

文部科学省認定 全固体電池学術共同研究拠点 NEWS LETTER No.2

全固体電池研究所 所長・工学研究科物質化学生命系専攻応用化学分野 教授 林 晃敏

2023年4月にスタートした全固体電池学術共同研究拠点では、硫化物をはじめとする大気中で不安定な物質について、大気非曝露対応の様々な分析・評価を通して、多くの研究者と共同研究を進めることができました。本学術共同研究拠点の母体となる全固体電池研究所のメンバーと研究担当について、改めて紹介したいと思います。下図に示すように、研究所は工学・理学研究科に所属している教員から主に構成されており、それぞれの専門分野を生かしながら、異分野融合的研究を進めることによって、全固体電池に関する課題解決と新規分野の創成に向けた取り組みを進めています。また社会実装を見据えた企業連携のきっかけ作りとして立ち上げた全固体電池実用化研究会については、企業会員が2024年4月時点で100社となりました。

昨年度に実施された特許庁による全固体電池に関する「令和5年度特許出願技術動向調査」において、全固体電池においては国際展開発明件数が首位であり、日本が強みを有している技術分野であることが示されています（特許庁HPで公開済）。右図には、2013年～2022年に発表された固体電解質に関する論文発表研究上位研究者所属機関ランキングを示しています。大阪公立大学が世界2位、日本では1位に位置しており、この分野では最先端研究で世界を牽引している立場にあ

ると自負しております。今後も学術共同研究拠点における連携を基に、全固体電池に関する研究開発を進めてまいります。

特許庁：全固体電池特許出願技術動向調査
論文発表件数上位研究者所属機関リスト

順位	研究者所属機関	国籍・地域	件数
1	中国科学院	中国	359
2	大阪公立大学	日本	145
3	清華大学	中国	119
4	華中科技大学	中国	92
5	カリフォルニア大学	米国	85
6	ハルビン工業大学	中国	82
7	浙江大学	中国	78
8	メーランド大学	米国	77
9	ユストゥス・リービヒ大学	欧州	73
9	中南大学	中国	73
11	北京科技大学	中国	72
12	北京理工大学	中国	70
13	東北大学	日本	67
14	ウェスタン・オンタリオ大学	カナダ	66
15	東京工業大学	日本	65
16	漢陽大学校	韓国	58
17	ミシガン大学	韓国	54
17	天津大学	中国	54
19	武漢理工大学	中国	53
20	バスク研究技術連合	欧州	50

①新物質開発



林 井上 作田 有吉

応用化学：ガラス系固体電解質、ゲル電解質
高性能電極活物質
メカノケミカル合成・液相合成
化学バイオ工学：リチウムイオン電池材料

②固体-固体界面制御

化学工学：電極-電解質複合材料
粉体プロセス



綿野 仲村 大崎

③メカニズム解明

マテリアル工学：
分析顕微鏡
劣化要因解明



森



④高度分析技術

物理学：
放射光測定
結晶構造解析
応用化学：
電気化学解析



久保田 知久

全固体電池実用化研究会

参加企業: 100社
AI活用 企業連携



大野 安藤

異分野融合的研究により
課題解決と新規分野の創成

研究紹介

理学研究科 物理学専攻 教授 久保田 佳基

〈専門分野〉

精密構造物性 / 回折結晶学 / 放射光粉末回折 / 物質科学

〈研究テーマ〉

- ・多孔性配位高分子 (PCP/MOF) のガス吸着構造解析
- ・放射光粉末回折のガス吸着その場測定

構造物性研究グループは、高輝度放射光によるX線回折法を主な手段として、精緻な結晶構造情報に基づいた物質の機能・性質の解明を目指して研究を行っています。

私は特に多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer) と呼ばれる物質の構造研究を行っています。PCPは金属イオンと有機分子がブロックのように積み上がり、大きさ・形状の揃ったナノスケールの細孔が周期配列した結晶物質です。その優れたガス吸着能力と設計性の高さから多様な応用が期待されていますが、中でもCO₂を始めとする特定のガス分子を選択的に吸着するPCPに注目が集まっています。選択的吸着には、PCPの骨格構造の柔軟性が重要な役割を果たしていると考えられています。金属イオンと有機分子の配位結合の柔らかさや、有機分子自身が持つ構造自由度により、細孔を変形しながらガス分子を取り込む機構の解明が重要な課題となっています。私たちは、SPring-8において放射光粉末回折のガス吸着その場測定を行い (図1)、ガス分子を吸着したPCPの結晶構造

造解析を進めています。最近では、ガス分子を取り込む際の骨格構造の変化に着目して、ガス吸着初期過程のサブミリ秒オーダーの時間分解X線回折実験に取り組んでいます。

多孔性材料を電池材料として利用する研究もいくらかあると思われていますが、ゲスト分子の吸脱着 (挿入・脱離) の点では共通点があります。SPring-8の高エネルギー X線の高い透過性を活かし、電池を組んだ状態での回折や分光などのオペランド計測が行われ、電池の充放電サイクルに伴い、どのように物質が変化し、また劣化していくのか、相変化や電子状態変化を追跡する研究がなされています。実際の電池材料は、活物質や導電性添加剤、バインダーなどが混在しているため、多相の粉末結晶構造解析はかなり難しいです。しかし、純粋な物質であれば、粉末試料からでも精度の高い構造情報を得ることは可能です。放射光を利用して測定した高い統計精度と高い角度分解能を持った回折データからは、原子や分子だけでなく、電子の空間的分布の情報も得ることが可能です (図2)。電池材料の解析には、回折や分光、イメージングなど多角的な分析が必要と思われていますが、ピュアな電極材料の物性解明において精密構造解析は貢献できる可能性があると考えています。

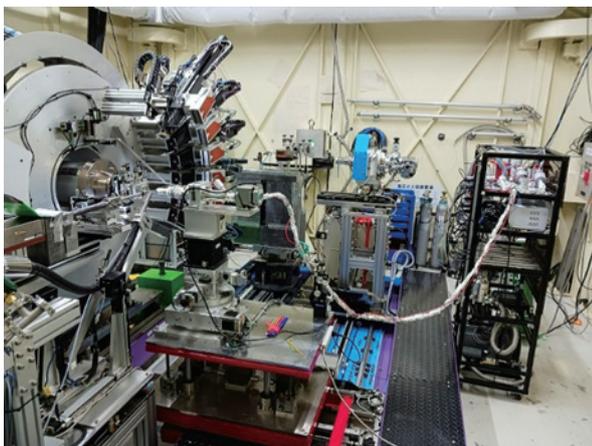
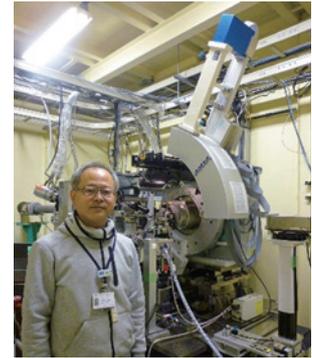


図1. SPring-8 BL13XUの高分解能粉末回折装置とガス導入システム

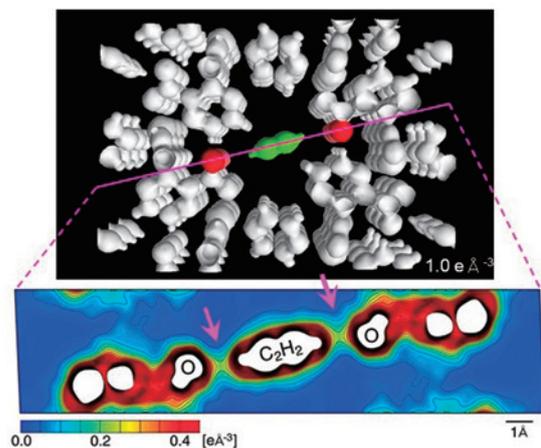
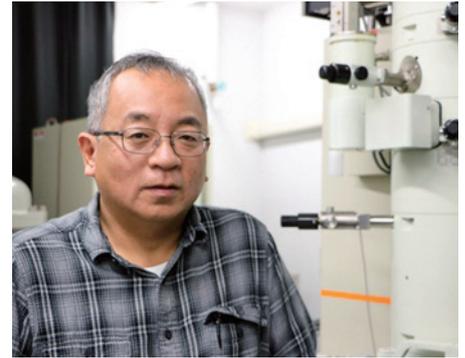


図2. ガス分子を吸着したPCPの電子密度分布

共同利用研究の紹介

工学研究科 物質化学生命系専攻 マテリアル工学分野 森 茂生



〈専門分野〉

電子顕微鏡材料科学 / 回折結晶学 / 電池材料

〈研究テーマ〉

- ・硫化物系結晶化ガラスの構造解析
- ・TEM法を用いた種々の微細構造解析法の高度化

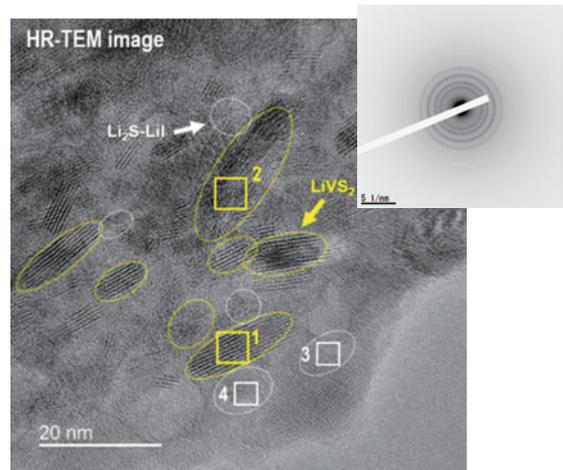
〈共同利用研究テーマ〉

- ・ガーネット型リチウムイオン伝導体の生成経路解析
- ・金属硫化物の粒子内微細構造解析 など

我々の研究グループでは、透過型電子顕微鏡を用いて主に硫化物系結晶化ガラスからなる電極活物質や固体電解質を研究対象に、充放電サイクルに伴う構造変化や化学反応に伴う構造/組成変化について調べています。

最近では、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いてホロコーン暗視野法と3次元立体構造可視化法を融合させ、ガラスセラミックス系蓄電固体材料を研究対象材料とし、空間的に不均一に形成されているナノ構造や正極/固体電解質の界面構造の結晶構造、結晶対称性、サイズ、形状や密度 (結晶化度) 等を定量的に評価・解析できる3次元ナノ構造可視化・計測法の開発に取り組んでいます。特に、大気非暴露環境下でのTEM

を用いた加熱その場観察法を確立するとともに、ホロコーン暗視野法と電子線トモグラフィ法を用いて、非晶質構造中に形成される結晶化領域のサイズ、形状、結晶対称性を明らかにすることを目的に研究を進めています。

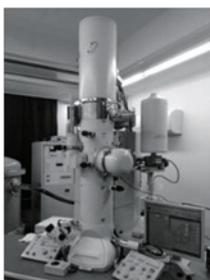


Li₂S-V₂S₅-LiI電極 (充放電前) の高分解能TEM像と電子回折パターン

透過型電子顕微鏡 (TEM)

空間分解能0.3nmの高分解能像を-170℃から400℃の幅広い温度範囲で取得できます。また、ホロコーン暗視野像取得機能を装備しており、マルチスケールでの微細構造観察ができます。グローブボックスから大気に曝さず試料を導入し、マイクロ組織の観察と微小領域の元素分析を行うことができます。

TEMによる微細構造解析の高度化

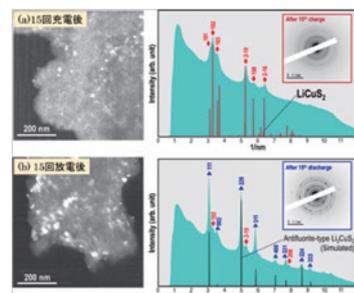


電界放出型JEM-2100F

【主な観察手法】

- 電子回折法
- 明・暗視野法
- 高分解能TEM法
- 高分解能EDX法
- ホロコーン暗視野法
- 電子回折PDF法
- ナノビーム電子回折法 (4D-STEM法)
- 機械学習を用いたTEM画像解析

全固体Li-S電池における電極反応解析



電気化学反応 ($\text{Li}_3\text{CuS}_2 \rightleftharpoons \text{LiCuS}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^-$)

綿野・仲村・大崎研究室の三宅 章太さん(M2)が、2023 AIChE PTF-CPFD Best Poster Session Awardを受賞しました。

<https://www.omu.ac.jp/eng/info/news/entry-08868.html>

受賞者：三宅 章太さん

(受賞当時 大学院博士前期課程2年，2023年度卒業)

受賞名：2023 AIChE PTF-CPFD Best Poster Session Award

会議名：AIChE annual meeting 2023 (米国化学工学会 年会2023)

研究タイトル：

Dry Granulation of Cathode Active Material and Solid Electrolyte Powders for All-Solid-State Batteries



全固体電池研究セミナーを開催しました。

第5回「固固ヘテロ界面形成に向けた低温プロセスの開発」

講師 松井 雅樹氏 (北海道大学 教授)

2024年5月17日 (金) 15:00 ~ 16:30

大阪公立大学 中百舌鳥キャンパス A12棟

参加人数：138名 (オンライン参加者含む)

第6回「高いイオン伝導度と優れた耐水性との両立に向けた窒素含有硫化物固体電解質の開発」

講師 福嶋 晃弘氏 (株式会社GSユアサ 研究員)

2024年7月2日 (火) 13:30 ~ 14:45

大阪公立大学 中百舌鳥キャンパス A12棟

参加人数：185名 (オンライン参加者含む)

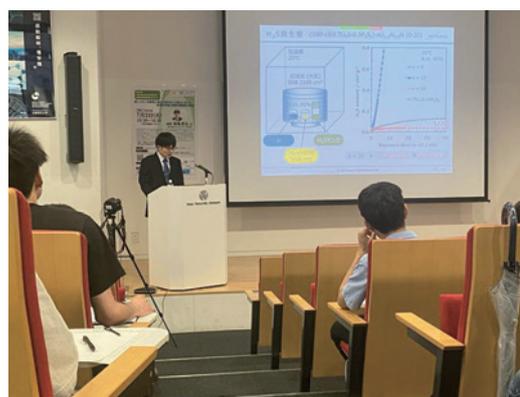
第7回「実用的リチウムイオン電池用正極材料開発の新展開」

講師 敷内 直明氏 (横浜国立大学 教授)

2024年7月2日 (火) 15:00 ~ 16:30

大阪公立大学 中百舌鳥キャンパス A12棟

参加人数：204名 (オンライン参加者含む)



発行：2024年9月15日

大阪公立大学 研究推進機構

全固体電池研究所・全固体電池学術共同研究拠点 事務局

電子メール：gr-knky-assb@omu.ac.jp

