が可能になることがわかった。

また、理論エネルギー密度的には高くないが正極活物質としての選定に資する特性評価基準を明らかにするために、バナジウム塩化物を対象に検討を行った。

電解質として、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド (EMIC) と AlCl_3 との混合溶解塩系を用いた。正極活物質として VCl_3 および金属バナジウムを用い、これに導電助剤としてアセ

チレンブラック (AB) および結着剤として PTFE を混合しペレット化して電極とした。

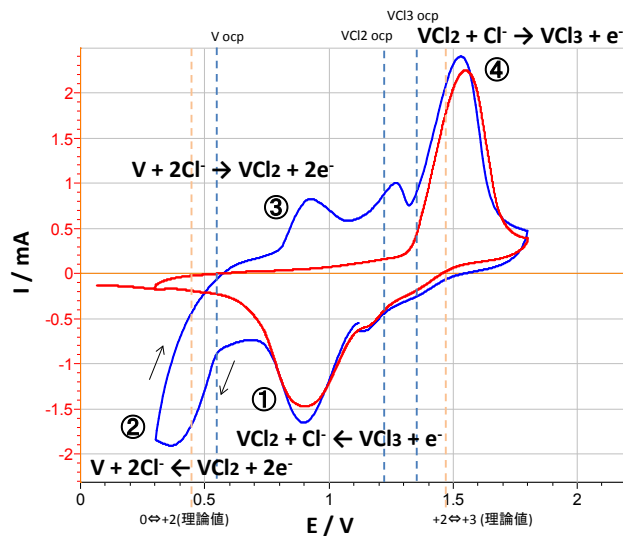


図 3.2-4-2-1-6 VCl₃/EMIC-AlCl₃/Al のサイクリックボルタモグラム⁹
(掃引速度 0.5 mV s⁻¹)

須藤貢治、中田明良、荒井創、平井敏郎、山木準一、小久見善八、「アルミニウムを負極とした蓄電池の充放電可能性」、電気化学会第 80 回大会講演要旨 (東北大) 3H04 (2013)

作用極に VCl₃ 合剤電極、対極に Al、電解質に EMIC-AlCl₃、参照電極に Al を用いた実験セルのサイクリックボルタモグラムを図 3.2-4-2-1-6 に示す。図 3.2-4-2-1-6 には、電気化学測定および X 線吸収分光測定より判断した正極活物質の電荷状態変化を示した。還元方向へ開始した電位掃引 (青線) では VCl₃ はまず 3 価から 2 価へ還元され (ピーク①)、次に 0 価まで還元される (ピーク②)。酸化方向への掃引では、0 価から 2 価 (ピーク③) を経て 3 価に戻る (ピーク④)。ところが、引き続く電位掃引 (赤線) では、2 価と 0 価との変化に対応する酸化および還元ピーク (ピーク②、③) は消失し、2 価と 3 価との変化に相当する参加および還元ピーク (ピーク①および④) のみになった。

以上、VCl₃ を正極活物質に用いた場合、本来は 3 価の多価イオンの酸化還元反応が期待されるが、現状では充放電を繰り返すと 2 価 ⇌ 0 価の酸化還元反応が阻害され、十分なエネルギー密度が期待されないことが判明した。多価金属ハロゲン化物を正極活物質として活用するためには、充放電の繰り返しによる電子反応の阻害要因の有無を確認し、必要ならばこれを抑制する方策を構築する必要があることが明らかになった。

(4) Li を負極とするナノ界面制御電池

① Li/FeF₃ 電池

正極活物質に金属フッ化物の FeF₃、負極活物質に Li 金属に代表される充放電でリチウムカチオンを脱挿入できる活物質を用いた電池の反応式は以下のようになる。



この電池系の比容量は 602Ah/kg (正極活物質あたり : 712Ah/kg)、電圧は 2.733V であるので、

理論重量エネルギー密度は 1645Wh/kg (正極活物質あたり：1946Wh/kg) と非常に高い。FeF₃ は、高エネルギー密度に加え、構成金属元素である Fe は地球上に豊富に存在するために原材料コストが安価であり、毒性もない、といった多くの魅力的な特徴を有する材料であり、次世代電池材料の有力候補の一つである。

本事業では、もっとも目標値 (300 Wh/kg を確認し 500 Wh/kg を見通す) に近い電池系として検討した。その結果、実用電池を想定しても初期特性で目標値をクリアできる電池特性を得た。

- (i) 電極作製基板、作製工程の見直し改善により、正極活物質当たり初回放電エネルギー密度 1400Wh/kg (FeF₃ 重量当たり、(Li1 倍量+FeF₃) 重量当たりでは 1201Wh/kg)、10cycle 後でも 1000 Wh/kg 以上を達成した。
- (ii) 得られた特性を元に、Li を 3 倍量充填したラミネートベースの電池構成で試算した結果、初回放電エネルギー密度が 398Wh/kg となり、さらに LIB の正極スペックと同様な電極構造の改善を図れば 506 Wh/kg を達成でき、目標値の 300 Wh/kg を上回るエネルギー密度の高い実電池が作製できることを確認した。
- (iii) 電解液組成の最適化によってもエネルギー密度の増加とサイクル特性の向上が可能であることを確認した。
- (iv) 電解液組成の最適化によって、サイクル経過後に長期休止で起こる容量低下も改善できることを確認した。

② Li / CuCl₂ 電池

上述した Li/FeF₃ 電池系は、実電池を想定しても本事業の目標をクリアする成果を得た。ナノ界面 (コンバージョン) 電池の別の系として、高エネルギー密度化に有望な CuCl₂ を正極活物質として用いる Li/CuCl₂ 電池系の検討を進め目標達成を目指した。

Li /CuCl₂ 電池は、①理論電位が高い、②エネルギー密度が大きい、③ヒステリシスが小さい等の特徴があり、エネルギー密度 300 Wh/kg を達成できる電池系である。電池反応は以下の通り。



表 3.2-4-2-1-1 に主な遷移金属塩化物 (FeCl₂、NiCl₂、CoCl₂、CuCl₂、AgCl および BiCl₃) の Li コンバージョン電池系における理論エネルギー密度を示す。

表 3.2-4-2-1-1 主な遷移金属塩化物を正極活物質に用いた Li コンバージョン電池の理論エネルギー密度

正極反応	理論電位 (V vs. Li/Li ⁺)	理論エネルギー密度 (Wh/kg)
FeCl ₂ + 2Li + 2e ⁻ ⇌ Fe + 2LiCl	2.42	923
CoCl ₂ + 2Li + 2e ⁻ ⇌ Co + 2LiCl	2.59	966
NiCl ₂ + 2Li + 2e ⁻ ⇌ Ni + 2LiCl	2.65	988
CuCl ₂ + 2Li + 2e ⁻ ⇌ Cu + 2LiCl	3.07	1112
BiCl ₃ + 3Li + 2e ⁻ ⇌ Bi + 3LiCl	2.94	694

理論エネルギー密度は、負極 Li1 倍量で算出

CuCl_2 の理論電位は 3.07 V vs. Li/Li^+ であり、比較した他の遷移金属塩化物の中で最も高い。また、 CuCl_2 の理論エネルギー密度は 1112 Wh/kg であり、他の遷移金属塩化物の中で最も大きい。したがって、塩化物正極系で Li コンバージョン電池として高エネルギー密度電池の可能性のある CuCl_2 を対象に検討した。

金属塩化物は一般に電解液への溶解性が高く自己放電による電池特性の低下が懸念される。検討では、電解液の探索と自己放電抑制を重点的に取り組んだ。

検討により、最適な電解液を見出し、 Li/CuCl_2 電池系でも、本事業の目標である 300 Wh/kg を確認し 500Wh/kg を見通せる特性をほぼ達成することができた。

- (i) 電解液を見出して初期比容量 400 mAh/g (CuCl_2 重量当たり) を得た。
- (ii) 自己放電は、2 ヶ月放置で約 20%の容量低下となり、その後は容量低下が停止し経時的に安定した比容量を示した。
- (iii) 電解液組成の改良により、4 週間の休止後のエネルギー密度は 1055 Wh/kg (CuCl_2+2Li 重量当たり) であった。
- (iv) 得られた結果をもとに、Li を 3 倍量充填したラミネート型セルをベースに実電池の重量エネルギー密度を算出したところ 297 Wh/kg であり、正極の活物質充填量を高め空隙率を低下させれば本事業の目標値を達成できていることがわかった。

③ Li/遷移金属ポリアニオン化合物電池

Fe や Cu などの遷移金属は高い酸化数およびイオン化ポテンシャルを有し、これらの元素を含む正極活物質を使用することで、非水電解液二次電池のエネルギー密度を高くすることができる。本事業では、Fe などの金属が非水電解液中における電気化学的酸化によって複数の多原子アニオンを取り込み、続く還元において多原子アニオンを放出する可逆反応を見いだした。ナノ界面制御塩化物電池の研究開発の一環として、反応機構を考察し二次電池への適用可能性を検討した。

Fe 線を試験電極に、Li を対極に用い LiBF₄/THF=1/10 の溶液中 2.0~4.0V で行った CV の結果を図 3.2-4-2-1-7 に示す。

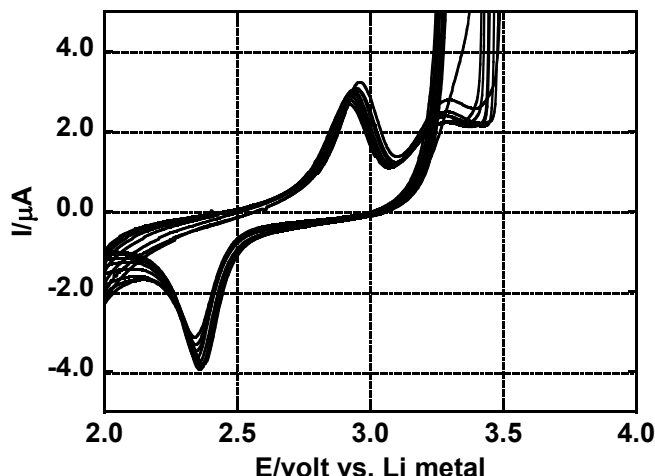
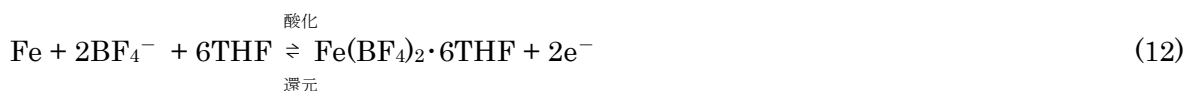


図 3.2-4-2-1-7 LiBF₄/THF=1/10 溶液中での Fe 電極のサイクリックボルタモグラム
(対極、参照極 : Li、電解液電位範囲 : 2.0~4.0 V vs. Li metal、掃引速度 : 1 mV/s)

Tooru Matsui, Akiyosi Nakata, Toshiro Hirai, Jun-ichi Yamaki, and Zempachi Ogumi, “Active Materials Consisting of a Transition Metal Cation and a Polyatomic Anion: Their Electrochemical Behavioral Dependence on Electrolyte Compositions,” *Extended Abstract of 7th Asian Conference on Electrochemical Power Sources*, Osaka, Japan (2013)

図 3.2-4-2-1-7 において 3.3V 以上で Fe 線の激しい溶解電流が観測されたが、2.0~3.2V の電圧範囲では明瞭な 1 対の酸化還元波が確認される。Fe 線を酸化状態に取り出し、Fe イオンを含まない LiBF₄/THF 溶液に浸漬しなおして 2.0~3.2V の間で CV を継続しても、酸化還元波は安定に出現した。Fe 線の表面には Fe(BF₄)₂·6THF の組成を有する生成物が見られ、この電位範囲での Fe 線の酸化と還元は、以下のように進むと考えられる。



このような安定した酸化還元波は、THF だけでなく、溶媒にプロピレンカーボネートやジメチルカーボネートを使った場合にも観測されたが、ジメトキシエタンを使った場合には不可逆性が大きくなった。電解質塩の濃度を高めていくと Fe 線の溶解電流が抑制されるようになり、LiBF₄/THF=1/2 の溶液では、2.0~3.2V の酸化還元波のみが見られるようになった。Cu 線では 3.4V 付近を中心とする酸化還元波を観測でき、Fe 線と比べると、0.7V 程度の貴側への電位シフトが見られた。

DEME·BF₄ (DEME: N, N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium) を溶媒に用いた溶液についても検討を行った。高い電解質塩濃度の溶液と同じく、金属線の溶解が抑制された酸化還元波を観測した。

上述した通り、LiCl/DEMEBF₄ (モル比 1/10) 電解液での Bi と Cl⁻イオンとの酸化還元反応は効率的に優れていたが、検討の結果、図 3.2-4-2-1-8 に示す通り、LiBF₄/DEMEBF₄ (モル比 1/10) 電解液での Bi と BF₄⁻イオンとの酸化還元反応も優れていることがわかった。図において、2 サイクル目にいったん容量が増大し、その後はサイクルとともに減少していった。

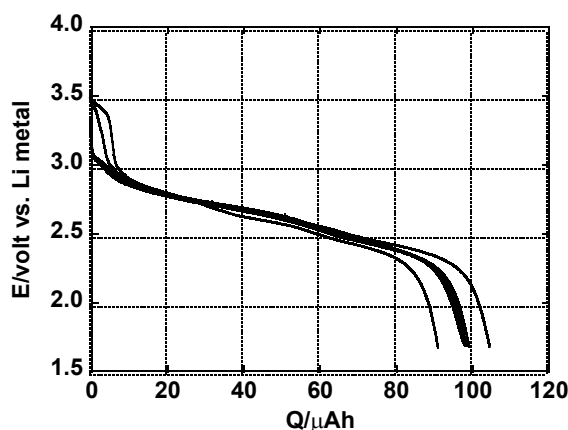


図 3.2-4-2-1-8 LiBF₄/DEMEBF₄ (モル比 1/10) 電解液での Bi 電極の放電曲線

(対極: Li、充電: 10 μA で 10 時間、放電: 10 μA で 1.7V 終止)

松井徹、中田明良、平井敏郎、山木準一、小久見善八、「遷移金属カチオンとアニオンからなる活物質と、電解液組成の影響」、第 54 回電池討論会 (大阪) 3C19 (2013)

このように金属ポリアニオン化合物 BiBF₄ を正極とする Li/BiBF₄ 電池系は非常に興味深い電池系であるが、その理論エネルギー密度が 418 Wh/kg、929 Wh/L であり、本事業の目標値である「300 Wh/kg を検証し 500 Wh/kg を見通す」ことをクリアする電池系としては適当でないと判断して検討を終息した。

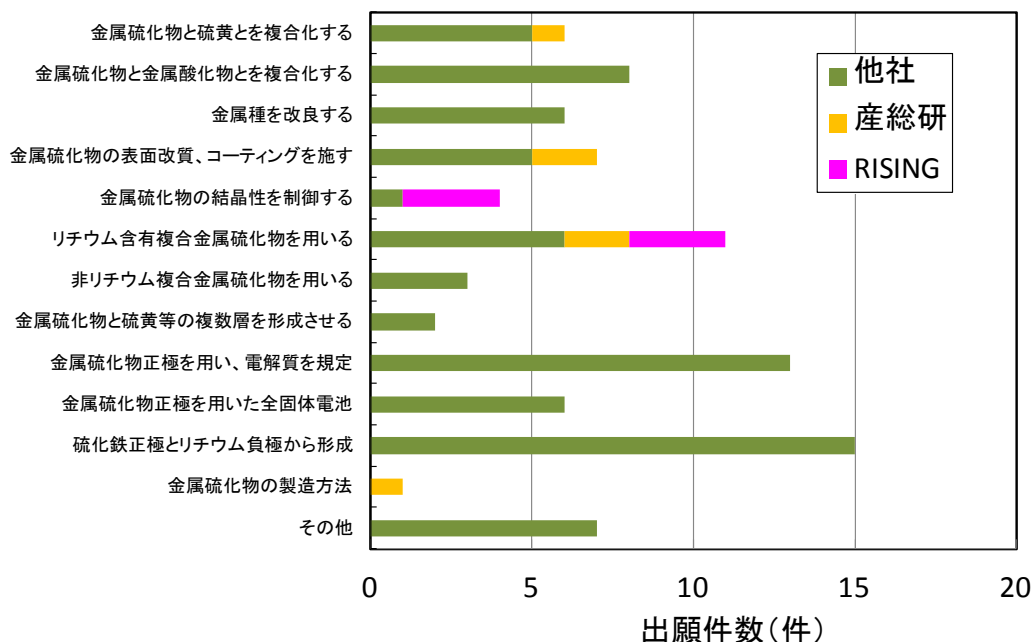
3. 2-4-3 硫化物電池

(1) 研究開発の目標と概要

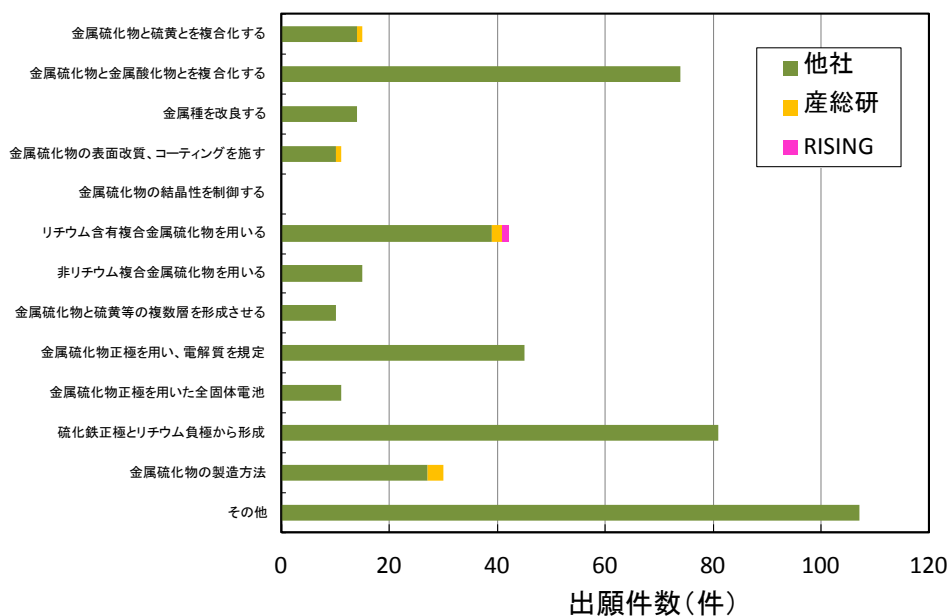
革新的にエネルギー密度の高い電池を構築するために、第二期より本格的に硫黄系材料の電極化を開始した。リチウム-硫黄電池は約 2300Wh/kg と高い理論エネルギー密度を有し、電池構成の最適化により 500Wh/kg の目標を見通すことも期待される。元素状硫黄は導電性が乏しく、有機溶媒中の還元により多硫化リチウムが溶解するため、電極中の硫黄充填率を高くできずまた多硫化リチウムのシャトル効果によりサイクル特性と充放電効率が低下するなど実用化に対して大きなハードルがあった。このような短所の改善のため、これまでは多孔質炭素材料に複合化させる手法が主流であった。しかしその手法では電極密度が小さく、また電極中の硫黄含有量を大きくすることが難しい。さらに最近サイクル特性を向上させるために電解液に多硫化リチウムを飽和させる方針が示されるようになった。2014年11月の3rd Workshop for Li-Sulfur Batteries (フ라운ホーファー研究所主催) ではこのような考え方で円筒型電池を試作しても電解液重量が電池の重量の半分を占め、エネルギー密度は向上しないという検討結果が示された。そこで早期実用化を目指して金属硫化物に着目し、これを導電基体として硫黄を複合化させることで、導電性と多硫化リチウムの溶解抑制をはかり、課題の解決を試みた。

2014年までの国内外(日米欧中韓)の特許調査の結果を図3.2-4-3-1に示す。

■国内



■ 欧米



■ 中国・韓国

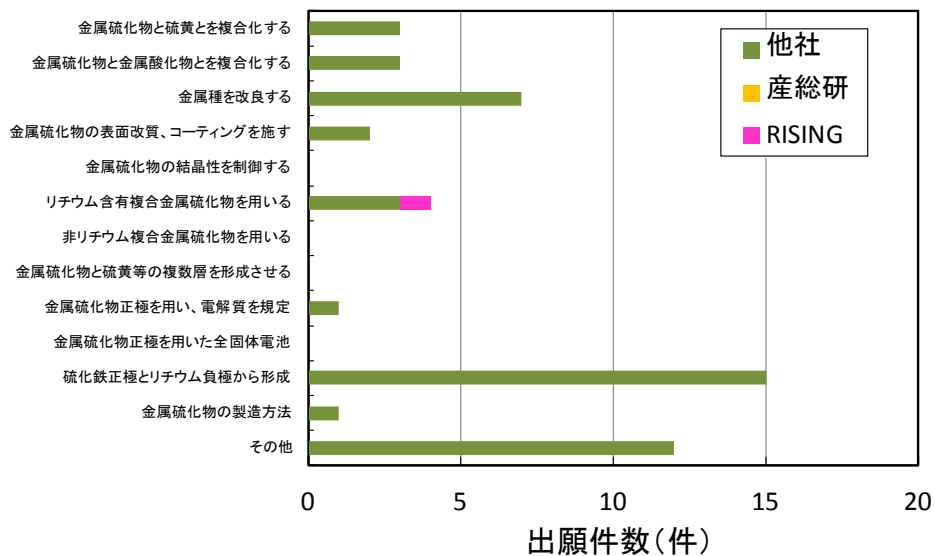


図 3.2-4-3-1 硫化物正極材料の特許マップ

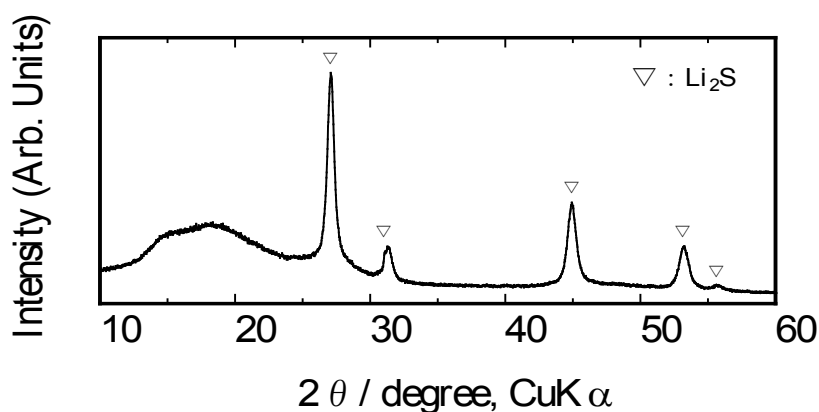
硫化物の正極に関してカテゴリわけを行った結果、金属硫化物に関する出願は 2000 年以降あるものの、「結晶性の制御」「金属硫化物に Li_2S を複合化する」に関してはほぼ産業技術総合研究所と RISING の出願のみである。さらに国内外でこれまでに知られていない、定比以上に硫黄を含有する金属多硫化物系の研究実績は、大阪府立大学の TiS_3 、 MoS_5 (固体電池系) 以外、液体の電解質を用いる観点では産業技術総合研究所のみにしかなく、この分野に関して網羅的に権利を押さえていく必要があると考えられる。

(2) 研究開発成果

金属多硫化物の合成においてまず目指したのは、これまでに知られていない硫黄含有量を有し充放電が可能な相を見出すことと、金属と硫黄原子が何らかの化学的な結合を維持し、電解液中への溶出を抑制できることである。最初に代表的な金属硫化物である FeS_2 に着目した。硫黄を含有する Li_2S の導電性基体として Li_2S との複合化を通電焼結法(SPS法)により行った。通電条件の最適化を現在行っているところであるが、これまでに電極中の硫黄含有量を70%まで高め、電極として 470mAh/g の放電容量を得た。 FeS_2 単体の場合よりもサイクルに伴う容量劣化を抑制することができた。さらに電極としての容量とサイクル特性を高めるために最適化を進めた。その一例として、安定なために複合化が難しい FeS_2 を FeS に変更し、SPSに加えボールミル混合を加え、混合時間や組成などを最適化した結果、 $4\text{Li}_2\text{S}\text{-FeS}$ 複合体で 730mAh/g の放電容量を得た。

2.0V 付近のプラトーが増大した結果、対極を Li として正極重量のみで算出したエネルギー密度は 1300Wh/kg であった。

(a)



(b)

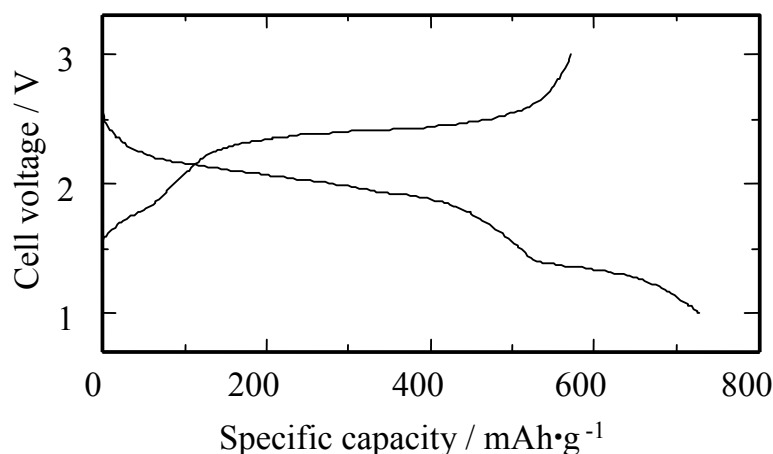


図 3.2-4-3-2 $\text{Li}_2\text{S}\text{-FeS}$ 複合体 (4 : 1) の構造(a)と 1.0-3.0V の範囲でのカーボネート系電解液における充放電特性(b)

また直接金属硫化物と硫黄との複合体形成も検討した。結晶相で比較的高容量を示すことが知られているTiの硫化物について、さらに硫黄含有量を高めるためにアモルファス化に着目し、 TiS_2 と硫黄を原料としメカノケミカル手法で TiS_3 と TiS_4 のアモルファス相を合成した。アモルファス TiS_3 、 TiS_4 ($a\text{-TiS}_x$)の初期充放電曲線を図 3.2-4-3-3 に示す。

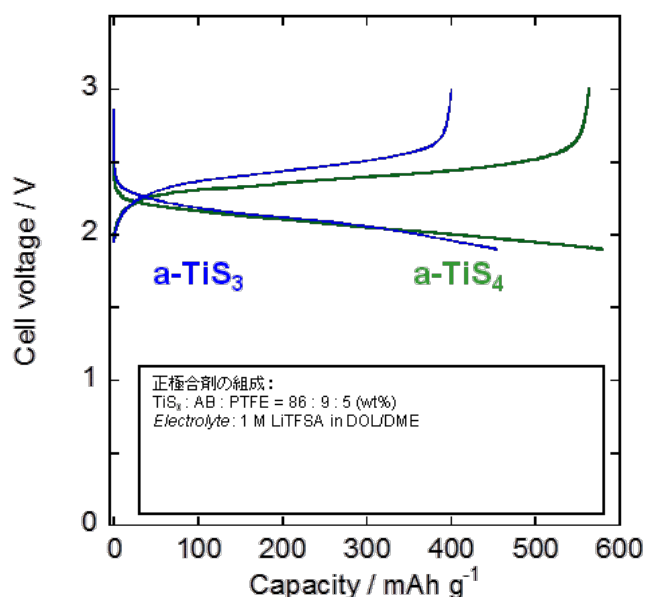


図 3.2-4-3-3 アモルファス TiS_3 、 TiS_4 ($a\text{-TiS}_x$)の初期充放電特性 (1.9-3.0V)

この図に示している $a\text{-TiS}_x$ は、導電材とさらにボールミル処理を行い、炭素が $a\text{-TiS}_x$ 中にマイクロに分散した構造となっている。比較として TiS_2 と硫黄を単純に混合した場合の評価も行ったが、初期放電容量が 300mAh/g 程度で続く充電が非常に長く約 1200mAh/g であった。多硫化リチウムの電解液への溶出とレドックスシャトルと呼ばれる現象が起こっていることが示唆された。このように単純混合でない多硫化金属は実用性の観点で有望と考えられたため、各種金属について、Li を最初から含むものと非含有のものも含め同様の材料を合成した。

活物質のみのエネルギー密度を反応電子分の Li の重量や体積も含んで換算した。従来材料である硫黄-炭素複合材料は重量基準ではエネルギー密度に優れるが、密度が低いため体積エネルギー密度では非常に不利となることがわかる。また LiCoO_2 は真密度が高いため体積的には有利であるが、本事業で開発した $\text{Li}_2\text{S-FeS}$ 複合体は体積基準で LiCoO_2 に遜色ないエネルギー密度を有することがわかった。

TiS_4 の場合に、充放電後の電解液の紫外-可視スペクトルの測定を行った結果を図 3.2-4-3-4 に示す。比較としてこの場合にも単純混合の場合のスペクトルを示している。もし多硫化リチウムが溶出した場合、この電解液の組成では $260\text{-}270\text{ nm}$ あたりに吸収が観測されることがわかっている。単純混合の場合には溶出を示す吸収ピークが明らかにみられるが、本事業で開発した多硫化チタンの場合にはピーク高さが 95%以上減少した。またカーボネート系電解液の場合には多硫化リチウムの存在下では求核反応のために電解液の分解が起こり、急激に劣化するが、多硫化チタンの場合には一定サイクルの充放電が可能であったため、多硫化リチウムの溶出はほとんどな

いかあっても特性に影響しない程度であると考えられる。

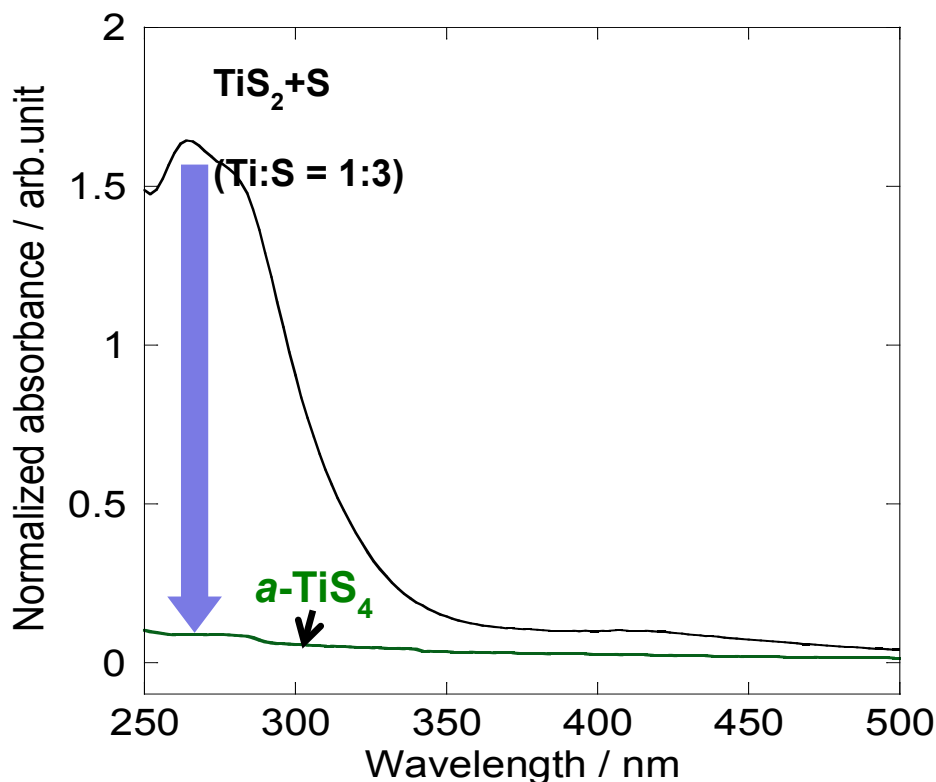


図 3.2-4-3-4 本事業で開発した TiS_4 と単純混合した TiS_2+S 電極の充放電後の電解液 ($1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiTFSa/TEGDME-DOL}$) 紫外-可視スペクトルの比較

①充放電機構の調査と特性改善

開発した $a\text{-TiS}_x$ は高容量ではあったがサイクル特性と導電性を改善する必要があった。そこで解析プラットフォームにおいて出発物質と充放電前後の活物質の構造と電子状態について調べた。 $a\text{-TiS}_3$ 、 $a\text{-TiS}_4$ の X 線回折パターンとの充放電に伴う変化は元来結晶性が低いため、両者とも 10 サイクル後にはわずかに結晶性のピークが成長していた以外の変化を認めにくい。そのため詳細な分析を行う目的で解析プラットフォームにおける解析を検討中である。

前述した充放電サイクルを経ると XRD に成長してくるピークについて、さらに検討を行った。 Li, Ti, S を構成元素とするとりうる相の組成を予想したところ、これは岩塩構造を有すると同定され、シミュレーションを行った結果新規な相 Li_2TiS_3 と判明した。 Li_2S と TiS_2 をボールミル混合すると低結晶性ではあるがこの新規な相を得ることができ、充放電可能であった。この充放電特性を図 3.2-4-3-5 に示す。またサイクル特性を図 3.2-4-3-6 に示す。

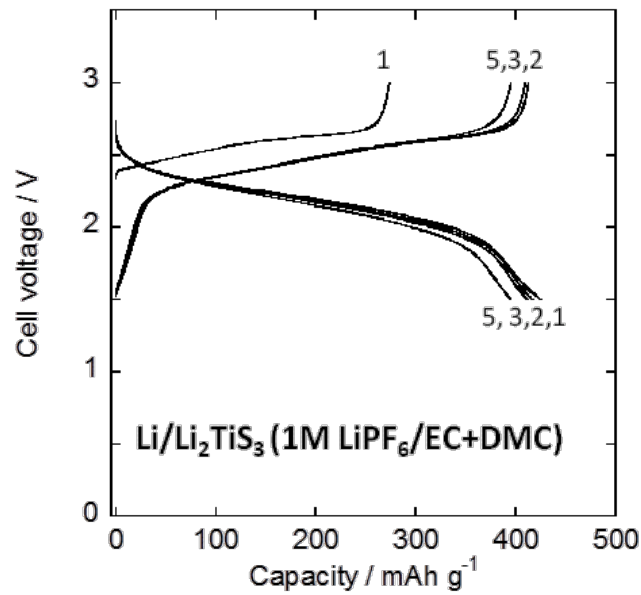


図 3.2-4-3-5 岩塩型 Li_2TiS_3 のカーボネート系電解液中での充放電特性 (1.5-3.0V)

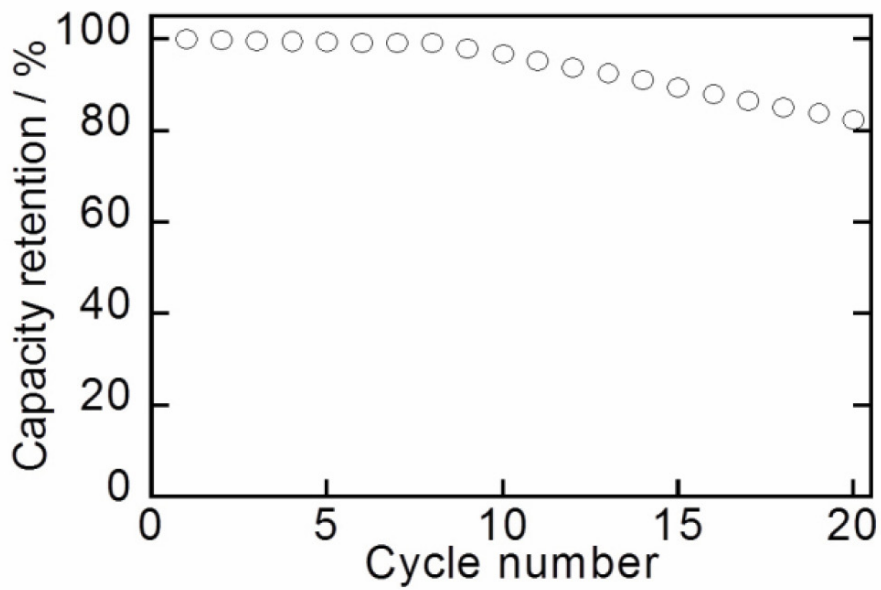


図 3.2-4-3-6 Li_2TiS_3 サイクル特性

Li を含んでいるため充電から開始することができ、対極を Li とした場合は脱離した分以上にサイクル可能な容量を認めた。この相はサイクル劣化が $a\text{-TiS}_4$ よりも緩やかであったため、この相の成長が充放電による劣化の主要原因でないと想定した。

$a\text{-TiS}_4$ は導電性が TiS_2 等に比較してかなり劣っているため、導電性の改善も電極特性の向上には必須である。そのため中心金属の最適化を行い、Nb、V、Fe 等の金属多硫化物の合成を行った。その中でも Nb を用いた系が有望であると考えられる。Nb の多硫化物は Ti の場合と同様にメカノケミカル手法により合成できた。XRD パターンと TEM 観察を行った結果を図 3.2-4-3-7 に示す。

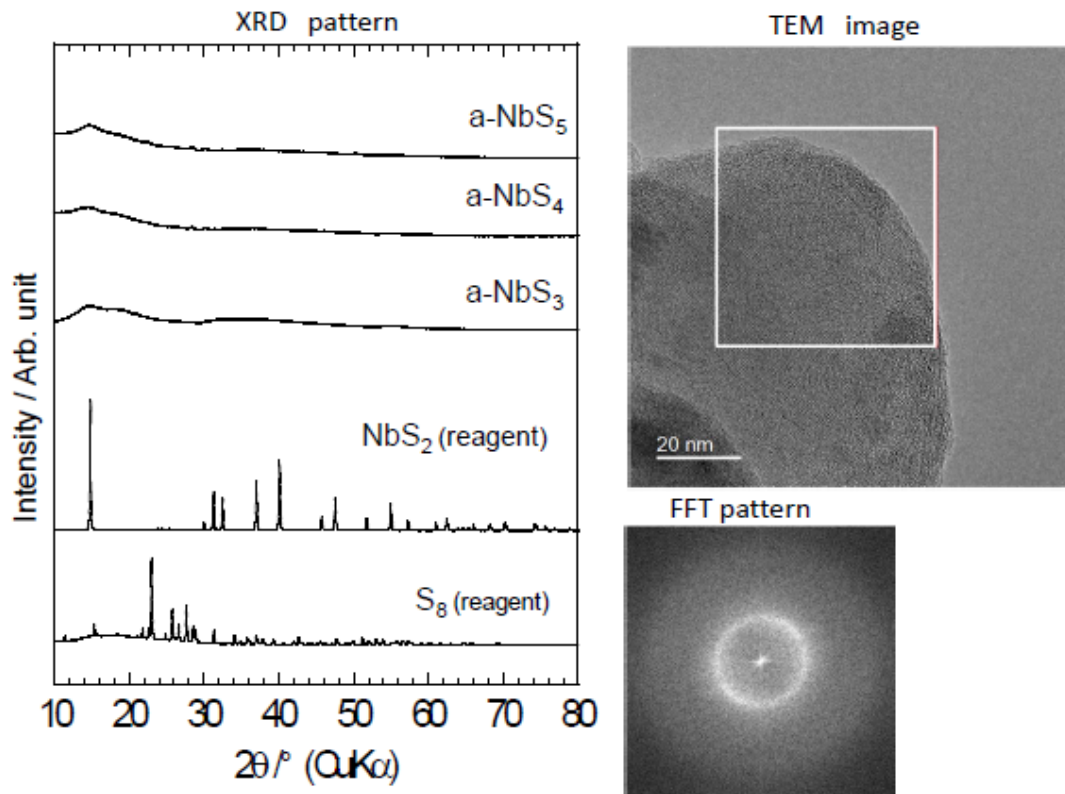


図 3.2-4-3-7 $a\text{-NbS}_x$ の XRD パターンと NbS_4 の TEM 観察結果

$a\text{-NbS}_x$ ($x=3,4,5$) の初期充放電カーブとサイクル特性を図 3.2-4-3-8、図 3.2-4-3-9 に示す。

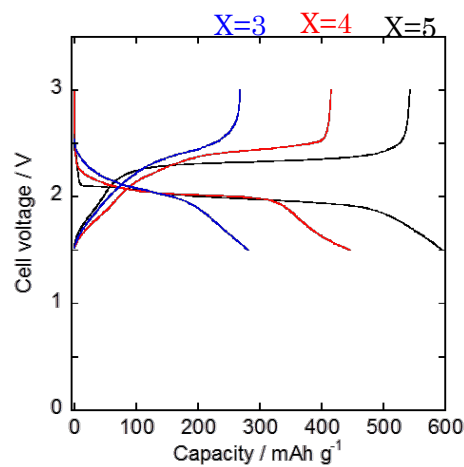


図 3.2-4-3-8 $a\text{-NbS}_x$ 初期充放電カーブ (カーボネート電解液中)

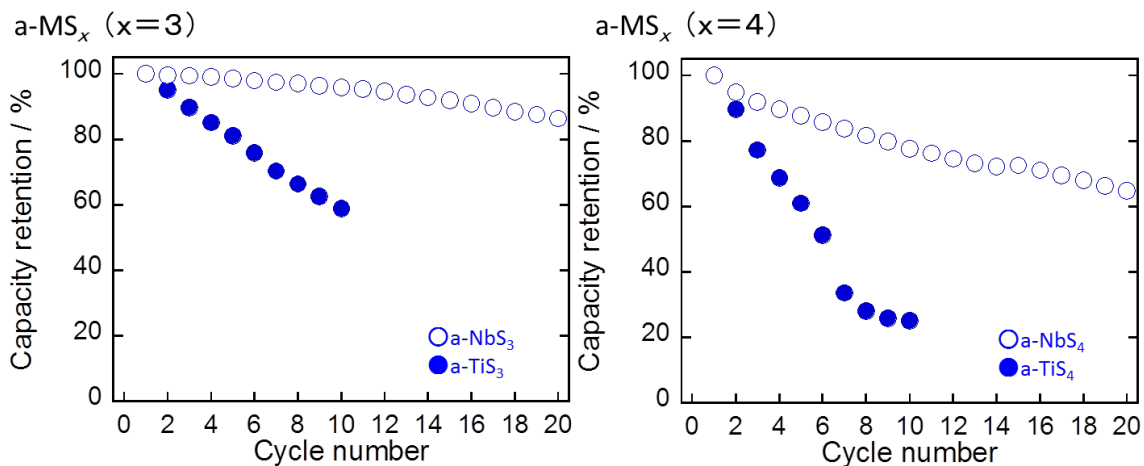


図 3.2-4-3-9 a-NbS_x サイクル特性 (Ti 系との比較)

Nb 系材料は Ti 系材料と比較するとサイクル特性に優れていた。この理由は Nb 系材料が高い導電性を有していたことも一つに理由ではないかと推測している (表 3.2-4-3-1)。

また充放電後の電解液の着色を表 3.2-4-3-2 にまとめた。S と金属硫化物を単純混合した材料の場合には電解液が着色し多硫化 Li の溶出が示唆されたが、充放電サイクル特性が改善されていた材料の場合には、平成 25 年の中間評価で報告した a-TiS_x も含め多硫化 Li の溶出が大きく抑制されていた。

表 3.2-4-3-1 合成した材料の粉体 (ペレット) の導電性

	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$
a-TiS ₃	1.5×10^{-4}
a-TiS ₄	8.6×10^{-6}
a-NbS ₃	> 1
a-NbS ₄	2.4×10^{-3}
a-NbS ₅	2.0×10^{-4}
Li ₂ TiS ₃	8×10^{-6}
Li ₃ NbS ₄	2×10^{-3}

表 3.2-4-3-2 合成した材料の充放電効率と充放電後の電解液の着色の比較

	充放電効率	電解液着色
S ₈ +AB	×	有
S ₈ -AB	×	有
TiS ₂ reagent	△	僅かに有
TiS ₂ (MM40h)	○	ほぼ無
a-TiS ₃	○	無
a-TiS ₄	○	無
a-TiS ₄ (with TiS ₂ residuals)	×	有
a-TiS ₅	×	有
a-NbS _{2.5}	○	無
a-NbS ₃	○	無
a-NbS ₄	○	無
a-NbS ₅	○	無

a-NbS_x 材料に関しても Ti の場合と同様に充放電中の変化を追跡した。ラボでの X 線回折測定より、Ti 系材料の場合と異なり放電に伴い低結晶性ピークが現れ充電とともに消失し、可逆的な変化を示した。しかしサイクルを繰り返すにつれこのピークが残存するようになった。この相は Ti の場合と類似の岩塩型の Li₃NbS₄ と同定可能であった。Li₃NbS₄ も充電から電極反応を開始することができ (図 3.2-4-3-10)、Li 量を変化させて調整したサンプルは同じ充放電範囲ではほぼ同じ特性を示した。またこの材料自体のサイクル特性は非常に優れていた (図 3.2-4-3-11)。このことから、*a*-NbS_x のサイクル劣化は Ti の場合と同様に岩塩層の生成が主な要因ではないと推察される。現在は PTFE パウダーでまとめた電極を使用しており、電極作成技術も影響していると考えられるので、後述する電極化の項で取り組んでいる技術を用いて最適化した電極についてさらに解析プラットフォームとの連携により調査を継続する。

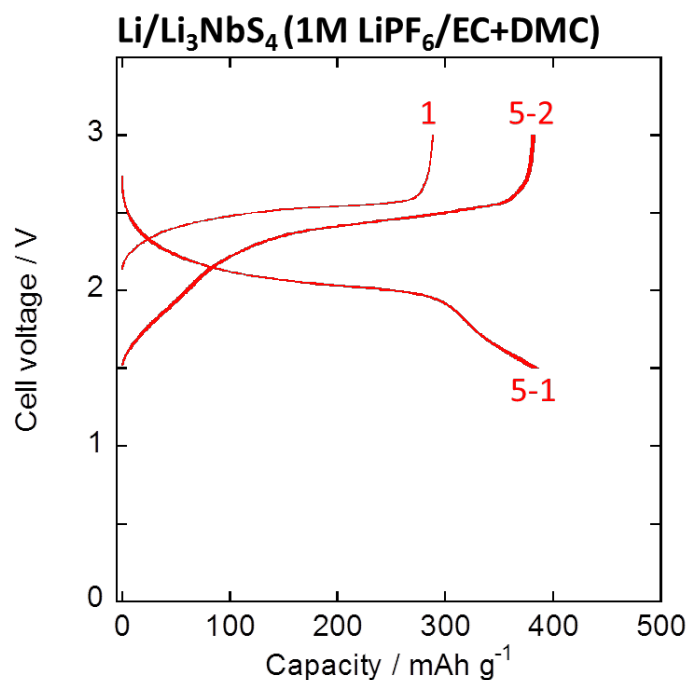


図 3.2-4-3-10 Li_3NbS_4 のカーボネート電解液中での初期充放電カーブ

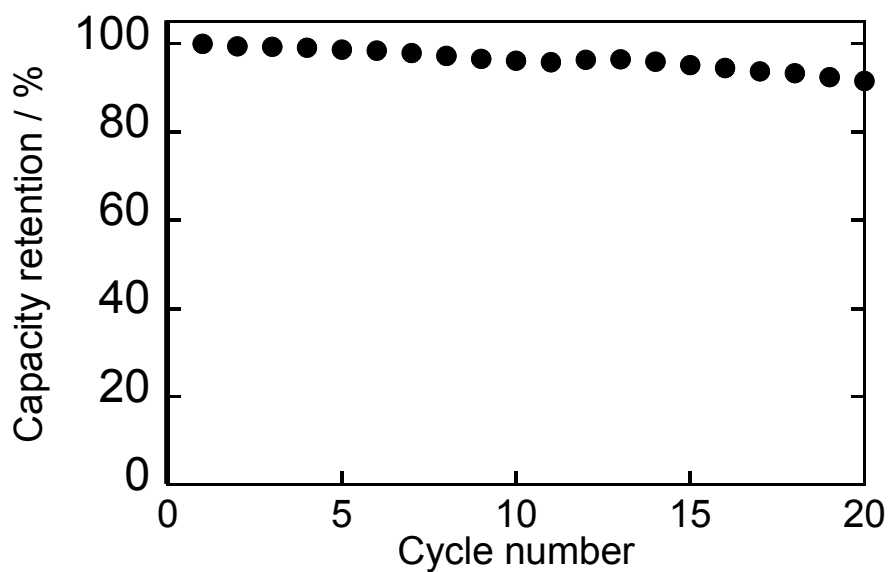


図 3.2-4-3-11 Li_3NbS_4 サイクル特性

$\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{FeS}_x$ 複合体についても同様に解析プラットフォームとの連携で充放電機構を調べた。

この系統の材料もカーボネート系電解液中での充放電後に硫黄分が電解液中にほとんど検出されないことから、 Li_2S と FeS_x は単純混合と同等の状態ではなく何らかの結合が形成されていると考えることができる。X 線吸収端スペクトル変化からその様相を観測できるのではないかと期待

された。図 3.2-4-3-12 に $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{FeS}_2$ 複合体の場合の測定結果を示す。初期の材料は S と Li_2S と異なる状態の硫黄の化学状態であった。分析の結果、放電末期以外ほとんど鉄の電子状態は変化せず硫黄原子がレドックスを担っていることがわかった。硫黄のスペクトル変化は可逆であり、材料中の硫黄のレドックスは比較的可逆性が高いといえる。放電末期に 1.5V まで放電すると鉄の還元が起こった。鉄が金属に近い状態まで還元されると、可逆性が低下することが想定されるため、実電池を試作するには負極の選択と充放電範囲を注意深く決める必要があることが示唆された。

今回、寿命改善のため初回に段階充放電の手法を取り入れた。この効果が材料にどう影響を及ぼしているかを調べるため、 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{FeS}$ 複合体について S K 端の XANES スペクトル測定を行った。変化の分析に反映され、段階充放電を行った場合には硫黄の変化がより可逆的になった（図 3.2-4-3-13）。具体的な効果については検討中であるが、今後初期に行う段階充放電の条件最適化なども含めて長寿命化の検討を行う必要がある。

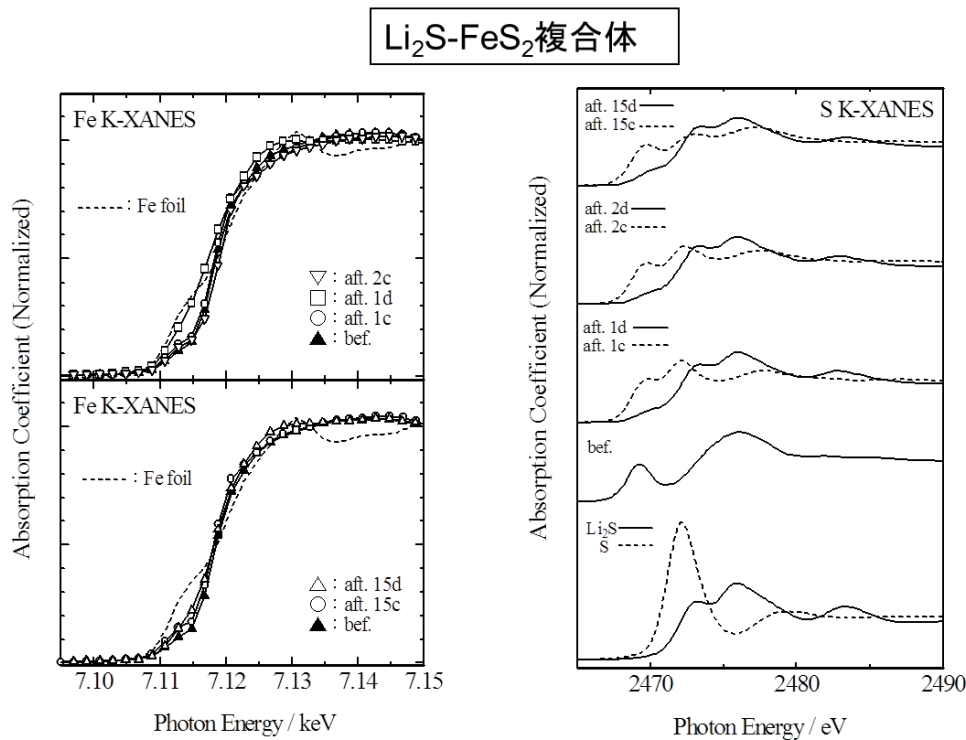


図 3.2-4-3-12 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{FeS}_2$ 複合体の充放電に伴う Fe K 端と S K 端の XANES スペクトル変化

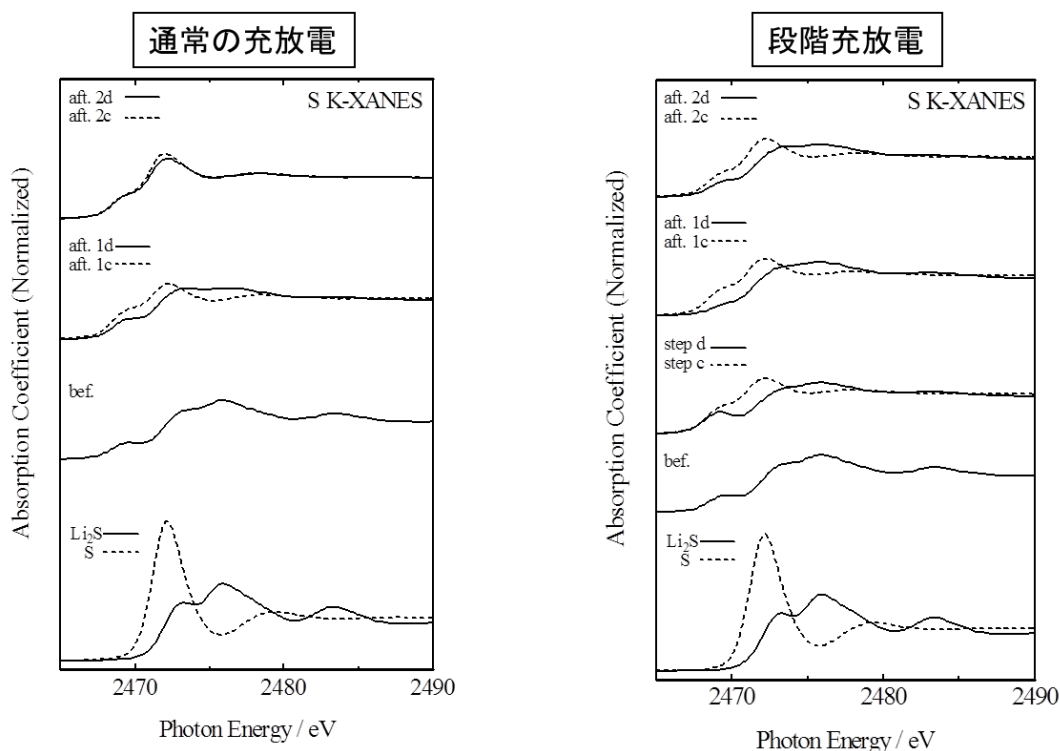


図 3.2-4-3-13 充電方法の違いによる $\text{Li}_2\text{S} : \text{FeS}=4:1\text{mol}$ サンプルの S K 端 XANES スペクトルの違い

以上の通り本事業で高容量の金属多硫化物の開発に取り組んできた。これまでに得た材料の活物質重量（反応電子数分の Li を含む）基準のエネルギー密度は最大 1300Wh/kg であり、材料の最終目標にはまだ遠いため材料探索はまだ継続する必要がある。中心金属の最適化と溶出を抑制したうえでの硫黄含有量の増加を今後継続する。

②硫化物の電極化

これまでに電極材料の探索とスクリーニングにおいては、PTFE バインダで結着した電極を用いていた。これはリチウムイオン電池用に良く用いられる PVdF の NMP 溶液と合成し多硫化物が反応し、塗布後に特性の低下がみられたためである。特に Li 含有材料では特性の低下が大きく、その一因が溶剤に含まれる水分であることが判明している。実用化を検討するに際し、大面積の電極を効率的に製造できる技術が必須であるため、導電材、バインダ、溶媒の選定を開始した。バインダに関しては過去の特許や論文を参考にスチレン系共重合体等を抽出し、それらを溶解可能な溶媒のスクリーニングを行った。溶媒は沸点が低すぎず、有毒性の少ないものから選んだ。バインダと溶媒を絞り込んだ状態で、 TiS_2 をモデル電極として試験を行い、導電材の種類とバインダシステムを最適化した。

次に $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{FeS}_x$ 複合体を用いて実際に電極の試作を行った。

③電池の設計と試作

実証すべき目標値である 300Wh/kg に余裕を持たせ、350Wh/kg を設計目標とし、下記の条件を仮定してセルの設計を行った。

実証用セル設計条件としては、積層型のラミネートセルで、電流密度が 3C 程度でもタブが安定し、溶断しないようなサイズを確保すること、Li の充てん量が充放電に必要な量の 3 倍あることなどを前提とした。この設計値に基づき、電極の塗工機などの仕様を決定し革新型電池製造装置を導入した。実際の製造工程では乾燥雰囲気で行えるほうが望ましいが、本検討に関しては装置群は製造者の安全の確保と、湿度による材料の特性への影響を防ぐために Ar グローブボックス内に格納され、合成した材料を大気非暴露で持ち込めば最終工程まで Ar 中で取り扱える。この装置を用いてラミネートタイプのセルを試作中である。現時点の成果の例としては、単板の電極の容量の測定値を用い Li が 3 倍過剰となるように調節したうえで、302Wh/kg 程度のエネルギー密度換算値を得た。電極群の体積を概算し、体積エネルギー密度は 400Wh/L 程度と見積もられる。電極密度が目標を下回っており、体積エネルギー密度の向上も含め最適化をさらに進め試作を継続している。

実証用電池の試作のためには電極材料も多量に必要となるため、これまで g 単位で得られていた電極材料を数百 g から kg 単位にスケールアップするための合成方法の検討にまず着手した。候補となる合成手法として、大型ボールミル、アトライターなどメカノケミカル合成が行える 3 種を抽出し検討した。

負極については金属 Li と Si の両者を候補として最適化を進めている。Si については②項で取り組みを行った結果と融合させる。Li については多硫化 Li の電解液への溶出をほぼ無視できるため、一般的な Li の課題の解決に向けて検討を開始した。まずは Li 表面の改質について着手し、充放電のクーロン効率が改善される兆候を確認した。さらに事業終了までに利用率 33% で十分長期サイクルを可能とする電極の設計に向けて取り組みを継続する。

現在は比較的大量合成が容易な $\text{Li}_2\text{S}-\text{FeS}_x$ 複合体をモデル材料として試作を進めている一方で、 $a\text{-NbS}_4$ についても電極化の検討を開始した。本事業終了までには両者の実証用積層型ラミネートセルを構築すべく検討を進めている。

以上の検討においては、材料科学者のみでは非晶質材料の詳細な解析と実証セルの設計と試作は難しかった。それぞれ異なる技術を有する研究者がうまく融合し、異なるテーマ間で議論を行うことによって材料開発から電極化まで行うことができた。

(3) 目標達成の見通しと根拠

300Wh/kg 達成向けに設計した電池のうち、電極については現在必要厚みの電極を作製完了、電極密度が約 50% であるためエネルギー密度の目標値クリアのためにさらなる厚膜化を行い、単層電極の実測値から積層ラミネートセルのエネルギー密度を見積もると 312Wh/kg となる。実証すべき目標値は達成できるが電極密度が低いままでは体積エネルギー密度が 400Wh/L を切る。現在活物質の粒径が小さいことが電極密度の上がらない主要因であると考えているが、ペースト粘度と乾燥条件の最適化で目標の電極密度に近づける端緒を得ている。目標の電極塗工が可能となれば、体積エネルギー密度も向上が期待できる。500Wh/kg を見通すためには、さらに厚膜化を推進する必要があるが、現実的な構成とするためには材料のエネルギー密度向上も必要である。具体的には硫黄の含有量（と容量密度）を現在の 1.5 倍程度とし、Li の過剰量を正極容量の 2 倍以下にすれば 490Wh/kg に達する。硫黄含有量の多い金属多硫化物の開発と負極の Li の充放電サイクル効率の向上により 500Wh/kg を見通しうると考えている。さらに将来 Si 負極を電極として 2000mAh/g 以上で使用できれば、500Wh/kg の達成と体積エネルギー密度向上に大きく貢献できると考えられる。

(4) 成果の実用化への見通しと課題

比容量として従来の酸化物系正極材料の約 5 倍の高容量を示しつつ、硫黄・硫化物系正極の実用化上の大きな課題であった充放電反応で生成する多硫化リチウム等の有機電解液への溶出を抑制し、有機電解液中での充放電が可能な系を見出し、硫黄・硫化物系正極の実用化に向けて大きく前進させることができたものと考えている。課題としては更なる高容量化はさることながら、長寿命化と高信頼性に向けた取り組みが今後必須となる。特に金属 Li 負極や Si 負極など高エネルギー密度負極の長寿命化に力点を置く必要がある。また安全性と生産性の観点から、高耐湿性・高耐熱性の材料探索を行う必要も高い。残課題は多いが、比較的課題が具体的であることと、特に負極の問題は硫黄系電池に限らず解決が要望される課題であることから、本事業終了後に継続して検討することで 2030 年頃に実用化に近づくと予想される。これらの技術開発において見出されると想定される技術は、現行の電池系の進展にも貢献できる可能性を有しており、電池全般の進歩も加速すると期待される。

3. 2-4-4 リチウム-空気電池

(1) 研究開発の目標と概要

非水系リチウム-空気電池(研究拠点:横浜国立大学)は、理論重量エネルギー密度 3,500Wh/kg (生成物重量当たり、今西、JST 報告資料 (2011) より)、理論体積エネルギー密度 6,186 Wh/L (負極のみ考慮、同) を有しており、数値的に高エネルギー密度蓄電池としてのポテンシャルが高い。そのため、革新型蓄電池候補の一つとして取り組むことにした。検討は、グライム系溶媒と Li 塩の LiTFSA との混合によりイオン液体に類似の物性を示す溶媒和イオン液体を対象として、不揮発性、不燃性、高 Li⁺イオン輸率などの安全面、特性面のメリットを生かし、かつ疎水化して解放系の空気電池に適用することにより、ポテンシャルを引き出して目標達成を目指す。

リチウム-空気電池として、溶媒和イオン液体を電解質に用いることにより、負極をリチウム金属およびグラファイトとする以下の電池反応が可逆的に生起する系の構築を目指す。



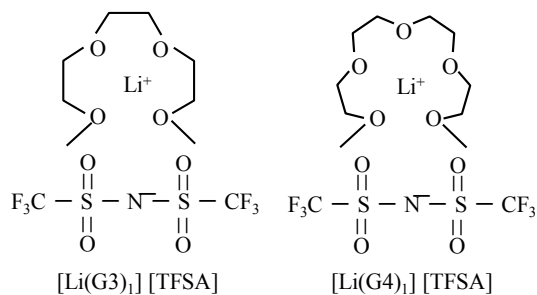
特に、溶媒和イオン液体および空気極の設計により実在空気に近い含水気体の利用の可能性を見極める。エネルギー密度 300Wh/kg、50サイクル以上の安定な充放電が可能なることを目標とする。

(2) 研究開発成果

本研究開発で検討の対象にする溶媒和イオン液体は、グライム誘導体とリチウム塩で構成する錯体である。溶媒和イオン液体は、混合することによりイオン液体に類似した性質を発現するもので、特徴は次の通りである。

- (a) 室温で液体
- (b) 難揮発性、難燃性
- (c) ~4.7V vs. Li/Li⁺までの優れた耐酸化性
- (d) 0.5 以上の高い Li⁺イオン輸率
- (e) 1mS/cm レベルの高いイオン導電性

構成概念の一例を示す。図の左は、トリグラ



イム G3 と LiTFSA との 1:1 錯体([Li (G3)] [TFSA])、右はテトラグライム G4 と LiTFSA の 1:1 錯体([Li(G4)] [TFSA])を示す。以下、グライム系溶媒和イオン液体と称す。

リチウム-空気電池は、

- (a) 電池の容量が正極 (空気極) の材料に依存しない
- (b) 非常に高いエネルギー密度を実現できる可能性を有する

というメリットがある反面、

- (a) 空気極から電解液が揮発
- (b) 正極反応の中間体である O₂ が電解液などの有機物を分解する
- (c) 負極に適合する電解液の還元安定性
- (d) 過電圧が大きい

という課題を有する。本研究開発では、従来指摘されていたリチウム-空気電池の諸課題、特に (a) (b) (c) の課題を、溶媒和イオン液体を電解液として用いることで解決し、有望な革新型蓄電池の候補とすることを目的とする。

また、(d)の課題はメディエータ型溶媒和イオン液体を電解液に添加することで解決することを目的とする。

このグライム系溶媒和イオン液体を電解液に用いて、それぞれの項目について、これまでに以下のような成果を得ている。

① 溶媒和イオン液体を電解質とした O_2 の還元・酸化反応の可逆性と反応機構の検討

電流電位曲線測定から O_2 の還元・酸化反応の可逆性について、電位走査範囲および溶媒和イオン液体の組成と反応可逆性との関係を明らかにした。

図 3.2-4-4-1 にトリグライムと LiTFSA との溶媒和イオン液体 $[Li(G3)_x][TFSA]$ を電解液に、グラッシーカーボン GC を電極に用いた系でのサイクリックボルタモグラム(CV)とトリグライム G3/TFSA 組成の影響を示す。

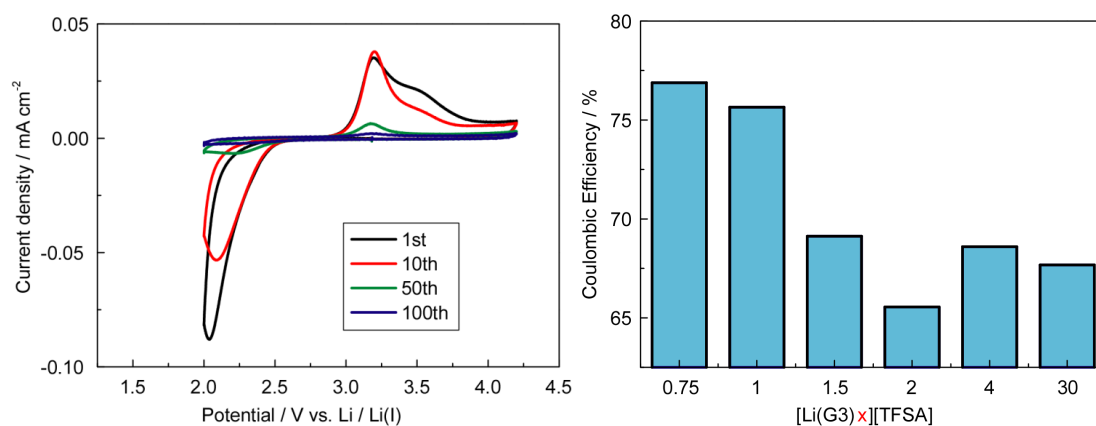


図 3.2-4-4-1 O_2 飽和 $[Li(G3)_1][TFSA]$ 中のグラッシーカーボン電極のサイクリックボルタモグラム(左図)と各種 $[Li(G3)_x][TFSA]$ ($x=0.75-3.0$) での 1 サイクル目のクーロン効率の比較(右図)

図 3.2-4-4-1 に明らかなようにトリグライムと LiTFSA との 1:1 溶媒和イオン液体電解液での CV は良好な反応可逆性を示した。また、右図に示すように、 $x=0.75$ 、 1.0 の溶媒和イオン液体系において、1 サイクル目のクーロン効率が他のグライム過剰系より優れていた。

ガスクロマトグラフ質量分析装置を導入し、電流電位曲線測定に同期させた発生ガス質量分析法(その場測定)を確立した。

溶媒和イオン液体中の酸素還元反応の中間体である LiO_2 (O_2 ラジカルの Li 塩) の溶解性を調べるために、回転ディスク電極を用いて検討を行った。図 3.2-4-4-2 のようにディスク電極(グラッシーカーボン) のレドックス応答は観測されたが、リング電極では電流応答が観測されなかった。たとえばディスク電極上で生成した還元反応中間体が電解液中に溶解すると、その一部はリング電極で酸化され、電流応答として観測される。この結果より、 LiO_2 の溶解性は極めて低いことが確認された。

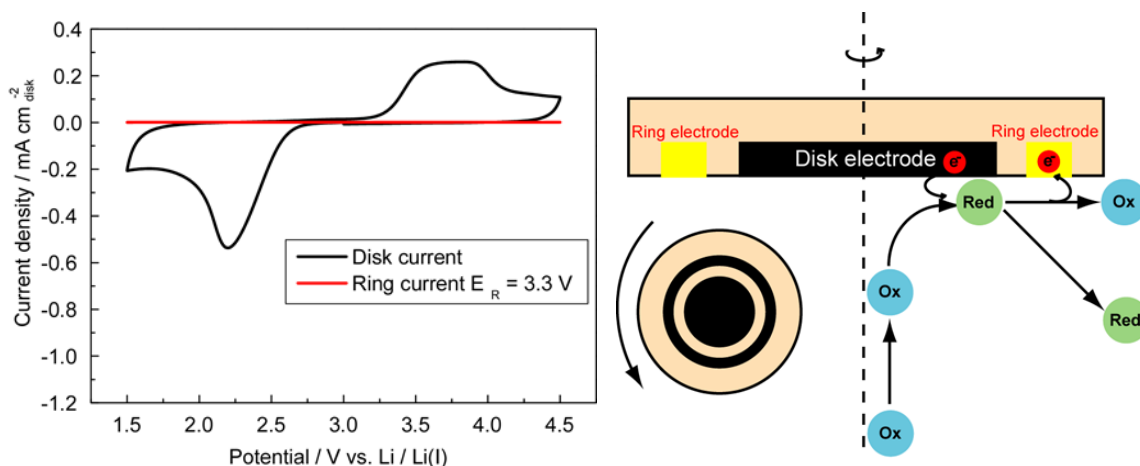


図 3.2-4-4-2 O_2 飽和 $[\text{Li}(\text{G}3)_1][\text{TFSA}]$ 中の回転ディスク電極の電流応答 (左図 ; 1000 rpm, 100 mVs^{-1}) と回転ディスク電極測定での電流応答イメージ図 (右図)

同様の検討をジメチルスルホキシドのようなドナー性が高い有機電解液で行った結果、電解質が濃厚な系では溶媒和イオン液体と同様に還元中間体の溶解が抑制されたが、希薄系ではリング電流が観測され、中間反応物である LiO_2 が電解液中に溶解した。また熱重量分析の結果から、リチウムイオンに対して多座配位するグライムを用いた濃厚電解液である溶媒和イオン液体の熱安定性(溶媒蒸発温度)は、単座または二座配位である有機溶媒に比べ高かった。さらに、充電時に発生したガスを電気化学/質量分析法を用いてその場分析したところ、溶媒和イオン液体は溶媒過剰系と比較し、過電圧の高い充電反応($\text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$)の際、溶媒あるいは集電体炭素の分解による CO_2 および O_2 生成も抑制された。具体的には溶媒和イオン液体では充電反応 (Li_2O_2 の分解反応) の際の CO_2 の発生が 4.3 V vs. Li 極程度まで抑制されるのに対し、グライム過剰系では 3.5 V vs. Li 極程度から始まることを明らかにした。

すなわち熱安定性(難揮発性)、酸化安定性が良好で、且つ酸素還元反応中間体の溶解性が低い溶媒和イオン液体の優位性が示された。

② 疎水性の高い溶媒和イオン液体の構築

リチウム塩のアニオンの構造を変化させる事によって新たな溶媒和イオン液体を調製した。図 3.2-4-4-3 (左図) は 30 °C, 90%RH 下における含水率の時間依存性を示したものである。アニオンの末端アルキル基のフッ素数が増えるのに従い、平衡状態に達した含水率は明らかに減少することが分かった。

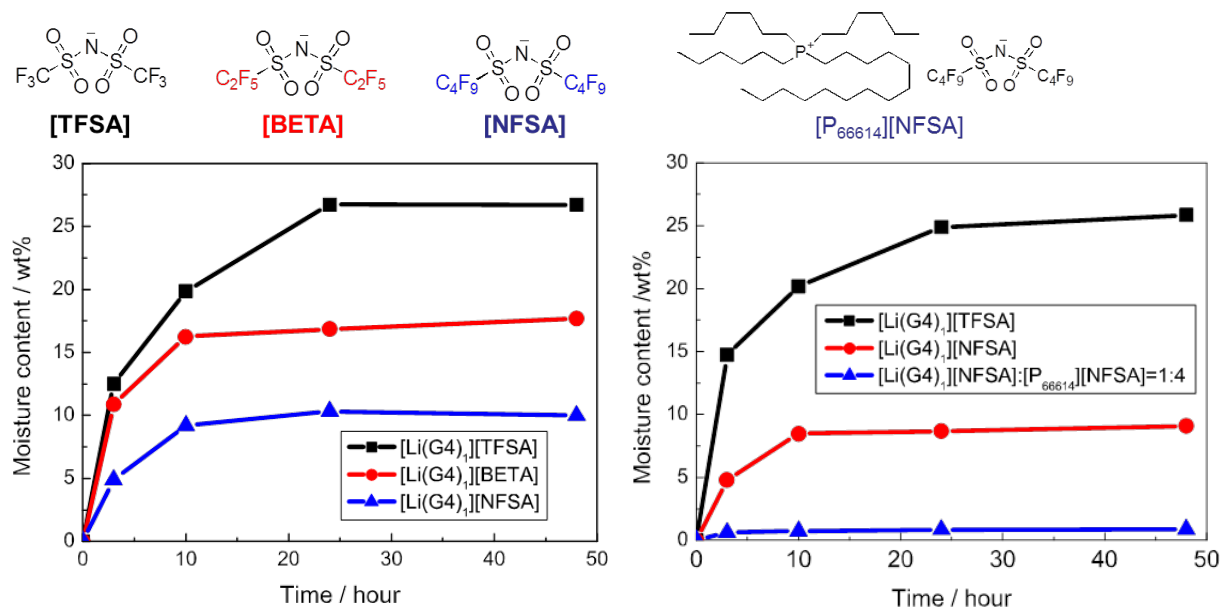


図 3.2-4-4-3 リチウム塩のアニオン変化させた際の含水率の時間依存性 (左図) と疎水性グライム錯体[Li(G4)]₁[NFSA]に疎水性イオン液体[P₆₆₆₁₄][NFSA]を添加した際の含水率の時間変化 (右図) (共に 90%RH, 30 °C)

またさらなる疎水化を試みるために最も疎水性であった[Li(G4)]₁[NFSA]に疎水性イオン液体である[P₆₆₆₁₄][NFSA]を添加する試みを行った。[Li(G4)]₁[NFSA]: [P₆₆₆₁₄][NFSA]=1:4 の場合、添加前に比べて 10 分の 1 程度まで含水率が低下した。

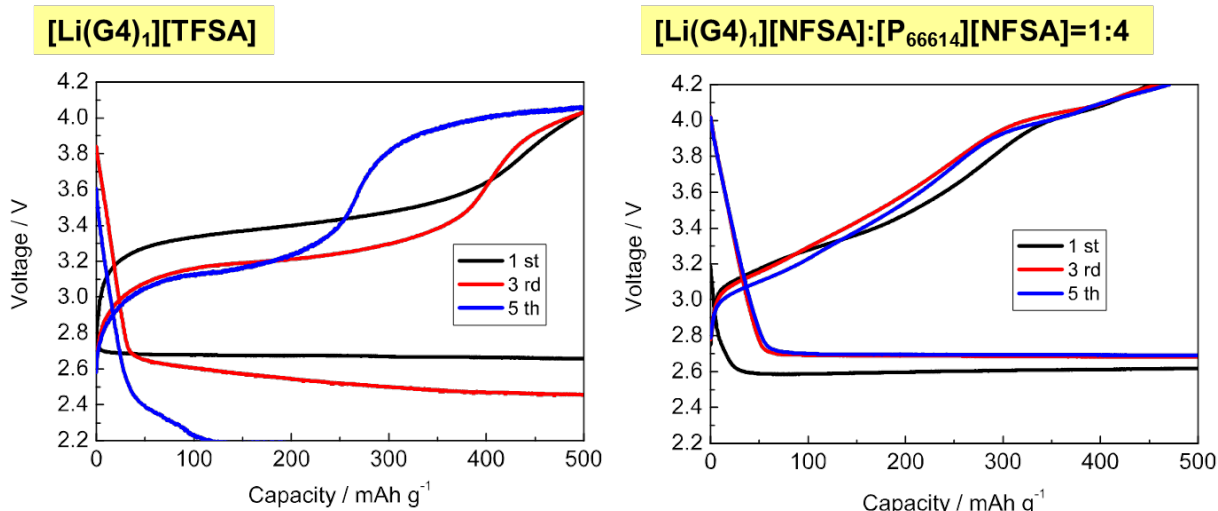


図 3.2-4-4-4 溶媒和イオン液体 $[\text{Li}(\text{G4})_1][\text{TFSA}]$ (左図)、疎水性電解液 $[\text{Li}(\text{G4})_1][\text{NFSA}] + [\text{P}_{66614}][\text{NFSA}] (= 1:4)$ を電解液として用いたセル (Li 金属 | 電解液 | $\text{Ketjen Black}/\text{O}_2$) の充放電試験結果 (30°C , O_2 存在下 28%RH)

その結果、図 3.2-4-4-4 左図のように加湿下 (28%RH) では $[\text{Li}(\text{G4})_1][\text{TFSA}]$ を用いたセルのサイクル特性は悪いが、このように疎水化させた電解液 ($[\text{Li}(\text{G4})_1][\text{NFSA}] + [\text{P}_{66614}][\text{NFSA}]$) は図 3.2-4-4-4 右図のように安定した充放電が観測された。

③ 溶媒和イオン液体を電解質とした金属リチウム電極の可逆性の検討

溶媒和イオン液体として LiTFSA とテトラグライムの 1:1 混合系の溶媒和イオン液体 $[\text{Li}(\text{G4})_1][\text{TFSA}]$ を電解質とした場合の 100 サイクル目の充放電電圧プロファイルと、クーロン効率の充放電サイクルに伴う変化を図 3.2-4-4-5 に示す。金属リチウム電極の 100 サイクル後も高い可逆性 (クーロン効率 > 90%) を確認した。また、グライム系溶媒和イオン液体はグライムが過剰に存在する 0.5M および 1M $\text{TFSA}/\text{G4}$ 電解液と比較し、クーロン効率が高く、リチウムの析出・溶解反応の可逆性が高いことを確認した。

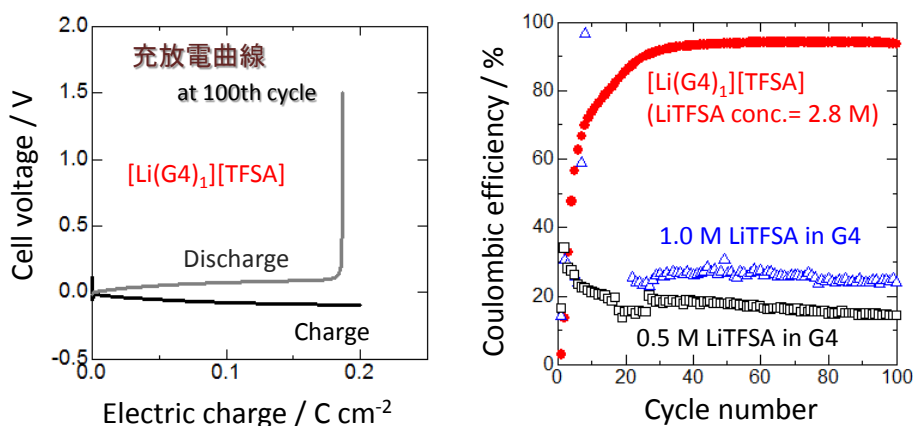


図 3.2-4-4-5 $[\text{Li}(\text{G4})_1][\text{TFSA}]$ 中での負極 Li の 100 サイクル目充放電電圧プロファイルとクーロン効率の充放電サイクルに伴う変化

④ 溶媒和イオン液体を電解質としたグラファイト電極の可逆性の検討

グライム系溶媒和イオン液体を電解液に用いた場合、グラファイトのインターカレーション・デインターカレーションが可逆的に起こることを見出した。トリグライムと LiTFSA の混合比率が 1 で溶媒和イオン液体となるが、溶媒和イオン液体を電解質とした場合、グラファイト電極の可逆的な充放電が可能であり、その可逆性はリチウムカチオンの溶媒和状態に関係することが示された。

また、リチオ化したグラファイトを電極に用いてフルセル試験を行った。図 3.2-4-4-6 左図はリチウム金属を対極としたハーフセル試験(Ar 雰囲気下)においてグラファイトをリチオ化した際の充放電試験である。このように電気化学的にグラファイトをリチオ化した電極をグローブボックス内で取り出し、フルセル(乾燥酸素下)に適用したものが図 3.2-4-4-6 右図である。負極にリチオ化したグラファイト、正極に炭素極を用いた場合でも、乾燥酸素雰囲気下の溶媒和イオン液体中において繰り返し充放電が可能であることが明らかとなり、溶媒和イオン液体を用いたリチウム-空気電池のフルセル作動の可能性が示唆された。今後は溶存酸素がグラファイト負極の電極反応特性に与える影響についても調査し、負極反応の観点からも更なる性能向上を目指す予定である。

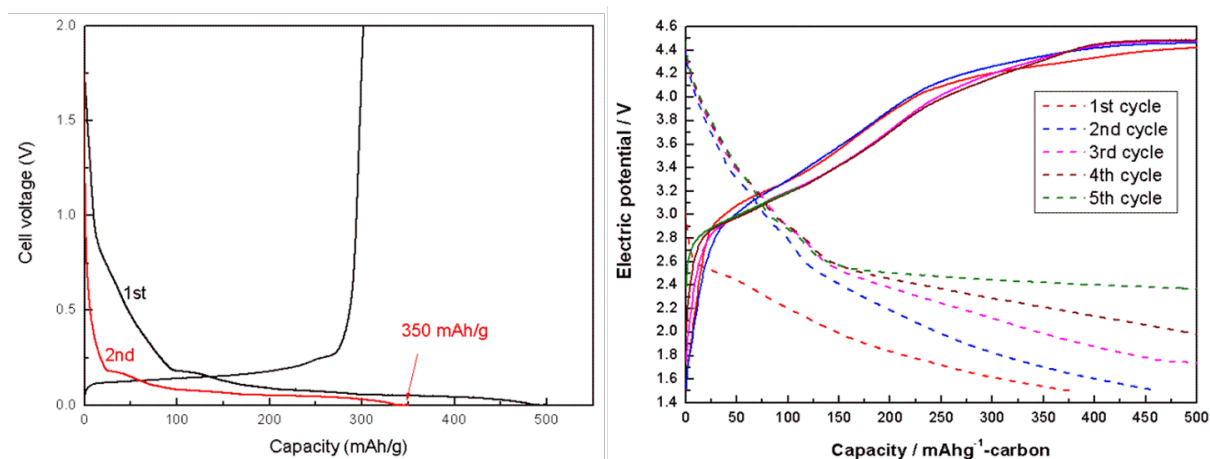


図 3.2-4-4-6 グラファイトのリチオ化過程 (左図) とフルセル ($C_6Li | [Li(G3)] [TFSa] | Ketjen\ Black/O_2$) の充放電試験結果 ($60\ ^\circ C, 500\ mAhg^{-1}$)

⑤ 空気極の構成部材の検討と作製

カーボンペーパーを集電体とした空気極を再現性よく作製できるようになった。また、水分をブロックし酸素透過度が大きい高分子膜の探索を行った。ポリエチレンはテフロン系高分子に比べ 1.4 倍もの酸素透過度を示したが、水蒸気は 8 倍も透過した。すなわち水蒸気をブロックし、酸素が透過できる最適な高分子はテフロン系高分子であった。(図 3.2-4-4-7 左図)

また、図 3.2-4-4-7 右図のように空気極のガス供給孔の内側にこの高分子膜を設置して充放電特性を調べたところ(乾燥酸素下)、数サイクルは安定に動作することが分かった。現在は加湿雰囲気下での充放電サイクルを重ねている。

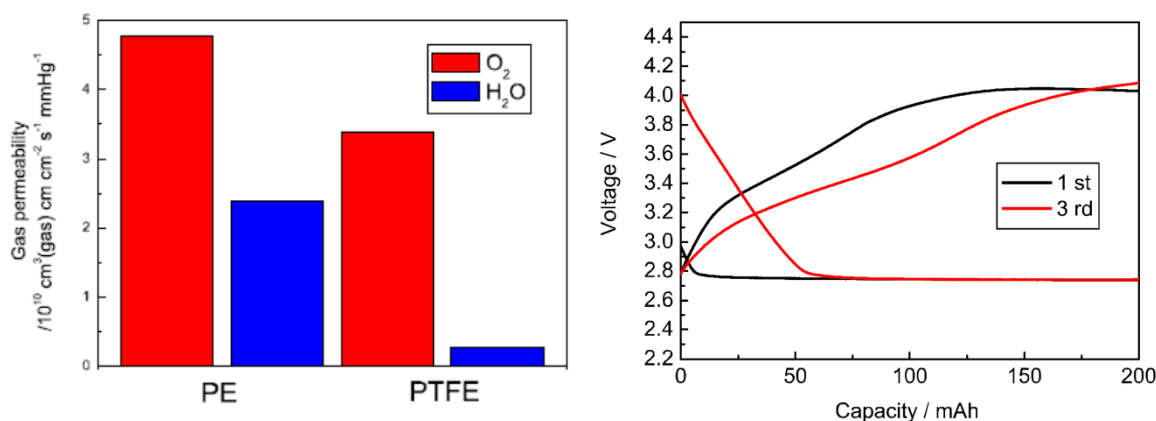


図 3.2-4-4-7 30 °C におけるポリエチレン(PE)膜とテフロン系高分子(PTFE)膜の O₂ と H₂O の透過性 (左図) と PTFE 膜を O₂ 極に貼ったセル (Li 金属 | [Li(G4)₁][TFSA] | Ketjen Black/O₂) の充放電結果 (右図)

⑥ (リチウム (グラファイト) / 溶媒和イオン液体 / 空気極) セルの充放電試験

市販の空気電池専用セルを用い、純酸素雰囲気下で充放電試験が実施可能な実験設備を構築した。上記で作製した空気極を用い、(リチウム / 溶媒和イオン液体 / 空気極) セルの充放電が可能であることを確認した。

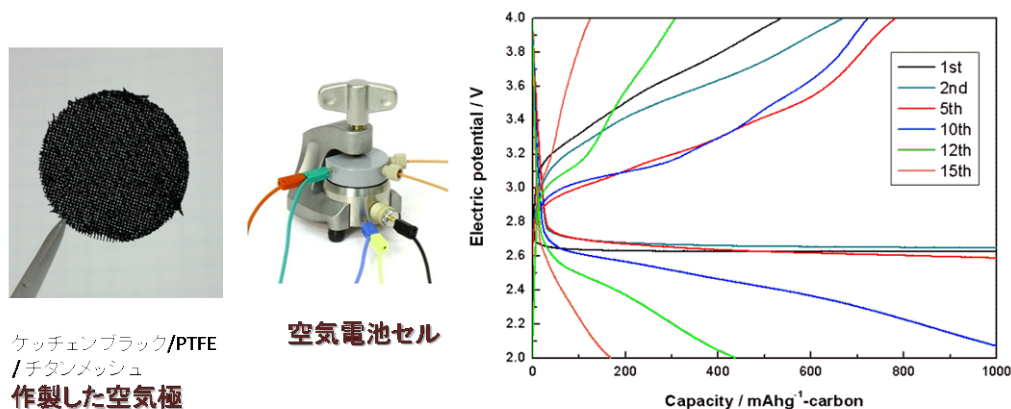


図 3.2-4-4-8 作製した空気極を用いた空気電池試験セル (Li / [Li(G3)₁][TFSA] / Ketjen Black / O₂) と充放電電圧プロファイル (60 °C)

図 3.2-4-4-8 にケッチェンブラック(KB)、結着剤 PTFE、集電体 Ti メッシュで構成された空気極と、KB 空気極、LiTFSA/トリグリム(G3)の 1:1 混合系([Li(G3)₁][TFSA])電解液、Li 負極で構成した空気電池試験セルの外観、および試験結果である 60 °C、充放電電流密度が 250mA/g での充放電結果を示す。溶媒和イオン液体を電解液に用いたリチウム-空気電池では、繰り返し充放電が可能であることが明らかになった。また、別途、空気極の XRD 測定により放電生成物 Li₂O₂を確認した。しかし、充放電サイクルとともに充電過電圧が高くなり、15 サイクル程度で充放電容量は著しく低下した。

空気極の過電圧が大きいことが充放電特性の低下の要因であった。この過電圧を抑えるためにメディエータ（具体的にはヨウ素レドックス対）型溶媒和イオン液体を電解液に添加する試みを行った（図 3.2-4-4-9）。このレドックス対は O_2 -ラジカルに対し安定であった。また充放電試験をした結果、低サイクルでは過電圧の低下が確認され、60 サイクル以上充放電が可能であった。

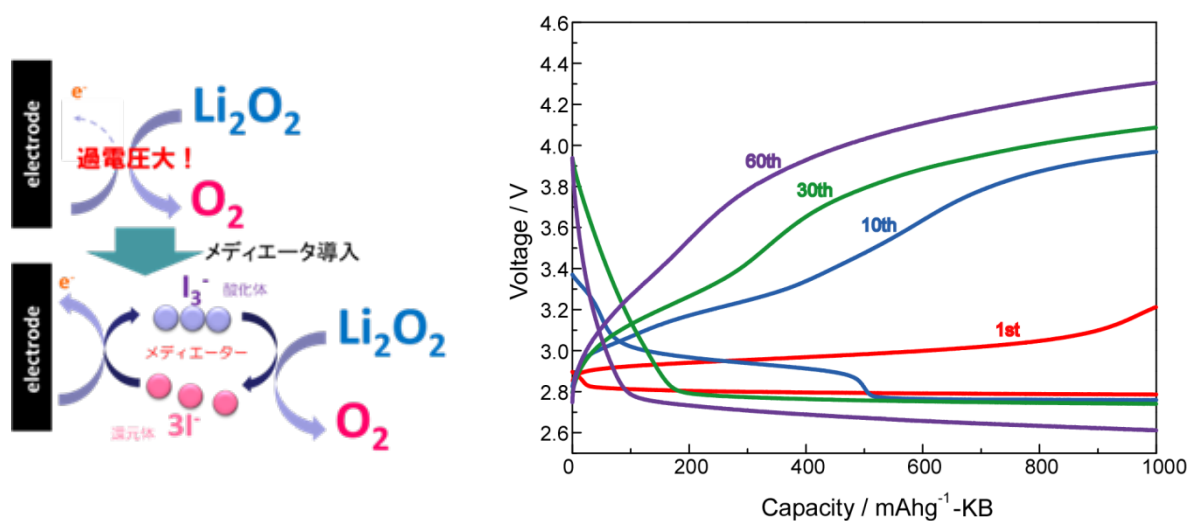


図 3.2-4-4-9 メディエータ導入による過電圧低下のイメージ図（左図）とメディエータ（ $[Li(G4)_1]I$ ）を添加したセル（ $Li | 50mM [Li(G4)_1]I$ in $[Li(G4)_1][TFSA] | Ketjen Black / O_2$ ）の充放電試験結果（右図）

この結果、重量エネルギー密度については 185 Wh/kg 相当の確認結果を得ることができた。今後本研究事業終了までに空気極の結着剤・集電体、電解液等材料構成の適正化を進め達成目標を 281 Wh/kg として検証を継続する。

3. 2-4-5 多価金属蓄電池

(1) 研究開発の目標と概要

本開発では、資源的に有利であり、高い容量と比較的低い酸化還元電位を有するマグネシウム金属を負極として用い、そのポテンシャルを有効に利用出来る電位窓の広い新規イオン液体電解質材料、多電子移動可能な正極材料の開発、電極界面反応の制御に取り組む。RISING解析プラットフォームと緊密に連携して、反応機構を明確にししながら効率的に材料の絞り込みを行い、希少金属を用いない500 Wh/kgを見通せ、コスト的にも優位性をもつマグネシウム電池およびマグネシウム空気電池の開発を行うことを目的とする。

このデバイスを実現するためにはマグネシウム金属イオンが高速に動く反応場を構築する必要がある。そのためには、従来のマグネシウム電池の最大の問題点の1つである、不安定で電位窓の狭い電解質に代わり、全く新しい設計思想に基づく電位窓の広い新しい中温型電解質材料を開発する。多電子移動可能な容量の大きい正極活物質の開発、および、高性能空気極の開発を行う。さらに、電極/電解質界面での反応をナノレベルで制御することによって電池の長寿命化をはかる。これにより、高エネルギー密度マグネシウム電池およびマグネシウム空気電池の開発が可能となる。各項目の詳細は後述するが、開発する電池の概念図を図3.2-4-5-1に示す。

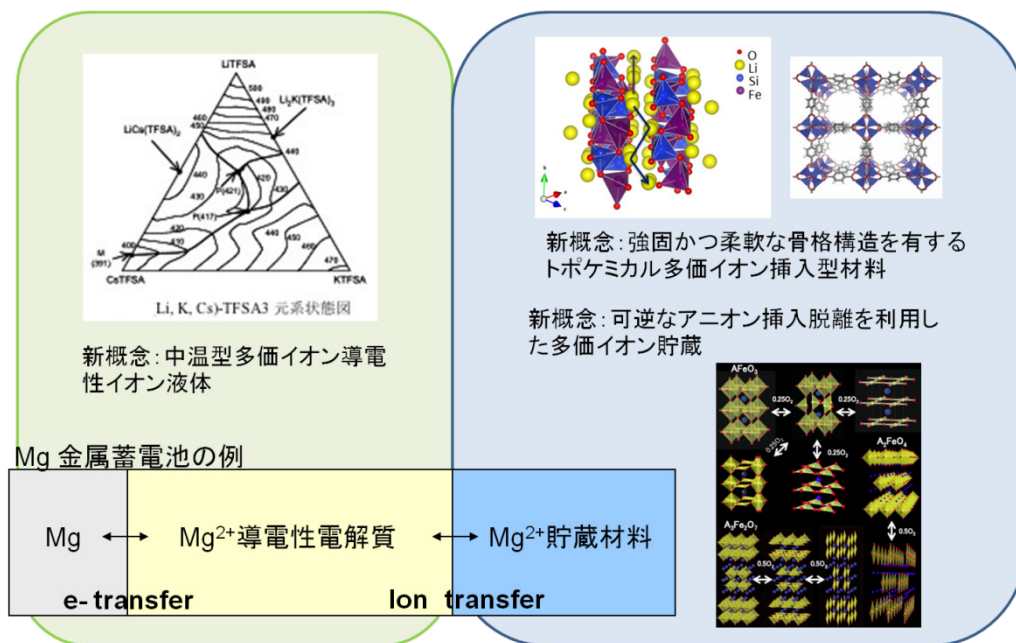


図3.2-4-5-1 金属多価イオン実現のための新しい概念

研究開発方針の策定および実施にあたっては、京都大学から大学院エネルギー科学研究科、大学院人間・環境学研究科、大学院工学研究科、大学院理学研究科、化学研究所等の所属教員が研究員として参画している。教員の専門分野は、電気化学、材料化学、物理化学、固体物理学、無機構造科学等、広範囲にわたっており、異分野の力を結集させ、マグネシウム電池開発に取り組んでいる。これは正・負極、電解質それぞれの特徴を把握し、開発することが必須であることから、必要不可欠な研究体制であり、さらに高度解析技術開発グループと連携することで、開発スピードの向上をはかっている。研究開発の各分担、およびアウトプットイメージを図 3.2-4-5-2、

図 3.2-4-5-3 に示す。

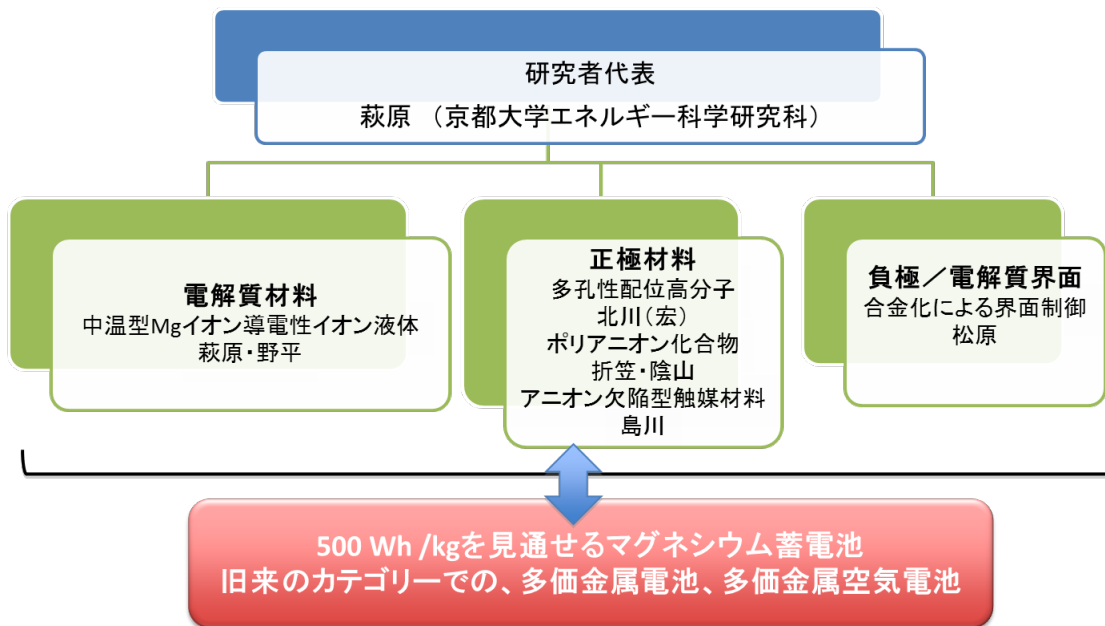


図3.2-4-5-2 本研究開発チームの分担内容

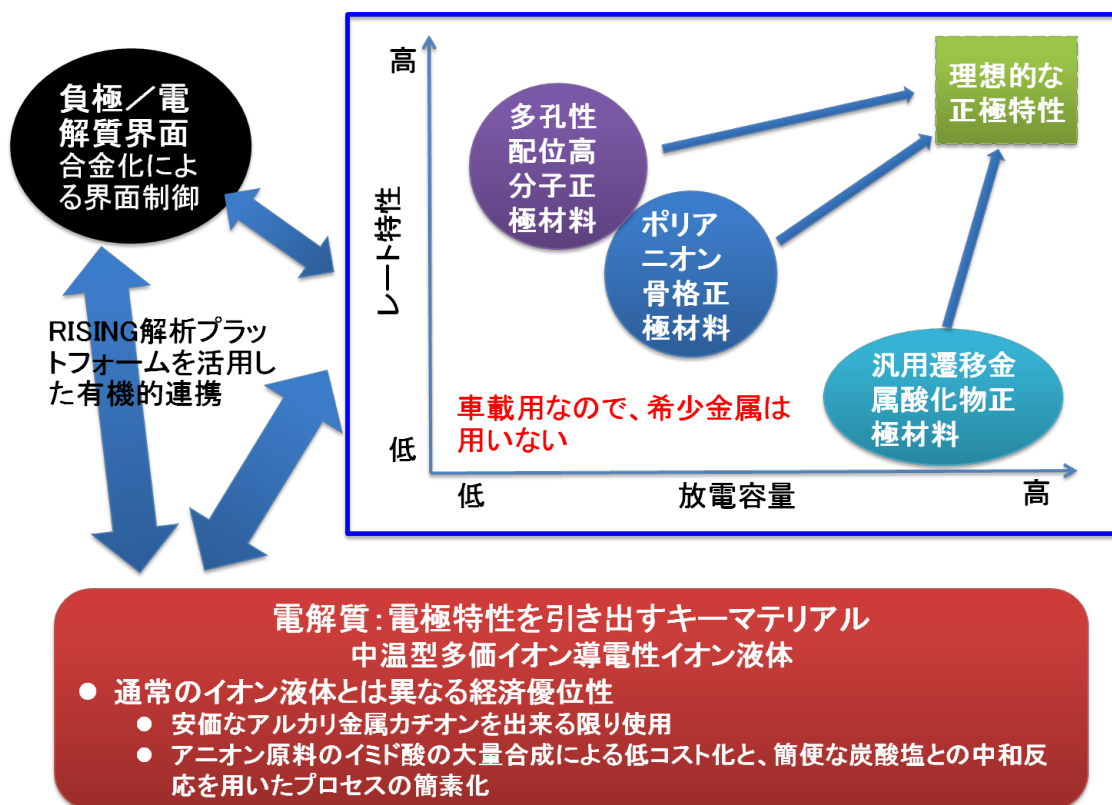


図3.2-4-5-3 本研究グループの開発スキーム

本開発は平成 24 年 10 月に開始されたものであるが、電解質グループによって開発された新規マグネシウム電池に有望な電解質は各グループへ展開され、その正極、負極材料の開発のための基盤情報を獲得するために用いられた。また、高度解析技術開発グループとの連携を同時に進め、

マグネシウム金属・電解質界面の構造について検討した。

・これまでの同種研究と比べたベンチマーク（特許マッピングおよび論文検索の結果）

国内外の特許出願状況については、多価イオン電池関連の日米欧中韓台加への出願件数は総計212件である。出願人別では1位のソニーが35件、2位の北米トヨタが19件となっている。解決する課題別に分類した場合、エネルギー密度増大が121件と最も多く、耐久性・保存性が80件、低コスト化が70件となっている。また、解決手段としては正極が115件、電解質が113件である（複数付与があるため、総計件数を超える）。

① 電解質

高エネルギー密度化の観点で、電解質の酸化分解に対する電位窓が広いことが望ましい。図3.2-4-5-4には報告されているマグネシウム系電解質の酸化分解電位窓である。これまで報告されている電解質は電位窓が3.5 V以下であることがわかる。また、これらの電解質は塩素、臭素、テトラヒドロフランを含み、実用上の観点からも安全性に問題がある。本研究事業で開発した中温型イオン液体は5Vを超える電位窓を有しており、安定性が高いことから実用性が高い電解質である。

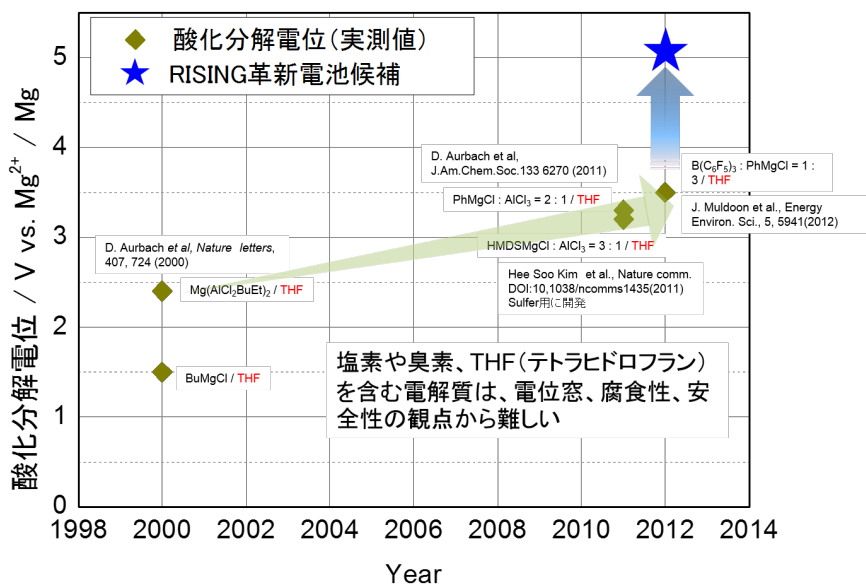


図 3.2-4-5-4 マグネシウム二次電池用電解質のベンチマーク

② 正極

本プロジェクトで想定する電池系ではマグネシウム金属を負極として用いるため、エネルギー密度は正極によって決まる。そのため、正極の作動電位向上および充放電容量の向上は必須である。マグネシウム二次電池正極開発動向をまとめたものを図3.2-4-5-5に示す。2000年に発表されたMo₆S₈正極以来、いくつかの報告例があるものの、安定にマグネシウムイオンが挿入脱離かつ、Mo₆S₈の性能・耐久性を上回る正極材料は見つかっていないのが現状である。また、見か

けの性能が高い正極材料も急速に劣化するまたは、水を含んでいる材料のため実用化に不向きである等の問題がある。一方、本研究事業で見出した正極材料は実作動に耐えうる材料であり、既発表の正極材料の性能を上回るエネルギー密度を有し、実用化が可能な材料である。

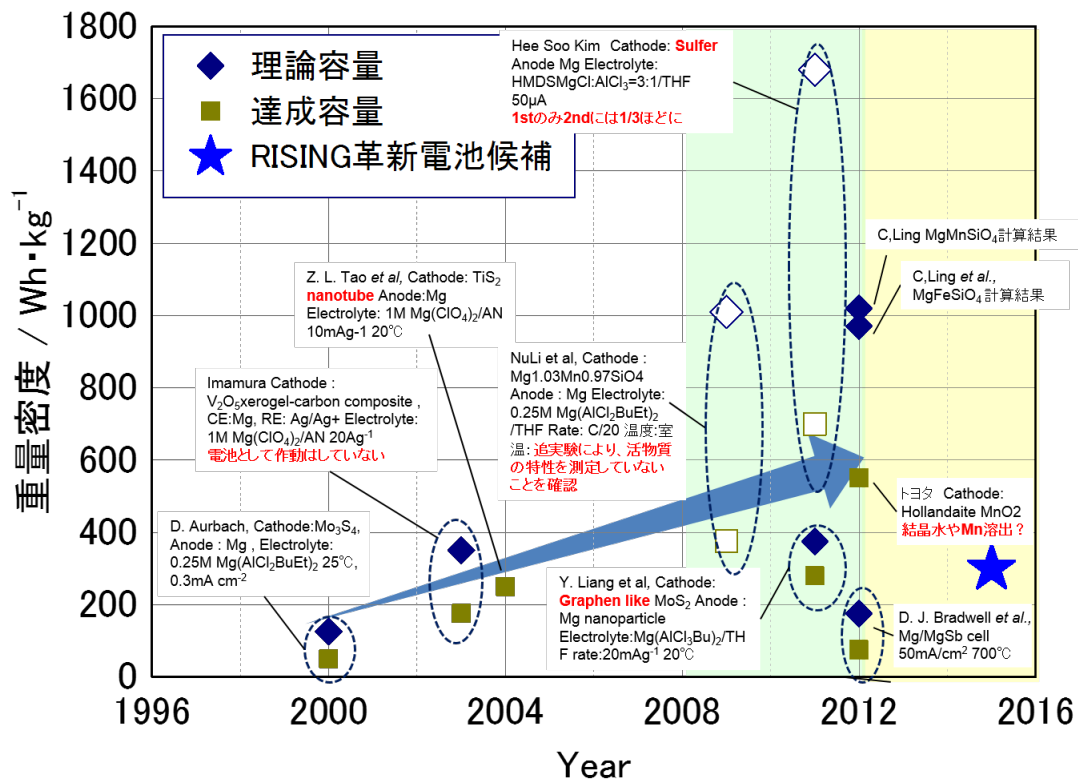


図 3.2-4-5-5 マグネシウム二次電池正極のベンチマーク

(2) 研究開発成果

① 中温型多価イオン導電性イオン液体の開発

本研究では、マグネシウム電池、さらにはマグネシウム空気電池のポテンシャルを最大限引き出すことのできるイオン液体電解質の開発を行った。従来の研究では、化学的に不安定で正極側の電位窓が狭い Grignard 電解質や臭素・塩素含有電解質が用いられてきており、必然的に起電力の小さな電池しか構築することができなかった。また、多くの場合、有機溶媒が使用されており、揮発性・可燃性を有することから安全性の問題も指摘されていた。このような有機電解液の持つ欠点を克服するために、リチウムイオン電池の研究においては不燃性・不揮発性という特長を有する「室温イオン液体」を用いることが検討されているが、「低い導電率、高い粘性、高コスト」といった問題のため実用化は進んでいない。そこで、中温イオン液体「混合 AMTFSA、混合 AMFSA」に着目して、マグネシウム電池に最適な組成のイオン液体を開発した（ここで、AM=アルカリ金属、TFSA=ビストリフルオロメチルスルフォニルアミド、FSA=ビスフルオロスルフォニルアミドを意味する）。また、作動温度領域を低温側へ広げることを目的として、有機カチオンを含む新たなイオン液体の開発も行った。研究開発を行う際には、有望なイオン液体を負極および正極の研究開発チームに随時供給し、電極反応との相性に関するデータをフィードバックすることで、電池性能に優れたイオン液体開発を効率的に進めた。

まず、(Cs,Mg)TFSA 系について検討した。Cs(TFSA)と Mg(TFSA)₂の混合比を変化させた際の融解挙動を DSC により測定し、状態図を作成した(図 3.2-4-5-6)。その結果、Mg(TFSA)₂:Cs(TFSA)=10:90 において最も低い融点 395 K (122℃)を示した。また、Mg(TFSA)₂:Cs(TFSA)=0:100, 10:90, 20:80 の組成における粘性率とイオン伝導率を、423-523 K において測定した。図 3.2-4-5-7 にイオン伝導率の温度依存性を示す。Cs(TFSA)の割合が大きいほど、また温度が高いほど、イオン伝導率は高くなった。Mg(TFSA)₂:Cs(TFSA)=10:90 の組成では、473 K (200℃)において 20.3 mS cm⁻¹ と十分な値を示した。また、粘性率も 473 K (200℃)において 23 cP と十分低い値を示した。

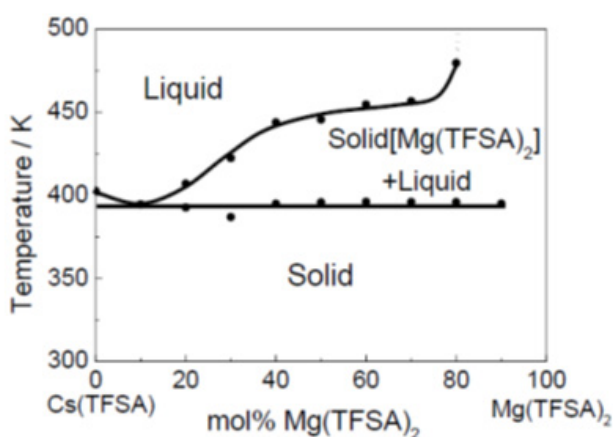


図 3.2-4-5-6 Mg(TFSA)₂-Cs(TFSA)二元系状態図

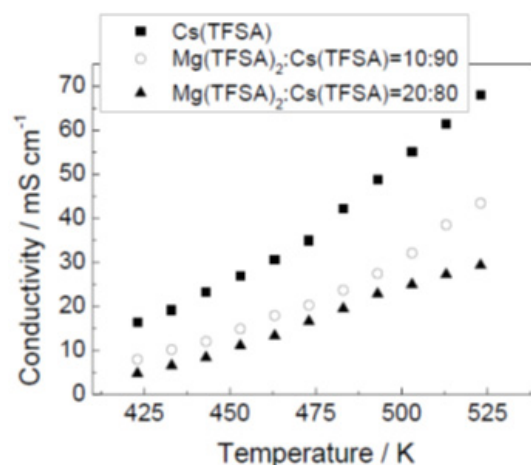


図 3.2-4-5-7 イオン伝導率の温度依存性
Mg(TFSA)₂:Cs(TFSA)=0:100, 10:90, 20:80 mol%

次に、このイオン液体について 200°C で電気化学窓を測定した。その結果、約 5 V と広いことを確認したが、Mg 単体の析出が困難であることが明らかとなった。そこで、Li[TFSA] を添加し、Mg[TFSA]₂-Li[TFSA]-Cs[TFSA] 系として検討を行った。図 3.2-4-5-8 に、この系において、Li[TFSA] 濃度(x) を、1, 5, 10, 15, 20 mol% と変化させた場合の Ni 電極のサイクリックボルタモグラムの示す。ここで、x の値が大きくなるほど、還元電流が大きくなっていることが分かる。図 3.2-4-5-9 に x=10 のイオン液体中において、0.03 V vs. (Li⁺, Mg²⁺)/Li-Mg で 3 時間の定電位電解により得られた電析物の SEM 像を示す。球状の析出物が認められ、X 線回折により Mg 金属であることを確認した。

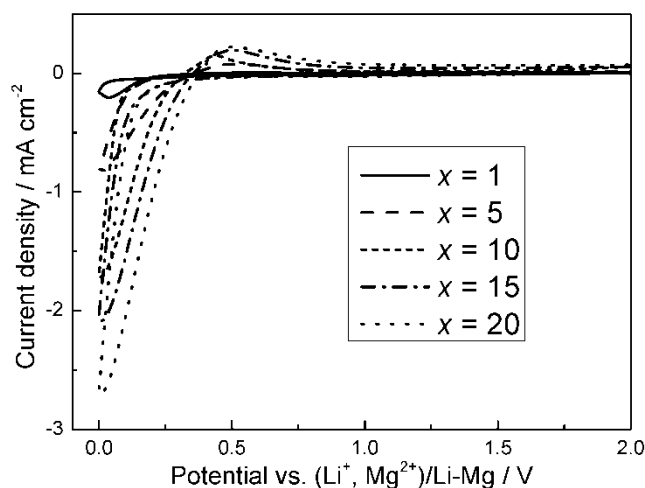


図 3.2-4-5-8 Mg[TFSA]₂-Li[TFSA]-Cs[TFSA] 系におけるサイクリックボルタモグラム。温度:170 °C、Mg[TFSA]₂ 濃度:10 mol%、Li[TFSA] 濃度:x mol%、Cs[TFSA] 濃度:(90-x) mol%。

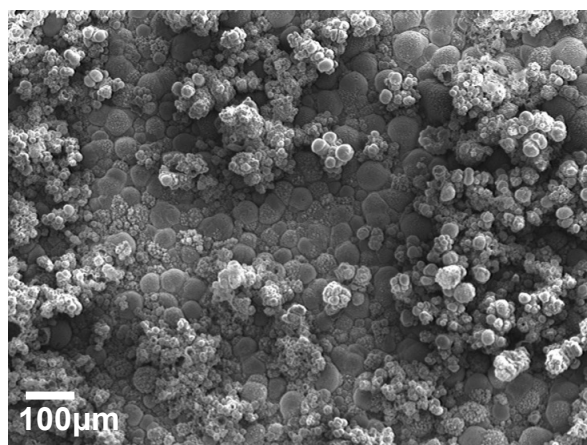


図 3.2-4-5-9 Mg[TFSA]₂-Li[TFSA]-Cs[TFSA] 系から得られた電析物の SEM 像。温度:170 °C、電位:0.03 V vs. (Li⁺, Mg²⁺)/Li-Mg、時間:3 hour、Mg[TFSA]₂:Li[TFSA]:Cs[TFSA]=10:10:80 mol%。

作動温度領域を低温側へ広げるために、還元耐性が高く、耐熱性も良い C₃C₁pyrr (N-methyl-N-propylpyrrolidinium) カチオンに着目し、Mg[TFSA]₂:[C₃C₁pyrr][TFSA] 二元系イオン液体の物性と電気化学特性を評価した。モル比が Mg[TFSA]₂:[C₃C₁pyrr][TFSA] = 0:100~30:70 の組成におけるイオン伝導率の温度依存性を図 3.2-4-5-10 に示す。イオン伝導率は Mg[TFSA]₂ の割合が増えるほど低下し、また温度が高いほど増大した。イオン伝導率の温度依存性はアレニウス式には従わず、VTF 式により良くフィッティングできた。次に、Mg[TFSA]₂:[C₃C₁pyrr][TFSA] = 10:90 中、25°C におけるニッケル電極(卑な電位領域)とグラッシーカーボン電極(貴な電位領域)のサイクリックボルタモグラムの図 3.2-4-5-11 に示す。この結果から、

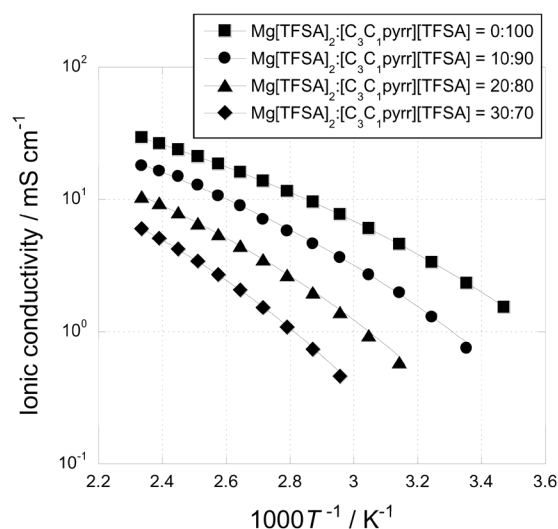


図 3.2-4-5-10 Mg[TFSA]₂:[C₃C₁pyrr][TFSA] 系イオン液体のイオン伝導率の温度依存性。Mg[TFSA]₂ 組成 = 0, 10, 20, 30 mol%。

このイオン液体の電気化学窓は約 5.7 V であることが分かった。しかし、マグネシウム金属の析出は確認されなかった。一方、Li[TFSA]を添加することにより、温度 150°Cおよび 120°Cにおいてマグネシウム金属が析出することを確認した。

(高度解析技術の適用による解析事例1) 全散乱測定・PDF解析によるTFSA系電解質のMgイオンの配位構造解析

TFSA系電解質は、比較的低い融点と高いイオン伝導率、および広い電気化学窓を有し、さらにLi存在下でのMg電析が報告されているが、Mg析出機構の解明には至っていない。そこで、高度解析技術を適用させ、Li存在下での電解質中のMgの配位構造と電析との相関について解明を試みた。

高度解析技術開発グループで開発中のSPring-8の高エネルギーX線を用いた全散乱測定による電解質構造変化の可視化技術を用い、電解質中の電析機構解明および電解質特性改善にアプローチした。電解質の全散乱測定よりPDF解析を行い、そのPDFデータに対し逆モンテカルロ(Reverse Monte Carlo, RMC)シミュレーションを行い、得られた3次元構造からLiやMgの配位構造を解析した。従来RMCシミュレーションは、少ない構成元素から構成されるガラス・液体などの非晶質構造解析に用いられ、複雑なイオン分子を持つ液体構造などには適用されない。これはRMCがポテンシャル計算を使わず、イオン分子を維持したままシミュレーションできないためである。そこで電解質構造をRMCシミュレーションと分子力学(Molecular Mechanics, MM)シミュレーションの組み合わせにより構築する手法を確立し、適用した。これは、同様の電解質構造の解析ではMDシミュレーションにより試行錯誤で液体構造を構築していく手法に対し、PDFデータを再現するRMC-MMによる構築法であり、中温型イオン液体の新規構造解析手法として有用である。

実験は熔融塩を2 mm径のキャピラリーに封入し438Kまで加熱し熔融させた後、SPring-8の高エネルギーX線を用いて全散乱測定を行った。得られた全散乱データに吸収、偏光因子、バックグラウンド、コンプトン散乱の補正および原子形状因子による規格化を行い、構造因子 $S(Q)$ を求め、フーリエ変換することによりPDFデータを得た。さらに、アニオンが2種類の異性体を持つことが知られているため、He-Neレーザー(波長632.8nm)を用いてラマン分光実験を行い、その比率を求めた。高エネルギーX線全散乱測定データ、ラマン分光データを用いて、RMC-MMシミュレーションを行い、得られた3次元構造からLiやMgの配位構造を解析した。

カチオン(Li, Mg, Cs)比率の異なるTFSA系電解質について、全散乱測定より得られたPDFデータは、RMC-MMよりPDFデータを再現したモデルと良い一致を示した。このRMC-MMの液体構造を詳細に解析したところ、図3.2-4-5-12に示すようにMgイオン周りのアニオン(N原子をアニオンと仮定)相関に変化が見られた。これは電解質の中にLiイオンを加えることにより、ア

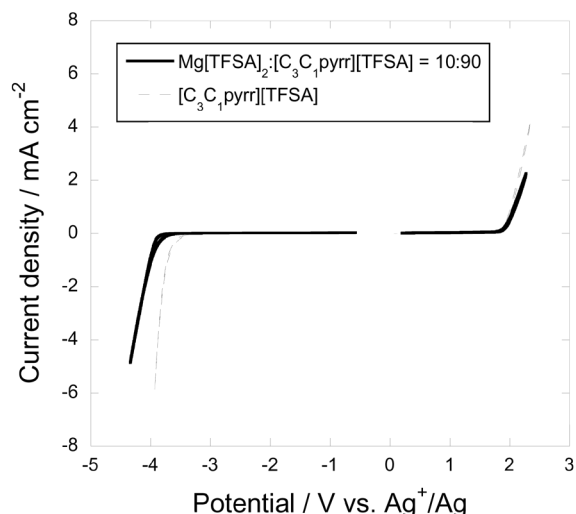


図 3.2-4-5-11

Mg[TFSA]₂:[C₃C₁pyrr][TFSA]=10:90 mol%のイオン液体中におけるサイクリックボルタモグラム。作用極: Ni(卑な電位領域)、GC(貴な電位領域)。走査速度: 10 mV s⁻¹。温度: 25°C。

ニオンがMgイオン周りから離れたことを示唆している。これにより、異なるイオン半径・電荷を持つカチオンの組み合わせでMgイオンまわりのアニオンの配位が変わり、Mgまわりに自由体積が増え、Mg電析も促進されることが考えられる。さらに、図3.2-4-5-13に示すように、Mg周りのアニオンの配位数とその配位数を補償する距離の関係をプロットしてみると、Liイオンが存在しない場合は3.5Å付近で1つのアニオンを配位させているのに対し、Liイオンが存在する場合は3.8Å付近まで補償距離が伸びていることが分かる。その差は2配位でも残り、3配位までいくと差が消えている。これはMg周りに局部的に自由体積が生じていることを示している。このように高度解析技術開発グループの解析手法を適用することによりカチオン周りの配位環境解析が可能となり、電解質構造とMg電析の相関を明らかにすることに成功した。カチオン比率のコントロールによる優れた特性を持つ電解質の開発を設計指針として提案できる。

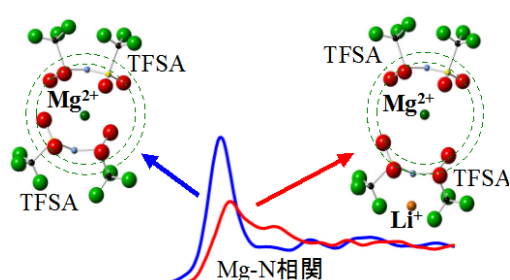


図 3.2-4-5-12 RMC-MM より得られた TFSA 系電解質の Mg-アニオン相関(N 原子をアニオンの中心と仮定。青色 : Li イオンなし、赤色 : Li イオンあり)と、その構造モデル。

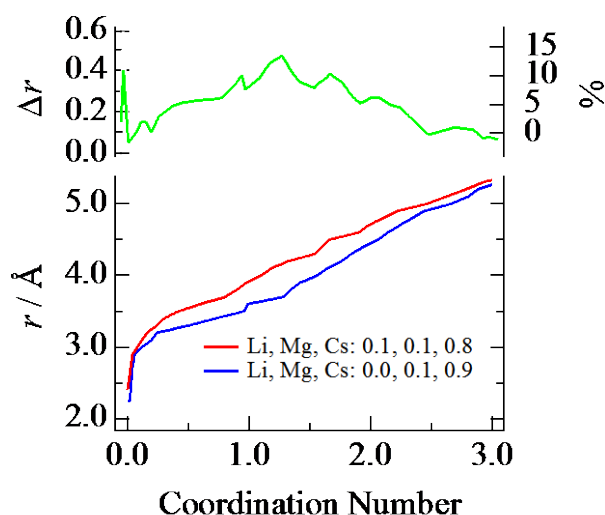


図 3.2-4-5-13 TFSA 系電解質中の Mg 周りのアニオン配位数と配位数補償距離の関係
青色 : Li イオンなし、赤色 : Li イオンあり

(高度解析技術の適用による解析事例2) その場 X 線吸収分光法によるマグネシウム析出時の電極/電解質界面の観測

電解質の解析はこれまでに、ラマン分光法を中心に電解質バルク構造の解析が主として行われており、マグネシウム析出・溶解過程を直接観測した例はほとんどない。本研究開発ではその場 X 線吸収分光法により、マグネシウム析出時の電極/電解質界面のその場観測を行うことでマグネシウム析出溶解反応の支配因子解明を試みた。本手法では電解液中のマグネシウム周りの電子・局所構造を、なおかつマグネシウム析出過程で測定できる。測定セルの概要を図 3.2-4-5-14 に示す。Si₃N₄ を 100 nm まで FIB にて加工した面を X 線入射窓として、

Photon-in Photon-out の蛍光 X 線計測を行うことができる。実際にはこのセルを真空チャンバーへ導入し、測定セル中のみ溶液が存在した状態である。

図 3.2-4-5-15 (a) は Mg(TFSA)₂/Triglyme を用いた差異のマグネシウム析出過程における Mg K-edge EXAFS の動径構造関数である。メインのピークは主にマグネシウム周りに配意している溶媒の O との結合に対応していると考えられる。マグネシウムの析出過程で、すなわち電位を卑にシフトした際にピーク強度の減少が見られた。これは溶媒和した Triglyme が脱溶媒和していく過程を反映していると推定される。

一方で、従来からマグネシウム析出が報告されている Mg(AlCl₂EtBu)₂/THF を用いた場合の結果を図 3.2-4-5-15 (b) に示す。電位を卑にシフトさせた際もピーク強度に変化が見られなかった。この結果はマグネシウム析出の際に二核錯体の構造を保ったまま、析出反応が進行していることを示しており、従来の報告例とは異なっている。本手法はこれまで観測できなかったマグネシウム析出時の電解質の構造を解析する手法として非常に有効である。

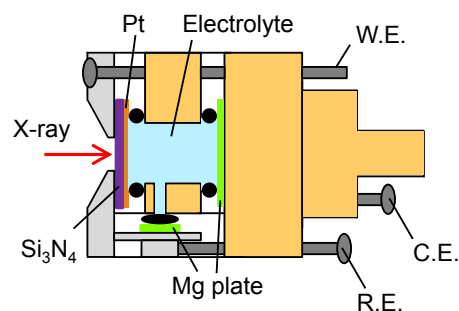


図 3.2-4-5-14 オペランド軟 X 線吸収分光測定用セルの概略図

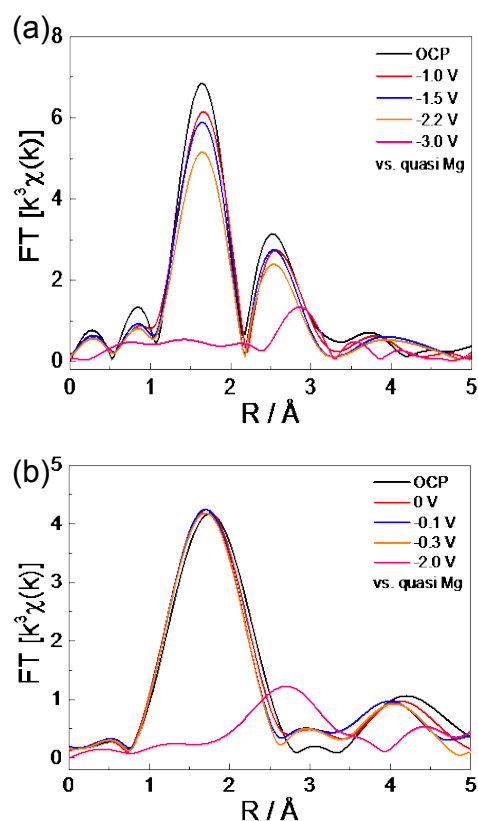


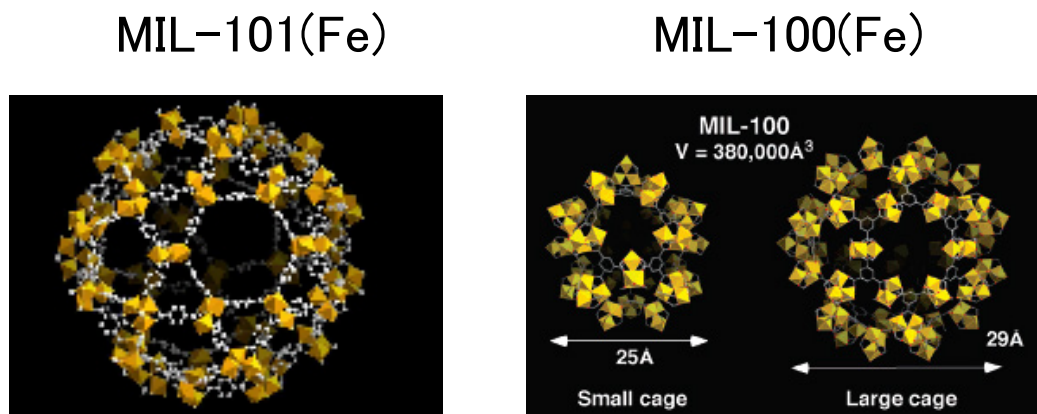
図 3.2-4-5-15 (a) Mg 析出過程の EXAFS 動径構造関数 (a) Mg(TFSA)₂/Triglyme, (b) Mg(AlCl₂EtBu)₂/THF

② 強固かつ柔軟な骨格構造を有するトポケミカル多価イオン挿入型材料の開発

高エネルギー密度電池の実現に対して、正極そのものは高容量、高電位材料であることが望ましい。さらに、車載用電池の普及のためには、希少金属を用いることは許されない。本研究開発では、高い安定性・低コストを担保しつつ、高容量・高電位を実現する多価イオン正極材料の開発を行った。そのために、多孔性配位高分子を用いた正極材料の創成と、強固なポリアニオン骨格を有する正極材料の創成の2つの開発方針を並列して進めた。多孔性配位高分子に関しては、固体内のマグネシウムイオンの拡散がより早く、出力密度的に有利であること、ポリアニオン正極に関しては、エネルギー密度的に有利であることがその理由である。開発する正極材料に対して、解析プラットフォームを最大限利用し、多価イオンの挿入脱離に伴う構造変化を解析した。特に活物質の結晶構造・局所構造・電子構造を、電池作動条件下で追跡することで、多価イオンの挿入脱離機構・劣化機構を明確にできる。得られた知見を正極活物質の設計へフィードバックし、高エネルギー密度多価金属蓄電池開発のための基礎技術を構築した。

高出力二次電池向け正極材料として多孔性配位高分子の利用を検討し、全く新しい正極材料の構築を目指した。多孔性配位高分子は金属イオンと有機配位子が自己集合してできたジャングルジム状の構造体であり、この10年ほどの間に盛んに研究されている新しい材料である。配位高分子は多様な金属イオン種と有機配位子から構築できるため、ジャングルジムの細孔径を自在に制御することができ、かつ金属イオン部位にレドックス活性を導入することができるという特徴がある。そのため、レドックスを利用して多価イオンの挿入・脱離ができ、電極材料としての応用が期待できるが、これまでほとんど研究されていない。多孔性配位高分子を用いることで、多価イオンの持つ大きなCoulomb場やLewis酸性をコントロールし、可逆に多価イオンを挿入・脱離することができる。配位子の長さをコントロールすることで、細孔サイズを調整することが可能であり、マグネシウムイオンなどの多価イオンが安定に出入りすることを可能にできると考えられる。さらに細孔内の雰囲気コントロールし、細孔壁面とマグネシウムイオンとの相互作用を制御することで、多価イオンと溶媒分子との相互作用を断ち切り、多価イオンのみを細孔内に取り込むことも可能である。これによって多価イオンの可逆な吸脱着を可能にし、多価イオン二次電池の開発において最も困難を極める高出力正極材料としての応用を目指した。

酸化還元可能な多孔性配位高分子の設計及び大量合成を中心に行った。中でも図3.2-4-5-16に



示すMIL-101(Fe) ($\text{Fe}_3(\text{O},\text{Cl})(\text{bdc})_3$, bdc = terephthalic acid)、MIL-100(Fe) ($\text{Fe}_3(\text{O},\text{Cl})(\text{bd}c)_2$) がマグネシウム二次電池正極として有望であることを見いだした。どちらも三価の鉄イオン、テレフタル酸および酸素という極めて安価な材料から構築される多孔性配位高分子であり、しかも高い熱的・化学的安定性を有することが知られている。我々はこれら配位高分子を、マイクロウェーブ合成装置を用いて合成の検討を行った。マイクロウェーブ合成装置を利用することで、短時間・大量の合成を可能にした。

作製した多孔性配位高分子を正極とし、電解質グループで開発した $\text{Mg}(\text{TFSA})_2\text{-CsTFSA}$ を用いた充放電測定の結果、図3.2-4-5-17に示すように理論容量とほぼ同等の充放電特性が得られ、マグネシウムの挿入脱離が可能であることを実証した。また、レート特性についても多価イオンのマグネシウムは非常に不利であることが認識されているがMIL-100では1/2Cにおいても約50%の容量維持率を示すことが明らかとなった。これは、多孔性配位高分子の最適構造を設計することにより、マグネシウム二次電池の高出力型正極が実現可能であることを示した。

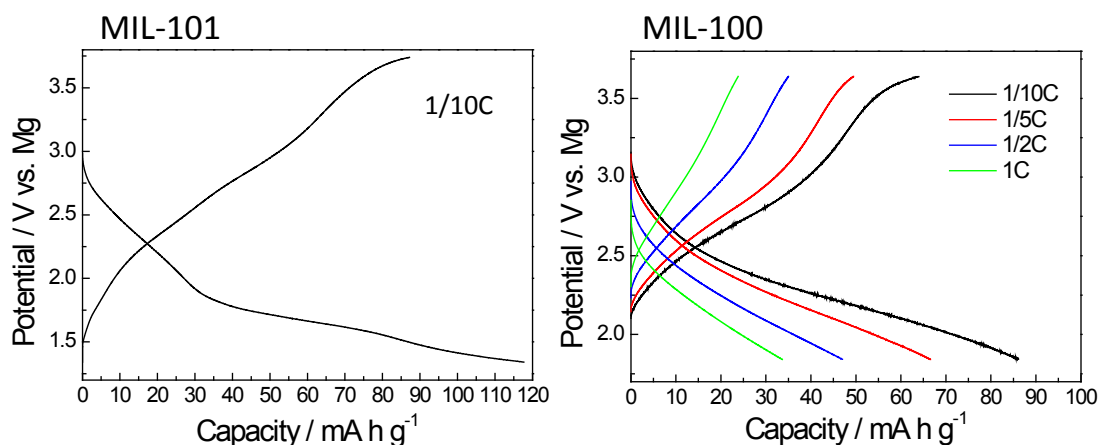


図 3.2-4-5-17 多孔性配位高分子 MIL-101, MIL-100 のマグネシウムイオン液体中での充放電曲線

高容量型の正極として、強固なポリアニオン骨格を有する多価イオン挿入可能な正極材料を設計した。このポリアニオン化合物は、リン、シリコン、硫黄といったカチオン種と4個の酸素が共有結合によって結合したポリアニオンが骨格となり、結晶構造を形成しているため、化学的、熱的な安定性を有している。そのため、多価イオンの挿入脱離に由来する構造変化を系全体として抑えることが可能であり、良好なサイクル特性が期待できる。多価イオンが挿入脱離する際の電荷補償は遷移金属である鉄もしくはマンガンを用いることで実現する。これら遷移金属は埋蔵量が豊富であり、低コスト化が見込める。また、ポリアニオン化合物は、構成するカチオン種、遷移金属、もしくは合成条件によって、結晶構造が異なる多系が報告されていることから、多価イオンの最適な拡散パスを設計することが可能である。本研究では多価イオンの挿入脱離可能なポリアニオン化合物の探索を行い、その候補材料を絞り込んだ。その上で多価イオン拡散経路の最適化を行い、理論容量を最大限引き出すことを目指した。また、さらなる材料の最適化、マグネシウムイオン拡散サイトの保持（3d遷移金属がマグネシウムイオンサイトに混入するなどの欠陥の低減）、ナノ粒子化による拡散距離の低減、炭素コーティングによる電子導電性の保持等の課題解決を試みた。

初めに、新規マグネシウム二次電池正極材料の材料探索を行い、組成式 $\text{MAO}_4(\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co},$

Ni, A=P, Si, S)で表すポリアニオン化合物が潜在的にその能力を有していることが判明した。 MgMSiO_4 系は1モル分のMgを充放電反応に利用できれば、既存のリチウムイオン二次電池正極材料に比べ、約2倍の容量が実現可能となる。これ以外にもFを添加した MgFePO_4F 系、類似構造の $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$ 等の材料設計を行い、中温型イオン液体により、マグネシウム挿入脱離の可能性について検討した。

図3.2-4-5-18は正極材料として FePO_4 を用いた際の中温型イオン液体電解質での充放電曲線である。100 mAh/gを越える安定なマグネシウムの充放電反応が進行していることがわかる。また、多価イオンを用いた場合は界面抵抗が大きくなり、分極が大きくなることが一般に知られているが、中温型イオン液体を用いることで、それを抑制できていることが判明した。ポリアニオン化合物を用いることで、中温型イオン液体では安定なマグネシウムの挿入脱離が可能であり、結晶構造の最適化により、更なるエネルギー密度の向上が実現できることを実証した。

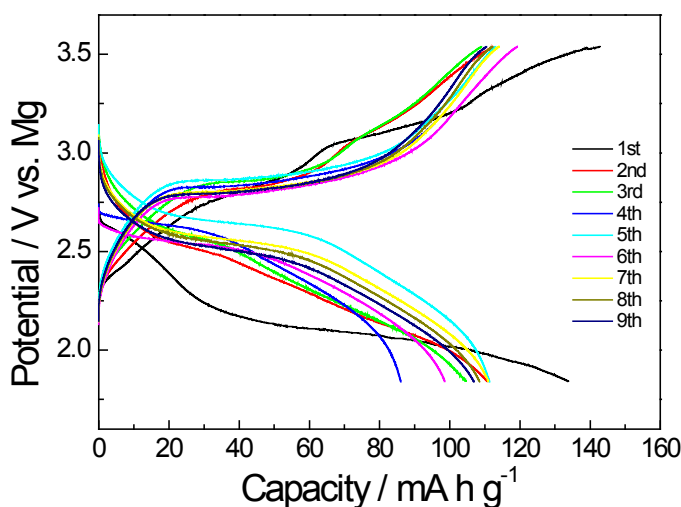


図 3.2-4-5-18 FePO_4 正極のマグネシウムイオン液体中での充放電曲線

車載用電池として必要なエネルギー密度、出力特性を向上させるにはこれまでに無い構造設計が必要となる。京都大学のネットワークを用いて、これまで電池関係では用いられてこなかった新規材料についての検討を行い、その有効性を検証した。図3.2-4-5-19はポリアニオン化合物の一つである $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$ のマグネシウム中温型イオン液体での充放電曲線である。このような新規ポリアニオン化合物においてもマグネシウムの挿入脱離が見られており、新たな構造

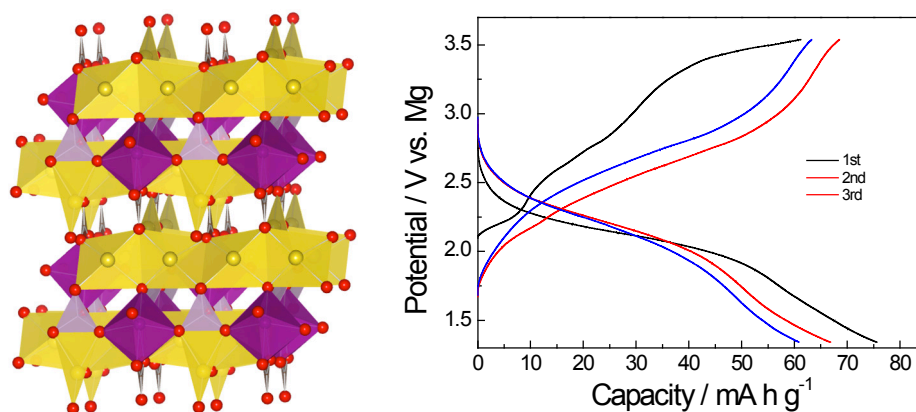


図 3.2-4-5-19 $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$ の結晶構造とマグネシウムイオン液体中での充放電曲線

設計により、要求される特性にあわせた材料設計を検討することができる。

以上より、車載用電池として必要なエネルギー密度、サイクル特性、安全性、コスト性を向上させる見込みについて検証した。エネルギー密度、出力密度については最適構造の設計によりマグネシウム二次電池でも十分可能であり、中温型イオン液体電解質を用いたマグネシウム二次電池正極が実現可能であることが判明した。

(高度解析技術の適用による解析事例)

革新型蓄電池の反応を解析するために高度解析技術を活用することは非常に重要である。例えば、過去に報告されたマグネシウム二次電池正極 MgMnSiO_4 の反応は電気化学特性からは充放電の容量を引き出せていることが示されているが (Y. N. Nuli, et al, *J. Phys. Chem. C.*, **113**, 12594 (2009)、近年では集電体の反応を見ているものであるというのが通説である (D. Lv et al., *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A351 (2013).) そこで高度解析技術により、マグネシウムの挿入脱離に伴う反応が進行しているかを追跡するために、X線吸収分光法とX線回折法を用いて解析した。

マグネシウムの挿入脱離はホスト中の遷移金属のレドックスにより電荷補償が起きる。そのため、遷移金属の価数を解析すれば、マグネシウムの挿入脱離が進行しているかを確認できる。これには硬 X 線を用いた X 線吸収分光法が適している。図 3.2-4-5-20 は多孔性配位高分子 MIL-101 の放電前後の Fe K-edge の X 線吸収スペクトルである。吸収端のエネルギーは一般に形式価数の減少に伴い低エネルギー側へシフトする。本結果においても、放電により低エネルギー側へのシフトが見られた。これは Fe^{3+} から Fe^{2+} への変化に対応するものであり、マグネシウムの挿入による電荷補償が Fe のレドックスにより進行していることが明らかとなった。本試料は事前に放電によってマグネシウムが挿入されていることを元素分析によっても確認しており、マグネシウムの挿入脱離が明らかに進行している。

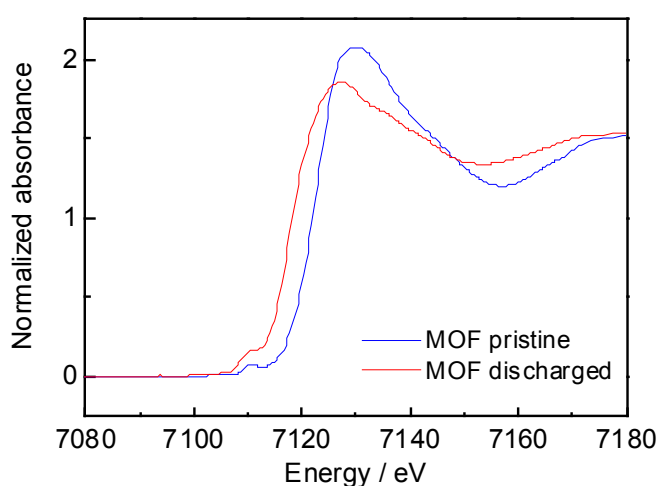


図 3.2-4-5-20 多孔性配位高分子 MIL-101 の放電前後の XANES スペクトル

一方で、中温型イオン液体を用いたマグネシウム二次電池を作動させながら、X線回折スペクトルを取得し、その相変化挙動を解析することは材料設計にとって非常に重要である。これは温度により相の状態が変化してしまい、解体分析では正確な解析が困難であるためである。そのため、SPring-8 BL28XUに設置してあるグローブボックス付回折計を用いて、電池作動条件下での operando 測定の開発を進めた。図 3.2-4-5-21 は SPring-8 ビームライン BL28XU にて使用することを考慮して作製されたその場測定セルの模式図である。150°Cから 200°Cの作動温度下にて、充放電反応を進めながら、X線回折測定およびX線吸収分光測定が可能なセルの設計を行った。実際にこの技術が適用可能か検証するために FePO₄ 正極を用いた測定を行った。

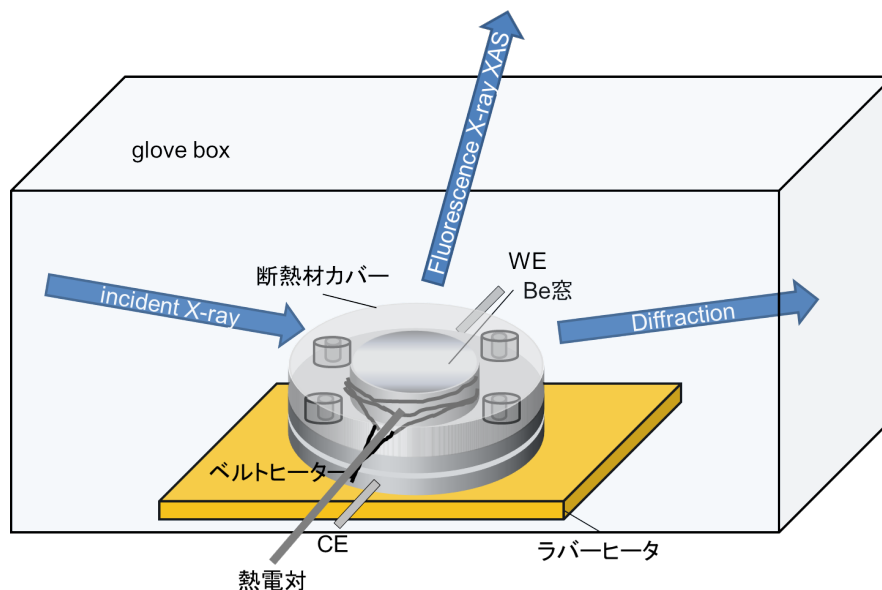


図 3.2-4-5-21 設計した中温イオン液体用放射光 operando 測定セルの模式図

図 3.2-4-5-22 に実際に行った際のグローブボックス付回折計内部の写真とセルの概略図を示す。測定結果より、中温型イオン液体を用いたセルが正常に作動し、X線回折スペクトルを取得可能であることを実証した。フルセル仕様での測定装置も組み上がっており、フルセルの充放電データと比較しながらの解析を可能にした。

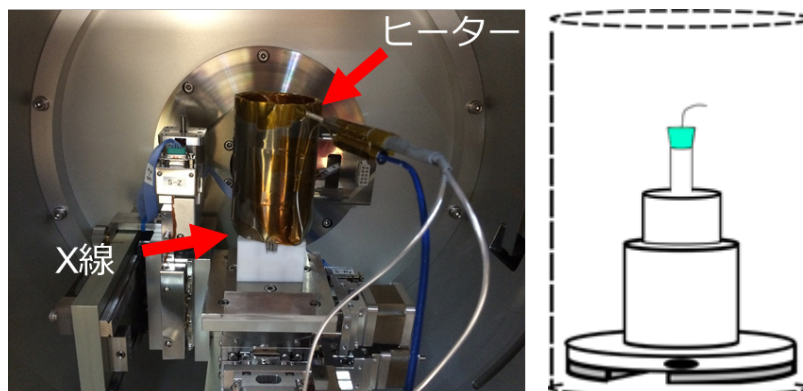


図 3.2-4-5-22 グローブボックス付回折計内部の写真と operando 測定セルの模式図

③ 中温化により水分の影響を除去した高性能空気極の開発

マグネシウム空気電池は、その高エネルギー密度のポテンシャルは認識されていたが、空気中の水の影響が除去出来ない、生成物であるマグネシウム化合物の充電時の大きな過電圧等の問題からその実現にはほど遠い。本開発では、中温型のイオン液体を用いることにより、空気中の水分の影響を除去し、熱活性により過電圧の低減を図る。本系では、従来のリチウム空気電池のようなエステルやエーテル溶媒を使用せず、安定なイオン液体を用いるために、溶媒分解の影響も少なくなると期待される。

まず、ペロブスカイト構造酸化物エピタキシャル薄膜モデル電極による酸素還元反応の解明を行った。図3.2-4-5-23に示す実験装置を用いて、高品質ペロブスカイト構造遷移金属酸化物薄膜作成技術を確認した。次に、作成した種々のペロブスカイト構造遷移金属酸化物薄膜のアルカリ溶液中における酸素還元能をサイクリックボルタンメトリーにより評価した。図3.2-4-5-24に示すように、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ および $\text{CaFeO}_{2.5}$ が不活性であるのに対して、 LaCoO_3 の活性が高いことが明らかとなった。

イオン液体開発グループで開発した $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2\text{-Li}[\text{TFSA}]\text{-Cs}[\text{TFSA}]$ 系(10:10:80 mol%)中温イオン液体中における測定方法を確立した。さらに、V、Cr、Mn、Fe、Coを含んだペロブスカイト構造酸化物を作製し、このイオン液体中、 150°C において酸素還元反応(ORR)活性評価を行った。これまで評価した中では、 LaFeO_3 が最も高いORR活性を示した。

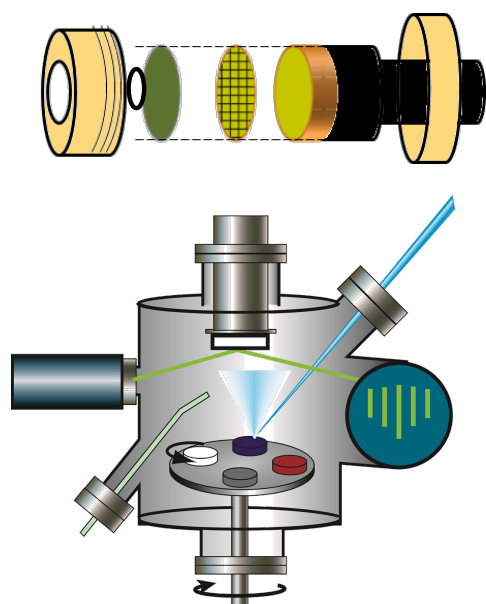


図 3.2-4-5-23 ペロブスカイト構造酸化物エピタキシャル薄膜作成装置。

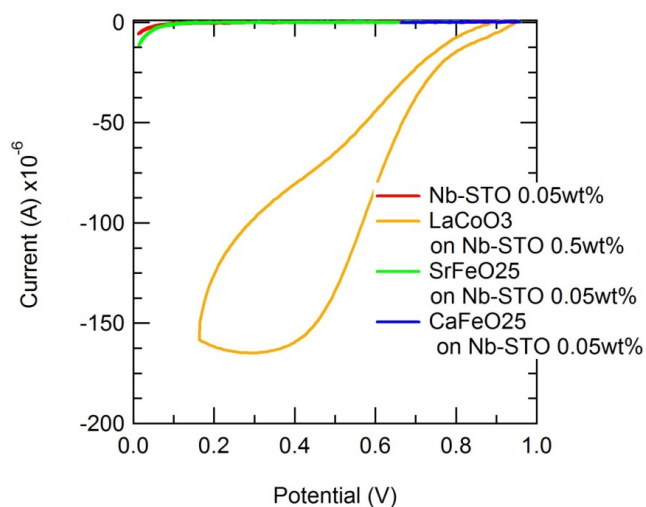


図 3.2-4-5-24 ペロブスカイト構造酸化物エピタキシャル薄膜の酸素還元に関するサイクリックボルタモグラム。

④ 多価金属負極の性能を引き出す合金化技術・表面処理技術の開発

マグネシウムは、 -2.36 V (vs. SHE)という非常に強い還元力のために、マグネシウム金属負極を用いた場合、電解質成分を還元分解し、その生成物で電極表面を不動態化しやすい。そのため、マグネシウムの可逆的なアノード溶解やカソード析出は、大きな過電圧を伴い容易には起こらない。本研究では、中温イオン液体混合アルカリビストリフルオロメチルスルフォニルアミド(AM(TFSA), AM=Li, Mg, Cs)系溶融塩を電解質に用いたマグネシウム蓄電池用合金負極の開発を目標に、マグネシウムの活量を制御し還元力を最適化したマグネシウム合金負極安定化技術に関する研究を実施した。

図 3.2-4-5-25 に、純マグネシウム金属負極を用いた際の 3 元系イオン液体 $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2\text{-Li}[\text{TFSA}]\text{-Cs}[\text{TFSA}]$ にて 150°C で行った CV 測定結果を示す。 $0.5\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}^0$ においてアノード溶解/カソード析出、また $2\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}^0$ のアノード溶解が確認された。 $0.15\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}^0$ に 600 分保持した Ni 電極上にて黒い析出物が見られ、SEM 観察により均一な析出物であり、デンドライト析出は確認されなかった(図 3.2-4-5-26(a))。析出物の EDX 及び XRD(図 3.2-4-5-26(b))よりマグネシウム金属が確認されたことから、 $0.15\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}^0$ における酸化還元挙動はマグネシウムの析出溶解であると考えられる。 $2\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}^0$ の酸化溶解電流は、金属酸化皮膜の破壊後の腐食によるピットの生成挙動と同様であることから、不動態化したマグネシウム金属からのマグネシウム溶解だと考えられる。

図 3.2-4-5-27 は、純マグネシウム金属負極のイオン液体への浸漬後の開回路電位(OCP)の時間依存性を示す。時間経過とともに OCP 値が貴にシフトしており、約 $1.7\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}^0$ を示した。OCP 値は、純マグネシウムの電析溶解電位よりも 1.2 V 以上高い値を示しており、マグネシウム金属表面の被膜生成を示唆した。

図 3.2-4-5-28 に RISING ビームライン BL28XU(SPring-8)で行った硬 X 線光電子分光測定によるイオン液体浸漬前後のマグネシウム金属の Mg 1s スペクトルを示す。 1303 eV に見られるシャープなピークは Mg 金属の状態を示す。より高い Binding energy 側のブロードなピ

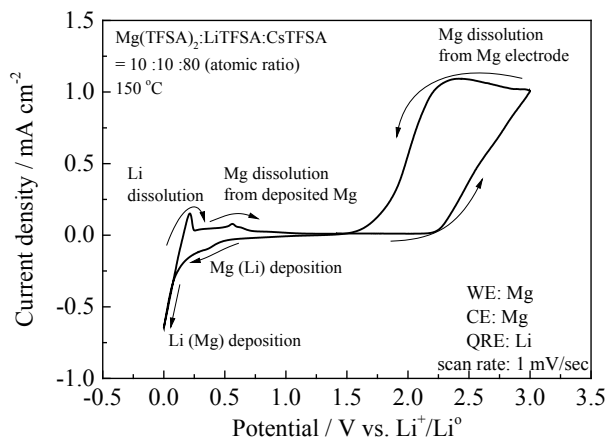


図 3.2-4-5-25 純マグネシウム金属負極の CV 結果

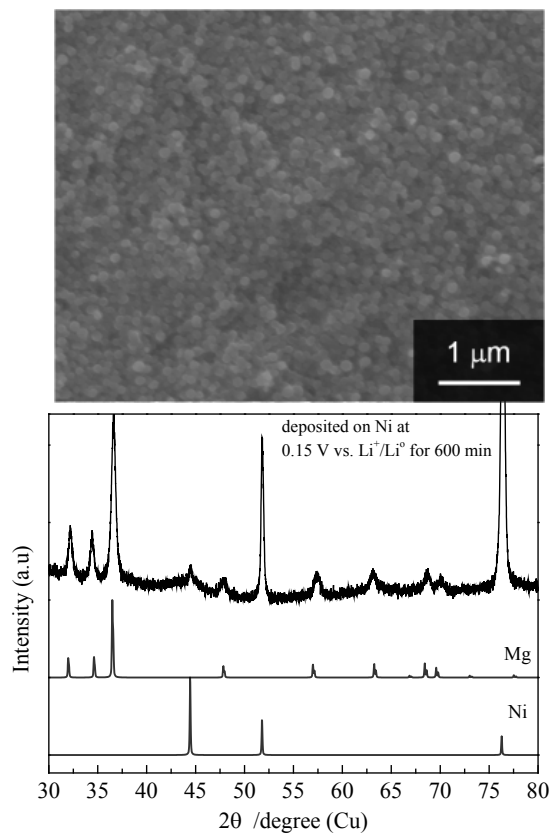


図 3.2-4-5-26 $0.15\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}^0$ に 600 分保持後の Ni 電極 Ni 負極の(a)SEM 像と(b)XRD 結果

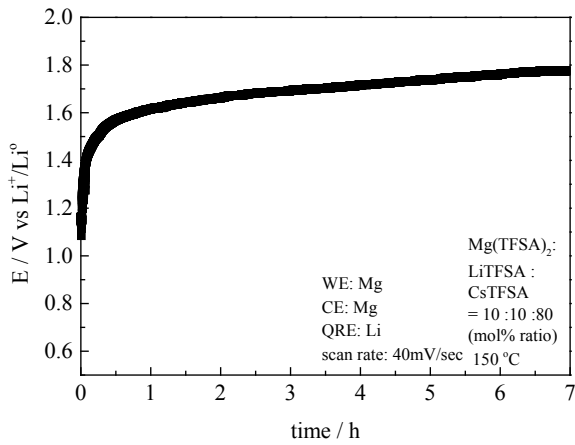


図 3.2-4-5-27 純マグネシウム金属の開回路電位の時間依存

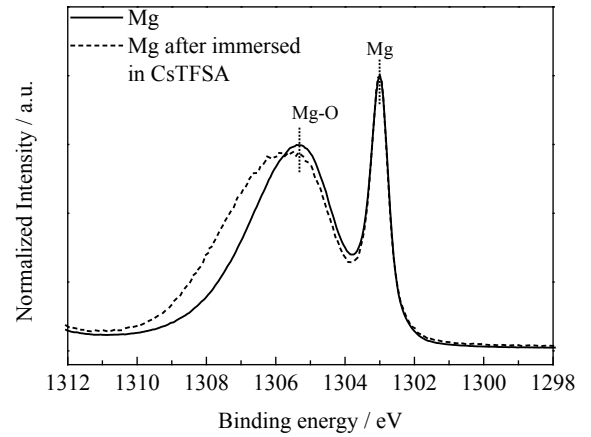


図 3.2-4-5-28 浸漬前後のマグネシウム金属負極の Mg 1s スペクトル

ークはイオン状態のマグネシウムを示唆しており、 MgO 、 $MgCO_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 等の酸化物由来であると考えられる。測定前に Ar 雰囲気グローブボックス内でマグネシウム金属の研磨を行ったが、グローブボックス内の微量な混入空気もしくは水との反応による表面被膜の生成は防ぐことができないことを示している。浸漬後の電極の Mg 1s スペクトルでは、更に高い Binding energy に新たなピークが確認され、これはフッ化物由来の表面生成物の形成を示唆した。結果、中温イオン液体アルカリ TFSA においても、マグネシウム金属電極表面が不動態化し、酸化溶解には大きな過電圧が必要であることがわかった。

そこで、マグネシウム負極電極として、(1) 元素添加効果を考察するための ACM522 と 5wt%Li-Mg、及び、(2) マグネシウム金属間化合物である Mg_2Sn/Sn と $MgZn_2/Zn$ との電極評価を行った。(1) ACM522 と 5wt%Li-Mg いずれの電極においても、マグネシウムの溶解に必要な過電圧は純マグネシウム金属よりも増加した。これはマグネシウム電極への元素添加による多元化は、電極表面により強固な被膜を生成することを示している。(2) $MgZn_2/Zn$ 電極の Mg の溶解電位は非常に高く 3.0 V vs. Li^+/Li^0 以上であった。これは、Zn の表面が不動態化したため、マグネシウムの酸化溶解電位が大幅に上昇したと考えられる。マグネシウム金属間化合物電極を用いる際は、 MgX の相手(X)がより貴な金属を用いる必要がある。図 3.2-4-5-29 に Mg_2Sn/Sn 金属間化合物電極の CV 結果を示す。マグネシウム溶解電位は約 1.5 V vs. Li^+/Li^0 であり、純マグネシウム金属電極と比べて溶解電位を下げることができた。ここで、 Mg_2Sn 金属間化合物では、マグネシウム活量を純粋なマグネシウム金属に比べて極端に低下させることで(活量約 10^{-4})、表面被膜形成速度が抑制されたためである。 Mg_2Sn/Sn 負極を用いることで、3 元系イオン液体において $150^\circ C$ にて、1.0 V vs. Mg^{2+}/Mg^0 の酸化還元電位を実現した。

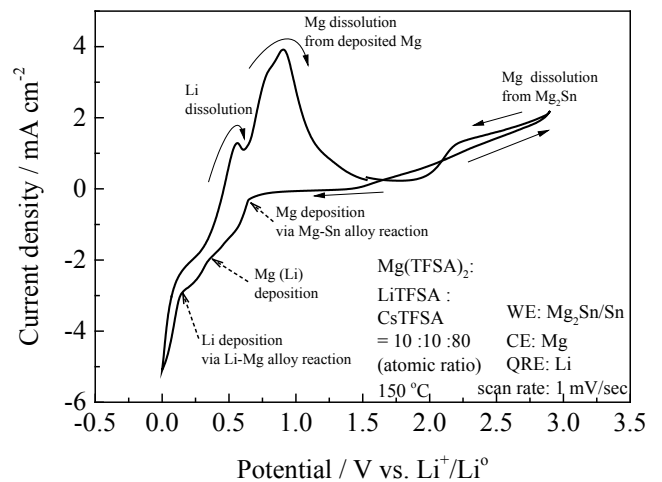


図 3.2-4-5-29 Mg_2Sn/Sn 負極の CV 結果

⑤ フルセルによるマグネシウム二次電池の検証

電解質グループで開発した TFSA 系中温型イオン液体、正極グループで開発した FePO_4 、負極グループで開発した Mg-Sn 合金を組み合わせてフルセルの構築を行った。測定に用いたセル図を図 3.2-4-5-30 に示す。中温型イオン液体を電解質に用いたマグネシウム二次電池では特別なセル設計は必要なく、リチウムイオン電池の構成をそのまま適用可能であることが大きな利点である。セル形状としてはコイン型、円筒型、もしくは自動車用に用いられている角型いずれの形状にも適用可能である。

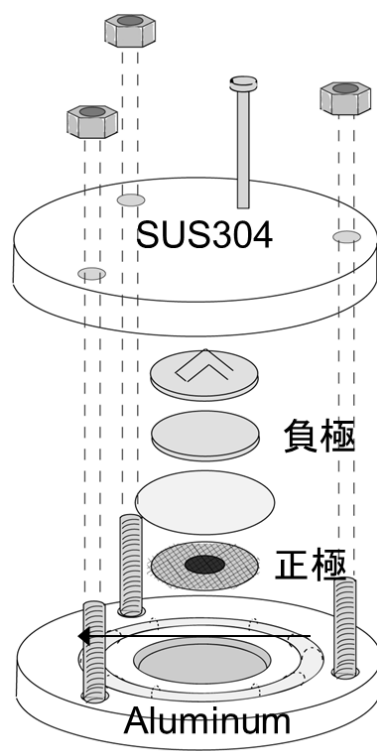


図 3.2-4-5-30 フルセル検証用に用いたセルの模式図

グローブボックス中で $\text{LiTFSA}:\text{Mg}(\text{TFSA})_2:\text{CsTFSA}=1:1:8$ (mol) で混合させ、 170°C 下溶解させた状態でガラス繊維セパレータ、 FePO_4 正極に含浸、真空ラインにて保持した。負極には Mg-Sn 合金板を用いて、図 3.2-4-5-30 のセルを構成し、密閉させた。測定温度 160°C にて 10 mA/g の電流密度で充放電測定を行った。

充放電曲線を図 3.2-4-5-31 に示す。約 100mAh/g の容量が得られ、比較的高いサイクル特性が期待できることが判明した一方、大きな分極が観測された。FePO₄ 単体でのハーフセル試験では分極が小さかったことから、この分極は主に負極側に起因するものと推定される。作動電圧は約 2 V であった。

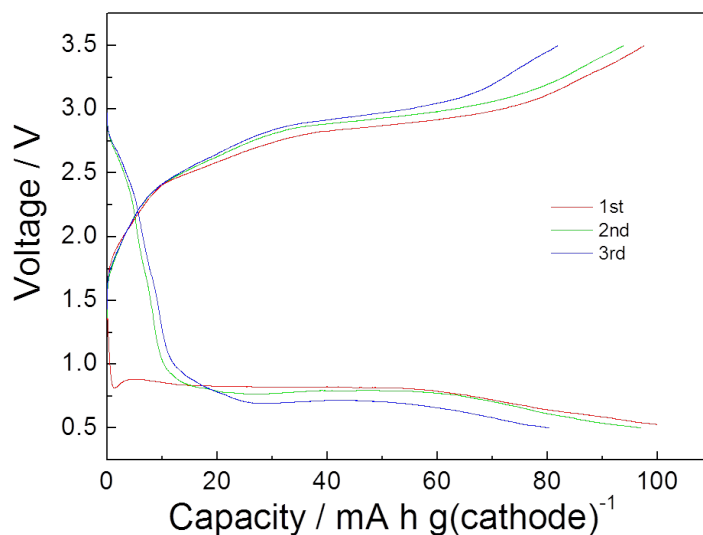


図 3.2-4-5-31 FePO₄-SnMg セルにおける充放電曲線

(3) 成果の実用化への見通しと課題

① 中温型多価イオン導電性イオン液体の開発

開発したモル比 Mg[TFSA]₂:Cs[TFSA]=10:90 の組成のイオン液体については、473 K (200°C) においてイオン伝導率は 20.3 mS cm⁻¹ と十分高く、電気化学窓も約 5 V と広い。Mg 金属の析出溶解が困難という課題も、Li[TFSA]を 10 mol%添加し、Mg[TFSA]₂-Li[TFSA]-Cs[TFSA]系とすることで解決できた。ただし、車載用二次電池として実用化させるためには、作動温度領域が若干高いという課題がある。そこで、次に開発した Mg[TFSA]₂-[C₃C₁pyrr][TFSA]二元系イオン液体については、こちらも Mg 金属の析出は困難であったものの、Li[TFSA]を 10 mol%添加した系については 150°Cにおいて Mg 金属が析出することを確認した。現在、さらなる低温作動化を検討しており、120°Cにおいても Mg 金属が析出することを確認している。本研究事業終了までにさらなる低温化を検討する予定である。100°C以下でも Mg 金属の析出溶解が可能であれば、実用化も十分期待できる。

② 強固かつ柔軟な骨格構造を有するトポケミカル多価イオン挿入型材料の開発

これまでの研究開発により、多孔性配位高分子およびポリアニオン骨格を有する化合物が、マグネシウム二次電池正極材料として、比較的良好な出力特性を有し、有望であることが実証されている。実用化への課題は本材料系の更なるエネルギー密度の向上である。エネルギー密度向上には正極容量の向上および作動電圧の向上が必要である。多孔性配位高分子については酸化還元種を Fe から Ni へ変えた MIL-74 を検証する（図 3.2-4-5-32）。本材料系ではこれまで見いだした多孔性配位高分子正極と比較して 1.5 倍の理論容量を有しており、酸化還元種が Ni となることで更なる作動電位の向上が見込まれる。MIL-74 はすでに合成手法を確立しており、今後、中温イオン液体を用いた性能の検証を行う。

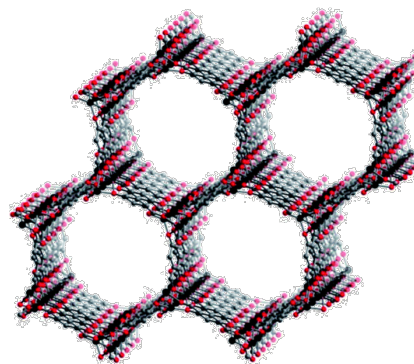


図 3.2-4-5-32 MIL-74 の構造模式

ポリアニオン化合物を用いた材料設計については、酸化還元種の選択と豊富な結晶多系、組成によるエネルギー密度向上をはかる。作動電圧の向上については、これまで見いだした FePO_4 正極から MnPO_4 正極への展開により、作動電圧を 0.7 V 向上させる。また、正極容量そのものの向上をはかるために、多マグネシウム含有のポリアニオン化合物を検証する。具体的には遷移金属として 2 電子分の反応を利用できる MgMnSiO_4 および MgMnPO_4F （図 3.2-4-5-33）について検討する。これらは正極容量として約 2 倍の理論容量を有しており、更なるエネルギー密度の向上が期待できる。マグネシウムイオンは固体内拡散が容易でないことを想定し、これらの材料中の拡散パスを考慮した材料の合成、電極化を現在進めているところであり、本研究事業で開発した中温イオン液体への適合性を検証する。

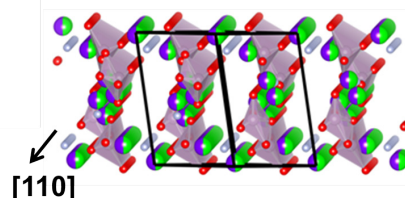


図 3.2-4-5-33 高容量ポリアニオン化合物 MgMnPO_4F の結晶構造

本研究では中温型イオン液体を用いて、多価イオン挿入型材料の開発を行った。実用化への課題として、エネルギー密度の向上のみならず、作動温度の低減、更なる出力密度の向上をはかる必要がある。中温型イオン液体ではその組成によって作動温度が決まるため、今後、低温下を見通した電解質組成の最適化について、電解質および負極グループとともに検討する必要がある。

③ 中温化により水分の影響を除去した高性能空気極の開発

開発した $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2\text{-Li}[\text{TFSA}]\text{-Cs}[\text{TFSA}]$ 系 (10:10:80 mol%) イオン液体中、 150°C における酸素還元反応 (ORR) 活性測定方法を確立し、評価したペロブスカイト構造酸化物の中では、 LaFeO_3 が最も高い ORR 活性を示すことが明らかになった。しかし、①電解質開発、②正極開発、④負極開発、⑤フルセル試験に注力したため、本研究項目については反応生成物も含めた ORR 自体のメカニズムが明らかになっていない。高度解析技術の適用も含めた基礎的事項のさらなる検討が必要である。

④ 多価金属負極の性能を引き出す合金化技術・表面処理技術の開発

中温イオン液体電解液中において、電析直後の不動態化が進行していないマグネシウム金属のアノード溶解は $0.5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}^0$ で観察されたが、不動態化したマグネシウム金属の溶解電位は $2.2 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}^0$ 以上（つまり 1.7 V 程度の過電圧が必要）であった。このような不動態被膜の生成は、中温イオン液中に何らかの酸化体が存在することを意味しており、具体的には TFSA・アニオンあるいは TFSA・アニオン由来の副生成物が還元すると考えられる。ここで提案した $\text{Mg}_2\text{Sn}/\text{Sn}$ の二相合金負極では、マグネシウム活量は極力下げられて安定化されているため、そのような酸化体とマグネシウム負極との反応は抑制・遅延され、結果として、マグネシウムの酸化還元電位は $1.5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$ となり、溶解過電圧を 1 V 程度に低減することができた。しかし、熱力学的考察からは溶解電位は約 $0.2 \text{ V vs Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$ （つまり $0.7 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}^0$ 程度）となるべきであるので、たとえこの合金を負極として使用しても、まだ 0.8 V 程度の溶解過電圧が現状では必要となっており、このマグネシウム合金の本来の低い溶解電位は得られていない。そこで、更に電解液とマグネシウム金属負極表面の不動態被膜形成反応を理解・制御することを目標に掲げ、金属表面に生成する不動態被膜の解析を行い、リチウムイオン二次電池における被膜（SEI）の改質手法を参考にし、不動態被膜の改質を試みる。これによりマグネシウム金属負極のアノード溶解特性を向上させ、本来有する低電位・高容量のマグネシウム金属負極の特性を引き出すことを目指す。

⑤ フルセルによるマグネシウム二次電池の検証

本開発では中温型イオン液体を用いたマグネシウム二次電池の実証に成功した。実証したエネルギー密度のプロットを図 3.2-4-5-34 に示す。今回実証したマグネシウム二次電池はこれまで作動するマグネシウム二次電池としては最も大きいエネルギー密度を有する。しかしながら、車載用電池の実用化へは以下の課題が存在する。

1. エネルギー密度

電解質は重量として換算しない場合で、エネルギー密度を算出し、その $1/2$ の値は 95.7 Wh/kg であった。 500 Wh/kg 実現には正極容量を 2.5 倍、作動電圧を 2 倍向上させる必要がある。

2. 出力密度

本測定ではレートに換算して約 $1/10\text{C}$ レートの実証試験である。マグネシウム二次電池としては比較的高いレートであるが車載用電池としては特性を向上させる必要がある。これは電解質の最適化を図ることにより負極の分極を低減させることで実現可能である。現在、 $\text{LiTFSA-Mg}(\text{TFSA})_2\text{-[C3C1pyrr]TFSA}$ 系の開発に着手しており、分極の低減が期待されている。

3. サイクル特性、安全性

マグネシウムはデンドライトを形成せず、融点が非常に高いため、負極のサイクル特性、安全性は高い。また、実験データからもポリアニオン化合物を用いた正極材料は高いサイクル特性を有している。

4. コスト

正極材料、負極材料ともに埋蔵量の多い Fe、Mg、Sn からなり、量産体制が確立された場合のコストは低減できると考えられる。

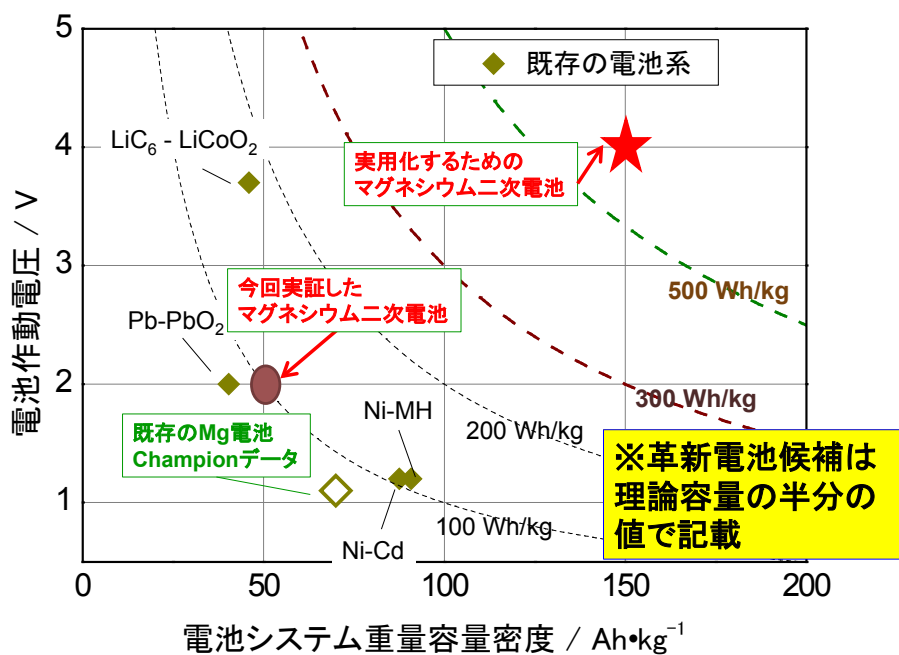


図 3.2-4-5-34 開発したマグネシウム二次電池と既存の電池系の重量エネルギー密度

3. 2-4-6 成果の普及

平成27年6月末時点での革新型蓄電池技術開発における外部発表の実績を表3.2-4-6-1に示す。

表 3.2-4-6-1 革新型蓄電池技術開発における外部発表の実績

	特許出願 (国内出願)	特許出願 (外国出願)	論文発表 (査読あり)	論文発表 (査読なし)	学会発表
平成21年度	0	0	0	0	1
平成22年度	0	0	0	0	2
平成23年度	2	0	0	0	5
平成24年度	14	2	0	0	9
平成25年度	11	2	1	0	24
平成26年度	14	7	10	0	28
平成27年度	1	0	0	0	11
合計	50	14	17	1	113

第4章 実用化に向けての見通し及び取り組みについて

4.1 成果の実用化の見通し

(1) 成果の実用化の見通し

本研究事業は、競合メーカーを含めた企業研究員が大学に集結して研究事業を推進するという、世界でも類を見ない研究形態をとっている。これは、我が国の蓄電池関連産業および自動車産業の国際競争力の維持と更なる発展の見地から行われているものである。

本研究事業の実用化とは、平成 27 年度までに以下の技術を我が国の蓄電池産関連業界に提供するところまでと定義する。

- a. 本事業で開発された解析技術及び同技術により解明された反応現象・メカニズムの知見が、国内企業によって実用蓄電池（リチウムイオン電池等）の課題解決（市場競争力に繋がる高性能化、低コスト化、長寿命化及び安全性向上等）に利活用されること。
また、ガソリン車並みの走行距離を有する電気自動車の実現に向けた国内企業あるいは今後の国家プロジェクト等による革新型蓄電池の研究開発に利活用されること。
- b. 本事業で開発された革新型蓄電池の基礎技術（反応原理、新規電極活物質・電解質材料、蓄電池セルの構成・構造等）及び同技術に関する知見が、ガソリン車並みの走行距離を有する電気自動車の実現に向けた国内企業あるいは今後の国家プロジェクト等による革新型蓄電池の研究開発に利活用されること。

本研究事業の目標であるエネルギー密度 300Wh/kg の電池が実現すると、実用化されている電池重量と同じ重量の電池を搭載した場合、約 3 倍のエネルギー密度を保有するため 300km 以上の走行距離が実現し、現在のガソリン自動車並の一充電当たりの走行距離が望める。さらに、500Wh/kg の電池が実現するとポテンシャルは更に広がり 500km 以上の走行距離も見込める。

また、500Wh/kg の電池、すなわち、1000Wh/L 程度の電池（NEDO 二次電池技術開発ロードマップ：Battery RM2013 に記載）が実現すると、一充電の走行距離を 500km 程度（電池容量 50kWh 程度）とした場合、ガソリンタンクと同レベルの 50L 容積の電池が実現する。これにより、車両の室内空間が広がり車両設計の自由度を増すことも可能とある。加えて、エネルギー密度向上は電池性能の選択の自由度の向上をもたらす。例えば、走行距離よりもパワーを重視する場合は、使用する電池のエネルギー密度を抑える代わりに、出力特性を高めるなど電池設計の自由度を拡大することが可能となる。

(2) 実用化へのイメージ

本研究事業の成果を実用化に結びつけるまでのイメージは以下のとおりである。

- a. 本研究事業で得られた各種高度解析技術・電池反応解析を駆使して、LIB の反応場を可視化に近いレベルまで引き上げることで、従来では把握できなかった反応メカニズム・劣化機構の解明を行い、LIB にイノベーションをもたらす。
- b. 進化した解析技術を材料および電池研究に活用して、参画企業が新規材料の創出の指針とするとともに、電池反応メカニズムの解明結果を蓄電池の耐久性・安全性向上へとつなげる。
- c. ポスト LIB としての新概念を構築し、科学的検証を行い、解析技術・材料革新技術を活用し

て、革新型蓄電池技術の創出につなげる。

- d. 得られた様々な成果を適宜、参画企業に技術移転することで、品質やコストを含めた応用技術開発に展開しプロトタイプを開発。更には、商品化に活用することで実用化につなげる。

(3) 実用化への見通し

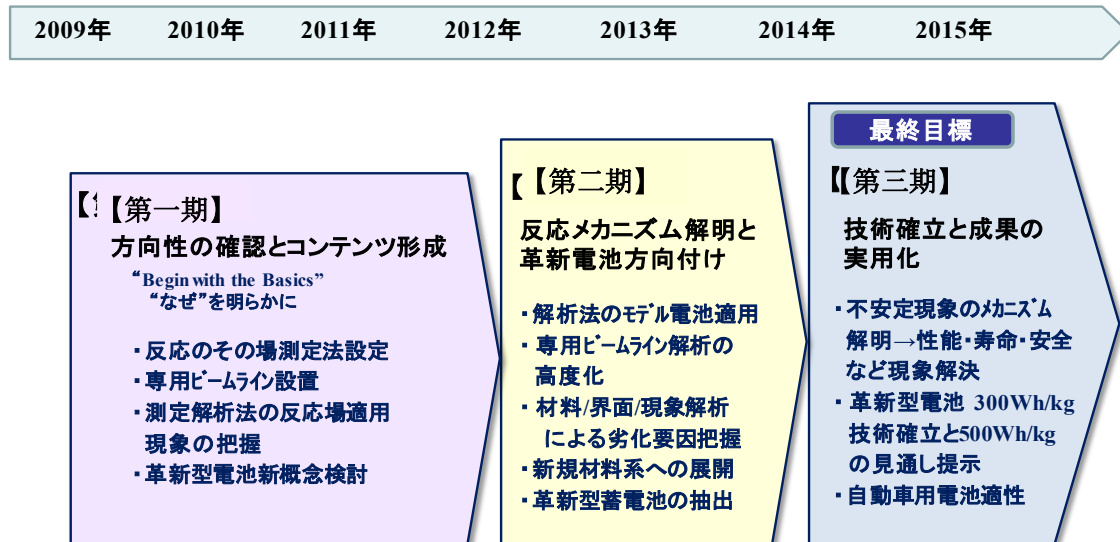


図 4.1-1 本研究事業の基本計画

本研究事業は、図 4.1-1 に示すように、極めてハードルの高い開発目標を設定している。ひとつには、本研究事業で得られる高度な電池の反応・挙動解析技術、およびそれを活用することで得られる電池性能向上（エネルギー密度、入出力特性、温度特性など）のみならず、安全性、耐久寿命、信頼性などの特性や車両との適合性を兼ね合わせることで電気自動車およびハイブリッド車（以下、電動車両と記す）などへの搭載の可能性は広がる。

放射光や中性子の量子ビーム施設等において、蓄電池のその場動的（operando）解析を世界最高レベルの分解能で実施可能にすることで、電池や材料の反応評価に活用し、今まで明らかではなく、経験にゆだねられていた解析の確度・精度を大幅に向上できる見通しを得ている。とりわけ、車載用電池のように短時間での出入力が繰り返される電池において、充放電条件下におけるその場解析は現象解明にとって極めて有力な手法となり、得られた成果から材料や電池の改良を進める見通しが得られた。また、高強度ビームを用いることで電池全体を分析・解析することが可能となり、電池反応の不均一さによる劣化を把握し、ばらつき要因など電池設計にフィードバックすることが可能となった。これらにより、電極の界面状態を把握し、活物質被覆による界面安定化などの対策により耐久性向上の指針を得ている。また、その解析ノウハウを平成 24 年に完成した専用ビームライン（放射光、中性子）に効果的に織り込んでツールとして確立し、参画企業が実用電池にて解析技術の検証実験をすることでさらに有効活用している。

一方、革新型蓄電池において、亜鉛-空気電池は、添加剤を加えることにより高い充放電可逆性を示すことを確認し、空気極の触媒開発やセル構成の最適化により目標とするエネルギー密度を達成し得る事を検証した。また、ナノ界面制御電池は、これまで不活性とされた材料の界面をナノレベルで制御することにより充放電を可能にすることを目標とした新しい概念の蓄電池を導出している。この場合、活物質のナノ界面制御や適合する電解液設計が重要である。これまでに

Li/FeF₃系で目標とするエネルギー密度を達成し得る事を検証した。さらに、硫化物電池では、メカノケミカル法で金属と硫黄をアモルファス化した高容量な正極活物質を開発し、Li金属との組み合わせにより目標とするエネルギー密度を達成し得る事を検証した。

以上より、電池の劣化メカニズム解明による実用LIBの耐久性向上の見通し、および実用化に資する高エネルギー密度を具備する電池の技術課題解決の見通しを着実に得ている。

(4) 波及効果について

本研究事業での研究開発成果を自動車に導入すれば、起動時・超低負荷時および高負荷領域での二次電池作動と回生制御が可能となるため、電動自動車の最大の特長である高効率性とクリーンさを最大限発揮でき、電動自動車の導入が促進される。乗用車車種別普及政府目標の構成を次世代自動車へ加速することが可能となる。仮に2030年に全て電気自動車に代替されたとした場合、CO₂削減量は171百万t（環境省統計値平成23年速報値、全体1,307百万t）となり、平成23年比で約13%減、COP3基準年比で約-15%の寄与が見込まれる。

また、本研究事業の成果により、我が国の機械統計工業生産額の約30%以上を占める自動車産業と電池産業を中心としたグローバルな技術優位性を維持し、成長させることが可能となる。我が国の産業技術の持続型発展が電池を中心としたクリーンエネルギーによって実現され、我が国の国際競争力の維持発展に寄与することになる。

さらに、得られた電池技術は、電気自動車やハイブリッド車のような電動車両は勿論、スマートコミュニティ等の新規産業の創生、雇用拡大、各種の省エネルギー・新エネルギー利用によるクリーンエネルギーへのシフト等への波及が予想される。加えて、電池技術の発展や電池性能の向上は電動化の主要機能であるモーター・インバータまたは充電インフラなど相乗的に発展・促進させるドライビングフォースになる可能性を有している。

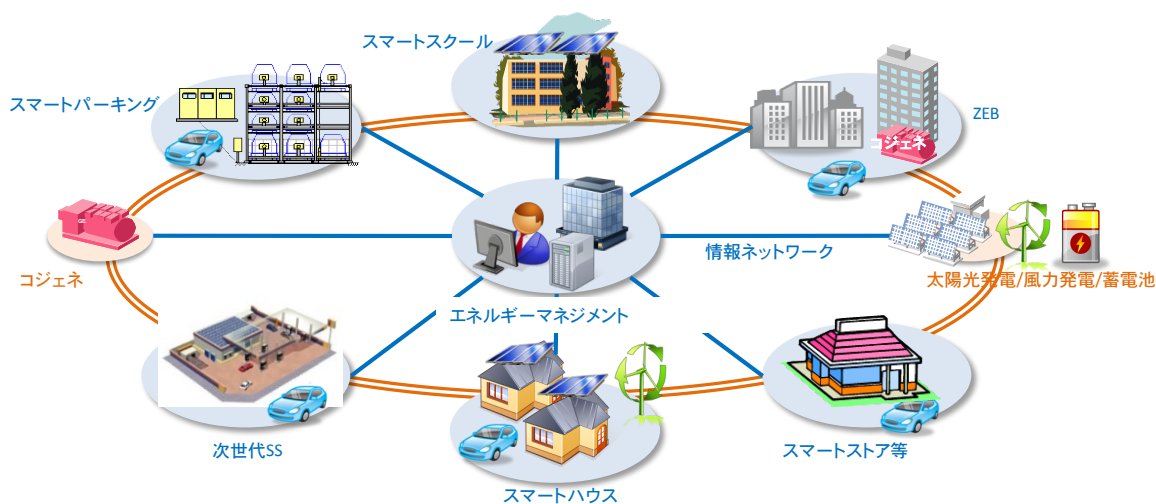


図 4.1-2 エネルギーマネジメントによる波及効果

本研究事業に集結した参画機関は、世界一の技術を狙う中で高度解析技術・材料開発技術・新概念構成技術のアプローチ、および競合企業とも力を合わせて展開するなどの経験を通じてノウハウを蓄積することで、技術力を向上させると共に、人材育成にも効果があったと考えられる。

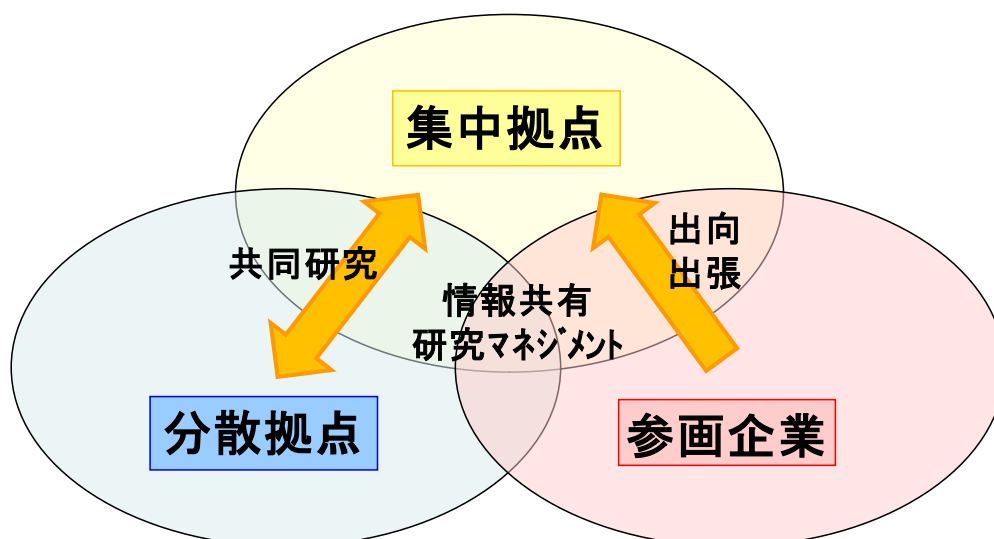


図 4.1-3 参画機関の連携

得られた成果を参画機関内部へ水平展開を図り、それをさらに各社なりに高めていくことは我が国の産業技術力の高度化や人材のレベル・層を高め深めることにつながる。将来の我が国の技術発展において、これらの基礎技術力と人材の育成は欠くことのできないものである。

これらのシナジーの中から革新的なアイデアが生み出され、将来を担う若手研究者や企業開発者が成長する機会としても重要な場となる。また、研究拠点は関連機関との連携のもとに、基礎技術開拓を継続できるような、世界をリードする拠点としても重要な役割を果たしたと考えられる。

さらに、本研究事業は、各国が注目する革新型蓄電池のプロジェクトであり、本事業開始以降、世界各国で革新電池プロジェクトが多数立ち上がっている。学会発表においても事業開始当初は LIB と比べて革新電池の発表件数は 1/5 程度であったが、近年は LIB と同等件数の研究成果が発表され、世界的に革新電池の研究を活発化させたという普及効果も認められる。

4. 2 実用化に向けた具体的取り組み

本研究事業には、我が国の主要な電池メーカーおよび自動車メーカーが参画し、研究拠点へ集結している。そのため、本研究事業の成果として得られる電池解析評価手法、LIB の反応メカニズム、新規材料、ポスト LIB の新概念等はこれら参画企業と共有してきた。

本研究事業で得られた各種高度解析技術・電池反応解析を駆使して、LIB の反応場を可視化に近いレベルまで引き上げることによって、従来では把握できなかった反応メカニズム・劣化機構の解明を行い、各参画企業の LIB にイノベーションをもたらすことが可能である。さらに、進化した解析技術を材料および電池研究に活用して新規材料の創出の指針とし、電池反応メカニズム解明により耐久性・安全性向上へとつなげることができる。

具体的には、短中期的には放射光・中性子専用ビームラインを用いた解析およびラボレベルの解析などを、参画企業にて開発中の活物質系や合剤電極および電池セルへ適用することにより、以下に示すような実用化を進める。

- a. 充放電反応における電池内部状態の変化追跡などから劣化現象の解明と定量化
- b. 活物質・電解質の耐久性・安全性・信頼性向上の実現（SEI の安定化・適性化など）
- c. 活物質・電解質の方向性、セルの設計、新規高機能材料への展開
- d. LIB の限界性能を引き出すとともに、性能の飛躍

また、高度解析技術および材料の高機能化技術に関する開発成果を利活用して、以下に示すような実用化を進めるとともに、ポスト LIB としての新概念の創出やその科学的検証につなげる。

- a. 正極活物質のバルク変化の定量化と電池特性との関連性の追求
- b. 高容量負極の創出による電池の小型軽量化
- c. 新規材料の設計指針の明確化と高機能材料の創出
- d. ポスト LIB への革新（革新電池）

次に、革新型蓄電池については、本研究事業でエネルギー密度 300Wh/kg を検証した電池の基礎技術を活用し、これらの技術開発を基に参画企業や今後の国家プロジェクト等において、自動車用途に適した材料・セルやモジュールの設計開発を行う。さらに、製造プロセスの検討を通じてコストの見通しや信頼性、安全性の確保を行うことで、性能・品質・コストのバランスの取れた実用化の確度を高める方向付けを行ない、2030 年よりも早い段階での実用化を目指す。得られた成果を参画企業に適時適正に技術移転することで品質やコストを含めた応用技術開発に展開し、さらには事業化への技術開発を加速させることにより、本格的な電気自動車の実用化への見通しを得ることができる。実用技術を集約して自動車用電池に投入を図りながら、将来的には適応性を明確化した上でモビリティ以外も含めた用途へも効果的に拡大展開につなげられるようにしていく。また、早期実用化を図るため、NEDO 事業においても新電池の応用研究をサポートする事業の立ち上げの必要性について検討する。

さらに、本研究事業でエネルギー密度 500Wh/kg をもつ蓄電池の見通しを提示した後も、研究事業を継続し、エネルギー密度 500Wh/kg 蓄電池の検証および出力・耐久性・安全性など電動車両に要求される電池としての見極めを行っていく。その後、上記と同様なステップで、2030 年にエネルギー密度 500Wh/kg 蓄電池の実用化を実現させていく。また、従来の蓄電池と作製方法が大きく異なる電池においては、革新的プロセス開発が必要となるため、早い段階からプロセス検討を行う。

4. 3 今後の展開

(1) 蓄電池解析プラットフォームの深化と多元化

ナノからミリオーダー以上まで様々な空間や時間分布をもつ蓄電池の反応現象において支配因子の動的挙動を総合的に解析する解析プラットフォーム（放射光・中性子ビーム解析、核磁気共鳴、ラマン分光、原子力間顕微鏡、電子線ホログラフィー、交流インピーダンス、計算科学など）をさらに深化させるとともに蓄電池の課題解決に必要な新技術を開発する。

また、解析プラットフォームを用いて LIB の更なる高性能化や高耐久化の指針を産業界に提示し、車載 LIB 市場における国際競争力を強化すると同時に、解析技術に基づく電池開発を産業界に定着・普及させる。さらに、解析プラットフォームを革新型蓄電池の現象解明に活用し、課題解決に向けた取り組みを行う。

(2) 革新型蓄電池のセル化技術の確立

革新型蓄電池は、電気自動車を代表とするモビリティのみならず、次世代のクリーンエネルギー利用社会構築の鍵となる技術である。世界各国での主導権を目指した研究開発は今後益々激化していくことが予想され、スピード感をもった研究開発とマイルストーンを意識した研究開発の方向性の的確な判断が求められる。

有望な蓄電池においては、高エネルギー密度化のみならず、出力、耐久性、安全性など車両用電池として必要な基本性能を考慮したセル化技術を確立させる必要があり、そのために、共通基盤技術（電極、電解質、セル化等）の検討を行う。

また、解析プラットフォームを最大限有効活用し、確立した評価技術を革新型蓄電池の解析に適用して研究開発を加速する。

(3) 研究形態

世界でも例を見ない国家プロジェクトとして、新しい試みである NEDO 直轄型共同研究としての本研究事業の形態（自動車産業、電池産業等の産では競合する企業間の拠点集合形式の協業による産学官の共同研究）は最適化を図りながら研究推進してきた。今後は、研究開発の進展や開発ステージの進化に合わせた研究形態をとることが重要である。共通基盤技術の研究においては、集中拠点や分散拠点での産学連携の研究体制を検討し、実用化の見通しが得られた電池開発に関しては、垂直連携など新たな連携体制の構築を検討する。NEDO 事業においても蓄電池の開発ステージに合わせ、サポートする事業の立ち上げの必要性を検討する。

(4) 知的財産

権利化された知財ライセンスのあり方や継続研究により出願された特許の扱いも含めて、知財の維持管理や取り扱い方法等を検討するとともに、本事業で得られた成果を次のフェーズにおけるバックグラウンド特許に推進する等の取組みを行う。

(5) 成果のトランスファー（技術移転）

研究開発における成果の取り扱いについては、研究開発資産としての有効活用を図る必要がある。本研究事業において、解析プラットフォームなどの研究開発装置類のみならず解析や電池のノウハウも含めて有形無形の資産が蓄積されており、得られた技術的資産等の有効活用は重要である。参画企業へ成果のトランスファー（技術移転）の積極的な展開を図る。

対外発表関係リスト

NEDO 講演&ワークショップ

開催日	会議名
平成 21 年 11 月 25-28 日	2nd International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications (学術総合センター、東京)
	1. “Reactions in Lithium Ion Batteries – Diffusion and Phase Transition –“, 小久見善八 (京都大学) 2. “Development of High-performance Batteries for Next-generation Vehicles in NEDO”, 弓取修二 (NEDO)
平成 22 年 6 月 16-17 日	12 th Ulm Electrochemical Talks (Ulm, Germany)
	“NEDO’s Activity on Battery R&D in Japan”, 小久見善八 (京都大学)
平成 22 年 9 月 8-10 日	3rd International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications, (Seoul, Korea)
	“R&D of High-performance Batteries for Next-generation Vehicles in NEDO”, 原大周 (NEDO)
平成 22 年 10 月 7-8 日	ANL/NEDO workshop on Energy Storage (Argonne National Laboratory/U.S.A.)
	1. “R&D of High-performance Batteries for Next-generation Vehicles in NEDO”, 弓取修二 (NEDO)
	2. “Advanced Analyses at RISING Project”, 荒井創 (京都大学)
	3. “Interfacial phenomena of the spinel electrodes for lithium battery”, 菅野了次 (東京工業大学)
	4. “In-situ analysis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ during high voltage charging process”, 高梨優 (京都大学)
	5. “Phase Transition of Carbonate Solvent Mixture Solutions at Low Temperatures.”, 奥村壮文 (日立製作所)
平成 22 年 10 月 27 日	6. “Studies on high energy density Li and Li-Ion rechargeable cells in AIST”, 辰巳国昭 (産総研)
	Germany - Japan Workshop (NEDO 川崎)
	1. “Studies on Degradation of Li-Ion Cells of $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ Positive Electrode and Hard Carbon Negative Electrode for HEV/PHEV/BEV Applications”, 辰巳国昭 (産総研)
2. “All solid-state battery using thio-LISICON electrolyte”, 菅野了次 (東京工業大学)	
3. “Nano-sized carbonaceous materials for LIB”, 安部武志 (京都大学)	

RISING ワークショップ&国際シンポジウム

開催日	会議名
平成 22 年 5 月 28 日	第1回 RISING 国際ワークショップ（京都大学桂キャンパス） “Expanding Roles of Battery for New Energy Systems”, 小久見善八（京都大学）
平成 23 年 9 月 16 日	第 1 回 RISING 国際シンポジウム [自動車用次世代蓄電池国際シンポジウム]（東京工業大学）
	1. “Elucidation of the LiFePO ₄ aging mechanism in air” 2. “Thermal stability of lithium-ion cells” 3. “in situ XAFS study on interfacial phenomena for lithium-ion battery” 4. “Basic studies of interfacial processes on tin in organic electrolytes” 5. “Electrochemical deposition and dissolution behavior of magnesium metal in ether-based electrolyte solutions” 6. “Materials of Li-ion batteries for vehicle applications” 7. “Electrochemical properties of metal sulfides prepared by spark-plasma-sintering process for positive electrode materials of lithium rechargeable batteries” 8. “Alloy and metal oxide anode materials for lithium-ion batteries” 9. “Reactions and structure changes in electrode/electrolyte interface of lithium battery”
平成 25 年 10 月 10 日	第 2 回 RISING 国際シンポジウム [第 2 回自動車用次世代蓄電池国際シンポジウム]（大阪リーガロイヤル NCB）
	1. “Japan's Smart Community Activities and Battery R&D Strategy” 2. “Update on Energy Storage R&D at the U.S. Department of Energy” 3. “Energy Storage Research at Argonne National Laboratory, New Approaches to Energy Innovation” 4. “Perspective insight on cathode materials” 5. “Conversion-type cathodes with low cost and large capacity” 6. “Using synchrotron based advanced characterization techniques to study the new electrode materials for next generation of batteries” 7. “Non-equilibrium states of electrode materials observed by X-ray absorption and X-ray diffraction” 8. “Advance high energy battery chemistries for PHEV and EV applications” 9. “Challenges in the lithium air battery” 10. “Research on novel metal sulfides for high-energy batteries”
平成 26 年 11 月 22 日	第 3 回 RISING 国際シンポジウム [第 3 回 RISING 次世代蓄電池国際シンポジウム]（京都大学宇治キャンパス）
	1. “Deep studies of lithium metal for high energy cell for EV application” 2. “Highlight interesting research findings” 3. “Separator effect and future possibility of Li metal anode”

- | |
|---|
| <ol style="list-style-type: none">4. "Old methods to improve the performance and future possibility of Li metal anode"5. "Optimization of electrode materials out of the usual paths"6. "Designing and optimizing novel electrode materials for rechargeable Na-ion batteries with high energy and low cost"7. "Understanding of Li rich layered oxide compounds"8. "Novel metal sulfides electrode active materials for Lithium/Metal sulfide secondary batteries"9. "New material synthesis for battery application" |
|---|

論文(査読あり)

著者	誌名	タイトル
市坪哲	Electrochemistry	Effects of Transformation Strain Due to Lithiation/delithiation in Sn Electrode of Li-ion Batteries
金基鉉	Journal of Power Sources	Characterization of the interface between LiCoO ₂ and Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ in an all-solid-state rechargeable lithium battery
市坪哲	Journal of Materials Chemistry	Mechanical-energy influences to electrochemical phenomena in lithium-ion batteries
奥村豊旗	Journal of Material Chemistry	Depth-Resolved X-Ray Absorption Spectroscopic Study on Electrode / Solid Electrolyte Interface for All Solid State Lithium Ion Battery
奥村豊旗	Journal of Material Chemistry	Improvement of Lithium Ion Conductivity for A-site Disordered Lithium Lanthanum Titanate Perovskite Oxides by Fluoride Ion Substitution
奥村豊旗	Journal of Material Chemistry	Effect of Average and Local Structures on Lithium Ion Conductivity in La _{2/3-x} Li _{3x} TiO ₃
村上美和	Electrochemical and Solid-State Letters	Direct evidence of LiF formation at electrode/electrolyte interface by ⁷ Li and ¹⁹ F double-resonance Solid-state NMR spectroscopy
高梨優	J. Power Sources	Thickness estimation of interface films formed on Li _x CoO ₂ electrodes by hard X-ray photoelectron spectroscopy
小山幸典	The Journal of Physical Chemistry C	Co-K XANES of LiCoO ₂ and CoO ₂ with variety of structures by density functional calculations
折笠有基	J. Power Sources	EXAFS Studies on Local Structural Changes with Oxygen Vacancy Formation of La _{0.6} Sr _{0.4} CoO _{3-d} Cathode
折笠有基	J. Power Sources	X-ray Absorption Spectroscopic Study on Mixed Conductive La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-d} Cathodes II. Oxide Ionic Conductivity and Local Structure
伊奈稔哲	J.Electrochem.Soc.	Oxygen Nonstoichiometry and Electrochemical Properties of La _{2-x} Sr _x NiO _{4±d} with K ₂ NiF ₄ Structure
中尾孝之	J. Power Sources	Correlation between oxide ionic conduction and

		local structure for apatite-type lanthanum germanates
奥村豊旗	Journal of Material Chemistry	Electronic and Local Structural Changes with Lithium-Ion Insertion in TiO ₂ -B: X-ray Absorption Spectroscopy Study
奥村豊旗	Chemistry of Materials	Nanosized Effect on Electronic / Local Structures and Specific Lithium-Ion Insertion Property in TiO ₂ -B nanowires analyzed by X-ray Absorption Spectroscopy
奥村豊旗	Dalton Transactions	Lithium Ion Transfer Reaction at Interface between Partially Fluorinated Insertion Electrodes and Electrolyte Solutions
奥村豊旗	The Journal of Physical Chemistry C	Role of Local and Electronic Structural Changes with Partially Anion Substituted Lithium Manganese Spinel Oxides on Their Electrochemical Properties: X-ray Absorption Spectroscopy Study
折笠有基	The Journal of Physical Chemistry C	X-ray Absorption Spectroscopic Study on La _{0.6} Sr _{0.4} CoO _{3-d} Cathode Materials Related with Oxygen Vacancy Formation
折笠有基	PCCP	X-ray Absorption Spectroscopic Study on Mixed Conductive La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-d} Cathodes I. Electrical Conductivity and Electronic Structure
池野豪一	The Journal of Physical Chemistry C	Theoretical fingerprints of transition metal L _{2,3} XANES and ELNES for lithium transition metal oxides by ab-initio multiplet calculations
中尾孝之	Journal of Material Chemistry	Local Structural Analysis for Oxide Ionic Transport in La _{0.6} Sr _{0.4} FeO _{3-δ} Cathodes
I.D. Gocheva	電気化学会 / Electrochemistry	Electrochemical properties of Trirutile-type Li ₂ TiF ₆ as Cathode Active Material in Li-ion Batteries
山田陽祐	J. Power Sources	Liquid-phase synthesis of highly dispersed NaFeF ₃ particles and their electrochemical properties for sodium-ion batteries
高松大郊	The Journal of Physical	Nanoscale Observation of the Electronic and

	Chemistry Letters	Local Structures of LiCoO ₂ Thin Film Electrode by Depth-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy
金基鉉	Materials Characterization	Effect of grain-boundary phases on lithium ion conductivity in Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ solid electrolytes
金基鉉	Ultramicroscopy	Electron holographic observation of in situ formed negative electrode in all-solid-state lithium-ion battery
マセセ・タイタス	Chemistry of Materials	Polyhedral Pseudo-Tessellation Mechanism in LISICON-based Li ₂ FeSiO ₄ polyanion cathode material
村上美和	American Chemical Society	Association of Paramagnetic Species with Formation of LiF at the Surface of LiCoO ₂
中西康次	Measurement System / Book2, InTech, Croatia	XAFS Measurement System in the Soft X-ray Region for Various Sample Conditions and Multipurpose Measurements
村山美乃	The Journal of Physical Chemistry Letters	Lithium Ion Diagram in Operating Electrode
谷田肇	Journal of Synchrotron Radiation	In situ 2D imaging quick scanning XAFS with pixel array detector
中西康次	Surface and Interface Analysis (ALC'11 special issue)	Improvement of the Detection System in the Soft X-ray Absorption Spectroscopy
逢坂哲彌	J. Power Sources	Proposal of Noble Equivalent Circuit for Electrochemical Impedance Analysis of Commercially Available Lithium Ion Battery
石井秀司	e-J. Surf. Sci. Nanotech.	Improvements of Ultra Soft X-ray Absorption Spectroscopy and Photoelectron Spectroscopy Beamline for Studies on Related Materials and Cathodes of Lithium Ion batteries
与儀千尋	X線分析の進歩	低軟X線領域における大口径シリコンドリフト検出器を利用した部分蛍光収量XAFS測定
道見康弘	The Journal of Physical Chemistry C	In Situ AFM Study of Surface Film Formation on the Edge Plane of HOPG for Lithium-Ion Batteries
中川裕江	Journal of Power Sources	In situ Raman study on degradation of edge plane graphite negative-electrodes and effects of

		film-forming additives
大石昌嗣	Journal of Power Sources	Charge Compensation Mechanism in Li _{1.16} Ni _{0.15} Co _{0.19} Mn _{0.50} O ₂ Positive Electrode Material for Li-ion Batteries studied by a Combination of Hard and Soft XANES Analyses
門間聰之	Journal of Power Sources	Ac impedance analysis of lithium ion battery under temperature control
小山幸典	Chemistry of Materials	Defect Chemistry in Layered LiMO ₂ (M = Co, Ni, Mn, and Li _{1/3} Mn _{2/3}) by First-Principles Calculations
落田学	Journal of The Electrochemical Society	Influence of Manganese Dissolution on the Degradation of Surface Films on Edge Plane Graphite Negative-Electrodes in Lithium-Ion Batteries
中川裕江	Journal of Power Sources	Electrochemical Raman Study of Edge Plane Graphite Negative-electrodes in Electrolytes Containing Trialkyl Phosphoric Ester
道見康弘	Journal of The Electrochemical Society	Electrochemical AFM Observation of the HOPG Edge Plane in Ethylene Carbonate-based Electrolytes Containing Film-forming Additives
土井貴之	The Journal of Physical Chemistry C	Surface Modification of Graphitized Carbonaceous Thin-Film Electrodes with Silver for Enhancement of Interfacial Lithium-Ion Transfer
小山幸典	Journal of Power Sources	High Temperature Defect Chemistry in Layered Lithium Transition-Metal Oxides Based on First-Principles Calculations
竹内友成	粉体粉末冶金協会誌	Li ₂ S-FeS ₂ 複合体の作製とその充放電特性
高松大郊	J. Electrochem. Soc.	Effects of ZrO ₂ Coating on LiCoO ₂ Thin-film Electrode studied by in situ X-ray Absorption Spectroscopy
坪内繁貴	Journal of The Electrochemical Society	Spectroscopic Characterization of Surface Films Formed on Edge Plane Graphite in Ethylene Carbonate-based Electrolytes Containing Film-forming Additives
落田学	Journal of The	Effects of Electrolyte Additives on the

	Electrochemical Society	Suppression of Mn Deposition on Edge Plane Graphite for Lithium-ion Batteries
中川裕江	Journal of Power Sources	In situ Raman Study on the Structural Degradation of a Graphite Composite Negative-electrode and the Influence of the Salt in the Electrolyte Solution
坪内繁貴	Journal of The Electrochemical Society	Spectroscopic Analysis of Surface Layers in Close Contact with Edge Plane Graphite Negative-electrodes
片山真祥	J.Synchrotron Radiat	Development of a Two-Dimensional Imaging System of X-Ray Absorption Fine Structure
M. Zhou	J. Power Sources	Mechanism on exothermic heat of FeF ₃ cathode in Li-ion batteries
T. Hang	J. Power Sources	Electrochemical impedance spectroscopy analysis for lithium-ion battery using Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ anode
T. Hang	J. Power Sources	Silicon composite thick film electrodeposited on a nickel micro-nanocones hierarchical structured current collector for lithium batteries
向山大吉	Chem. Lett.	Electrochemical Impedance Analysis on Degradation of Commercially Available Lithium Ion Battery during Charge-Discharge Cycling
折笠有基	Chemistry of Materials	Transient Phase Change in To Phase Reaction between LiFePO ₄ and FePO ₄ under Battery Operation Conditions
村上美和	Journal of Magnetic Resonance	Selective observation of a spinning-sideband manifold of paramagnetic solids by rotation-synchronized DANTE
下田景士	Journal of the American Chemical Society	In situ NMR observation of the lithium extraction/insertion from LiCoO ₂ cathode
折笠有基	J. Amer. Chem. Soc.	Direct Observation of a Metastable Crystal Phase of Li _x FePO ₄ under Electrochemical Phase Transition
折笠有基	J. Electrochem. Soc.	Phase Transition Analysis between LiFePO ₄ and FePO ₄ by in-situ Time-resolved X-ray Absorption and X-ray Diffraction
荒井創	Journal of Physical	Phase Transition Kinetics of LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄

	Chemistry C	Electrodes Studied by In Situ X-ray Absorption Near-Edge Structure and X-ray Diffraction Analysis
マセセ・タイ タス	J. Amer. Chem. Soc.	Rate-dependent Phase Transition Phenomena in Li ₂ FeSiO ₄
喜多條鮎子	J. Power Sources	Synthesis of FeOF Using Roll-Quenching Method and the Cathode Properties for Lithium-ion battery
折笠有基	Journal of Power Sources	Effect of deposition time and temperature on the electrochemical performances of MgO-coated LiCoO ₂ thin films
高松大郊	Angewandte Chemie International Edition	First in situ Observation of LiCoO ₂ Electrode/Electrolyte Interface by Total-reflection X-ray Absorption Spectroscopy
高松大郊	Journal of Synchrotron Radiation	Nanoscale Observation of the interface of an operating lithium ion battery
N. Dimov	Electrochimica Acta	MF3 Cathodes for Na Secondary Batteries
喜多條鮎子	Journal of Power Sources	MF3 Cathodes for Na Secondary Batteries
川浦宏之	Journal of Power Sources	High Potential Durability of LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ Electrodes Studied by Surface Sensitive X-ray Absorption Spectroscopy
中川裕江	Journal of The Electrochemical Society	In situ Raman Study on Edge Plane Graphite Negative-electrodes in Electrolyte Solution Containing Fluorinated Trialkyl Phosphoric Ester
中川裕江	Journal of The Electrochemical Society	In situ Raman Study on the Structural Degradation of Graphite Negative-electrodes in LiPF ₆ -based Electrolyte Solution at Potentials above 1.0 V
多々良涼一	Chemistry Letters	Solvate Ionic Liquid, [Li(triglyme) ₁][NTf ₂], as Electrolyte for Rechargeable Li/Air Battery: Discharge Depth and Reversibility
山本和生	ACS Publications (Journal of the American Chemical Society)	Nanoscale Simultaneous Observation of Li-Concentration Profile and Ti-, O Electronic Structure Changes in an All-Solid-State Li-Ion Battery by Spatially Resolved TEM-EELS
与儀千尋	Journal of Power Sources	Soft X-ray Absorption Spectroscopic Studies with

		Different Probing Depths:Effect of an Electrolyte Additive on Electrode Surfaces
門間聰之	Journal of Power Sources	Sn-O-C composite anode for Li secondary battery synthesized by an electrodeposition technique using organic carbonate electrolyte
奈良洋希	Electrochimica Acta	Structural analysis of highly-durable Si-O-C composite anode prepared by electrodeposition for lithium secondary batteries
川合将義	J. Nuclear Science Technology	Novel monolayer shields of a neutron powder diffractometer SPICA at BL09 of J-PARC
中村崇司	Solid State Ionics	Evaluation of the effective reaction zone in a composite cathode for Li ion batteries
田口昇	Japanese Journal of Applied Physics	Characterization of surface of LiCoO ₂ modified by Zr oxide using Analytical TEM
田口昇	Japanese Journal of Applied Physics	Characterization of MgO-coated LiCoO ₂ particle using Analytical TEM
田口昇	Journal of the Electrochemical Society	Characterization of the surface of LiCoO ₂ particle modified by Al and Si oxide using Analytical TEM
網木裕一	Journal of Power Sources	Electrochemical properties of an all-solid-state lithium-ion battery with an in-situ formed electrode material grown from a lithium conductive glass ceramics sheet
高橋伊久磨	Advanced Energy Materials	Kinetically asymmetric charge and discharge behavior of LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ at low temperature observed by in situ X-ray diffraction
藤本貴洋	自動車技術会	リチウムイオン二次電池用混合正極の反応・劣化機構の解析
松田泰明	Elsevier	High pressure synthesis of lithium rich layered rocksalt materials Li ₂ (Mn _{3/8} Co _{1/4} Ni _{3/8})O _{3-x} for lithium battery electrodes
折笠有基	The Journal of Physical Chemistry C	Improved Cyclic Performance of Lithium-Ion Batteries: An Investigation of the Cathode/Electrolyte Interface via in-situ Total-Reflection Fluorescence X-ray Absorption Spectroscopy
下田景士	Journal of the	Characterization of bulk and surface chemical

	Electrochemical Society	states on electrochemically cycled LiFePO ₄ : A solid state NMR study
村上美和	American Chemical Society	Local Structure around Oxygen Vacancy in Lithium Overstoichiometric LiCoO ₂ as Studied by ⁶ /7Li Solid-State NMR
門間聰之	Electrochimica Acta	Distinction of impedance responses of Li-ion batteries for individual electrodes using symmetric cells
Tao Hang	J. Power Sources	Electrochemical Impedance Analysis of Electrodeposited Si-O-C Composite Thick Film on Cu Microcones-arrayed Current Collector for Lithium Ion Battery Anode
作田敦	Electrochemistry Communications	Amorphous TiS ₄ positive electrode for lithium-sulfur secondary batteries
作田敦	Solid State Ionics	COMPOSITE POSITIVE ELECTRODE BASED ON AMORPHOUS TITANIUM POLYSULFIDE FOR APPLICATION IN ALL-SOLID-STATE LITHIUM SECONDARY
作田敦	Scientific Reports	Rock-salt-type lithium metal sulphides as novel positive-electrode materials
中川裕江	Journal of The Electrochemical Society	In situ Raman Study of Graphite Negative-electrodes in Electrolyte Solution Containing Fluorinated Phosphoric Esters
作田敦	Electrochemistry Communications	A Amorphous niobium sulfides as novel positive-electrode materials
道見康弘	Journal of The Electrochemical Society	Effects of Cyclic Ether Addition on Intercalation/de-intercalation Reactions of Lithium Ion at Graphite in Mn-ion-containing Electrolytes
小山幸典	Chemistry of Materials	Dopant solubility and defect concentration in LiCoO ₂ based on first-principles calculation
中西康次	Electrochimica Acta	Fabrication of high S/N spectro-electrochemical cell for operando observation of phosphorus environment in LiFePO ₄ electrode using soft X-ray absorption spectroscopy
逢坂哲彌	J. Mater Chem. A	New Si-O-C composite film anode materials for

		LIB by electrodeposition
逢坂哲彌	J. Electrochem. Sci. Tech.	New Analysis of Electrochemical Impedance Spectroscopy for Lithium-ion Batteries
神山崇	応用物理学会放射線分科会誌「放射線」	パルス中性子で何ができるか-蓄電池
森一広	Chemical Physics Letters	Visualization of conduction pathways in lithium superionic conductors: Li ₂ S-P ₂ S ₅ glasses and Li ₇ P ₃ S ₁₁ glass-ceramic
谷田肇	Journal of Synchrotron Radiation	RISING beamline (BL28XU) for rechargeable battery analysis
矢野亮	The Electrochemical Society	Surface structure and high-voltage charge/discharge characteristics of Al-oxide coated LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ cathodes
高松大郊	J. Electrochem. Soc.	Electrochemical and spectroscopic characterization of LiCoO ₂ thin-film as model electrode
中田明良	Electrochimica acta	Transformation of Leaf-like Zinc Dendrite in Oxidation and Reduction Cycle
山木準一	J. Electrochem. Soc.	The rate equation for oxygen evolution by decomposition of Li _x CoO ₂ at elevated
折笠有基	Electrochemistry	Stabilization of the Electronic Structure at the Cathode/Electrolyte Interface via MgO Ultra-thin Layer during Lithium-ions Insertion/Extraction
山本和生	Journal of Power Sources	Nanoscale Simultaneous Observation of Li-Concentration Profile and Ti-, O Electronic Structure Changes in an All-Solid-State Li-Ion Battery by Spatially Resolved Electron Energy-Loss Spectroscopy
村上美和	J Phys Chem Lett	Spontaneous Lithium Transportation via LiMn ₂ O ₄ /Electrolyte Interface Studied by ⁶ / ⁷ Li Solid-State NMR
中谷勝則	The Electrochemical Society, Inc.	Oxidation of Nickel in AlCl ₃ -1-Butylpyridinium Chloride at Ambient Temperature
山木準一	J. Electrochem. Soc.	The rate equation for oxygen evolution by decomposition of Li _x CoO ₂ at elevated temperatures

尾原幸治	PCCP(Physical Chemistry Chemical Physics)	Interaction of the Alkali Cations on Molten Salts Composed of Alkali Cations and Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
作田敦	Electrochemistry	Preparation of novel electrode materials based on lithium niobium sulfides
高松大郊	J. Phys. Chem. C.	Effect of an Electrolyte Additive on the Electronic Structure of the Surface of a Lithium Cobalt Oxide Electrode under Battery Operating Conditions
田港聡	Chemical Communications	Highly reversible capacity at the surface region of a lithium-rich manganese oxide: A model study using an epitaxial film system
米村雅雄	季報四季	First Imaging Experiment of a Lithium Ion Battery by a Pulsed Neutron Beam at J-PARC/MLF/BL09
山木準一	Lithium-Ion Batteries Advances and Applications	Thermal Stability of Materials in Lithium-Ion Cells
下山田篤史	MICROSCOPY	Dynamical Observation of Lithium Insertion/extraction Reaction during Charge-Discharge Processes in Li-ion Batteries by in situ Spatially-Resolved Electron Energy-Loss Spectroscopy
山本和生	Materials Transactions	Visualization of Electrochemical Reaction in All-Solid-State Li-Ion Batteries by Spatially Resolved Electron Energy-Loss Spectroscopy and Electron Holography
山木準一	J.Electrochem.Soc.	The rate equation of decomposition for electrolytes with LiPF ₆ in Li-Ion cells at elevated temperatures
中田明良	Electrochimica Acta	Enhanced rechargeability of zinc electrode in aqueous alkaline electrolytes containing high concentrated organic solvent
片山真祥	J. Power Sources	X-ray absorption fine structure imaging of inhomogeneous electrode reaction in LiFePO ₄ lithium-ion battery cathode

万代俊彦	Phys. Chem. Chem. Phys	Criteria for Solvate Ionic Liquid
Ce Zhang	J. Phys. Chem. B	Chelate Effects in Glyme/Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Solvate Ionic Liquids, Part 1: Stability of Solvate Cations and Correlation with Electrolyte Properties
Heejoon Moon	J. Phys. Chem. C	Mechanism of Li Ion Desolvation at the Interface of Graphite Electrode and Glyme–Li Salt Solvate Ionic Liquids
村上美和	Journal of Electrochemical Society	^7Li NMR Study on Irreversible Capacity of $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_x\text{O}_2$ Electrode in a Lithium-ion Battery
村山美乃	Journal of Physical Chemistry C	Spectroscopic X-ray Diffraction for Micro-focus Inspection of Li-Ion Batteries
小松秀行	Wiley	Solid solution domains at phase transition front of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$
下田景士	Journal of the Physical Chemistry C	Delithiation/lithiation behavior of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ studied by in situ and ex situ $^6,^7\text{Li}$ NMR spectroscopy
片山真祥	Journal of Synchrotron Radiation	New Design of Dispersive XAFS System for Analysis of Time-Resolved Spatial Distribution of Electrode Reaction
矢野亮	J. Electrochem. Soc.	Surface structure, Li-ion conductivity, and high-voltage charging/discharging performance of low-content Zr-oxide-coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
小山幸典	Nature Materials	Hidden two-step phase transition of Li_xFePO_4
北田耕嗣	Journal of Power Sources	Factors Determining the Packing-limitation of Active Materials in the Composite Electrode of Li-ion Batteries
松永利之	Chemistry of Materials	Crystal Structure of Li_2MnO_3 Synthesized at Low Temperatures: Highly Disordered Li/Mn Arrangement at Transition Metal Layer Facilitates Li^+ Percolation-Path Formation
村上美和	The Journal of Physical Chemistry C	Dynamical Origin of Ionic Conductivity for $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ Metastable Crystal As Studied by $^6/^7\text{Li}$ and ^{31}P Solid-State NMR

論文（査読なし）

著者	誌名	タイトル
小久見善八	SPring-8 利用者情報	京都大学革新型蓄電池先端科学基礎研究科学ビームライン BL28XU の建設
土井貴之	Electrochemistry	最先端の研究現場から～大学編～ 京都大学産官学連携本部 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業
荒井創	信学技報 (IEICE Technical Report)	RISING プロジェクトにおける高度解析技術—シンクロトン放射光と計算科学の解析事例—
小久見善八	電気評論社	二次電池の開発と利用の動向
小久見善八	電気化学会誌 Electrochemistry (月刊)	Innovation in rechargeable batteries and battery analysis
福田勝利	埋もれた界面の X 線・中性子解析研究会	蓄電池内部に隠された電極の充放電挙動解析
荒井創	自動車技術誌	世界初の蓄電池専用中性子ビームライン BL09/SPICA を用いた解析への期待
谷田肇	ぶんせき	(特集)電池の開発,製造プロセスを支える分析評価技術 SR を利用した評価技術
米村雅雄	中性子産業利用推進協議会季報	BL09 「特殊環境中性子回折装置(SPICA)」
荒井創	京都大学環境報告書	電気自動車の長寿命化に貢献するナノ界面解析技術
高松大郊	SPring-8 ホームページ	リチウムイオン電池の劣化メカニズムを解明
河村 純一	技術教育出版社	NMR によるリチウムイオン電池の計測
谷田肇	SPring-8 年報	革新型蓄電池先端科学基礎研究ビームライン (BL28XU)
米村雅雄	The 1st International Conference on Light and Particle Beams in Materials Science 2013	Development of SPICA, New Dedicated Powder Diffractometer for Battery Studies
折笠有基	SPring-8 の高輝度放射光を利用したグリーンエネルギー分野における電池材料開発	放射光その場時間分解測定を用いたリチウムイオン電池正極の相変化機構解明
内本喜晴	SPring-8 の高輝度放射光を利用したグリーンエネルギー分野における電	二次元イメージング X 線吸収分光法を用いたリチウムイオン電池合剤電極の反応分布解析

	池材料開発	
尾原 幸治	SPring-8 Research Frontiers	Tackling to the Safety Issue of Lithium Ion Batteries at Kyoto University & NEDO Beamline
福田勝利	セラミックス	放射光ならではの空間分解/時分割X線回折法
栄部比夏里	「産総研 TODAY」	リチウムイオン電池の革新に向けた本格研究 -RISING 事業での産学官連携の取り組み-
荒井創	電池技術	放射光を用いた電極/電解液界面及び電極バルク挙動の解析
荒井創	電気評論	放射光による蓄電池材料の観察 —リチウムイオン電池の電極動的挙動ならびに電極/電解液界面の解析—
山本和生	株式会社情報機構の書籍 「XAFS/EELS による局所構造解析テクニック」	位置分解 TEM-EELS による全固体リチウムイオン電池内部の Li 分布と電子状態計測
谷田肇	SPring-8 年報	BL28XU 革新型蓄電池先端科学基礎研究ビームライン
木野 幸一	JPS Conference Proceedings	Application of the J-PARC neutron beam on the transmission measurement for a Li ion battery during charge and discharge
作田敦	AIST Today パテントインフォ	新規な高容量リチウム含有金属硫化物 ～リチウム二次電池の軽量化を実現する新材料の開発～
荒井創	中性子産業利用推進協議会会誌 「四季」	中性子同位体を用いた電極断面方向の反応分布解析
村山美乃	学会誌「放射光」	リチウムイオン二次電池電極反応の空間分布解析
下山田篤史	第 40 回日本セラミックス協会 学術写真賞	全固体 Li イオン電池内部の充放電中における Li 濃度変化
下山田篤史	日本セラミックス協会セラミックス誌	充放電中における Li 分布のその場観察

学会発表

実施者	学会名	年月	タイトル
KEK	第1回装置開発グループワークショップ	平成21年 8月12日	先端材料化学特殊環境下中性子回折装置開発の経過と進捗状況
九州大学	2nd International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications (2nd ABAA)	平成21年 11月28日	Metal Fluorides for Positive Electrode Materials of Li-ion Cells
京都大学	第50回電池討論会	平成21年 12月1日	水-有機混合電解液中における亜鉛負極の可逆性
東北大学	第35回固体イオニクス討論会	平成21年 12月9日	トレハロース・水・ヨウ化リチウム混合物のガラス・過冷却液体状態におけるイオン伝導
産総研	自動車技術会 No.16-09 シンポジウム	平成22年 2月10日	リチウムイオン電池の開発動向と車載用とでの本格普及への課題
九州大学	九州大学シンクロトロン光利用研究センター設立記念講演会	平成22年 3月15日	XAFSによる次世代リチウムイオン電池用正極材 FeF ₃ の充放電機構の解明
KEK	日本物理学会 2010 年年次大会	平成22年 3月23日	特徴的構造観測を目指した中性子回折装置の設計
KEK	茨城県中性子利用促進研究会 生命物質構造解析研究会 分子間反応機構の解明分科会 シンポジウム「中性子回折による錯体構造研究の新展開」	平成22年 3月23日	MLF 粉末中性子回折装置群 今後の方向性
KEK	MLF シンポジウム (J-PARC, KEK)	平成22年 3月29日	MLF 中性子実験装置現状
京都大学	電気化学会第77回大会	平成22年 3月30日	リチウム二次電池のモデル反応界面の構造とイオン移動に関する研究
京都大学	電気化学会第77回大会	平成22年 3月31日	リチウムイオン電池の活物質の反応-物質移動と相変化
KEK	中性子産業利用推進協議会	平成22年 4月2日	MLF 中性子実験装置現状
九州大学	2010年中国先進製造技術成果展示講演会	平成22年 5月17日	Metal fluorides for positive electrode materials of Li-ion cells

KEK	中性子利用技術移転推進プログラム (財団法人放射線照射振興協会)	平成 22 年 5 月 19 日	電池材料の開発：中性子回折をどう使えばいいか
九州大学	The 7th Asian Conference on Electrochemistry	平成 22 年 5 月 19 日	Liquid-phase Synthesis of Uniformly Nano-sized NaFeF ₃ Particles and Their Electrochemical Properties for Li and Na ion Batteries
九州大学	The 7th Asian Conference on Electrochemistry	平成 22 年 5 月 20 日	Hexafluorometallates as Positive Electrode Material for Rechargeable Batteries
JFCC	日本顕微鏡学会第 66 回学術講演会	平成 22 年 5 月 23 日	電子線ホログラフィーによるリチウムイオン分布観察の物理的意味と産業的価値
JFCC	日本顕微鏡学会第 66 回学術講演会	平成 22 年 5 月 23 日	LiMn ₂ O ₄ 薄膜電極/ガラス系固体電解質界面の TEM 分析
JFCC	日本顕微鏡学会第 66 回学術講演会	平成 22 年 5 月 23 日	Analysis of LiCoO ₂ positive electrode/Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ solid electrolyte interface
九州大学	空気調和・衛生工学会講演会	平成 22 年 5 月 26 日	リチウムイオン電池のトレンド
JFCC	The 2nd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC2)	平成 22 年 6 月 24 日	Interface analysis of LiCoO ₂ positive electrode/Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ solid electrolyte
JFCC	The 2nd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC2)	平成 22 年 6 月 24 日	TEM analysis of thin film electrode/glass ceramic solid-electrolyte interfaces
JFCC	The 15th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2010)	平成 22 年 6 月 27 日	In-situ observation using electron holography of electric potential resulting from Li-ions
JFCC	The 15th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2010)	平成 22 年 6 月 27 日	Characterization of LiCoO ₂ positive electrode/Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ solid electrolyte interface

九州大学	The 15th International Meeting on Lithium ion Battery	平成 22 年 6 月 27 日	Chemical lithiation of MF ₃ Perovskites as Cathode Materials in Rechargeable Battery
JFCC	The thirteenth international conference on intergranular and interphase boundaries in materials (第 13 回界面粒界国際会議 (iib2010))	平成 22 年 6 月 27 日	Li-ion Profiling of an Inorganic Solid-state Electrolyte by Electron Holography
九州大学	The 15th International Meeting on Lithium ion Battery	平成 22 年 7 月 1 日	METAL FLUORIDES FOR POSITIVE ELECTRODE MATERIALS OF Li-ION CELLS
九州大学	第 47 回科学関連支部合同九州大会	平成 22 年 7 月 10 日	熔融急冷法を用いたフッ化鉄のナトリウムイオン電池特性
九州大学	第 47 回科学関連支部合同九州大会	平成 22 年 7 月 10 日	遷移金属フッ化物微粒子の液相合成とその Li/Na 電池特性
JFCC	Microscopy & Microanalysis 2010 (アメリカ顕微鏡学会 2010)	平成 22 年 8 月 1 日	Electron Holographic Li-ion Profiling of an Inorganic Solid-state Electrolyte
KEK	26th European Crystallographic Meeting	平成 22 年 8 月 2 日	Powder Diffraction at the Japanese Spallation Source – Present status of J-PARC/MLF
京都大学	2010 年電気化学会秋季大会	平成 22 年 9 月 2 日	第一原理計算による Co 酸化物の XANES 理論解析
立命館大学	第 13 回 XAFS 討論会	平成 22 年 9 月 4 日	立命館大学 SR センター Ultra Soft XAS ビームライン BL-2 の高度化と XAFS 測定
立命館大学	第 13 回 XAFS 討論会	平成 22 年 9 月 4 日	X 線領域で検出された異常な散乱 X 線分布
立命館大学	第 13 回 XAFS 討論会	平成 22 年 9 月 4 日	立命館 SR センター軟 X 線分光ビームラインにおける大気非暴露試料輸送システム
九州大学	The 8th Japan-France joint Seminar on Lithium Ion Batteries	平成 22 年 9 月 7 日	Metal Fluorides for Positive Electrode Materials of Li-Ion Cell

京都大学	第3回 ABAA (Advanced Lithium Batteries for Automobile Application)	平成 22 年 9 月 8 日	ADVANCED ANALYSES DEVELOPED AT RISING PROJECT
九州大学	5th Asian Conference on Electrochemical Power Sources / ACEPS-5	平成 22 年 9 月 17 日	Liquid-Phase Synthesis of Uniformly Nano-sized NaFeF ₃ Particles and Its Properties in Li/Na Cell
九州大学	5th Asian Conference on Electrochemical Power Sources / ACEPS-5	平成 22 年 9 月 17 日	Chemically lithiated metal trifluorides as positive electrodes in LIB
京都大学	5th Asian Conference on Electrochemical Power Sources / ACEPS-5	平成 22 年 9 月 17 日	Relationship between Dendritic Growth and Potential Oscillation
JFCC	2010 年日本金属学会秋期大会	平成 22 年 9 月 27 日	電子線ホログラフィーによる薄膜電極/固体電解質界面の電位分布観察
京都大学	the 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE)	平成 22 年 9 月 28 日	Phase Transformation in Sn Anodes during Battery Reactions
KEK	SPring-8 粉末材料構造解析研究会 (第 1 回)	平成 22 年 9 月 28 日	J-PARC での中性子利用粉末回折装置の現状
京都大学	ECS 218th Meeting	平成 22 年 10 月 12 日	Electrochemical Intercalation of Lithium-ion at Edge Planes of Graphite in EC-based Electrolyte Solution
京都大学	ECS 218th Meeting	平成 22 年 10 月 12 日	Preparation of Highly Crystallized LiMn ₂ O ₄ Thin Films by RF Magnetron Sputtering and Their Electrochemical Properties
東北大学	International Conference on Materials science and technology	平成 22 年 10 月 19 日	NMR IMAGING OF LI-ION BATTERY

KEK	The 15th Anniversary HANARO Symposium (High-flux Advanced Neutron Application Reactor)	平成 22 年 11 月 1 日	Neutron Powder Diffraction for Materials Science
KEK	AsCA2010 (Asian Crystallographic Association)	平成 22 年 11 月 3 日	Introduction to MLF, Materials and Life Science Experimental Facility, for Asian Crystallographers
九州大学	大阪市立工業研究所特別セミナー	平成 22 年 11 月 8 日	ポストリチウムイオン電池に向けた正極材料の開発動向
京都大学	第 51 回電池討論会	平成 22 年 11 月 9 日	第一原理計算を用いた LiCoO ₂ の Co-K 端 XANES の理論解析
京都大学	第 51 回電池討論会	平成 22 年 11 月 9 日	硬 X 線光電子分光を用いたリチウムイオン 2 次電池正極表面構造の解析
京都大学	第 51 回電池討論会	平成 22 年 11 月 9 日	in situ 測定を用いた LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ の高電位充電時における構造劣化過程の解明
京都大学	第 51 回電池討論会	平成 22 年 11 月 9 日	合材電極におけるマイクロ XAFS を用いた電位分布発生メカニズムの解明
京都大学	第 51 回電池討論会	平成 22 年 11 月 9 日	深さ分解 XAFS を用いた表面被覆 LiCoO ₂ 薄膜電極中の電子・局所構造解析
京都大学	第 51 回電池討論会	平成 22 年 11 月 9 日	深さ分解 XAFS による全固体リチウム 2 次電池電極/電解質界面の電子・局所構造解析
京都大学	第 51 回電池討論会	平成 22 年 11 月 9 日	In situ 全反射 XAFS 法を用いた Li _x CoO ₂ /有機電解液界面の解析
静岡大学	第 51 回電池討論会	平成 22 年 11 月 9 日	Tri-isopropoxy boroxine を添加した液体電解質の耐酸化性向上機構の検討
JFCC	第 51 回電池討論会	平成 22 年 11 月 9 日	薄膜電極/固体電解質界面の TEM 分析
JFCC	第 51 回電池討論会	平成 22 年 11 月 9 日	電子線ホログラフィーによるリチウムイオン分布観察の物理的意味と手法

JFCC	第 51 回電池討論会	平成 22 年 11 月 9 日	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ の Li ⁺ 伝導率向上の検討
早稲田 大学	第 51 回電池討論会	平成 22 年 11 月 9 日	参照電極入ラミネート型リチウムイオン二次電池の基礎解析
九州大学	第 51 回電池討論会	平成 22 年 11 月 9 日	溶融急冷法によるフッ化物正極の合成とその電気化学特性
京都大学	第 49 回 NMR 討論会	平成 22 年 11 月 15 日	6Li/7Li MAS NMR による LiCoO ₂ の構造解析
東北大学	固体イオニクス討論会	平成 22 年 11 月 20 日	NMR イメージングによる Li イオン二次電池正極材料 LiMn ₂ O ₄ の研究
東北大学	固体イオニクス討論会	平成 22 年 11 月 24 日	LiMn ₂ O ₄ 正極を用いたリチウムイオン電池の NMR マイクロイメージング
JFCC	日本顕微鏡学会 マイクロビームアナリシス第 141 委員会	平成 22 年 11 月 26 日	電子線ホログラフィーによるリチウムイオン分布観察の物理的意味と手法
KEK	日本結晶学会 60 周年記念シンポジウム	平成 22 年 12 月 3 日	パルス中性子回折の発展とリチウムイオン電池研究
立命館 大学	Pacificchem2010	平成 22 年 12 月 17 日	New Application of MCP electron detector for XAFS measurement
立命館 大学	Pacificchem2010	平成 22 年 12 月 17 日	Application of QXAFS at BL-3 in Ritsumeikan SR Center
立命館 大学	第 24 回日本放射光学会	平成 23 年 1 月 8 日	フォトダイオードアレイ検出器を用いた XAFS 測定
立命館 大学	第 24 回日本放射光学会	平成 23 年 1 月 8 日	放射光軟 X 線で観測される異常な散乱 X 線
京都大学	Pacific Power Source Symposium 2011	平成 23 年 1 月 10 日	Advanced analyses development at RISING project in year 2010
JFCC	第 4 回ナノ構造研究所講演会	平成 23 年 1 月 31 日	Interface analysis of LiCoO ₂ positive electrode/Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ solid electrolyte
JFCC	第 4 回ナノ構造研究所講演会	平成 23 年 1 月 31 日	LiMn ₂ O ₄ 薄膜電極/ガラス固体電解質界面の TEM 分析

京都大学	アドバンスト・バッテリー技術研究会 第 128 回定例研究会	平成 23 年 2 月 7 日	第一原理計算を用いた正極活物質の TM-K 吸収端 XANES の理論解析
京都大学	電子情報通信学会 電子通信 エネルギー技術/電子部品・ 材料研究会	平成 23 年 2 月 10 日	RISING プロジェクトにおける高度解 析技術 ーシンクロトロン放射光と計算科学 の解析事例ー
JFCC	立命館大学 SR センター研究 成果報告会	平成 23 年 2 月 15 日	電子線ホログラフィーによるリチウ ムイオン分布の in situ 観察
JFCC	ISPlasma 2011	平成 23 年 3 月 6 日	Characterization of the interface between LiCoO ₂ and Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂
京都大学	日本金属学会 2011 年春季大 会	平成 23 年 3 月 25 日	第一原理計算による LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂ の電子状態と XANES の解析
京都大学	電気化学会第 78 回大会	平成 23 年 3 月 29 日	Li ₂ FeSiO ₄ の電子・局所構造変化と電 気化学特性
京都大学	電気化学会第 78 回大会	平成 23 年 3 月 29 日	硬 X 線光電子分光を用いたリチウムイ オン二次電池正極材料の表面構造解 析
京都大学	電気化学会第 78 回大会	平成 23 年 3 月 29 日	Li ₂ MnO ₃ の酸素不定比性と電気化学 特性
京都大学	電気化学会第 78 回大会	平成 23 年 3 月 29 日	軟 X 線吸収分光法を用いた Li ₂ MnO ₃ の高電位における状態分析
京都大学	電気化学会第 78 回大会	平成 23 年 3 月 29 日	深さ分解 X 線吸収分光法を用いた全 固体リチウム 2 次電池電極/電解質界 面の電子・局所構造解析
京都大学	電気化学会第 78 回大会	平成 23 年 3 月 29 日	第一原理計算による LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂ の XANES の 理論解析
京都大学	電気化学会第 78 回大会	平成 23 年 3 月 29 日	薄膜モデル電極を用いたリチウムイ オン二次電池正極における表面被覆 効果メカニズムの解明
京都大学	電気化学会第 78 回大会	平成 23 年 3 月 29 日	その場計測によるリチウムイオン二 次電池正極の表面被覆効果メカニズ ムの解明

京都大学	電気化学会第 78 回大会	平成 23 年 3 月 29 日	硬 X 線吸収分光法を用いた Li_2MnO_3 系正極材料の電子・局所構造解析
京都大学	電気化学会第 78 回大会	平成 23 年 3 月 29 日	ペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-d}$ における酸素点欠陥が及ぼす局所構造変化と酸素空孔拡散
京都大学	電気化学会第 78 回大会	平成 23 年 3 月 29 日	(La, Sr) (Co, Fe)O ₃ における局所構造変化と酸化物イオン拡散の関係
産総研	電気化学会第 78 回大会	平成 23 年 3 月 29 日	リチウムイオン二次電池用酸化物正極への表面被覆(1)
産総研	電気化学会第 78 回大会	平成 23 年 3 月 29 日	リチウムイオン二次電池用酸化物正極への表面被覆(2)
京都大学	電気化学会第 78 回大会	平成 23 年 3 月 29 日	空気電池用亜鉛負極の水-非水混合電解液中における充放電反応とその評価
早稲田大学	電気化学会第 78 回大会	平成 23 年 3 月 29 日	測定温度制御によるリチウムイオン二次電池交流インピーダンス応答の周波数分離
早稲田大学	電気化学会第 78 回大会	平成 23 年 3 月 29 日	交流インピーダンス法によるリチウムイオン電池 (LIB) 解析の新展開
京都大学	電気化学会第 78 回大会	平成 23 年 3 月 29 日	in-situ Raman による黒鉛負極の反応解析
京都大学	電気化学会第 78 回大会	平成 23 年 3 月 29 日	in-situ AFM による黒鉛負極の被膜形成反応の解析
京都大学	52nd ENC (Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference)	平成 23 年 4 月 11 日	6Li/7Li MAS NMR studies on LiCoO ₂ Electrode Materials for Lithium Ion Battery
京都大学	2011 年 MRS Spring Meeting	平成 23 年 4 月 25 日	Theoretical analysis of X-ray absorption spectroscopy by first-principles calculation for cathodes of lithium batteries
JFCC	日本顕微鏡学会	平成 23 年 5 月 16 日	電子線ホログラフィーによる LiMn_2O_4 薄膜電極/ガラス系固体電解質界面の電位分布観察
JFCC	日本顕微鏡学会	平成 23 年 5 月 16 日	電子線ホログラフィーによるリチウムイオン分布観察の原理と手法

京都大学	電解科学技術委員会 第 84 回委員会	平成 23 年 5 月 17 日	蓄電池の開発動向とその解析技術
JFCC	The 5th International Union of Microbeam Analysis Societies meeting (IUMAS-V 「第 5 回国際マ イクロビーム分析学会議」)	平成 23 年 5 月 22 日	In-situ Li-ion Profiling by electron holography and its application to study lithium ion batteries
立命館 大学	8th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '11 (ALC'11)	平成 23 年 5 月 26 日	Improvement of the Detection System in the Soft X-ray Absorption Spectroscopy
JFCC	第 129 回アドバンスト・バッ テリー技術研究会	平成 23 年 6 月 3 日	リチウムイオン電池開発に貢献する 先端的透過電子顕微鏡法
京都大学	Lithium Battery Discussion (LiBD) 2011	平成 23 年 6 月 12 日	Charge Discharge Mechanism for LiFePO ₄ /FePO ₄ Studied by Time Resolved X-ray Diffraction
京都大学	Lithium Battery Discussion (LiBD) 2011	平成 23 年 6 月 12 日	High space resolution X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis for electrode and electrolyte interface
JFCC	International Conference Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2011)	平成 23 年 6 月 27 日	An All Solid State Lithium-Ion Battery with In-Situ Formed Negative Electrode Material
京都大学	SSI-18 conference	平成 23 年 7 月 3 日	OXYGEN NONSTOICHIOMETRY AND ELECTRONIC STRUCTURAL ANALYSIS OF Li ₂ MnO _{3-δ}
JFCC	International Conference on Solid State Ionics (ISSI)	平成 23 年 7 月 4 日	High Li ⁺ conductive Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ by the presence of both Si and Al
京都大学	Denver X-ray Conference	平成 23 年 8 月 1 日	2D IMAGING QUICK XAFS WITH PIXEL ARRAY DETECTOR
JFCC	Microscopy & Microanalysis 2011	平成 23 年 8 月 7 日	Electric potential distribution across the LiMn ₂ O ₄ /solid-electrolyte interface observed by electron holography

京都大学	秋季第 72 回応用物理学会学術講演会	平成 23 年 8 月 29 日	リチウム蓄電池反応の時空間分布の解析による劣化機構解明
京都大学	SPring-8 利用推進協議会第 5 回グリーンエネルギー研究会	平成 23 年 8 月 29 日	RISING プロジェクトにおける放射光を利用した蓄電池解析の進展
JFCC	第 27 回分析電子顕微鏡討論会	平成 23 年 9 月 6 日	リチウムを見る先進的電子顕微鏡法
立命館大学	第 14 回 XAFS 討論会	平成 23 年 9 月 9 日	イメージング XAFS システムの開発とリチウムイオン電池正極への適用
立命館大学	第 14 回 XAFS 討論会	平成 23 年 9 月 9 日	軟 X 線領域 XAFS における大口径シリコンドリフト検出器の導入
立命館大学	第 14 回 XAFS 討論会	平成 23 年 9 月 9 日	1 keV 以上の軟 X 線領域 XAFS のための部分電子収量検出器の開発
京都大学	2011 年電気化学秋季大会	平成 23 年 9 月 10 日	黒鉛表面皮膜の生成および劣化メカニズム解析
京都大学	7th Alpine Conference on Solid-State NMR	平成 23 年 9 月 11 日	⁷ Li and ¹⁹ F double-resonance Solid-state NMR studies on LiF formation at electrode/electrolyte interface
京都大学	62nd ISE (Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry)	平成 23 年 9 月 12 日	Theoretical analysis of Co K-edge XANES for LiCoO ₂ and CoO ₂ with variety of structures
京都大学	62nd ISE (Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry)	平成 23 年 9 月 12 日	Effects of zinc surface modification on Secondary Alkaline Zinc-based Battery
JFCC	62nd ISE (Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry)	平成 23 年 9 月 12 日	Li-ion profiling of an all-solid-state Li-ion battery by electron holography
京都大学	62nd ISE (Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry)	平成 23 年 9 月 12 日	The development of interface film's estimation by hard X-ray photoemission spectroscopy (HXPES) as Li _{1-x} CoO ₂ of lithium ion secondary battery
京都大学	62nd ISE (Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry)	平成 23 年 9 月 12 日	Micro XAFS Study on the Relaxation of Potential Distribution of LFP and LCO Electrodes

京都大学	62nd ISE (Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry)	平成 23 年 9 月 12 日	in-situ XAFS Observation of Electrical Potential Distribution in Lithium Ion Cathode Electrodes
京都大学	62nd ISE (Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry)	平成 23 年 9 月 12 日	X-ray Absorption Spectroscopic Study on Electrode / Electrolyte Hetero-interface of LiCoO ₂ Positive Electrode
京都大学	62nd ISE (Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry)	平成 23 年 9 月 12 日	in situ Total Reflection Fluorescence XAS Study of Li _x CoO ₂ / Organic Electrolyte Interface
京都大学	62nd ISE (Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry)	平成 23 年 9 月 12 日	Dynamics Consideration of the LiFePO ₄ /FePO ₄ Phase Transition Studied by Time Resolved X-ray Diffraction
京都大学	62nd ISE (Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry)	平成 23 年 9 月 12 日	Study on reaction mechanism of Li ₂ MnO ₃ -LiMO ₂ cathode materials by soft XAS (X-ray absorption spectroscopy)
京都大学	62nd ISE (Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry)	平成 23 年 9 月 12 日	in situ X-ray absorption Spectroscopic Study in Charge Discharge Mechanism in Li ₂ FeSiO ₄
京都大学	62nd ISE (Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry)	平成 23 年 9 月 12 日	Influence of Mn dissolution on degradation of surface film formed on the edge plane of HOPG in Li-ion batteries
京都大学	62nd ISE (Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry)	平成 23 年 9 月 12 日	Effects of surface modification on degradation suppression of lithium cobalt oxide thin-film electrodes
京都大学	ABAA-4 Advanced Battery for Automotive Application	平成 23 年 9 月 21 日	RISING battery project for future mobility
京都大学	220th ECS Fall Meeting	平成 23 年 10 月 11 日	Effect of Fe ₂ O ₃ Addition on Nanocarbon Fabrication and Electrochemical Properties of LiMn ₂ O ₄ /Nanocarbon Composites

京都大学	220th ECS Fall Meeting	平成 23 年 10 月 11 日	Reversibility of Zinc Anode in Aqueous/Non-aqueous Mixed Electrolyte
京都大学	220th ECS Fall Meeting	平成 23 年 10 月 11 日	Co K-edge XANES of lithium cobalt oxides by density functional calculations
京都大学	220th ECS Fall Meeting	平成 23 年 10 月 11 日	The Driving force for the Relaxation of Reaction Distribution in LiCoO ₂ and LiFePO ₄ Electrodes
京都大学	220th ECS Fall Meeting	平成 23 年 10 月 11 日	Study of first charge discharge mechanism for 0.3Li ₂ MnO ₃ -0.7LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ as a cathode active material for Li ion Batteries
京都大学	220th ECS Fall Meeting	平成 23 年 10 月 11 日	Effect of Surface Modification of LiCoO ₂ Thin-film Model Electrode prepared by PLD
京都大学	220th ECS Fall Meeting	平成 23 年 10 月 11 日	in situ x-ray absorption spectroscopic study on electrode / electrolyte interface of Li _x CoO ₂ thin-film electrode
京都大学	220th ECS Fall Meeting	平成 23 年 10 月 11 日	Deeper Insights into the Electrochemical Properties, Electronic and Local Structures of Li ₂ FeSiO ₄
京都大学	220th ECS Fall Meeting	平成 23 年 10 月 11 日	Time-Resolved X-Ray Diffraction Measurement for LiFePO ₄ Positive Electrode
京都大学	220th ECS Fall Meeting	平成 23 年 10 月 11 日	Nonequilibrium Phase Transition Behavior of LiFePO ₄ / FePO ₄ Studied by Time Resolved X-ray Diffraction
JFCC/ 静岡大学	220th ECS Fall Meeting	平成 23 年 10 月 11 日	Reduction of the interfacial resistance at the Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ /LiCoO ₂ by interface modification using niobium oxide

JFCC/ 静岡大学	220th ECS Fall Meeting	平成 23 年 10 月 11 日	An all-solid-state lithium-ion battery with in-situ formed negative electrode material
産総研	220th ECS Fall Meeting	平成 23 年 10 月 11 日	Electrochemical properties of LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ cathode material modified by coating with Al ₂ O ₃ nanoparticles
産総研	220th ECS Fall Meeting	平成 23 年 10 月 11 日	Structural and Electrochemical Properties of LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ Cathode Material Modified by Coating with Al Oxides
京都大学	220th ECS Fall Meeting	平成 23 年 10 月 11 日	in-situ AFM Study of Surface Film Formation on the Edge Plane of HOPG in Lithium-ion Batteries
早稲田 大学	220th ECS Fall Meeting	平成 23 年 10 月 13 日	Performance of Fine Reference Electrode in Thin Laminated Li-Ion Cell
京都大学	第 52 回電池討論会	平成 23 年 10 月 17 日	時分割 in situ XRD 測定による LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ の充放電過程における構造変化の研究
京都大学	第 52 回電池討論会	平成 23 年 10 月 17 日	第一原理計算による層状正極活物質 LiMO ₂ の欠陥化学
京都大学	第 52 回電池討論会	平成 23 年 10 月 17 日	マイクロおよび 2 次元 XAFS 法を用いた合材電極内の反応分布・緩和挙動の観察
京都大学	第 52 回電池討論会	平成 23 年 10 月 17 日	深さ分解 XAFS による薄膜モデル電極表面被覆効果メカニズムの解明
京都大学	第 52 回電池討論会	平成 23 年 10 月 17 日	全反射蛍光 XAFS 法による Li _x CoO ₂ 電極/有機電解液界面のその場観察
産総研	第 52 回電池討論会	平成 23 年 10 月 17 日	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ へのナノ Al ₂ O ₃ 粒子被覆によるサイクル劣化抑制
JFCC	第 52 回電池討論会	平成 23 年 10 月 17 日	in-situ 電子線ホログラフィーによる全固体リチウム電池内電位分布計測の原理と手法

京都大学	第 52 回電池討論会	平成 23 年 10 月 17 日	スパッタ法により作製したニッケルマンガン酸リチウム薄膜の正極特性
京都大学	第 52 回電池討論会	平成 23 年 10 月 17 日	in-situ Raman による黒鉛負極の反応解析(2)
京都大学	第 52 回電池討論会	平成 23 年 10 月 17 日	in-situ AFM による黒鉛負極の被膜形成過程と高温劣化過程の解析
京都大学	第 52 回電池討論会	平成 23 年 10 月 17 日	RISING Battery Project Aiming at Evolution of Smart Energy Community
早稲田大学	第 52 回電池討論会	平成 23 年 10 月 17 日	高容量高サイクル特性を有する Li 二次電池用電解 SiOC 負極の微細構造解析
早稲田大学	第 52 回電池討論会	平成 23 年 10 月 17 日	交流インピーダンス法による市販リチウムイオン電池の状態解析に向けた等価回路設計
早稲田大学	第 52 回電池討論会	平成 23 年 10 月 17 日	参照極導入ラミネート型 LIB の交流インピーダンス法による初期サイクル劣化解析
静岡大学 /JFCC	第 52 回電池討論会	平成 23 年 10 月 17 日	その場形成負極を備えた全固体リチウムイオン電池の電気化学的挙動
産総研	第 52 回電池討論会	平成 23 年 10 月 17 日	湿式法によるリチウムイオン二次電池用酸化物正極への表面被覆膜の制御と電極特性
東京工業大学	第 52 回電池討論会	平成 23 年 10 月 17 日	High Pressure Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium Transition Metal Oxides with a Layered Rocksalt Structure
京都大学	第 47 回 X 線分析討論会	平成 23 年 10 月 28 日	時間・位置分解 X 線回折法を用いたリチウムイオン二次電池正極内部の反応機構の解明
立命館大学	第 47 回 X 線分析討論会	平成 23 年 10 月 28 日	軟 X 線の高エネルギー領域における多モード XAFS 測定システムの開発
京都大学	電気化学セミナー 4	平成 23 年 11 月 10 日	RISING プロジェクトにおける電池内反応の可視化

京都大学	第50回NMR 討論会記念国際シンポジウム	平成 23 年 11 月 15 日	7Li/19F solid-state NMR of LiF formation at electrode/electrolyte interface in lithium ion battery
JFCC	大阪大学ナノ高度学際教育研究訓練プログラム平成 23 年度社会人教育	平成 23 年 11 月 17 日	電子線ホログラフィー
京都大学	Japan-Taiwan Workshop on Electrochemical Power Sources	平成 23 年 11 月 21 日	Morphology of zinc electrode of zinc-air batteries
京都大学	第 38 回炭素材料学会年会	平成 23 年 11 月 29 日	in-situ Raman 分光法による黒鉛負極の劣化解析
JFCC	日本顕微鏡学会九州支部学術講演会特別講演	平成 23 年 12 月 3 日	リチウムを見る先進的透過電子顕微鏡法
京都大学	第 37 回固体イオニクス討論会	平成 23 年 12 月 7 日	Li2MnO3 系正極材料の酸素不定比性と電子・局所構造解析
京都大学	ACEPS-6 Asian conference on Electrochemical Power Sources	平成 24 年 1 月 6 日	RISING battery project for future mobility
京都大学	ACEPS-6 Asian Conference on Electrochemical Power Sources	平成 24 年 1 月 6 日	Interfacial reactions of LiCoO2 and its coated electrodes observed by high-space resolution X-ray absorption spectroscopy
立命館大学	第 25 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	平成 24 年 1 月 6 日	リチウムイオン電池正極反応の in situ イメージング XAFS による観測
京都大学	第 25 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	平成 24 年 1 月 6 日	高速時分割測定を用いたリチウムイオン二次電池正極材料 LiFePO4 における充放電反応中非平衡状態の観察
京都大学	第 25 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	平成 24 年 1 月 6 日	マイクロ XAFS 法を用いた LiCoO2 および LiFePO4 合剤電極における反応分布緩和挙動の観察
京都大学	第 25 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	平成 24 年 1 月 6 日	LiCoO2 薄膜電極の深さ分解 XAFS 測定による表面被覆効果メカニズムの解明

京都大学	Pacific Power Source Symposium	平成 24 年 1 月 9 日	LiCoO ₂ electrode/electrolyte solution interface observation using X-ray absorption spectroscopy
京都大学	PPSC Pacific Power Source Conference	平成 24 年 1 月 10 日	ADVANCED TECHNOLOGIES TO ELUCIDATE REACTIONS OF LITHIUM ION BATTERIES AT RISING BATTERY PROJECT
京都大学	電子情報通信学会 電子部品材料研究会	平成 24 年 2 月 10 日	亜鉛表面被覆によるアルカリ亜鉛二次電池の電気化学特性改善の試み
京都大学	第 3 回 国際二次電池展	平成 24 年 3 月 1 日	蓄電池の開発動向とその解析技術
京都大学	Gordon Research Conference	平成 24 年 3 月 4 日	XAFS, NMR and first principles calculation study of LiCoO ₂ electrode/electrolyte interface
東京工業大学	固体化学に関わる若手研究者による研究発表会	平成 24 年 3 月 8 日	鉄系ポリアニオン正極材料 Li ₂ FeSiO ₄ へのリチウムイオン挿入脱離機構の解明
東京工業大学	固体化学に関わる若手研究者による研究発表会	平成 24 年 3 月 8 日	LiCoO ₂ 薄膜モデル電極を用いた酸化物表面被覆効果メカニズムの解明
東京工業大学	固体化学に関わる若手研究者による研究発表会	平成 24 年 3 月 8 日	時分割測定を用いた LiFePO ₄ における充放電中動的挙動の観察
JFCC	第 80 回新電池構想部会	平成 24 年 3 月 21 日	リチウムを観察する先端的透過電子顕微鏡法 ～in situ 電子線ホログラフィーと収差補正環状明視野走査透過電子顕微鏡法 (ABF-STEM) ～
京都大学	電気化学会第 79 回大会	平成 24 年 3 月 29 日	リチウムイオン電池層状正極活物質における欠陥化学の第一原理計算
京都大学	電気化学会第 79 回大会	平成 24 年 3 月 29 日	放射光を用いた Li _x CoO ₂ 薄膜電極/有機電解液界面反応のその場観察
京都大学	電気化学会第 79 回大会	平成 24 年 3 月 29 日	LiFePO ₄ におけるリチウムイオン挿入脱離反応中の非平衡状態解明
京都大学	電気化学会第 79 回大会	平成 24 年 3 月 29 日	薄膜モデル電極を用いた酸化物被覆 LiCoO ₂ 電極における電極・電解液界面の反応機構解明

京都大学	電気化学会第 79 回大会	平成 24 年 3 月 29 日	LiFePO ₄ におけるリチウムイオン挿入脱離反応中の非平衡状態解明
早稲田大学	電気化学会第 79 回大会	平成 24 年 3 月 31 日	市販リチウムイオン電池の低温環境における交流インピーダンス解析
JFCC	2012 MRS Spring Meeting	平成 24 年 4 月 9 日	Lithium ion distribution profiles in an all-solid-state lithium ion battery by in situ electron holography
JFCC	2012 MRS Spring meeting	平成 24 年 4 月 9 日	Lithium ion distribution profiles in an all-solid-state lithium ion battery by in situ electron holography
九州大学	CNEF12	平成 24 年 4 月 12 日	Thermal Characteristics of Metal Fluoride Cathodes in Li-ion Batteries
京都大学	The 3 rd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations	平成 24 年 5 月 9 日	Theoretical Fingerprints of M-L _{2,3} XANES and ELNES for LiMO ₂ (M=Mn, Fe, Co, Ni) by ab initio Multiplet Calculations
JFCC	The 3 rd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC3)	平成 24 年 5 月 9 日	Electric Potential Mapping of an All-solid-state Lithium Ion Battery by In situ Electron Holography
早稲田大学	221st Meeting of The Electrochemical Society	平成 24 年 5 月 9 日	SiOC Composite Thick Film Electrodeposited on a Ni Nanocone-Array Current Collector for Li-Ion Batteries
JFCC	日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会	平成 24 年 5 月 14 日	In situ 電子線ホログラフィーによるリチウムイオン電池電位分布観察の物理化学的意味
JFCC	日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会	平成 24 年 5 月 14 日	FIB と低加速 Ar ビームによる薄膜電池の電圧印加用 TEM 試料作製法
京都大学	立命館大学 SR センター成果報告会	平成 24 年 6 月 9 日	イメージング XAFS のリチウム電池への応用
京都大学	the 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2012)	平成 24 年 6 月 17 日	⁷ Li/ ¹⁹ F double-resonance solid-state NMR study of LiF formed at electrode/electrolyte interface

京都大学	the 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2012)	平成 24 年 6 月 17 日	Defect Chemistry in Layered Lithium Transition-Metal Oxides Studied by First-Principles Calculations
京都大学	the 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2012)	平成 24 年 6 月 17 日	In situ Observation of Li_xCoO_2 Electrode/Electrolyte Interface by Surface Sensitive XAFS and XRD
京都大学	the 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2012)	平成 24 年 6 月 17 日	Local Structural Modifications during Electrochemical Cycling of Pure-Phase $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$
京都大学	the 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2012)	平成 24 年 6 月 17 日	Dynamics of Electrochemical Phase Transformation in $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$
京都大学	the 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2012)	平成 24 年 6 月 17 日	Electrochemical Properties of Chemical Reduced $\text{Li}_2\text{MnO}_{3-\delta}$ Cathode Material
京都大学	the 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2012)	平成 24 年 6 月 17 日	Electrochemical Properties of Chemical Reduced $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ Cathode Material
京都大学	the 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2012)	平成 24 年 6 月 17 日	Advanced analysis technology for understanding battery reactions
JFCC	the 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2012)	平成 24 年 6 月 17 日	Electric Potential Mapping of an All-solid-state Lithium Ion Battery by In situ Electron Holography
JFCC	the 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2012)	平成 24 年 6 月 17 日	Real-time electron holography observation around an electrode/solid-electrolyte interface in a working solid-state Li battery
立命館大学	the 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2012)	平成 24 年 6 月 17 日	Systematic Soft X-ray Absorption Study on SEI of Composite Electrodes for Lithium-Ion Batteries Using Three Different Depth Probing Modes

京都大学	the 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2012)	平成 24 年 6 月 17 日	XAFS, first principles calculation and NMR study of LiCoO ₂ electrode/electrolyte interface
京都大学	the 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2012)	平成 24 年 6 月 17 日	Electrochemical AFM Study of the Effects of Film-Forming Additives on Surface Film Formation on the HOPG Edge Plane
京都大学	the 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2012)	平成 24 年 6 月 17 日	Electrochemical and Raman Studies of Graphite Negative-electrode in Electrolytes Containing Trialkyl Phosphates
京都大学	the 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2012)	平成 24 年 6 月 17 日	AFM-assisted Spectroscopic Analysis of Surface Films Formed on Edge Planes of Graphite in EC-based Electrolyte Solution
早稲田大学	the 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2012)	平成 24 年 6 月 21 日	Impedance Analysis of Li-ion Battery at Low Temperature
早稲田大学	the 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2012)	平成 24 年 6 月 21 日	Change in the film thickness of highly durable electrodeposited silicone anode during charge-discharge cycles
早稲田大学	CIBF2012	平成 24 年 6 月 24 日	EIS Analysis on Degradation Conditions of Commercially Available LIBs
JFCC	The 6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-6)	平成 24 年 6 月 26 日	Advanced transmission electron microscopy techniques for visualizing lithium
九州大学	第 49 回化学関連支部合同九州大会	平成 24 年 6 月 30 日	FeOF 正極の合成とそのナトリウム電池特性
九州大学	International Conference of Young Researchers on Advanced Materials	平成 24 年 7 月 1 日	Study of Lithiated Transition Metal Fluorides as Cathode Hosts for Lithium-ion Batteries.

早稲田大学	6th Japanese-Italian-German Meeting of Electrochemists	平成 24 年 7 月 5 日	Recent Trends in Electrochemical Nanotechnologies -Novel Approach in R&D of Future Energy Device-
早稲田大学	6th Japanese-Italian-German Meeting of Electrochemists	平成 24 年 7 月 6 日	AC Impedance Analysis of Lithium Ion Batteries
京都大学	The 54th Annual Rocky Mountain Conference on Analytical Chemistry	平成 24 年 7 月 15 日	LiF Formation in Lithium Ion Battery as Studied by $^7\text{Li}/^{19}\text{F}$ Double Resonance Solid-state NMR
東北大学	第 13 回アジア固体イオニクス国際会議	平成 24 年 7 月 17 日	SYNTHESIS AND VETRIFICATION OF NASICON TYPE LITHIUM BOROPHOSPHATE GLASSES
京都大学	The 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure	平成 24 年 7 月 22 日	In situ 2-dimensional micro imaging XAFS with CCD detector
JFCC	Microscopy & Microanalysis 2012	平成 24 年 7 月 29 日	Electric Potential Profiling of an All-solid-state Lithium Ion Battery by In situ Electron Holography
産総研	63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE)	平成 24 年 8 月 19 日	Stress and Structural Calculation Associated with Lithium Insertion/Extraction Reaction for Tin Anode with Micro Projections
京都大学	63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE)	平成 24 年 8 月 19 日	Electrochemical Raman and AFM Studies on Degradation of a Graphite Negative-electrode Using Edge Plane HOPG
九州大学	International Conference of Young Researchers on Advanced Materials	平成 24 年 8 月 19 日	NaMF_3 Metal Fluoride Cathodes for Na Secondary Battery
早稲田大学	63rd Annual Meeting of International Society of Electrochemistry	平成 24 年 8 月 22 日	Alloy Anode System Fabricated by Electrodeposition for Lithium Secondary Batteries

早稲田 大学	222nd Meeting of The Electrochemical Society	平成 24 年 8 月 22 日	Ac impedance analysis of low frequency region for commercial lithium ion battery under temperature control
JFCC	日本電子株式会社 R&D エグゼクティブ交流会	平成 24 年 8 月 30 日	JFCC ナノ構造研究所の電子顕微鏡 研究戦略とナノテクノロジーへの貢 献
東北大学	第 8 回固体イオニクス セミナー	平成 24 年 9 月 2 日	イオン伝導度の周波数依存性と平均 二乗変位について
東北大学	第 8 回固体イオニクス セミナー	平成 24 年 9 月 2 日	EFFECT OF SOLVENT AND ELECTROCHEMICAL STUDIES ON PVdF-HFP BASED MICROPOROUS POLYMER MEMBRANE FOR LITHIUM ION RECHARGEABLE BATTERY
京都大学	第 15 回 XAFS 討論会	平成 24 年 9 月 10 日	PILATUS と CCD を用いた in situ 二次元イメージング XAFS 法の開発
京都大学	第 15 回 XAFS 討論会	平成 24 年 9 月 10 日	蓄電池電解液測定のための大気非暴 露・大気圧条件下軟 X 線 XAFS 測定シ ステムの開発
立命館 大学	第 15 回 XAFS 討論会	平成 24 年 9 月 10 日	プローブ深さを変えた軟 X 線 XAFS による LiCoO ₂ 薄膜電極表面の分析
KEK	応用物理学会放射線分科会	平成 24 年 9 月 11 日	パルス中性子で何が出来るか-蓄電池
京都大学	223rd ECS Meeting / 電気化 学秋季大会	平成 24 年 10 月 7 日	First-principles calculations on defect chemistry in layered lithium transition-metal oxides
京都大学	223rd ECS Meeting / 電気化 学秋季大会	平成 24 年 10 月 7 日	Kinetically asymmetric reaction pathways on charging and discharging LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ electrodes
京都大学	223rd ECS Meeting / 電気化 学秋季大会	平成 24 年 10 月 7 日	Direct observation of battery reaction inhomogeneity in operating electrode
京都大学	223rd ECS Meeting / 電気化 学秋季大会	平成 24 年 10 月 7 日	Phase Transformation Mechanism during Initial Cycling of Li ₂ FeSiO ₄

京都大学	223rd ECS Meeting / 電気化学秋季大会	平成 24 年 10 月 7 日	ZrO ₂ coating Effect of LiCoO ₂ Thin-film Model Electrode prepared by PLD
京都大学	223rd ECS Meeting / 電気化学秋季大会	平成 24 年 10 月 7 日	Depth-resolved X-ray absorption spectroscopic study on nanoscale observation of the electrode-electrolyte interface for all solid state lithium ion batteries
京都大学	223rd ECS Meeting / 電気化学秋季大会	平成 24 年 10 月 7 日	Time Resolved XRD and XAFS Study on Phase Transition Dynamics in Li _x FePO ₄
京都大学	223rd ECS Meeting / 電気化学秋季大会	平成 24 年 10 月 7 日	Dynamics of Phase Transition in Li _x FePO ₄ Using Time-Resolved X-Ray Diffraction
京都大学	223rd ECS Meeting / 電気化学秋季大会	平成 24 年 10 月 7 日	Detailed Observation and Analysis of the Reaction Distribution in LiFePO ₄ Composite Electrodes
京都大学	223rd ECS Meeting / 電気化学秋季大会	平成 24 年 10 月 7 日	In situ Observation of Li _x CoO ₂ Electrode/Electrolyte Interface by Surface Sensitive XAS and XRD
京都大学	223rd ECS Meeting / 電気化学秋季大会	平成 24 年 10 月 7 日	In situ Analysis of Interfacial Reactions between Edge Plane Graphite Negative-electrodes and EC-based Electrolyte Solutions
京都大学	223rd ECS Meeting / 電気化学秋季大会	平成 24 年 10 月 7 日	Capacity Fading Mechanism of Graphite Negative-electrodes in Electrolytes Containing Trialkyl Phosphates
京都大学	223rd ECS Meeting / 電気化学秋季大会	平成 24 年 10 月 7 日	Effects of Electrolyte Additives on the Suppression of Mn Deposition on the Edge Plane of HOPG for Lithium-ion Battery
JFCC	The Electrochemical Society(アメリカ電気化学会)	平成 24 年 10 月 7 日	Materials Design and Analysis of Electrode/Solid Electrolyte interface by in-situ methods

九州大学	The Electrochemical Society	平成 24 年 10 月 7 日	Synthesis of FeOF Using Roll-Quench Method and the Cathode Properties for Lithium-ion battery
KEK	J-PARC MLF シンポジウム	平成 24 年 10 月 11 日	BL09 特殊環境中性子回折装置 SPICA の現状
早稲田 大学	222nd Meeting of The Electrochemical Society	平成 24 年 10 月 11 日	Impedance Analysis of Anode and Cathode Separated by Using Micro Reference Electrode on Li-ion Battery
早稲田 大学	The 2nd Canada - Japan Nanotechnology Workshop 2013	平成 24 年 10 月 11 日	New materials for future lithium secondary battery
京都大学	第 52 回 固体 NMR ・ 材料 フォーラム	平成 24 年 10 月 17 日	固体 NMR による電極/電解質界面に 生成する LiF の研究
JFCC	ファインセラミックスシンポ ジウム 2012	平成 24 年 10 月 19 日	リチウムを観察する先端的透過電子 顕微鏡法
JFCC	あいちサイエンスフェスティ バル 2012	平成 24 年 10 月 20 日	電子線ホログラフィーで見るミクロ の電位
京都大学	電気化学会	平成 24 年 10 月 26 日	電池内の不均一・非平衡反応の解析
京都大学	第 48 回 X 線分析討論会	平成 24 年 10 月 31 日	立命館大学 SR センター BL-10 におけ る多モード同時検出軟 X 線 XAFS 測 定システムの開発
京都大学	第 51 回 NMR 討論会	平成 24 年 11 月 8 日	In situ NMR 測定による LiCoO ₂ 正極 セルのリチウム挙動のその場観察
京都大学	第 51 回 NMR 討論会	平成 24 年 11 月 8 日	リチウムイオン電池正極材・電解質溶 液間の反応についての考察
京都大学	第 51 回 NMR 討論会	平成 24 年 11 月 8 日	常磁性により複雑化した MAS 線形に おける選択励起 ーリチウムイオン電池正極材への応 用ー
京都大学	The 53 rd Battery Symposium in Japan	平成 24 年 11 月 14 日	in situ Observation of Li _x CoO ₂ Electrode / Organic Electrolyte Interface by Synchrotron XAFS and XRD

京都大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	Towards a reversible two lithium extraction and insertion in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$
京都大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	Time Resolved XRD/XAFS Measurement of Nonequilibrium Phase Transition in Li_xFePO_4
京都大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	In situ NMR observation of the lithium extraction/insertion from LiCoO_2 cathode
京都大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	in situ XRD/XAFS 測定を用いた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の充放電挙動の速度論的解析
京都大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 薄膜モデル電極を用いた高電位サイクル耐性に及ぼす要因解明
京都大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	2D-XAFS 法を用いた合剤電極内における反応分布の挙動観察
産総研	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	リチウムイオン電池正極材料のスペクトラムイメージング法による反応分布の可視化
産総研	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	リチウム硫黄二次電池用 3d 遷移金属硫化物含有コンポジット正極の作製
産総研	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ への ZrO_2 被覆によるサイクル劣化抑制
産総研	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	Application of spark-plasma-sintered SiO-C composite anode for batteries with Li_2S positive electrode
京都大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	水-有機混合電解液を用いた亜鉛負極の電池特性改善
京都大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	Raman 分光測定によるリン酸エステル含有難燃性電解液中での黒鉛負極の反応解析
京都大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	マイクロプローブを用いる電解液のその場ラマン分光測定

JFCC	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	集束イオンビームと低加速アルゴンビームを用いた薄膜電池の電圧印加用試料作製法の検討
JFCC	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	電子線ホログラフィーと電子線エネルギー損失分光法 (EELS) による電位分布-Li 分布の関係
九州大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	Thermal characteristics of FeOF positive electrode in Li-ion batteries
東京工業大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	リチウム過剰層状岩塩型酸化物の高压合成と構造、電気化学特性
東北大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	セパレータ中における電解液の拡散
東北大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	in-situ MRI によるリチウム二次電池用合剤正極の反応分布の可視化
早稲田大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 14 日	チタン酸リチウムを負極とした 4Ah 級リチウム二次電池のインピーダンス解析
京都大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 15 日	水-有機混合電解液を用いた亜鉛負極の電池特性改善
立命館大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 15 日	プローブ深さの異なる軟 X 線 XAFS による固体電解質界面に及ぼす電解液への添加剤効果の分析
京都大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 16 日	In situ Studies on Degradation Mechanism of Graphite Negative-electrodes in LiPF6-based Electrolytes
京都大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 16 日	In situ Studies on Interfacial Reactions between Edge Plane Graphite and EC-based Electrolytes
早稲田大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 16 日	SiOC 負極の電析時における電解液の影響
早稲田大学	第 53 回電池討論会	平成 24 年 11 月 17 日	電気化学インピーダンス法による市販リチウムイオン電池の温度特性を利用した状態解析

京都大学	2012 MRS Fall meeting	平成 24 年 11 月 25 日	Direct Observation of Nonequilibrium Phase Transition in Li _x FePO ₄
京都大学	2012 MRS Fall meeting	平成 24 年 11 月 25 日	In situ Observation of Electronic and Crystal Structure at Li _x CoO ₂ Electrode/Electrolyte Interface by using Surface Sensitive X-ray Absorption Fine Structure and X-ray Diffraction
産総研	Material Research Society	平成 24 年 11 月 25 日	Electrochemical properties of LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ cathode material modified by coating with ZrO ₂ nanoparticles
京都大学	第 48 回 X 線分析討論会	平成 24 年 11 月 31 日	in-situ 2D-XAFS 法を用いたリチウム イオン二次電池における反応分布の 観察
京都大学	第 38 回固体イオニクス 討論会	平成 24 年 12 月 3 日	Li ₂ FeSiO ₄ のリチウムイオン脱挿入過 程における相変化挙動の解明
京都大学	第 38 回固体イオニクス 討論会	平成 24 年 12 月 3 日	in situ XAFS 測定を用いた LiCoO ₂ 薄 膜電極/有機電解液界面の反応機構 解明
京都大学	第 38 回固体イオニクス 討論会	平成 24 年 12 月 3 日	通電焼結法で調製したリチウム二次 電池用 SiO-C コンポジット負極材料 の Si K-XAFS 解析
KEK	AsCA	平成 24 年 12 月 3 日	Development of a New Special Environment Powder Neutron Diffractometer, SPICA
横浜国立 大学	第 3 回イオン液体討論会	平成 24 年 12 月 7 日	リチウム溶媒和イオン液体の物性と 構造
京都大学	日本中性子科学会 第 12 回 年会	平成 24 年 12 月 11 日	RISING プロジェクトにおける中性 子・X 線を用いた蓄電池解析
九州大学	20th ITIMS	平成 24 年 12 月 14 日	Safety of Li-Ion Cell

JFCC	第 26 回上田記念講演会	平成 25 年 1 月 5 日	「位相で観る微小世界の磁力線と電位 ～電子線ホログラフィーによるエネルギー・環境材料の観察を中心に～」
京都大学	第 26 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	平成 25 年 1 月 12 日	RISING ビームライン BL28XU
九州大学	International Conference of Young Researchers on Advanced Materials	平成 25 年 1 月 28 日	Fluoride and oxyfluoride composite cathodes for lithium-ion batteries
KEK	先端加速器科学技術推進協議会	平成 25 年 1 月 30 日	蓄電池開発研究に中性子をどう活用できるか
京都大学	蓄電池ビジネス創出フォーラム 2013 in 関西	平成 25 年 3 月 7 日	All Japan 体制による蓄電技術立国日本
京都大学	第 4 回ガラスセラミックス研究会	平成 25 年 3 月 14 日	蓄電池材料分析の XAFS によるアプローチ
京都大学	新電池構想部会第 83 回講演会	平成 25 年 3 月 19 日	放射光を用いた電極/電解液界面および電極挙動の解析
産総研	電気化学会第 80 回大会	平成 25 年 3 月 29 日	カーボンと複合化したペロブスカイト型酸化物触媒の可逆空気極特性
京都大学	電気化学会第 80 回大会	平成 25 年 3 月 29 日	第一原理計算を用いた LiCoO ₂ における異種元素添加の欠陥化学の検討
東北大学	電気化学会第 80 回大会	平成 25 年 3 月 29 日	X 線吸収分光法による LiCoO ₂ 合剤電極における有効反応場の評価
東京工業大学	電気化学会第 80 回大会	平成 25 年 3 月 29 日	層状岩塩型酸化物 Li _{1.2+x} Mn _{0.3} Co _{0.2} Ni _{0.3} O ₂ (0 < x < 0.6) の合成、構造と電気化学特性
京都大学	電気化学会第 80 回大会	平成 25 年 3 月 29 日	in-situ 全反射 XAFS 測定を用いたリチウムイオン電池正極/電解液界面の電子構造解明
京都大学	電気化学会第 80 回大会	平成 25 年 3 月 29 日	LiFePO ₄ /FePO ₄ における二相反応過程の動的挙動解析
京都大学	電気化学会第 80 回大会	平成 25 年 3 月 29 日	放射光 X 線による亜鉛 dendrite の溶解析出挙動解析
京都大学	電気化学会第 80 回大会	平成 25 年 3 月 29 日	アルミニウムを負極とした蓄電池の充放電可能性

京都大学	電気化学会第 80 回大会	平成 25 年 3 月 29 日	Mg(TFSA) ₂ -Cs(TFSA)二元系溶融塩 の物性とマグネシウム二次電池への 応用
京都大学	電気化学会第 80 回大会	平成 25 年 3 月 29 日	In situ Raman による LiPF ₆ 系電解液 中の黒鉛負極の反応解析
横浜国立 大学	電気化学会第 80 回大会	平成 25 年 3 月 31 日	溶媒和イオン液体のリチウム空気電 池への適用
横浜国立 大学	電気化学会第 80 回大会	平成 25 年 3 月 31 日	溶媒和リチウムイオン液体中での酸 素還元挙動
早稲田 大学	電気化学会第 80 回大会	平成 25 年 3 月 31 日	サイクル劣化ラミネート型リチウム イオン二次電池の交流インピーダン ス挙動と電極表面解析
横浜国立 大学	5th Congress on Ionic Liquids	平成 25 年 4 月 22 日	Lithium solvate ionic liquid for post lithium-ion batteries
早稲田 大学	223rd Meeting of The Electrochemical Society	平成 25 年 5 月 12 日	Shifting in Time Constant of Impedance Response for Analysis of Li-Ion Batteries
早稲田 大学	223rd Meeting of The Electrochemical Society	平成 25 年 5 月 12 日	Effect of Electrolyte Additive on Cycle Performance of Electrodeposited Si-O-C Composite Anode for Lithium Secondary Battery
早稲田 大学	223rd Meeting of The Electrochemical Society	平成 25 年 5 月 12 日	Effect of Additive on Electrodeposition of Si-O-C Composite Anode for Lithium Secondary Batteries
JFCC	公益社団法人日本顕微鏡学会 第 69 回学術講演会	平成 25 年 5 月 19 日	電子線ホログラフィーで観るミクロ の電位
JFCC	公益社団法人日本顕微鏡学会 第 69 回学術講演会	平成 25 年 5 月 19 日	電子線ホログラフィーと位置分解 EELS による電位分布-Li 分布の関 係
産総研	日本顕微鏡学会第 69 回学術 講演会	平成 25 年 5 月 20 日	スペクトラムイメージング法による Li イオン電池正極酸化物の反応分布 の可視化

産総研	粉体粉末冶金協会 平成 25 年度春季大会	平成 25 年 5 月 27 日	Li7P3S11 固体電解質の迅速作製および Li2S を正極に用いた全固体電池への適用
東京工業大学	粉体粉末冶金協会 平成 25 年度春季大会	平成 25 年 5 月 27 日	高圧合成手法によるリチウム過剰層状岩塩型酸化物の探索
産総研	The 19th International Conference on Solid State Ionics	平成 25 年 6 月 2 日	Composite Positive Electrode Based on Amorphous Titanium Polysulfide for Lithium-Metal Sulfide Secondary Batteries
産総研	The 19th International Conference on Solid State Ionics	平成 25 年 6 月 2 日	Application of Graphite-Solid Electrolyte Composite Anode in All-Solid-State Lithium Secondary Battery with Li2S Positive Electrode
東北大学	The 19th International Conference on Solid State Ionics	平成 25 年 6 月 2 日	Evaluation of the effective reaction zone in a composite cathode for Li ion batteries
京都大学	The 19th International Conference on Solid State Ionics	平成 25 年 6 月 2 日	Defect chemistry in LiCoO2 based on DFT calculations
東京工業大学	The 19th International Conference on Solid State Ionics	平成 25 年 6 月 2 日	High pressure synthesis, structure and electrochemical properties of lithium rich layered rocksalt oxides
京都大学	The 19th International Conference on Solid State Ionics	平成 25 年 6 月 2 日	Reversible Change of the Electronic Structure of LiFePO4 surface during Charge/Discharge Process
京都大学	The 19th International Conference on Solid State Ionics	平成 25 年 6 月 2 日	METASTABLE CRYSTAL PHASE FORMATION DURING TWO PHASE REACTION OF LiFePO4 AND FePO4
産総研	ナノ学会第 11 回大会	平成 25 年 6 月 6 日	リチウムイオン電池正極材料のスペクトラムイメージング法による反応分布の可視化
東京理科大学	第 15 回化学電池材料研究会ミーティング	平成 25 年 6 月 11 日	中性子線による Li イオン電池正極材料 LiMn1.8Al0.2O4 の充放電過程における結晶構造解析

産総研	立命館大学 SR センター研究 成果報告会	平成 25 年 6 月 15 日	通電焼結法で調製したリチウム二次 電池用 SiO-C コンポジット負極材料 の Si K-XAFS 解析
産総研	立命館大学 SR センター研究 成果報告会	平成 25 年 6 月 15 日	Li ₂ S-FeS ₂ 複合体の作製とその充放 電に伴う S K-XAFS 測定
京都大学	Lithium Battery Discussion (LiBD) 2013	平成 25 年 6 月 16 日	Kinetically asymmetric behavior of LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ electrodes on charging and discharging
京都大学	Lithium Battery Discussion (LiBD) 2013	平成 25 年 6 月 16 日	Nonequilibrium Phase Transition Path under Two Phase Reaction between LiFePO ₄ and FePO ₄
産総研	Li-Battery Discussion 2013	平成 25 年 6 月 16 日	Mechanical and Electrochemical Properties of LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ Positive Electrode Material Modified by Metal Oxides Coating
早稲田 大学	9th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy	平成 25 年 6 月 16 日	EIS Analysis for Commercially Available Lithium-Ion Batteries
早稲田 大学	9th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy	平成 25 年 6 月 16 日	Strategic Analysis of Li Ion Battery by EIS Response
早稲田 大学	9th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy	平成 25 年 6 月 16 日	Distinction of Impedance Responses on Li-ion Batteries by Separable Cell
早稲田 大学	9th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy	平成 25 年 6 月 16 日	Temperature Dependence on Impedance Responses of 5 Ah class Li-ion Battery
JFCC	40th MSC Annual Meeting	平成 25 年 6 月 19 日	Dynamic measurement of electric potential distributions in an all-solid-state lithium ion battery by in situ electron holography

京都大学	EUROMAR 2013	平成 25 年 6 月 30 日	Application of rotation-synchronized DANTE to paramagnetic solids under MAS
JFCC	大阪大学ナノサイエンスデザイン教育研究センター	平成 25 年 7 月 4 日	電子線ホログラフィー
JFCC	JFCC2013 年度研究成果発表会	平成 25 年 7 月 5 日	LiMn ₂ O ₄ 単粒子特性の FIB-SEM 三次元解析評価
JFCC	JFCC2013 年度研究成果発表会	平成 25 年 7 月 5 日	位置分解 EELS による次世代全固体電池内部の Li 分布直接観察
JFCC	JFCC2013 年度研究成果発表会	平成 25 年 7 月 5 日	Li イオン伝導性酸化物の短時間・低温合成技術
立命館	Pre-symposium of 33ICSC (Wakita Symposium)	平成 25 年 7 月 6 日	Time- and space-resolved x-ray absorption spectroscopy for catalysts and batteries
早稲田大学	Nanocoatings 2013	平成 25 年 7 月 8 日	Development of Si-O-C Composite Materials by Non-aqueous Electrodeposition for Anode Materials of Lithium Secondary Battery
横浜国立大学	イオン液体研究会	平成 25 年 7 月 13 日	Ion-ion interactions in lithium solvate ionic liquids
京都大学	第 60 回「機器による分析化学講習会」	平成 25 年 7 月 26 日	NMR による電池反応の in situ 解析
京都大学	SALLC オープンセミナー 2013	平成 25 年 7 月 26 日	軟 X 線 XAFS を用いた蓄電池材料の充放電反応分析
産総研	第 8 回日本セラミックス協会 関西支部学術講演会	平成 25 年 7 月 26 日	岩塩型 Li ₂ TiS ₃ の作製と全固体リチウム二次電池への応用
京都大学	第 31 回関西科学セミナー	平成 25 年 8 月 2 日	自動車用リチウムイオン電池
JFCC	Microscopy and Microanalysis 2013 (米国合衆国顕微鏡学会講演会)	平成 25 年 8 月 4 日	Observation of an all-solid-state Li-ion battery by in-situ electron holography and spatial resolved electron energy loss spectroscopy

KEK	The 1st International Conference on Light and Particle Beams in Materials Science 2013	平成 25 年 8 月 29 日	Development of SPICA, New Dedicated Powder Diffractometer for Battery Studies
KEK	Light and Particle Beams in Materials Science 2013	平成 25 年 8 月 29 日	Improvement of Instrument Devices for Super High Resolution Powder Diffractometer at J-PARC
JFCC	日本セラミックス協会	平成 25 年 9 月 4 日	La-Zr 系複酸化物を原料とする Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ の固相合成
京都大学	第 16 回 XAFS 討論会	平成 25 年 9 月 5 日	in-situ 軟 X 線 XAFS による蓄電池中軽元素成分の反応解析
京都大学	日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム	平成 25 年 9 月 5 日	リチウムイオン電池とセラミックス粉体
立命館	第 16 回 XAFS 討論会	平成 25 年 9 月 5 日	充放電過程における LiFePO ₄ 正極反応の全元素 XAFS 分析
京都大学	SPring-8 シンポジウム 2013	平成 25 年 9 月 7 日	専用施設ポスター発表
京都大学	8th Alpine Conference on Solid-State NMR	平成 25 年 9 月 8 日	Unraveling crowded spinning-sideband patterns of paramagnetic materials by rotor-synchronized DANTE
京都大学	ABAA6	平成 25 年 9 月 9 日	Non-equilibrium phase transition behavior of electrode materials captured using in situ synchrotron X-ray diffraction and absorption methods
東北大学	第 9 回固体イオニクスセミナー	平成 25 年 9 月 10 日	二次元 XAFS を用いたリチウムイオン電池正極における反応分布の評価
九州大学	64th Annual Meeting of ISE	平成 25 年 9 月 10 日	Cathode Properties of AF-iron oxide (A=Li and Na) Composite cathode
立命館	日本分析化学会第 62 年会	平成 25 年 9 月 10 日	X 線吸収によってその場で観る触媒・電池材料の反応
JFCC	熊本大学 先進マグネシウム国際研究センター	平成 25 年 9 月 13 日	Electron holography and its application to studying materials and devices in industry

九州大学	NEDO-BMBF Workshop	平成 25 年 9 月 20 日	Iron-Based Conversion-Type Cathodes
京都大学	2013 年日本物理学会秋期大会	平成 25 年 9 月 25 日	硫化物固体電解質の構造解析
京都大学	国際セラミックス総合展 2013	平成 25 年 9 月 26 日	リチウムイオン電池とセラミックス 粉体
産総研	電気化学秋季大会	平成 25 年 9 月 27 日	高温試験後のリチウムイオン電池の 劣化解析
東京理科大学	2013 年電気化学会秋季大会	平成 25 年 9 月 27 日	放射光 X 線と中性子線による Li イオン 電池正極材料 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ の充 放電過程における結晶構造精密化解 析
横浜国立 大学	電気化学会	平成 25 年 9 月 28 日	溶媒和イオン液体中での酸素還元挙 動解析とリチウム空気二次電池の可 能性
九州大学	2013 年電気化学秋季大会	平成 25 年 9 月 28 日	アルカリフッ化物混合 Ti 酸化物の正 極特性
京都大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	XRD を用いた合剤電極断面方向にお ける反応分布挙動の in-situ 観察
産総研	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	$\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{FeS}_x\text{-C}$ 複合体の作製とその充 放電特性
産総研	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	表面被覆 LiCoO_2 の STEM-EELS を 用いた Li 反応分布評価
京都大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	放射光その場解析を用いたリチウム イオン電池正極/電解質界面構造の 解析
京都大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	LiFePO_4 における充放電反応中の非平 衡挙動
京都大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	反応分布解析に基づくリチウムイオ ン電池合剤電極の設計
京都大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	遷移金属カチオンとアニオンからな る活物質と電解液組成の影響
京都大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	可視化セルを用いた亜鉛 dendrite 成長の観察
京都大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	亜鉛負極のシェイプチェンジ解析

京都大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	in-situ 軟 X 線 XAFS 用電気化学セルによる蓄電池中軽元素成分の反応解析
横浜国立大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	イオン液体電解液を用いた次世代リチウム系二次電池における溶媒効果
横浜国立大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	イオン液体のリチウム空気電池への適用
JFCC	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	固相法による LLZ 粉末の低温・短時間合成
九州大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	フッ化リチウム-鉄系薄膜正極の電気化学特性
京都大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	同位体を利用したリチウムイオン電池正極合剤電極における深さ分解中性子回折法の開発
KEK	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	電池研究専用中性子回折装置を用いた電極材料の結晶構造解析の検討
京都大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	In situ Raman spectroscopy of electrolyte solution in batteries using microprobes
京都大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	In situ Analysis on Degradation Mechanism of Graphite Negative-electrodes in LiPF6-based Electrolytes
京都大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	LiCoO ₂ における異種元素添加と欠陥化学の第一原理計算
京都大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	角度分解光電子分光法を用いた合剤電極表面被膜不均一性の観察
東北大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	in-situ ⁷ Li MRI による電解液中のリチウムイオンダイナミクスの観測
早稲田大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	微細参照極入りラミネート型リチウムイオン電池の電極表面への VC 添加による影響
早稲田大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 7 日	交流インピーダンス法による VC 添加下での微小参照極入りラミネート型リチウムイオン電池初期劣化解析

東京工業大学	第54回電池討論会	平成25年 10月7日	高圧合成法を用いた高エネルギー密度型リチウム過剰層状岩塩型酸化物の合成と物性
九州大学	第54回電池討論会	平成25年 10月7日	アルカリ金属フッ化物-鉄酸化物混合正極の電気化学特性
産総研	第54回電池討論会	平成25年 10月7日	多硫化チタン及び多硫化ニオブ系電極材料の作製
産総研	第54回電池討論会	平成25年 10月7日	高温試験後のリチウムイオン電池の劣化解析 その1 -容量消失-
産総研	第54回電池討論会	平成25年 10月7日	Al 酸化物被覆した LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ 正極活物質の 微細構造と高電圧充放電特性
立命館	第54回電池討論会	平成25年 10月7日	イメージング XAFS による LiFePO ₄ 正極の面内反応分布解析
早稲田大学	224th Meeting of the Electrochemical Society	平成25年 10月7日	Impedance Analysis and Characterization of Electrodes On Degraded Laminated Li-Ion Battery With Micro Reference Electrode
東京理科大学	第54回電池討論会	平成25年 10月9日	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂ の充放電過程における 平均・局所結晶構造, 電子構造解析
京都大学	第2回自動車用次世代蓄電池 国際シンポジウム	平成25年 10月10日	Non-equilibrium states of electrode materials observed by X-ray absorption and X-ray diffraction
産総研	第2回自動車用次世代蓄電池 国際シンポジウム	平成25年 10月10日	Research on novel metal sulfides for high-energy batteries
九州大学	The 2nd International Symposium on New Generation Batteries for Automobile	平成25年 10月10日	Conversion-Type Cathodes with Low Cost and Large Capacity
京都大学	工学研究科附属量子理工学教育 研究センター第14回公開 シンポジウム	平成25年 10月18日	マグネシウム二次電池用電解質として の Mg[TFSA] ₂ -Cs[TFSA]系溶融塩 の物性
京都大学	平成24年度茨城県ビームラ イン・CROSS トライアルユース 成果報告会	平成25年 10月18日	安定同位体を用いた電池解析技術開 発の試み

三菱自動車工業	2013年秋季大会(自動車技術会)	平成25年 10月23日	リチウムイオン二次電池用混合正極の反応・劣化機構の解析
京都大学	224th Electrochemical Society Meeting	平成25年 10月27日	Battery analysis using in situ synchrotron, neutron and NMR methods
京都大学	224th Electrochemical Society Meeting	平成25年 10月27日	First-principles study on doping and defect chemistry in LiCoO ₂
九州大学	224th Electrochemical Society Meeting	平成25年 10月27日	Electrochemical splitting of LiF: a new approach to lithium-ion battery materials
産総研	224th Electrochemical Society Meeting	平成25年 10月27日	Rock-salt type Li ₂ TiS ₃ as New Positive Electrode Materials for Lithium-Metal Sulfides Secondary Batteries
京都大学	224th Electrochemical Society Meeting	平成25年 10月27日	Stability of the Electronic Structure at LiFePO ₄ Surface during Charge/Discharge Process
京都大学	224th Electrochemical Society Meeting	平成25年 10月27日	Oxygen vacancy formation of perovskite type oxides at electrode / electrolyte interface for oxygen reduction catalysis studied by in-situ X-ray absorption spectroscopy
京都大学	224th Electrochemical Society Meeting	平成25年 10月27日	Stability of the Electronic Structure at LiFePO ₄ Surface during Charge/Discharge Process
京都大学	224th Electrochemical Society Meeting	平成25年 10月27日	Electrochemical property and structural change of Li ₂ FeSiO ₄ at intermediate temperature using molten LiTfSA-CsTfSA
京都大学	224th Electrochemical Society Meeting	平成25年 10月27日	Investigation of Determination Factor of Reaction Distribution in LiFePO ₄ Composite Electrodes
京都大学	224th Electrochemical Society Meeting	平成25年 10月27日	Time-resolved XRD Study on Phase Transition Behavior between LiFePO ₄ and FePO ₄

早稲田 大学	第 54 回電池討論会	平成 25 年 10 月 27 日	Cu embedded Si-O-C composite anode synthesized by electrochemical method for thick deposition of active material
東京理科 大学	A224th ECS Meeting	平成 25 年 10 月 27 日	Analysis of crystal and electronic structures during charge and discharge process of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium ion battery
JFCC	明日を拓くモノづくり 2013	平成 25 年 10 月 30 日	デュアルビーム(FIB-SEM)装置を用 いた三次元構造解析
京都大学	224th ECS	平成 25 年 11 月 1 日	Degradation Mechanism of Graphite Negative-electrodes in LiPF_6 -based Electrolyte at Higher Potential Region
産総研	NewSUBARU/立命館 SR セ ンター合同シンポジウム 2013	平成 25 年 11 月 1 日	通電焼結法で調製したリチウム二次 電池用 SiO-C コンポジット負極材料 の Si K-XAFS 解析
産総研	NewSUBARU/立命館 SR セ ンター合同シンポジウム 2013	平成 25 年 11 月 1 日	$\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{FeS}_2$ 複合体の作製とその充放 電に伴う S K 端 XAFS 測定
産総研	NewSUBARU/立命館 SR セ ンター合同シンポジウム 2013	平成 25 年 11 月 1 日	全固体電池用黒鉛-固体電解質複合体 の作製とその S K 端 XAFS 測定
立命館	NewSUBARU/立命館 SR セ ンター合同シンポジウム 2013	平成 25 年 11 月 1 日	空間分解 XAFS 測定法と蓄電池反応 解析
京都大学	第 52 回 NMR 討論会	平成 25 年 11 月 12 日	In situ NMR 測定による $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 電極のリチウムのそ の場観察
京都大学	第 52 回 NMR 討論会	平成 25 年 11 月 12 日	多量子カウンティング法を用いたり チウム電池正極材料の研究
京都大学	第 52 回 NMR 討論会	平成 25 年 11 月 12 日	$6\text{Li}/7\text{Li}$ 固体 NMR による電極/電解質 界面相互作用の研究

東北大学	第 39 回固体イオニクス討論会	平成 25 年 11 月 20 日	In-situ X 線吸収分光法を用いた LiCoO ₂ 合材電極内部の反応分布の評価
京都大学	第 39 回固体イオニクス討論会	平成 25 年 11 月 20 日	Li 挿入脱離に伴う LiFePO ₄ ・FePO ₄ 相転移の非平衡挙動
京都大学	第 39 回固体イオニクス討論会	平成 25 年 11 月 20 日	X 線吸収法を用いた LiCoO ₂ および LiFePO ₄ 電極・電解質モデル界面にお ける電子構造その場観測
東京工業 大学	第 39 回固体イオニクス討論会	平成 25 年 11 月 20 日	Li ₂ MnO ₃ モデル電極の構造変化とイ ンターカレーション特性
東北大学	第 39 回固体イオニクス討論会	平成 25 年 11 月 21 日	n-situ ⁷ Li NMR イメージングによる ポリマー電解質中のイオン輸送
茨城大学	第 39 回固体イオニクス討論会	平成 25 年 11 月 21 日	X 線・中性子散漫散乱による材料中の 乱れの研究
京都大学	第 45 回熔融塩化学討論会	平成 25 年 11 月 21 日	マグネシウム二次電池用電解質とし ての Mg[TFSA] ₂ -Li[TFSA]-Cs[TFSA]熔融 塩の特性
横浜国立 大学	第 4 回イオン液体討論会	平成 25 年 11 月 21 日	リチウム系次世代蓄電池におけるイ オン液体の役割
横浜国立 大学	第 4 回イオン液体討論会	平成 25 年 11 月 21 日	溶媒和イオン液体の疎水化を目指し た構造設計
京都大学	第 7 回アジア電気化学電源会 議 (ACEPS-7)	平成 25 年 11 月 24 日	Dynamic phase transition processes of battery electrode materials analyzed by XRD
京都大学	第 7 回アジア電気化学電源会 議 (ACEPS-7)	平成 25 年 11 月 24 日	ACTIVE MATERIALS CONSISTING OF A TRANSITION METAL CATION AND A POLYATOMIC ANION : THEIR ELECTROCHEMICAL BEHAVIORAL DEPENDENCE ON ELECTROLYTE COMPOSITIONS
京都大学	第 7 回アジア電気化学電源会 議 (ACEPS-7)	平成 25 年 11 月 24 日	Defect chemistry in LiCoO ₂ based on first-principles calculation

京都大学	第7回アジア電気化学電源会議 (ACEPS-7)	平成 25 年 11 月 24 日	ELECTRONIC STRUCTURE AT ELECTRODE/ELECTROLYTE INTERFACE OF LiFePO ₄ AND LiCoO ₂
立命館	第7回アジア電気化学電源会議 (ACEPS-7)	平成 25 年 11 月 24 日	Analysis of Reaction Distribution in LiFePO ₄ Composite Electrodes
横浜国立大学	第7回アジア電気化学電源会議 (ACEPS-7)	平成 25 年 11 月 25 日	SOLVATE IONIC LIQUIDS AS ELECTROLYTE FOR RECHARGEABLE Li-AIR BATTERY
京都大学	第7回アジア電気化学電源会議 (ACEPS-7)	平成 25 年 11 月 25 日	IN SITU MICROPROBE RAMAN SPECTROSCOPY OF ELECTROLYTE SOLUTION IN LITHIUM-ION BATTERIES
京都大学	第7回アジア電気化学電源会議 (ACEPS-7)	平成 25 年 11 月 25 日	REACTIVITY OF LEAF-LIKE ZINC DENDRITE IN DEPOSITION AND DISSOLUTION CYCLE
産総研	第7回アジア電気化学電源会議 (ACEPS-7)	平成 25 年 11 月 25 日	Mechanism Analysis on Cycleability Enhancement of LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ Coated with Al Oxides
産総研	第7回アジア電気化学電源会議 (ACEPS-7)	平成 25 年 11 月 25 日	Development of New Lithium Titanium Sulfide Electrode and Its Application to All-Solid-State Lithium Secondary Batteries
京都大学	第7回アジア電気化学電源会議 (ACEPS-7)	平成 25 年 11 月 27 日	ANALYSIS OF REACTION DISTRIBUTION IN LiFePO ₄ COMPOSITE ELECTRODES
京都大学	Material Research Society (MRS) Fall Meeting and Exhibit 2013	平成 25 年 12 月 1 日	Battery Analysis Using Neutron- and Synchrotron- Beam Aided Analysis at RISING Project
KEK	平成 25 年度茨城県中性子利用促進研究会 電池材料のその場構造解析分科会	平成 25 年 12 月 2 日	MEM 法による Rb ₄ Cu ₁₆ I _{7.2} Cl _{12.8} における銅イオン伝導経路の視覚化

産総研	第 18 回通電焼結研究会	平成 25 年 12 月 6 日	通電焼結法を用いた $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{FeS}_2$ 複合 体の作製とその電池特性
JFCC	平成 25 年度日本セラミック ス協会東海支部 学術研究成 果発表会	平成 25 年 12 月 7 日	La-Zr 系複酸化物を原料に用いた際の LLZ の生成機構
京都大学	Japanese Society for Neutron Science 2013 (JSNS13)	平成 25 年 12 月 12 日	中性子回折による Li イオン電池用 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) の結晶・局所構 造解析
東京理科 大学	日本中性子科学会第 13 回年 会	平成 25 年 12 月 12 日	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の充放電過程の中性 子線、放射光 X 線による構造解析
JFCC	第 52 回基礎科学討論会	平成 26 年 1 月 9 日	電子線ホログラフィーによる材料・デ バイスの電磁氣的機能の計測・観察
京都大学	よこはま NMR 構造生物学研 究会	平成 26 年 1 月 10 日	電池材料の NMR 解析
京都大学	第 27 回日本放射光学会年 会・放射光科学合同シンポジ ウム	平成 26 年 1 月 11 日	高エネルギー X 線全散乱法による Quick PDF 解析
立命館	第 27 回 日本放射光学会年 会・放射光科学合同シンポジ ウム	平成 26 年 1 月 11 日	リチウムイオン二次電池 LiNiO_2 正極における反応の空間分布 解析
立命館	第 27 回 日本放射光学会年 会・放射光科学合同シンポジ ウム	平成 26 年 1 月 11 日	超軟 X 線 XAFS ビームライン BL-2 に おけるエネルギー分解能向上を目指 した QXAFS 導入の試み
立命館	第 27 回 日本放射光学会年 会・放射光科学合同シンポジ ウム	平成 26 年 1 月 11 日	1.8keV 以下の軟 X 線分光結晶の評価
立命館	第 27 回 日本放射光学会年 会・放射光科学合同シンポジ ウム	平成 26 年 1 月 11 日	蛍光収量法を用いた軟 X 線 XANES ス ペクトルにおける自己吸収効果
立命館	第 27 回 日本放射光学会年 会・放射光科学合同シンポジ ウム	平成 26 年 1 月 11 日	新軟 X 線 XAFS ビームライン(BL-13) の建設と現状

産総研	平成 25 年度産総研関西センター本格研究ワークショップ	平成 26 年 1 月 21 日	NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業 (RISING 事業) での車載用リチウムイオン電池の長寿命化に向けた産学官連携の取り組み
KEK	つくばサイエンス・アカデミーテクノロジー・ショーケース	平成 26 年 1 月 24 日	世界初の蓄電池研究専用中性子実験装置の完成
北海道大学	化学系学協会北海道支部 2014 年冬季研究発表会	平成 26 年 1 月 28 日	ORR/OER 触媒における発表の件
九州大学	ECS Transanction, accepted	平成 26 年 1 月 28 日	Electrochemical Splitting of LiF: A New Approach to Lithium-Ion Battery
KEK	The 1st Workshop on Hydrogen and Carbon Dioxide Storage	平成 26 年 2 月 19 日	J-PARC MLF and Materials Science
京都大学	1st Singapore Battery Meeting (SGBM)	平成 26 年 2 月 28 日	Non-uniform reaction in lithium ion batteries
京都大学	International Battery Association (IBA 2014)	平成 26 年 3 月 3 日	Chemical bonds of the rapidly charged LiFePO ₄ surface film studied by Hard X-ray Photo Electron Spectroscopy
九州大学	IBA 2014(International Battery Association2014)	平成 26 年 3 月 4 日	Eco-Friendly Conversion-Type Cathodes with Large Capacity
京都大学	IBA 2014(International Battery Association2014)	平成 26 年 3 月 5 日	Inhomogeneous reaction in cathode of lithium ion batteries
京都大学	Gordon Research Conferences (GRC) in 2014	平成 26 年 3 月 9 日	Analysis of non-equilibrium behavior of LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ using by TR-XRD
京都大学	Gordon Research Conferences (GRC) in 2014	平成 26 年 3 月 9 日	Dynamic behavior of electrode materials elucidated by synchrotron and neutron analysis
京都大学	2013 年度 MLF 液体・非晶質材料分科会ユーザーズ・ミーティング	平成 26 年 3 月 17 日	放射光による非晶質材料の Quick PDF 解析

北海道 大学	CRC 国際シンポジウム	平成 26 年 3 月 17 日	Catalytic Activity of Non-stoichiometric Transition Metal Oxides for Oxygen Reduction/Evolution Reactions
東京理科 大学	日本セラミックス 協会 2014 年年会	平成 26 年 3 月 17 日	中性子線及び放射光 X 線による Li イ オン電池正極材料 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の 充放電過程における結晶構造解析
京都大学	日本化学会第 94 春季年会 (2014)	平成 26 年 3 月 27 日	MoO_2 ナノシート積層電極を用いた リチウムイオン電池の電気化学特性
京都大学	日本化学会第 94 春季年会 (2014)	平成 26 年 3 月 27 日	動的散乱法によるナノシート再積 層の温度依存性の解析
京都大学	あいちシンクロトロン光セン ター 成果公開無償利用課題 成果報告会	平成 26 年 3 月 28 日	放射光 XAFS 法を用いたリチウムイ オン電池材料の解析
産総研	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	イオン液体中での NCM 正極作動に及 ぼす表面被覆効果
産総研	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	ソフト化学的手法による新規チタン 酸化物の合成と電気化学特性
京都大学	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	in situ NMR 測定による Li 析出溶解 反応のその場観察
京都大学	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	LiFePO_4 の低温充放電過程における 非平衡相転移解析
京都大学	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	ソフト化学的手法による新規チタン 酸化物の合成と電気化学特性
東北大学	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	LiCoO_2 合材電極内に生じる反応分布 の電気化学的評価
産総研	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	導電性酸化物と混合したペロブスカ イト型酸化物触媒の可逆空気極特性
京都大学	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	水-有機共溶媒アルカリ電解液におけ る亜鉛負極の充放電挙動
京都大学	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	LiCoO_2 (104) 表面構造の第一原理計 算
産総研	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	メカノケミカル法による立方晶 Li_3NbS_4 の作製
九州大学	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	メソポーラス MnO_2 の Zn-空気電池の 空気極触媒への応用

京都大学	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	Li ₂ S-P ₂ S ₅ 系ガラス固体電解質の構造解析に関する第一原理計算
京都大学	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	中温イオン液体混合アルカリ TFSA を用いたマグネシウム合金負極の電気化学特性
横浜国立大学	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	リチウムイオン-空気電池の構築
横浜国立大学	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	イオン液体の特長とリチウム空気電池への適用
横浜国立大学	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	イオン液体中での酸素還元反応に対する水分の影響
横浜国立大学	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	溶媒和イオン液体中での酸素還元挙動と還元生成物解析
北海道大学	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	酸素不定比性を有する遷移金属酸化物の高濃度アルカリ水溶液中での酸素還元・酸素発生触媒活性
東京工業大学	電気化学会第 81 回大会	平成 26 年 3 月 29 日	リチウム過剰層状岩塩型酸化物の高圧合成と電極物性
東北大学	物理学会第 69 回年次大会	平成 26 年 3 月 29 日	PF ₆ ⁻ -NMR 測定とモンテカルロシミュレーションによる制限拡散の研究
JFCC	The 4th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC4)	平成 26 年 5 月 8 日	Observation of the electrochemical reaction of LiCoO ₂ electrode in a Li-ion battery by spatially-resolved TEM-EELS
JFCC	The 4th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC4)	平成 26 年 5 月 8 日	Visualization of electrochemical reaction in an all-solid-state Li-ion battery by spatially-resolved TEM-EELS
JFCC	The 4th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC4)	平成 26 年 5 月 8 日	In Situ Electron Holography and Spatially Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy for studying electrochemical reactions at Electrode/Electrolyte interfaces in an all-solid-state Lithium-ion Battery

産総研	The 4th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC4)	平成 26 年 5 月 8 日	Analytical transmission electron microscopy study for LiCoO ₂ prepared by Pechini method
JFCC	The 4th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC-4)	平成 26 年 5 月 8 日	Low-temperature and short-time synthesis of Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ powder
JFCC	日本顕微鏡学会第 70 回学術講演会	平成 26 年 5 月 11 日	位置分解 EELS による全固体 Li+電池の LiCoO ₂ 正極の劣化解析
JFCC	日本顕微鏡学会第 70 回学術講演会	平成 26 年 5 月 11 日	リチウムイオン電池用 TEM 試料作製方法の改良
JFCC	日本顕微鏡学会第 70 回術講演会	平成 26 年 5 月 11 日	TEM、EELS、Holography による Li+電池内部の構造、電子状態、電位変化の直接観察
JFCC	日本顕微鏡学会第 70 回術講演会	平成 26 年 5 月 11 日	電子線照射による試料の帯電におよぼす印加電圧の影響
JFCC	日本顕微鏡学会第 70 回術講演会	平成 26 年 5 月 11 日	日本語：電子線ホログラフィーで測定する電池の内部電位の電気化学的意味について／英語：Electrochemical meaning of potential distributions measured by electron holography
横浜国立大学	The 225th Electro-chemical Society Meeting	平成 26 年 5 月 13 日	Charge Transport and Transfer in Ionic Liquids for Advanced Electro-chemical Devices
産総研	日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会	平成 26 年 5 月 13 日	表面処理したリチウムイオン電池正極材料の STEM-EELS による Li 分布評価
京都大学	AABC	平成 26 年 5 月 20 日	Degradation Behavior at High Rate for Mixed Composite Cathode in Lithium Ion Battery
JFCC	Hitachi High-Tech Users Seminar	平成 26 年 5 月 21 日	Electron Holography for Industrial Materials
横浜国立大学	第 3 回 JACI/GSC シンポジウム	平成 26 年 5 月 23 日	溶媒和イオン液体を用いたリチウム空気二次電池

産総研	第2回フォーラム MACKIY	平成26年 5月30日	産総研関西センターにおけるSPS技術への取り組みと応用例
東北大学	The 8th GREEN Symposium	平成26年 6月2日	Study of lithium ion transport in electrolyte by in-situ ⁷ Li MRI
産総研	Beyond Li-ion VII	平成26年 6月3日	Research on Novel Metal Sulfides for High-energy Batteries in RISING Project
京都大学	立命館大学SRセンター研究成果報告会	平成26年 6月7日	軟X線XAFS法による二次電池充電過程のOperando解析
JFCC	IMLB2014	平成26年 6月10日	Visualization of Li profile in an all-solid-state Li-ion battery by in situ electron holography and spatially-resolved EELS
産総研	IMLB2014	平成26年 6月10日	Preparation of Li ₂ S-FeS _x -C Composite Positive Electrode Materials and Their Electrochemical Properties with Pre-cycling Treatment
産総研	IMLB2014	平成26年 6月10日	Titanium and Niobium Polysulfide Electrodes for Lithium/Metal Sulfide Secondary Batteries
東北大学	IMLB2014	平成26年 6月10日	Evaluation of the reaction distribution in LiCoO ₂ composite electrode studied by In-situ X-ray absorption spectroscopy
京都大学	IMLB2014	平成26年 6月10日	Doping and Defect Chemistry in LiCoO ₂ by First-Principles Calculation
京都大学	IMLB2014	平成26年 6月10日	Analysis of Phase Transition Dynamics under Temperature Controlled Conditions
京都大学	IMLB2014	平成26年 6月10日	Analysis for the electronic structure at cathode/electrolyte interface in lithium-ion battery via in-situ total reflection fluorescence X-ray absorption spectroscopy

京都大学	IMLB2014	平成 26 年 6 月 10 日	Electrochemical Behavior of Magnesium Alloy in Alkali-TFSA Ionic Liquid for Magnesium - Battery Negative Electrode
京都大学	IMLB2014	平成 26 年 6 月 10 日	Analysis on Reaction and Degradation Mechanism for Mixed Composite Cathode in Lithium Ion Battery
京都大学	IMLB2014	平成 26 年 6 月 10 日	XRD を用いた合剤電極断面方向における反応分布挙動の in-situ 観察
早稲田大学	IMLB2014	平成 26 年 6 月 10 日	Impedance Analysis of Lithium-Ion Battery for Future
産総研	IMLB2014	平成 26 年 6 月 10 日	Enhanced cycleability of LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ coated with metal oxides under high voltage charge/discharge cycles
横浜国立大学	IMLB2014	平成 26 年 6 月 10 日	Solvate Ionic Liquids as Electrolyte for Li-Oxygen Battery
JFCC	ホログラフィーワークショップ 2014	平成 26 年 6 月 10 日	In Situ Electron Holography and Electron Energy Loss Spectroscopy for Studying Lithium-Ion Batteries
産総研	IUMRS-ICEM 2014	平成 26 年 6 月 13 日	Analytical TEM study for surface modified LiCoO ₂ using Li K-Edge spectra
京都大学	EUROMAR 2014	平成 26 年 6 月 29 日	6/7Li Solid-State NMR Study on Local Structure and Spin State of Co Ion at Defect in Lithium Overstoichiometric LiCoO ₂
早稲田大学	リチウムイオンバッテリー (LIB) オープンラボ第 8 回	平成 26 年 7 月 2 日	電気化学インピーダンス法を用いたリチウムイオン二次電池の劣化挙動解析手法の開発
JFCC	JFCC 研究発表会	平成 26 年 7 月 4 日	位置分解 EELS による全固体 Li イオン電池の LiCoO ₂ 正極の反応解析
JFCC	JFCC 研究発表会	平成 26 年 7 月 4 日	デュアルビーム(FIB-SEM)装置を用いた三次元解析技術

JFCC	JFCC 研究発表会	平成 26 年 7 月 4 日	位置分解 EELS によるその場形成負極活物質の電子状態計測
JFCC	JFCC 研究発表会	平成 26 年 7 月 4 日	Li イオン伝導体の低温短時間合成
東北大学	2014 Electrochemistry Workshop	平成 26 年 7 月 8 日	Reaction distribution in a LiCoO ₂ composite cathode for Lithium ion batteries evaluated by in-situ XAFS technique.
京都大学	The 2nd international symposium on Science at J-PARC	平成 26 年 7 月 13 日	Elucidation of reaction distribution in electrodes by neutron diffraction using isotopes
京都大学	The 2nd international symposium on Science at J-PARC	平成 26 年 7 月 13 日	Neutron aided battery analysis: status and prospects
京都大学	The 2nd international symposium on Science at J-PARC	平成 26 年 7 月 13 日	Crystal-local structure analyses of cathode materials for LIB LiNi _{1-x} Co _x O ₂ (0≤x≤1) studied by neutron diffraction
北海道大学 (KEK 再委託)	The 2nd International Symposium on Science at J-PARC	平成 26 年 7 月 14 日	of the J-PARC neutron beam on the transmission measurement for a Li ion battery during charge and discharge
横浜国立大学	Gordon Research Conference, Ionic Liquids	平成 26 年 7 月 19 日	Li ⁺ solvation in glyme-Li salt solvate ionic liquids and its relevance to lithium battery performance
早稲田大学	7th International Conference on Advanced Lithium Battery for Automobile Applications (ABAA-7)	平成 26 年 7 月 19 日	Non Destructive Inspection for Diagnosis of LIB by Electrochemical Impedance Analysis
産総研	セラミックス協会関西支部第 9 回学術講演会	平成 26 年 7 月 25 日	リチウム-金属硫化物二次電池に向けた硫化ニオブ系電極活物質の開発
産総研	第 7 回電動車用先進蓄電池国際会議	平成 26 年 7 月 29 日	Soft Chemical Synthesis and Characterization New titanate

京都大学	第7回電動車用先進蓄電池国際会議	平成26年 7月29日	Phase Transition Mechanism of Olivine $\text{LiMnyFe}_{1-y}\text{PO}_4$ Cathodes under Battery Operation
兵庫県立大学	学振フッ素化学155委員会	平成26年 7月31日	電解法によるフッ素-黒鉛層間化合物 C_xF の合成とリチウム一次電池正極特性
産総研	ABAA-7 (第7回電動車用先進蓄電池国際会議)	平成26年 7月31日	NIOBIUM SULFIDE BASED ELECTRODE ACTIVE MATERIALS FOR LITHIUM/METAL SULFIDE SECONDARY BATTERIES
産総研	ABAA-7 (第7回電動車用先進蓄電池国際会議)	平成26年 7月31日	Surface structure and high-voltage charge/discharge characteristics of Al-oxides coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes
産総研	ABAA-7 (第7回電動車用先進蓄電池国際会議)	平成26年 8月1日	Research on Novel Metal Sulfides for High-energy Batteries in RISING Project
横浜国立大学	248th ACS National Meeting and Exposition, Symposium on Physical Chemistry of Ionic Liquids (Physical Chemistry Division)	平成26年 8月14日	Charge Transport in Ionic Liquids
横浜国立大学	Gordon Research Conference on Ionic Liquids	平成26年 8月20日	Solvate Ionic Liquids for Advanced Batteries
京都大学	65th International Society of Electrochemistry (ISE)	平成26年 8月31日	Thermal Stability and Heat Generation Mechanism of LiPF_6 Electrolytes for Li-Ion Cells
早稲田大学	65th International Society of Electrochemistry (ISE)	平成26年 8月31日	Impedance Analysis for Deterioration Evaluation of Laminated Lithium-ion Battery Containing Vinylene Carbonate Additive with Micro Reference Electrode

産総研	第 17 回 XAFS 討論会	平成 26 年 9 月 1 日	通電焼結法を用いて作製した Li ₂ S-FeS _x -C 複合体正極材料のリチ ウム二次電池における充放電に伴う 構造変化の S K 吸収端 XAFS による解 析
産総研	第 17 回 XAFS 討論会	平成 26 年 9 月 1 日	通電焼結法を用いて作製した Li ₂ S-FeS _x -C 複合体正極材料のリチ ウム二次電池における充放電に伴う 構造変化の Fe K 吸収端 XAFS による 解析
立命館 大学	第 17 回 XAFS 討論会	平成 26 年 9 月 1 日	鉛直方向波長分散型 XAFS 法の開発 と時間-空間分解解析への応用
京都大学	第 17 回 XAFS 討論会	平成 26 年 9 月 3 日	蓄電池中硫黄系添加剤のその場化学 状態解析
JFCC	IMC-18	平成 26 年 9 月 7 日	Electrochemical reaction of LiCoO ₂ in a Li-ion battery studied by spatially-resolved TEM-EELS
JFCC	IMC-18	平成 26 年 9 月 7 日	Observation of electrochemical reaction in an all-solid-state Li-ion battery by spatially-resolved TEM-EELS
JFCC	IMC-18	平成 26 年 9 月 7 日	Electron Holography and Electron Energy Loss Spectroscopy for Studying Electrochemical Reactions at Electrode/Electrolyte Interfaces in a Lithium-Ion Battery
産総研	IMC-18	平成 26 年 9 月 8 日	Li K-Edge mapping study for surface modified LiCoO ₂ using STEM-EELS measurement
京都大学	SPring-8 シンポジウム 2014	平成 26 年 9 月 14 日	RISING ビームライン BL28XU に ついて
横浜国立 大学	日仏電池セミナー (ポスター 発表)	平成 26 年 9 月 23 日	Suppression of Water Absorption by Molecular Design of Ionic Liquid Electrolyte for Li-Air Battery

京都大学	2014年電気化学秋期大会	平成26年 9月27日	In situ/ex situ NMR 測定によるリチウムイオン二次電池正極中のリチウムの観察
京都大学	2014年電気化学秋期大会	平成26年 9月27日	in situ NMR 測定による Li 析出溶解反応のその場観察(2)
産総研	2014年電気化学秋期大会	平成26年 9月27日	結晶構造制御による Li ₂ /3Ni ₁ /3Mn ₂ /3O ₂ の電気化学特性改善
九州大学	2014年電気化学秋季大会	平成26年 9月27日	Zn-空気電池におけるペロブスカイト型酸化物の空気極特性
東京工業大学	2014年電気化学秋季大会	平成26年 9月27日	Li ₂ MnO ₃ エピタキシャル薄膜電極の構造と電気化学特性
東京工業大学	2014年電気化学秋季大会	平成26年 9月27日	高圧合成したリチウム過剰層状岩塩型酸化物の結晶構造と電極特性
産総研	2014年電気化学秋季大会	平成26年 9月28日	硫化ニオブ系正極材料のメカノケミカル合成とカーボネート系溶媒における充放電特性
横浜国立大学	APCIL-4/ASIL-6 2014	平成26年 9月29日	Ionic Effects of Glyme-Li Salt Solvate Ionic Liquids on Performance of Next Generation Batteries
京都大学	放射光学会第7回若手研究会	平成26年 9月29日	核磁気共鳴分光法を用いた蓄電池反応のオペランド観測
京都大学	放射光学会第7回若手研究会	平成26年 9月29日	リチウムイオン二次電池の operando 条件下軟 X 線 XAFS 観察
横浜国立大学	The 4th Asia-Pacific Conference on Ionic Liquids and Green Processes (基調講演)	平成26年 9月29日	The Border between Electrolyte Solutions and Ionic Liquids
京都大学	226th Meeting of The Electrochemical Society	平成26年 10月5日	Distribution of Zinc Oxide and Zinc Metal in 'Shape Change' Electrodes
京都大学	226th Meeting of The Electrochemical Society	平成26年 10月5日	First-principles study of stoichiometric and nonstoichiometric LiCoO ₂ (104) surfaces

産総研	226th Meeting of The Electrochemical Society	平成 26 年 10 月 5 日	Preparation of Li ₂ S-FeS _x -C Composite Positive Electrode Materials and Their Electrochemical Properties with Pre-cycling Treatment
産総研	226th Meeting of The Electrochemical Society	平成 26 年 10 月 7 日	Surface Modification of Positive Electrode and its Effect to Bulk
東京理科大学 (KEK 再委託)	2014 ECS and SMEQ Joint International Meeting	平成 26 年 10 月 7 日	Average, Local and Electronic Structures of LiMn _{2-x} Al _x O ₄ (x=0,0.2) in Charge-Discharge Process by Neutron and Synchrotron X-ray
産総研	226th Meeting of The Electrochemical Society	平成 26 年 10 月 8 日	Soft Chemical Synthesis and Characterization New Titanate
北海道大学 (KEK 再委託)	10th World Conference on Neutron Radiography (WCNR)	平成 26 年 10 月 9 日	First Imaging Experiment of a Lithium Ion Battery by a Pulsed Neutron Beam at J-PARC/MLF/BL09
茨城大学 (KEK 再委託)	ICMST 2014	平成 26 年 10 月 15 日	Ion Dynamics by Neutron
横浜国立大学	第 5 回イオン液体討論会	平成 26 年 10 月 28 日	溶媒和イオン液体を用いたリチウムイオン-空気電池の可能性
横浜国立大学	第 5 回イオン液体討論会	平成 26 年 10 月 28 日	溶媒和イオン液体中における溶媒和構造の安定性と溶媒活量
横浜国立大学	第 5 回イオン液体討論会	平成 26 年 10 月 28 日	I-/I ₃ -アニオンを有する新規溶媒和イオン液体の創製及び物性評価
京都大学	ICAMN2014	平成 26 年 10 月 29 日	The rate equation for oxygen evolution by decomposition of Li _x CoO ₂ at elevated temperatures
東北大	第 50 回 X 線分析討論会	平成 26 年 10 月 30 日	LiCoO ₂ 合材電極内に生じる反応分布の評価
京都大学	第 50 回 X 線分析討論会	平成 26 年 10 月 30 日	共焦点 X 線回折スペクトル法によるリチウムイオン蓄電池反応の空間分布解析

京都大学	第 50 回 X 線分析討論会	平成 26 年 10 月 30 日	ラマン分光/X 線回折同時測定法を用いた水和・剥離過程における Li_xMoS_2 の構造解析
産総研	The 7th International Symposium on Surface Science	平成 26 年 11 月 3 日	Li K-Edge mapping study for LiCoO_2 using STEM-EELS measurement
京都大学	第 53 回 NMR 討論会	平成 26 年 11 月 4 日	6/7Li 固体 NMR を用いたコバルト酸リチウムの欠陥部位の構造解析
京都大学	ISSS7	平成 26 年 11 月 4 日	Electronic and Structural Modulations of Chemically Exfoliated MoS_2 Nanosheets via Stacking and Heating
早稲田大学	10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technology (EMNT2014)	平成 26 年 11 月 5 日	Impedance Analysis with Transmission Line Model on 3D Structured Energy Devices
産総研	3rd Workshop “Lithium-Sulfur-Batteries”	平成 26 年 11 月 12 日	Preparation of $\text{Li}_2\text{S}-\text{FeS}_2$ composite positive electrode materials and their electrochemical properties
京都大学	合同シンポジウム 2014 -放射光とレーザーの協働による新産業創成-	平成 26 年 11 月 14 日	放射光を用いた蓄電池解析と次世代電池への展開
東京工業大学	第 40 回固体イオニクス討論会	平成 26 年 11 月 16 日	$\text{LiCoO}_2/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ エピタキシャル薄膜の合成とインターカレーション特性
京都大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	LiPF_6 を含むリチウムイオン電池用電解液の分解発熱速度式
京都大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	第一原理計算による LiCoO_2 (104) 表面状態の検討
京都大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	$\text{CspLiqMgr}[\text{TfSA}]_{p+q+2r}$ 系溶融塩の高エネルギー X 線構造解析
京都大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	時分割 XRD を用いた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の非平衡挙動解析
京都大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	亜鉛二次電池における水-有機共溶媒アルカリ電解液の効果

京都大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	電池特性支配要因の電極断面反応分布解析による考察
京都大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	In situ NMR 測定によるリチウムイオン二次電池正極中のリチウムの観察
産総研	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	導電性酸化物担体とペロブスカイト型酸化物触媒との混合による高耐久性可逆空気極の開発
東北大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	LiCoO ₂ 合材電極内に生じる反応分布の評価
京都大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	固体 NMR による常磁性金属を含む正極材料の構造解析
産総研	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	合成条件の異なるリチウムニッケルマンガン酸化物の検討
京都大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	RMC モデリングと第一原理計算による Li ₂ S-P ₂ S ₅ 系ガラス固体電解質の構造解析
産総研	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	立方晶リチウムチタン硫化物及びリチウムニオブ硫化物の構造と電極特性
産総研	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	Zr 酸化物被覆した LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ 正極活物質の表面微細構造、Li 脱挿入機構および高電圧充放電特性
横浜国立大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	疎水化した溶媒和イオン液体のリチウム空気電池における水分ブロックの可能性
横浜国立大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	溶媒和イオン液体を用いたリチウム空気電池と酸素還元中間体の溶解特性
横浜国立大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	高濃度 Li 塩／グライム電解液を用いたリチウム空気電池：アニオン効果
JFCC	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	In situ 位置分解 TEM-EELS による充放電中の Li イオン電池における Li 濃度変化のその場観察
JFCC	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	位置分解 TEM-EELS 分析によるその場形成負極の形成メカニズムの解明

九州大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	フッ化リチウム-鉄系混合薄膜正極の充放電機構の解明
京都大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	In situ analysis of electrolyte solution in batteries by microprobe Raman spectroscopy
九州大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	ハロゲン化リチウムを用いた金属酸化物混合正極の電気化学特性
北海道大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	酸素不定比性を有するコバルト酸化物の酸素還元/酸素発生触媒活性
東京工業大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	リチウム過剰層状岩塩型酸化物の高圧合成と構造, 電池特性
東京工業大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	Li ₂ MnO ₃ 薄膜の表面 X 線回折による電極反応その場観察
東北大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	In-situ MRI による電流印加時のポリマー電解質のダイナミクスの研究
東北大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	PFM-NMR による細孔内電解液の拡散係数測定
早稲田大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	Li イオン電池正極活物質の粒径分布を因子とした低周波数域インピーダンス応答特性
早稲田大学	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 19 日	交流インピーダンス法によるラミネート型リチウムイオン電池セル特性の個体差評価
産総研	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 20 日	Li ₂ S-FePS ₃ 複合体の作製とその充放電特性
産総研	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 20 日	導電性酸化物担体とペロブスカイト型酸化物触媒との混合による高耐久性可逆空気極の開発
東京理科大学 (KEK 再委託)	第 55 回電池討論会	平成 26 年 11 月 20 日	中性子・放射光 X による LiMn _{2-x} Al _x O ₄ (x=0,0.2)における平均・電子・局所構造解析
産総研	The 3rd RISING international symposium on new generation batteries	平成 26 年 11 月 22 日	Novel metal sulfide electrode active materials for lithium/metal sulfide secondary batteries

日立製作所	平成 26 年度電池材料研究会	平成 26 年 12 月 2 日	中性子、X 線、放電曲線による実電池のその場劣化評価
京都大学	平成 26 年度電池材料研究会	平成 26 年 12 月 2 日	RISING プロジェクトにおける電池材料界面の研究
京都大学	平成 26 年度電池材料研究会	平成 26 年 12 月 2 日	SPring-8 における Li イオン電池研究の現状
京都大学	日本中性子科学会第 14 回年会 (JSNS2014)	平成 26 年 12 月 11 日	中性子回折による Li イオン電池用 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) の局所構造の解析
KEK	日本中性子科学会第 14 回年会	平成 26 年 12 月 11 日	充放電下での電極構造変化の直接観察 - SPICA を用いた in operando 中性子回折の現状
北海道大学 (KEK 再委託先)	日本中性子科学会第 14 回年会	平成 26 年 12 月 11 日	パルス中性子透過法によるリチウムイオン二次電池の研究
産総研	第 3 回関西電気化学研究会	平成 26 年 12 月 13 日	合成条件の異なるリチウムニッケルマンガン酸化物の検討
京都大学	西日本ナノシート研究会ワークショップ 2014	平成 26 年 12 月 13 日	メタルナノシートとバルク金属の関係
京都大学	第 28 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	平成 27 年 1 月 1 日	高エネルギー X 線回折とラマン分光によるイオン液体の構造解析
JFCC	大阪大学社会人教育プログラム	平成 27 年 1 月 8 日	Li イオン電池の充放電プロセスその場観察
東京工業大学	第 53 回セラミックス基礎科学討論会	平成 27 年 1 月 9 日	リチウム過剰層状岩塩型酸化物の高圧合成、結晶構造、及び電極特性
京都大学	第 28 回日本放射光学会	平成 27 年 1 月 10 日	グローブボックス一体型回折計を用いたラマン/XRD 同時測定法の開発
京都大学	SPRUC 構造物性研究会	平成 27 年 1 月 10 日	電池分野における回折&散乱実験と放射光実験に対する要望
立命館大学	日本放射光学会	平成 27 年 1 月 11 日	蓄電池反応の時空間分解 XAFS 解析
立命館大学	日本放射光学会	平成 27 年 1 月 11 日	新軟 X 線二結晶分光ビームラインの性能評価

産総研	第2回グリーンエネルギー材料のマルチスケール創製研究会	平成27年 1月13日	STEM-EELSを用いたLiCoO ₂ におけるLi分布評価
北海道大学 (KEK 再委託先)	第25工学部会/第3回中性子応用専門委員会	平成27年 1月14日	リチウムイオン二次電池のパルス中性子イメージング
北海道大学 (KEK 再委託先)	北海道大学-高エネルギー加速器研究機構連携協力協定/第6連携シンポジウム	平成27年 1月28日	パルス中性子ビーム透過法によるリチウムイオン二次電池の充放電反応の可視化研究
京都大学	SPring-8ユーザー協同体研究会 「放射光分光分析を用いたその場観察研究の最前線」	平成27年 2月28日	軟X線XAFSによる蓄電池中軽元素成分のその場状態観察
京都大学	AB研究会	平成27年 3月4日	最薄の電池材料、二次元ナノ材料とその放射光分析
京都大学	電気化学会第82回大会	平成27年 3月15日	Li過剰系正極活物質Li ₂ MnO ₃ における結晶構造の焼成温度依存性
産総研	電気化学会第82回大会	平成27年 3月15日	Li _{2/3-x} NaxNi _{1/3} Mn _{2/3} O ₂ の合成と電気化学特性
GSユアサ	電気化学会第82回大会	平成27年 3月15日	イオン液体電解質によるリチウムイオン電池の高安全化研究
京都大学	電気化学会第82回大会	平成27年 3月15日	マグネシウム二次電池電解質における析出溶解反応の支配因子
京都大学	電気化学会第82回大会	平成27年 3月15日	中温型熔融塩を用いたLiFePO ₄ の相変化挙動解明
横浜国立大学	電気化学会第82回大会	平成27年 3月15日	I-/I ₃ -をメディエーターとする溶媒和イオン液体のリチウム空気電池への適用
横浜国立大学	電気化学会第82回大会	平成27年 3月15日	リチウム空気電池の特性に及ぼす溶媒和イオン液体の疎水化による水分ブロック効果
北海道大学	電気化学会第82回大会	平成27年 3月15日	異なる希土類元素を有するダブルペロブスカイト型Mn酸化物の酸素還元触媒活性

京都大学	サイエンスフェスタ	平成 27 年 3 月 17 日	放射光 in-plane 回折法による MoS ₂ ナノシートの加熱構造相転移挙動の解明
京都大学	第 3 回物構研サイエンスフェスタ、 第 6 回 MLF シンポジウム/第 32 回 PF シンポジウム	平成 27 年 3 月 17 日	中性子回折による LIB 正極用 LNCO の結晶・局所構造解析
トヨタ自動車	SACLA シンポジウム 2015	平成 27 年 3 月 18 日	XFEL を用いた自動車用ナノマテリアルの形態や状態の把握
JFCC	第 40 回日本セラミックス協会 学術写真賞	平成 27 年 3 月 18 日	全固体 Li イオン電池内部の充放電中における Li 濃度変化
産総研	日本物理学会第 70 回年次大会	平成 27 年 3 月 21 日	層状構造を有するリチウム遷移金属酸化物の分析電子顕微鏡による観察
京都大学	日本化学会第 95 春季年会	平成 27 年 3 月 26 日	1T,2H 型 MoS ₂ ナノシート薄膜電極の作製とリチウム電池への応用
京都大学	HAXPES2015 (The 6th International Conference on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy)	平成 27 年 3 月 29 日	RISING Beamline (BL28XU) for Advanced X-ray Analysis of Secondary Battery at SPring-8
京都大学	The 6th International Conference on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES 2015)	平成 27 年 3 月 30 日	Chemical Analysis of SEI/Silicon Anode Interface by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy
JFCC	技術情報協会セミナー	平成 27 年 3 月 31 日	その場電子顕微鏡技術による全固体 Li イオン電池内部の電池反応解析
京都大学	56th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference	平成 27 年 4 月 19 日	Application of the CP along Z (ZCP) sequence to ²⁷ Al- ³¹ P under MAS
早稲田大学	4th Zing Electrochemistry Conference	平成 27 年 4 月 20 日	Diagnosis of LIB situation by means of EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
JFCC	日本顕微鏡学会第 71 回学術講演会	平成 27 年 5 月 13 日	その場位置分解 TEM-EELS による Li イオン電池の充放電中の Li 濃度変化
JFCC	日本顕微鏡学会第 71 回学術講演会	平成 27 年 5 月 13 日	電子線ホログラフィーによる固体電解質内電位分布の観察と三次元電位計算との比較

三菱自動車	TECHNO-FRONTIER2015	平成 27 年 5 月 22 日	PHEV システム開発と電池課題への 取り組み ～II.リチウムイオン二次電池正極の 反応・劣化機構の解明～
京都大学	第 75 回分析化学討論会	平成 27 年 5 月 23 日	二次元ナノ材料 の開発と分析
京都大学	ICCCI 2015	平成 27 年 6 月 7 日	Li containing oxide ceramics for Li ion batteries
東京工業 大学	第 20 回 Solid State Ionics	平成 27 年 6 月 14 日	Highly reversible capacity at the surface of a lithium-rich manganese oxide Li_2MnO_3
横浜国立 大学	6th International Congress on Ionic Liquids (COIL-6)	平成 27 年 6 月 17 日	Lithium-Air Battery Using Solvate Ionic Liquid as Electrolyte
京都大学	Lithium Battery Discussion (LiBD) 2015	平成 27 年 6 月 21 日	Phase Transition Dynamics in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ micro-particles
京都大学	Lithium Battery Discussion (LiBD) 2015	平成 27 年 6 月 21 日	Density functional study on LiCoO_2 surfaces
東北大学	Lithium Battery Discussion (LiBD) 2015	平成 27 年 6 月 21 日	Evaluation of the Effective Reaction Zone in LiCoO_2 Composite Electrode by Two Dimensional In-situ X-ray Absorption Spectroscopy
JFCC	第 50 回東海若手セラミスト 懇話会 2015 年 夏期セミナー	平成 27 年 6 月 25 日	電子線ホログラフィーを用いた固体 電解質内位相分布の観察とその 3 次元 計測
産総研	ICMAT2015	平成 27 年 7 月 1 日	Development of Lithium Niobium Sulfides for Lithium/Metal Sulfide Secondary Batteries
JFCC	2015 年度 JFCC 研究成果発 表会	平成 27 年 7 月 3,10,17 日	In situ 位置分解 EELS による全固体 Li イオン電池の充放電中の Li 濃度観 察
JFCC	2015 年度 JFCC 研究成果発 表会	平成 27 年 7 月 3,10,17 日	デュアルビーム(FIB-SEM)装置を用 いた三次元解析技術
京都大学	EUROMAR 2015	平成 27 年 7 月 5 日	Solid-state NMR studies of a super ionic conductor, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$

横浜国立 大学	7th International Conference on Green and Sustainable Chemistry (GSC-7)	平成 27 年 7 月 7 日	Towards high capacity electrochemical energy storage: stability of the Li-salt glyme complex in the Li-O ₂ battery
JFCC	第 92 回新電池構想部会講演 会	平成 27 年 7 月 14 日	in situ, ex situ 電子顕微鏡技術による 全固体電池材料の解析
KEK	2nd Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering	平成 27 年 7 月 19 日	Development of in operand Techniques for Battery Study using Special Environment Neutron Powder Diffractometer, SPICA
京都大学	X 線回折ワークショップ大阪	平成 27 年 7 月 28 日	P-DAFS 法の開発と蓄電池正極材料へ の応用

学会発表 予定

JFCC	米国顕微鏡学会(Microscopy and Microanalysis 2015)	平成 27 年 8 月 2 日	Electrochemical reaction in an all-solid-state Li-ion battery observed by ex situ and in situ spatially-resolved TEM EELS
東北大学	2015 年鉄鋼協会 評価・分析・解析部会	平成 27 年 8 月 3 日	2 次元 XAFS 測定によるリチウムイオン電池合材正極の反応分布の評価
京都大学	The 8th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS-8)	平成 27 年 8 月 21 日	Phase Transition Dynamics of LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ electrodes
産総研	The 8th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS-8)	平成 27 年 8 月 21 日	Stabilization of Electrolyte/Positive Electrode Interface by Surface Modification Using Zr Species
横浜国立大学	The 8th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS-8)	平成 27 年 8 月 21 日	Solvate Ionic Liquid with I ⁻ /I ₃ ⁻ Anion as Mediator for Li-Air Batteries
横浜国立大学	The 8th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS-8)	平成 27 年 8 月 21 日	Suppression of Water Sorption in Solvate Ionic Liquid Electrolyte for Li-Air Battery
産総研	16th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure	平成 27 年 8 月 23 日	XAFS study of composite cathode materials of Li ₂ S and iron sulfides for rechargeable lithium batteries
京都大学	XAFS16	平成 27 年 8 月 23 日	Micro-XAFS study of relaxation of reaction distribution in the depth of LiFePO ₄ and LiCoO ₂ electrodes
東京工業大学	The 11th International Conference of Pacific Rim Ceramic Societies	平成 27 年 8 月 31 日	Lithium intercalation in the surface region of lithium rich layered rocksalt type electrodes
京都大学	2015 年電気化学会秋季大会	平成 27 年 9 月 11 日	水-有機共溶媒アルカリ電解液における酸化亜鉛電極のサイクル特性改善効果

京都大学	2015年電気化学会秋季大会	平成27年 9月11日	MgCl ₂ /THFをベースとする電解液でのMg析出溶解
東北大学	2015年電気化学会秋季大会	平成27年 9月11日	二次元X線吸収分光その場測定によるLiCoO ₂ 合材電極内の反応分布の評価
JFCC	The 15th Frontiers of Electron Microscope in Materials Science (FEMMS) Conference	平成27年 9月13日	In Situ Electron Holography for Studying Electric Potential Distributions in Solid Electrolyte
産総研	ABAA-8	平成27年 9月30日	Stabilization of Electrolyte/Positive Electrode Interface by Surface Modification Using Zr Species
京都大学	66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE)	平成27年 10月4日	In situ and ex situ NMR observation of delithiation/lithiation behavior of LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄
京都大学	66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE)	平成27年 10月4日	Significant cation mixing in the transition-metal layer of Li ₂ MnO ₃
京都大学	66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE)	平成27年 10月4日	Rechargeability of Zinc Electrodes evaluated by In situ Analysis
三菱自動車	228th Meeting of The Electrochemical Society	平成27年 10月11日	Study on Crystal Stability for Mixed LiMn ₂ O ₄ · LiNi _{1-x-y} Co _x Mn _y O ₂ Composite Cathode in High Voltage Region
トヨタ自動車	228th Meeting of The Electrochemical Society	平成27年 10月11日	Structural analysis for lithium ion conduction in Li-P-S solid electrolyte
京都大学	228th Meeting of The Electrochemical Society	平成27年 10月11日	Atomic Structure Modeling of Li-P-S Solid Electrolyte Glass with RMC and DFT Calculations
京都大学	228th Meeting of The Electrochemical Society	平成27年 10月11日	Factors Affecting Rechargeability of Zinc Electrodes evaluated by In situ Analysis
京都大学	228th Meeting of The Electrochemical Society	平成27年 10月11日	Charge-discharge behavior of zinc electrodes in alkaline electrolytes with water-organic mixed solvents

産総研	228th Meeting of The Electrochemical Society	平成 27 年 10 月 11 日	Surface Modification Effect on the First Charging Process over 4.5 V and the Enhancement of Energy of LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂
横浜国立大学	228th Meeting of The Electrochemical Society	平成 27 年 10 月 14 日	Stability of glyme-solvate ionic liquid electrolyte in the presence of oxygen reduction products
京都大学	第 56 回電池討論会	平成 27 年 11 月 11 日	試作精密充放電装置による市販円筒型電池の充放電挙動解析

特許 国内

出願日	出願番号	発明の名称
平成 23 年 2 月 21 日	特願 2011-035252	電極活物質およびその製造方法
平成 23 年 2 月 22 日	特願 2011-035550	電極活物質およびその製造方法
平成 23 年 3 月 24 日	特願 2011-065343	非水電解質二次電池用正極材料及び非水電解質二次電池
平成 23 年 3 月 28 日	特願 2011-070817	リチウム過剰三元系化合物および製造方法
平成 23 年 6 月 22 日	特願 2011-138850	オキシフルオロライト系正極活物質およびその製造方法
平成 23 年 9 月 2 日	特願 2011-191431	アルカリ二次電池
平成 23 年 10 月 6 日	特願 2011-221541	アルカリ電池用電解液及びアルカリ電池
平成 23 年 10 月 13 日	特願 2011-226143	電池システムおよび電池の評価方法
平成 23 年 10 月 14 日	特願 2011-227345	電気化学デバイス用正極材料およびこれを用いた電気化学デバイス
平成 24 年 4 月 2 日	特願 2012-084256	炭素-固体電解質複合体およびその製造方法
平成 24 年 4 月 5 日	特願 2012-086318	リチウム二次電池
平成 24 年 4 月 16 日	特願 2012-092730	非水電解液ならびにそれを利用した電気二重層キャパシタおよび非水電解液電池およびハイブリッドキャパシタ
平成 24 年 4 月 16 日	特願 2012-092731	非水電解液、ならびにそれを利用した負極材料およびハイブリッドキャパシタおよび非水電解液電池
平成 24 年 4 月 16 日	特願 2012-092732	非水電解液ならびにそれを利用した非水電解液電池およびハイブリッドキャパシタ
平成 24 年 4 月 16 日	特願 2012-092733	非水電解液二次電池およびハイブリッドキャパシタ
平成 24 年 4 月 16 日	特願 2012-092734	非水電解液およびその製造法、ならびに、それを利用した非水電解質二次電池およびハイブリッドキャパシタ

平成 24 年 4 月 16 日	特願 2012-092735	電気化学エネルギー蓄積デバイス用活物質およびその製造法ならびに電気化学エネルギー蓄積デバイス
平成 24 年 5 月 7 日	特願 2012-105565	試料の作製方法およびダメージ層除去装置
平成 24 年 5 月 7 日	特願 2012-105853	電池用正極活物質およびその製造方法
平成 24 年 8 月 21 日	特願 2012-182478	電極体、及び当該電極体を備える電池
平成 24 年 8 月 21 日	特願 2012-182098	正極および塩を備えたデバイスならびに二次電池
平成 24 年 10 月 5 日	特願 2012-223124	電池システム及び電池システムの評価方法
平成 24 年 11 月 5 日	特願 2012-243433	リチウム二次電池用正極活物質
平成 24 年 11 月 7 日	特願 2012-245808	分光プローブ及び分光装置
平成 25 年 3 月 12 日	特願 2013-49617	リチウムイオン伝導性酸化物の製造方法
平成 25 年 3 月 18 日	特願 2013-055213	リチウムチタン硫化物
平成 25 年 3 月 28 日	特願 2013-69170	熔融塩、電池用電解質および多価イオン電池
平成 25 年 3 月 28 日	特願 2013-067796	アルカリ二次電池
平成 25 年 3 月 28 日	特願 2013-067809	アルカリ電池用電解質及びアルカリ電池
平成 25 年 3 月 28 日	特願 2013-068011	アルカリ電池用電解質及びアルカリ電池
平成 25 年 3 月 28 日	特願 2013-067797	アルカリ電池用電解質及びアルカリ電池
平成 25 年 3 月 28 日	特願 2013-069406	二次電池
平成 25 年 4 月 24 日	特願 2013-091196	多硫化チタン -炭素複合体-
平成 25 年 7 月 5 日	特願 2013-141960	電気化学エネルギー蓄積デバイス

平成 25 年 8 月 27 日	特願 2013-176000	電気化学エネルギー蓄積デバイス
平成 25 年 9 月 13 日	特願 2013-190215	硫化リチウム-鉄-炭素複合体
平成 25 年 10 月 1 日	特願 2013-206298	非水二次電池用正極材料及びその製造方法、並びに該非水二次電池用正極材料を用いた非水二次電池用正極合剤層、非水二次電池用正極及び非水二次電池
平成 25 年 10 月 4 日	特願 2013-209209	リチウムニオブ硫化物又はリチウムチタンニオブ硫化物
平成 25 年 10 月 4 日	特願 2013-209212	非晶質性のニオブ硫化物又はチタンニオブ硫化物
平成 25 年 11 月 12 日	特願 2013-234087	電極体、及び当該電極体を備える電池
平成 25 年 11 月 12 日	特願 2013-234077	電極体、及び当該電極体を備える電池
平成 25 年 12 月 18 日	特願 2013-261211	フッ化物イオン伝導性電解液の製造方法、及び、フッ化物イオン電池の製造方法
平成 25 年 12 月 26 日	特願 2013-270415	二次電池
平成 25 年 12 月 27 日	特願 2013-273362	リチウムイオン電池用の正極活物質およびその製造方法
平成 26 年 1 月 31 日	特願 2014-017891	金属空気二次電池用空気極用触媒及び空気極
平成 26 年 3 月 11 日	特願 2014-047561	乱層構造物質、蓄電デバイス用活物質材料、電極および蓄電デバイス
平成 26 年 3 月 26 日	特願 2014-064547	リチウム二次電池用活物質及びその製造方法、並びにそれを用いたリチウム二次電池
平成 26 年 3 月 28 日	特願 2014-069913	電気化学的酸素還元及び／又は酸素発生用触媒
平成 26 年 3 月 28 日	特願 2014-068553	フッ化物イオン電池用電解液およびフッ化物イオン電池
平成 26 年 3 月 28 日	特願 2014-068164	亜鉛二次電池用電解質及び亜鉛二次電池
平成 26 年 3 月 28 日	特願 2014-068165	亜鉛二次電池用電解質及び亜鉛二次電池
平成 26 年	特願 2014-081176	二次電池

4月10日		
平成26年 4月17日	特願 2014-085442	フッ化物イオン電池用電解液およびフッ化物イオン電池
平成26年 4月17日	特願 2014-085450	フッ化物イオン電池用電解液およびフッ化物イオン電池
平成26年 7月11日	特願 2014-509190	リチウム二次電池
平成26年 7月25日	特願 2014-152211	チタン酸化物及びその製造方法、二次電池用活物質及びその製造方法、並びにチタン酸化物を活物質として用いた二次電池
平成26年 8月6日	特願 2014-160031	フッ化物イオン電池用電解液およびフッ化物イオン電池
平成26年 8月6日	特願 2014-160028	フッ化物イオン電池用電解液およびフッ化物イオン電池
平成26年 9月18日	特願 2014-189865	リチウム複合酸化物、リチウム複合酸化物の製造方法、リチウム二次電池用活物質、及び、リチウム二次電池
平成26年 9月19日	特願 2014-191350	フッ化物イオン電池用電解液およびフッ化物イオン電池
平成26年 11月14日	特願 2014-232089	非水二次電池用正極材料及びその製造方法、並びにその非水二次電池正極材料を用いた正極及びそれを用いた非水二次電池
平成26年 11月18日	特願 2014-233968	リチウムナトリウム複合酸化物、リチウムナトリウム複合酸化物の製造方法、二次電池用正極活物質および二次電池
平成26年 11月18日	特願 2014-233711	リン含有リチウム-硫黄-鉄-炭素複合体、その製造方法、および該複合体を用いるリチウムイオン二次電池
平成26年 11月18日	特願 2014-233791	電気化学的酸素還元及び／又は酸素発生用触媒
平成26年 12月4日	特願 2014-245631	アルカリ電解液及びアルカリ蓄電池
平成27年 1月13日	特願 2015-004479	二次電池
平成27年 2月2日	特願 2015-018418	リチウム複合酸化物、リチウム複合酸化物の製造方法、リチウム二次電池用活物質、及び、リチウム二次

		電池
平成 27 年 2 月 2 日	特願 2015-018467	リチウムナトリウム複合酸化物、リチウムナトリウム複合酸化物の製造方法、二次電池用正極活物質および二次電池
平成 27 年 1 月 9 日	特願 2015-003213	リチウム電池用電解液およびリチウム電池
平成 27 年 3 月 6 日	特願 2015-045219	フッ化物イオン電池用電解液およびフッ化物イオン電池
平成 27 年 2 月 18 日	特願 2015-029856	酸素還元反应用触媒及び金属空気二次電池用空気極
平成 27 年 3 月 17 日	特願 2015-053836	チタン酸化物およびその製造方法、二次電池用活物質およびその製造方法、並びにチタン酸化物を活物質として用いた二次電池
平成 27 年 2 月 10 日	特願 2015-024305	電気化学エネルギー蓄積デバイス
平成 27 年 3 月 9 日	特願 2015-046172	乱層構造物質、蓄電デバイス用活物質材料、電極および蓄電デバイス
平成 27 年 3 月 26 日	特願 2015-064915	電気化学エネルギー蓄積デバイス
平成 27 年 4 月 3 日	特願 2015-076905	フッ化物イオン電池用電解液およびフッ化物イオン電池
平成 27 年 5 月 20 日	特願 2015-103081	チタン酸化物およびその製造方法、二次電池用活物質およびその製造方法、並びにチタン酸化物を活物質として用いた二次電池

特許 外国

出願日	出願番号	発明の名称
平成 24 年 10 月 10 日	PCT/JP2012/076217	電池システムおよび電池の評価方法
平成 25 年 3 月 11 日	PCT/JP2013/001561	電気化学素子用非水電解質、その製造方法およびそれを用いた電気化学素子
平成 25 年 3 月 11 日	PCT/JP2013/001564	電気化学エネルギー蓄積デバイスおよびこれに用いる活物質とその製造法
平成 25 年 4 月 3 日	PCT/JP2013/60218	リチウム二次電池
平成 25 年 7 月 29 日	PCT/JP2013/070445	電極体、及び当該電極体を備える電池
平成 25 年 8 月 20 日	PCT/JP2013/072639	正極および塩を備えたデバイスならびに二次電池
平成 25 年 10 月 4 日	PCT/JP2013/77136	電池システム及び電池システムの評価方法
平成 26 年 3 月 17 日	PCT/JP2014/057138	リチウムチタン硫化物、リチウムニオブ硫化物及びリチウムチタンニオブ硫化物
平成 26 年 6 月 23 日	PCT/JP2014/003359	電気化学エネルギー蓄電デバイス
平成 26 年 7 月 2 日	PCT/JP2014/003522	電気化学エネルギーデバイス
平成 26 年 8 月 28 日	PCT/JP2014/072568	アルミニウム電析用イオン溶液および電析反応装置
平成 26 年 9 月 10 日	PCT/JP2014/073871	硫化リチウム-鉄-炭素複合体
平成 26 年 9 月 17 日	PCT/JP2014/074543	非晶質性の（リチウム）ニオブ硫化物又は（リチウム）チタンニオブ硫化物
平成 26 年 12 月 1 日	PCT/JP2014/081757	フッ化物イオン伝導性電解液の製造方法、及び、フッ化物イオン電池の製造方法
平成 26 年 12 月 19 日	PCT/JP2014/083766	二次電池
平成 27 年 1 月 30 日	PCT/JP2015/052649	金属空気二次電池用空気極用触媒及び空気極
平成 27 年 1 月 19 日	PCT/JP2015/051939	LIQUID ELECTROLYTE FOR FLUORIDE ION BATTERY AND FLUORIDE ION BATTERY

平成 27 年 3 月 10 日	米国 14/644,099	電気化学エネルギー蓄積デバイス
---------------------	---------------	-----------------

新聞、雑誌掲載

掲載日	メディア	記事内容
平成 23 年 1 月 10 日	日本経済新聞	「革新電池」実用化へ一歩 RISING 企業・研究機関・大学等の紹介
平成 23 年 5 月 2 日	化学工業日報	「開発成果 13 年にも」
平成 23 年 6 月 2 日	日本経済新聞	「次世代蓄電池の研究拠点 京大、宇治に トヨタなどから常駐」
平成 23 年 6 月 2 日	朝日新聞	「次世代蓄電池の研究拠点が完成」
平成 23 年 6 月 2 日	京都新聞	「世代蓄電池開発へ 京大宇治キャンパスに拠点 産官学研究、30 年実用化へ」
平成 23 年 6 月 2 日	日刊工業新聞	「先端イノベーション拠点完成 次世代蓄電池 京大が研究加速」
平成 23 年 7 月 19 日	読売新聞東京本社	〈見聞録 2011 電気をためる〉連載の 5 回目
平成 23 年 7 月 25 日	プレジデント社	「日本を救うリチウムイオン二次電池の未来」
平成 23 年 8 月 3 日	産業タイムズ社 大阪支局	「京都大と NEDO 蓄電池研究の新拠点 LiB の劣化過程など解析」
平成 23 年 8 月 31 日	化学工業日報	特集「次世代エネルギーに挑む エコカー編」内 「ポスト LiB 開発へ一丸 自動車、電池大手が結 集」
平成 23 年 10 月 30 日	日本経済新聞	「(イノベーション) 技術開発偏重のワナ なぜ輝きを失ったか(3) 実用化へ仕掛け不可欠」
平成 23 年 12 月 20 日	日本経済新聞 日経産業新聞	特集「フロンティア 知恵を絞る」内 「EV 航続距離 400 ㎞に道」 「最先端の解析法 武器に」
平成 24 年 1 月 20 日	(財) 高輝度光科学 研究センター (JASRI、 SPring-8)	小久見先生のグループが新しいビームラインを利用 して目指す研究は何か。
平成 24 年 3 月 16 日	フジサンケイビジ ネスアイ	「官民で次世代蓄電池開発加速 NEDO など 充電能力 5 倍に向上へ」
平成 24 年 4 月 4 日	神戸新聞	「次世代蓄電池開発へ スプリング 8 に専用施設」
平成 24 年 4 月 4 日	共同通信	「蓄電池仕組み解明に期待 兵庫に新光学設備」
平成 24 年 4 月 5 日	日本経済新聞	「車用次世代電池研究活動を加速 トヨタ・京大などの産学官 走行距離 3~5 倍狙う」
平成 24 年 4 月 5 日	電気新聞	「革新型蓄電池開発へ NEDO 京大など

		専用研究設備完成」
平成 24 年 4 月 13 日	電気新聞	「放射光で内部原理解明へ 研究者の育成、定着がカギ」
平成 24 年 5 月 21 日	日本経済新聞社	「世界に先駆け解明」に意欲
平成 24 年 6 月 25 日	日経エレクトロニクス	特集「垂直連携で技術大国再び」内インタビュー「日本の研究開発 かくあるべき」
平成 24 年 7 月 2 日	読売新聞	「次世代蓄電池 大容量目指す スプリング 8 で内部の状態調査」
平成 24 年 9 月 5 日	日本経済新聞	「蓄電池の内部解析 世界初の装置完成」
平成 24 年 9 月 5 日	日刊工業新聞	「中性子ビームライン完成」
平成 24 年 9 月 5 日	日経産業新聞	「中性子で蓄電池解析」
平成 24 年 9 月 5 日	電気新聞	「蓄電池解析施設が完成」
平成 24 年 9 月 5 日	化学工業日報	「世界最先端の蓄電池専用解析施設 完成」
平成 24 年 9 月 9 日	毎日新聞	電気自動車「走行距離 600 キロに」
平成 24 年 9 月 18 日	茨城新聞	「J-PARC に専用施設」
平成 24 年 10 月 18 日	日刊工業新聞	「次世代二次電池-亜鉛空気研究を加速」
平成 24 年 10 月 26 日	産経新聞	「劣化しない リチウムイオン電池 開発も夢じゃない？」
平成 24 年 10 月 30 日	日刊工業新聞	「劣化機構の一端解明」
平成 24 年 11 月 6 日	京都新聞	「リチウム電池劣化過程判明」
平成 24 年 12 月 13 日	日刊工業新聞	「動作中の内部 初解析」
平成 24 年 12 月 18 日	日刊工業新聞	「電池を解明せよ～経済成長の起爆剤～」 連載①「蓄電池/上」
平成 24 年 12 月 20 日	日刊工業新聞	連載②「蓄電池/下」
平成 24 年 12 月 21 日	日刊工業新聞	連載③「燃料電池/上」
平成 24 年 12 月 24 日	日刊工業新聞	連載④「燃料電池/下」
平成 24 年 12 月 25 日	日刊工業新聞	連載⑤「協調と競争」
平成 25 年 5 月 22 日	日経産業新聞	「初期劣化を抑える製造法」
平成 25 年 6 月 26 日	中部経済新聞	「位置分解 EELS による次世代全固体電池内部の Li 分布直接観察」
平成 25 年 7 月 8 日	化学工業日報	「短時間で低温合成」
平成 25 年 7 月 9 日	化学工業日報	「リチウム分布を可視化」
平成 25 年 10 月 1 日	日本経済新聞	「リチウム硫黄電池耐久性を向上」
平成 26 年 1 月 27 日	日本経済新聞	「金属空気電池、耐久性高く」
平成 26 年 2 月 20 日	日本経済新聞	「企業の連携 大学かじ取り」

平成 26 年 7 月 2 日	毎日新聞	「技術革新を支える新材料開発と先端解析技術」
平成 27 年 4 月 4 日	朝日新聞	「再生エネ活用に大型化急ぐ」

ニュースレター

No.	発行日	TOPICS
1	平成 23 年 12 月 9 日	NEDO RISING 蓄電池シンポジウム開催 — 2011.8.4 @京都大学宇治キャンパス —
2	平成 24 年 2 月 23 日	高度解析技術開発グループの研究状況 — リチウムイオンを空間的・時間的に追いかける —
3	平成 24 年 6 月 29 日	RISING ビームライン BL28XU の完成式典を実施 — 世界最高峰の光、独自の測定技術で蓄電池の未来を照らし出す—
4	平成 24 年 10 月 10 日	電池反応解析グループの研究状況 — 電池内の反応をその場で観察する —
5	平成 24 年 10 月 18 日	RISING 中性子ビームライン SPICA 完成式典 — 蓄電池の電荷を担う軽元素をとらえる —
6	平成 25 年 3 月 15 日	材料革新グループの研究状況 — リチウムイオン電池の長寿命化を図る —
7	平成 25 年 4 月 15 日	革新型蓄電池開発グループの研究状況 — プロジェクト目標達成の指針を確立 —
8	平成 25 年 5 月 15 日	高度解析技術開発グループの研究状況 — グループ紹介と in situ NMR 測定技術の紹介 —
9	平成 25 年 6 月 10 日	電池反応解析グループの研究状況 — グループ紹介と in situ ファイバーストロブレーション分光 測定技術の紹介 —
10	平成 26 年 1 月 21 日	第二回自動車用次世代蓄電池国際シンポジウムを開催 — 次世代蓄電池実現に向けた各国の取り組みを紹介 —
11	平成 26 年 1 月 24 日	材料革新グループ（東京工業大学の研究紹介） — 極端条件下における層状岩塩型材料の反応制御 —
12	平成 26 年 1 月 24 日	高度解析技術開発グループ（KEK の研究紹介） — 電極の構造変化をその場で観察する —
13	平成 26 年 1 月 24 日	高度解析技術開発グループ（立命館大学の研究紹介） — 軟 X 線放射光をプローブとする高度解析技術開発 —
14	平成 26 年 1 月 30 日	電池反応解析グループ（ファインセラミックスセンターの研究紹介） — 充放電中の電池内部の電位分布変化をその場観察する —
15	平成 26 年 2 月 6 日	電池反応解析グループ（早稲田大学の研究紹介） — 非破壊で電池内部状態を把握する —
16	平成 26 年 5 月 1 日	高度解析技術開発グループ（東北大学の研究紹介） — 電池内部でのイオン分布計測・反応分布計測 —
17	平成 26 年 7 月 22 日	材料革新グループの研究状況（作田研究員の研究テーマより）

		－材料の革新でエネルギー密度の革新を目指す－
18	平成 26 年 8 月 1 日	高度解析技術開発グループ（小山特定准教授の研究テーマより） －第一原理計算を用いた蓄電池活物質の構造解明－
19	平成 26 年 8 月 6 日	革新型蓄電池開発グループの研究状況（松井研究員の研究テーマより） －新しい現象を電池に使えるかたちにする－
20	平成 27 年 3 月 3 日	材料革新グループ（九州大学の研究紹介） －“大容量化と低コスト”の両立リコンバージョン反応からのアプローチ
21	平成 27 年 3 月 9 日	第三回次世代蓄電池国際シンポジウムを開催 －次世代蓄電池の材料開発について、各国の取り組みを紹介－

TV 放映の実績

放映日	放送局	番組名
平成 22 年 5 月 9 日	NHK 総合	NHK スペシャル「自動車革命 リチウム電池 国益をかけた攻防 ～米中急接近の脅威～」
平成 23 年 1 月 19 日	日本テレビ系	「NEWS ZERO」特集 『次世代カーの“心臓部”開発 動く国家プロジェクト』
平成 23 年 6 月 4 日	読売テレビ	「ウェークアップ!ぷらす」 特集：「新エネルギーへの挑戦 2・蓄電池」
平成 23 年 7 月 17 日 平成 23 年 7 月 23 日 平成 23 年 7 月 24 日	ニッポン放送：7/17（日） ラジオ関西：7/23（土） 岐阜放送：7/23（土） 毎日放送：7/24（日）	ラジオ番組「菅原文太 日本人の底力」： 「日本の蓄電池技術の今&課題点」、そして脱原発の中、蓄電池の革命が日本そして世界にどのような恩恵をもたらしていくのか？
平成 25 年 7 月 14 日	NHK	Biz + サンデー 「リチウムイオン蓄電池の世界的な開発競争の概況」

(エネルギーイノベーションプログラム)
「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業」基本計画

スマートコミュニティ部

1. 研究開発の目的・目標・内容

(1) 研究開発の目的

本プロジェクトは、資源に乏しい我が国が、将来にわたり持続的発展を達成するため、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及によって、各国に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組んでいくことを目的として経済産業省が取りまとめた「エネルギーイノベーションプログラム」の一環として実施するものである。

エネルギー消費量の増加が著しい運輸部門における石油依存度は、ほぼ 100%の状況であり、今後、エネルギーの効率的な利用、石油代替エネルギーへの移行により、石油依存度を低減していく必要性が指摘されている。それゆえ、石油依存度を低減し、多様なエネルギーでかつ低環境負荷で走行することができる電気自動車、プラグインハイブリッド自動車、燃料電池自動車等の次世代クリーンエネルギー自動車の開発、普及が期待されている。

政府の「第3期科学技術基本計画(2006年3月閣議決定)」においては、「電源や利用形態の制約を克服する高性能電力貯蔵技術」が戦略重点科学技術として選定されている。また、「経済成長戦略大綱(2006年7月財政・経済一体改革会議決定)」においても、次世代自動車向け電池や運輸エネルギーの次世代技術開発が重点分野として位置付けられている。さらには、「Cool Earth-エネルギー技術革新技術計画」において、プラグインハイブリッド自動車・電気自動車、燃料電池自動車が重点的に取り組むべきエネルギー革新技術として選定されるなど、政策的重要性が増してきている。米国、欧州、アジアにおいても次世代自動車用の高性能蓄電池の開発が国家レベルの支援を受け活発化してきている。電気自動車等の本格的な普及には、性能、耐久性及び信頼性の飛躍的な向上並びにコストの大幅低減という蓄電池に対する多様な要求を満たす革新的なブレークスルーが待望されており、そのためには、サイエンスに立ち戻った研究開発が必要である。

本研究開発は、電池の基礎的な反応メカニズムを解明することによって、既存の蓄電池の更なる安全性等の信頼性向上、並びにガソリン車並の走行性能を有する本格的電気自動車用の蓄電池(革新型蓄電池)の実現に向けた基礎技術を確立することを目的とする。本研究開発により、リチウムイオン電池の飛躍的な性能向上、安全性等の信頼性向上、並びに革新型蓄電池の早期実用化が実現されることによって、電気自動車、プラグインハイブリッド自動車等の航続距離が伸びる等、走行性能向上に貢献することが期待される。ガソリン車と比較してCO₂排出量が1/4程度になる電気自動車等が普及することにより、CO₂排出量の大幅削減に貢献するとともに、産業競争力の強化に資する。

(2) 研究開発の目標

[中間目標](平成23年度)

- ① 電気化学反応下での反応解析が可能な、革新的なその場測定法を開発する。
- ② 世界最高レベルの量子ビーム施設等に高性能分析装置の設置を完了するとともに、測定を

開始して測定条件を確立する。

- ③ 開発したその場測定法等を順次適用し、リチウムイオン電池の反応・現象を把握する。
- ④ 2030年以前の早期実用化を念頭に、ポストリチウムイオン電池となる現行技術水準(注)の5倍以上のエネルギー密度が期待できる革新型蓄電池の新概念を提出する。

[中間目標](平成25年度)

- ① 開発したその場測定法の精度を向上させるとともに、モデル電池等に順次適用する。
- ② 世界最高レベルの量子ビーム施設等の装置の更なる高度化・精度向上等を実施し、解析ノウハウを蓄積するとともに、モデル電池等に適用する。
- ③ 開発した高度解析技術を組み合わせることによって、リチウムイオン二次電池の劣化要因等を明らかにする。
- ④ 本質的な問題点の抽出及び解決を図ることで、現行技術水準(注)の5倍以上のエネルギー密度が期待でき、且つ3倍程度のエネルギー密度達成が見通せる革新型蓄電池を抽出する。

[最終目標](平成27年度)

- ① 開発した分析手法を用いてリチウムイオン電池の不安定反応現象(寿命劣化、不安全)のメカニズムを解明し、現象の解決を図る。
- ② 5倍以上のエネルギー密度が期待できる革新型蓄電池について、小型電池による動作検証を行うなどして、現行技術水準(注)の3倍以上のエネルギー密度及び初期のサイクル安定性を示す蓄電池の基礎技術を確立し、5倍以上のエネルギー密度を見通す。

(注)現行技術水準とは、「次世代自動車用電池の将来に向けた提言(経済産業省製造産業局自動車課:2006年8月)」において記載されている電気自動車用蓄電池の現状の重量エネルギー密度である100 [Wh/kg]を意味する。また、開発目標値は、本格電気自動車で40 [kWh]の電池パックが搭載されるものと仮定している。また、「提言」においては2030年以降において本格的電気自動車普及のため、700Wh/kgの重量エネルギー密度を持つ蓄電池開発の必要性について記載されている。

なお、研究開発項目毎の詳細な目標については、採択が決定した後、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合研究機構(以下、「NEDO」という。)、プロジェクトリーダー及び委託先との間で協議の上、定めるものとする。

(3)研究開発の内容

上記目標を達成するために、以下の研究開発項目について研究開発を実施する。

①高度解析技術の開発:

蓄電池の反応と材料の解析に有効な革新的その場測定法、高度分析手法並びに計算科学等による測定データ解析手法の融合により、蓄電池の開発に特化した解析技術を開発する。

1)その場測定法の開発:

蓄電池系での電気化学下での各種反応解析が可能な、その場測定法を開発する。

2)高度分析手法の開発:

世界最高レベルの量子ビーム施設等を用い、必要に応じて装置を開発するなどして、蓄電池の開発に特化した世界最先端の分析・解析手法を開発する。

3)計算科学等による測定データ解析手法の開発:

分析装置からの取得データについて計算科学等を利用することによって、高度解

析を実施する。

②電池反応メカニズムの解明：

開発した高度解析技術をモデル化した蓄電池等に順次適用し、リチウムイオン電池等の反応メカニズムの本質的な解明と、信頼性の向上を目指す。さらに得られた技術・知見を革新型蓄電池の開発に資する。

③革新型蓄電池の基礎研究：

蓄電池の性能の飛躍的な向上に加え、コスト、安全性等についても実用化が見込める革新型蓄電池の開発を目指して基礎技術を開発する。

1)革新型蓄電池候補となる電池系の提出：

革新型蓄電池の課題を整理し、リチウムイオン電池の限界を超えた性能を示し、かつ、コスト、安全性等についても見通しのある蓄電池系について検討を行う。

2)革新型蓄電池の基礎技術の確立：

革新型蓄電池の課題について、高度解析技術等を用いて解決を図ることにより、基礎技術の開発を行うとともに、小型電池等での検証を行う。

2. 研究開発の実施方式

(1)研究開発の実施体制

本研究開発は、NEDOが、単独ないし複数の原則、本邦の企業、研究組合、公益法人等の研究機関(原則、本邦の企業等で日本国内に研究開発拠点を有していること。なお、国外の企業等(大学、研究機関を含む)の特別の研究開発能力、研究施設等の活用または国際標準獲得の観点から国外企業等との連携が必要な部分を、国外企業等との連携により実施することができる。)から公募によって研究開発実施者を選定後、共同研究契約等を締結する研究体を構築し、必要に応じて委託のスキームを活用しつつ実施する。

また、共同研究開発に参加する各研究開発グループの有する研究開発ポテンシャルを最大限活用し効率的な研究開発の推進を図る観点から、研究体にはNEDOが選定する研究開発責任者(プロジェクトリーダー)を置き、その下に研究者を可能な限り結集して効果的な研究開発を実施する。なお、本研究開発の実施にあたっては、研究開発の進捗を見極めながら、必要に応じて適宜体制の見直しを行う。

平成23年度に実施した第1回中間評価結果を踏まえ、追加公募を行い、プロジェクトの体制強化を行う。

(2)研究開発の運営管理

研究開発全体の管理・執行に責任を有する NEDO は、経済産業省及び研究開発実施者と密接な関係を維持しつつ、プログラムの目的及び目標、並びに本研究開発の目的及び目標に照らして適切な運営管理を実施する。具体的には、必要に応じて設置される技術検討委員会等における外部有識者の意見を運営管理に反映させる他、当該研究開発の拠点となる研究実施場所にNEDOの職員等を派遣するなど、研究開発の運営管理に積極的に携わることとする。

3. 研究開発の実施期間

本研究開発の期間は、平成21年度から平成27年度までの7年間とする。

4. 評価に関する事項

NEDO は、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義並びに将来の産業への波及効果などについて、外部有識者による研究開発の中間評価を平成23

年度及び平成25年度に、事後評価を平成28年度に実施する。また、中間評価結果を踏まえ必要に応じプロジェクトの加速・縮小・中止等見直しを迅速に行う。なお、評価の時期については、当該研究開発に係わる技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況等に応じて前倒しする等、適宜見直すものとする。

5. その他の重要事項

(1) 研究開発成果の取り扱い

① 成果の普及

得られた研究開発の成果については、NEDO、実施者とも普及に努めるものとする。

② 知的基盤整備事業又は標準化等との連携

得られた研究開発の成果については、知的基盤整備事業または標準化等との連携を図るため、データベースへのデータの提供、標準案の提案等を積極的に行う。

③ 知的財産権の帰属

委託研究開発の成果に関わる知的財産権については、「独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構新エネルギー・産業技術業務方法書」第26条の規定等に基づき、原則として、すべて受託者に帰属させることとする。

(2) 基本計画の変更

NEDO は、研究開発内容の妥当性を確保するため、社会・経済的状況、内外の研究開発動向、産業技術政策動向、プログラム基本計画の変更、評価結果、研究開発費の確保状況、当該研究開発の進捗状況等を総合的に勘案し、達成目標、実施期間、研究開発体制等、基本計画の見直しを弾力的に行うものとする。

(3) 根拠法

本プロジェクトは、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第15条第1項第1号二に基づき実施する。

6. 基本計画の改訂履歴

(1) 平成21年3月、制定

(2) 平成23年7月 根拠法の改正

(3) 平成24年4月 第1回中間評価により改訂。

<p>[意見2] (1件)</p> <p>・先進・革新電池の研究は最も重要なテーマだと思いますので、是非、解析研究と同様あるいはそれ以上に力を入れて頂きたいと思っております。しかし、先日のワークショップにて、2030年までに開発の目処が立たないものを排除するとNEDOから再三、発言のあった事には疑問を感じます。既に、走っているプロジェクトとの仕分けが問題かとも思いますが、今こそ、「新しい」電池の概念を探るべき時期であり、あまり厳しい制限を新規な概念の提出についての事業の開始時から課すことには疑問があります。</p>	<p>[考え方と対応]</p> <p>・ご承知のように、2030年以降を指した革新的蓄電池の開発は、次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発で実施しており、一方、本プロジェクトで実施する革新的な蓄電池の開発は、2030年までの開発を目的としております。ご指摘の「新しい」電池の概念を探る点につきましては、その必要性を弊機構としても認識しており、本プロジェクトでも実施させて頂く所存です。実施に当たっては、あらゆる可能性を否定することなく取り組んで参ります。更に、革新的な電池の創出に資する基礎的な理論構築、現象解明に向けた取組と協調を取りながら、革新的な蓄電池としての可能性が見いだされた場合、2030年以前の開発可能性を見極めつつ適切に取り組んで参りたいと考えています。様々な可能性を否定することなく、また多くの夢が語れ、それを検証できる場にしていきたいと考えています。</p>	<p>[反映の有無と反映内容]</p> <p>特になし。</p>
<p>2. 研究開発の実施方式</p> <p>(1) 研究開発の実施体制</p> <p>[意見3] (1件)</p> <p>・運営体制については、産学官の結果を図ることが重要かと思えます。しかし、電池産業の中で既に企業間の熾烈な競争があること、参加が予想される電池業界と自動車業界の規模の違い、サプライヤーと顧客の関係などから、官と学による事業マネージメントが極めて重要と考えます。すなわち、特に委託先の企業については公開可能な部分とノウハウなどとして非公開の部分をマネージメントが丁寧に峻別して、全ての参加者が安心して研究開発に専心できる環境を保証することが必要と思えます。また、オールジャパンで新しい二次電池を開発するためにも集中研究ばかりではなくバーチャルな研究開発体制も併せて検討してはいかかかと思えます。</p>	<p>[考え方と対応]</p> <p>・情報管理のあり方については、プロジェクトを進めていく上で非常に重要な問題であると認識しております。今後、知財管理、情報セキュリティ等、ご参加頂く皆様方に安心してご研究頂けるよう、また頂いたご意見も参考にしながら十分検討する所存です。ご指摘のようにポテンシャルの高い研究者の皆様にご参加頂きたいと考えており、参加頂く場合の体制等につきましても、必要に応じて具体的な対応策を検討する所存です。</p>	<p>[反映の有無と反映内容]</p> <p>特になし。</p>

以上

平成21・03・26産局第1号

平成21年4月1日

エネルギーイノベーションプログラム基本計画

1. 目的

資源に乏しい我が国が、将来にわたり持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及によって、各国に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組んでいくことが不可欠である。他方、エネルギー技術開発は、長期間を要するとともに大規模投資を伴う一方で将来の不確実性が大きいことから、民間企業が持続的な取組を行うことは必ずしも容易ではない。このため、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方がこの方向性を共有することで、長期にわたり軸のぶれない取組の実施が可能となる。

エネルギー安全保障の確立や、世界全体の温室効果ガスを2050年までに半減するという長期目標を達成するため、以下に政策の柱毎に目的を示す。

1-I. 総合エネルギー効率の向上

1970年代以来、官民をあげて省エネルギーに取り組み、産業構造の転換や新たな製造技術の導入、民生機器の効率改善等により世界最高水準の省エネルギーを達成している。今後、「新・国家エネルギー戦略」に掲げる、2030年までにGDPあたりのエネルギー利用効率を約30%向上を実現していくためには、産業部門はもとより、全部門において、総合エネルギー効率の向上に資する技術開発とその成果の導入を促進する。

1-II. 運輸部門の燃料多様化

ほぼ100%を石油に依存する運輸部門は、我が国エネルギー需給構造上、最も脆弱性が高く、その需給構造の次世代化は、将来に向けた早急な対策が不可欠な課題となっている。

「新・国家エネルギー戦略」に掲げる目標（2030年に向け、運輸部門の石油依存度が80%程度となることを目指す）の実現のためにも、官民が中長期的な展望・方向性を共有しつつ、技術開発と関連施策を推進する。

1-III. 新エネルギー等の開発・導入促進

太陽光、風力、バイオマスなどの新エネルギーは、エネルギー源の多様化や地球温暖化対策の観点から重要である。しかし、現時点では経済性や出力安定性といった普及へ向けての課題が存在する。

そのため、これらの課題解決に向けた技術開発の推進及び新エネルギーの導入促進のための関連施策の実施により、更なる新エネルギーの普及を推進する。

1-IV. 原子力等利用の推進とその大前提となる安全の確保

原子力発電は供給安定性に優れ、運用時にCO₂を排出しないクリーンなエネルギー源である。安全確保を大前提に核燃料サイクルを含む原子力発電を着実に推進する。

1-V. 化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用

化石燃料資源の大宗を輸入に依存する我が国にとって、その安定供給の確保は国家安全保障に直結する課題である。このため、石油・天然ガス等の安定供給確保を目指し、我が国企業による資源国における資源開発等に対する支援等の施策を進めるとともに、その有効かつクリーンな利用を図る。

2. 政策的位置付け

- 低炭素社会づくり行動計画（2008年7月閣議決定）

2008年6月の福田総理（当時）のスピーチ「福田ビジョン」等を受け、我が国が低炭素社会へ移行していくための具体的な道筋を示すため、国全体を低炭素化へ動かす仕組みや革新的な技術開発、国民一人ひとりの行動を促すための取組について策定。

「環境エネルギー技術革新計画」や「Cool Earth－エネルギー革新技術計画」等に示された革新的技術の開発に5年間で300億ドル程度を投入するという具体的な目標が示された。
- 環境エネルギー技術革新計画（2008年5月）

温室効果ガスの大幅な削減を目指すだけでなく、エネルギー安全保障、環境と経済の両立、開発途上国への貢献等を考慮し、以下の戦略等を策定。

 1. 低炭素社会実現に向けた我が国の技術戦略
 2. 国際的な温室効果ガス削減策への貢献策
 3. 革新的環境エネルギー技術開発の推進方策
- Cool Earth－エネルギー革新技術計画（2008年3月）

2007年5月の総理イニシアティブ「クールアース50」を受け、世界全体の温室効果ガスの排出量を現状に比して2050年までに半減するという長期目標を達成するため、エネルギー分野における革新的な技術開発について検討をおこない、21の技術を選定。
- エネルギー基本計画（2007年3月閣議決定）

重点的に研究開発のための施策を講ずべきエネルギーに関する技術及びその施策として、

 1. 総合エネルギー効率の向上に資する技術
 2. 原子力利用の推進とその大前提となる安全の確保に資する技術
 3. 運輸部門のエネルギー多様化に資する技術
 4. 新エネルギーに関する技術
 5. 化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用に資する技術

以上が位置づけられている。
- 新・国家エネルギー戦略（2006年5月）

世界最先端のエネルギー需給構造の実現を図るため

 1. 省エネルギーフロントランナー計画
 2. 運輸エネルギーの次世代化計画
 3. 新エネルギーイノベーション計画
 4. 原子力立国計画

以上の計画が位置づけられている。また、資源外交、エネルギー環境協力の総合的な強化を図るため、「総合資源確保戦略」が位置づけられている。
- 第3期科学技術基本計画（2006年3月閣議決定）

国の存立にとって基盤的であり国として取り組むことが不可欠な研究開発課題を重視して研究開発を推進する「推進4分野」であるエネルギー分野、分野別推進戦略（2006年3月総合科学技術会議）における「推進4分野」であるエネルギー分野に位置付けられている。

○ 経済成長戦略大綱（２００６年７月財政・経済一体改革会議）

資源・エネルギー政策の戦略的展開として

1. 省エネルギーフロントランナー計画
2. 次世代自動車・燃料イニシアティブ等による運輸エネルギー次世代化
3. 新エネルギーイノベーション計画
4. 原子力立国計画
5. 資源外交、環境・エネルギー協力等の総合的な強化

以上が位置づけられている。

○ 京都議定書目標達成計画（２００５年４月閣議決定）

「京都議定書の約束を達成するとともに、更に「脱温暖化社会」に向けて長期的・継続的な排出削減を進めるには、究極的には化石燃料への依存を減らすことが必要である。環境と経済の両立を図りつつ、これらの目標を達成するため、省エネルギー、未利用エネルギーの利用等の技術革新を加速し、効率的な機器や先進的なシステムの普及を図り、世界をリードする環境立国を目指す。」とされている。

3. 達成目標

3-I. 総合エネルギー効率の向上

転換部門における「エネルギー転換効率向上」、産業部門における「製造プロセス効率向上」、民生・運輸部門における「省エネルギー」などにより、GDP当たりのエネルギー消費指数を2030年度までに少なくとも30%改善することを目指す。

3-II. 運輸部門の燃料多様化

バイオマス由来燃料、GTL、BTL、CTLなどの新燃料、電気自動車や燃料電池自動車などの導入により、現在ほぼ100%の運輸部門の石油依存度を2030年までに80%程度とすることを目指す。

3-III. 新エネルギー等の開発・導入促進

太陽光、風力、バイオマスなどの新エネルギーの技術開発や燃料電池など革新的なエネルギー高度利用を促進することにより、新エネルギー等の自立的な普及を目指すことで、エネルギー源の多様化及び地球温暖化対策に貢献する。

3-IV. 原子力等利用の推進とその大前提となる安全の確保

2030年以降においても、発電電力量に占める比率を30~40%程度以上とすることを目指すため、高速増殖炉サイクルの早期実用化、既設軽水炉代替へ対応する次世代軽水炉の開発、軽水炉技術を前提とした核燃料サイクルの確立、放射性廃棄物対策などの技術開発を推進する。

3-V. 化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用

石油・天然ガスの化石燃料の安定供給確保を目指し、資源獲得能力の強化に資する先端的な技術開発を推進するとともに、環境負荷低減のために化石燃料の効率的かつクリーンな利用を促進するための技術開発・導入を目指す。

4. 研究開発内容

4-I. 総合エネルギー効率の向上

4-I-i. 共通

(1) 省エネルギー革新技術開発事業（運営費交付金）

①概要

テーマ公募型事業として、「Cool Earth-エネルギー革新技術計画」に基づき、「先導研究」、「実用化開発」及び「実証研究」の3つの技術開発フェーズに加え、「挑戦研究」フェーズを追加し、革新的な省エネルギー技術の開発を行う。

②技術目標及び達成時期

世界全体の温室効果ガス排出量を現状に比べて2050年までに半減するという長期目標を実現するための「Cool Earth-エネルギー革新技術計画」の主旨に基づき、大幅な省エネルギー効果を発揮する革新的なエネルギー使用合理化技術について研究開発・実用化を推進する。

③研究開発時期

2003年度～2013年度

(2) エネルギー使用合理化産業技術研究助成事業（運営費交付金）

①概要

産業界や社会のニーズに応える省エネルギー技術のシーズの発掘とその育成、並びに、省エネルギー技術に関する次世代の研究リーダーの育成を図る。この目的のため、産業界からの期待が高い技術領域・課題を提示した上で、大学や独立行政法人の研究者等から研究開発テーマを募集する。厳正な外部評価によって省エネルギー効果があり且つ独創的・革新的なテーマを選定し、研究者代表者個人を特定して助成金を交付する。

②技術的目標及び達成時期

独創性のある研究者等を助成すると共に、中間評価ゲート方式が醸成する競争的環境の下で企業との連携を強化させることにより、10～15年後の実用化が有望な革新的省エネルギー技術の研究開発を促進する。本事業では革新的省エネルギー技術の実用化への第1歩となる特許について、助成期間終了後の出願比率を100%とすることを目標とするとともに、省エネルギー技術に関する次世代の研究リーダーの育成を図る。

③研究開発期間

2000年度～

(3) 新エネルギー技術実用化補助事業（運営費交付金）（4-III-i 参照）

(4) 非化石エネルギー産業技術研究助成事業（運営費交付金）（4-III-i 参照）

③ 研究開発期間

2008年度～2012年度

4-III-iii. 電力系統制御・電力貯蔵

(1) 革新型蓄電池先端科学基礎研究（運営費交付金）

① 概要

電池の基礎的な反応原理・反応メカニズムを解明することで、既存の蓄電池の性能向上及び革新型蓄電池の実現に向けた基礎技術の確立を目指す。

② 技術目標及び達成時期

世界最高レベルの放射光施設を用いた評価装置により、蓄電池の反応メカニズムを解明するとともに、2030年に電気自動車の航続距離500km、コスト1/40を実現すべく、新材料の開発を行う。

③ 研究開発期間

2009年度～2015年度

(2) 次世代蓄電システム実用化戦略的技術開発（運営費交付金）（4-IV-v参照）

(3) 大規模電力供給用太陽光発電系統安定化等実証事業（運営費交付金）（4-IV-v参照）

4-III-iv. バイオマス・廃棄物・地熱等

(1) E3地域流通スタンダードモデル創成事業（運営費交付金）

① 概要

離島(全域)におけるエタノール3%混合ガソリン（E3）の製造から給油までの大規模なフィールドテストを通じ、E3利用に関する社会システムモデルの構築と一般社会へ適用する際の技術課題の抽出を行う。

② 技術目標及び達成時期

2010年の「京都議定書目標達成計画」の導入目標（50万kl）に資するため、2009年度にE3利用の社会モデルを構築し、2011年度までにその検証を行う。

③ 研究開発期間

2007年度～2011年度

(2) バイオマス等未活用エネルギー実証事業（運営費交付金）

① 概要

地域に賦存する未活用な資源であるバイオマスをエネルギーとして有効活用するため、熔融ガス化等熱化学的変換技術による燃料化システムやメタンガス等生物化学的変換技術による燃料化システム等の実証試験事業、事業可能性調査等を実施し、利用ノウハウ等を蓄積、本格的なバイオマス等エネルギーの導入を推進する。

② 技術目標及び達成時期

2009年度までに、バイオマス等の種別やエネルギー変換手法、更には地域

事前評価書

	作成日	平成20年12月25日
1. 事業名称 (コード番号)	「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業」	
2. 推進部署名	燃料電池・水素技術開発部	
3. 事業概要	<p>(1)概要:</p> <p>現在、運輸部門の石油依存度は、ほぼ 100%の状況であり、今後、エネルギーの効率的な利用、石油代替エネルギーへの移行により、石油依存度を低減していく必要性が指摘されている。それゆえ、石油依存度を低減し、多様なエネルギーでかつ低環境負荷で走行する電気自動車、プラグインハイブリッド自動車、燃料電池自動車等の普及が期待されているが、電気自動車等の本格的な普及には、性能、耐久性及び信頼性の飛躍的な向上並びにコストの大幅低減という多様な要素を満たす革新型蓄電池が待望されており、そのためには、サイエンスに立ち戻った研究開発が必要である。</p> <p>本事業では、電池の基礎的な反応メカニズムを解明することで、既存の蓄電池の飛躍的な性能向上及び革新型蓄電池の実現に向けた基礎技術の確立を目指した技術開発を行う。</p> <p>上記目標を達成するために、以下の研究開発項目について研究開発を実施する。</p> <p>①高度解析技術の開発:</p> <p>開発したその場分光測定法、高性能分析装置並びに計算科学等による測定データ解析手法の融合により、蓄電池の開発に特化した解析技術を開発する。</p> <p>1)その場分光測定法の開発:</p> <p>電気化学反応と同時に各種分光測定を実施可能なその場分光測定法等を複数種類開発する。</p> <p>2)高性能分析装置の開発:</p> <p>世界最高レベルの量子ビーム施設等を用いた蓄電池の開発に特化した世界最先端の分析装置を複数種類開発する。また、蓄電池の技術開発に特化した分析顕微鏡等の分析装置を開発する。</p> <p>3)計算科学等による測定データ解析手法の開発:</p> <p>分析装置からの取得データについて計算科学等を利用することで高度解析を実施する。また、データ解析に適したソフトウェアの開発も必要に応じて実施する。</p> <p>②電池反応メカニズムの解明:</p> <p>各種試験用モデル電池の作製技術を確立し、各種モデル電池系</p>	

	<p>での反応メカニズムを解明する。</p> <p>1)モデル電池の作製と電池特性評価: 各種試験用モデル電池(例えば、18650 型円筒電池、薄膜電池等)を作製するための、技術開発を実施する。開発したモデル電池について、種々の条件で試験を実施し、各種分析用サンプルの提供に資する。</p> <p>2)反応メカニズムの解明: 高度解析技術により得られた知見と電気化学理論等の融合を図ることで、各種モデル電池系での反応メカニズムを解明する。</p> <p>③革新型蓄電池の基礎研究: 2030 年以前の早期実用化を念頭に、性能の飛躍的な向上に加え、コスト、安全性並びに大型化についても実用化が見込める革新型蓄電池についての基礎技術を開発する。</p> <p>1)革新型蓄電池の絞り込み: 本格電気自動車用蓄電池(革新型蓄電池)の課題を整理し、2030 年以前の早期実用化を念頭に、リチウムイオン電池の限界を超えた性能を示し、かつ、コスト、安全性並びに大型化についても見通しのある電池系についての絞り込みを行う。</p> <p>2)革新型蓄電池の基礎技術の確立: 革新型蓄電池の課題について、高度解析技術等を用いて調べることで、課題解決のための基礎技術の開発を行う。</p> <p>(2)事業規模:210億円(予定)</p> <p>(3)事業期間:平成21年度～27年度(7年間)</p>
--	---

4. 評価の検討状況

(1) 事業の位置付け・必要性

経済産業省が、2006年5月にとりまとめた新・国家エネルギー戦略において、運輸部門などにおけるエネルギー戦略上の数値目標を定めている。そこでは、運輸部門の石油依存度を、現状のほぼ100%から2030年までに80%程度まで引き下げるとの目標を掲げている。また、部門横断的な目標として、省エネ目標を掲げており、我が国のエネルギー効率(GDPあたりのエネルギー消費原単位)を2030年までに現状から30%向上させることとしている。

このようにエネルギー制約が高まる中で自動車エネルギー技術は多様化し、今後は、電気を駆動力源(一部の場合を含む)とする、プラグインハイブリッド自動車・電気自動車・燃料電池自動車や、クリーンディーゼル自動車等の既存技術の更なるクリーン化、化石燃料から代替燃料への移行、といった様々な技術体系の間での競争が進み、技術革新が加速されると見込まれている。

こうした中で、電池技術は、プラグインハイブリッド自動車・電気自動車・燃料電池自動車等に共通するコア技術であり、次世代自動車の航続距離を決定づける重要な要因である。

本事業では、蓄電池を中心とする電力貯蔵技術の飛躍的な性能向上を目的とした革新型蓄電池実現のための基礎技術の開発を実施する。

なお、本技術開発は、エネルギーイノベーションプログラム(2008年5月、経済産業省)に則って推進する予定である。

(2) 研究開発目標の妥当性

車載用として必要な高エネルギー密度化を目指して以下のような目標値を設定する。本格電気自動車の車載容量(40 [kWh]級パック電池を想定)で設定するが、次世代自動車用高性能蓄電システムとして難易度の高い目標であり、妥当である。

[最終目標](平成27年度末)

本研究開発においては、種々のその場分光測定法並びに世界最高レベルの量子ビーム施設等を利用した世界最先端の測定手法を開発することで、従来、未解明であった各種革新型蓄電池の劣化要因等の現象解明をする。更には、エネルギー密度が現行技術水準(注)の5倍以上の潜在能力を持つ革新型蓄電池について、現行技術水準(注)の3倍以上のエネルギー密度及び初期のサイクル安定性を達成する基礎技術を確立することで、2030年以前の早期実用化の目処をつけることを目標とする。また、同時に、リチウムイオン電池の反応メカニズム(寿命劣化メカニズム、不安全メカニズム等)を解明することで、現状のリチウムイオン電池等の性能、信頼性並びに安全性技術レベルをブレイクスルーした究極のリチウムイオン電池の基本コンセプトを提案する。

(注)現行技術水準とは、「次世代自動車用電池の将来に向けた提言(経済産業省製造産業局自動車課:2006年8月)」において記載されている電気自動車用蓄電池の現状の重量エネルギー密度である100 [Wh/kg]を意味する。また、開発目標値は、本格電気自動車で40 [kWh]の電池パックが搭載されるものと仮定している。

(3) 研究開発マネジメント

研究開発全体の管理・執行に責任を有するNEDO技術開発機構は、経済産業省及びプロジェクトリーダーと密接な関係を維持しつつ、プログラムの目的及び目標並びに本研究開発の目的及び目標に照らして適切な運営管理を実施する。具体的には、必要に応じて、NEDO技術開発機構に設置する委員会や技術検討会等において、外部有識者の意見を運営管理に反映させる他、四半期に一回程度、プロジェクトの進捗について報告を受けるなどを行う。さらに、年に一回程度、事業の効率的な推進、情報や認識の共有等を目的に、本事業の実施者による報告会を開催する等を行う予定であり、マネジメント体制として妥当である。また、評価についても毎年度の事業評価と併せて、平成23、25年度に中間評価、平成28年度に事後評価を実施することになっており、必要に応じてプロジェクトの加速・縮小・中止等の見直しが可能な弾力的対応が図られている。

(4) 研究開発成果

我が国における蓄電池産業は、これまでの国における先進的な技術開発および民間企業における自主開発の結果、世界市場において優位な状況であるが、昨今の韓国、中国等における市場シェアの伸びも予断を許さない状況である。加えて、自動車用蓄電池の分野においては、米国、欧州、アジアにおいても次世代自動車用の高性能蓄電池の開発が国家レベルの支援を受け活発化してきている。そのため、日本の国際競争力を維持、発展させるためにも長期的な視点で技術開発を進める必要がある。

本事業により、自動車用蓄電システム技術の格段の進展が達成された場合、電気自動車等の次世代自動車の本格普及に資することとなり、その波及効果は極めて大きい。電気自動車やハイブリッドカー向けの蓄電池の市場規模は、本事業終了の2015年頃には1兆円程度になると予想されており、本事業はその実現に大きく寄与する。

(5) 実用化・事業化の見通し

自動車用蓄電池システム技術の進展は、次世代自動車の航続距離の拡大を意味し、ガソリン自動車を性能的に置き換えることを可能にすることから、日本の電池産業の発展だけでなく、環境戦略やエネルギー戦略上も有益であり、新・国家エネルギー戦略の達成に大きく寄与することが期待される。

(6) その他特記事項

本事前評価に当たり、「次世代自動車用電池の将来に向けた提言(2006年8月発行)」(経済産業省主催:新世代自動車の基礎となる次世代電池技術に関する研究会)、「Cool Earth—エネルギー革新技術 技術開発ロードマップ(2008年3月発行)」(経済産業省)、並びに「総合資源エネルギー調査会 新エネルギー部会 緊急提言(2006年9月発行)」(経済産業省)を参照している。

5. 総合評価

本事業は、電気自動車等の本格普及に不可欠な革新型蓄電池に関連する基礎技術を開発するものであり、日本の電池産業や自動車産業の更なる発展だけでなく、環境戦略やエネルギー戦略に対しても大きく寄与すると考えられることから、実施する意義は極めて大きい。

このため、本事業はNEDO技術開発機構が関与し円滑かつ効率的に推進することが必要であり、当機構が実施することは適切である。