

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2年 6月 11日現在

機関番号 : 12601
研究種目 : 特別推進研究
研究期間 : 2015~2019
課題番号 : 15H05701
研究課題名 (和文) 新材料・新界面統合設計戦略に基づく革新的エネルギー貯蔵システムの構築
研究課題名 (英文) Development of advanced energy storage system based on overall strategies on new materials and new interface

研究代表者 山田 淳夫 (YAMADA, Atsuo)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号 : 30359690
交付決定額 (研究期間全体) (直接経費) : 437,100,000 円

研究成果の概要 (和文) :

物質のエネルギー貯蔵機能の観点から、材料科学を実験・分光・理論の複合検討により徹底的に俯瞰再考し、高機能化に向けた指針の提示と具現化を行うとともに、高機能界面を内包するデバイス展開を行った。固体内酸素の酸化還元活性化による電極電荷貯蔵量の飛躍的増大にむけて、反応に関わる分子軌道論の学術体系化を行い、電位ヒステリシスに関わる準安定中間体として、スピン転移状態、酸素間結合状態を同定した。これらを抑制する施策として、規則性欠陥導入による軌道変調とマーデルング安定化による自己秩序化の有効性を実証した。2次元空間に束縛された水分子が負性電場感受率を示すことを発見し、界面実効静電容量が1.7倍に向上することを見いだした。電解液に溶解させるアルカリ金属塩の高濃度化が配位構造、電子状態、界面形成能の変調を誘引し、多くの電池機能を飛躍的に高めることを発見した。特に水溶液系では、安定電位範囲の4倍以上という顕著な拡大を達成した。さらに、多機能を溶媒分子に集約する合理設計の有効性を実証し、高濃度化に依存しない有望な実用化戦略として認知されている。これらを統合して試作した電池セルは上限電圧5.2V、繰り返し特性1000回以上を達成し、到達可能なエネルギー密度は現リチウムイオン電池の1.3~2.6倍に相当する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

構築した学術体系のNature Energy誌4報等による積極的発信を通じた高い国際的認知と影響度により、新たな学際研究領域を創成しているばかりでなく、今後の高機能材料開発に向けた明確なプロトコルを提供しており、産業界・工学への大きな波及効果も見込まれる。

研究成果の概要 (英文) :

Through careful overlooking and reconsiderations of materials science for energy storage by combined experimental, spectroscopic, and computational approach, we demonstrated several effective strategies and new materials, together with battery devices including functional interfaces. Towards activation of oxygen redox in solids to achieve much larger amount of charge storage, we established molecular-orbital principles and identified two metastable intermediate, alternate spin state and oxygen-oxygen bonding, which induce voltage hysteresis upon charge-discharge. To avoid such energy loss and activate stable oxygen redox, introduction of ordered vacancy showed promising by modulated electric states and self-reordering phenomenon induced by cooperative Coulombic interaction. Also, we discovered negative permittivity of water molecules confined in nanosheets that largely (1.7 times) increase interfacial capacitance. Increasing salt concentration was revealed to modulate coordination structure, electric state, and interface, to largely improve several battery functions. Particularly, aqueous systems have realized surprisingly wide stable voltage range exceeding 4 V (1.2 V in pure water). Besides, accumulating multi-functions into single solvent molecule have established a practical strategy for industry. A prototype battery cell realized cut-off voltage of 5.2 V with stable cycling over 1000 times, corresponding to 1.3 - 2.6 times larger energy density than that of lithium-ion batteries.

研究分野 : 化学

キーワード : 電池、電極、酸化還元、電解液、界面、第1原理計算、分子動力学計算

1. 研究開始当初の背景

持続可能、永続可能社会への移行の緊急性に対する問題意識は広く社会に浸透しており、その実現に不可欠な次世代のエネルギー貯蔵変換デバイスの開発が強く望まれている。特に、自動車用途や電力貯蔵用途を中心とした高機能大型蓄電池への期待は極めて大きい。しかし、エネルギー貯蔵デバイスの研究においては、構成要素である電極材料（正極、負極）と電解質材料に関して、個々の既存材料について深く掘り下げ最適化する研究が独立完結型で進行し、構成要素の組み合わせや機能界面生成の最適化は、トライアンドエラーの繰り返しによる経験的な指標に基づいて行われ、デバイスシステム構築における積極的能動要素が極めて限定されているか、むしろ皆無ともいえる状況であった。

2. 研究の目的

化学的エネルギー貯蔵システムを構築するすべての要素に対して独自の「新機軸」に基づく新材料を開発し、機能抽出と機能発現機構解明による最適化を行うばかりでなく、構成要素間に形成される相界面をも正しい理解に基づいて能動的に制御し、新材料・新界面統合設計戦略に基づいてデバイスシステムとしての飛躍的機能向上を真に科学的な視点から実現する。

3. 研究の方法

機能材料群とそれらの間の形成される機能界面の多様性を実態ベースで一気に拡大した上で、俯瞰的・システマ的思考を融合してデバイスとしての全体最適化を探り、目的指向を根底に据えながらも確固たる学術的体系化を同時に行う。特に、申請者らが開拓した最先端計算手法適用により、相界面の非平衡反応動力学やエネルギー等、実験のみでは解明できない事象にも強力に光を当てると同時に、研究期間後期にはその実験的実証についても最先端の量子ビームラインを最大限活用して行う。最終年度には、得られた知見を統合し現リチウムイオン電池を大幅に凌駕する数値特性を具備するエネルギー貯蔵システム試作による原理実証を行う。

4. 研究成果

4-1 固体内酸素のレドックス活性化とその科学

二次電池の高エネルギー密度化を実現するためには、正極材料の高容量化が必要である。しかし、既存の電極材料は遷移金属の酸化還元反応を電荷補償機構とするため、充放電容量が遷移金属含有量により制限されている。そこで本研究項目では、酸化物電極材料の主構成要素である酸化物イオンをレドックス活性化することで、付加容量発現とその活用を目指した。

まず、計算科学による多数の候補物質の電子状態計算から、酸化物イオンがフロンティア軌道となる物質群を抽出し、酸化物イオンへ配位している遷移金属イオンの配位欠損が重要であることを見出した (*ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, *Adv. Energy Mater.* 2018, *J. Mater. Chem. A* 2018, *Phys. Rev. Mater.* 2020)。この予測に基づき、高輝度軌道放射光（軟 X 線共鳴非弾性散乱：RIXS 分光）を用いて、実際に配位数が欠損している材料で酸化物イオンがフロンティア軌道となっていることを確認し、酸素レドックスの反応中心を直接観測することに世界で初めて成功した (*Energy Environ. Sci.* 2020)。得られた酸素レドックス材料の設計指針（酸化物イオンへの遷移金属イオンの配位欠損）に基づいて合成された $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, Na_2RuO_3 , O_2 型 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ は、200 mAh/g を超える充放電容量を安定に示した (*Nature Commun.* 2016, *J. Electrochem. Soc.* 2018, *Nature Commun.* 2019)。

以上の研究フローと成果を図 1 に示す。酸素レドックス反応を利用した高容量正極材料を設計する指針を計算科学、および放射光高度解析の密接な協業により確立し、その指針を実験的に実証することにも成功したものである。今後の高性能電極材料の開発プロトコルとできる点で、産業界・工学への大きな波及効果が見込まれる。

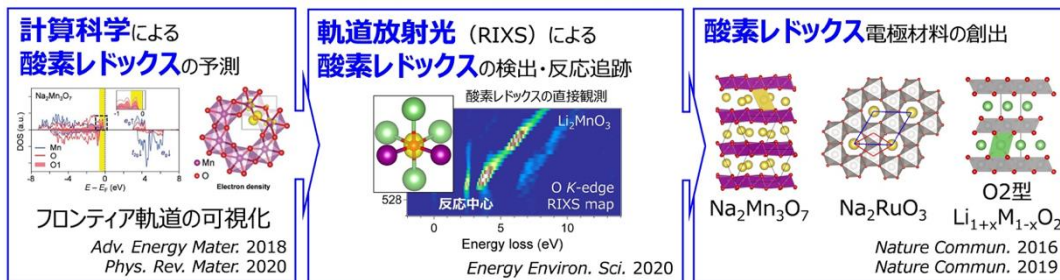


図 1 固体中酸素のレドックス活性化の実験・理論両面からの原理解明に基づく材料開発

4-2 スピン転移誘起平衡電位ヒステリシス現象の発見

電池の充放電時に観測される電位ヒステリシスはエネルギー貯蔵システムの効率低下に直結するため、その起源の理解は極めて重要である。従来は、デバイスが内包する内部抵抗により発生する平衡電位からの解離として理解され、電流下非平衡時にのみ発生するとされてきた。

本研究では、 d^4 - d^7 の電子数を持つ遷移金属イオンがスピン配列の自由度を持ち（高スピン状態・低スピン状態）、材料物性に大きな影響を与えることに注目し、計算科学によるスクリーニングにより、層状化合物 Na_xMO_2 中の $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ が酸化還元に伴うスピン転移を示すことを予測し、予測に基づいて合成した化合物において、スピン転移が実際に起こることを確認した。更に、電子状態の相違とスピン転移を誘起するためのエネルギー損失（過電圧）により、大きな反応電圧ヒステリシスが起ることを初めて見出した（図2, *Chem. Mater.* 2019）。

計算科学によるスピン転移の予測 → 巨大電圧ヒステリシス現象の発見

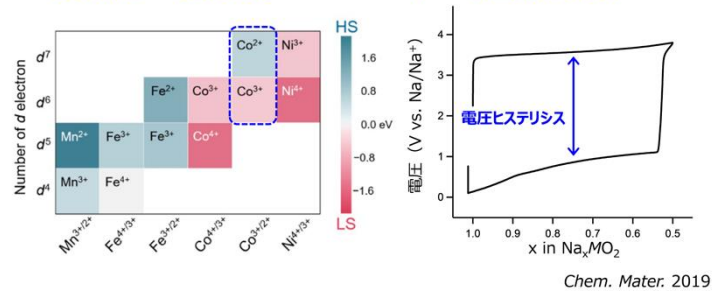


図2 固体中の遷移金属スピン状態転移の予測と対応する平衡電位ヒステリシス現象

本成果は、電気化学反応とスピン状態相関による平衡電位ヒステリシスという新規現象提示により、エネルギー貯蔵デバイスに関わる基盤の学術知見を深化することに貢献している。

4-3 界面電荷貯蔵効率化に向けた分子負性感受特性

キャパシタは、界面電気二重層形成による酸化還元反応を伴わない高速な蓄電デバイスである。しかし、一般に電気二重層が蓄える容量（静電容量）は小さいため（酸化還元反応の1/10程度）、更なる高性能化が求められる。従来は、静電容量を支配する①表面積、②誘電率、③二重層厚さ、のうち、専ら①と③に着目した材料設計が行われてきた。

本研究では、これまでに着目されてこなかった界面溶媒分子の閉じ込め効果を利用した②誘電率の制御を行うことで、静電容量を1.7倍まで増大できることを実験と理論計算の両面から実証した（*Nature Commun.* 2019, *Chem. Mater.* 2019）。特に、MXene（マキシニ）と呼ばれる層状遷移金属炭化物をナトリウムイオンキャパシタの電極に応用した場合、電気二重層と酸化還元反応の中間的な電極として振る舞い、大きな充放電容量と高速充放電を両立する優れた特性を示すことを見出した（*Nature Commun.* 2015, *ACS Nano* 2016, *Adv. Energy Mater.* 2017, *Acc. Chem. Res.* 2018）。

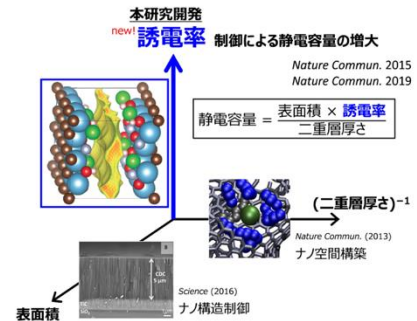


図3 分子負性感受特性に基づく高効率界面電荷貯蔵設計の新基軸

4-4 自己秩序化電極反応：欠陥有効負電荷を核としたインターカレーション構造相転移

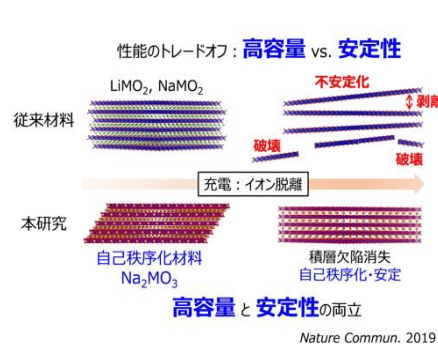


図4 欠陥の負電荷を核とする電極構造自己秩序化現象

二次電池の電力貯蔵は、電極材料からイオンを脱離することで行われる。従って、多くのイオンを電極材料から脱離すると多くの電力を貯蔵することができる。

しかし、一般に利用される電極材料（例えば、 LiCoO_2 ）は、多くのイオンを脱離すると不安定化して構造が変化し、性能が大幅に低下することが知られている。従って、この電極材料開発のジレンマである高容量と安定性のトレードオフ関係を解決する方策が求められていた。

本研究では、電極材料 Na_2MO_3 ($\text{M} = \text{Ru}$) を充電（ナトリウムイオンの脱離）すると積層欠陥が徐々に消失し、完全に充電すると全く構造の乱れが無い状態まで自己秩序化することを明らかにした。この自己秩序化現象には、イオンが脱離した後生じる規則配列した空孔と構造中に残存するイオンとの間で強いクーロン引力が生まれる

ことが重要な役割を果たしていることが分かった。

本成果は、「多くの電力を貯蔵すると電極材料が劣化する」という長年のジレンマに対して、ゲスト陽イオンと実効負電荷をもつ空孔のクーロン引力を導入することで「充電すれば構造の自己秩序により安定化されて電池が長寿命化する」という一つの解答を提示するものであり、二次電池デバイスの長寿命化に向けた有力な施策として期待される（*Nature Commun.* 2019）。

4-5 濃厚電解液の開拓とそれに基づく新型二次電池創成

電解液の組成は、溶媒、塩、及びその混合比（濃度）の3要素で決定される。このうち、二次電池用電解液においては、安定界面（被膜）の形成という観点から溶媒及び塩の選択が重要な2要素とされてきた。

本研究では、これまで着目されていなかった濃度を新機軸とした材料探索を行い、多量の塩を含む「濃厚電解液」に電位窓の拡張（機能性被膜形成）、金属腐食抑制、電極反応高速化、燃焼性低下などの種々の異常物性・新機能を見いだした(*Nature Energy* 2019)。実験に加え第一原理分子動力学計算及び混合モンテカルロ/分子動力学計算を駆使することにより、濃厚電解液特有の局所配位状態、電子状態、界面状態を特定し、上記機能の発現機構を分子レベルで明確化した

(*ChemElectroChem* 2015, *J. Phys. Chem. C* 2018)。濃厚電解液の概念を応用することで、商用リチウムイオン電池の3.8 Vを大きく超える4.6 V二次電池の安定動作に初めて成功 (*Nature Commun.* 2016) したことに加え、難燃性及び消火性を備えた高性能有機電解液を開発した (*Nature Energy* 2018, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019)。

本成果は、溶液内配位状態の制御により新たな電気化学機能の開拓を可能にしたものであり、溶液化学と電気化学の学際分野における新学術領域の創成を意味する。本成果を契機として、濃厚電解液は、極めてシンプルな施策でありながら、二次電池デバイスの劇的な性能・安全性の向上を可能にする新領域の電解液として世界的に研究が行われている。

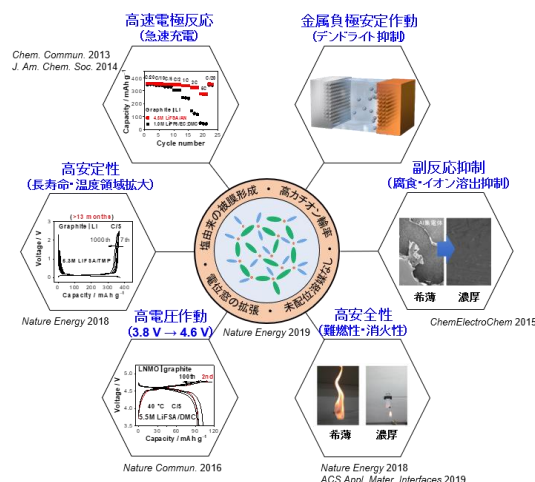


図5 濃厚電解液の各種新機能の発見とそれに基づく革新的二次電池の提示

4-6 水和融体材料群の創成と学理開拓

水は不燃・無毒であることに加え、高誘電率・低粘度・低価格である優れた電解液溶媒である。水系電解液を採用することで二次電池の高度な安全性の確保及び抜本的な低コスト化が可能である一方、電位窓が1.23 Vしかないことが問題とされていた。電位窓拡張のため、電解液添加剤や電極表面コーティングが検討されてきたが、顕著な効果は得られていなかった。

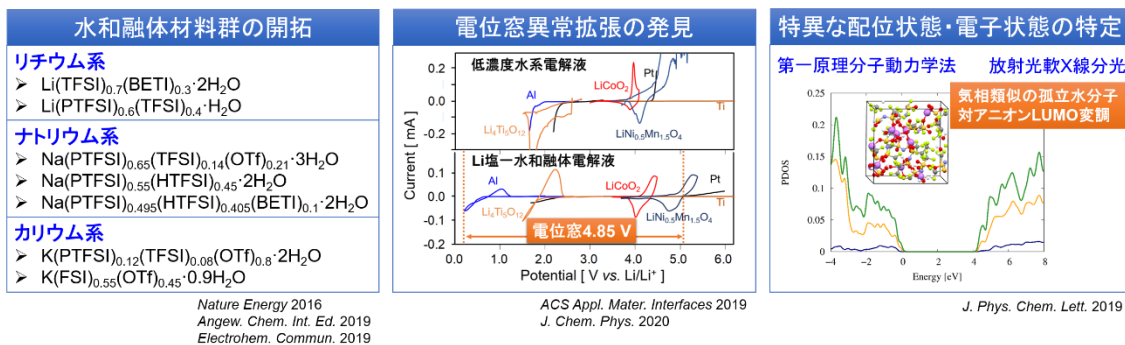


図6 異常な電位窓拡張を示す水和融体材料群の開拓と実験・理論計算科学の協業による機構解明

本研究では、有機系において電位窓拡張の効果が認められた濃厚電解液の概念を水系に応用することで、最大4.85 Vの電位窓を示す水系電解液「水和融体（ハイドレートメルト、常温で液体の水和物）」を開発した。これまでに、Li塩二水和融体 (*Nature Energy* 2016) 及び一水和融体 (*Electrochem. Commun.* 2019)、Na塩三水和融体 (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2019) 及び二水和融体（未発表）、K塩二水和融体 (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2019) 及び一水和融体（未発表）を含む多様な材料群を発見し、既存の非水系リチウムイオン電池（2.4~3.8 V）と同等の3.1 Vの電圧を示す水系二次電池の可逆充放電に初めて成功した。電位窓拡張の起源として、水系では不可能とされていた機能性被膜の形成 (*ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, *J. Chem. Phys.* 2020) を見いだすとともに、第一原理分子動力学計算及び放射光軟 X 線分光を駆使した解析により、気相と同等の孤立状態となる水分子の特殊な電子状態を特定した (*J. Phys. Chem. Lett.* 2019)。

本成果は、水分子の状態に着目することで電位窓の自在制御が可能であることを示唆しており、高電圧と高安全を両立した新型二次電池の創成に資するのみならず、これまで水系では不可能とされてきた新たな電気化学反応系の開拓につながる重要な学術的基盤となる。

4-7 新材料・新界面統合設計戦略による超高電圧新電池システムの開発

リチウムイオン電池の高電圧化を目指し、様々な高電位正極が開発されてきた一方、電解液やその他セル部材の酸化安定性が不十分であり、原理検証段階においてもその作動電圧は5 V以下、サイクル寿命100サイクル以下に制限されてきた。

本研究では、負極及び正極の双方で安定界面を形成する非水系濃厚電解液の設計に加え、過去に着目されていなかった正極導電材炭素、バインダー、セパレータ等における副反応制御及び材料最適化により、上限電圧5.2 Vで1000サイクル以上の安定充放電が可能な新型リチウムイオン電池(Li₂CoPO₄F正極/黒鉛負極)を開発した(Batteries Supercaps 2020, Carbon 2020)。

本成果は、新材料の開発に加え、新たに形成される界面までを含めた統合設計戦略が有効であることを実証するものである。5 V以上の超高電圧領域が初めて開拓されたことで、更なる高電位正極材料の開発を促進し、二次電池の高エネルギー密度化に大きく貢献する。

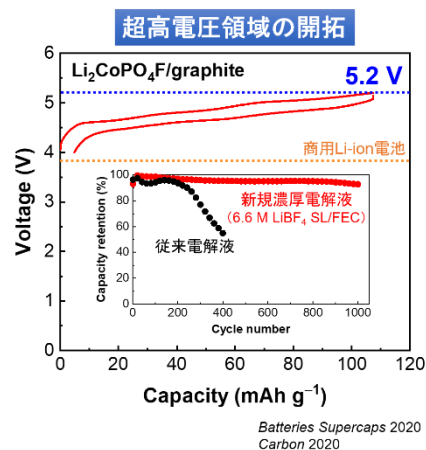


図7 新電解液・新界面統合設計により開拓された5.2 V電圧領域における長期安定充放電

4-8 多機能溶媒分子の設計・合成

リチウムイオン電池の安定充放電のためには、負極に被膜を形成する特定の有機溶媒(炭酸エチレン(EC))を含む電解液が必須とされてきたが、非常に燃えやすいことが問題となっていた。

本研究では、被膜形成能と難燃性を両立すべく、有機合成化学の専門家である中村栄一教授と共同で、ECに代わる多機能溶媒(フッ素化環状リン酸エステル, TFEP)を新たに設計・合成した。この溶媒は、ECと難燃剤(リン酸エステル)の特徴を融合した合理的な分子構造を有し、両者の特徴である被膜形成能、難燃性、及び酸化耐性の全てを兼ね備えている。リチウムイオン電池電解液として採用することで、高い難燃性を示しつつ、高電圧化と長寿命化を同時に達成可能であることが分かった。溶媒自身が多機能であるため、濃厚電解液とする必要もない。

本成果は、分子の構造と機能を結びつけた合理的な電解液設計の有効性を示すものであり、これまで試行錯誤あるいはコンビナトリアル手法に基づき行われてきた二次電池材料開発戦略を大きく転換するものである。リチウムイオン電池の約30年の歴史の中で初めて見いだされたECの代替溶媒として産業界・学术界から広く注目を集め、既に総合化学メーカーとの共同研究により実用化開発に移行済みである(Nature Energy 2020)。

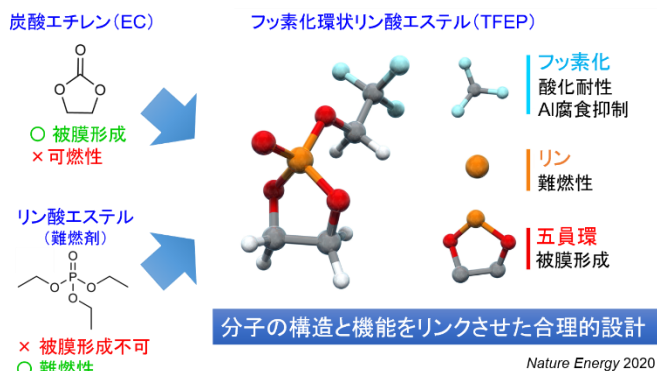


図8 2分子の特徴を融合した多機能溶媒分子の設計・合成

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① Qifeng Zheng, Yuki Yamada, Rui Shang, Seongjae Ko, Yun-Yang Lee, Kijae Kim, Eiichi Nakamura, Atsuo Yamada, "A cyclic phosphate-based battery electrolyte for high voltage and safe operation", Nature Energy, 査読有, 5, 291-298, 2020, 10.1038/s41560-020-0567-z.
- ② Jianhui Wang, Yuki Yamada, Keitaro Sodeyama, Eriko Watanabe, Koji Takada, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, "Fire-extinguishing organic electrolytes for safe batteries", Nature Energy, 査読有, 3, 22-29, 2018. doi.org/10.1038/s41560-017-0033-8.
- ③ Yuki Yamada, Kenji Usui, Keitaro Sodeyama, Seongjae Ko, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, "Hydrate-melt electrolytes for high-energy-density aqueous batteries", Nature Energy, 査読有, 1, 16129, 2016, 10.1038/nenergy.2016.129.

[学会発表] (計5件)

- ① Atsuo Yamada (Invited), "Advances and Issues in Developing Salt-Concentrated Battery Electrolytes", The 2019 Spring Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS), Nice, France, 2019.
- ② Atsuo Yamada (Keynote), "Vacancy-Induced Stable Oxygen Redox Chemistry in Layered Compounds", 22nd International Conference on Solid State Ionics (SSI-22), PyeongChang, Korea,

2019.

- ③ Atsuo Yamada (Keynote), “Fire Extinguishing Organic Electrolytes for Safe Batteries”, MRS Spring Meeting, Phenix, USA, 2018.
- ④ Atsuo Yamada (Plenary), “Vacancy-induced oxygen redox chemistry in layered cathode materials”, The 2nd International Conference on Energy Storage Materials (ICEnSM-2), Shenzhen, China, 2018.
- ⑤ Atsuo Yamada (Keynote), “Hydrate-Melt Electrolytes for High-Energy-Density Aqueous Batteries”, International Battery Association 2017 (IBA 2017), Nara, Japan, 2017.

〔産業財産権〕

○取得状況（計1件）

名称：非水系二次電池
発明者：山田淳夫、山田裕貴、河合智之
権利者：東京大学
種類：特許
番号：第6531317号
取得年：2019年
国内外の別：国内

〔その他〕

<http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：大久保 將史
ローマ字氏名：(OKUBO, masashi)
所属研究機関名：東京大学
部局名：大学院工学系研究科
職名：准教授
研究者番号（8桁）： 20453673

研究分担者氏名：朝倉 大輔
ローマ字氏名：(ASAKURA, daisuke)
所属研究機関名：産業技術総合研究所
部局名：エネルギー・環境領域
職名：主任研究員
研究者番号（8桁）： 80435619

研究分担者氏名：山田 裕貴
ローマ字氏名：(YAMADA, yuki)
所属研究機関名：東京大学
部局名：大学院工学系研究科
職名：講師
研究者番号（8桁）： 30598488

研究分担者氏名：中井 浩巳
ローマ字氏名：(NAKAI, Hiromi)
所属研究機関名：早稲田大学
部局名：理工学術院
職名：教授
研究者番号（8桁）： 00243056

研究分担者氏名：西村 真一
ローマ字氏名：(NISHIMURA, shin-ichi)
所属研究機関名：東京大学
部局名：大学院工学系研究科
職名：主任研究員
研究者番号（8桁）： 00549264

研究分担者氏名：大谷 実
ローマ字氏名：(OTANI, minoru)
所属研究機関名：産業技術総合研究所
部局名：材料・化学領域
職名：研究チーム長
研究者番号（8桁）： 50334040

研究分担者氏名：館山 佳尚
ローマ字氏名：(TATEYAMA, yoshitaka)
所属研究機関名：物質・材料研究機構
部局名：エネルギー・環境材料研究拠点
職名：グループリーダー
研究者番号（8桁）： 70354149

研究分担者氏名：藪内 直明
ローマ字氏名：(YABUUCHI, naoaki)
所属研究機関名：横浜国立大学
部局名：大学院工学研究院
職名：教授
研究者番号（8桁）： 80529488

研究分担者氏名：原田 慈久
ローマ字氏名：(HARADA, yoshihisa)
所属研究機関名：東京大学
部局名：物性研究所
職名：教授
研究者番号（8桁）： 70333317