

トピックス

正負のミュオンで捉えた 全固体リチウム電池負極材料のリチウム移動現象

リチウムイオン電池等では電池内部でリチウムイオンが電荷を運ぶため、リチウムイオンの拡散を調べることは、電池反応の根源的理解や新規電池材料の開発に欠かせない。その指標であるイオンの拡散係数は電池の性能を決めるうえで重要視されており、従来は電気化学的な測定で求められてきた。しかし、材料固有の拡散係数は、材料の組成や電極サイズなどの測定条件に大きく依存するため、実際に使用するリチウムイオン電池の電極材料に固有の拡散係数を電気化学測定では得ることができない。ミュオンスピン回転緩和(μ SR: ミューオンスピン回転緩和)法はリチウムイオンの拡散運動に伴う内部磁場の微妙な変動を検出するので、これから拡散現象を調べることができる。

次世代電池として開発が進められている全固体電池の負極材料候補 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中のリチウムイオンの拡散現象を、J-PARCの大強度の正負ミュオンビームを用いたミュオンスピン回転緩和(μ SR)法により調べた。 μ SR法に必要なミュオンビームは、茨城県那珂郡東海村に

ある大強度陽子加速器(J-PARC)、物質生命科学実験等(MLF)のミュオンビームラインで供給された。正電荷を有する正ミュオンと、負電荷を有する負ミュオンとでは、同じ試料内での“振る舞い”が異なる。正ミュオンを使った場合は、試料に打ち込まれたミュオンは原子イオンとの衝突によって徐々に運動量を失い、最終的に酸素近傍の空隙位置にとどまる。負ミュオンを使った場合は主に酸素原子に捕獲される。したがって、両者で得られる内部磁場情報は、正ミュオンでは酸素近傍の空隙位置の内部磁場で、負ミュオンでは酸素位置での内部磁場となる。

その結果、いずれも内部磁場は温度上昇に伴って動的になることがわかった。原子に捕獲された負ミュオンは原子核位置から動くことはないの、負ミュオンの μ SR結果は負極材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中でのリチウムイオン拡散を示した。正ミュオンの μ SR測定の結果もリチウムイオン拡散を示唆する結果だった。いずれの測定からもその活性化エネルギーは小さいことが分かった[図]。負極材料として優れた物質であることが確認された。今後、電池材料そのものの測定だけでなく、電池動作環境下の μ SRによるオペランド測定に発展させ、さらなる高効率電池に向けた研究や新しい材料開発に貢献できるものと期待される。

本研究の一部は科研費JP18H01863とJP20K2

1149の支援を受けて実施され、本研究の成果は米国科学会「The Journal of Physical Chemistry C」誌(2022年6月17日)に掲載された。

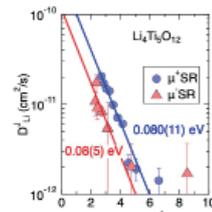


図 正負ミュオンで求めたそれぞれのリチウムイオンの自己拡散係数 D_{Li} と絶対温度の逆数 $1000/T$ との関係(J-PARC プレスリリースからの転載)

連絡先: 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
助教 梅垣いづみ
Email: umegaki@post.kek.jp
〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方 203-1
連絡先: 一般財団法人総合科学研究機構
サイエンスコーディネータ 杉山純
Email: j_sugiyama@cross.or.jp
〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方 162-1
[2022年10月6日]

全固体ナトリウム電池の新たな正極材料を開発

大阪公立大学の大学院工学研究科の奈須 混大学院生、作田 敦准教授、辰巳砂 昌弘 学長、林 晃敏教授らの研究グループは、東京大学、早稲田大学との共同研究により、安価で豊富な資源量を持つ元素を用いて、高い容量と可逆性をもつ全固体ナトリウム電池の正極材料 Na_2FeSe_2 の開発に成功した。

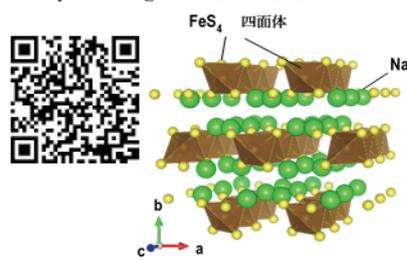
高エネルギー密度の二次電池の需要は年々高まっており、拡大している需要に対応するために、元素戦略的に有利なナトリウムイオン電池が注目されている。大阪公立大学の同グループは世界最高のナトリウムイオン伝導性固体電解質を開発するなど、全固体ナトリウム電池の研究に取り組んできている。本研究では、安価で豊富な元素で構成される鉄系硫化物に着目し、安価で資源量の豊富なナトリウム(Na)、鉄(Fe)、硫黄(S)のみを用いた正極活物 Na_2FeSe_2 を開発した。また、

Na_2FeSe_2 を正極活物質として用いて試作した全固体ナトリウム電池は、 Na_2FeSe_2 重量あたり理論容量に相当する約 320 mAh g^{-1} の高容量を示し、300 サイクル以上の間、可逆的に充放電が可能であった。この長寿命は Na_2FeSe_2 の有する独特の結晶構造によるものである。今回開発した正極材料 Na_2FeSe_2 は、資源量・コスト・寿命などのバランスの取れた物質であり、全固体ナトリウム電池用の電極活物質としての実用化が期待される。

本研究の成果は、Wiley 社が刊行する国際学術誌「Small」に掲載された(A. Nasu et al., Small, 18 (2022) 2203383)。

本研究は、科学研究費補助金(18H05255, 20K05688, 20J23722, 21H04701)および新学術領域「蓄電固体界面科学」(19H05812)の支援を受けて実施された。

https://www.omu.ac.jp/info/research_news/entry-02133.html
<https://doi.org/10.1002/smll.202203383>



大阪公立大学、教授、林 晃敏
連絡先 〒599-8531 大阪府堺市中区学園長 1-1
akitoshihayashi@omu.ac.jp

[2022年10月30日]

壊れにくい窒化ケイ素セラミックスを AI が予測

自動車や鉄道のモーター駆動制御などにおいては、電力の変換と制御を高効率で行うパワーモジュールが必要とされており、その構成部材である絶縁放熱基板として窒化ケイ素セラミックスが注目されている。基板には、多種多様な特性が要求されるが、その中でも破壊靭性が基板の寿命に大きく影響する重要特性であることが明らかとされている。現在、高い破壊靭性を得るためには、技術者の長年の経験に基づいた網羅的な試作と物性の評価が必要となるが、近年の窒化ケイ素セラミックの需要拡大に対応し材料開発を加速するためには、破壊靭性の評価を迅速化し、無数にある製造条件に指針を与える技術が求められていた。これらを解決する技術として、AI技術の活用研究が想定されるが、窒化ケイ素セラミックのような複雑組織を有する材料にも適用できるAI技術は皆無であった。そこで、AIに組織画像と破壊靭性に関する実験データを学習させ、AIが着目する部位を確認しながら未学習の組織画像に対する破壊靭性を高精度で予測する技

術、および条件付き敵対的生成ネットワーク(C-GAN)により高破壊靭性な窒化ケイ素セラミック組織のモデル画像を生成する技術を開発した。

窒化ケイ素セラミックは、気孔・粒界ガラス相・微細粒子・成長した柱状粒子などがからみあうセラミック材の中でも特に複雑な微細組織を有する。この複雑組織をコンピューター上で取り扱えるようにするため、6~10 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ の破壊靭性を有する窒化ケイ素セラミックを作製し、取得した組織画像から小画像を生成し、畳み込みニューラルネットワーク(CNN)により学習させた。AI構築に利用していないデータを用いて破壊靭性を予測・検証したところ、サンプル数が数百から数千を必要とする通常のAI学習と比べて、少ないサンプル数でも、高い予測精度を実現した。これは、AIが破壊靭性に大きく影響する粗大粒子に着目できているためである。

次に破壊靭性とその破壊靭性における組織の特徴を学習させることで、窒化ケイ素セラミックを構成する複雑で微細な組織を細部まで忠実に再現したAI画像の生成を可能とし

た。現段階では、技術者の経験と擦り合わせて画像を判断し材料開発へ展開する必要があるため、今後の課題は、生成した組織画像から検討すべきプロセス条件を自動的に抽出するプロセス・インフォマティクスに発展させることである。

本成果の一部は Journal of the American Ceramic Society 誌に掲載された(DOI: 10.1111/jace.18795)。

国立研究開発法人産業技術総合研究所
マルチマテリアル研究部門 セラミック組織制御グループ
研究員 中島佑樹、グループ長 福島学
〒463-8560 愛知県名古屋守山区下志段味 穴ヶ洞 2266-98
mail: nakashima-yuki@aist.go.jp
manabu-fukushima@aist.go.jp
URL: https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr/2022/pr20220930/pr20220930.html

[2022年11月2日]

排ガス浄化のための
酸素貯蔵セラミックスを低温作動化
- EU の排ガス規制厳格化への対応に期待 -

2050年のカーボンニュートラルに向けて自動車産業では電気自動車（EV）へのシフトが加速しています。一方、2021年度の国内自動車販売数におけるEV比率は依然として1%未満と低く、エンジン搭載車の排ガス浄化は環境問題において引き続き最重要課題です。実際、欧州では2025年の導入を目指して次期排ガス規制の策定が大詰めを迎えており、この規制では有害ガス排出量のさらなる厳格化に加えて、規制物質の追加も検討されている模様です。これらに対処するためには、エンジンの高性能化に加えて、排ガス浄化触媒の高性能化・高機能化が必須です。排ガス浄化触媒は、ハニカム構造体、パラジウム等の貴金属触媒、

助触媒と呼ばれる酸素貯蔵セラミックスから構成されます。酸素貯蔵セラミックスはセリウム・ジルコニウム系酸化物であり、低い作動温度でも十分な貯蔵量が求められます。また、酸素貯蔵セラミックスは貴金属触媒ナノ粒子の成長を抑制するため、寿命にも影響を及ぼします。

東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料科学専攻の高村仁教授らは、セリウム・ジルコニウム系酸化物にコバルトと鉄を固溶させ、400℃という低い作動温度で従来の13.5倍の酸素貯蔵量を達成しました。セリウム・ジルコニウム系酸化物へのコバルトと鉄の固溶に関しては、これまでエックス線構造解析や電子顕微鏡観察など様々な解析が行われてきましたが、その限界値は不明でした。本研究グループでは、コバルトと鉄からなるスピネル型酸化物が強い磁性を持つことに着目し、精密磁

化測定を用いて5%以下であればコバルトと鉄がセリウム・ジルコニウム系酸化物に固溶することを明らかにしました。また、優れた酸素貯蔵特性を示す結晶構造（ κ 相）を得るために、これまで1200℃という高温が必要でしたが、その温度を800℃に低減しました。この酸素貯蔵セラミックスの低温作動化と高性能化は触媒中のパラジウム等の貴金属使用量削減にも貢献します。本成果は2022年9月27日にJournal of Materials Chemistry Aに掲載されました。

東北大学大学院工学研究科、教授・高村 仁、
〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02,
takamura@material.tohoku.ac.jp

[2022年11月4日]