

革新型蓄電池先端科学基礎研究事業

事業原簿【公開】

2013年7月8日

独立行政法人新エネルギー・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～VI
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	9
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	14
2.2 研究開発目標	16
2.3 研究開発計画	18
2.4 研究開発の実施体制	20
2.5 研究開発の運営管理	22
2.6 中間評価結果への対応	33
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	35
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	44
3.2-2 電池反応解析技術開発	100
3.2-3 材料革新技術開発	140
3.2-4 革新型蓄電池技術開発	171
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	189
4.2 実用化に向けた具体的取り組み	192
4.3 今後の課題と方向性	193
参考資料1 対外発表関係リスト	P1
参考資料2-1 基本計画	P46
参考資料2-2 基本計画パブリックコメント	P50
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	P52
参考資料4 事前評価書	P57

概要

		最終更新日	2013年6月28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>室賀茂樹 (2009年11月1日～現在) 尾崎義幸 (2011年12月1日～現在)</p> <p>石塚隆史 (2012年2月1日～現在) 川本浩二 (2012年11月1日～現在)</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>		
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。</p>		

II. 研究開発マネジメントについて

<p>事業の目標</p>	<p>各研究開発項目の基本目標は以下の通りである。</p> <p>① 高度解析技術開発 これまでにない世界最高性能の電池 in situ解析技術を開発する。特に、ラボ測定に留まらず、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。得られた成果を材料革新、革新型蓄電池の開発に活かす。</p> <p>② 電池反応解析 主にラボ測定による電池研究のための in situ解析技術を確立する。その手法を用い、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、劣化要因、不安全現象過程を明らかにする。得られた成果を材料革新と革新型蓄電池の開発に活かす。</p> <p>③ 材料革新 主に、ex situ解析技術を基にしたLIBの分析結果を基に、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。</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た、500Wh/kgのエネルギー密度を目指す革新型蓄電池の研究を行う。</p>									
<p>事業の計画内容</p>	<p>主な実施事項</p>	<p>H21</p>	<p>H22</p>	<p>H23</p>	<p>H24</p>	<p>H25</p>	<p>H26</p>	<p>H27</p>	<p>総額</p>	
<p>高度解析技術開発</p>	<p>→</p>									
<p>電池反応解析</p>	<p>→</p>									
<p>材料革新</p>	<p>→</p>									
<p>革新型蓄電池開発</p>	<p>→</p>									
<p>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)</p> <p>契約種類： ○をつける 委託 () 助成 () 共同研究 (○)</p> <p>負担率 100%</p>	<p>会計・勘定</p>	<p>H21</p>	<p>H22</p>	<p>H23</p>	<p>H24</p>	<p>H25</p>	<p>H26</p>	<p>H27</p>	<p>総額</p>	
<p>一般会計</p>	<p></p>									
<p>特別会計 (電源・需給の別)</p>	<p>2850</p>	<p>2833</p>	<p>2588</p>	<p>3711</p>	<p>3090</p>	<p>3000</p>	<p>3000</p>	<p>3000</p>	<p>21000</p>	
<p>加速予算 (成果普及費を含む)</p>	<p>345</p>		<p>248</p>	<p>145</p>	<p></p>					
<p>総予算額</p>	<p>2850</p>	<p>3178</p>	<p>2836</p>	<p>3856</p>	<p>3090</p>	<p>3000</p>	<p>3000</p>	<p></p>		
<p>(委託)</p>	<p>-----</p>									
<p>(助成) : 助成率△/□</p>	<p>-----</p>									
<p>(共同研究) : 負担率△/□</p>	<p>100/100</p>	<p>100/100</p>	<p>100/100</p>	<p>100/100</p>	<p>100/100</p>	<p>100/100</p>	<p>100/100</p>	<p>100/100</p>	<p>100/100</p>	
<p>開発体制</p>	<p>経産省担当原課</p>	<p>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</p>								
<p>プロジェクトリーダー(PL)、グループリーダー(GL)</p>	<p>PL 小久見善八 GL 内本喜晴 GL 安部武志 GL 辰巳国昭 GL 山木準一</p>	<p>(国) 京都大学産官学連携本部特任教授 (国) 京都大学人間環境学研究所教授 (国) 京都大学工学研究科教授 (独) 産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門 副研究部門長 (国) 京都大学産官学連携本部特定教授</p>								

	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）	<p>（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、（独）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、（独）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、（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>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> <p>・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> <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、2020年蓄電池市場の5割規模のシェア（日本企業）および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する。</p> <p>また、LIB第二世代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する。</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する。</p>	
中間評価結果への対応	<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） 	
評価に関する事項	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28年度 事後評価予定

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。
 - (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、300Wh/kgの見通しとその道筋を明らかにした。また、有望な電池材料系を抽出した。
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
世界最高性能で充放電装置およびドライルームを備えた専用ビームラインを完成させた。主に、共焦点法による位置分解“その場”観察(XRD)、作業温度可変下での計測技術(XAFS・XRD)、軟X線“その場”計測技術(XAFS)などの高度計測技術の開発により、特に蓄電池界面における現象の解明などの成果が得られた。
 - ②中性子をプローブとする解析技術開発
化学実験室を備えた専用ビームライン完成の下、円筒型電池での“その場”中性子回折により実用電池での正負極同時観察・反応分布など測定技術を開発し、蓄電池の現象解明に応用した。
 - ③核スピンをプローブとする解析技術
二重共鳴法を用いた ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ 同時“その場”NMR、多孔体中での液体イオン化拡散係数により電極・電解液の劣化評価などに反映した。
 - ④計算科学に基づいた解析と材料シミュレーション
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 $500\ \Omega\ \text{cm}^2$ 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の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
 - 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268Wh/kgを形成し、300Wh/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- TiS_4 正極が自己放電解消に有効な事を見出し、電解液中で579mAh/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。
 - (4) 革新型蓄電池開発
 - ① 亜鉛-空気電池の亜鉛極で、電解液最適化により、長寿命化の見通しを得た。
 - ② ナノ界面制御電池で添加剤効果を確認し、溶解度制御の方針が正しいことを証明した。
 - ③ ナノ界面制御電池でハロゲン正極で充放電可能な電解液を見出し、有望系を設定した。

	<p>投稿論文</p>	<p>論文発表（査読付き） 平成 24 年度 28 件 平成 25 年度 16 件（平成 21～25 年度 計 81 件） 論文発表（査読なし） 平成 24 年度 2 件 平成 25 年度 5 件（平成 21～25 年度 計 10 件）</p>
	<p>特 許</p>	<p>出願済 平成 24 年度 26 件（うち国際出願 3 件） 平成 25 年度 2 件（うち国際出願 1 件）（平成 21～25 年度 計 37 件） 出願準備中 11 件 登録：0 件 実施：0 件（うち国際出願 0 件）</p>
	<p>その他の外部発表 （プレス発表等）</p>	<p>プレス発表 メディア露出 平成 24 年度 11 件 平成 25 年度 2 件（平成 21～25 年度 計 29 件） 内訳ーテレビ 5 件 ラジオ 1 件 新聞・雑誌 23 件 講演発表 平成 24 年度 135 件 平成 25 年度 37 件（平成 21～25 年度 計 363 件）</p>
<p>IV. 実用化の見通し と取り組みにつ いて</p>	<p>（1）成果の実用化の見通し 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 開発した分析手法を用いて LIB 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。これにより、実用化されている LIB の耐久性・安全性向上や使用範囲拡大（温度、電圧等）による電池設計要件の自由度増大など電池の高性能化につなげ実用化を図る。</p> <p>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。これによりガソリン車並の走行距離を持つ電気自動車の実用化を目指す。</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“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ている。とりわけ、車載用電池のように短時間での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、得られる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られている。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ている。</p> <p>さらに、300Wh/kg の蓄電池の検証において、材料系では、正極活物質として Li 過剰層状岩塩系やフッ化物、硫化物など新規高容量活物質を見出しており、LIB の限界性能の見極めが進展している。</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デンドライト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ている。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ている。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ている。</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>また、本研究事業では、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が期待できる。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することで、技術力を向上させることができる。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る。</p> <p>研究拠点は、プロジェクト実施期間中は勿論のこと、終了後においても、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も重要な役割を果たす。</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ている。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ている。このため、開発終了時もしくは途中段階において、参画企業は本研究事業の成果を容易且つ速やかに共有することが出来る。</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、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、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ポレベルの解析などによる、従来では計測できなかった技術が本研究事業で確立され次第、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の適用することによって実用化が進められる。</p>	
<p>V. 基本計画に関する事項</p>	<p>作成時期</p>	<p>平成 21 年 3 月 制定</p>
	<p>変更履歴</p>	<p>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</p>

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。

① 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。

② 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。

③ 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。

④ 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。

⑤ 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②及び⑤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③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。

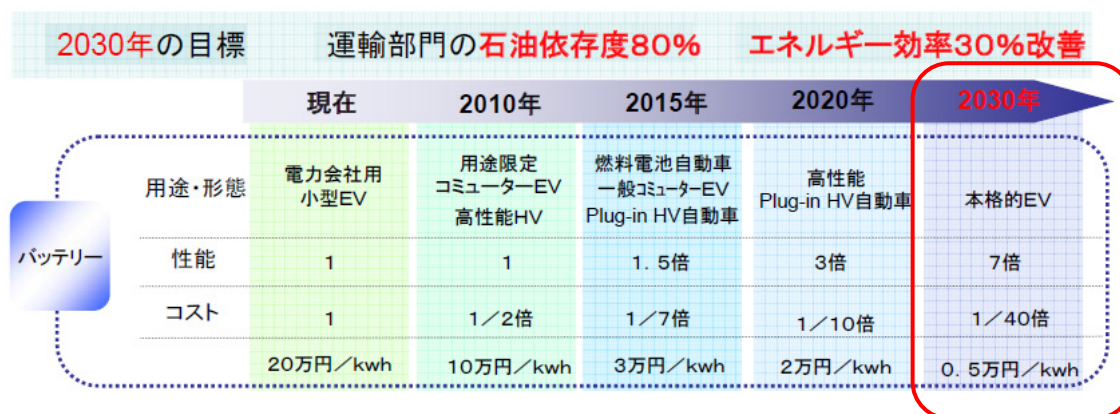


図1.1-1 革新型蓄電池の目標

(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)

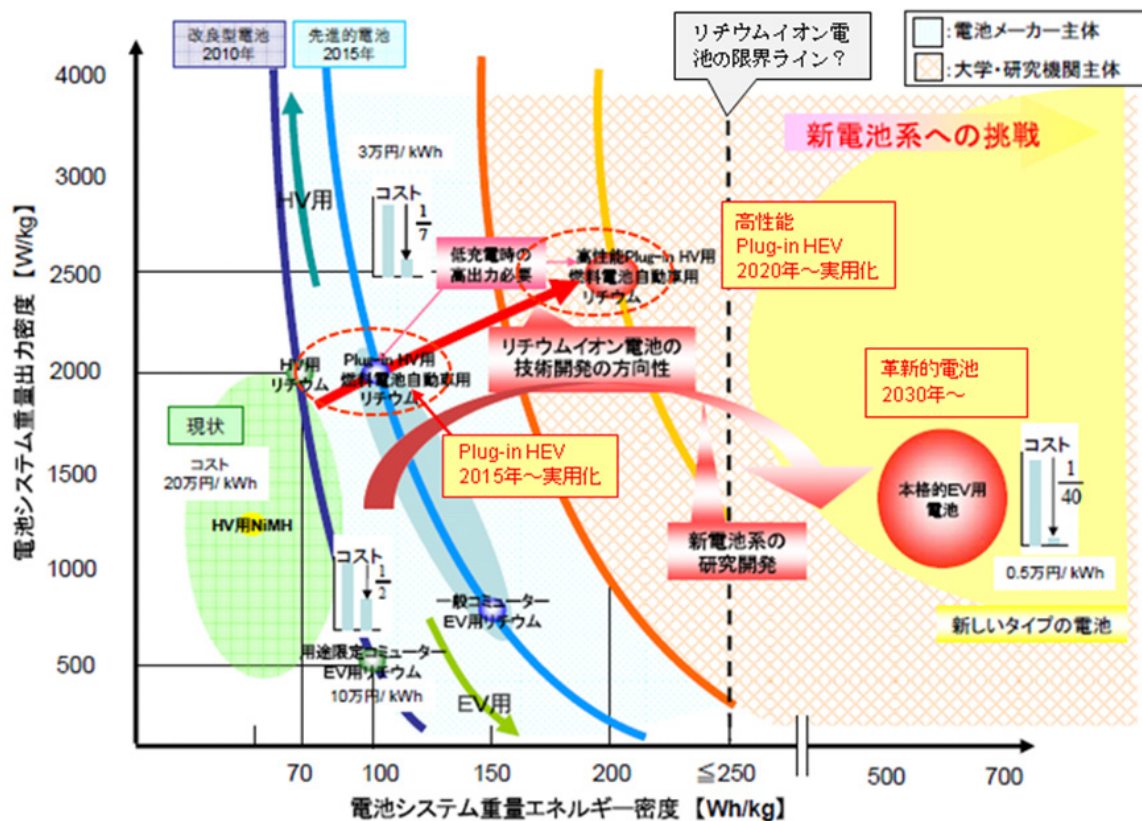


図1.1-2 自動車用電池の研究開発目標の方向性

(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。また、「蓄電池戦略」(平成24年7月経済産業省策定)においても、「2020年に世界全体の蓄電池市場規模(20兆円)の5割のシェアを我が国関連企業が獲得すること」が目標に掲げられている(図1.1-4)。

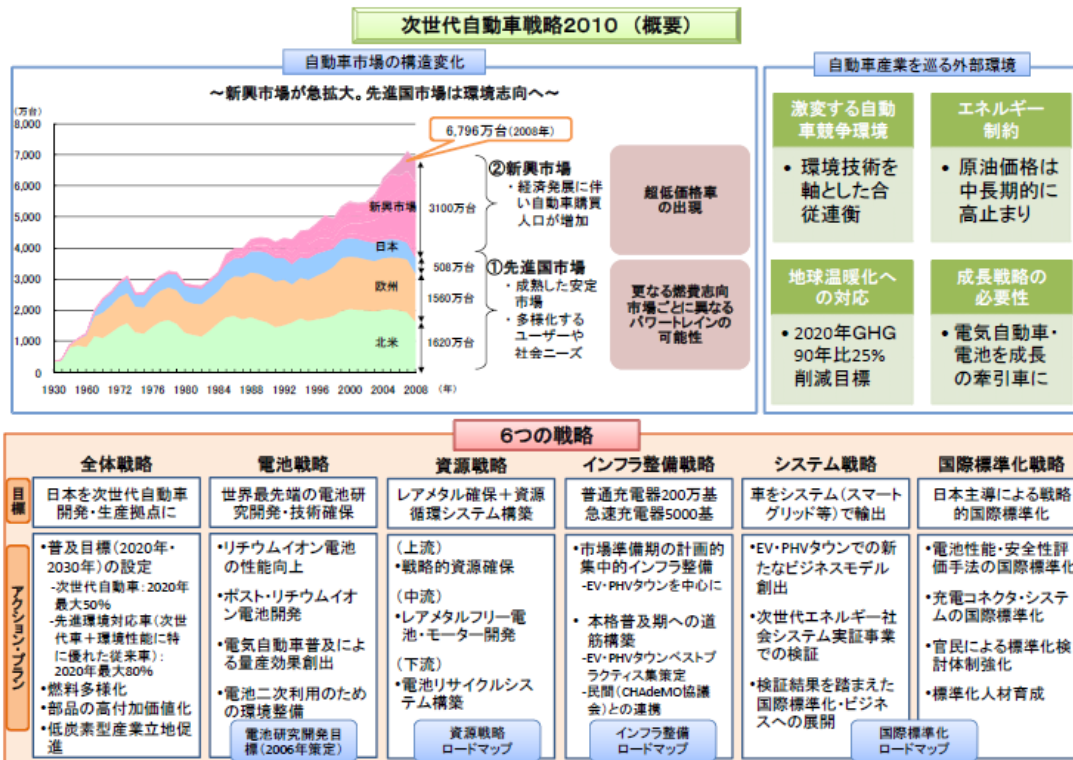


図 1.1-3 次世代自動車戦略における、日本の電池研究の位置づけ
(出所 次世代自動車戦略 経済産業省 平成 20 年 4 月)

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 - エネルギー技術革新技術計画」(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。

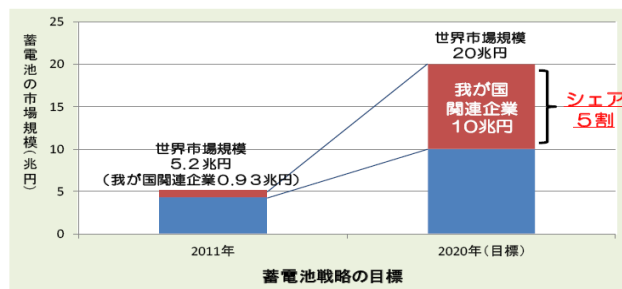


図 1.1-4 「蓄電池戦略」の目標
(出所 平成 24 年 7 月経済産業省策定)

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。先に述べたとおり、「蓄電池戦略」においても、「2020年に世界全体の蓄電池市場規模(20兆円)の5割のシェアを我が国関連企業が獲得すること」が目標に掲げられている。

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1.1-5に示すように、5つの蓄電池関連事業を推進している。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した技術開発として、「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として、「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、「次世代蓄電池材料評価技術開発」及び「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、2030年代における我が国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。

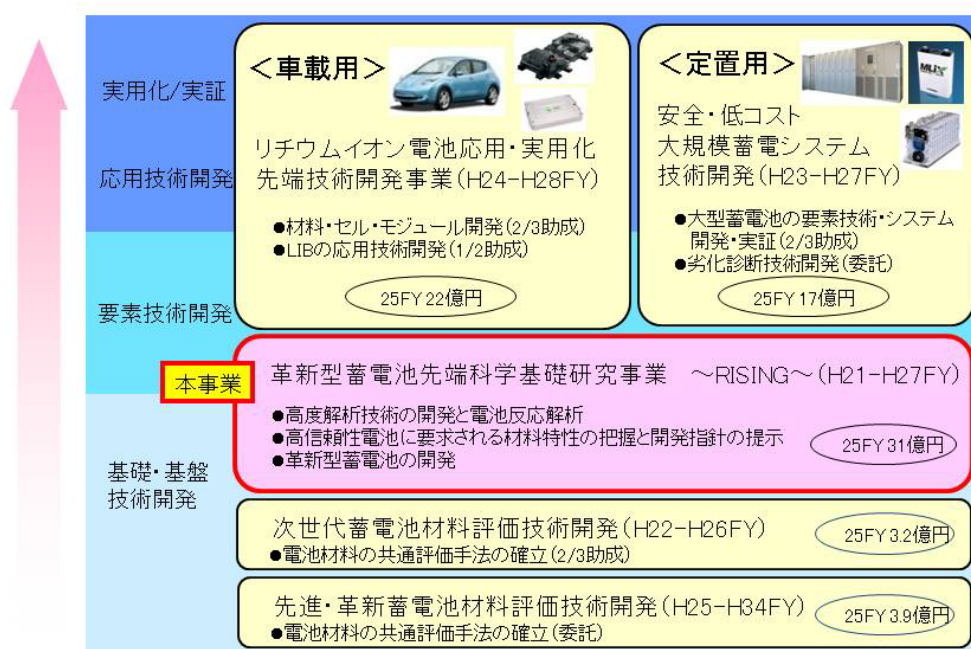


図1.1-5 NEDO蓄電池関連事業における本研究事業の位置づけ

(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。

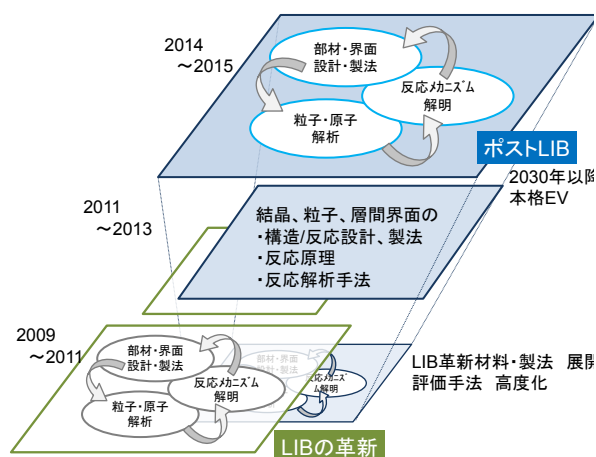
例えば、LIBにおいては、様々な材料や反応界面における現象解明が現状まだ不十分である。現象論的には捉えられていても、反応メカニズムからの解明や、ナノレベルでの解明までは行えてはいないのが現状である。反応界面の現象は材料の局所的な変化を伴うために、電池が作動している状態での現象解明が重要であり、その結果が材料の創出や界面の制御に極めて有益である。電池の耐久性・安全性・信頼性といった工業的に求められる諸特性を論理的に明示するには、これらのメカニズムや材料の限界を元にしなければ困難である。電池を構成する種々の電極材料や電解質の材料系や反応界面における電気化学反応のメカニズム解明を元に、電池セルとして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る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25年4月時点、12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。

従来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、出口につながる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。



図 1.1-7 京都大学を拠点とした産学の研究

本研究事業の実施の効果は、①EV・PHEV等の電動車への導入展開の効果と②電動車両普及以外に期待される効果が考えられる。以下、これら2点について述べる。

a. EV・PHEV等の電動車への導入展開の効果

2020年の世界全体の蓄電池市場規模は約20兆円と予測しており、その中で自動車用蓄電池は40%（8兆円）に相当する。「蓄電池戦略」によると、蓄電池市場の5割のシェアを我が国関連企業が獲得することを目標に掲げており、蓄電池全体で約10兆円、自動車用において4兆円の市場規模に相当する（表1.1-1）。

また、「次世代自動車戦略」から試算すると、自動車用LIBの世界市場は2020年に約1.2兆円、2030年には約2.7兆円規模が予想されており、2030年にはLIBだけではなく、ポストLIBを含めた市場が展開される予定である。蓄電池戦略に基づき、我が国関連企業が5割のシェアを獲得した場合、2030年には1.35兆円の市場が期待でき、現状の日本企業の自動車の世界シェア30%に基づいて試算しても2030年に0.9兆円の事業機会が期待でき、大きなビジネス機会が得られることになる（表1.1-2）。

経済効果と同時にポストLIBを搭載した電気自動車の航続距離は、現状の160～200kmに対し、500km以上（2030年）と大幅に拡大されることから、現状の電気自動車の大きな課題がほぼ解決され、その普及は一気に進むものと予想される。

表1.1-1 蓄電池の世界市場規模予測（2020年）

自動車用	8兆円/年(40%)
電力システム用	7兆円/年(35%)
定置用(住宅、産業、その他)	5兆円/年(25%)
合計	20兆円/年(100%)

表1.1-2 自動車用先進電池の世界市場規模予測

自動車用LIB市場	1.2兆円(2020年)
自動車用LIBおよびポストLIB市場	2.7兆円(2030年)

※日本関連企業の目標シェア50%（10兆円）

b. 電動車両普及以外に期待される効果

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平成 12 年度において約 93%を占めていた。しかしながら、コスト競争力の強みなどを背景として、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平成 24 年度において 24%程度まで落ち込んでいる。

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。

車載用 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。

(2) 蓄電池の研究開発と事業化に関する各国の競争力

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を表 1.2-1 に示す。内閣府や文部科学省を中心に LIB を凌駕する次世代蓄電池開発に向けた研究開発プログラムは近年増える傾向にあり、その重要度、注目度は大きい。経済産業省との連携によるガバニングボードの設置を行い、戦略強化を狙った「元素戦略プロジェクト（研究拠点形成型）」や「次世代蓄電池研究加速プロジェクト」がそれぞれ平成 24 年度、25 年度に発足し先端研究が加速されている。

本研究事業はこれらのプログラムに先行する形で、大きな数値目標を掲げ既に 4 年間の研究実績を上げ革新型蓄電池開発を牽引しておりその責務は大きい。今後は他のプログラムとも連携、情報交換を進めていく中で、切磋琢磨し日本の蓄電池産業の発展に貢献していく必要がある。

表 1.2-1 国内における主要な蓄電池および周辺技術開発プログラム

プログラム名	所管	概要	事業期間	予算
FIRSTプログラム 「高性能蓄電池デバイス創製に向けた革新的基盤研究」	内閣府・総合科学技術会議	(i)現象理解により導き出された指導原理に基づく合理的材料設計(活物質、電極、電解質、セパレータ等)、 (ii)新原理蓄電池の開発、 (iii)高度な分析・解析技術の開発、 (iv)材料計算・シミュレーション技術の開発、といった科学的基盤研究	平成22年度～5年間	
ALCA蓄電池デバイス	文科省 JST	温室効果ガス削減に大きな可能性を有する技術を創出 ・五年後に向けて蓄電池デバイスのキーデバイスのブレークスルーを提案・設計し、さらに十年後に、より優れた蓄電池デバイスが提案できるような研究開発 ・次世代型蓄電池デバイスを実現するための新材料の開発、そのための材料設計 ・新しい蓄電システムの提案・考案、新材料探究とそのメカニズム解析等	2年～5年間	
CREST	文科省 JST	国から示された戦略的目標達成に向け、研究チームを編成し研究を推進	5年以内	40百万～120百万円/年
さきがけ	文科省 JST	国が定めた戦略目標に向けた目的志向型の基礎研究を推進 個人研究者が単独で研究課題を実施	原則3年	総額30百万～40百万円
元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型> (未来開拓研究プロジェクト)	文科省(経産省連携)	・希少元素を用いない、全く新しい代替材料を創製 材料領域として、①磁石、②触媒・電池、③電子材料、④構造材料を設定	平成24年度～	平成24年度は、 ①②③600～700百万円 ④100～150百万円
ALCA次世代蓄電池研究加速プロジェクト	文科省 JST(経産省 NEDO連携)	・LIBを遙かに凌駕する次世代蓄電池開発に向けて基盤研究を実施 ・要素技術のみならず電池の組立を視野 ・現行LIBの10倍のエネルギー密度、1/10のコストを目指す	平成25年度～	

出所 公表内容から NEDO まとめ

日本、米国、欧州、中国、韓国など主要国のエネルギー密度向上の展望について、図 1.2-1 にまとめた。各国、各地域の、研究開発、産業、エネルギー事情などに応じ、目標値の置き方や導入年度が異なっている。総じて、日本が世界トップの目標ガイドを掲げて取り組んでおり、世界をリードしているが、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。

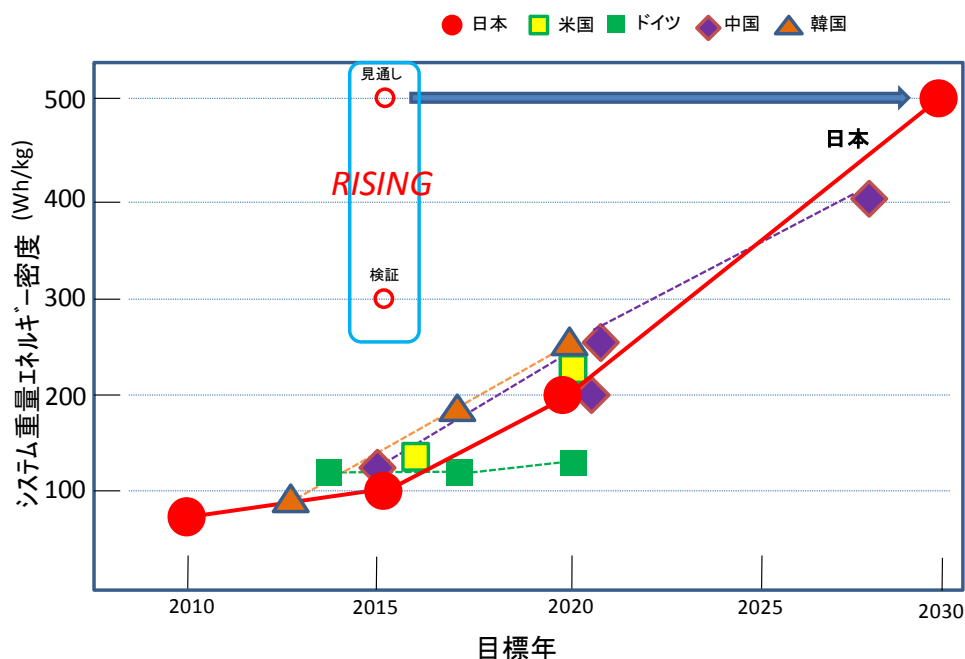


図 1.2-1 主要国のエネルギー密度向上の展望

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

2009年8月、オバマ大統領は米国再生投資法（ARRA）に基づき、自動車用電池製造及びEV普及促進に関する助成を宣言した。また、2011年1月の一般教書で、米国が2015年迄に世界で最初にEVを100万台走らせ、2035年にはクリーン電力比率を80%とすると宣言した。2010年時点では、総額28億ドル規模の計画になっており、先進蓄電池及びEV製造関連に15億ドル、EV関連部品5億ドル、充電インフラや推進拠点基盤に4億ドルが配分され、先進蓄電池や先進自動車の研究開発には4億ドル相当と多額が配分されている。

主たる研究開発は、①VTP (Vehicle Technologies Program)、②ARPA-e (Advanced Research Project Agency-Energy)、③BES (Basic Energy Science) の3プログラムで進められている。

①VTP

先進自動車に関連する総合的なプロジェクトで、2~3年の短期的な目標でマネジメントしており、2013年予算要求は4億2,000万ドルのうち、蓄電池と電動機構に約2億ドル配分されている。蓄電池については、動作条件や車両仕様を細かく設定し目標値を定めている。電動化はHEV・PHEVを想定し、1,200ドル/kWh（2008年）から300ドル/kWh（2014年）と、短期取組では、日本の目標と同レベルの目標になっている。蓄電池の研究開発は、ABR (Applied Battery Research) で、エネルギー省（DOE）傘下のアルゴンヌ、ブルックヘブン、ローレンスバークレー、サンディア、アイダホの5つの国立研究所が連携して進めている。

②ARPA-e

エネルギー関連の研究開発を統括したプロジェクトで、輸送用の蓄電池は、BEEST (Batteries for Electrical Energy Storage in Transportation) プログラムで進められる。約3,500万ドル/3年間の予算で、LIB革新、ポストLIB、キャパシタ等、14プロジェクトを進め、現在、予算を増額して2012年以降の第2期計画を進めている。LIB、ポストLIBについては、300~500マイル走行/1充電、ガソリタンクと同容量の蓄電池サイズ、充電時間は15分程度であり、現時点では将来技術なので大まかな目標設定になっている。3年毎の短期更新で大学、研究機関、ベンチャー系に分散して実施されている。

③BES

全米40余の国立研究所を統括して進めるプロジェクトであり、その統括下、2010年にエネルギー関連の基礎的な研究を担うEnergy Innovation Hubが作られ、その下で「Batteries and Energy Storage Hub」が輸送用蓄電池を担当している。2012年12月にはアルゴンヌ国立研究所を中心としたJCESR (Joint Center for Energy Storage Research)を設置した。これにはアルゴンヌの他、4国立研究所、12大学、4企業が参画。約1億2,500万ドル/5年間の予算で、エネルギー密度5倍、コスト1/5の目標を掲げている。

上記した先進的な研究に加え、国内産業振興の観点から、先進蓄電池製造関係の15億ドルはPHEV向けへの重点的投資となっており、2011年末までに10kWh級5万ユニット、2015年に10kWh級50万ユニットの製造能力を目標に掲げ、原材料製造とリサイクルに4,000万ドル、蓄電池セル及びパッケージ製造に14億6,000万ドルが、20社に配分助成されている。

このように、米国はLIB及びポストLIBと、EV・PHEVの電動機構技術について、基礎技

術から事業化支援まで幅広く、豊富な資源を投入して支援プログラムを充実してきており、事業化基盤と国内市場作りが進むと強力なライバルになる。現時点では、豊富な基礎研究開発資源が国内に分散しており、要素としての基礎技術創出は期待できるものの、製品として強みを持つまでの進展には時間を要するものと予想される。

b. 欧州

EU 各国が集う場として、ICT4FEV (Information and Communication Technologies for the Full Electric Vehicle) が設置され、EV 開発プログラム EGCI (European Green Cars Initiative) を進めている。EGCI は、フル EV を、2020 年代初め、1.5 万ユーロ/台の普及を目標に掲げ、総額 50 億ユーロ、R&D に 10 億ユーロの予算が生まれ、2010 年 11 月時点では、108 百万ユーロが 30 プロジェクトに配分されている。EGCI は、EERP (European Economic Recovery Plan) が資金元になっている。EU 各国協調で、総合的な先進自動車 (E3CAR: Energy Efficient Electrical Car) ドライバ支援システム、路車間の情報通信、充電システム、複合化パワートレインシステム、さらには実証試験などを推進している。EU をリードしているドイツとフランスの代表例をあげる。

①ドイツ

2020 年 100 万台の EV を目標に掲げ、経済技術省 (BMWI)、運輸交通省 (BMVBS)、環境省 (BMU)、教育研究省 (BMBF) の 4 省連携で、2009 年～2011 年の 3 年間プロジェクトの、先進自動車 (e-mobility) を推進している。蓄電池の電気化学反応の研究開発と製造技術もカバーし、国内 30 余の研究機関が連携して、30 百万ユーロの予算で取り組んでいる。2011 年 1 月には、種々の蓄電池研究を進める新しい研究拠点が、ヘルムホルツ研究所、ウルム大学、カールスルーエ大学などが連携し、予算 5 百万ユーロで設立されてその中核を担う。

②フランス

2020 年、EV と PHEV 合わせて 2 百万台、充電ステーション 4 百万ヶ所の目標を掲げ、2008 年～2012 年の 5 年間で予算 200 百万ユーロで、ULC-V (Ultra Low Carbon Vehicle) を進めている。2015 年中に充電ステーションの設置完了めざし、2009 年に予算 15 億ユーロの予算を計上した。

欧州は、日米の取り組みを追うようにプログラム作りを進めている。蓄電池についての基礎的な研究では強みを持っているが、現計画は、従来 LIB の延長線での改良と、改良 LIB を先進自動車に適用するための電動化のためのパワー半導体や電力制御技術への取組み、実証試験などが主となっており、革新的な LIB やポスト LIB のための基礎技術開発、さらに、それらの蓄電池事業競争力を高めるには時間がかかると思われる。

c. 中国

2011 年末、EV と HEV 合わせて 50 万台、2020 年には 15%の目標を掲げ、ここ数年に 200 億人民元の予算が投入され、電動化の R&D およびインフラ整備を進めている。2009 年から始めた米国とのクリーンエネルギーの協同プログラムは、150 百万ドルに増額、世界的な連携も強めながら進めている。未知数的な部分が多いものの、米国留学した研究者が多数で、論文投稿数も増えており、LIB 生産の世界シェアも 2008 年以降 15%を超え、ここ数年での伸びは著

しい。世界一のエネルギー消費国であり、自動車市場も急増し 2010 年国内全需は 1600 万台に達している。中国は、電動車、LIB の国内需要で世界最大の事業機会を有しており、今後、産業化と研究開発の加速が進められると、日本にとっては最大の脅威となる。

d. 韓国

2020 年に LIB 生産世界一と産業化に重点をおいた目標を掲げ、産官一体で、グローバル展開を進めて急成長している。2009 年には、サムスン SDI と LG 化学の 2 社で、LIB の世界シェアで 30% を超え、韓米欧の自動車メーカーとの提携により、電動車向けの事業機会づくりを積極的に進めている。さらに、日本メーカーをキャッチアップするのみならず、グローバルに展開しており、米国企業と合弁でアメリカに蓄電池製造拠点を設けるなど、事業展開のスピードは速い。なお、電動車、ポスト LIB、ともに、研究開発力は未知数だが、現代・起亜自動車グループは自国市場が小さいハンディを乗り越え、世界販売 600 万台規模で世界トップ 5 の目前まで急成長してきた実績もあり、サムスン SDI、LG 化学との連合体制を整え、グローバルに産業化主体で進める手強い競争相手である。

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

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すものである。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、以下の点に留意している。

- ・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。
- ・先端基礎研究領域であり、競合する企業間による同席研究が比較的可能。

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、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月に採択され、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。

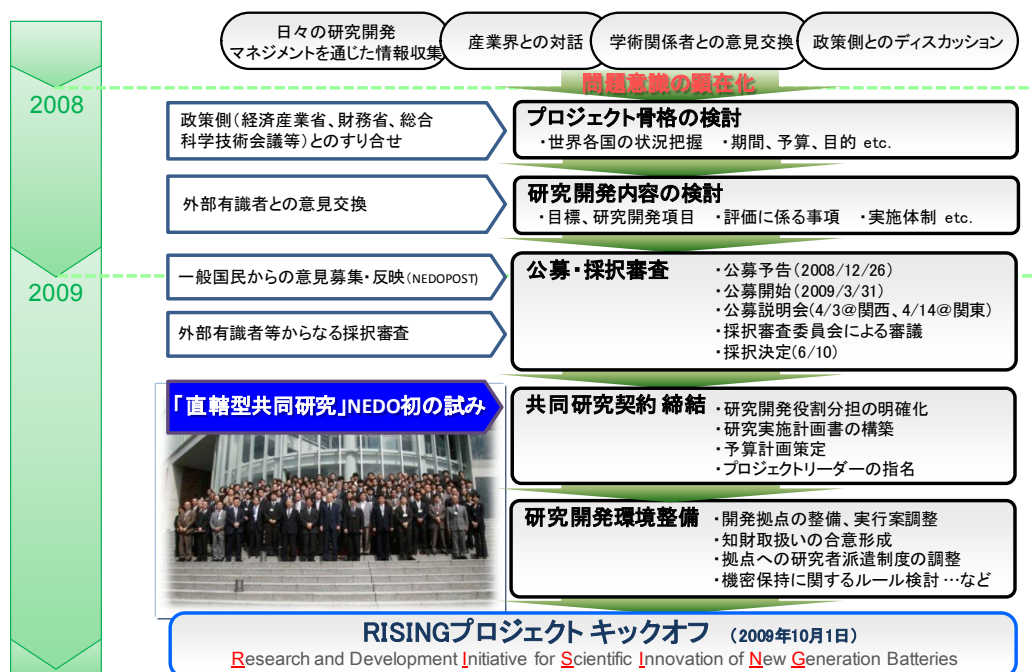


図2.1-1 本研究事業立ち上げまでの準備状況

2009年10月1日には参画機関関係者が一堂に集まって「RISINGプロジェクト キックオフミーティング」を開催し、本研究事業をスタートさせた。本研究事業「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業」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。

次に、本研究事業の目指す姿・ミッションについて記述する。「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

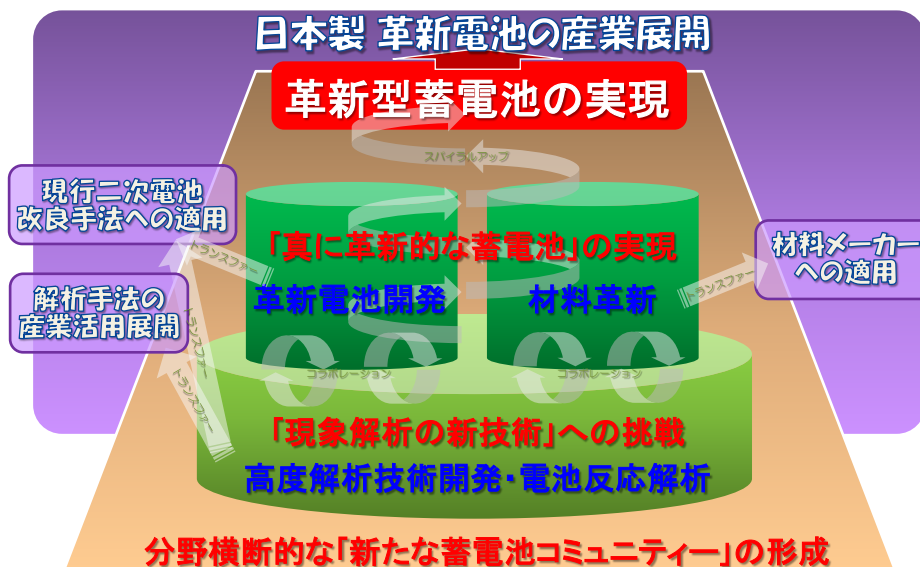


図2.1-2 本研究事業の目指す姿・ミッション

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、飛躍的な性能向上につながる現象解明のための新たな解析技術の開発と電池反応機構の解明を進めてきている。その上で、革新的な蓄電池の開発に結びつく電池材料の指針を提示し、革新型蓄電池と材料革新のスパイラルアップによって「真に革新的な蓄電池の実現」を図る。電池開発・材料革新と解析技術との間には密接なコラボレーションが必要であり、解析技術を電池・材料開発に生かし、さらに得られた電池・材料の知見について解析技術で裏付け検証するという研究サイクルを幾度も回していくことになる。また、“山登り”の途中で得られた成果・知見については、現行リチウムイオン電池（以下、LIBと記す）の改良手法に適用したり、新解析技術を産業活用に展開したり、材料指針に基づいて材料メーカーにて実証検討するなど、積極的に産業界へのトランスファーを展開していく。

こうした取り組みを行っていくことによって、本研究事業が、電池研究に関する“情報交差点”としての役割を強め、知見の集積を図ることが可能になる。これが「新たな蓄電池コミュニティー」の形成につながる。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ー」の更なる活性化につながる。このコミュニティー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できる。

また、2011年4月に実施した第一回中間評価の結果を受け、2012年6月から追加公募を実施し、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ている。

2. 2 研究開発目標

(1) 本研究事業の最終目標（平成27年度末）

本研究事業の最終目標を図2.2-1に示す。本事業においては、革新型蓄電池の創製に不可欠な高度解析技術および電池反応メカニズムの解明により、材料および電池システムの革新的手法を得ることを目指す。その上で2030年に現行技術水準の5倍（500Wh/kg）以上のエネルギー密度が期待できる蓄電池を実現するための処方案を提案することを目指す。その際に、3倍（300Wh/kg）以上のエネルギー密度を達成し、サイクル安定性を確保する電池を実際に検証することを目指す。



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。

この目標を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と比較すると大変チャレンジな目標と言える。他国も目標を定めてきているが、基本は日本の数値を意識した物と予想され、同等追従または超えるまたは追撃する目標数値を掲げつつある。

但し、目標としてはエネルギー密度以外の指標とのバランスで決めているところもあり一定ではない。

取り組みは産学官を主体とし、目標に対応し研究年数・予算・研究範囲をそれぞれに決めて活動している。

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、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、その課題は多い。また、EVの航続距離を拡大させるためには、LIBをはるかに凌駕する性能を示す画期的な革新型蓄電池（ポストリチウムイオン電池）の開発も望まれている。

LIBの電極は電池活物質、粘結剤、導電剤からなる合剤で構成されている。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要求され、またセパレータ内でのイオン伝導も速やかに起こることが必要である。電池の充放電反応時にはリチウムイオンの電解質相と電池活物質相間での電荷移動反応が生じ、リチウムイオンは活物質内を拡散する。リチウムイオンの拡散により活物質内では格子の再編が行われ、相変化をもたらす。リチウムイオンの活物質と電解質界面間での移動は原子・分子レベルであり、0.1nmのオーダーである。一方、EV用LIBの電極層の厚みは数十 μm であり、さらに電池高さは数十cmである。従って、nmから μm 、さらには数十cmの範囲でLIBの充放電反応を捉える必要がある。

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 (0.1nm)
- ・ 電極の大面积化の問題
 - 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积化する必要がある。そのため、電流密度分布が不均一になる部分があり、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、革新型蓄電池の実現のためにはnm～ μm レベル、さらには数十cmで反応の解析をする必要があり、従来にはない、高度な解析技術の構築が必要不可欠となる。

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ている。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2.2-2に示す。また、事業の最終目標である頂上目標を支える4つの研究開発項目・グループを図2.2-3に示す。

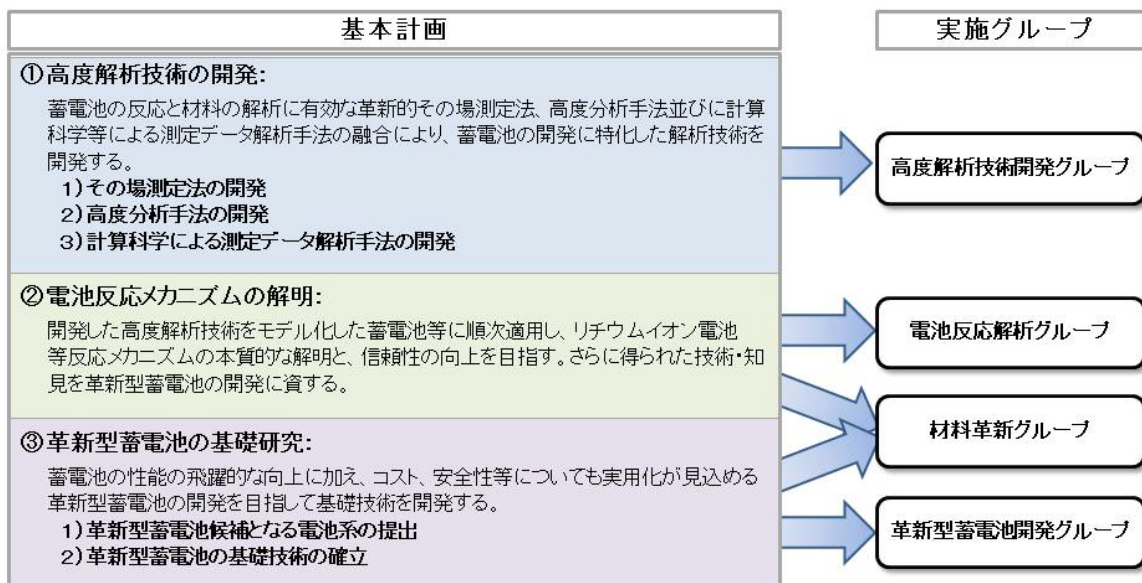


図2.2-2 3つの基本計画と4つの実施グループの関係

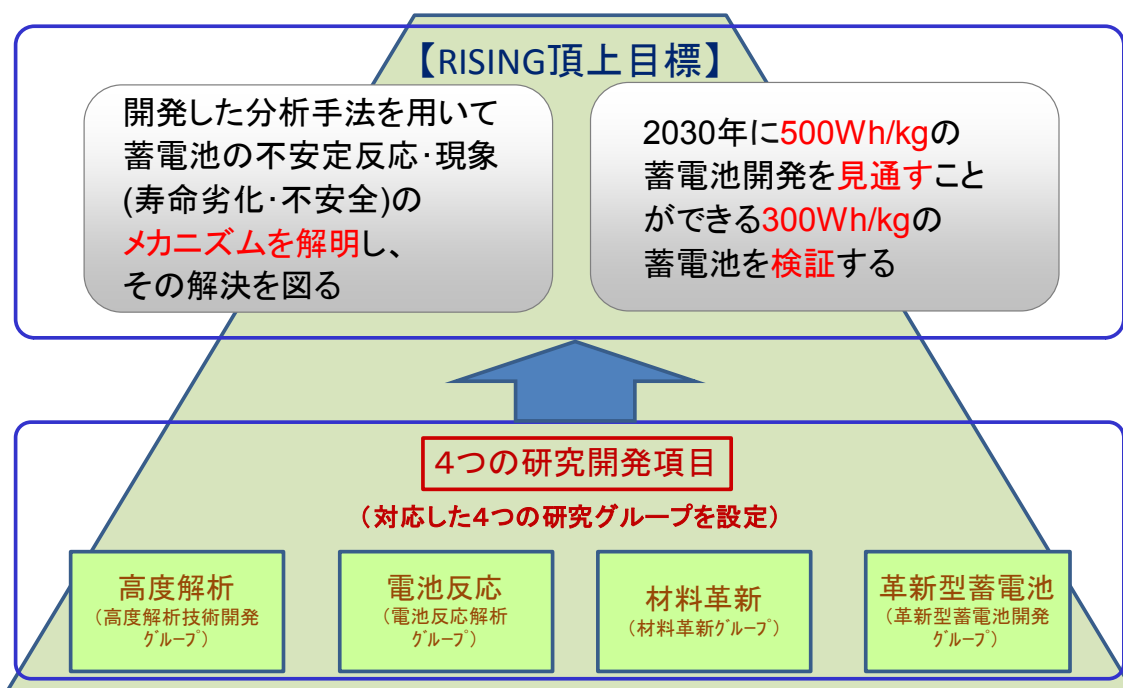


図2.2-3 頂上目標を支える4つの研究開発項目・グループ

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...解析手法の整備と新概念候補の検討
- ・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

本研究機構の全体計画を図 2.3-1 に示す。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。

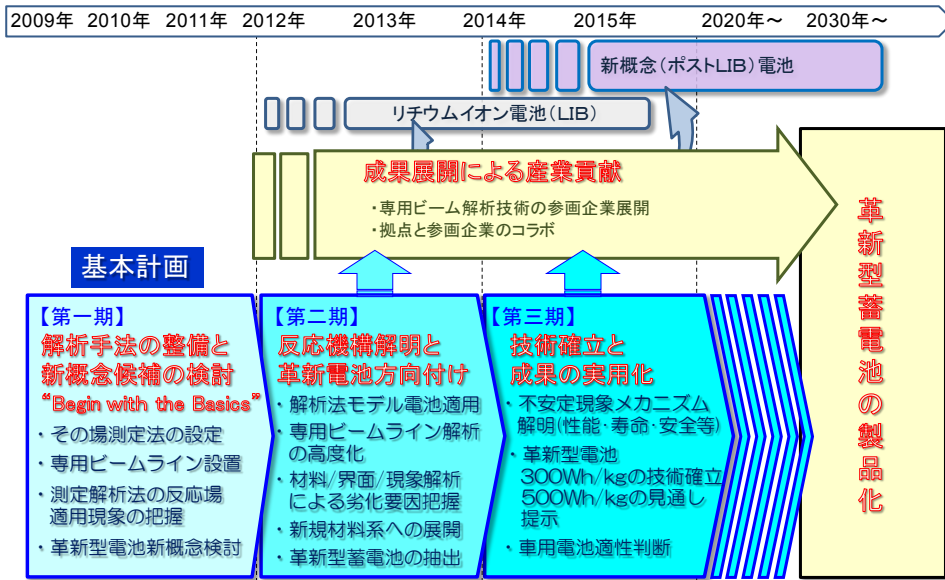


図2.3-1 本研究事業の全体計画

年度		2009 (H21FY)	2010 (H22FY)	2011 (H23FY)	2012 (H24FY)	2013 (H25FY)	2014 (H26FY)	2015 (H27FY)
全体計画		【第一期】 解析手法の整備と 新概念候補の検討		【第二期】 反応機構解明と 革新電池方向付け		【第三期】 技術確立と 成果の実用化		
革新型 蓄電池	革新型蓄電池 開発	革新型蓄電池の開発および評価技術の確立						
	材料革新	リチウムイオン電池の 当該指針の		革新のため 革新材料へ		の材料開発の指針と の適用		
産業 貢献	高度解析 技術開発	ビームライン建設立ち上げ ビームライン開発等、 高度解析技術の開発		ビームライン (放射光、中性子)による解析		装置の改造等、高度解析 の更なる高機能化		
	電池反応 解析	蓄電池反応メカニズム、劣化メカニズムの解明						

図 2.3-2 全体計画を支える4つの研究開発項目の関係

	2009 (H21FY)	2010 (H22FY)	2011 (H23FY)	2012 (H24FY)	2013 (H25FY)	2014 (H26FY)	2015 (H27FY)
高度解析 技術開発	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		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		成果の実用化 得られた成果を適時参画企業 に技術移転		
電池反応 解析	ラボレベルでの <i>in situ</i> 測定 技術の開発 電極反応(劣化)機構の解明		<i>in situ</i> 技術の高度化 革新型蓄電池への 成果活用		革新型蓄電池への 成果活用・展開加速		
材料革新	高容量正、負極の探索 劣化機構の解明		高容量正、負極の設計 指針導出 正極/電解質界面の 高度安定化		300Wh/kgの電極設計 500Wh/kgの設計指針導出		
革新型 蓄電池 開発	革新型蓄電池の新概念検討		革新型蓄電池の 抽出と選定		エネルギー密度 300Wh/kgの技術確立 500Wh/kgの見通し提示		

図 2.3-3 4つの研究開発項目の計画概要

①高度解析技術開発グループ、および②電池反応解析グループによって開発した解析技術は、③材料革新グループ、および④革新型蓄電池開発グループの各項目における技術開発に適用する。また、①高度解析技術開発グループと②電池反応解析グループの項目には、共通する技術開発課題が多いために、一体的な運営を行う。

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いる。前項の研究計画に沿って、4つの研究グループを構成し、産学官29法人によるAll-Japan体制を構築した（図2.4-1参照）。

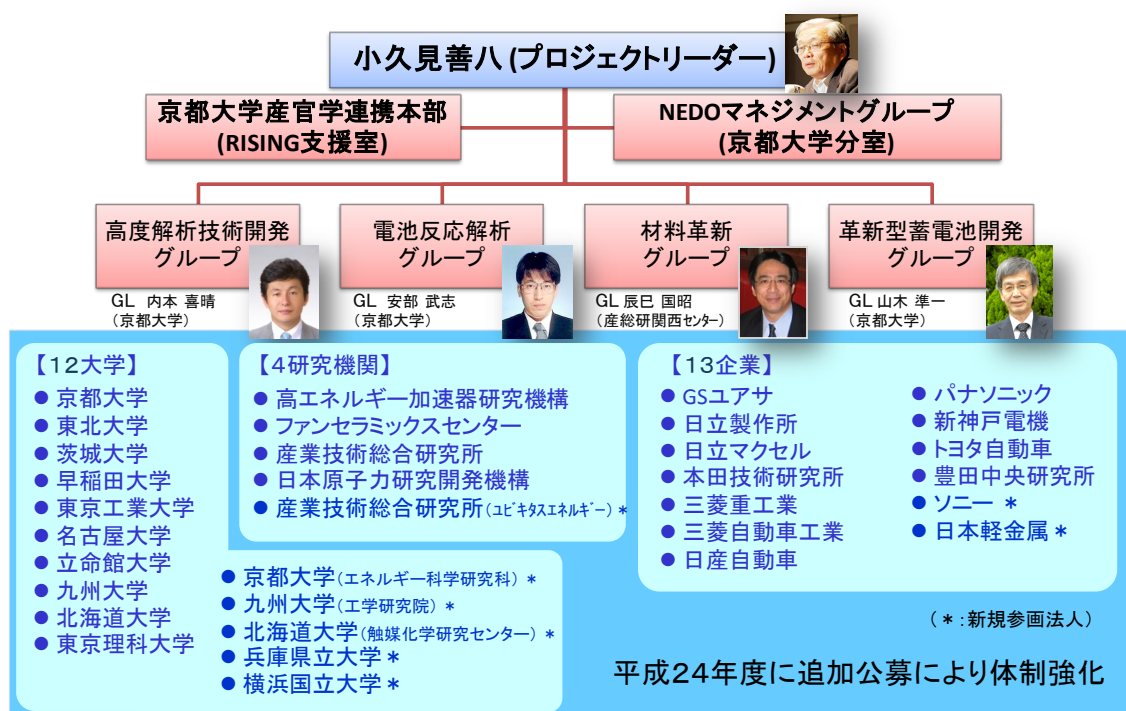


図2.4-1 本研究事業の実施体制

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

参画法人の参加によ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いる。（図2.4-2参照）

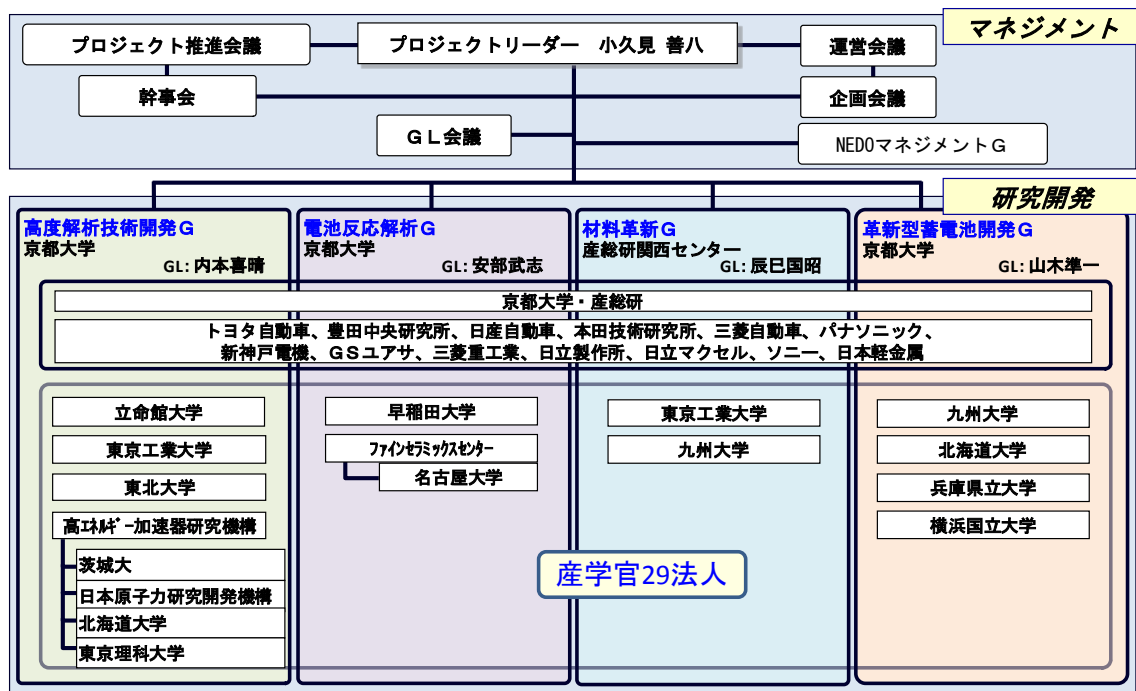


図 2.4-2 本研究事業のマネジメントスキーム

この中で、分散拠点10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ている。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ている。

本研究事業プロジェクトリーダー（PL）の役割については、図2.4-3の通り規定した。本研究事業において、PLは事業全体を管理、統括する最高責任者として、研究開発目標の達成を図るために、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いる。

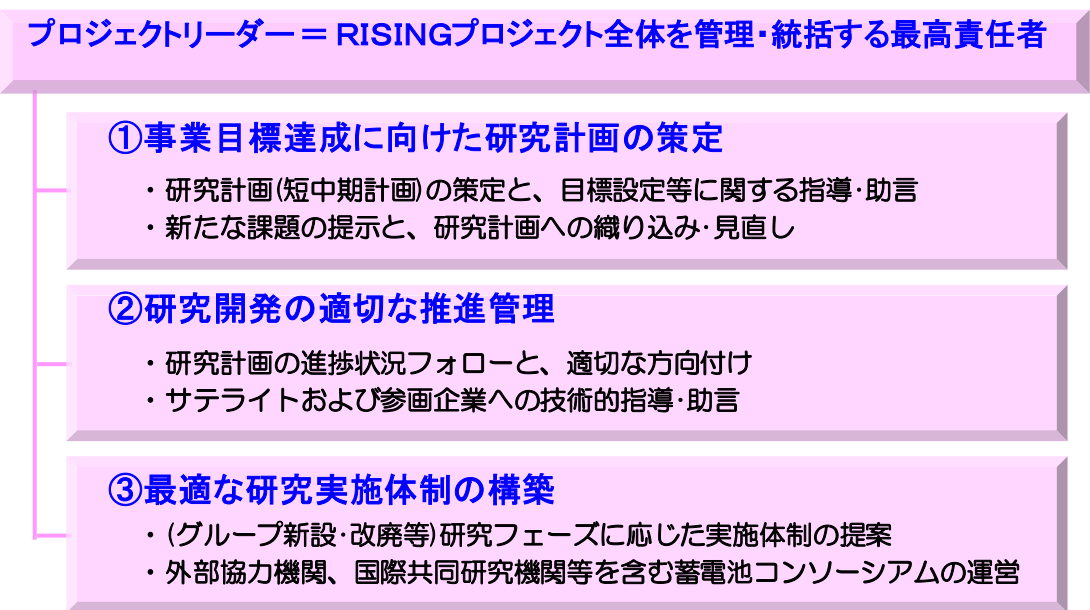


図 2.4-3 本研究事業におけるプロジェクトリーダーの役割

2. 5 研究開発の運営管理

2009年10月1日キックオフ以降、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

本研究事業の登録研究員は総計で123名を数え、増加傾向にある。

平成24年度に革新型蓄電池開発グループで追加公募を行い体制の強化を図ったこともあり、研究員の大幅な増加が見られた。今後も必要に応じて、研究員増強および最適配置を図っていく。

② 事業予算の推移

本研究事業の年間予算は約30億円、7年間にわたって総額約210億円を、研究計画に沿って最適配分する。予算全体の年度推移を図2.5-1 (1) に示す。これまで年間平均30億円強で推移しており、平成22年度、24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い、平成25年度までに累計約160億円の投資となった。世界的に高まる熾烈な競争・情勢変化に対応して解析技術自体の国際競争力強化・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、約7.4億円の加速財源を活用した。予算のうち、機械装置費の年度推移を図2.5-1 (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への投資が困難となり、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2.5-1 (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。

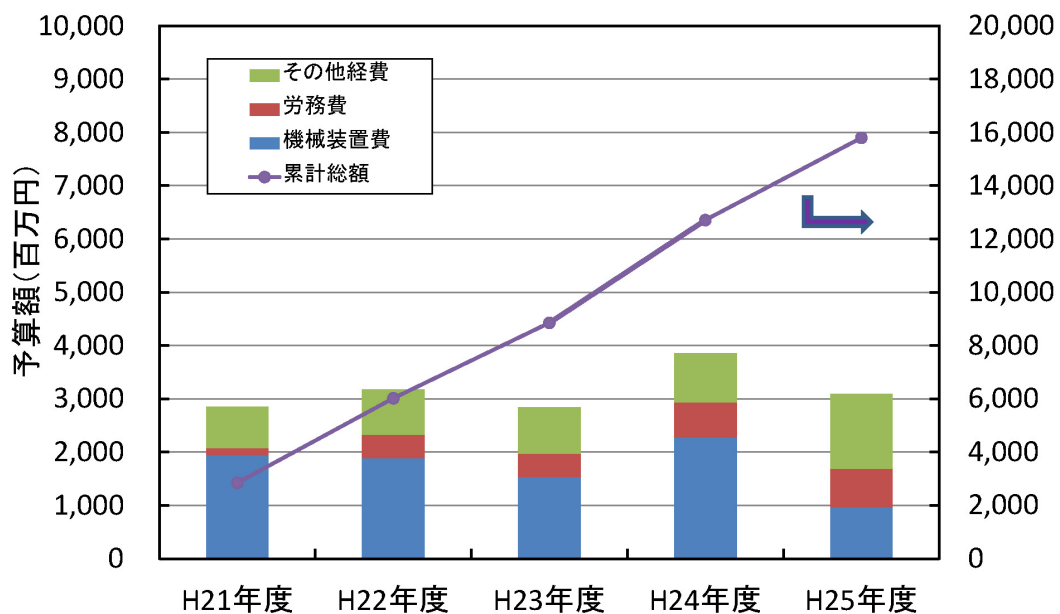
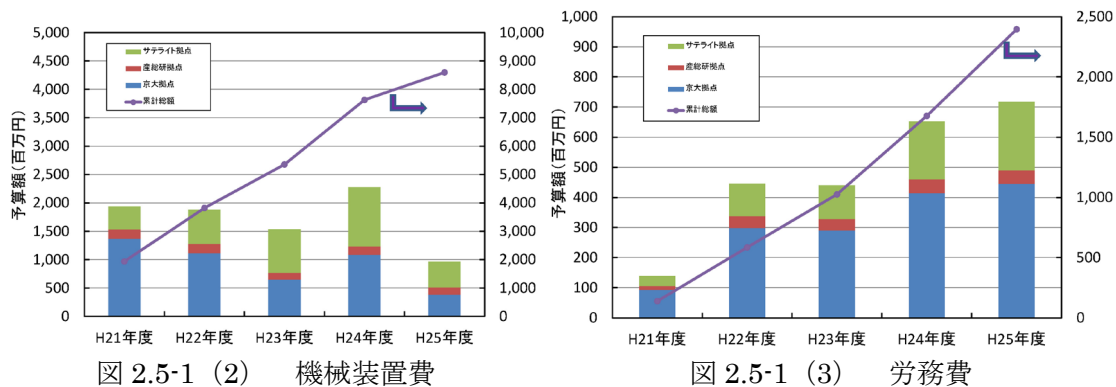


図2.5-1 (1) 本研究事業の予算推移 (全体)



(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

中長期的方針や年度単位での、諸環境要件を織り込んだ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、京都大学、産総研の研究拠点における特に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留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いる。年間の標準スケジュールを図2.5-2に示す。

全体マネジメント統括を PL が担い、これを現場密着で PL および GL と連携して、NEDO メンバーが京都大学拠点に常駐して、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担っている。その役割を図 2.5-3 に示す。参画している全産学官の契約スキームを図 2.5-4 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 (運営会議)
研究推進管理	日常管理	★幹事会 (企画会議)	★幹事会 (企画会議)	★幹事会 (企画会議)	★幹事会 (企画会議)	★幹事会 (企画会議)	★幹事会 (企画会議)	◎中間年報
契約・検査	日常管理		中間検査				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 2.5-2 年間標準スケジュール

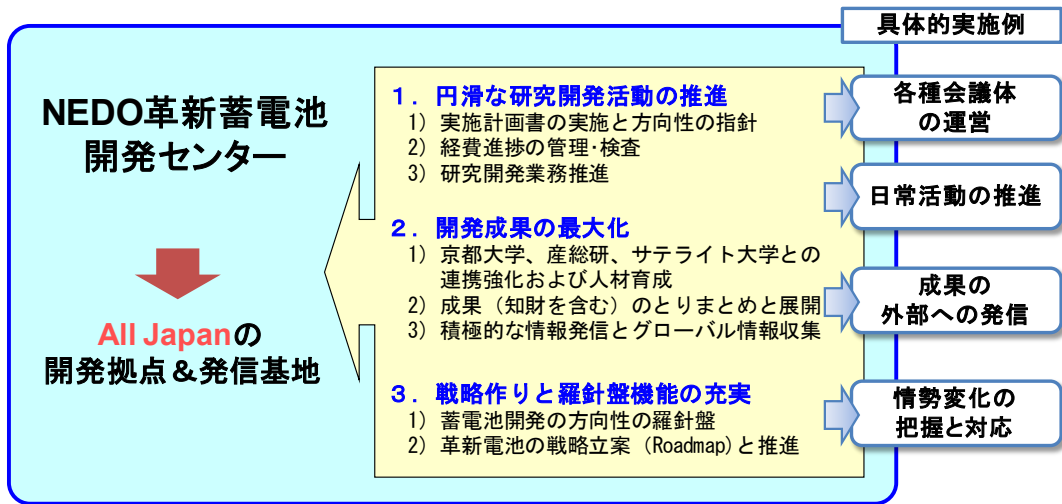


図2.5-3 NEDOマネジメントグループ（京都拠点）のミッション

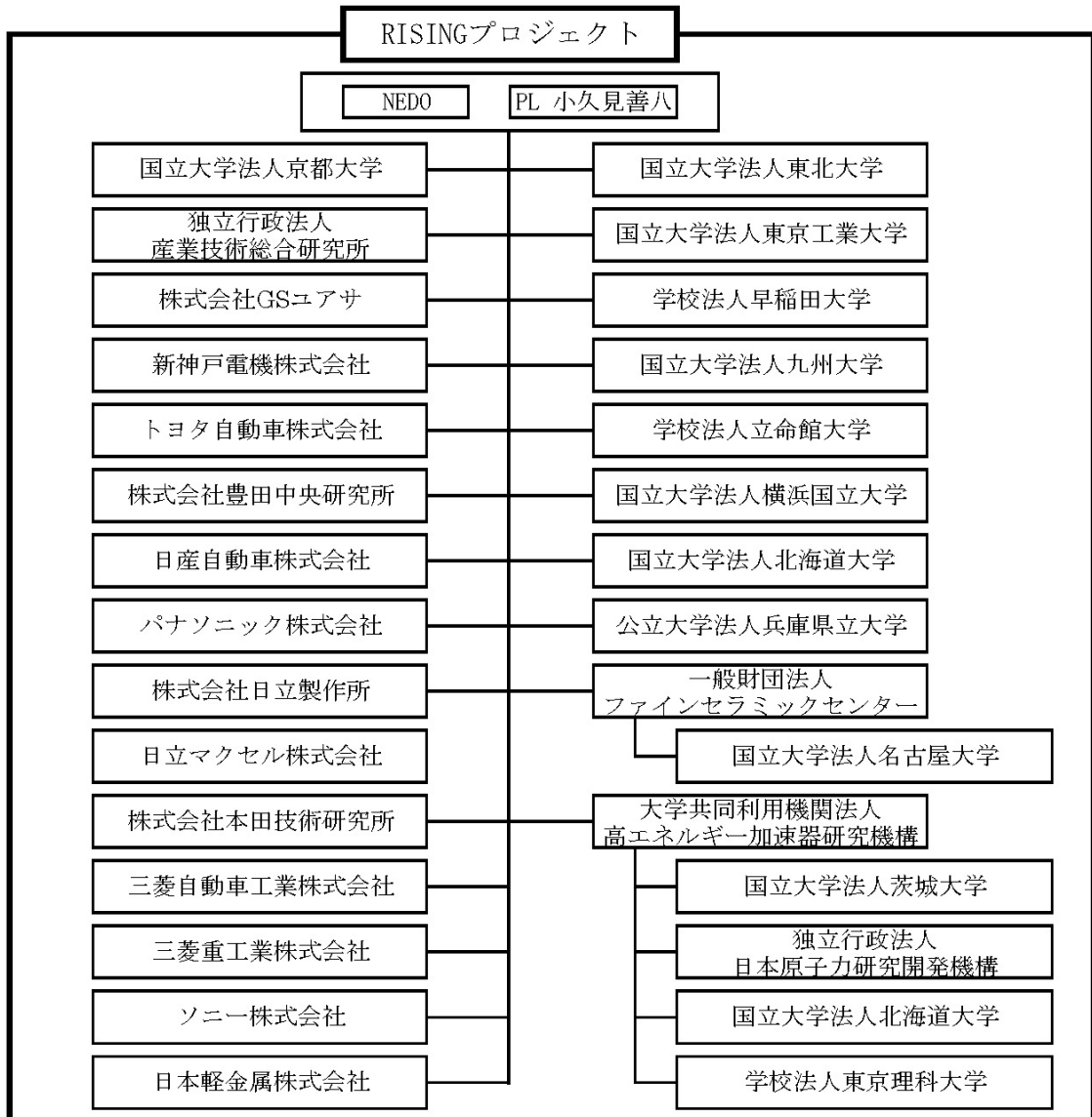


図 2.5-4 本研究事業の契約体制

②各種会議の開催

第一期では、中長期的な方針や年度単位において、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」、研究開発の進捗検討や論議の場である「幹事会」を開催した。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」の場を新設した。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 2.5-5、図 2.5-6 参照）。

本事業開始以降、対外活動を含めて各種会議を計画的に開催し、プロジェクトを運営してきている。

	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(1社:役員・業務管理者) ■ PL・GL・SGL・運営事務局 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 参画企業(1社:役員・業務管理者) ■ 分散拠点(業務管理者) ■ PL・GL・SGL・運営事務局 	<ul style="list-style-type: none"> ■ PL・GL・SGL・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
マネージ内容	<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 ■ 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 ■ 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 ■ 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(1社:役員・業務管理者) ■ PL・GL・SGL・運営事務局 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 参画企業(1社:業務管理者) ■ PL・GL・SGL・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)
マネージ内容	<ul style="list-style-type: none"> ■ 年度・中期の研究方針 ・ 研究進捗報告 ■ 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 ■ 研究マネジメントに関する審議

図2.5-5 各種会議体の位置づけ

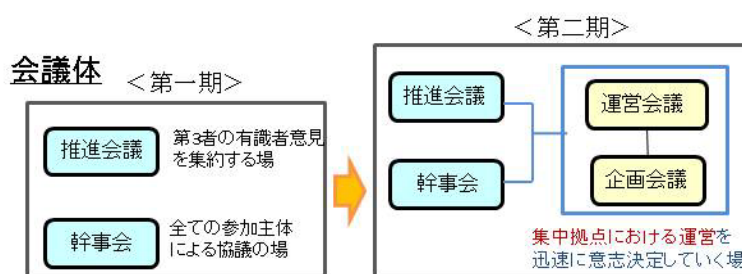


図2.5-6 運営会議・企画会議の新設

これらの会議では、研究成果内容と今後の方向性について共有し、熱心な討議を通じて有用な意見をいただいた。特記すべき議事内容としては、「情報管理・共有化に関する事項」や「特許出願に関する事項」が多く議論されたことである。「情報管理・共有化に関する事項」では、立ち上がり当初は「研究内容の秘匿性」に関する議論がなされたが、最近ではプロジェクト内の情報共有を積極的に行って、「グループ間コラボ研究の推進」や、参画企業のノウハウ結集を図る方向が議論された。会議を通じて次第にプロジェクト活性化を図る雰囲気醸成できつつある。

このような実施者間の流れを大切に、今後の事業運営を図っていく。

加えて「推進会議」では、有識者より「先端基礎研究に関する国家理念の構築と、その理念に基づく国家プロジェクトの推進が必要である」というご意見や、「電池関係への国家予算投資を強化するべき」など、国家政策に関する要望があった。会議の主旨に相応しく、大所高所からのご意見をいただき、「推進会議」としての役割を十分果たしていると認識している。これらの意見については、今後の国家プロジェクトへの反映を考えていくべきである。

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2.5-7に示す。

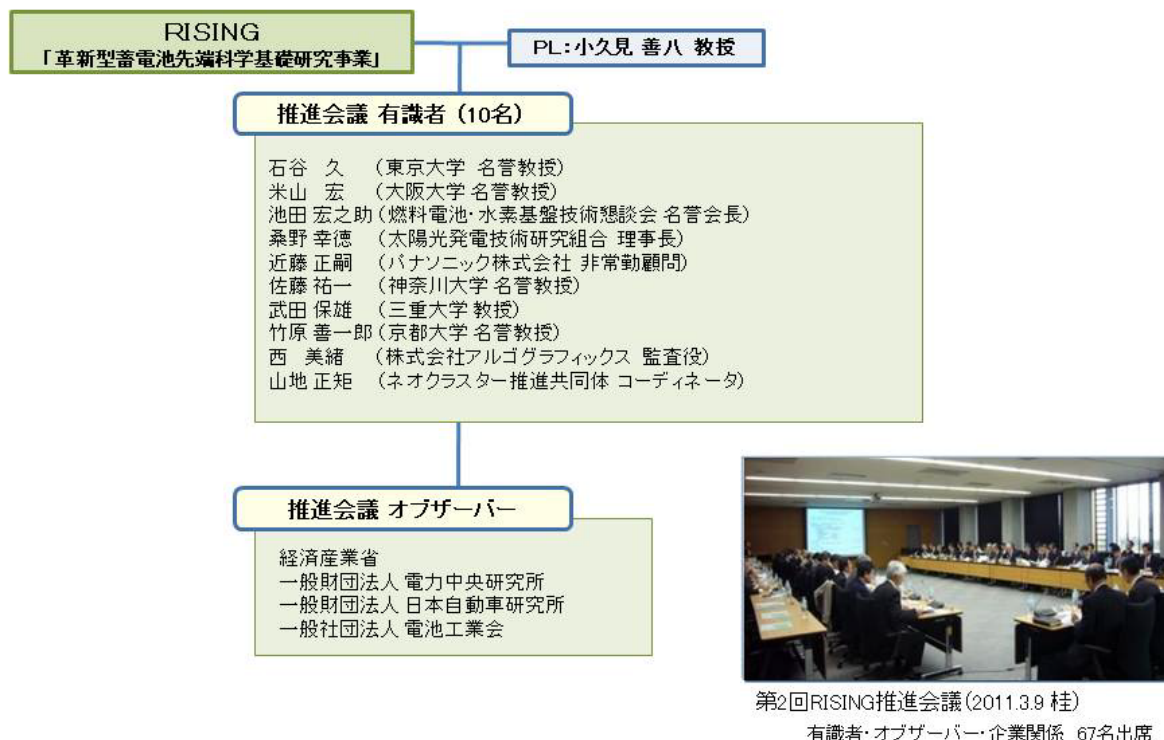


図2.5-7 RISING推進会議の主要構成メンバー

③GL会議の開催

年度計画に沿って日常的な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25年6月までに延べ42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、解決を図ってきた。

④シンポジウムの開催

研究開発の進捗に伴い、更なる研究加速に向けて研究状況（成果、課題等）の共有化、議論の場を設けることが重要である。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た。また、平成23年度には、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た。さらに、同年度に自動車用蓄電池に関して世界の第一線研究者と技術ディスカッションを行うために国際シンポジウムを開催した。次回は、平成25年10月に開催する予定である。

(3) 研究事業運用規程の策定

本研究事業は産学官の様々な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上必要な運用規程を策定してきた。これまでに「発明規程」、「外部発表規程」など11件の規程を策定し、運用している。

今後にも必要に応じて、運用規程の新設および改廃を行いながらプロジェクト運営を効果的にかつ効率的に進められるように適切に運用していく。

(4) 特許出願、論文・学会発表

① 特許出願

平成24年度末までに、発明件数は53件、うち出願件数は32件に至る。出願に向けて進行中のものが10件ある。

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形の研究グループは必ずしも特許出願がプロジェクト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プロジェクト内に秘匿する方策をとっており、出願件数は少なく推移している。他方、材料革新グループおよび革新型蓄電池開発グループは特許出願を優先し推進を図っている。

平成24年度に出願件数が大幅に伸びているのは、研究開発の進捗とともに発明規程の一部改訂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共同出願が促進されたことに起因するところが大きい。

平成25年度は、発明者をサポートし発明、出願を更に加速させるマネジメントを講じており、研究成果を知的財産として最大化させる努力を継続していく。

② 学会発表等の対外発表

前項でも述べた通り、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形の研究グループ中心に積極的な対外発表による成果公表を行った。材料革新グループや革新型蓄電池開発グループについても特許出願による知的財産権を確保して発表するなど、RISING対外発表申請、承認手続きに則り、セキュリティを確保した上で推進している。学会等の外部発表では、平成24年度は「第53回電池討論会」「223rd ECS」および「第16回IMLB」の活動が特に顕著であった。第53回電池討論会（平成24年11月14～16日；福岡）では参画機関から20件の研究発表が行われた。また、223rd ECS（平成24年10月7～12日；米国ホノルル）では14件の研究発表を、「第16回IMLB」（平成24年6月17～22日；韓国済州島）では15件の研究発表をそれぞれ行った。

全体として、平成24年度末までに、査読ありの論文発表は査読審査中を含めて65報、学会等発表は326件と大きな成果を上げている。

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を通じてさらなる研究成果につながるものと期待される。

(5) 広報活動

本研究事業を国民の皆さんに正しく理解・支援頂き、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、適切な外部アピールを企画・実施してきた。主な活動として、「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月に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に掲載し、国内外へ電池研究の重要性を啓発している（図2.5-8参照）。

RISING NEWSLETTER 1 2011
Research & Development Initiatives for Scientific Innovation of New Generation Batteries
革新型蓄電池先端科学基礎研究事業ニュースレター

■TOPICS
NEDO RISING 蓄電池シンポジウム開催

NEDO RISING 蓄電池シンポジウム開催 2011.8.4 京都大学中野キャンパス

関係研究者・技術者、新研究拠点を一堂に集める
2011年8月4日、革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（RISING事業）の研究拠点が統合された京都大学中野キャンパスにて、「NEDO RISING 蓄電池シンポジウム」が開催されました。当日は、企業研究者を中心とした170名を超える参加があり、シンポジウムおよび研究拠点開設の見学会は好評を博しました。NEDO及びRISINGプロジェクト関係者により、本プロジェクトの位置づけや各研究グループの成果報告などを行い、活発な議論が交わされました。

NEDO蓄電池プロジェクト群におけるRISINGの位置づけ
NEDOでは、近年、日本が国際的に主導権を握る必要がある分野へ重点的に学費投入を行い、ナショナルプロジェクトによる運営を推進していますが、その重点テーマのひとつは蓄電池を取り上げていることが、高倉博和・NEDOスマートコミュニティ部長から紹介されました。一言に蓄電池といっても、モバイル機器向け、HV・EV等の自動車向け、家庭・オフィス等の分散電源向けなど、求められる性能や、設置環境に選するための技術開発ロードマップも大きく異なります。NEDOでは、現在、4つの大きな蓄電池プロジェクトを推進しており、そのうちのひとつであるRISINGプロジェクトは、自動車向けの蓄電池を強く志向したものとなっています。

自動車向け蓄電池は、現在、その市場と成長性から世界市場でも注目され、最も競争の激しい分野といえます。RISINGプロジェクトで究極目標に掲げているSOWh/kg(現在の5倍以上の性能)に達するには、既存の技術では難しく、先端領域からの蓄電池の研究が必要となると考えられています。その点で、RISINGプロジェクトは、他の3つのプロジェクトに比べ、先端研究の強いプロジェクトといえることができます。

また、これら技術開発は、企業・大学で実現できるものではなく、京都大学を核として、グローバルに知能連携するグローバル企業と互いに研究成果を顕著しながら成果を共有していくという、オープンイノベーション路線を掘り込んだ研究体制で研究開発を進めていることも特徴となっています。

2011年12月8日発行 発行・制作 RISINGプロジェクト
連絡先 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ丘 京都大学中野キャンパス
先端イノベーション推進課 308号室
執行役員 入野ニルバー・産学連携推進室長 (NEDO) 中野プロジェクトグループ

図2.5-8 本研究事業（RISING事業）ホームページ内ニュースレターの画面（例）

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

表2.5-1 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 ファイバーストロブレーション分光測定技術の紹介 －

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2.5-9）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。

表 2.5-2 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 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を切り口に、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て、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 2.5-3 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」



図2.5-9 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）

2. 6 中間評価結果への対応

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

[総合評価]

電気自動車の 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ので、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。

この中間評価結果を受けて、第二期計画に下記の 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）
- ・革新型蓄電池への取り組み・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、知的財産、広報）

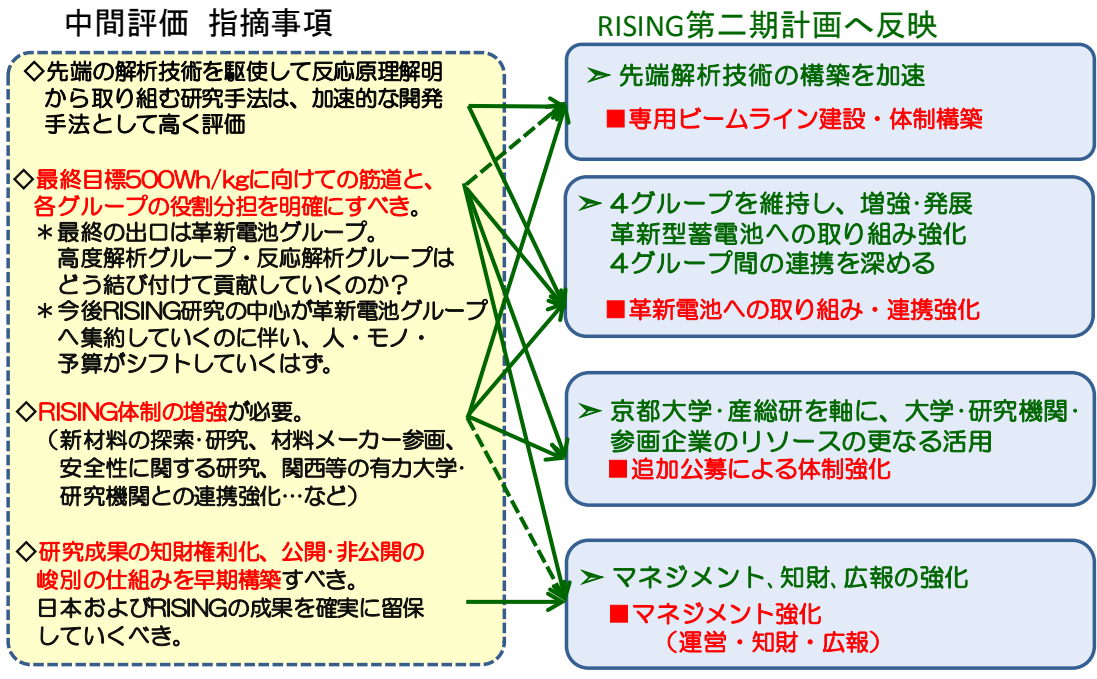


図2.6-1 第一回中間評価における指摘事項と第二期計画への反映

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立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。

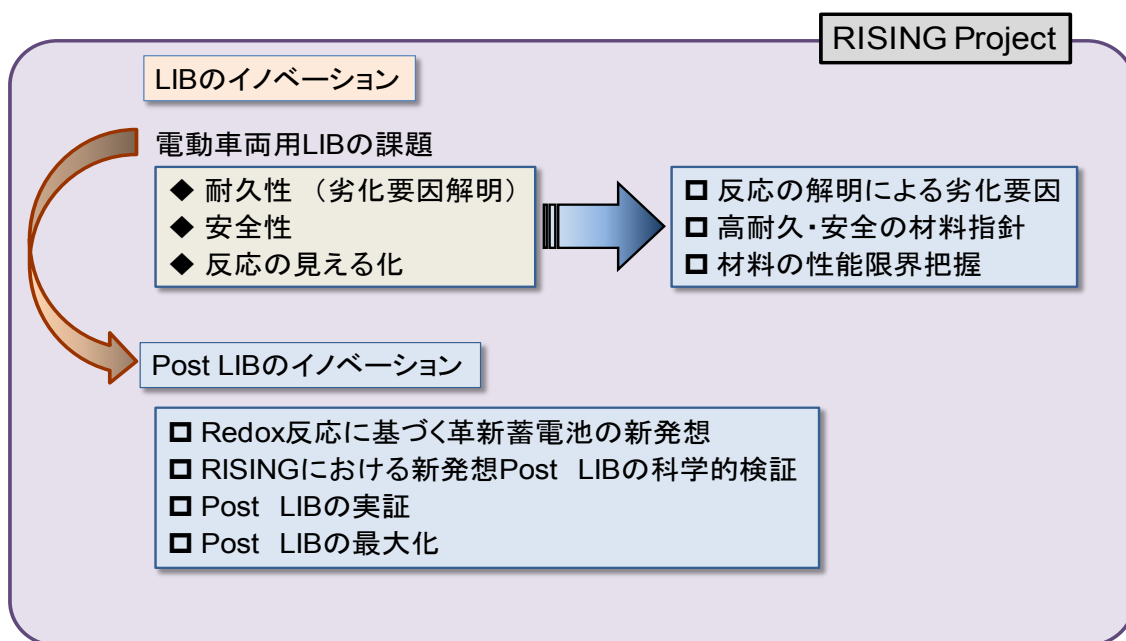


図 3.1-1 本研究事業におけるイノベーション

(3) 目標

① 最終目標（平成 27 年度）

- 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。

② 中間目標（平成 25 年度）

- 1) 解析プラットフォーム構築による解析技術の高度化に向けた開発と応用及びその開発技術の産業展開。
- 2) 300Wh/kg 級蓄電池を構成しうることの見通し及び課題整理と解決法の提示。

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。

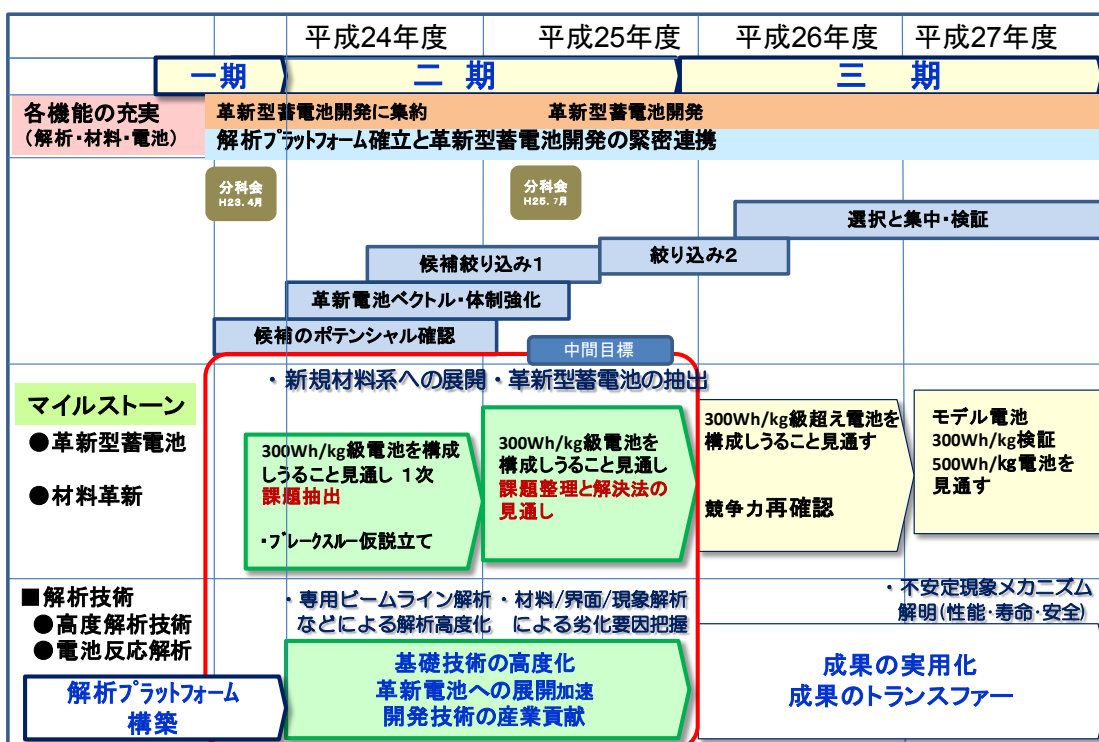


図 3.1-2 中間目標及び最終目標の達成に至る流れ

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）させて推進している。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ている。（図 3.1-4、図 3.1-5 参照）

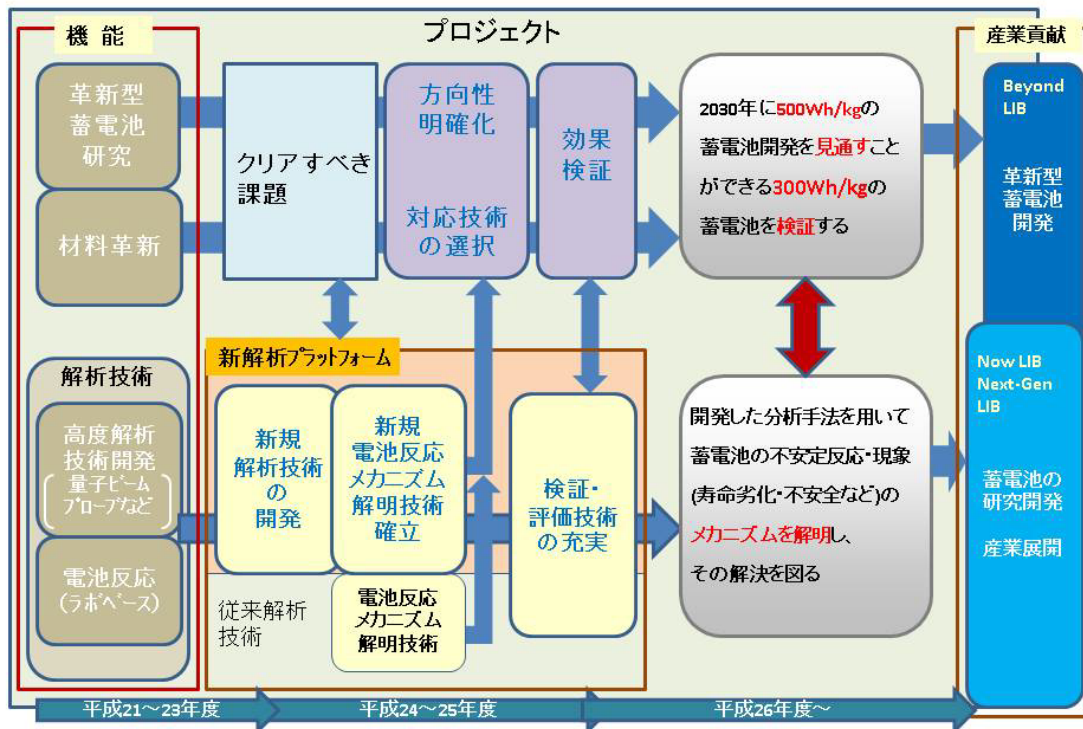


図 3.1-3 各機能グループのベクトル集中と連携

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

世界オンリーワンの
解析プラットフォームを活用

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。

主として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

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、他の追随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実証を目指す。また並行して、解析プラットフォームの産業貢献を図る。

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。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) 成果の概要

主要な成果を要約して以下に示す。いずれも中間目標（平成 25 年度末）を達成する見通しが得られている。

① プロジェクト全体の成果

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	中間目標	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させた。 ○ ●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した。 ○

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、硫化物電池について課題抽出とその解決法より、300Wh/kgの見通しとその道筋を構成した。また、有望な電池材料系を抽出した。

(図 3.1-7 参照)

最終目標	中間目標	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>	<ul style="list-style-type: none"> ・新規材料系への展開 ・革新型蓄電池の抽出 <p>新しい二次電池の反応系を探索し、300Wh/kgの蓄電池開発の見通しを得る</p> <p>課題整理と解決法の見通しを得ること</p>	<ul style="list-style-type: none"> ●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、300Wh/kgの見通しと道筋を構成した。 ○ ●有望な候補として以下を抽出した。 ○ <ul style="list-style-type: none"> ・亜鉛-空気電池 ・ナノ界面制御電池 ・硫化物電池

図 3.1-7 革新型蓄電池の基礎研究の成果・達成度

② 各研究グループの成果

a. 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)、作業温度可変下での計測技術 (XAFS・XRD)、軟X線その場計測技術 (XAFS) などの技術開発により、特に蓄電池界面における現象の解明などの成果を得た。
- 2) 中性子をプローブとする解析技術開発については、化学実験室を備えた専用ビームライン完成の下、円筒型電池でのその場中性子回折により実用電池での正負極同時観察・反応分布など測定技術を開発し、研究に応用した。
- 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。
- 4) 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。

b. 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500Ω cm²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STEM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。

c. 材料革新

- 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268Wh/kgを形成し、300Wh/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*i*S₄正極が自己放電解消に有効な事を見出し、電解液中で579mAh/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。

d. 革新型蓄電池開発

- 1) 亜鉛-空気電池の亜鉛極で、電解液最適化により、長寿命化の見通しを得た。
- 2) ナノ界面制御電池について添加物効果を確認し、溶解度制御の方針確かさを証明した。
- 3) ナノ界面制御電池についてハロゲン正極で充放電可能な電解液を見出し、有望系を設定した。

なお、平成24年度の追加公募より強化した革新型蓄電池系のテーマについては、平成25年度末までに整理して成果及び今後の方向性に反映する予定である。

③知財・外部発表

平成25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 24年度 26件 (うち国際出願 3件) 25年度 2件 (うち国際出願 1件) (計 37件) 出願準備中 11件 登録: 0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) 24年度 28件 25年度 16件 (計 81件) 論文発表 (査読なし) 24年度 2件 25年度 5件 (計 10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 24年度 11件 25年度 2件 (計 29件) 内訳-テレビ 5件 ラジオ 1件 新聞・雑誌 23件 講演発表 24年度 135件 25年度 37件 (計 363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

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。

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”（in situ）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。また本格的 EV 用電池を見据えた次世代・革新型蓄電池の要素技術開発においても、既存の蓄電池の限界とその要因を解明し、限界を打破する新しいコンセプトの醸成が必須である。

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ている。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成果の実用化・得られた成果の参画企業への適時技術移転を図る。高度解析技術の研究開発ロードマップを図 3.2-1-1 に示す。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。例えばビームラインを用いるその場解析の与える効果を図 3.2-1-2 に示した。

具体的には、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、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 4 つの柱を掲げて、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。高度解析技術による蓄電池内部の時間・空間現象の多面的解析の詳細を図 3.2-1-3、図 3.2-1-4、および図 3.2-1-5 に、貢献イメージを図 3.2-1-6、図 3.2-1-7 に、解析プラットフォームの構築によるアウトプットを図 3.2-1-8 示す。

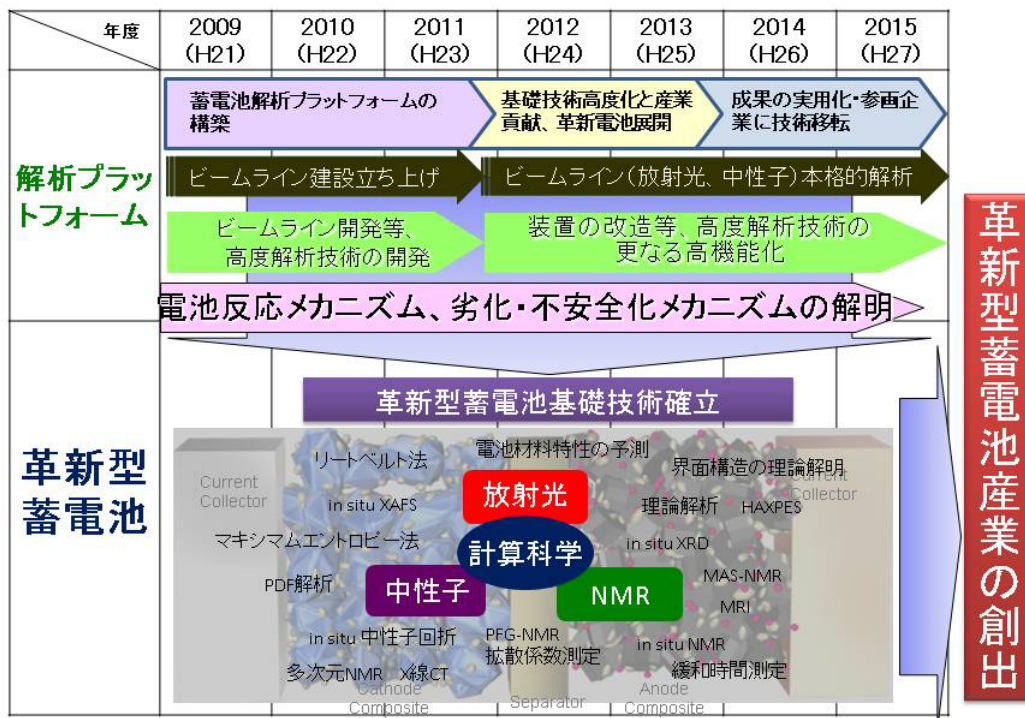


図 3.2-1-1 高度解析技術の研究開発ロードマップ

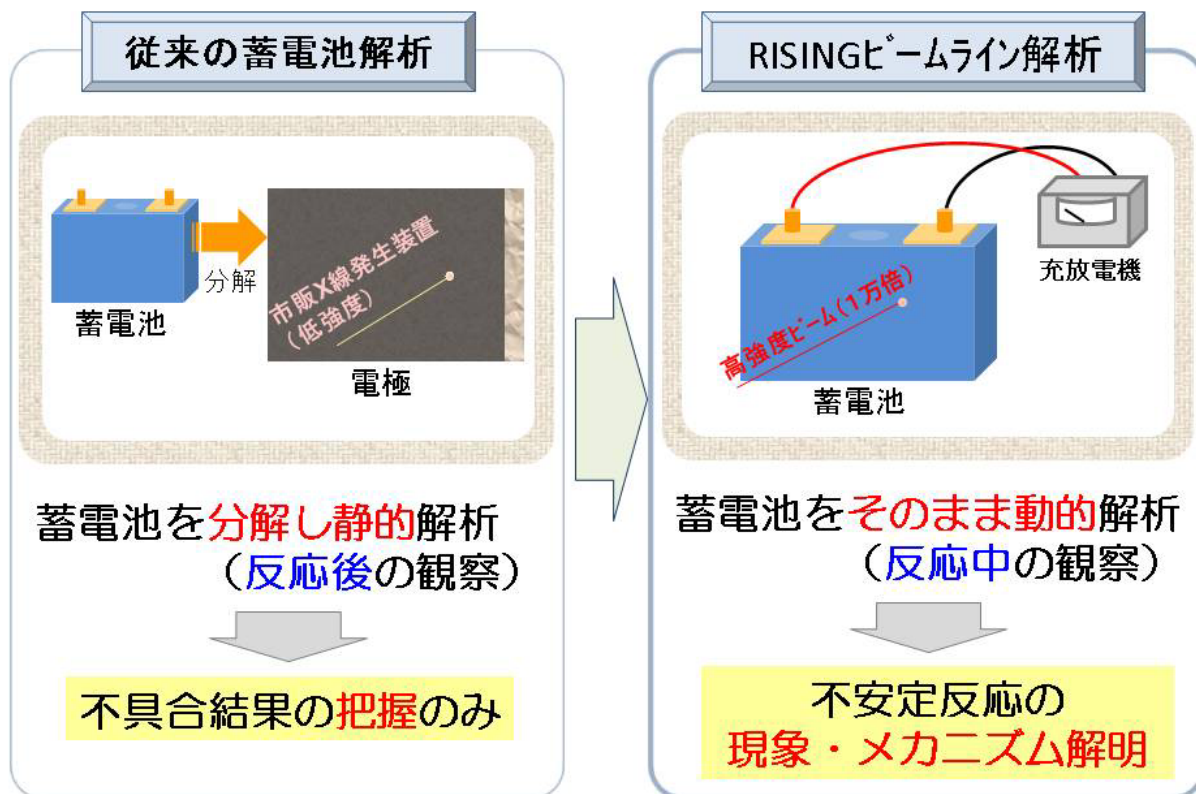


図 3.2-1-2 従来の蓄電池解析と RISING ビームライン解析の比較

表 3.2-1-1 蓄電池に生じる現象・その与える影響と、高度解析のアプローチ・アウトプット

		合剤電極	一次粒子	界面・局所/電子構造
現象		反応分布 塩濃度分布 電子伝導 形態変化	結晶構造変化 相変化 イオンダイナミクス 形態変化	皮膜形成 結晶欠陥 脱溶媒和 局所構造破壊 非晶質化
電池特性に与える影響		耐久性 出力 温度特性	容量 耐久性 出力 安定性	出力 耐久性 安定性 温度特性
高度解析におけるアプローチ	放射光	◎マイクロ XAFS 2次元 QXAFS X線 CT	○時分割 XRD・XAFS 軟 XAS	◎全反射 XAFS 深さ分解 XAFS HXPES
	中性子	○マクロ形態解析	◎回折像解析 リチウムの分布	○原子対相関関数解析
	NMR	◎MRI 電池可視化	○同位体利用解析 拡散測定 緩和時間測定	◎点欠陥解析 異種核相関法
	計算	○物質・熱輸送シミュレーション	○粒成長シミュレーション	◎量子化学計算 分子動力学シミュレーション
材料革新アウトプット		電極形成法、セル形成法、反応分布制御	バルク材料設計	表面被覆 添加剤
革新電池アウトプット			可逆性の確保	界面制御

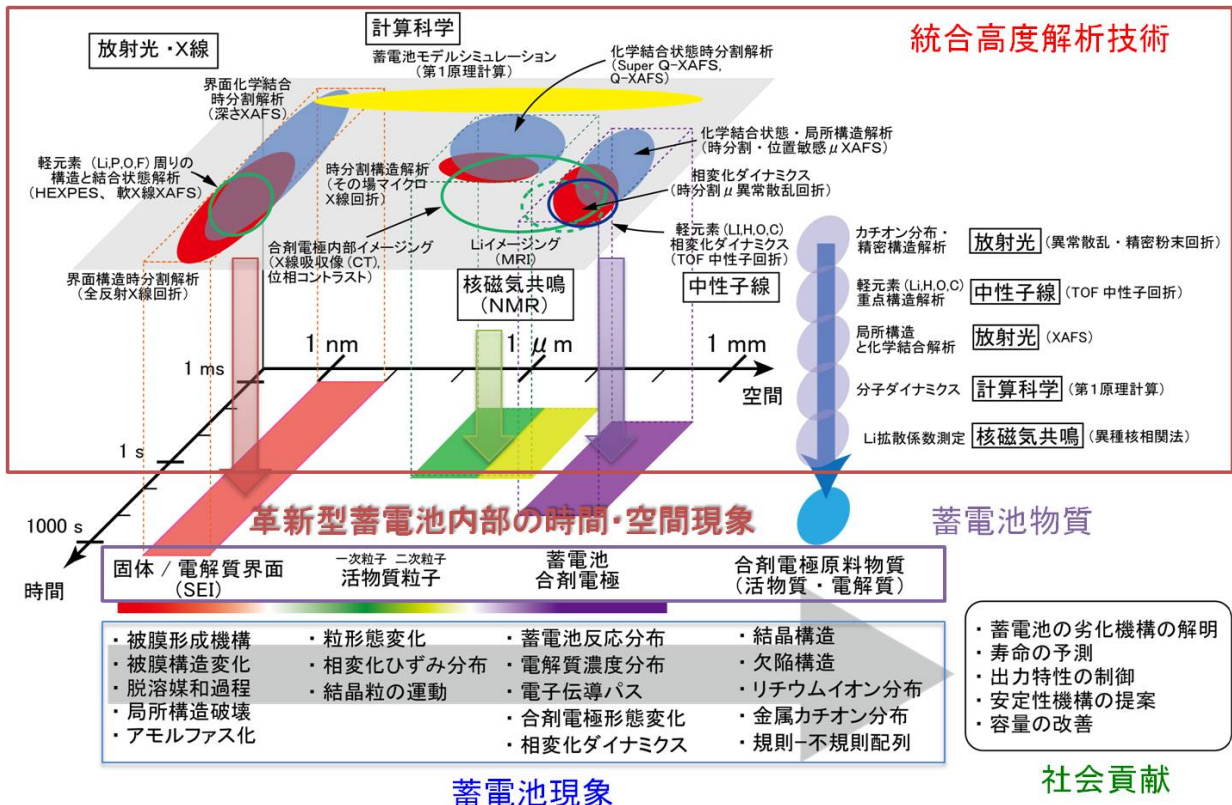


図 3.2-1-3 高度解析技術による蓄電池内部の時間・空間現象の多面的解析

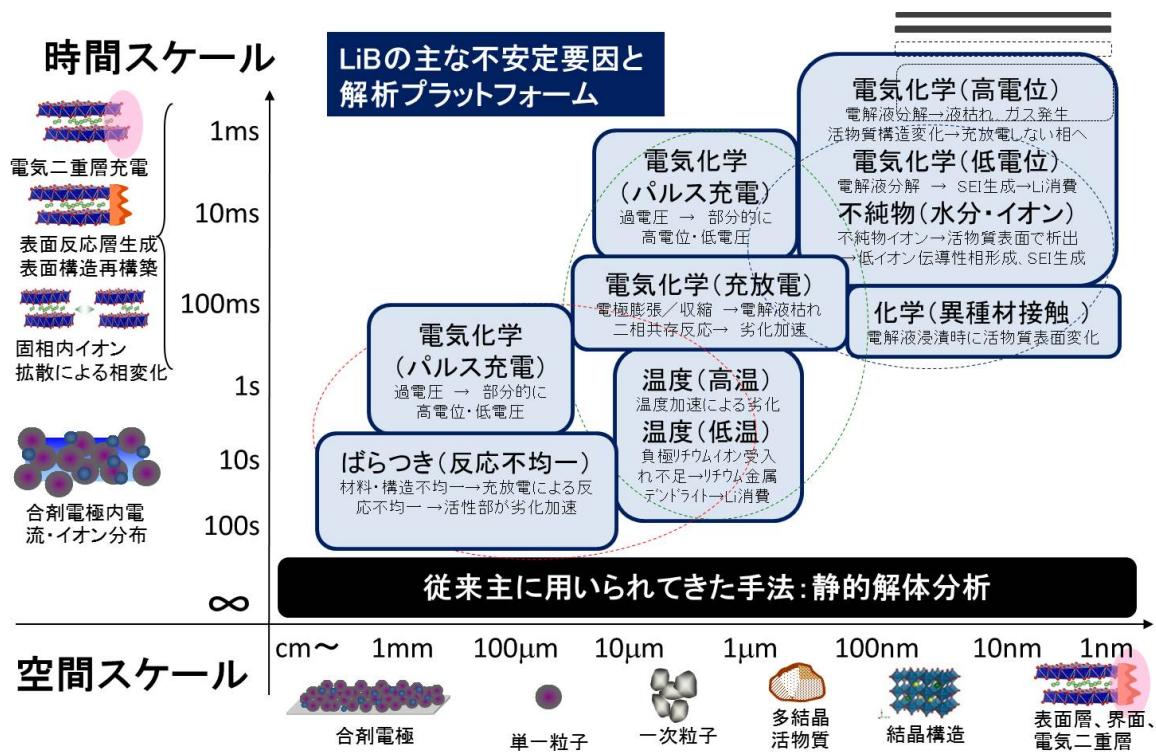


図 3.2-1-4 LIBの主な不安定要因

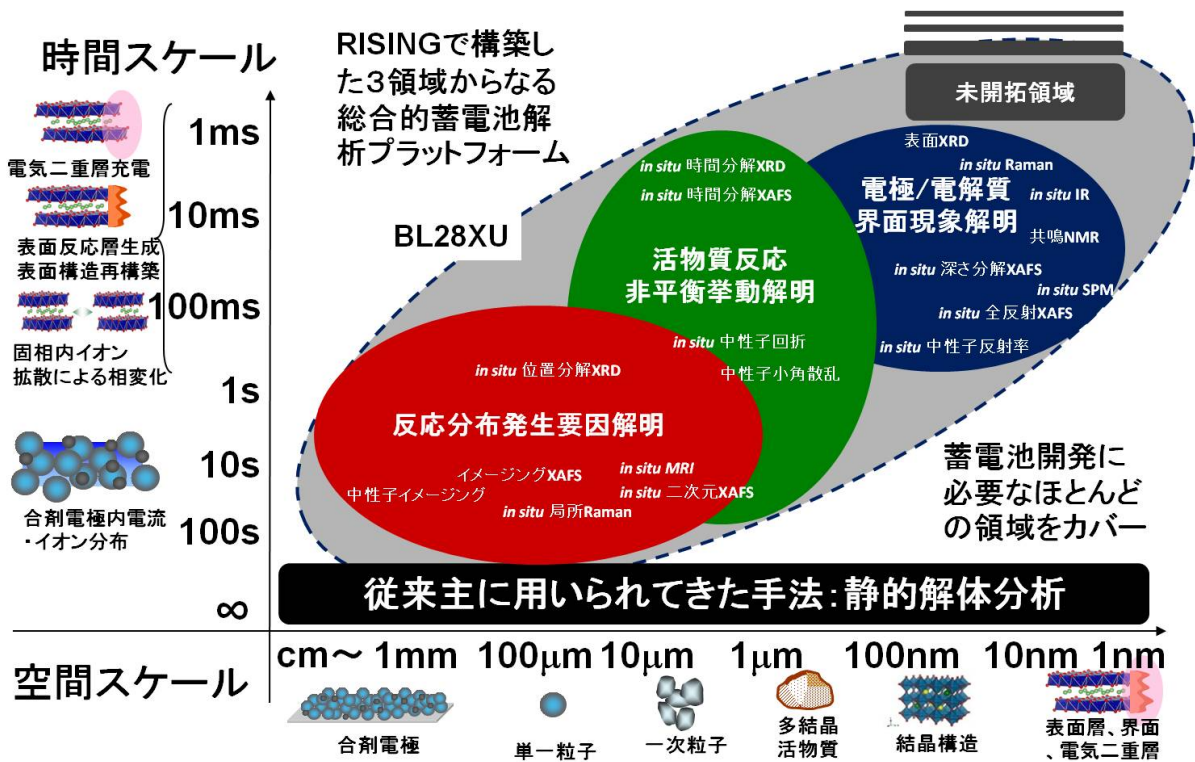


図 3.2-1-5 高度解析技術の時間・空間スケール

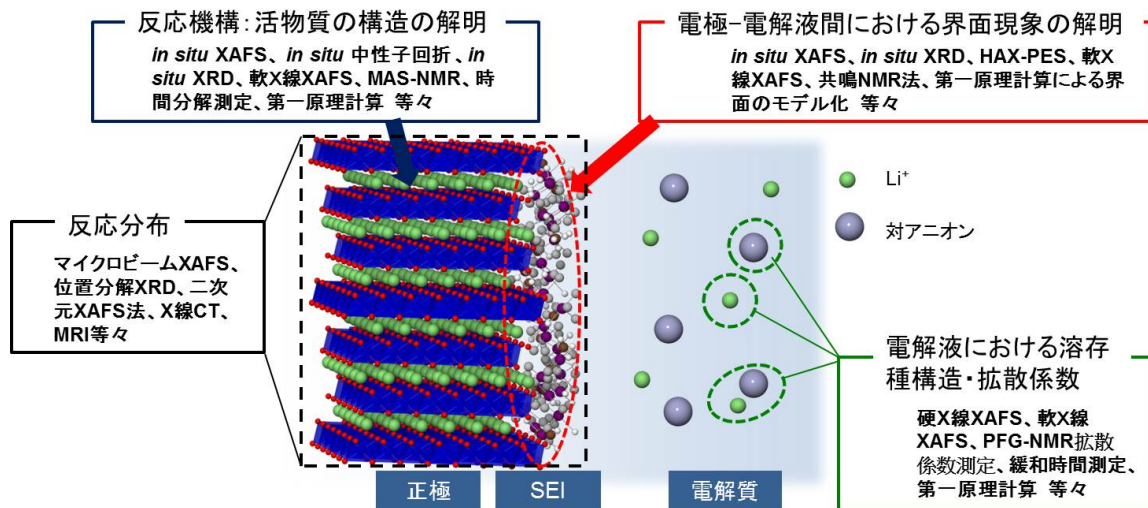


図 3.2-1-6 高度解析技術の貢献イメージ

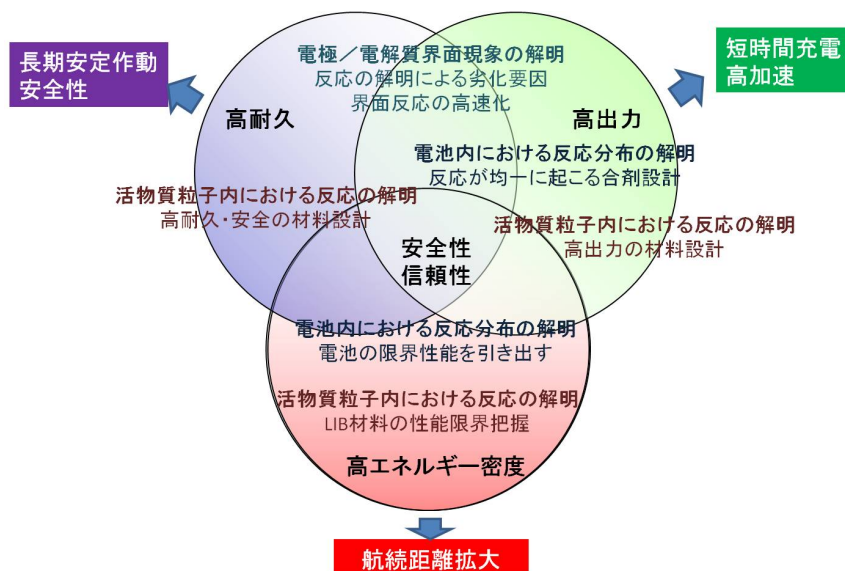


図 3.2-1-7 高度解析技術の貢献イメージ

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

- オンリーワン蓄電池技術の国際競争力を維持・発展させる新規解析手法の開発**
 国際競争力を維持発展させるために、新たな蓄電池開発に必要な新規解析技術の開発を進め、他の追随を許さないオンリーワン蓄電池計測技術を先鋭化
- 解析技術利用による産業貢献**
 高度解析技術の技術展開により、現行電池系の改良に向けて産業をサポート
- 革新型蓄電池(RISING目標)実現への貢献**
 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実証に向け、高度解析技術を活用

図 3.2-1-8 蓄電池解析プラットフォームのアウトプットイメージ

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 3.2-1-9 に示す。

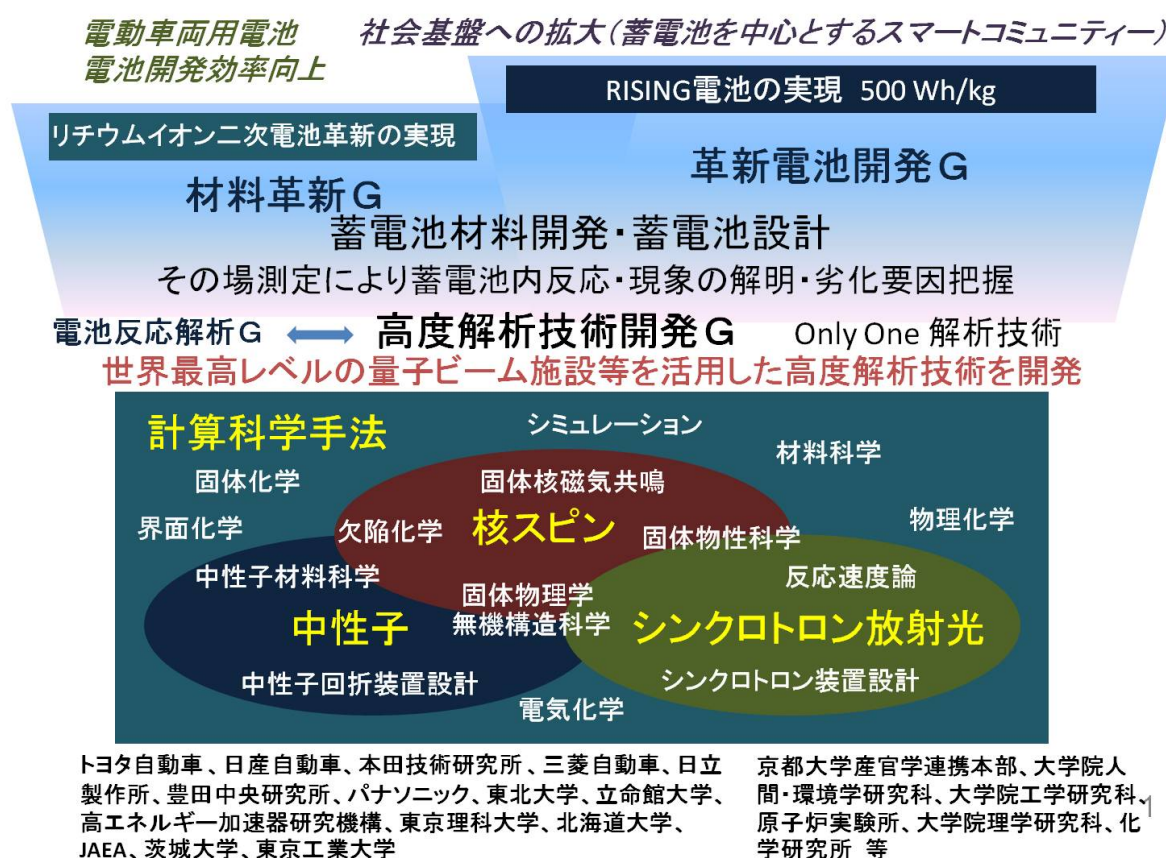


図 3.2-1-9 高度解析技術開発グループの組織

構成メンバー内の迅速・確実な情報共有に向けては、年 4 回の幹事会に加えて数回の技術分野別ワーキンググループを開催し、教員および研究員からの発表形式で最新技術成果のフィードバックを行い、また今後の方針に関する意見交換を行っている。高度解析技術開発グループの活動支援を通じて、最新技術の普及を進めている。これらの活動により、産学官プロジェクトとしての一体感を醸成しつつ、課題の共有、構成員の解析能力の向上、開発した技術の迅速な産業展開を進めている。放射光・中性子に加えて、NMR および計算科学の点でも、企業要望に応じて技術展開を図っている。

なお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。

また多方面から既知材料 LiCoO_2 の解析を同時並行的に進めた結果、解析技術の相補関係性を明らかにすることができている。例えば XRD と中性子回折で重元素と軽元素の詳細情報を得る、PES と NMR により電極表面皮膜成分を調べる、XAFS スペクトルを計算科学で扱って比較検討する等、数多くの複合的な知見が得られつつある。

これらの解析手法およびそれにより得られたコンセプトを統合し、大容量（多電子反応）が期待できる Li_2MnO_3 関連系や、ナノ材料等への展開を進め、蓄電池反応メカニズムの解明に資している。今後は材料革新および革新型蓄電池開発への技術展開を進め、従来手法では到達不可能な高いプロジェクト目標へと至り、自動車産業・電池産業への貢献を進めていく。

以上の結果として、表 3.2-1-2 に示す通り、平成 22～23 年度目標は全て、平成 24 年度目標も殆ど達成し、平成 25 年までの中間目標も平成 24 年度末時点で部分的に達成しており、残った目標も平成 25 年度末までの達成を見込んでいる。

表 3.2-1-2 目標と達成成果の詳細

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

年度	目標	研究開発成果	達成度
平成 22 年度	劣化試料の X 線吸収(XAFS)、回折手法(XRD)、光電子分光(PES)による解体解析から得られた化学構造変化測定結果と、劣化試験条件との関係を考察	XAFS、XRD、PES を用いて電池電極の解体分析を行い、表面とバルクの挙動の違いによる電極劣化および表面層 (SEI) 形成による劣化の機構を整理	達成
平成 22 年度	蓄電池作動条件下での活物質/電解質界面領域から活物質バルクに至る構造情報を 10 nm 以下の深さ分解能で取得	2次元検出器 PILATUS を用いた測定手法の開発により深さ分解能 3nm の電極構造情報取得を実現	達成
平成 22 年度	K-B ミラーを用いてビームを集光した XAFS 測定で、蓄電池作動条件下での合材電極内の活物質の電子・局所構造を 1 μm 以下の空間分解能で取得	合剤電極内の正極活物質を縦 0.8 μm x 横 1.3 μm のビームサイズで測定することに成功	達成

平成 22 年度	時間分解 in situXAFS 測定を行い、透過法用 in situXAFS 測定、蛍光法用 in situXAFS 測定のいずれについても、100 ms 以下の時間分解能で蓄電池反応を解析	透過法用・蛍光法用ともに in-situXAFS 測定で 100ms 以下の XAFS スペクトルの取得に成功	達成
平成 22 年度	in situXRD 測定セルの基本設計を完了	ラミネート封止した状態で XRD 測定が可能なセルを開発、測定に成功	達成
平成 22 年度	蓄電池用の X 線位相コントラストおよび吸収コントラストによるイメージング測定用セルの基本設計を完了	両方の測定セルを基本設計を完了	達成
平成 22 年度	SPring-8 に建設する蓄電池の in situ 測定に特化した専用ビームラインの蓄電池専用ビームライン光学系機器、蓄電池専用ビームライン基幹チャンネル機器、蓄電池専用ビームライン挿入光源機器の仕様詳細を確定	仕様詳細を確定、発注を開始	達成
平成 23 年度	X 線吸収(XAFS)、回折手法(XRD)、光電子分光(PES)による材料革新・革新型蓄電池開発グループ劣化試料の化学構造変化の測定と解析	材料革新グループで進めている電極被覆手法の劣化抑制に対する効果を解体解析および in situ 法で確認	達成
平成 23 年度	深さ方向の分解能を有する in situXAFS 測定で合剤電極の厚さ方向の反応分布を分解能 1 μm 以下の分解能で取得	縦 0.8μm x 横 1.3μm のビームサイズで合剤電極の深さ方向の電極反応状態の解析に成功	達成
平成 23 年度	K-B ミラーを用いたビームを集光で合剤電極系に対し空間分解能 1 μm 以下の XAFS 測定を実現	縦 0.8μm x 横 1.3μm のビームサイズで合剤電極の水平方向の電極反応状態の解析に成功	達成
平成 23 年度	活物質中のイオンの拡散に伴う結晶構造変化を 10 ms の時間分解能で測定できる in situXRD 測定技術構築	専用ビームラインでの in situ XRD 測定により 10ms 時間分解能で試料温度制御下、回折パターンの取得に成功	達成
平成 23 年度	X 線 CT 等のイメージング手法の解像度向上、電池反応進行時の情報を得る解析法として確立	イメージングで測定部位による電池反応進行の差異情報の取得に成功	達成
平成 23 年度	SPring-8 に建設する蓄電池の in situ 測定に特化した専用ビームラインを完成、年度後半を目処に測定実施	物品調達および工事は順調に進行、達成見込み	達成
平成 24 年度	専用ビームラインで、スクラバー式ドラフトチャンバー、グローブボックスを含む実験装置を設置、実電池解体解析を実施	実験ハッチ 1 内の X 線光軸上にグローブボックス、管理区域内ビームライン測定準備室にグローブボックスとドラフト、管理区域	達成

		外にドライルーム、グローブボックスを設置。	
平成 24 年度	専用ビームラインで、深さ方向の分解能を有する in situ XAFS 測定を最適化、高度化し、同一試料の反射率測定、全反射 XAFS 測定実施、深さ方向 10 nm 以下での電極/電解質界面構造情報取得、蓄電池 in situ 測定のため、専用ビームラインで、充放電測定 (0.5 A レンジ・並列 5 ch 以上) とインピーダンス変化計測実施	同一試料の反射率測定と全反射 XAFS 測定に成功。深さ分解で 10nm 以下の測定に成功。充放電測定とインピーダンス測定をしつつ、ビームラインでの in situ 測定は、多数試料に渡って実施。	達成
平成 24 年度	専用ビームラインで、X 線全反射集光ミラーを用いビームを集光、高空間分解能 XAFS 測定可能とし、高速測定と組み合わせ、空間分解能 1 μm、時間分解能 100 ms の測定確立。in situ XRD 測定では、10 μm 空間分解能で秒からサブ秒の時間分解測定可能な計測技術構築、分オーダー変化計測した静的構造解析結果と組み合わせ	空間分解能 0.4×0.6μm、秒オーダーの XAFS 測定に成功。時間分解能 100ms も平成 25 年度に達成見込み。	達成
平成 24 年度	専用ビームラインで、時間変化測定を実現するために、波長分散 XAFS において 1 ms 以下の時間分解能を実現	波長分散 XAFS は計画変更で実施せず。	—
平成 24 年度	専用ビームラインで、エネルギー可変な平行 X 線光学系によって、透過法による二次元 X 線イメージング手法構築、露光時間 0.3 秒で空間分解 10 μm 測定実施。斜入射蛍光 X 線イメージングモードでは、空間分解能 10 μm で、秒間 30 コマのビデオレートで電池電極構成の遷移元素の反応分布情報取得、照射 X 線エネルギーを掃引し蛍光 X 線イメージング取得。透過法、蛍光法共に高速マイクロ XAFS 実現	透過法二次元イメージング手法構築において、露光時間 300ms で 2μm の空間分解能測定に成功、エネルギー掃引も行う。斜入射蛍光 X 線イメージングモードも実施し、空間分解能 6μm で秒間 30 コマで反応分布情報取得に成功。エネルギー掃引は実施可能状態だが、試料の優先順位の関係で実施せず。	達成見込み (平成 25 年度 早々)
平成 24 年度	専用ビームラインで、HAX-PES 法を高度化、8 keV の X 線でエネルギー分解能 80 meV、ビームサイズ 30μm、検出深さ 10nm を実現	調整が遅れているが、平成 25 年度早々に達成見込み。	達成見込み (平成 25 年度 早々)
平成 24 年度	専用ビームラインで、対相関関数解析を電極/電解質界面構造解析に適用させた手法完成	30keV の高輝度高エネルギーを活かして全散乱実験を実施し、手法開発の目標を達成した。	達成

平成 24 年度	SR センターで、材料革新・革新型蓄電池開発グループの蓄電池材料構造解析に資するカルコゲン系電池材料の大気非暴露軟 X 線 XAFS 技術確立	小型トランスファーベッセルを開発し、大気非曝露状態で、様々な電池材料の軟 X 線 XAFS 測定が可能になった。	達成
平成 24 年度	SR センターで、ヘリウム大気圧下の液体試料 XAFS 測定に電極セルを組み込み、in situ 測定手法確立。エネルギー領域は第 3 周期元素の K 吸収をカバーし、エネルギー分解能 0.5 eV、ビームサイズ数 mm ² 、測定時間 10 分、電圧 ($\pm 10\text{ V}$) 印加状態で、電位による化学結合状態の変化を識別	電極セルを用いた in situ 測定手法は確立した。ビームサイズ 4 mmH x 1 mmV の単色光を用いて、電圧印加状態での測定が可能になった。	達成
平成 24 年度	SR センターで、湾曲分光結晶を用い、10 mm 以上の電極領域に対して空間分解能 100mm 以下で、Mn から Cu の K 吸収端のエネルギー領域 (それぞれ約 150 eV 幅) の同時測定技術確立、多次元 XAFS 解析システムは、数億ピクセルの XAFS データを 1 分以内に画像化	XAFS 解析システムは 1 分以内の画像化を達成、SR センターでの DXAFS ビームライン建設・湾曲分光結晶を用いた測定技術確立は達成見込み	達成見込み(平成 25 年 5 月末)
平成 25 年度	専用ビームラインで、材料革新・革新型蓄電池開発グループ開発の蓄電池材料について、材料物性と電池特性関係を解明する解析 5 種以上実施	実施可能な状態、達成見込み	達成見込み
平成 25 年度	専用ビームラインで、1ms 以下の時間分解能の波長分散 XAFS 測定をの in situ 測定手法確立、蛍光法 XAFS では 1%濃度の希薄試料測定をミリ秒時間分解能で得る手法完成	波長分散 XAFS は計画変更で実施せず	—
平成 25 年度	専用ビームラインで、半導体検出器を用いた X 線回折測定により、電極反応中電極活物質からの 10 μm オーダーでの in situ XRD 構造解析手法を実現	専用ビームラインで、半導体検出器を用いたエネルギー分散型共焦点 in situ XRD 法により、合剤電極断面中の 10 ミクロンオーダー反応分布の解析に成功	達成
平成 25 年度	SPring-8 で、X 線ラマン測定を大気圧下で非解体の電池内の第二周期に属する軽元素について行う手法完成	X 線ラマン測定は計画変更で実施せず。	—
平成 25 年度	専用ビームラインで、蓄電池正極活物質化学状態識別反応分布可視化装置による X 線イメージング手法で、電池電極を構成する遷移元素の三次元反応分布情報を 1 μm 以下の分解能で得る手法完成	薄膜の三次元イメージング手法を平成 25 に確立する予定。	達成見込み

平成 25 年度	専用ビームラインで、硬 X 線光電子分光法において、入射角度変化を高精度化、深さ方向の情報を 10nm オーダーでより詳細に得る技術完成、長さ 3mm の試料表面を 100 mm の空間分解能で同時測定可能	平成 25 年度に、目標値を上回る空間分解能を実現見込み	達成見込み
平成 25 年度	SR センターで、電極表面の化学構造変化を、電解液で濡れた状態で調べるための軟 X 線 XAFS 実験を、圧力 200Torr (約 27kPa) 以下で実施できる技術確立	イオン液体試料での実験を開始しており、マイクロビーム化と合わせることで、見通しをたてた。	達成見込み(平成 26 年 3 月)
平成 25 年度	SR センターで、素子サイズ数十 μm 角の二次元検出器を導入、分光結晶湾曲機構や姿勢制御機構と組合せ蓄電池化学状態識別イメージング測定装置完成、約 20mm の一次元領域を数十 μm の空間分解能で解析、Mn から Cu の K 吸収端エネルギー領域で、1 秒以下の時間分解能での一次元イメージング時間分解 X 線吸収法開発	一次元イメージング DXAFS 用湾曲分光結晶の設計を開始、システムの構築を平成 25 年度に実施	達成見込み(平成 26 年 3 月)

中性子をプローブとする高度解析技術開発

年度	目標	研究開発成果	達成度
平成 22 年度	中性子回折を用いた充放電後 ex situ 粉末測定条件の確立、導電助剤、結着剤の影響を除いた合剤中の電極材料の構造解析法の検討	測定条件・解析法の確立を完了	達成
平成 22 年度	中性子蓄電池正極活物質構造 in situ 解析用セルの設計を完了、in situ 測定に必要な解析用機器の仕様を確定	セル設計・解析機器仕様確定ともに完了	達成
平成 22 年度	中性子蓄電池部材構造解析用基盤機器の仕様を確定	仕様確定を完了	達成
平成 22 年度	グローブボックスステーションの詳細設計を完了	詳細設計を完了	達成
平成 23 年度	蓄電池の充放電時における in situ 中性子回折測定を実施、蓄電池の充放電機構、劣化機構に関する情報が得られることを確認	震災により遅延	達成
平成 23 年度	中性子回折装置を建設するために必要な解析用回折機器・機材類を購入、ビームラインの調整を開始、標準試料を用いて最高装置分解能(Dd/d)が 0.15%以下であることを確認	震災により遅延したが分解能 0.08%以下を達成	達成

平成 23 年度	中性子蓄電池部材構造解析用雰囲気制御装置の仕様を確定、設置を完了	完了	達成
平成 24 年度	充放電深度を 3 種以上変えた状態での回折図形を取得、回折図形を解析してリチウム量の定量的変化を確認。10 個以上のセルについて、オフビームでの継続的な電気化学測定と温度経時変化の測定・記録を可能とする設備整備を完了	in situ 測定を実施しており、達成見込み	達成
平成 24 年度	低温冷凍設備と雰囲気制御型炉を開発し、蓄電池材料の結晶構造パラメータの 10 K 以下の低温から 1000 K 以上の高温までの温度依存性を測定できる設備環境を確立	現状で 20K~800K までは達成	達成見込み(平成 25 年 年度上半期)
平成 24 年度	革新型蓄電池研究棟内における実電池の解体・化学処理を可能とする設備整備を完了	完了	達成
平成 24 年度	試作した解析ソフトを用いて、標準物質や蓄電池材料等の構造解析を実施し、MEM 解析による核密度分布を視覚化	完了	達成
平成 24 年度	標準物質に対して室温で回折データを収集、補正後、リートベルト解析し、結晶構造パラメータが原子変位パラメータも含めて得られることを確認、格子定数 0.1% 以下の精度で得られる環境整備を完了	完了	達成
平成 25 年度	回折マッピング測定による同一セル内で 3 個所以上の結晶構造分布を測定・解析できる技術開発を完了	試験可能な状態、達成見込み	達成見込み
平成 25 年度	電気化学反応中測定により、0.1 C 以上の電流レートで蓄電池電極材料回折図形を取得、回折図形を解析し結晶構造変化を確認	完了	達成
平成 25 年度	蓄電池電極材料の結晶構造パラメータの雰囲気依存性を測定	仕様検討を開始しており、達成見込み	達成見込み
平成 25 年度	蓄電池電極材料の合成過程を観測、結晶構造パラメータの変化を観測できる技術開発を完了	検討中	達成見込み
平成 25 年度	非晶質材料の構造解析を実現	テストデータを取得済み、達成見込み	達成見込み
平成 25 年度	結晶の局所構造解析（結晶 PDF 解析）ソフトウェアを開発、蓄電池電極材料に対し解析を実施し、リートベルト解析から得られる平均構造と合わせた解析機能確立	検討中	達成見込み

平成 25 年度	前年度までに導入した中性子回折 in situ 測定機器のリモート制御実現	検討中	達成見 込み
-------------	---------------------------------------	-----	-----------

核スピンをプローブとする高度解析技術開発

年度	目標	研究開発成果	達成度
平成 22 年度	(1) 超高磁場(14T 以上)の NMR・MRI システムの開発 均一磁場範囲 20mm ³ 以上、磁場ドリフト 10Hz/時間以下	(1) 均一磁場範囲 20mm ³ 以上、磁場ドリフト 10Hz/時間以下	達成
平成 22 年度	(2) 高磁場(9.4T)NMR・MRI システムの開発 NMR・MRI により検出した結果とイメージ・ラマン法、X 線 CT 法による画像計測結果とを比較し、NMR・MRI 法の長短を明確にする	(2) イメージ・ラマン法では NMR 法では可能なセル内部の電解液の三次元把握が出来ないこと、X 線 CT 法では電解液のみを選択的にとらえることが出来ないことが明らかとなり、NMR 法の重要性を明確化した。	達成
平成 22 年度	(3) 超高磁場蓄電池固体材料解析高分解能 NMR システムの開発 多核用固体高分解能 NMR プローブにつき、MAS 回転速度 30kHz 以上、周波数範囲 600MHz~20MHz	(3) MAS 回転速度 40kHz、周波数範囲 600MHz~20MHz	達成
平成 22 年度	(4) 超高磁場蓄電池多核用拡散係数測定装置の開発 プロトンおよびリチウム核に対して、拡散係数の測定可能範囲 10 ⁻⁴ cm ² /s~10 ⁻⁸ cm ² /s を実現	(4) 拡散係数の測定可能範囲 10 ⁻⁴ cm ² /s~10 ⁻⁹ cm ² /s を実現	達成
平成 22 年度	(5) 超高磁場 in situ NMR・MRI システムの開発 プロトンおよびリチウム核の分布状態を解析できるシステムの立ち上げ	(5) プロトンおよびリチウム核の分布状態を解析できるシステムの立ち上げを完了	達成
平成 23 年度	(2) 高磁場(9.4T)NMR・MRI システムの開発 マイクロ MRI システムを用いた、イメージング測定の実証測定	(2) モデルリチウムイオン電池を充放電下で画像取得可能な手法の確立	達成
平成 23 年度	(3) 超高磁場蓄電池固体材料解析高分解能 NMR システムの開発 多核用固体高分解能 NMR プローブにつき、平成 22 年度目標の感度・分解能を 2 倍にする	(3) 常磁性試料の測定に選択励起法を適用することにより、通常測定の 2 倍以上の感度と分解能の向上を実現	達成

平成 23 年度	(4) 超高磁場蓄電池多核用拡散係数測定装置の開発 低温度(-60°C)・低拡散係数(10^{-10} cm ² /s 以下)までの測定技術の開発	(4) 低温度(-60°C)・低拡散係数(10^{-10} cm ² /s)	達成
平成 23 年度	(5) 超高磁場 in situ NMR・MRI システムの開発 プロトン 100 μ m、リチウム 200 μ m の空間分解能	(5)プロトン 180 μ m、リチウム 350 μ m の空間分解能	達成
平成 24 年度	モデルリチウムイオン電池を対象とした MRI/NMR 解析手法の改良を行い、電解液の劣化や正極の磁性を反映した機能強調画像 MRI に関する研究を行う	MRI を用いた電池材料解析手法の開発で、T ₁ 、T ₂ 、磁性を反映した画像取得法の改良を行い分解能 50 μ m 以下の機能強調画像取得を達成、充放電特性や劣化に影響を及ぼす合剤正極反応分布解析技術確立	達成
平成 24 年度	ノイズ除去技術や高速撮像法を改良し電気化学反応下での MRI/NMR 測定の高速度と高画質化を可能にする	in-situ MRI システムの改良で、ノイズ処理や高速撮像用パルス系列を用い、1 スキャンあたり 2 分以内の測定を達成	達成
平成 24 年度	高磁場勾配プローブを用いた拡散係数測定法の開発 セパレータ中の電解液等の不均一試料や固体電解質を対象とした ¹ H および Li 拡散過程の研究手法を開発する	高磁場勾配プローブを用いた拡散係数測定法の開発で、固体電解質を対象としたリチウムイオン拡散係数測定を達成/ 空間的に不均一な試料中で、1 mm 以下の分解能で不均一性を観測できる測定法確立	達成
平成 24 年度	低磁場 NMR システムの開発 東北大学設置の 4.7T(200MHz)NMR 装置に遷移系列元素試料用低磁場 MAS-NMR システムを導入することにより京都大学設置の高磁場 (14T) MAS-NMR による実験との比較を行う。低磁場 NMR と高磁場 NMR との比較を行い、正極の磁性の影響を抑えた高分解能 NMR 測定法を開発する	低磁場 NMR システムの開発で、遷移金属含有電極材料を対象とした MAS-NMR 測定を回転速度 20 kHz 以上で実現	達成見込み(平成 25 年度早々)
平成 24 年度	固体高分解能 NMR システムの改良で、温度可変装置を導入し試料温度-30°C~+70°Cまで可変、気密試料管や液体窒素酸化システムを用い、水分に不安定な試料測定実現	システムの構築など目標に掲げた装置の改良を行い、充放電を行った負極材料の測定を実施した。3 日程度はスペクトルに変化がなく、試料の安定性に問題なく測定ができることを	達成

		確認した。	
平成 24 年度	固液共存系の試料における固体高分解能 NMR 測定法の開発で、高速試料回転(MAS) を固液共存試料で行う気密試料管を導入、導入済みの 4φ 試料管用 MAS プロブを用いて測定し、10 kHz の回転速度を実現	正極材料+電解液の固液共存試料について 10kHz の回転速度を実現	達成
平成 24 年度	in situ NMR システムの開発で、多核 NMR 用充放電過程並列観測システムと H23 年度開発の電極を装備した $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 二重共鳴法プロブを用い in situ $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 二重共鳴測定実現	充放電 in situ $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 同時観測を実現	達成
平成 25 年度	新規機能強調画像法の開発 東北大学において、MRI 機能強調画像処理システムを開発し電池の各種特性を診断する新たな機能強調画像法を開発する	T1、T2、磁性を反映した画像取得法の改良を行い分解能 50 μm 以下の機能強調画像取得を達成する。充放電特性や劣化に影響を及ぼす合剤正極の反応分布解析技術を確立する	達成見込み
平成 25 年度	in-situ MRI/NMR システムの改良 実用的な NMR・MRI 診断解析システムとして NMR・MRI 計測速度の改良を行う また実用電池を目標とした in-situ NMR を開発するため、蓄電池その場観測用 NMR サーフェスプロブを導入し、実用電池向けの測定手法を開発する	in-situ MRI/NMR システムの改良で、リアルタイム (2 フレーム/秒) の高速測定手法実現 / ラミネートセルを対象に、シグナル強度や化学シフト変化等を観測するサーフェスプロブの構成・計測パルス系列開発完了	達成見込み
平成 25 年度	拡散係数測定手法の高度化 東北大学において、24 年度に開発した高磁場プロブを用いた拡散係数測定法を高度化し、固体電解質や混合試料用の NMR 拡散係数測定システム・解析手法の高度化を行う また、多核種拡散測定用 NMR 磁場勾配システムを開発・導入し ^1H 、 ^7Li 以外の核種の拡散係数測定を可能にする	固体電解質中の Li 拡散係数用新規パルス系列開発/ ^1H 、 ^7Li 、以外の核種計測が可能な多核用プロブを導入し、 10^{-9} から 10^{-14} (m^2/s) の範囲の拡散係数測定を実現	達成見込み
平成 25 年度	低磁場 NMR システムの開発 24 年度に開発した低磁場(200MHz)NMR プロブを用いて実用電池に用いられる正極材料を測定し、充放電過程での構造変化、Li の局所構造解析を観測する。	回転速度 30 kHz 以上の低磁場 (201 MHz)MAS-NMR 測定を実現。低磁場 NMR による高分解能化と高速回転による高分解能化を利用した蓄電池正極向けの低磁場 NMR 測定法を確立。	達成見込み

平成 25 年度	^6Li 含有量が天然存在比(7.4%)以上の電極試料作製方法確立、含有量>30%を達成、導入された同位体過多正極剤と電解質の混合系試料を用い、部位特異的測定や交換を研究する測定法確立	^6Li 含有量が 30%以上である Li_2MnO_3 や LiMn_2O_4 を作製し、NMR 測定を実施。また、in situ 測定では ^6Li 含有量が 30%以上の Li 金属や電解液を用いた測定を実施し、 ^6Li や ^7Li の電極・電解質間の交換を観測出来ることを示した。	達成
平成 25 年度	固体高分解能 NMR の高感度化で、MAS 速度 60 kHz 以上を実現	1.2mm MAS プロブの導入により MAS 速度 60 kHz を達成予定	達成
平成 25 年度	固液共存系の試料における固体高分解能 NMR 測定法の開発で、固体・液体の ^7Li 信号間の二次元磁化交換測定法実現と緩和時間の異なる固体-液体間を交換している ^7Li の緩和時間解析技術確立	固液共存系の試料における固体・液体の ^7Li 信号間の二次元磁化交換測定と緩和時間解析は実施したが、明確な交換は見られなかった。対象試料を検討中。	達成見込み
平成 25 年度	in situ NMR システムの開発で、充放電過程の温度変化研究の温度制御範囲として-30~70 °Cを実現	温度変化研究を目的としたプロブ改造を実施	達成見込み

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

年度	目標	研究開発成果	達成度
平成 22 年度	(1) 蓄電池材料の熱力学・速度論シミュレーション 第一原理計算による熱力学的安定性、反応経路のシミュレーションを、蓄電池材料に対して適用し、パターンフィッティング	(1)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	達成
平成 22 年度	(2) 電子分光スペクトルの理論計算 X線吸収(XAFS)等の電子分光による局所構造解析の結果を、定量的に解釈する計算手法の確立	(2)内殻空孔の量子状態まで正確に考慮して、X線吸収の理論スペクトルを計算する手法を確立	達成
平成 22 年度	(3) 電子密度・スピン密度の理論計算 対称性の高い結晶系に属する蓄電池材料に対して電子密度とスピン密度分布の結果を、定量的に解釈するためのプログラムを完成	(3)電子密度・スピン密度と格子欠陥の関係を第一原理計算により解釈する手法を開発	達成
平成 23 年度	(1) 蓄電池材料の熱力学・速度論シミュレーション 第一原理計算による LIB についての熱力学的安定性、反応経路や物質移動のシミュレーション	(1)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	達成

	シヨン		
平成 23 年度	(2) 電子分光スペクトルの理論計算 第一原理計算結果を用いて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において得られたスペクトルの物理的意味を明らかにする	(2)内殻空孔の量子状態まで正確に考慮して、X線吸収の理論スペクトルを計算する手法を確立	達成
平成 23 年度	(3) 電子密度・スピン密度の理論計算 電子密度とスピン密度分布の第一原理計算	(3)電子密度・スピン密度と格子欠陥の関係を第一原理計算により解釈する手法を開発	達成
平成 24 年度	蓄電池材料の格子欠陥を考慮した熱力学的安定性シミュレーションを、150 原子以上から構成される系で実施する技術を確立し、温度、電位、酸素分圧に対する熱力学的安定性の依存性を得る手法を完成	格子欠陥熱力学的安定性シミュレーションを、432 原子から構成される系で実施し、任意の環境因子に対する熱力学的安定性の依存性を得る手法を完成	達成
平成 24 年度	蓄電池中の活物質について、界面構造の熱力学的安定性評価手法の定式化完了、界面構造シミュレーションのモデル構築手法確立	界面シミュレーションのための界面構造モデル構築手法を確立、蓄電池内環境を考慮した界面構造の熱力学的安定性評価手法を定式化	達成
平成 24 年度	電子分光シミュレーションにおける構造モデル高度化、“その場”測定で得られる非平衡状態や特異的な局所構造の解析手法確立	蓄電池中の化学環境に対応した構造モデルの構築指針を確立し、その場測定に対応する XAFS シミュレーションを確立	達成
平成 25 年度	格子欠陥を考慮した物質移動シミュレーションを、150 原子以上から構成される系で実施する技術を確立	格子欠陥シミュレーションと物質移動シミュレーションの統合に取り組んでおり、達成の見込み	達成見込み (平成 26 年 3 月)
平成 25 年度	界面構造シミュレーションを、100 原子以上から構成される系で実施する技術を確立	手法の確立において技術的制限を排除した設計としており、76 原子のシミュレーションが完了しているため、達成の見込み	達成見込み (平成 26 年 3 月)
平成 25 年度	非平衡状態や特異的な局所構造の電子分光シミュレーションを、150 原子以上から構成される系で実施する技術を確立	界面構造シミュレーションの成果を組み込み、達成の見込み	達成見込み (平成 26 年 3 月)

(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

蓄電池内では、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、ミリ秒オーダーの固体内物質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・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上、実験室内の解析手法で明らかにできない空間/時間スケールに及ぶ部分が多く、その詳細は明らかにされていない。

そこで本研究開発では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 3.2-1-10 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 (in situ) 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 3.2-1-11 に示す。

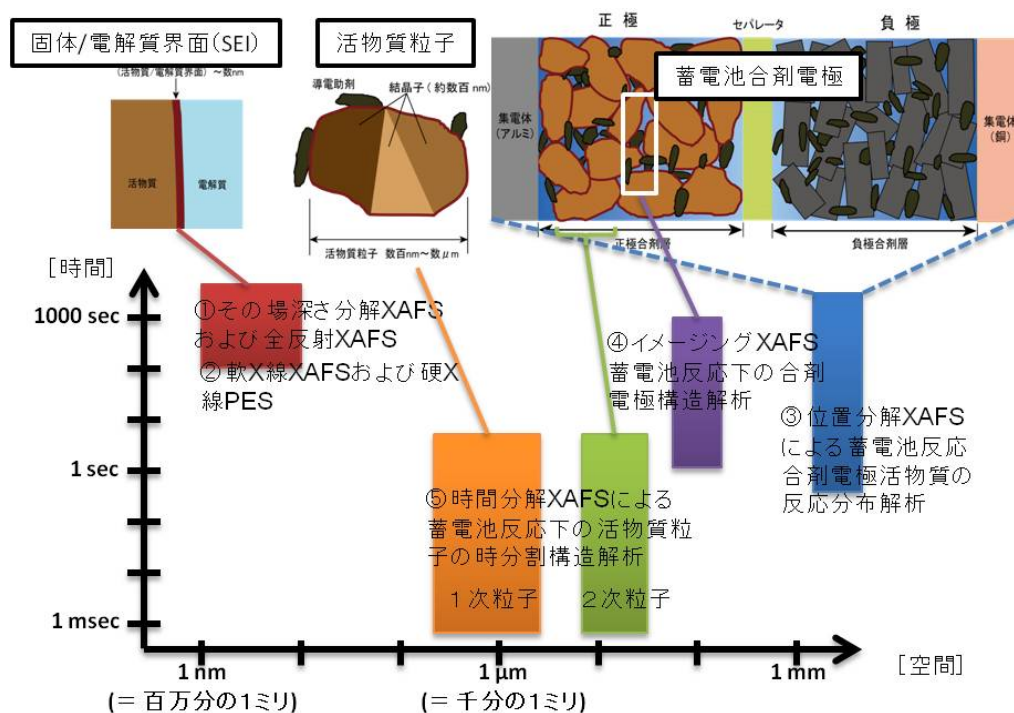


図 3.2-1-10 XAFS 分光法を用いた蓄電池反応の時間・空間分布の解析

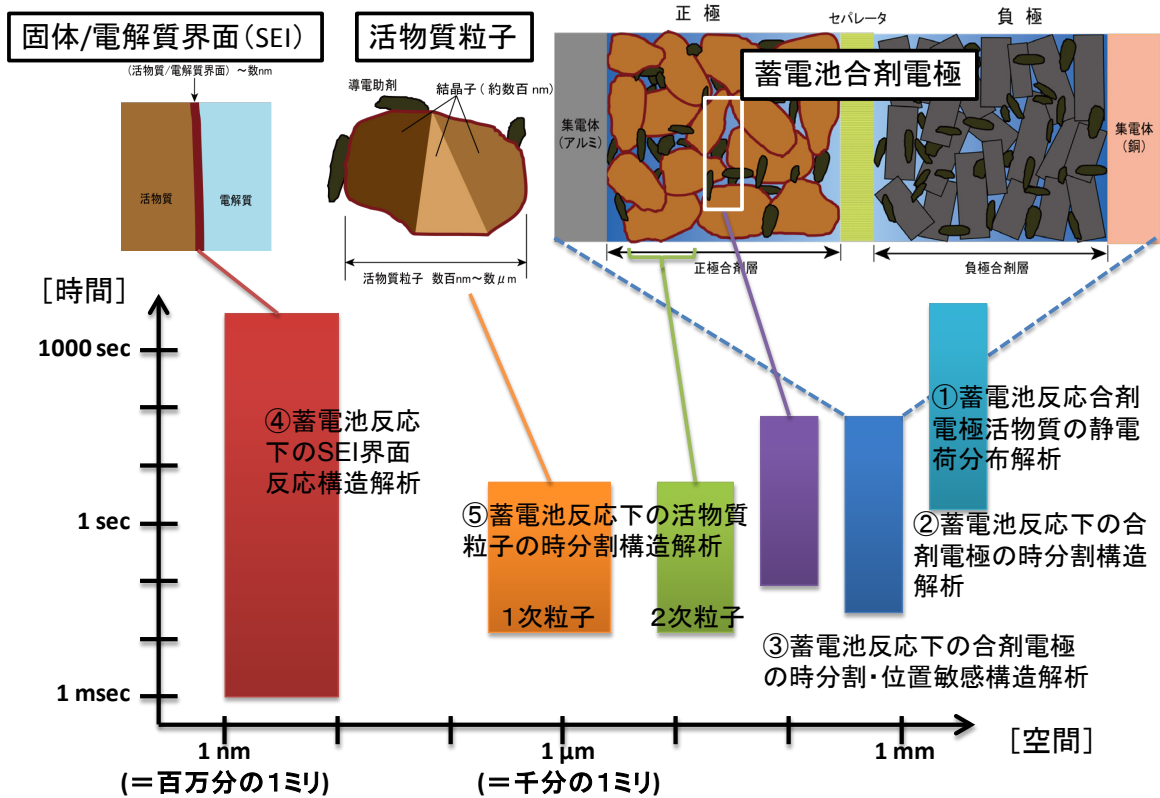


図 3.2-1-11 回折を用いた蓄電池反応の時間・空間分布の解析

② 蓄電池専用ビームライン構築

a. 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 in situ 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 3.2-1-12 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 3.2-1-13 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 3.2-1-14 にビームラインの基本仕様と構成図を示す。

以下、SPring-8 に建設する蓄電池反応下での時間分解、位置分解、in situ 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内容の詳細、平成 24 年度までの目標の達成度、平成 25 年度の目標に向けた取り組みについて詳述する。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 in situ XAFS 法および in situ XRD 法は達成し、すでにいくつかの先端的な測定や解析に成功しており、平成 24 年度までの目標についてはほぼ達成済みである。

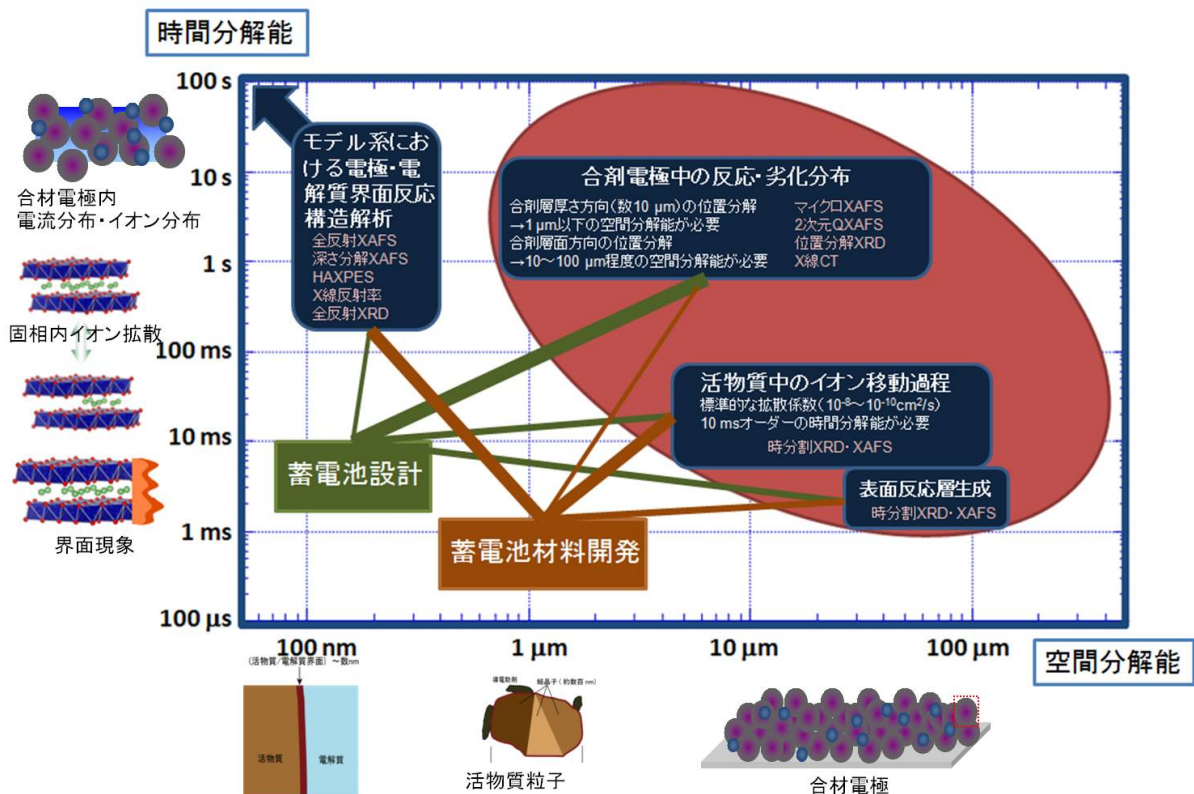


図 3.2-1-12 蓄電池反応解析に求められる時間・空間分解能

時間分解能

RISINGビームラインの時間分解能と空間分解能

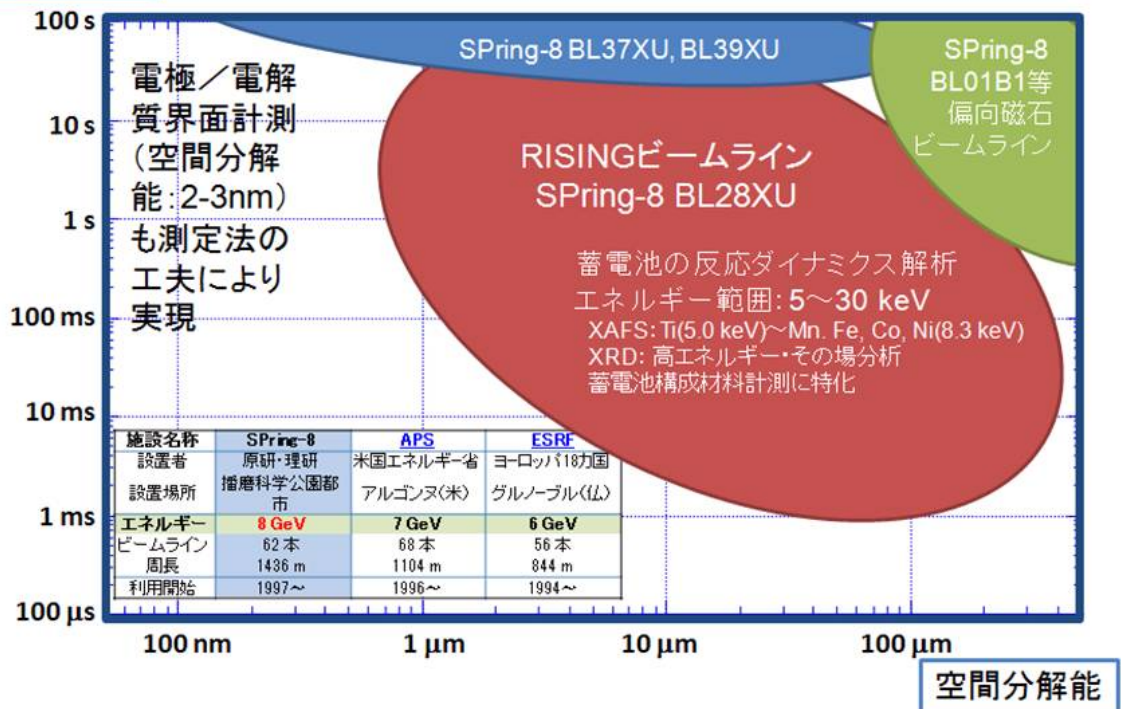


図 3.2-1-13 蓄電池専用ビームラインの位置づけ

- (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)

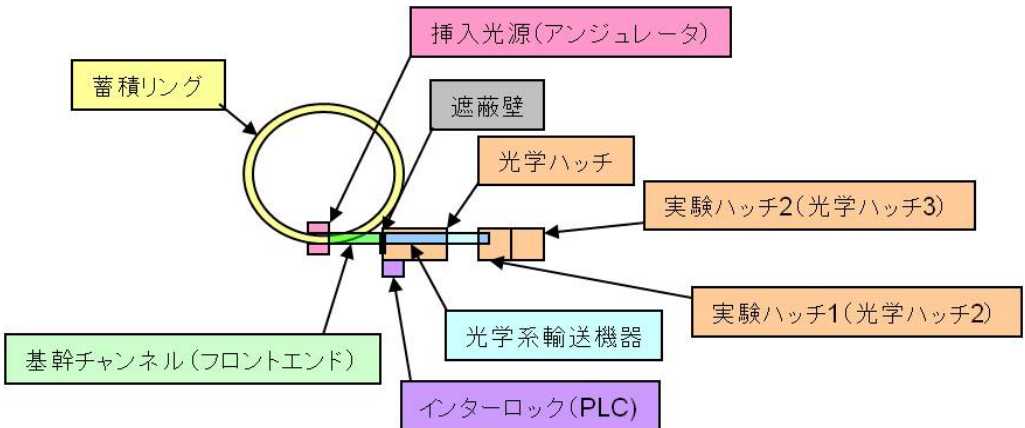


図 3.2-1-14 蓄電池専用ビームラインの仕様と基本構成図

b. エネルギー範囲および光源

エネルギー領域は、蓄電池の解析で多く用いられている 3d 遷移金属を K 殻吸収端の X 線領域で分析するために、5~30keV を選定し、このエネルギー領域において、設計値通りの十分な強度の X 線を得ることができた。測定には、できる限り大強度で、なおかつ発散角の小さい高輝度光源が必要であった。現在、世界中で最も性能の高い高輝度光源が、真空封止アンジュレーターである。アンジュレーター光源のエネルギーバンド幅は数十 eV で、その磁石列のギャップ値に応じて X 線エネルギーが異なる。そのため、従来、XAFS 測定においては、X 線のエネルギーを変化させると同時にアンジュレーターの磁石列のギャップ値も変化させる必要があり、これにより高輝度光を使った高速 XAFS 測定が困難であったが、本ビームラインではアンジュレーターにテーパー型を採用することにより、アンジュレーター光源からのエネルギーバンド幅を制御することに成功した。その結果、例えば、Mn、Fe、Co、Ni といった元素をほぼ同時に高速 XAFS による測定を行うことに成功した。高エネルギー領域で世界一の高輝度光源である SPring-8 において、テーパー型真空封止アンジュレーターを用い、5~30keV のエネルギー領域に特化したビームラインを建設することにより、他の施設やビームラインでは実現できない、蓄電池解析に特化した世界一の X 線光源を得ることができた。

c. エネルギー分解能及び光学系

図 3.2-1-15、16 に主な光学系の光源からの距離と配置図を示した。XAFS 測定装置は光源から 80m の距離にあり、放射光に含まれる非常に平行性の高い部分だけを用いることにより、1 μ 以下の集光が可能である。分光器には図 3.2-1-17 にある Si(111)のチャンネルカット二結晶分光器を用い、目標としていた $\Delta E/E=2 \times 10^{-4}$ をクリアする高分解能の XAFS スペクトルを得ることに成功した。これは XRD や XAFS 解析において、吸収端近傍で遷移金属原子の電子構造や分子構造の対称性を評価するにあたり十分な値であり、かつ低濃度試料の測定にも対応できる大強度の X 線である。二結晶分光器には液体窒素冷却のチャンネルカット結晶を用い、アンジュレーター光源の大強度 X 線を分光するにあたり、十分な冷却性能を持たせることに成功し、安定かつ強度をロスすること無く、ほぼ計算通りの X 線を得ることができた。チャンネルカット結晶を用いる分光器は SPring-8 で開発され、最大 100Hz、10ms の XAFS 測定も可能な設計である。従って本研究事業の目標値である 100ms の XAFS 測定を達成することが可能である分光器としては現在世界一の仕様である。分光器を高速に駆動して XAFS を測定する手法として、本研究開発仕様の 10ms の XAFS 測定は世界最高クラスの時間分解能を有している。動作速度・エネルギー分解能・安定性に加えて、光の強度を考えれば、この分光器が世界最高であると考えられる。

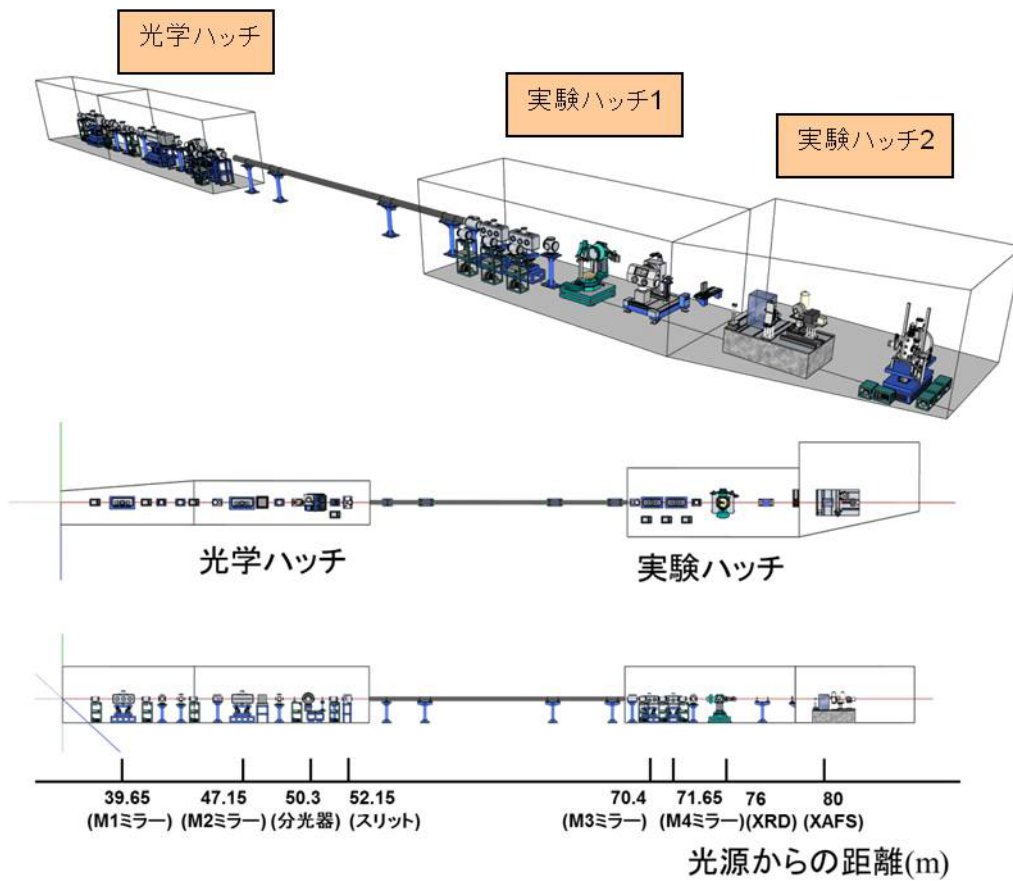


図 3.2-1-15 蓄電池専用ビームラインの主な光学系の光源からの距離

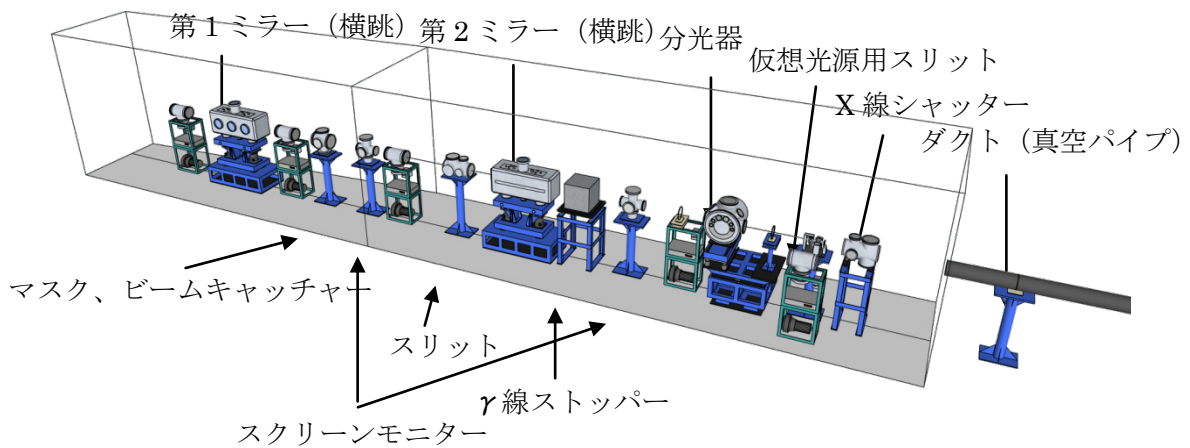


図 3.2-1-16 光学ハッチにおける主な光学系 (分光器・ミラー・スリット等) の配置図

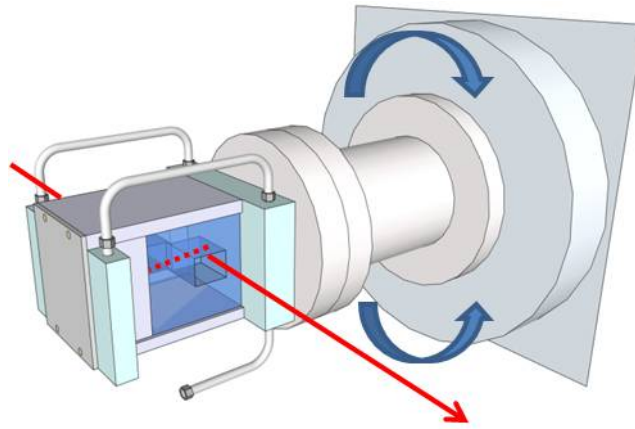


図 3.2-1-17 チャンネルカット結晶高速分光器

次にミラーについて述べる。分光器の上流に水平方向の X 線全反射ミラーを 2 枚配置した。ミラーはロジウムもしくは白金コートを選択することができ、 2mrad に傾け、 30keV 以上の X 線をより効率良く除去するとともに、テーパ型アンジュレーターで発散角が大きくなった X 線ができる限り水平方向へ $200\mu\text{m}$ のサイズまで集光することも可能とした。

d. 光ビームサイズ、発散角、光子数

前述の 4 枚のミラーを用い、 $10\sim 100\mu\text{m}$ 角の X 線を用いて、回折や XAFS 実験を行った。このときの発散角は水平垂直共に $20\mu\text{rad}$ 以下であり、各種分光及び集光光学素子やスリット、検出器においても、その性能を最大限に生かすことができ、光源から試料までの距離が遠くてもビームサイズがほとんど変わることがないことを確認した。

③ 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。

第一期ではマイクロ X 線を用いて、解体法で粒子内の反応分布マッピングに成功した。また電極の厚み断面方向の反応分布を調べた。その解析の一例を図 3.2-1-18 に示す。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。

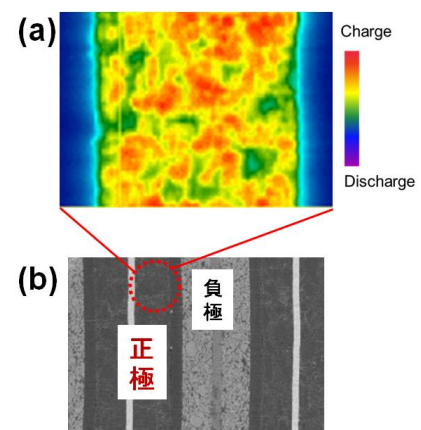


図 3.2-1-18 合剤電極の (a)XAFS による満充電時の反応分布解析と (b)電極群の像

④ HAX-PES

電池の電極と電解質（典型的には有機電解液）の間の界面には、SEI と呼ばれる被膜が生成しており、その成分や厚みが蓄電池の充放電寿命・出力特性・熱安定性を左右することが知られている。この SEI の解明のために、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測定手法が求められる。有効な測定手法の一つとして、試料に X 線を照射して原子中の内殻電子を励起し、光電子として放出させ、この光電子より原子内の結合エネルギーを調べ、物質の組成や化学結合状態を分析する光電子分光 PES が用いられている。実験室 PES 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 に限定されており、リチウムイオン二次電池で多くみられる 10nm 以上の SEI の観察はほとんどなされていなかった。また実験室 PES では深さ方向の情報を得るためにアルゴンイオンエッチングを用いることがあるが、非破壊分析ではないため、SEI の状況を正しく知ることは困難であった。

SPring-8 では、5~10keV の硬 X 線を励起光にした硬 X 線 PES (HAX-PES) が開発され、共用ビームライン (BL47XU) として一般に公開されている。我々はこのビームラインにおいて、リチウムイオン二次電池を試料にし、非破壊で数十 nm の深度からの光電子を検出して、電極 SEI の組成分析、ならびに化学結合状態の解析を行った。

⑤ 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 0.58GeV 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 14 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 40~500eV の回折格子に加えて、400~1000eV 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 \rightarrow 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 を含め、BL-10、4 を利用することでエネルギー 40 eV ~9000eV 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。

⑥ 放射光解析技術を用いた蓄電池現象の解明

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。

a. 全反射 XAFS・深さ分解 XAFS を用いた界面現象の解明

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3.2-1-19）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3.2-1-20に示すように、民生用途で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、EV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 nm 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。

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。

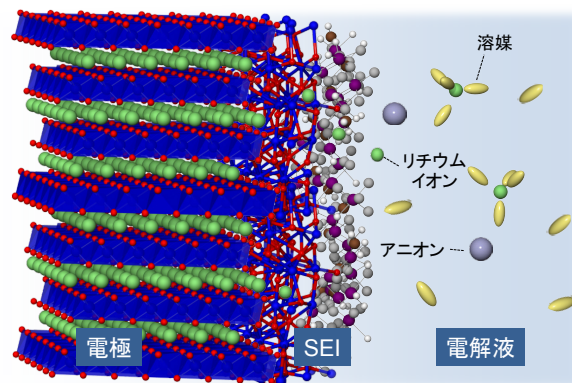


図 3.2-1-19 リチウムイオン二次電池の電極/電解液界面のモデル

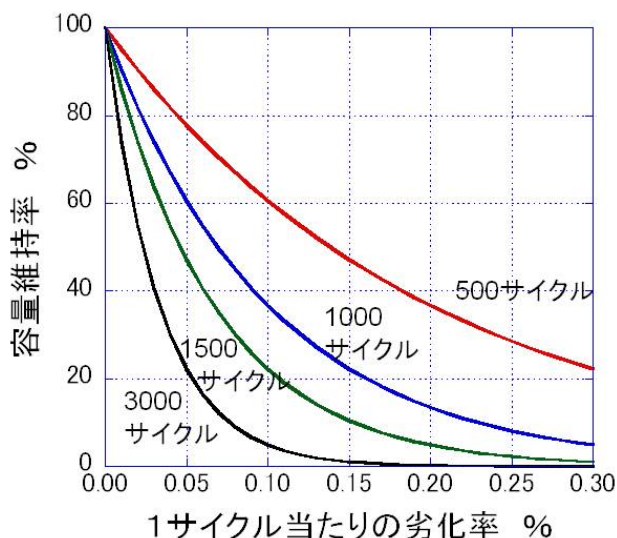


図 3.2-1-20 1 サイクル当たりの劣化率と容量維持率の関係

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。

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 3.2-1-21 に示す。

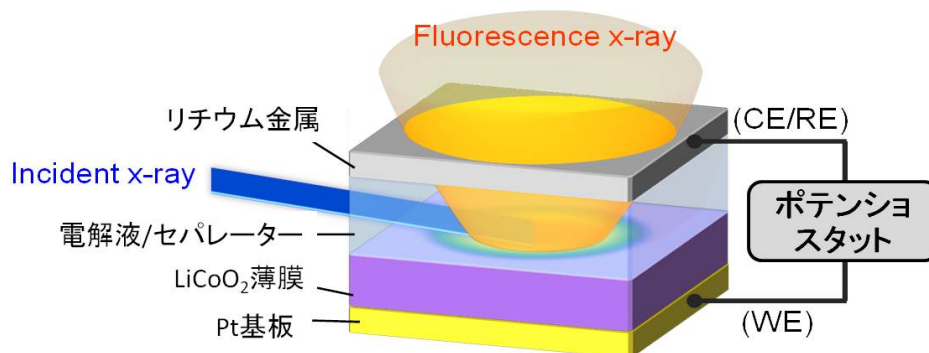


図 3.2-1-21 その場全反射 XAFS 測定用セルの模式図

全反射条件で測定した薄膜最表面 (surface) と、薄膜内部 (bulk) の、電解液浸漬前後での XANES 測定結果を図 3.2-1-22 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。

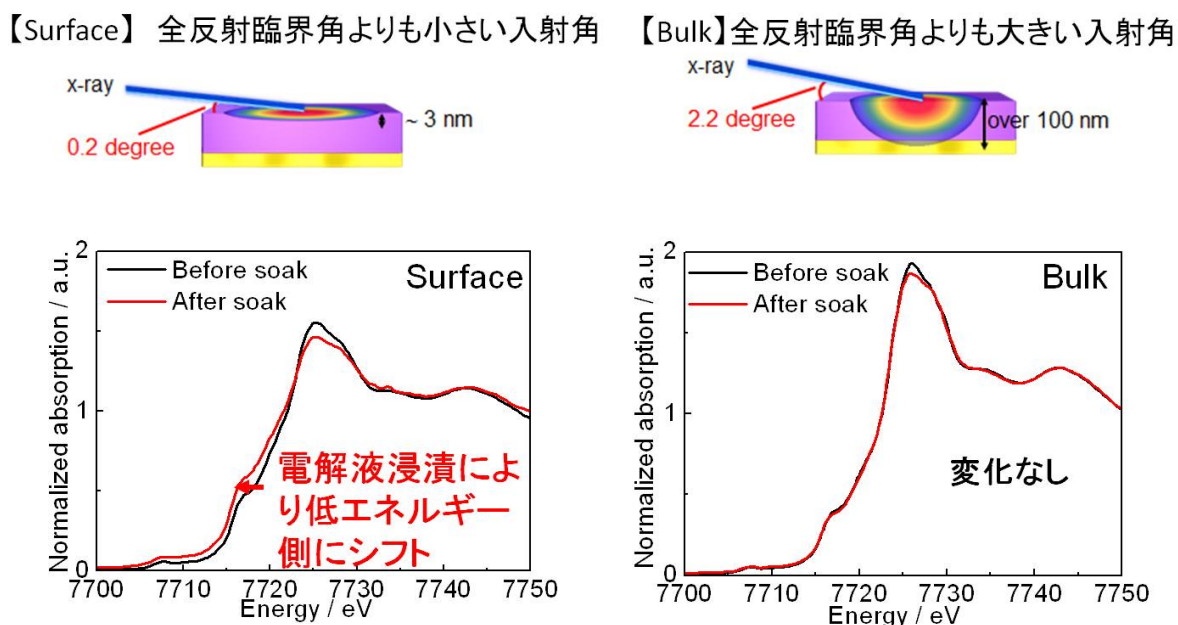


図 3.2-1-22 電解液浸漬前後での全反射 XAFS 測定から得られた LiCoO₂ 薄膜の Co-K 殻 XANES

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 3.2-1-23 に、充電前後での電解液浸漬下における LiCoO_2 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 3.2-1-24 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 3.2-1-25 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。

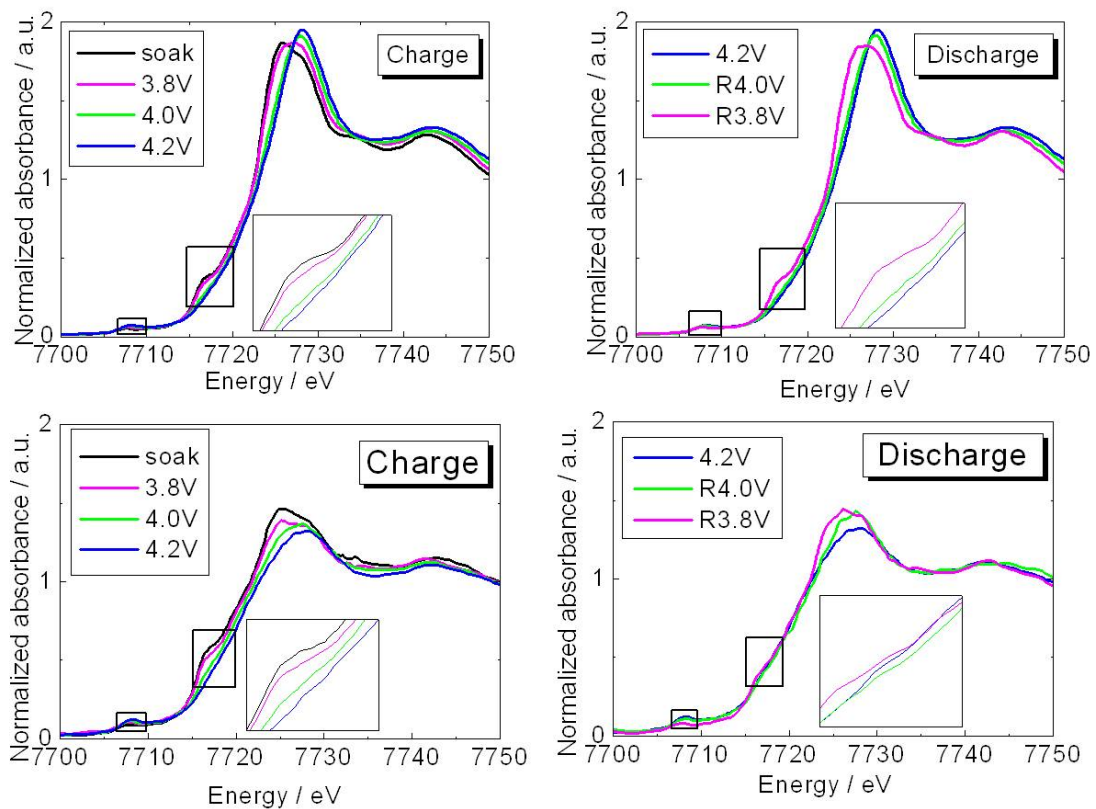


図 3.2-1-23 その場全反射 XAFS 測定から得られた充電中の LiCoO_2 薄膜
 (上段) バルクおよび (下段) 表面での Co-K 殻 XANES

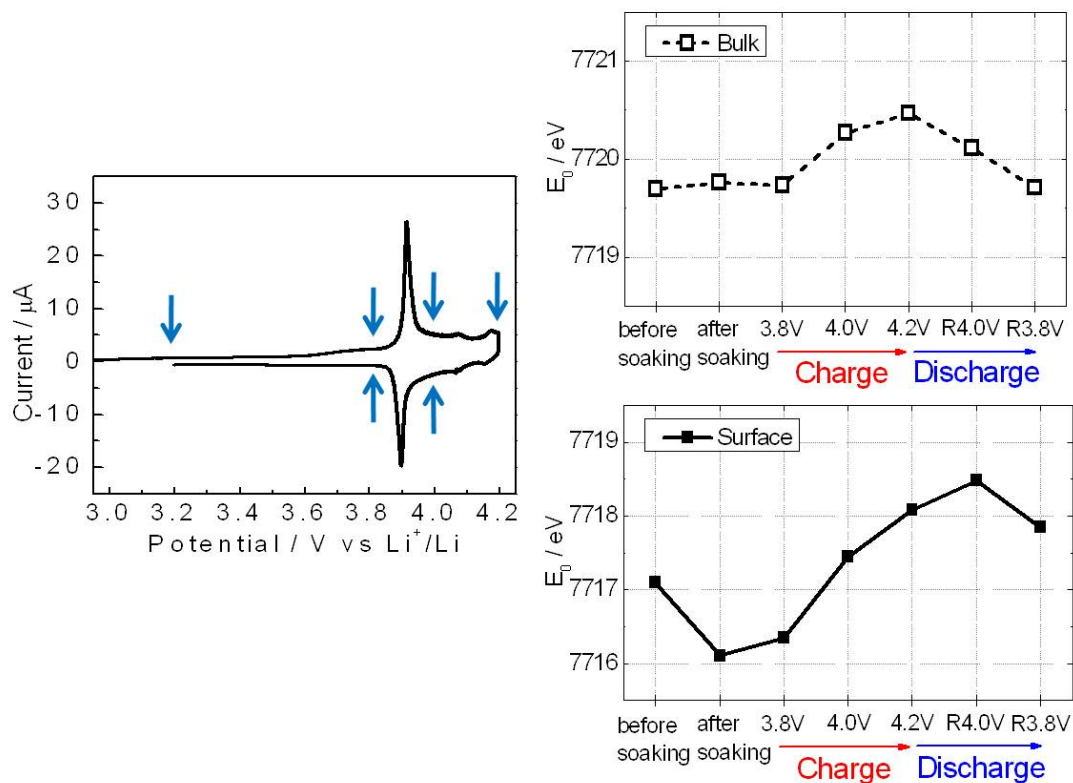


図 3.2-1-24 その場全反射 XAFS 測定から得られた LiCoO_2 薄膜のサイクリックボルタモグラム (左) および (上段) バルクおよび (下段) 表面での Co-K 殻吸収エネルギー値

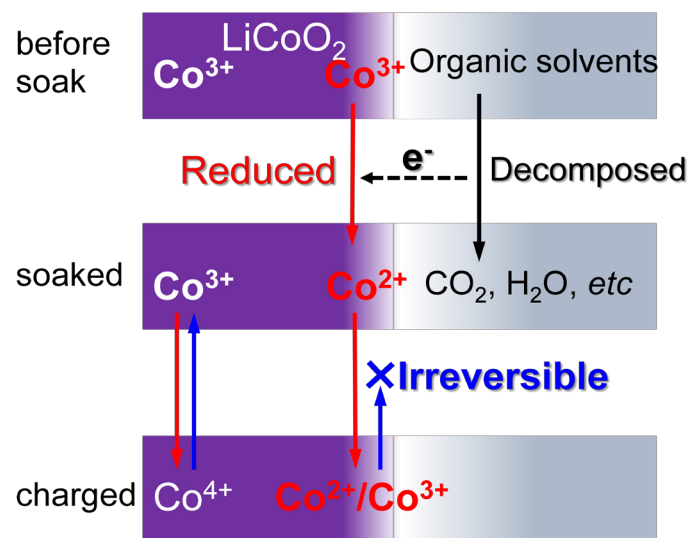


図 3.2-1-25 その場全反射 XAFS 測定から推察される LiCoO_2 電極の挙動

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 3.2-1-26 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 3.2-1-26 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。

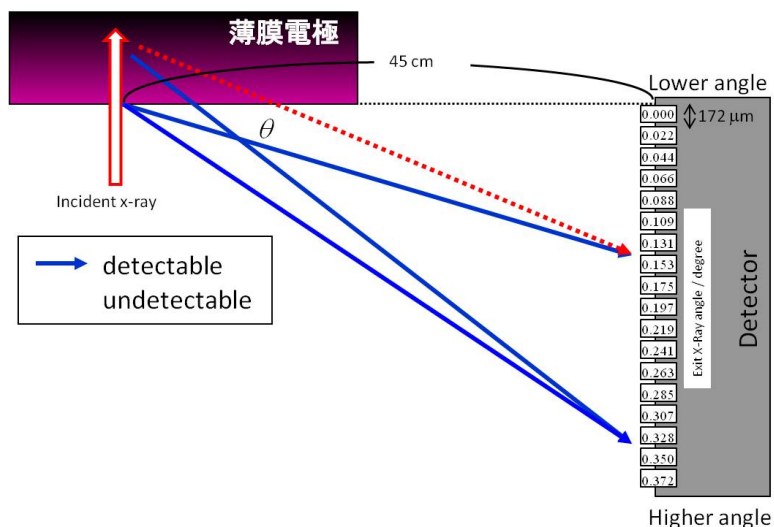


図 3.2-1-26 2次元検出器 PILATUS を用いる深さ分解 XAFS の測定原理

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。

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 LiCoO_2 薄膜 (以下 Bare-LCO)、室温 (RT) および 700°C (HT) で MgO 被覆を施した LiCoO_2 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 3.2-1-27 に示す。

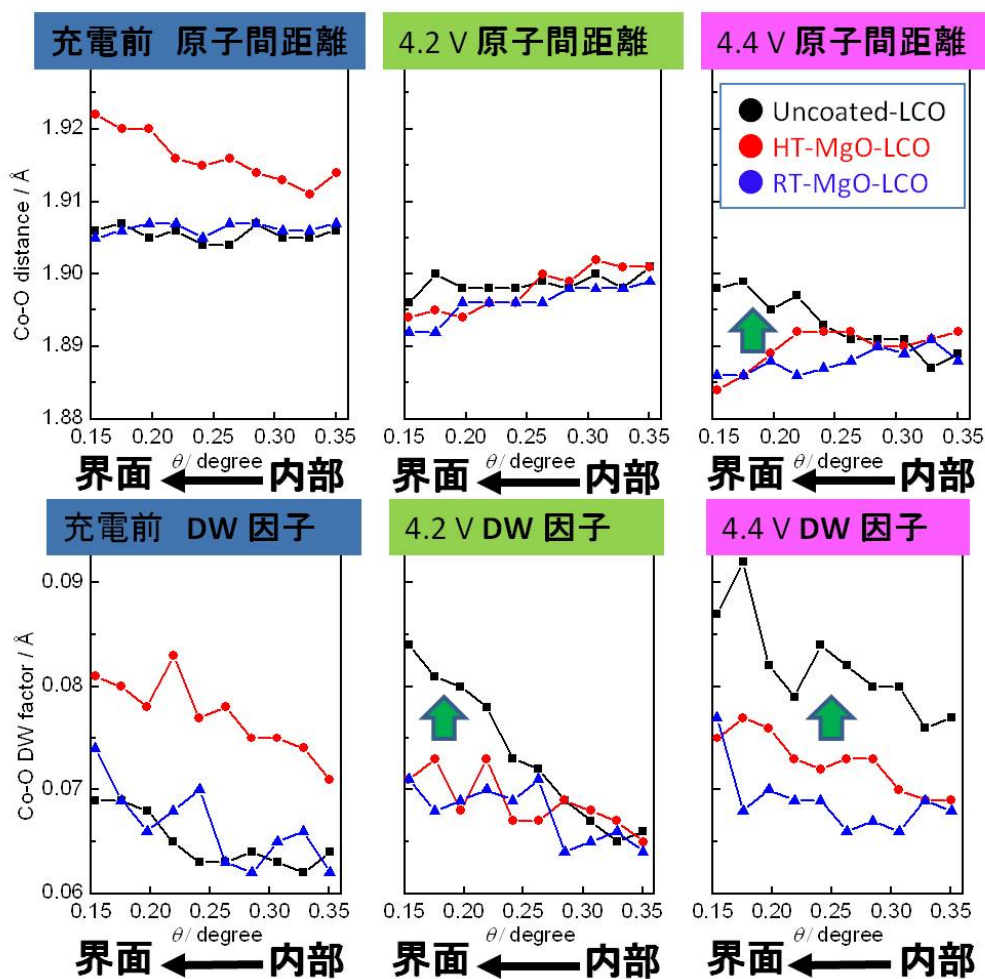


図 3.2-1-27 被覆なしの LiCoO_2 薄膜および MgO を室温 (RT) および 700°C (HT) で被覆した LiCoO_2 薄膜における各充電電位での (上段) Co-O 原子間距離および (下段) Debye-Waller 因子。

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 LiCoO_2 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 3.2-1-28)。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。

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。

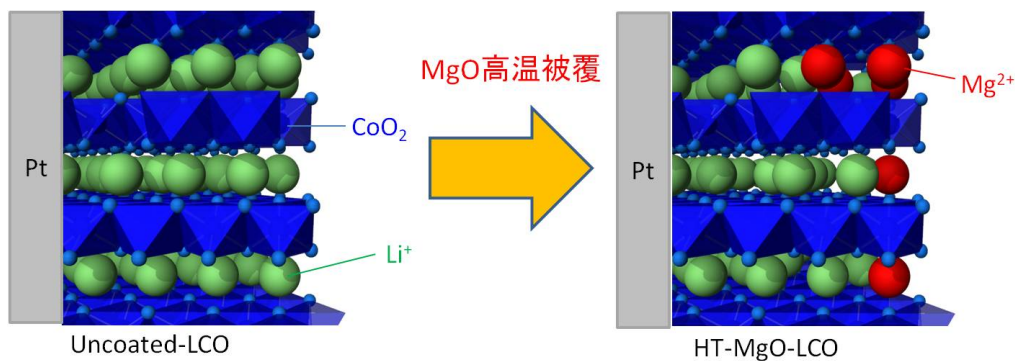


図 3.2-1-28 (左) 被覆なし、および (右) MgO を 700°C (HT) で被覆した LiCoO₂ の構造図

c. 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、in situ XAFS による電子構造変化、及び in situ 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 LiFePO₄ と、スピネル型構造を持つニッケルマンガン酸リチウム LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ を取り上げ、高速電極として機能させるべく、厚さ 20-30μm 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 in situ 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 LiFePO₄ 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 Li_{0.95}FePO₄）と Li-poor 相（概ね Li_{0.10}FePO₄）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 3.2-1-29 の in situ 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。

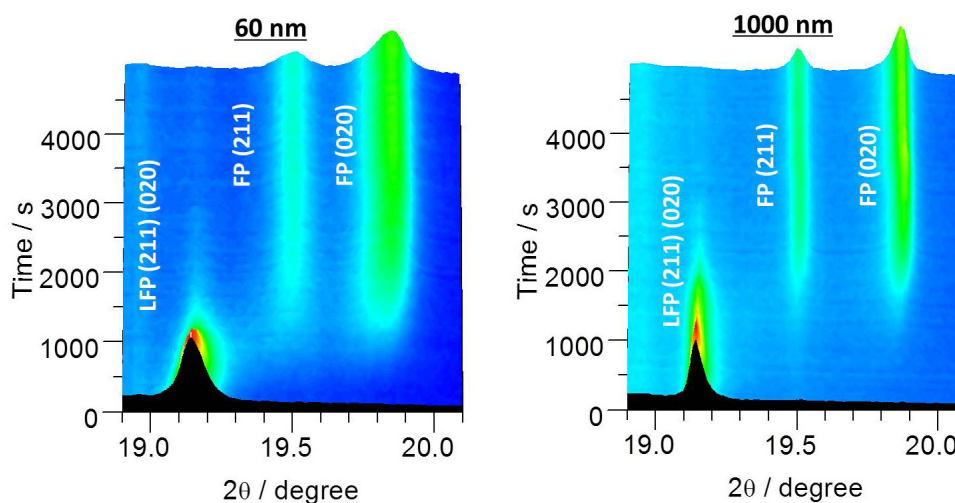


図 3.2-1-29 in situ XRD で得た LiFePO₄ の 1C 充電時における XRD パターン変化（粒径：左：60nm、右：1000nm）

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 3.2-1-30)。これを詳しく見ると(図 3.2-1-31)、組成 $1-\alpha'$ の点 (Vegard 則を用いると概ね Li0.95 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 Li0.25 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 3.2-1-32 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。

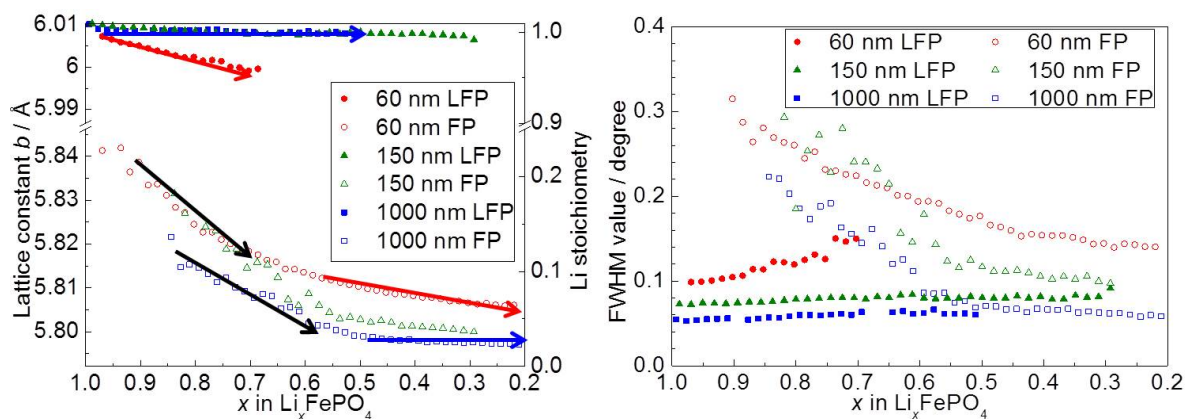


図 3.2-1-30 in situ XRD で得た LiFePO_4 の充電時の (左) 格子定数・(右) 半値幅の変化

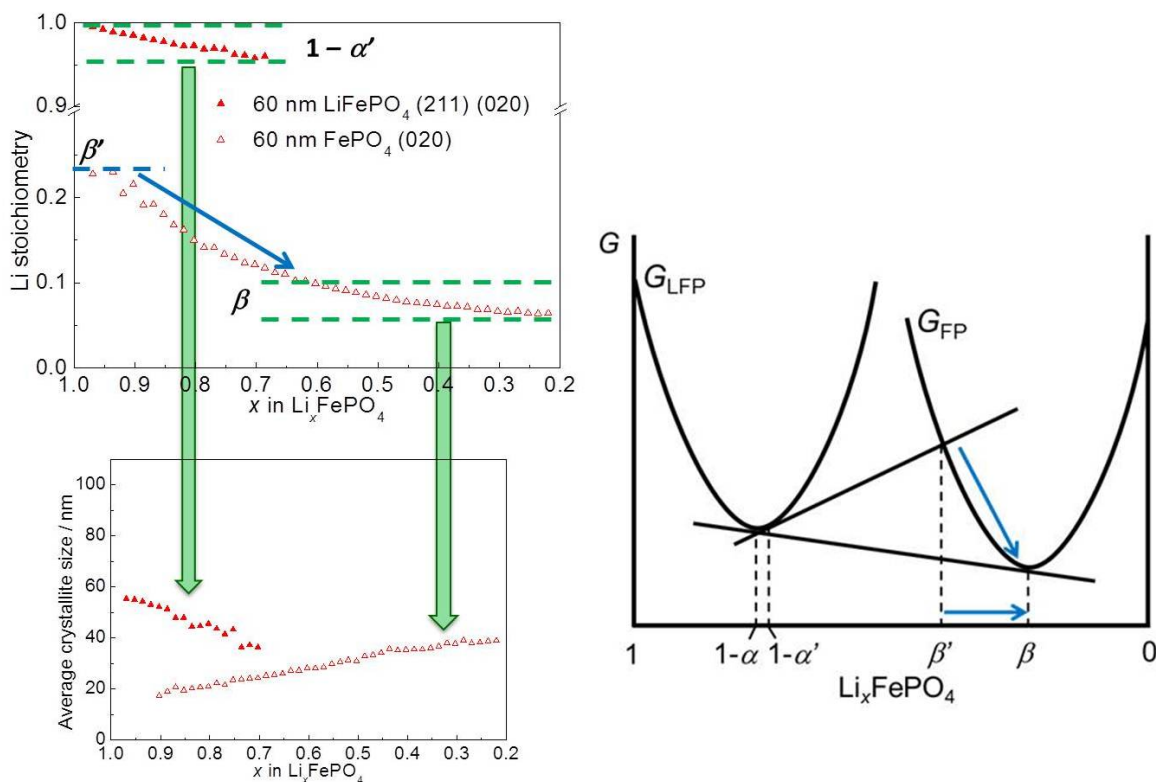


図 3.2-1-31 LiFePO_4 の充電時の (左) LFP 相と FP 相の挙動、及び (右) 自由エネルギー曲線

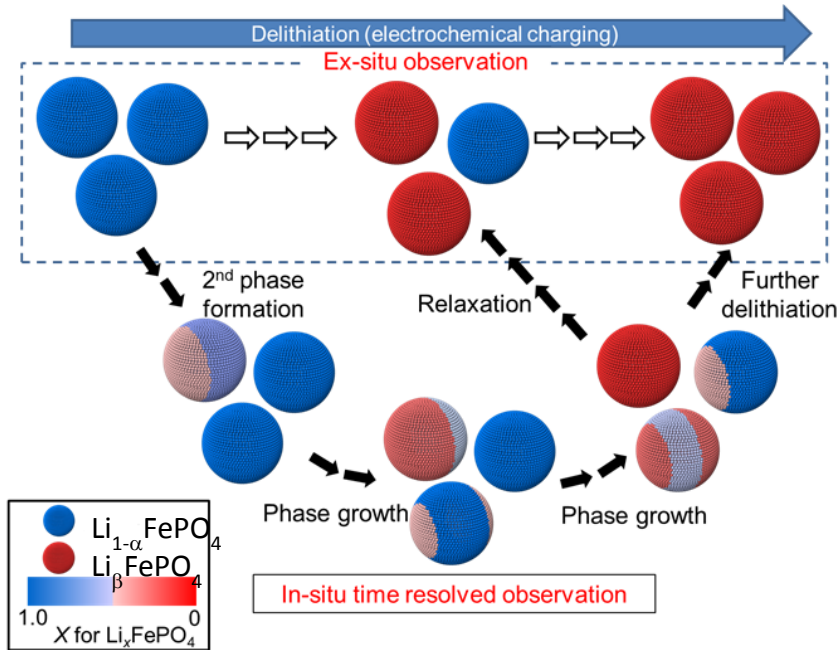


図 3.2-1-32 LiFePO₄ の（上部）平衡状態および（下部）非平衡状態での相転移挙動

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 3.2-1-33 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（L_xFP 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 3.2-1-34 に示すように、高速放電で過電圧が大きくなる場合に、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。

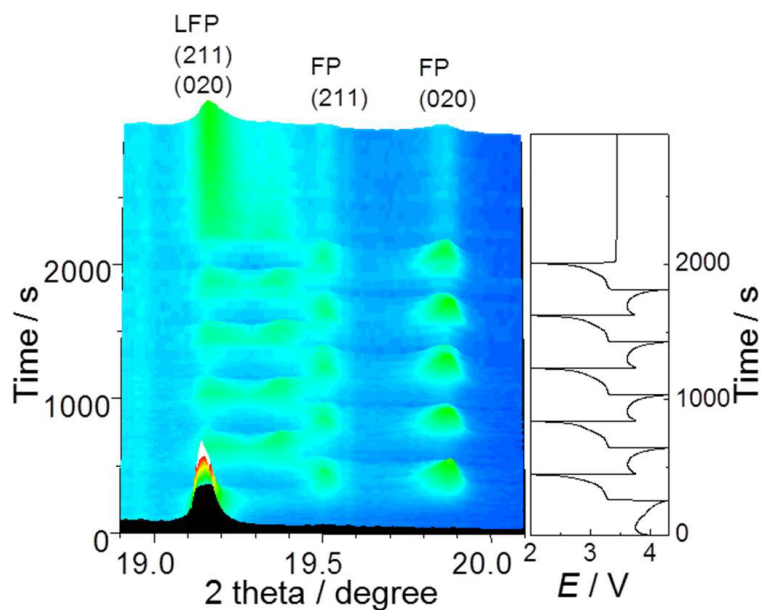


図 3.2-1-33 10C での充放電時に生成する L_xFP 相 ($2\theta=19.4^\circ$ 付近)

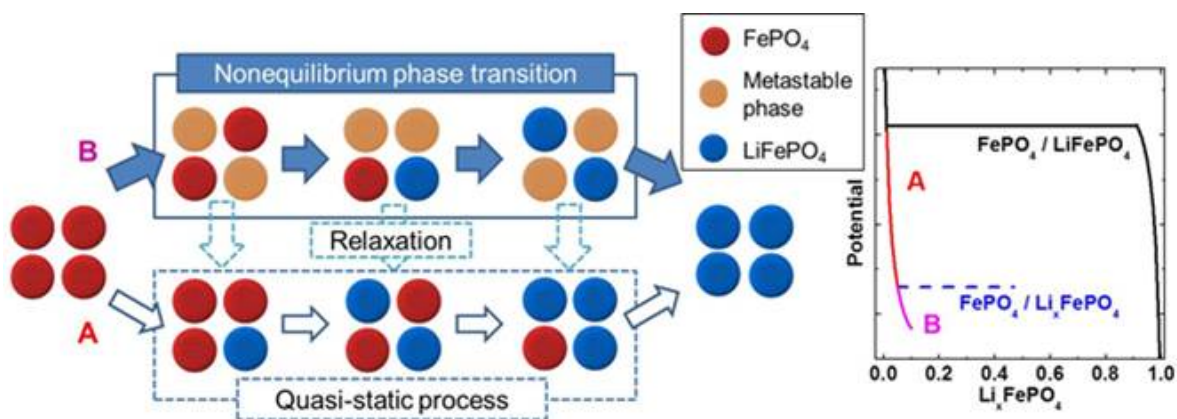


図 3.2-1-34 L_xFP 相の発現メカニズム

d. 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

EV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3.2-1-35)。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

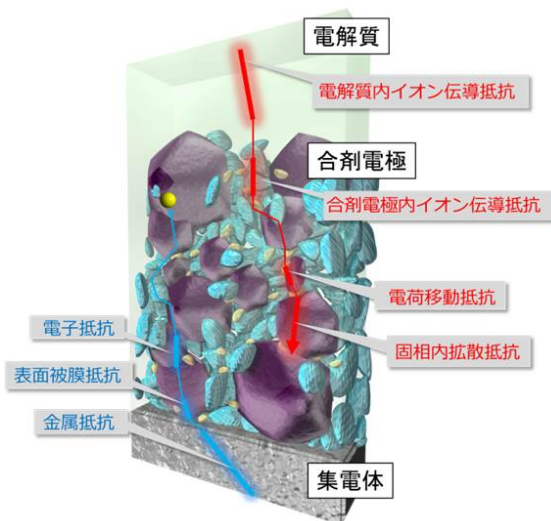


図 3.2-1-35 反応分布を生じる原因となる様々な抵抗

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面で実用上の大きな障壁となる。実際、長期使用済のLIB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。

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 反応分布測定手法として、in situ XRD法、in situ XAFS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EV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。

(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 3.2-1-36 に正極物質であるリチウムマンガンスピネルでの結果を示した。

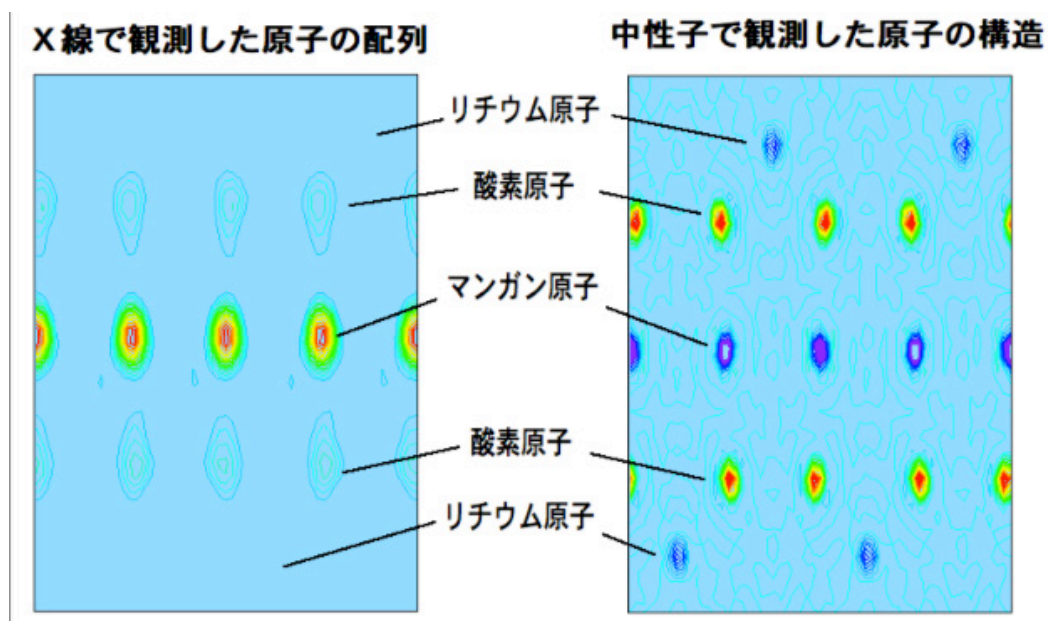


図 3.2-1-36 X線と中性子実験データから得られたフーリエ図

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。

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 *in situ* 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。さらに、図 3.2-1-37 に示すように化学実験室を併設し (世界初)、数ヶ月にわたる充放電の繰り返しによる特性の変化と構造変化の因果関係を解明 (劣化原因の解明) する計画を立てた。図 3.2-1-38 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 3.2-1-39 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。

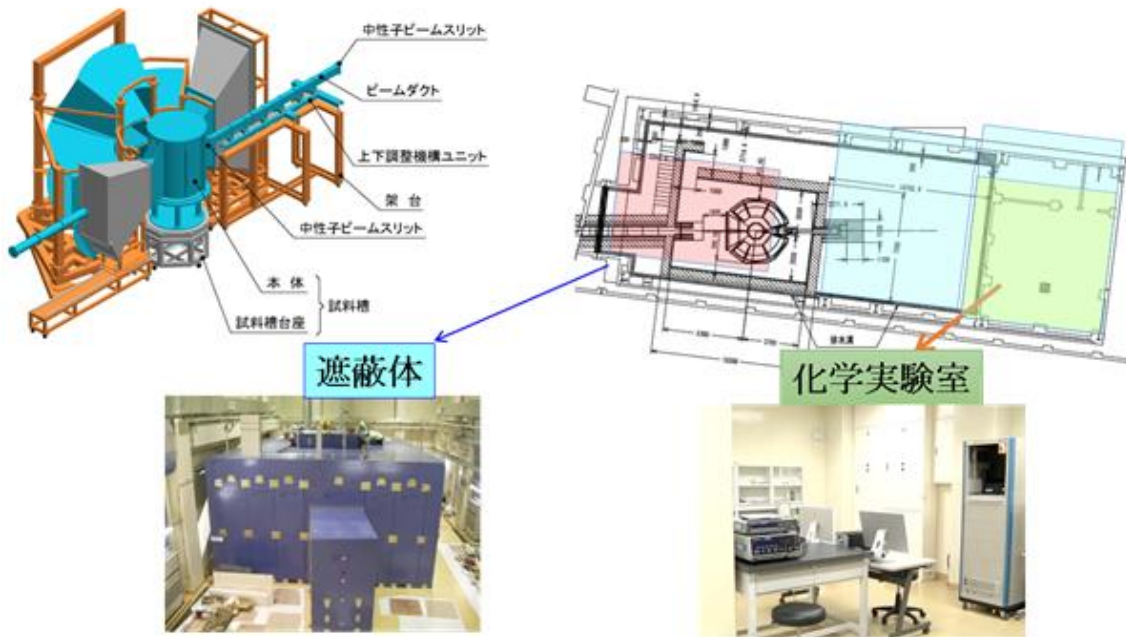
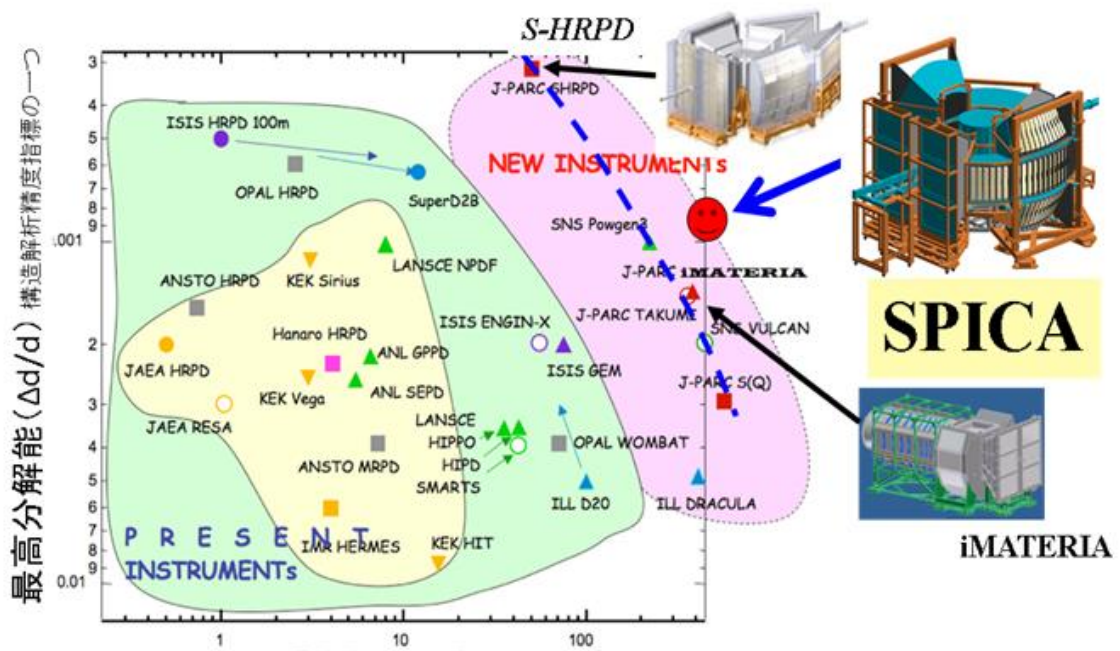


図 3.2-1-37 SPICA 本体と併設化学実験室



相対強度: 大きいほど短時間で計測が可能

図 3.2-1-38 装置の最高分解能と相対強度 (概念図)

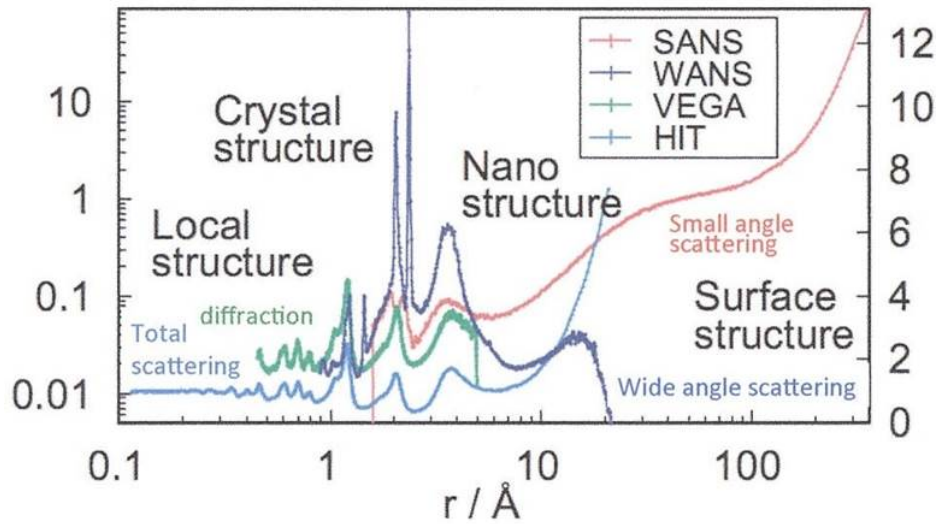


図 3.2-1-39 回折／散乱測定から得られる情報（概念図）

平成24年2月9日に最初のビームを受け入れて透過ビーム像を撮影（図3.2-1-40）、3月17日に簡易回折装置により回折パターンを測定した（図3.2-1-41）。

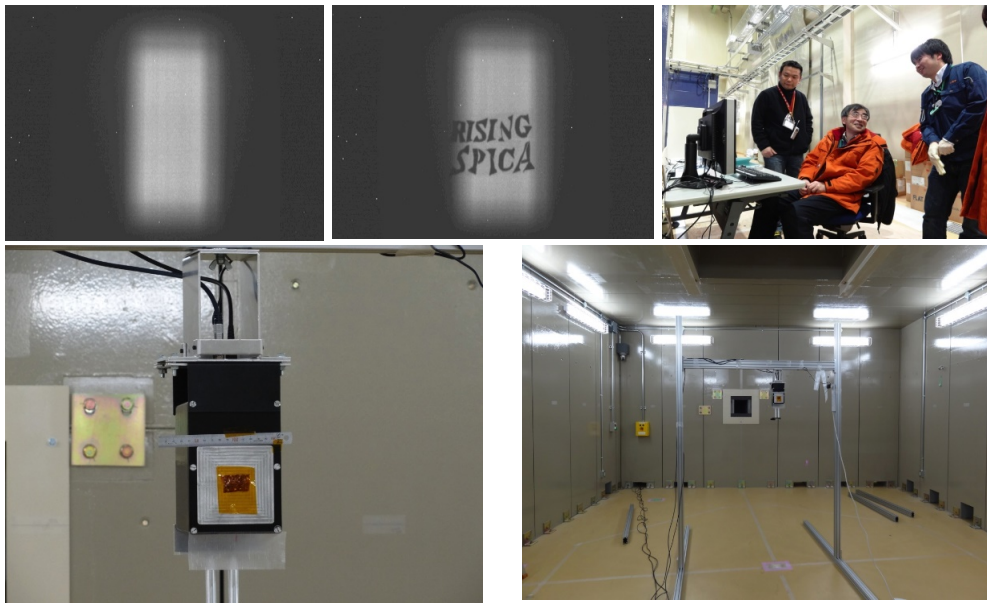


図3.2-1-40 初ビーム観測（平成24年2月9日）

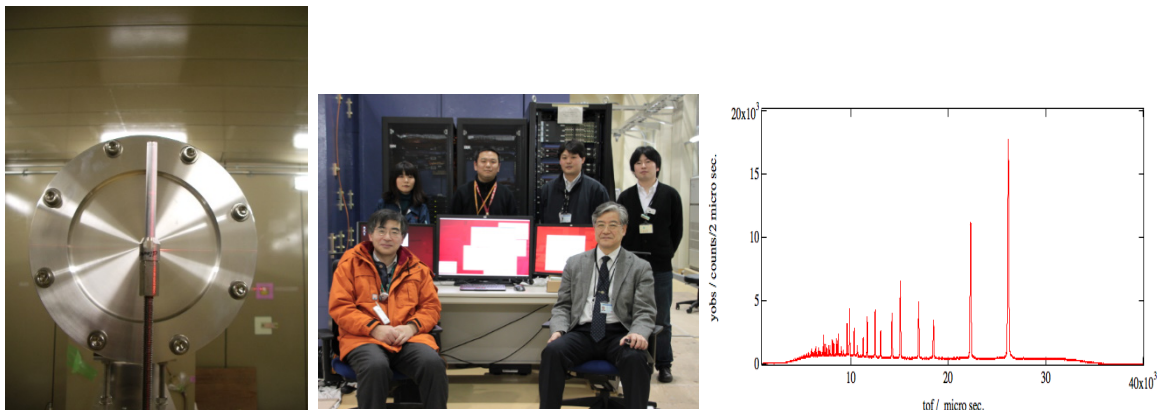


図 3.2-1-41 簡易回折計を用いた初回折パターンの測定（平成 24 年 3 月 17 日）

SPICA は平成 24 年 4 月に回折計本体を設置したので、平成 24 年 9 月 4 日、KEK と NEDO 主催、京都大学共催、J-PARC センター協賛で BL09 SPICA の完成式典を実施し(図 3.2-1-42)、約 150 名の方が参加した。完成式典は 13 時からの記者会見に始まり、14 時から BL09 でのテープカットに引き続き、SPICA と MLF の見学、その後 16 時から IQBRC で完成式典を行った。



図 3.2-1-42 (記者会見) 左から米村 KEK 准教授、神山 KEK 教授、野村 KEK 理事、古川 NEDO 理事長、小久見 PL、山本 NEDO 部長、内本京大教授、(テープカット) 左から池田 J-PARC センター長、宮本経産省審議官、森本文科省審議官、古川 NEDO 理事長、野村 KEK 理事、吉川京大副学長、小久見 PL)

(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。

また主に固体 NMR を行うため、大口径の超伝導磁石で 14T の磁場を導入し、14T に対応する水素の NMR 周波数~600MHz を基準とした NMR 分光計を導入した。これを用いて交差分極 (CP : Cross Polarization) 法を用いて高感度で緩和時間の短い ${}^7\text{Li}$ から ${}^6\text{Li}$ へ磁化移動を行うことにより、線幅が狭く分解能に有利な ${}^6\text{Li}$ の信号を効率よく得る方法を開発した。この方法を

用いて LiCoO_2 試料の Li 層 Li に当たるメインピーク以外のマイナーピークの帰属を効率的よく実施して、試料純度や欠陥構造の解明に有用であることを示した。さらに LiCoO_2 試料の表面に生成する LiF は、従来は LiCoO_2 試料のメインピークとの重畳のため検出が困難であったが、この ${}^7\text{Li}$ - ${}^{19}\text{F}$ 間の双極子相互作用を利用した CP 法を用いて検出に成功し、表面被膜の解析に関する有力な手法開発に資している。

② 9.4T MRI 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 (${}^1\text{H}$) 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。

平成 23 年度は 9.4T 高磁場 MRI システムの開発が完了し、 LiCoO_2 及び LiMn_2O_4 正極を用いたモデルリチウム電池を対象とした電解液の ${}^1\text{H}$ MRI 測定を実施した。平成 24 年度には電解液の緩和時間の変化をとらえる手法や正極物質の磁性をとらえるといった、電解液の物理的特性や電解液近傍の情報を画像としてとらえることが可能な蓄電池材料向けの MRI 手法を開発した。

③ 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 nm から μm 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なり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 ${}^1\text{H}$ 、 ${}^{19}\text{F}$ 、 ${}^7\text{Li}$ 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。

④ 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 3.2-1-43 は導入した装置で測定した ${}^7\text{Li}$ (電解液) のスペクトルで

ある。

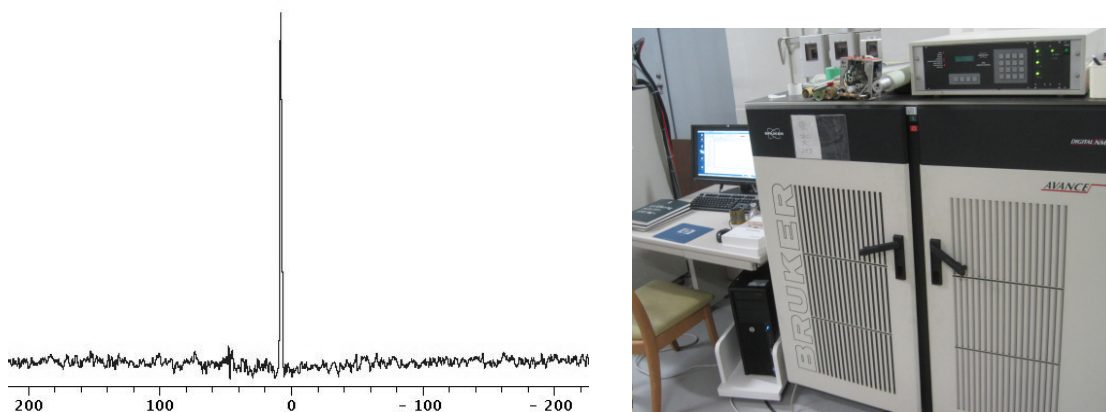


図 3.2-1-43 低磁場 NMR(4.7T)における ^7Li スペクトル (左) と導入したコンソール (右)

現在 2.5mm の高速 MAS プロブの導入を進めており、平成 25 年 3 月末に目標である回転速度 20KHz の高速 MAS-NMR を達成見込みである。

⑥固体高分解能 NMR システムの改良と常磁性試料解析

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

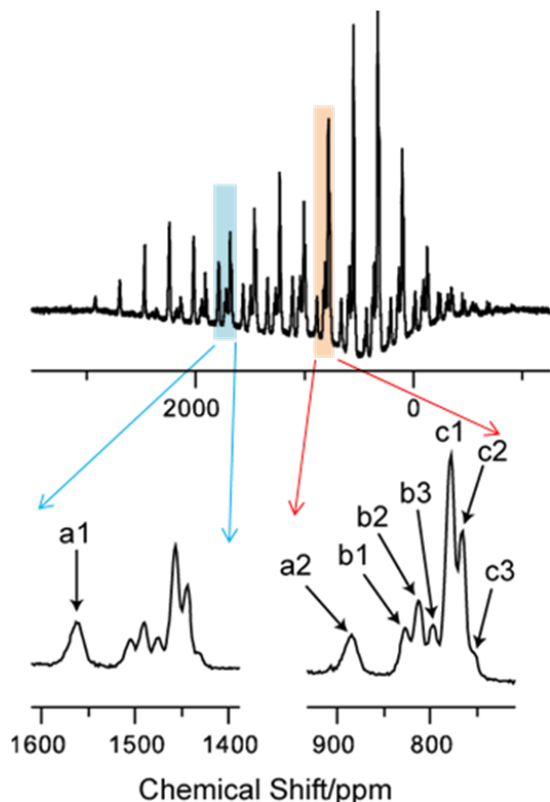


図 3.2-1-44

Li_2MnO_3 の ^6Li MAS NMR スペクトル

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 3.2-1-44 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 3.2-1-45) 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。

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。

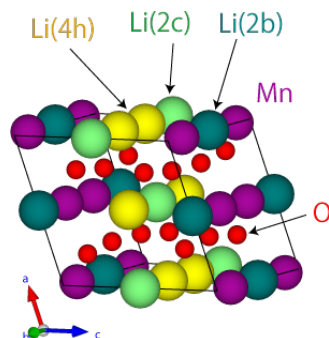


図 3.2-1-45 Li_2MnO_3 の結晶構造

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 3.2-1-46 の右側に図 3.2-1-44 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。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。

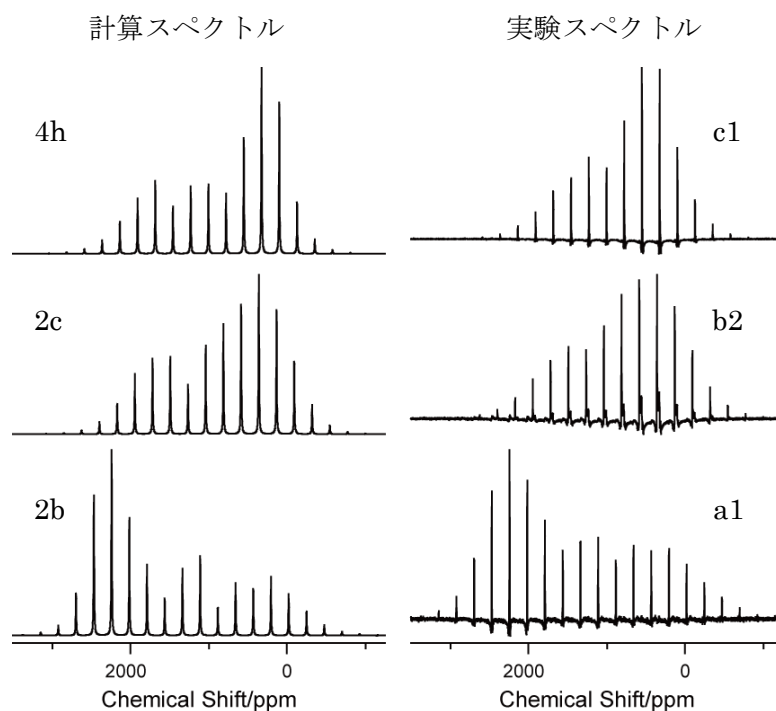


図 3.2-1-46 Li_2MnO_3 の計算および実験 ${}^6\text{Li}$ NMR スペクトル

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 ${}^6\text{Li}$ 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。

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

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 は ${}^6\text{Li}$ の磁気回転比、 I_z は ${}^6\text{Li}$ のスピン量子数である。

D_{en} はある ${}^6\text{Li}$ 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。 ${}^6\text{Li}$ 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 3.2-1-46 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 30ppm 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 3.2-1-47 に示す。等方シフトは 1100ppm 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。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。

以上の回転同期 DANTE を用いた解析で明らかになった信号と構造の関係の知見を用いて、 Li_2MnO_3 合成時の焼成温度と得られる構造について解析を行った。図 3.2-1-48 にさまざまな焼成温度で作製された ${}^6\text{Li}$ 標識した Li_2MnO_3 の ${}^6\text{Li}$ MAS NMR スペクトルを示す。焼成温度が低いほど、信号がブロードになった。この線幅は局所的な構造がわずかに異なる線の集合である線幅、いわゆる不均一幅だと考えられる。つまり焼結温度が低温なほど、得られる構造は分布をもつことが分かった。スペクトルから 2c と 4h サイトは 900°C で局所構造がそれぞれ 3 つ程度 (図 3.2-1-44 の b1~b3 と c1~c3) に収束したあと、1000°C でさらに b3 と c1 の構造に収束していくことが判る。一方、2b サイトは複数の構造はとらずに高温になるほど信号がシャープ、つまり、構造が均一になった。ちなみに、1000°C で 1 ヶ月間熱処理を行うと 2c、

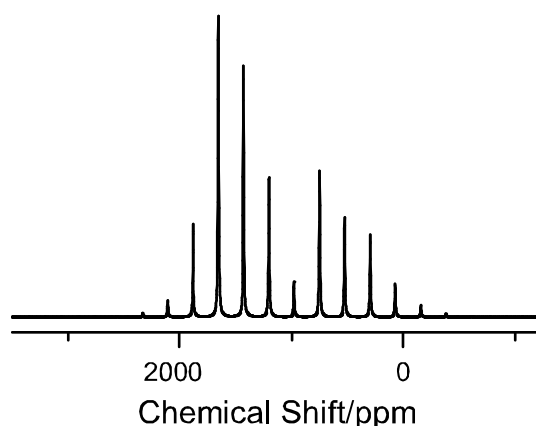


図 3.2-1-47 4g サイトの Li の計算スペクトル

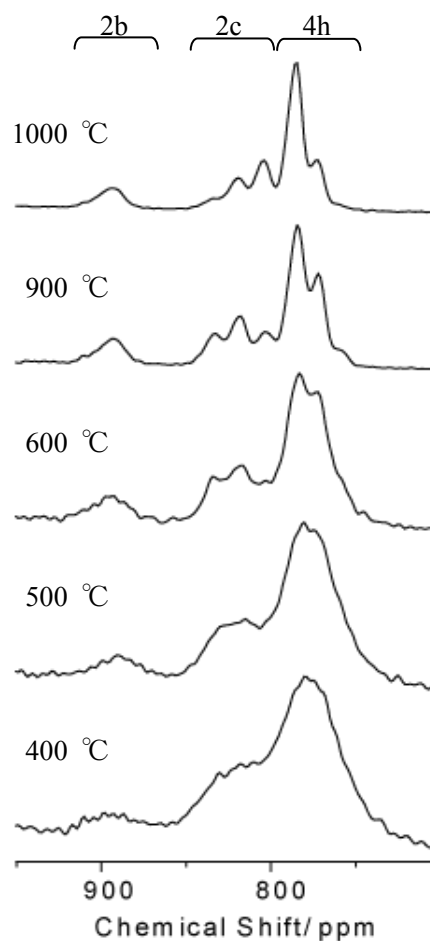


図 3.2-1-48 焼成温度の異なる Li_2MnO_3 の ${}^6\text{Li}$ MAS NMR スペクトル

4h サイトがそれぞれ1つの構造に収束するとの報告もある。以下、これを収束構造と呼ぶ。

電極として性能が高い400°C焼成試料は、線幅がブロードであり、図3.2-1-48で示された構造の分布が電極性能に関係していると思われる。さらに450°Cで焼成した試料の充放電後の試料についても線形解析を進めている。スペクトルはここには示さないが、50%充電では高温焼成試料で見られたような構造の収束が観測され、さらに充電が進むと、上記の1000°Cで1ヶ月間熱処理した試料のスペクトルに近づいていくような傾向が観測された。収束構造のLiが充電によって抜けにくいLiであり、収束構造からずれた局所構造のLiが充放電に寄与しているのではないかと推測している。充放電試料の解析については今後、スペクトルの精度を上げるとともに、回転同期 DANTE を用いた収束構造からずれたサイトのLiの線形解析も検討する予定である。

⑦固体NMRによる電極/電解質界面の解析

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3.2-1-49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-203ppmに観測されたが、LiCoO₂試料では-203ppm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-145ppm付近に違いがあることが示唆された。この-145ppm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3.2-1-50に¹⁹F-⁷Li CP HETCOR (Heteronuclear Correlation)スペクトルを示す。¹⁹Fが-145ppm、⁷Liが3ppm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-1ppm、¹⁹Fが-203ppm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

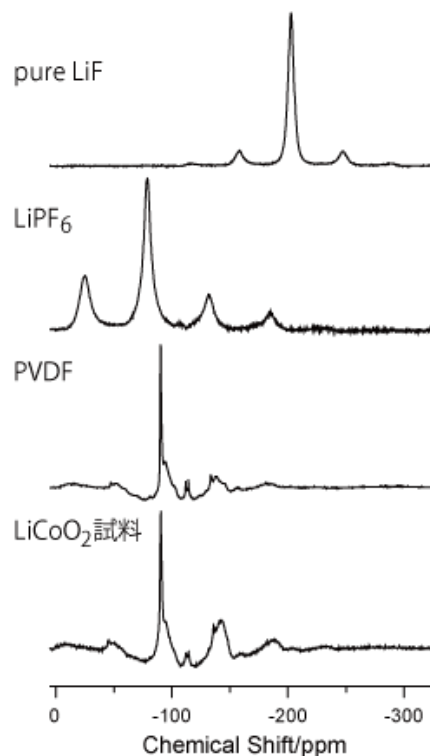


図 3.2-1-49 ¹⁹F MAS NMR スペクトル

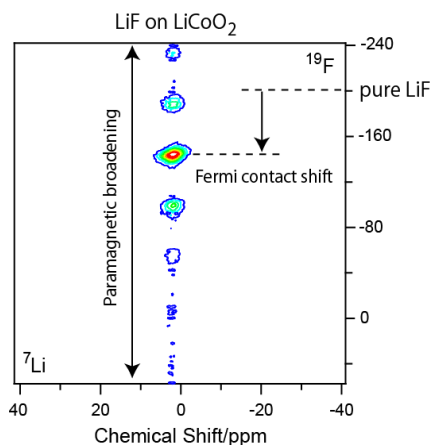


図 3.2-1-50 ¹⁹F-⁷Li CP HETCOR スペクトル

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-145ppm 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、 ^{19}F 、 ^7Li とともに、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。

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 ^{19}F 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 3.2-1-51)。

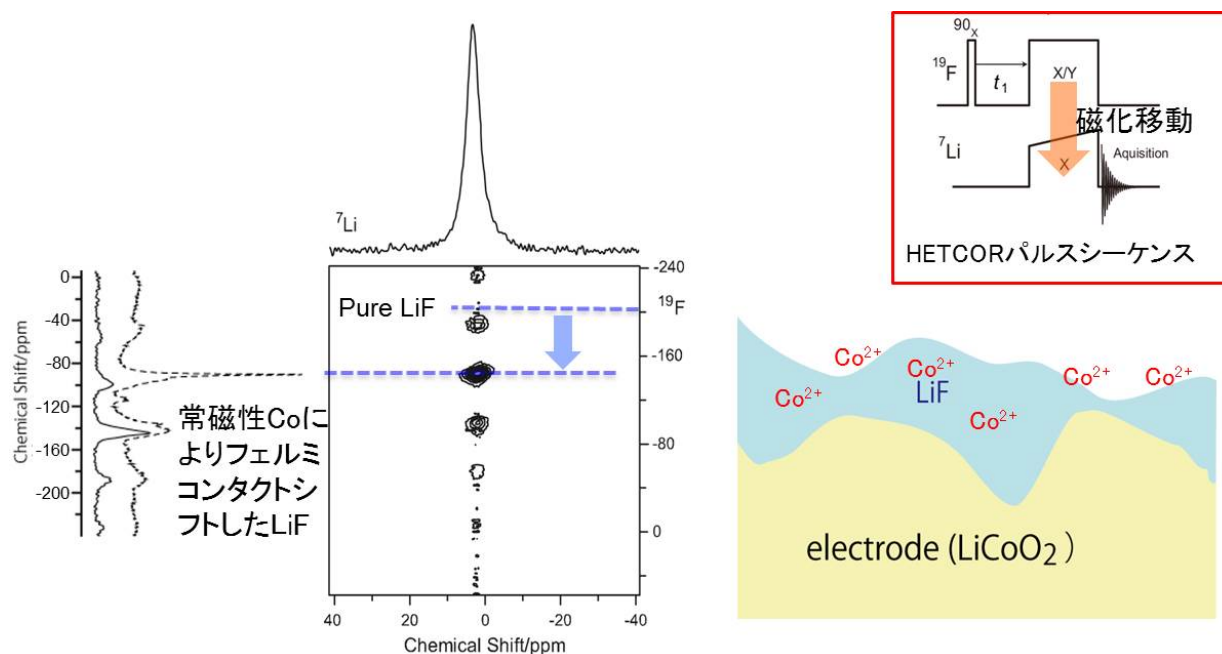


図 3.2-1-51 NMR 手法による **LiF** の検出とその存在形態の推察

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。

⑧ in situ NMR システムの開発

蓄電池の性能を向上させるためには電池内でのリチウムイオンの挙動を理解する必要がある。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 in situ NMR 測定手法を開発した。特に、超高磁場 NMR 装置 (14 T) を用いることで、正極材料の信号変化を効率良く、感度良く検出することに成功した。

(5) 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、平成 23 年度まで、「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。

平成 24 年度からは、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、平成 23 年度までの研究開発で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、「蓄電池材料における格子欠陥の理論解析」、「蓄電池活物質の界面構造の理論解析」、「高度解析技術測定の理論解析の高度化」の 3 つを主題として技術開発を行った。以下、それぞれの主題について研究開発の成果を示す。

② 蓄電池材料における格子欠陥の理論解析

平成 23 年度までに開発した熱力学的安定性シミュレーション手法は、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。そこで、本研究開発では、平成 23 年度に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。平成 24 年度においては、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。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認した。

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 3.2-1-52 および図 3.2-1-53 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。

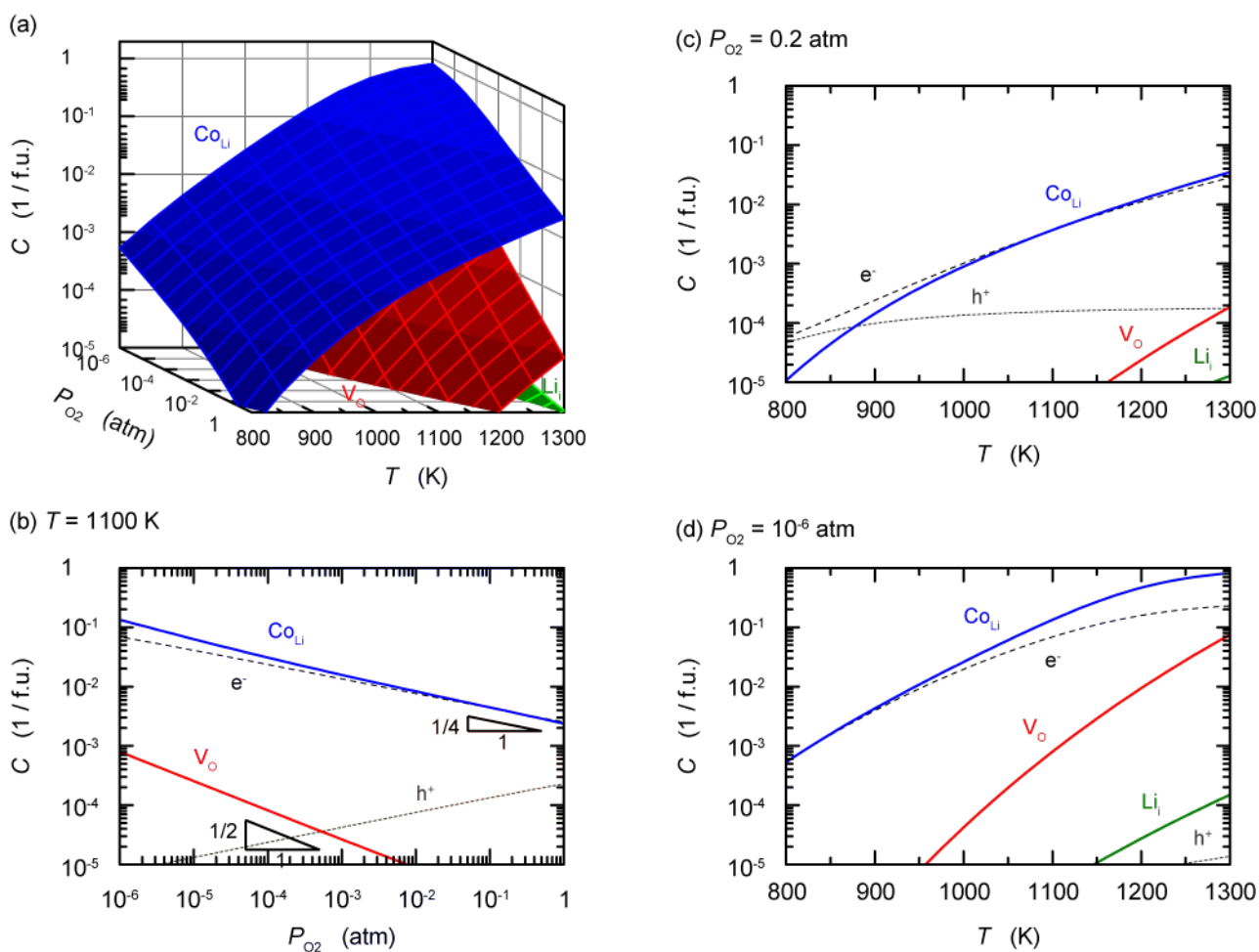


図 3.2-1-52 $LiCoO_2$ 中の格子欠陥の平衡濃度

(a) 温度および酸素分圧依存性、(b) 温度 1100K 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

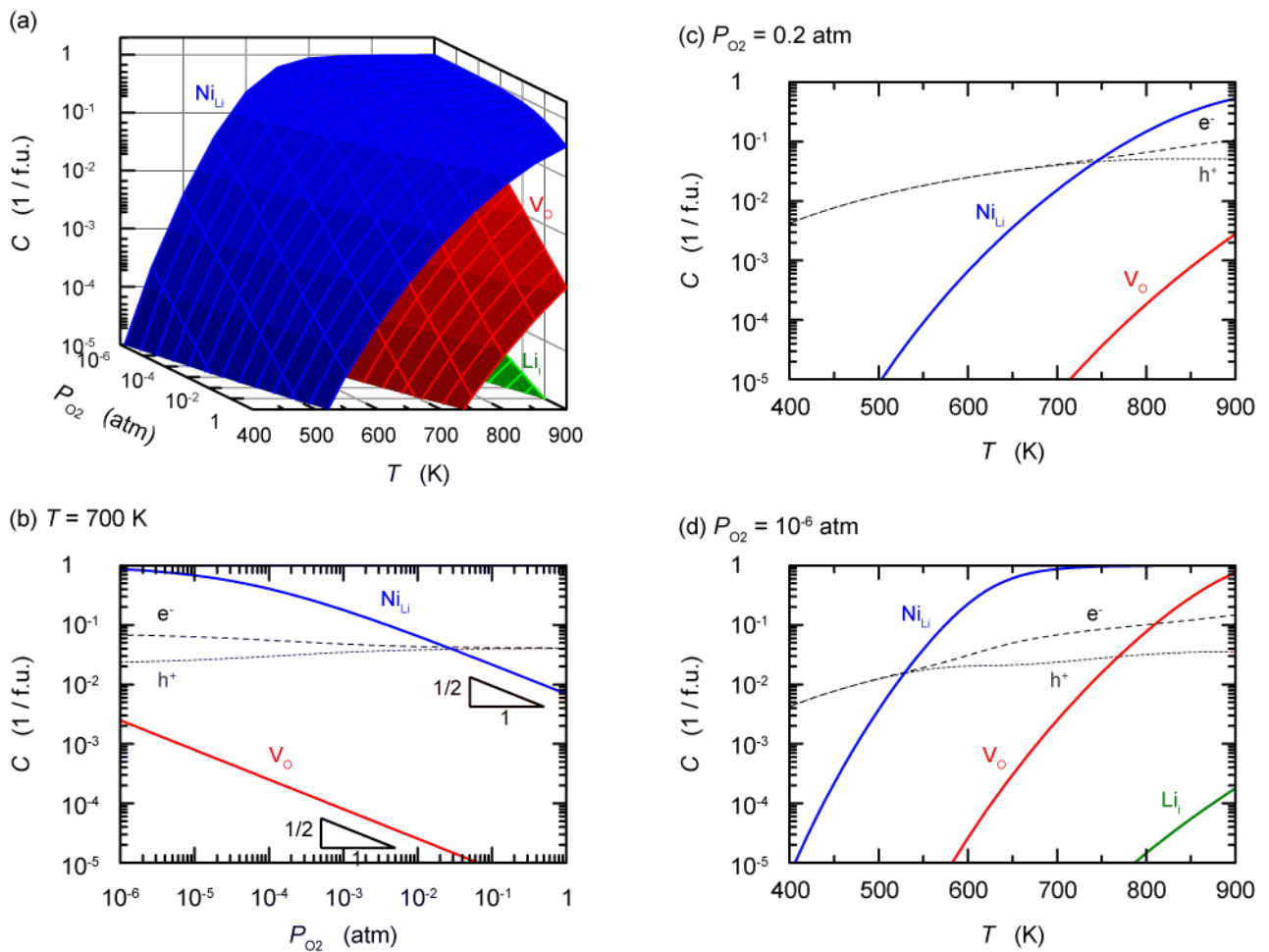


図 3.2-1-53 LiNiO₂ 中の格子欠陥の平衡濃度

(a)温度および酸素分圧依存性、(b)温度 700K における酸素

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 3.2-1-54 および図 3.2-1-55 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およそ -2.5eV 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 -1eV 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 LiCoO₂ 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、LiNiO₂ 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ことができ、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。

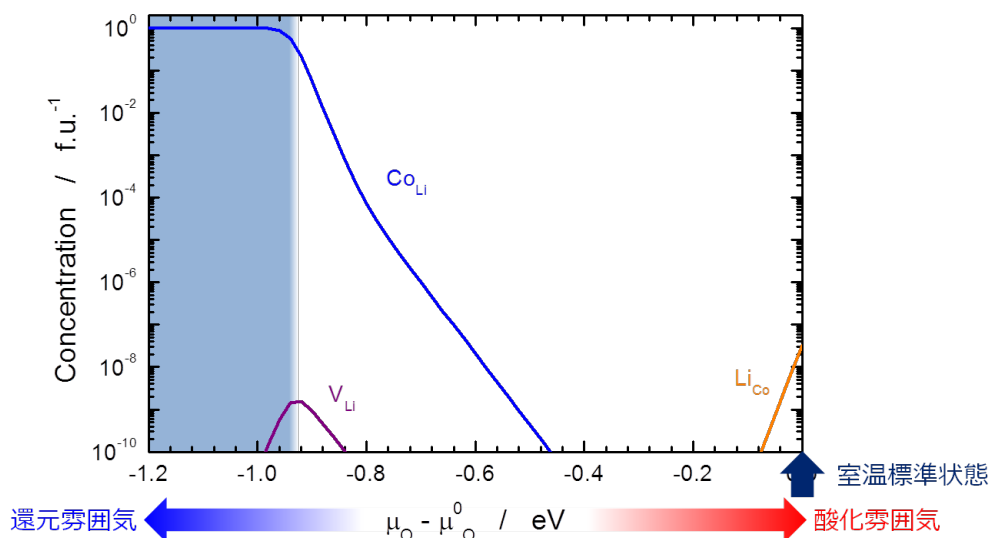


図 3.2-1-54 LiCoO_2 中の格子欠陥濃度。

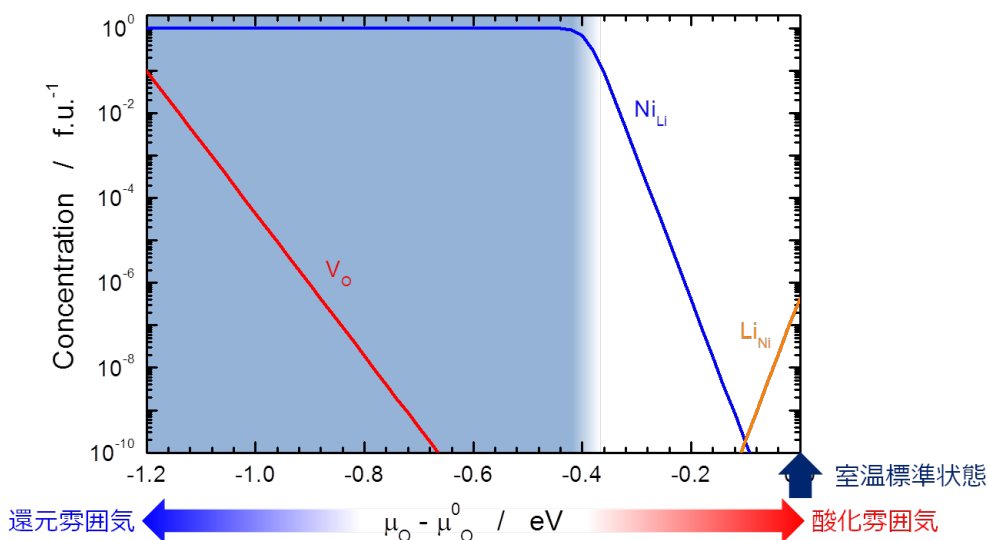


図 3.2-1-55 LiNiO_2 中の格子欠陥濃度。

以上のように、本研究開発で開発した第一原理計算を用いた蓄電池材料の格子欠陥熱力学的安定性シミュレーションを用いることにより、蓄電池材料の最適合成条件や、劣化要因となる蓄電池作動条件下における格子欠陥安定性に関する知見を得ることが可能であり、これらは革新型蓄電池の開発において有用な指針を与えることができると期待される。平成 25 年度においては、平成 24 年度の成果である格子欠陥構造と、平成 23 年度までに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見込みである。

③ 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、 LiCoO_2 や LiNiO_2 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 nm 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、平成 24 年度において、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解明するための手法の開発を行った。本シミュレーション手法が確立されれば、革新型蓄電池においても活物質・電解液界面構造を解明し、長寿命化や高速充放電特性の向上にむけて有用な開発指針を与えることができるようになることが期待される。

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、 LiCoO_2 の (104) 表面をモデルとして用いた。 LiCoO_2 (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、 LiCoO_2 (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。

LiCoO_2 (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 LiCoO_2 (104) 表面の表面エネルギーを図 3.2-1-56 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を示している。この表面構造は、酸素化学ポテンシャルが高い領域 (0eV が標準状態) において安定であることがわかった。一方、酸素化学ポテンシャルが -1eV 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、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、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。

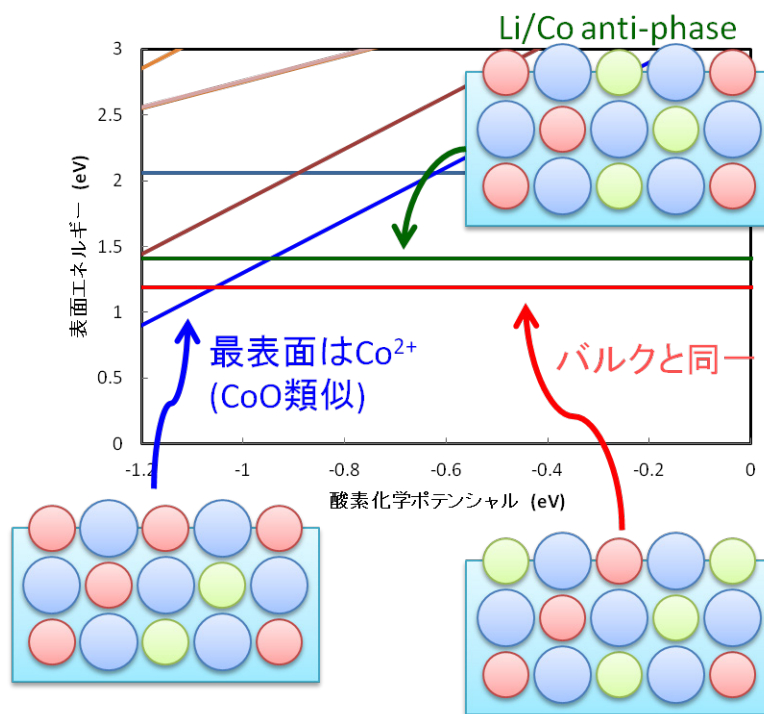


図 3.2-1-56 LiCoO₂ (104)表面の表面構造と表面エネルギー。

以上のように、LiCoO₂ (104) 表面をモデルとして活物質界面構造の熱力学的安定性評価手法を確立した。LiCoO₂ (104) 表面は比較的単純な構造を有しており、その構造モデルは 76 原子から構成されている。しかし、本評価手法自体は活物質や界面の種類を選ばずに適用可能な汎用性を有するよう設計しており、界面構造モデルとして 100 原子以上が必要な複雑な界面に対しても適用できる設計としている。平成 25 年においては、LiCoO₂ (104) 面以外の表面にも本手法を適用し、第一原理計算を用いた蓄電池活物質の界面構造シミュレーション手法を確立できる見込みである。

④ 高度解析技術測定の理論解析の高度化

シンクロトロン放射光を用いた高度解析技術で得られる測定結果がもつ意味を正確に解釈するために、平成 23 年度まで、第一原理計算を用いた XAFS シミュレーションを開発してきた。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、XAFS の理論予測をも可能としてきた。平成 23 年度では、それまでに確立した XAFS シミュレーションを様々な LIB 活物質に適用し、XAFS の理論解析を行った。図 3.2-1-57 に層状構造を有する LiCoO₂ の多形について、その放電状態 (LiCoO₂) と充電状態 (CoO₂) の XAFS シミュレーションの結果を示す。安定構造である O3 型構造以外の多形については充電状態の構造の実験報告が無かったことから、本シミュレーションでは、構造の予測まで全て第一原理計算により行った。図に示されるように、全く同じ組成を有する活物質であるが、局所構造の違いによってスペクトルが大きく異なることが予測された。また、充電に伴うスペクトルの変化に対しても、局所構造の影響が大きいことが予測された。本シミュレーションを実施した段階では、測定結果は O3 型構造についてのみ得られていたが、後に他の多形についての測定結果が報告され、本シミュレーションによる予測が正しかったことが証明されている。

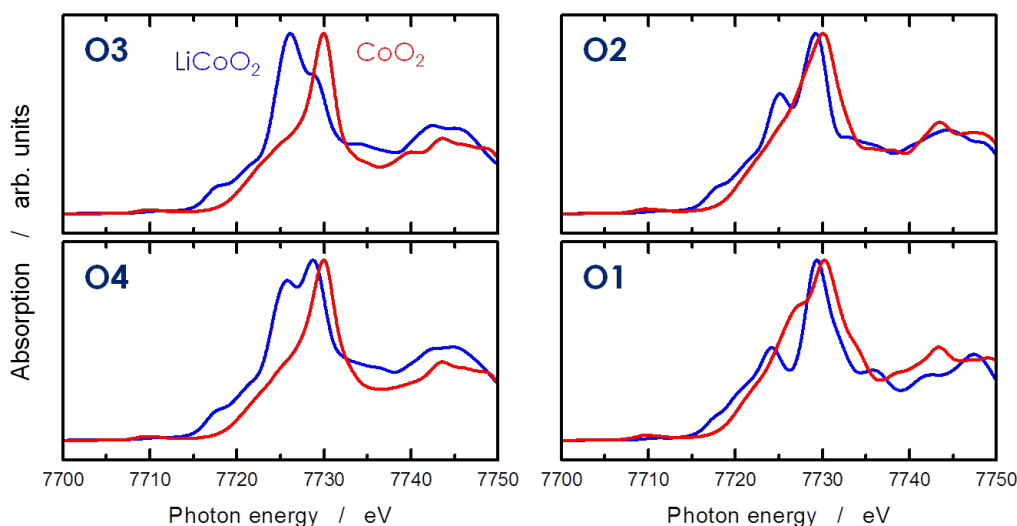


図 3.2-1-57 層状構造多形の LiCoO_2 および CoO_2 の XAFS 理論スペクトル。

前述のように、LIB の有機電解液と接触する電極活物質 LiCoO_2 の最表面において Co が還元されることは、シンクロトロン放射光を用いたその場観察により実験的に示されている。しかし、世界で初めてこのような測定に成功したということもあり、測定結果の解釈は定性的な段階にとどまっている。そこで、平成 24 年度において、その場測定によって得られる電極活物質最表面の XAFS の測定結果を正確に解釈し、活物質最表面における特異的な局所構造と化学状態に関する知見を得るために、第一原理計算による XAFS シミュレーションの高度化に取り組んだ。これにより、従来技術ではバルクに対するシミュレーションしかできなかったものを、前述の界面構造シミュレーションを組み合わせることにより、電極活物質最表面の XAFS シミュレーションを可能とするものである。このように、高度解析技術のその場測定で得られる電子分光の測定結果を、理論的、かつ、定量的に解釈することが可能になれば、革新型蓄電池の開発において高度解析技術のその場測定がより有用な解析ツールになると期待される。

界面構造シミュレーションを活用することにより、蓄電池内の化学環境に対応する界面構造モデルを構築することが可能となる。一方、第一原理計算による XAFS シミュレーションでは、界面構造シミュレーションとは異なる、かなり厳しい条件が第一原理計算に課せられる。このため、「蓄電池内の化学環境に対応する界面構造」と「活物質最表面における XAFS シミュレーションの実行可能性」を両立させることができる界面構造モデルが必要である。平成 24 年度においては、前述した LiCoO_2 (104) 表面の還元雰囲気下での安定構造を基準モデルとして選択し、これから XAFS シミュレーション用のモデルを構築して第一原理計算を実施した。シミュレーションモデルのサイズを変えながら、「蓄電池内の化学環境に対応する界面構造」および「活物質最表面における XAFS シミュレーションの実行可能性」に対する技術課題を抽出し、活物質界面構造の XAFS シミュレーションのためのモデル構築指針を得た。

また、高度解析技術のその場測定では薄膜モデル電極を使用しているため、合剤電極とは違い、シンクロトロン放射光の偏光を考慮する必要がある。本研究開発では、既に平成 23 年度において、偏光依存性を考慮できるよう XAFS シミュレーションの高度化を完了している。図 3.2-1-58 に LiCoO_2 のバルクについて、 Co-K 吸収端 XAFS の偏光依存性をシミュレーションした結果を

示すが、放射光の偏光方向によってメインピークの形状が大きく異なることが予測された。実際に配向性薄膜モデル電極を用いた XAFS 実験を行い、シミュレーションで予測された偏光依存性が存在することを確認している。(最表面ではなくバルクのスペクトルであることに注意)

界面構造に対する XAFS シミュレーションは、バルクに対する XAFS シミュレーションに比べて計算負荷が極めて大きいという課題はあるものの、蓄電池内の化学環境における界面構造に対して XAFS シミュレーションの手法を確立できた。なお、高度解析技術開発の実験で用いられている LiCoO₂ 薄膜モデル電極において、(104) 面は代表的な表面構造のひとつであるが、他の面指数の表面構造も存在している。これらの表面構造についても活物質最表面における XAFS シミュレーションを行い、それらの結果を総合的に解析することで、LiCoO₂ の最表面 XAFS の測定結果についてより正しい解釈が可能になると考えられる。平成 25 年度においては、高度化させた界面構造シミュレーションの成果を組み入れることにより、高度解析技術のその場測定で得た LiCoO₂ 最表面の XAFS 測定結果の理論解析ができる見込みである。

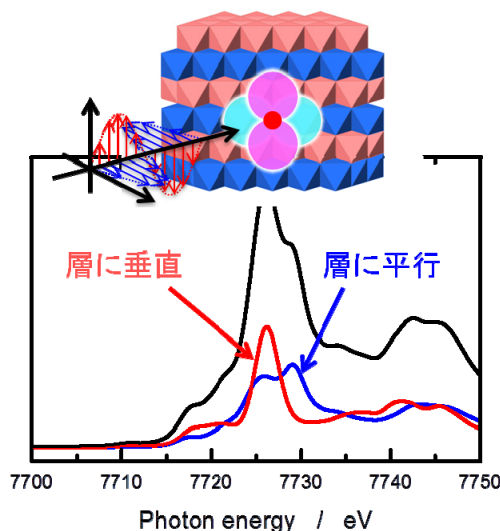


図 3.2-1-58

LiCoO₂ バルク Co-K 吸収端 XAFS の偏光依存性シミュレーション結果。

(6) 成果の普及

平成 25 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	論文発表 (査読あり)	論文投稿中 (査読あり)	その他 論文	学会等 発表
平成 21 年度	0	0	0	0	6
平成 22 年度	0	18	0	3	44
平成 23 年度	0	9	0	0	57
平成 24 年度	0	5	8	2	68
平成 25 年度	0	0	5	5	19
合計	0	32	13	10	194

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 μm 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 μm 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（中間目標）：「正極の反応と劣化機構解明」では、30%以上の充放電効率の向上を見通すことができる高電位 Li 含有 Mn 酸化物薄膜正極の表面処理方法を提案する。「炭素系負

極の反応と劣化機構解明」では、黒鉛負極上に形成される表面被膜を *in situ* FT-IR 等により調べ、被膜の生成機構を考察する。電解液中の添加剤と遷移金属イオンの相互作用を明らかにして添加剤による黒鉛負極の劣化抑制のメカニズムを考察し、さらに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。「新規電解質/電極界面反応解析」では、コンバージョン負極上での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し、それを抑制する電解質の設計指針を与える。「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。「交流インピーダンス測定による電池内部状態解析」では、現行リチウムイオン電池（以下、LIB と記す）について高速充放電時の律速要因を、電池内部インピーダンス解析によって求めた各抵抗の要素毎の成分を明らかにする。また、ラボ作製セルや市販セルの劣化特性及び加速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とともに、破壊試験により内部状態の組成表面形状や組成変化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、電子線ホログラフィーと STEM による解析により、電位分布、局所構造、化学状態の相関を理解し、電池全体の反応の全容を解明し、電池の設計・開発に対する具体的指針を示す。

平成 27 年度（最終目標）：これまで開発してきた *in situ* 測定技術を用いて 500Wh/kg が見通せる革新型蓄電池蓄電池用正極・負極の反応解析を行い、革新型蓄電池用電極材料の設計指針を導出する。また、改良プローブラマン測定などを利用し、革新蓄電池内の反応分布解析を行い、劣化要因の解明を行う。さらに、交流インピーダンス測定、*in situ* 電子線ホログラフィーにより、これまでに LIB で得られた成果および測定手法をもとに、革新型蓄電池に活用し、劣化機構を解明する。

また、高度解析技術開発グループが構築する分析技術などと合わせ、解析プラットフォームを形成し、産業展開へつなげる。

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。

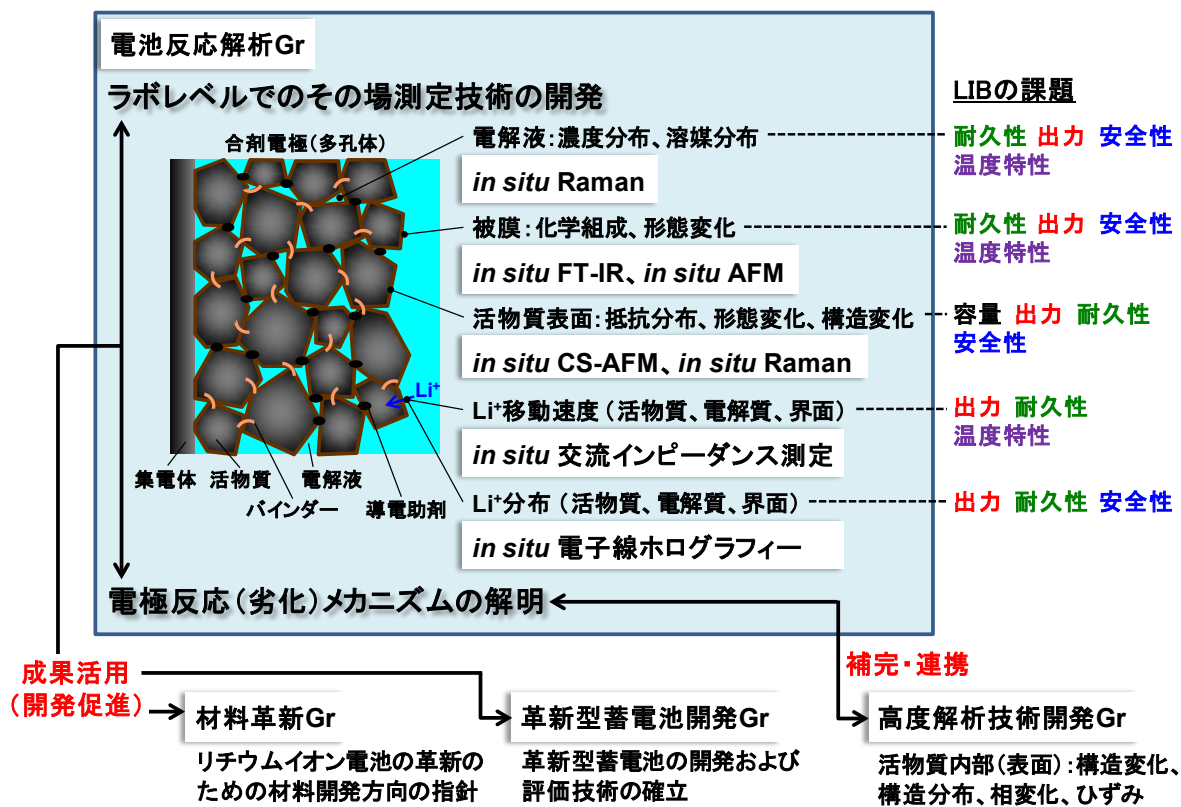


図 3.2-2-2 研究開発の内容と技術的課題との関連および他グループとの関係

(2) 研究開発成果の例

1) LIB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)。LiMn₂O₄の微粒子化により電極表面積が増大したにも関わらず、LiMn₂O₄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、LiMn₂O₄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。

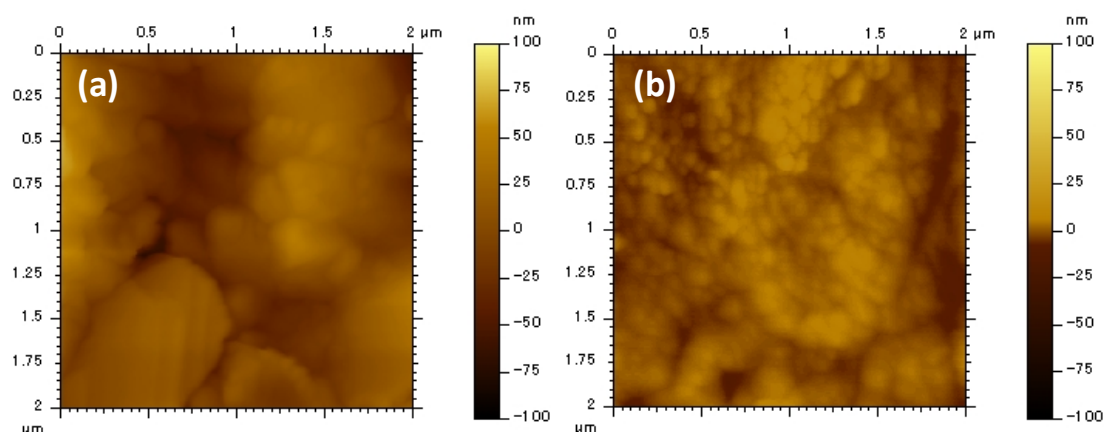


図 3.2-2-3 LiMn₂O₄ 正極の in situ AFM 像 (a) サイクル前、(b) 30 サイクル後

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、LiMn₂O₄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、LiMn₂O₄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4.5V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。

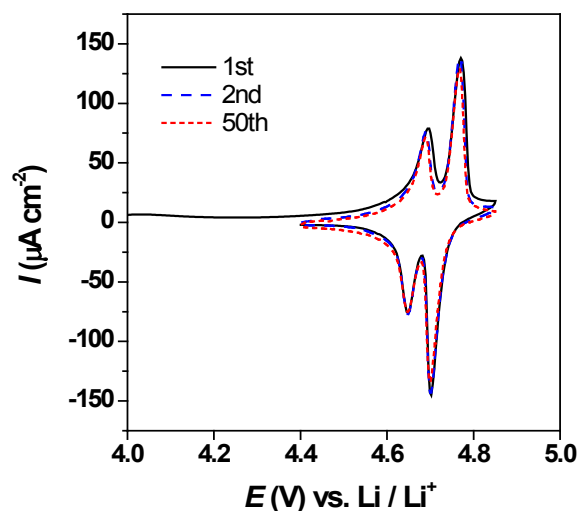


図 3.2-2-4 Mn 系薄膜電極のサイクリックボルタモグラム (25 °C)

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)。

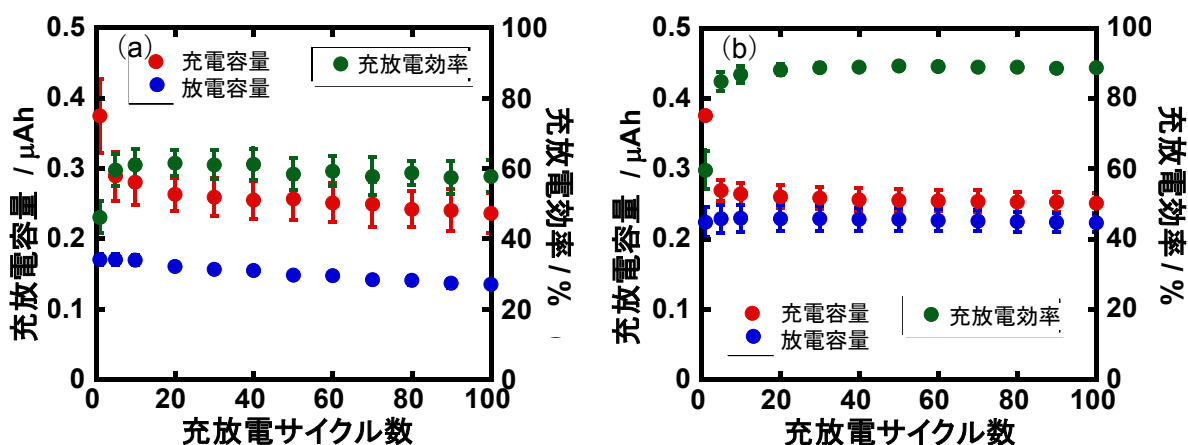


図 3.2-2-5 (a) 表面処理前および (b) 表面処理後の Mn 系薄膜電極の充放電特性

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。

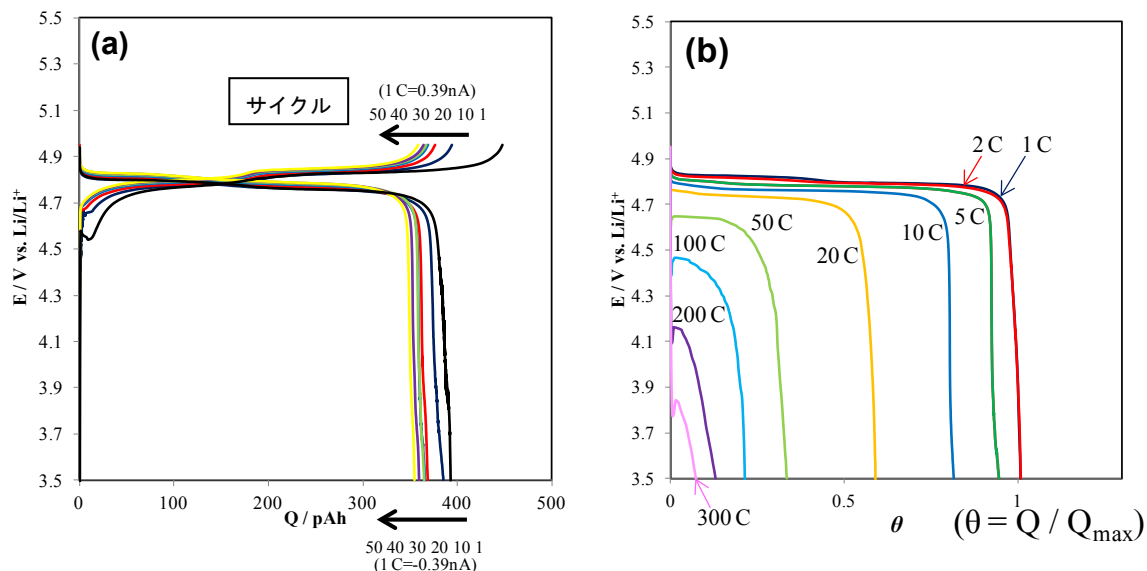


図 3.2-2-6 Mn 系高電位正極単粒子の (a) 充放電曲線と (b) レート特性

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。

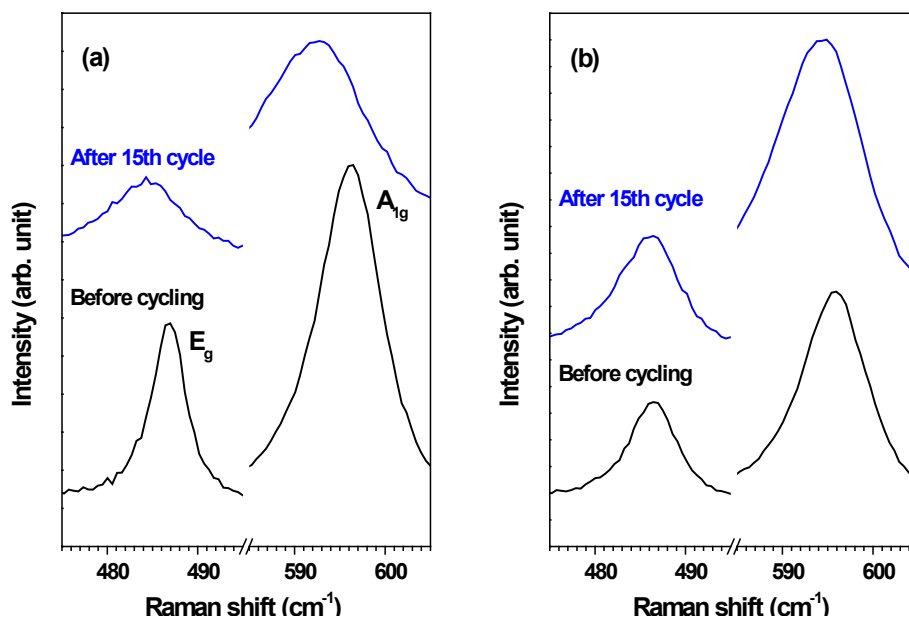


図 3.2-2-7 (a)未被覆および(b) Al_2O_3 で被覆した LiCoO_2 の充放電前後のラマンスペクトル

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観察 (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。

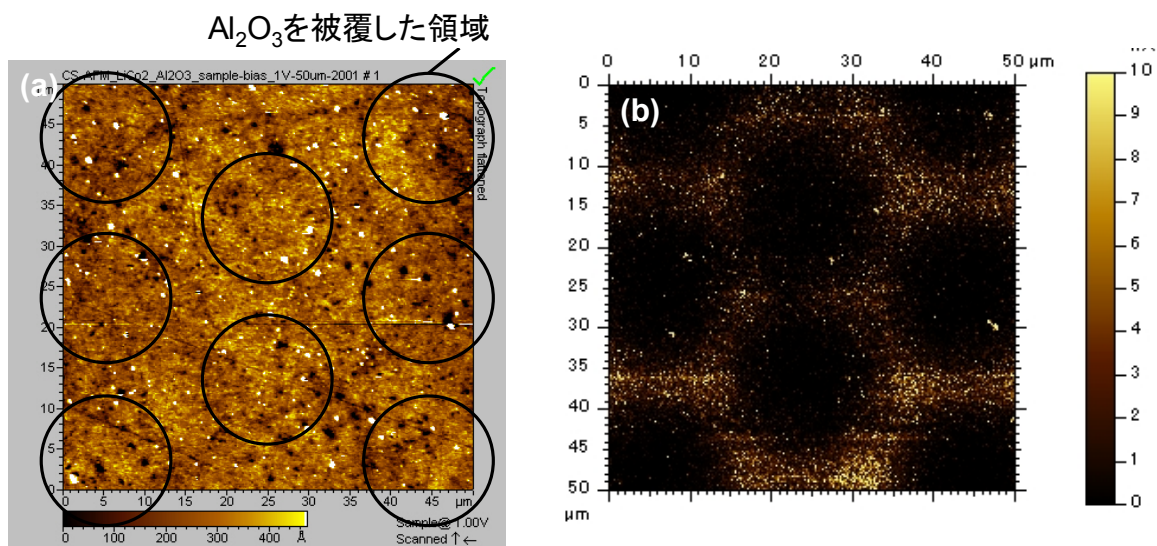


図 3.2-2-8 Al₂O₃で部分被覆した LiCoO₂ 薄膜の (a) AFM 像と (b) CS-AFM 像

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。

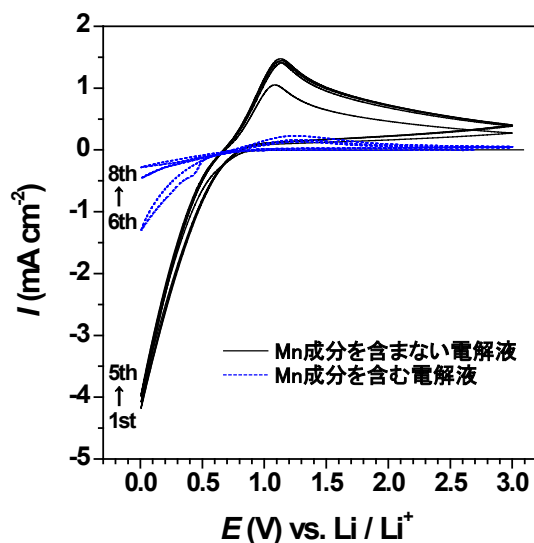


図 3.2-2-9 HOPG 電極のサイクリックボルタモグラム

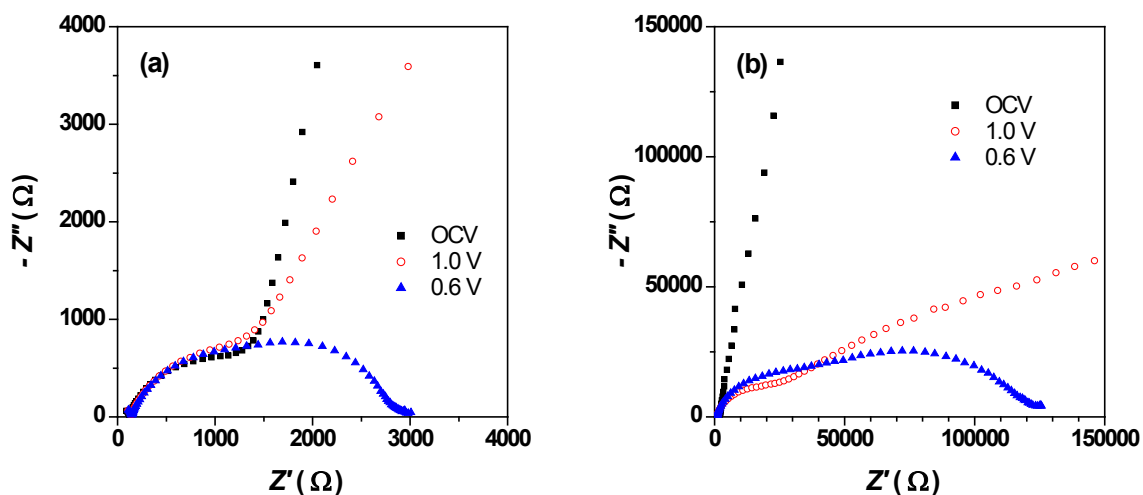


図 3.2-2-10 Mn 成分を (a) 含まない電解液および (b) 含む電解液中の HOPG 電極のナイキストプロット

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)。

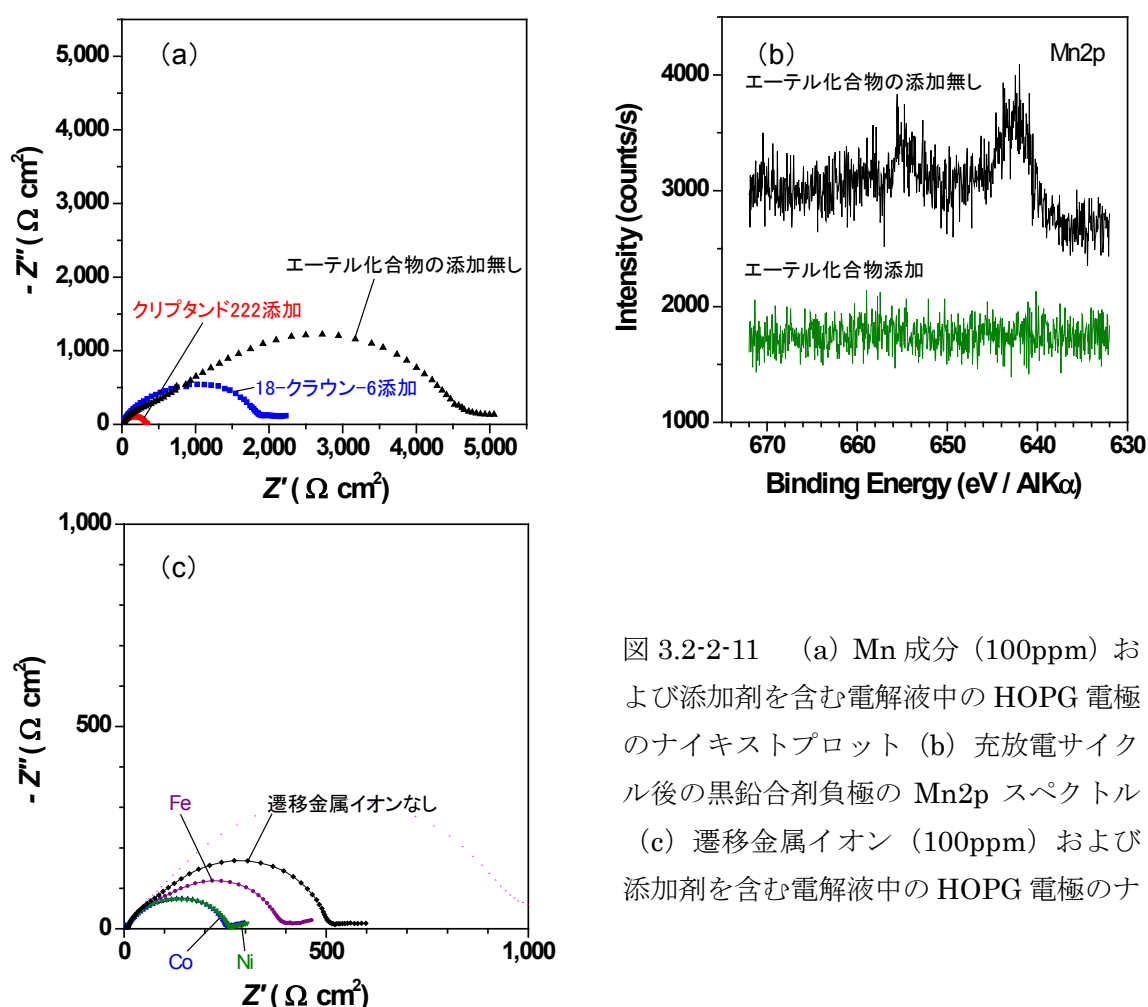


図 3.2-2-11 (a) Mn 成分 (100ppm) および添加剤を含む電解液中の HOPG 電極のナイキストプロット (b) 充放電サイクル後の黒鉛合剤負極の Mn2p スペクトル (c) 遷移金属イオン (100ppm) および添加剤を含む電解液中の HOPG 電極のナ

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 (ベールサル面) 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 10~25 nm、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。

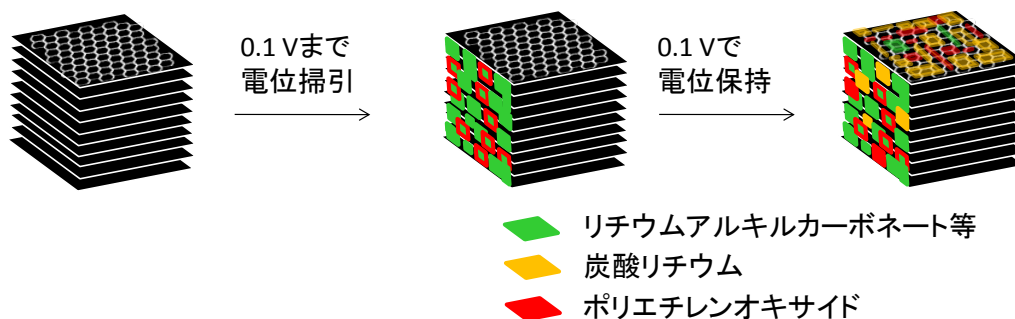


図 3.2-2-12 黒鉛負極上の SEI 組成

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。

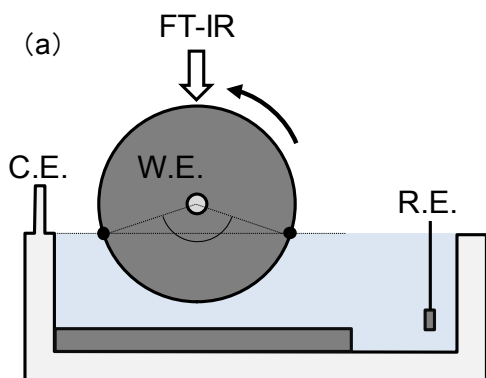
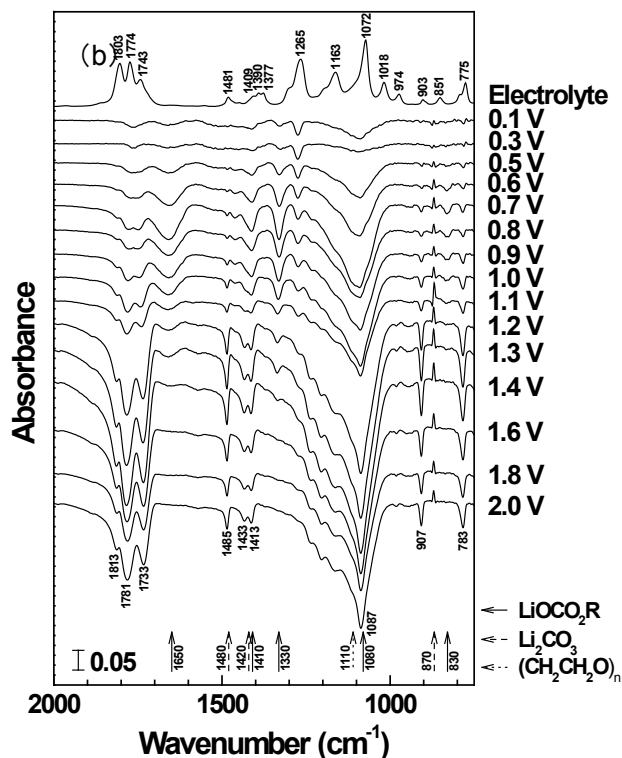


図 3.2-2-13 (a) in situ FT-IR 測定系の模式図 (b) HOPG 電極の in situ FT-IR スペクトル



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 1360 cm^{-1} 付近の D バンドが消失し、 1580 cm^{-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 1 nm 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。

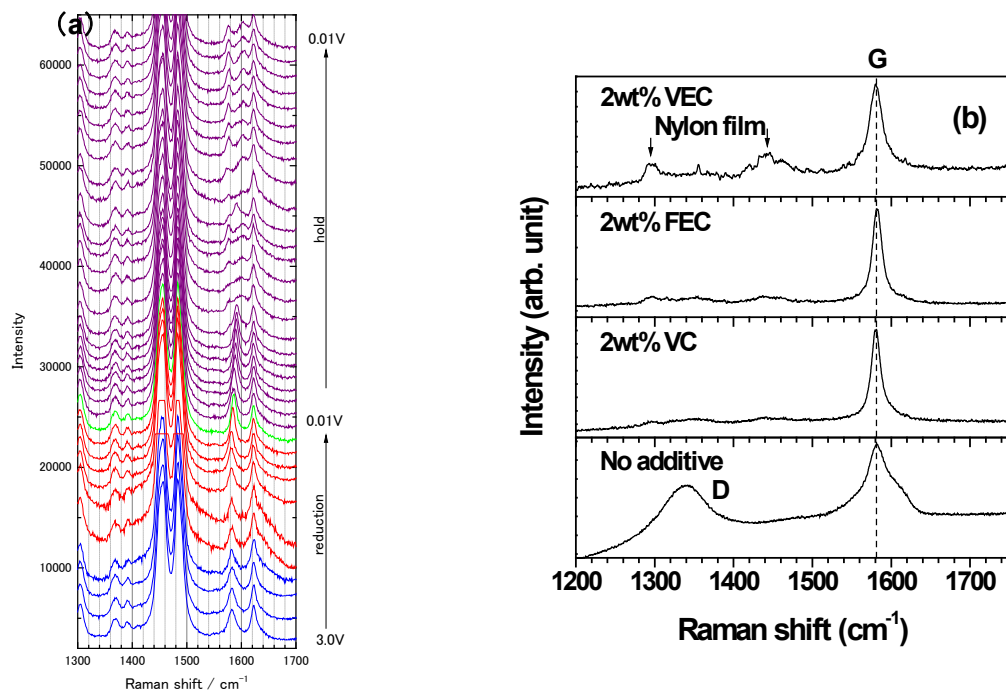


図 3.2-2-14 (a) HOPG 電極の in situ ラマンスペクトル (b) 電位サイクル後のラマンスペクトル

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)。

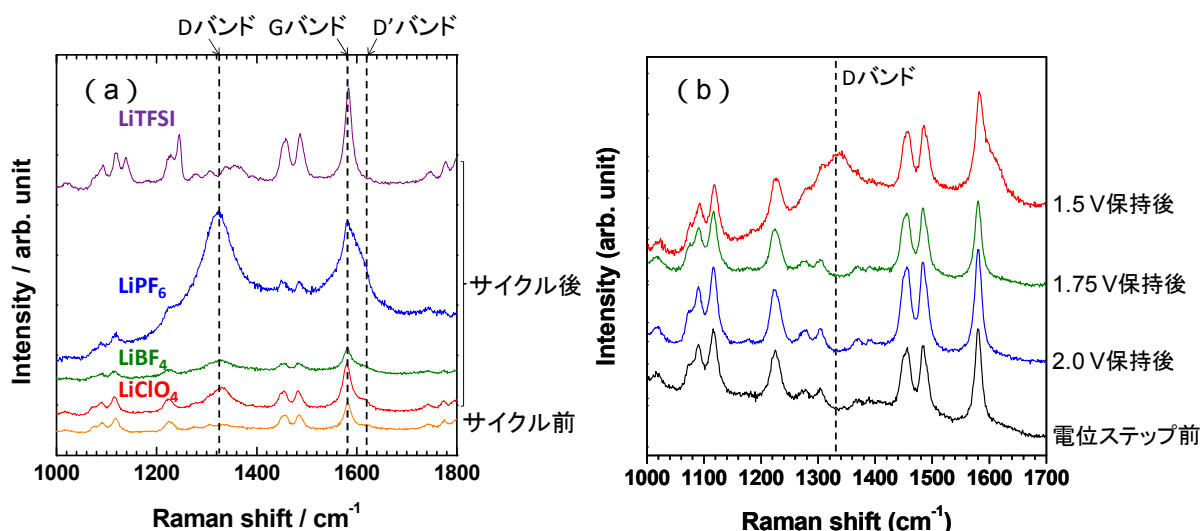


図 3.2-2-15 (a) 電位サイクル後の HOPG 電極のラマンスペクトル (b) 電位保持した後のラマンスペクトル

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 ($\text{P}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_3$) 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)。

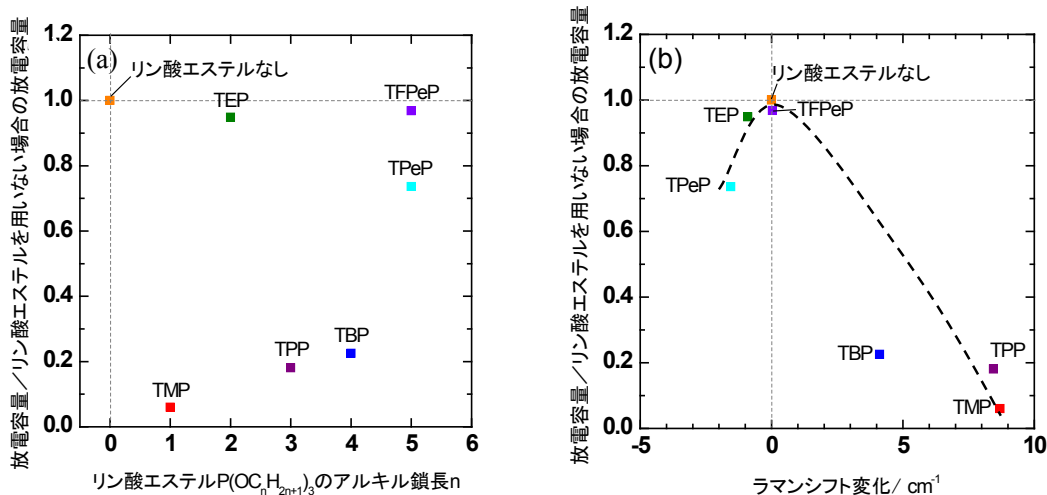


図 3.2-2-16 (a) リン酸エステルのアルキル鎖長と黒鉛負極の放電容量の関係
(b) リチウムイオンとリン酸エステルの相互作用と黒鉛負極の放電容量の関係

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。

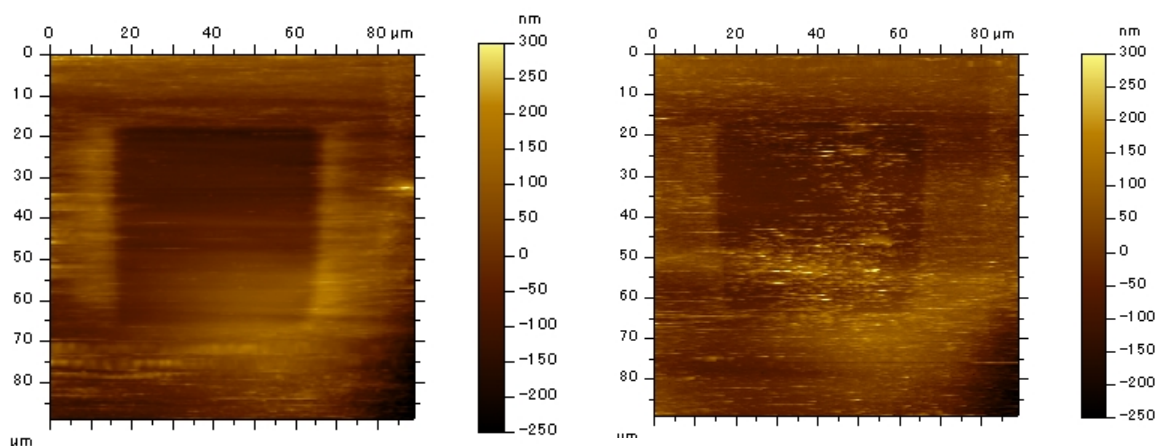


図 3.2-2-17 HOPG 電極のエッジ面に生成した表面被膜の in situ AFM 像
(a) 1 サイクル後、(b) 2 サイクル後

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。

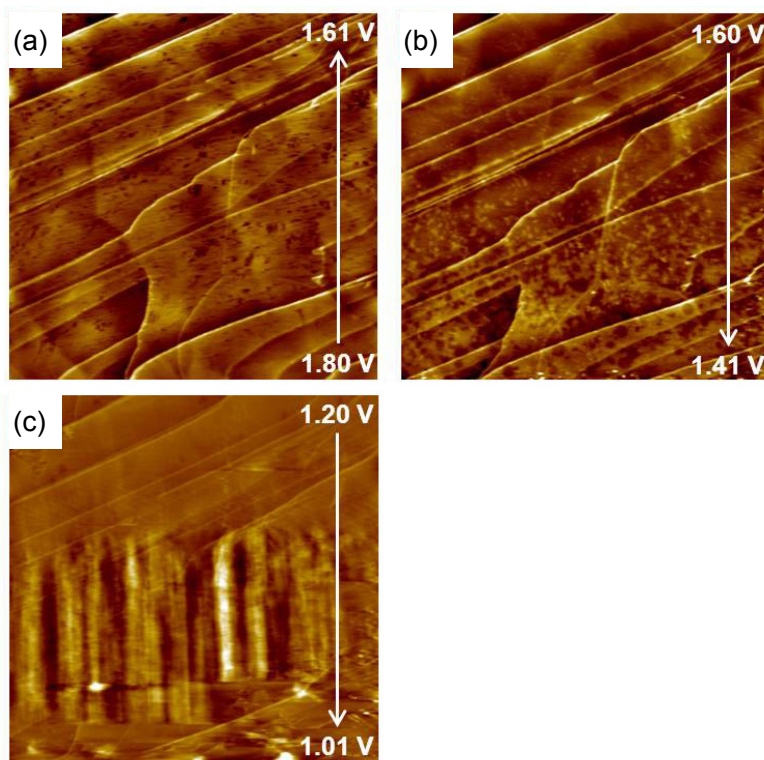


図 3.2-2-18 LiPF_6 系電解液中で得られた HOPG 電極のベーサル面の in situ AFM 像

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為、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。

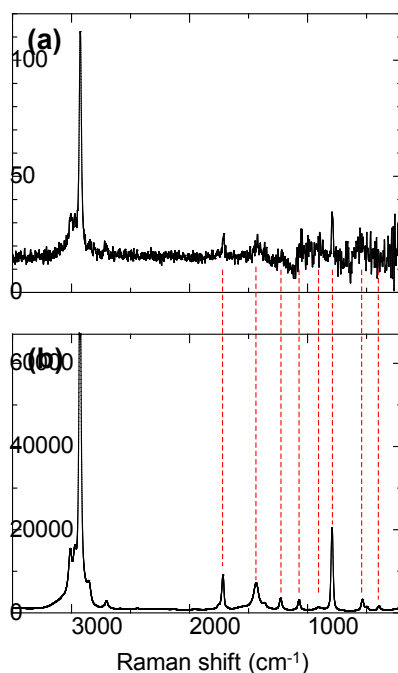


図 3.2-2-19 アセトンのラマンスペクトル

(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。

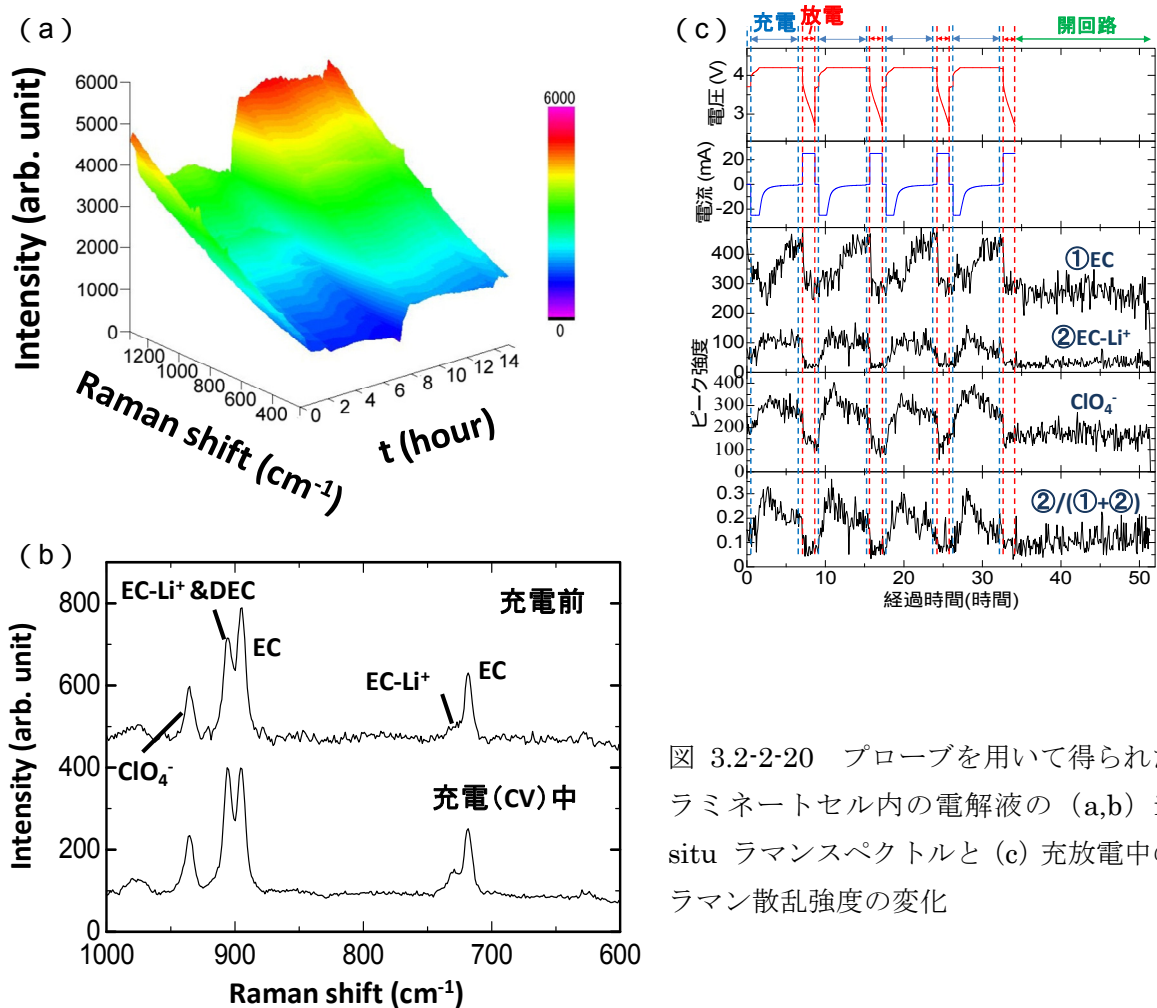


図 3.2-2-20 プローブを用いて得られたラミネートセル内の電解液の (a,b) in situ ラマンスペクトルと (c) 充放電中のラマン散乱強度の変化

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。

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 25μm の金属細線を用いて、総厚 200μm 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 49cm²) 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。

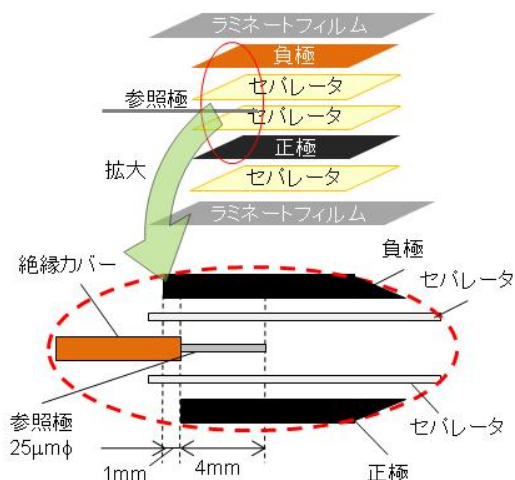


図 3.2-2-21 参照極入 LIB の概略図

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。

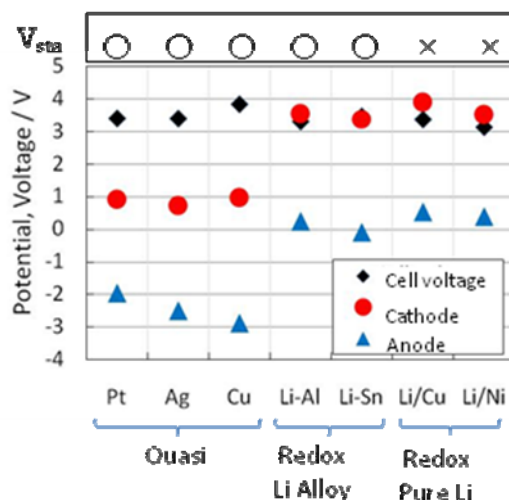


図 3.2-2-22 各金属を参照極とした LIB の電極電位とセル電圧。 V_{sta} は、3 日後の安定性

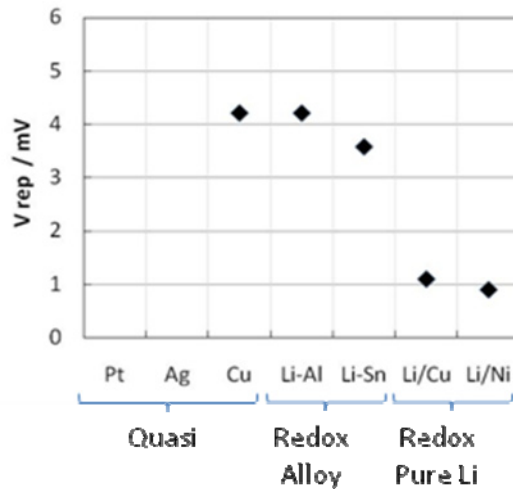


図 3.2-2-23 各金属を参照極とした LIB 繰り返し測定の安定性。測定時間は 30sec.

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^{-5}s 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。

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）。

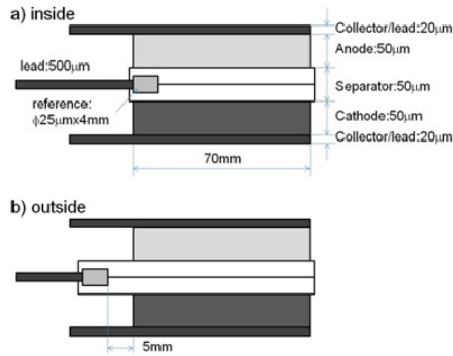


図 3.2-2-24 参照極導入ラミネート型単セル模式図
a) inside、b) outside

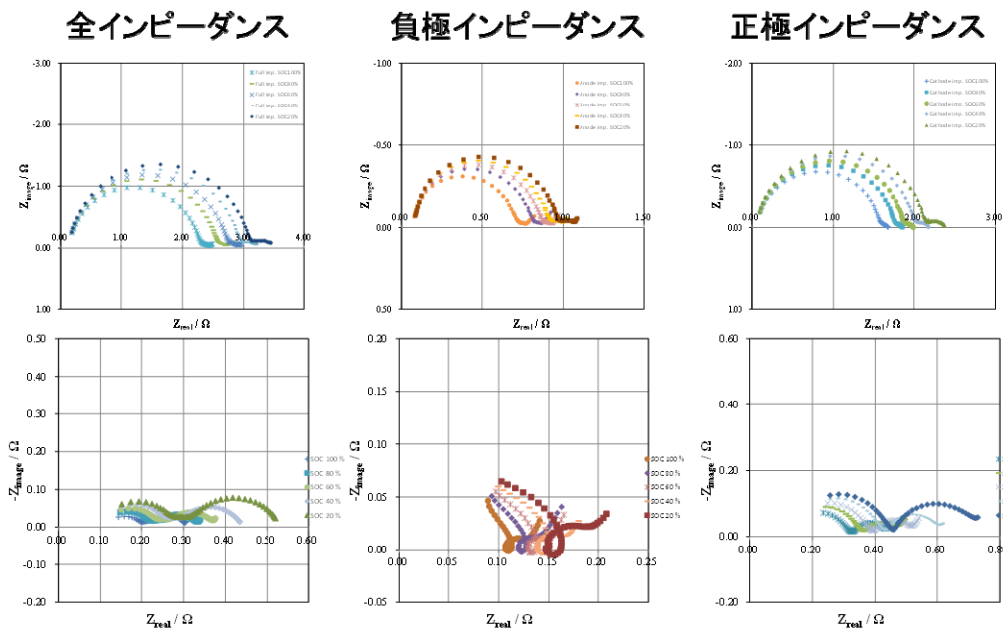


図 3.2-2-25 参照極導入ラミネート型単セルインピーダンス

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 10kHz – 100mHz 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。

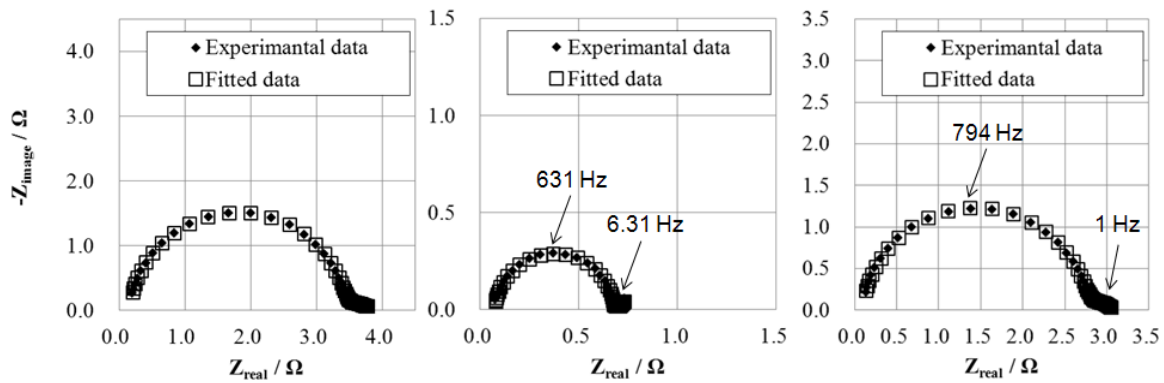


図 3.2-2-26 SOC 40%におけるラボ作製 LIB の測定インピーダンスおよびフィッティング結果。左図：測定全インピーダンス (◆) およびアノードとカソードのフィッティング結果の和 (□)、中央図：測定アノードインピーダンス (◆) およびフィッティング結果 (□)、右図：測定カソードインピーダンス (◆) およびフィッティング結果 (□)

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。

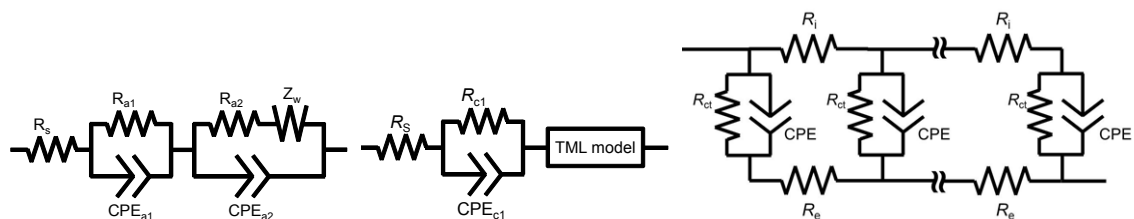


図 3.2-2-27 左図：負極の解析に用いた等価回路、中央図：カソードの解析に用いた等価回路、右図：正極の解析で用いた伝送線モデル

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。

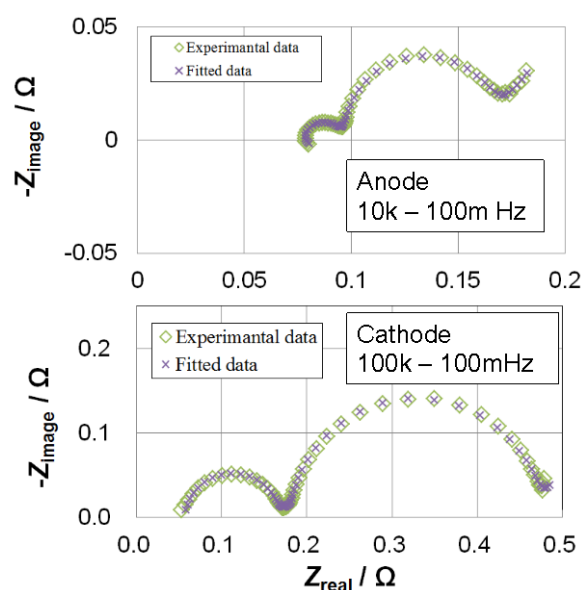


図 3.2-2-28 参照極導入ラミネート型単セルインピーダンス。
 上図：負極の測定インピーダンスおよびフィッティング結果
 下図：正極の測定インピーダンスおよびフィッティング結果

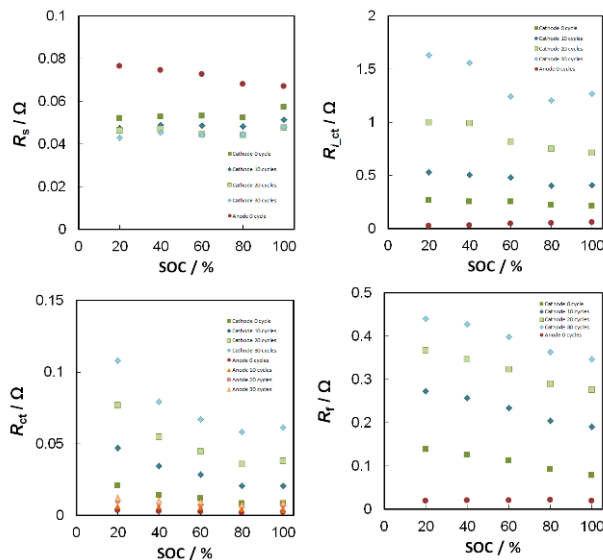


図 3.2-2-29 各パラメータの図 3.2-2-28 に示したフィッティング結果
およびサイクル劣化後のフィッティング結果

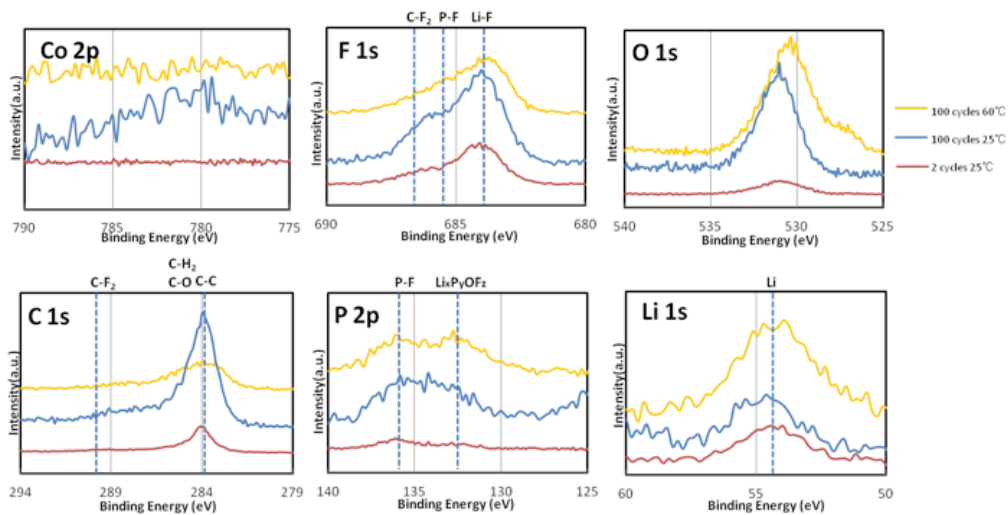


図 3.2-2-30 劣化前 LIB および 25°C、60°C 下で 100 サイクル充放電を行った LIB の
グラファイト負極表面の XPS

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の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。

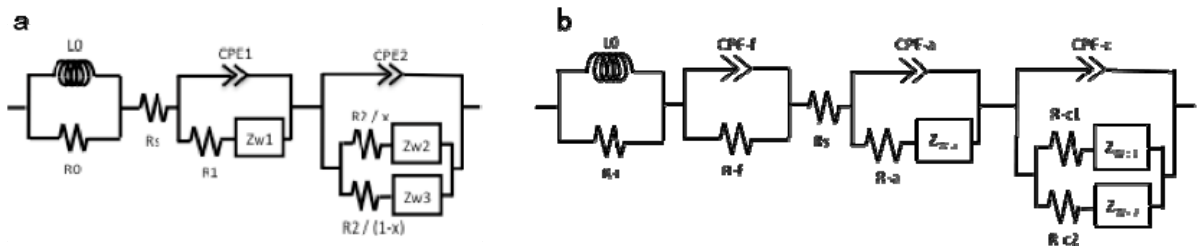


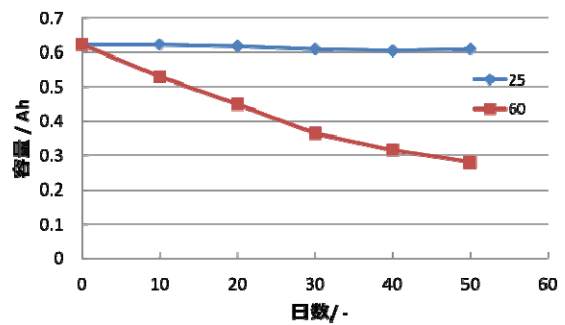
図 3.2-2-31 N 社製 LIB でフィッティングに用いた等価回路

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
M社	本劣化			5Ah	50℃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℃	3C		100サイクル
	保存劣化	25℃			100日荷
	サイクル劣化	60℃	3C		100サイクル
E社	本劣化			3.6Ah	50℃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℃	3C		100サイクル
	保存劣化	25℃			100日荷
	サイクル劣化	60℃	3C		100サイクル
E社	本劣化			0.83Ah	50℃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℃	3C		100サイクル
	保存劣化	25℃			100日荷
	サイクル劣化	60℃	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ことが示された。

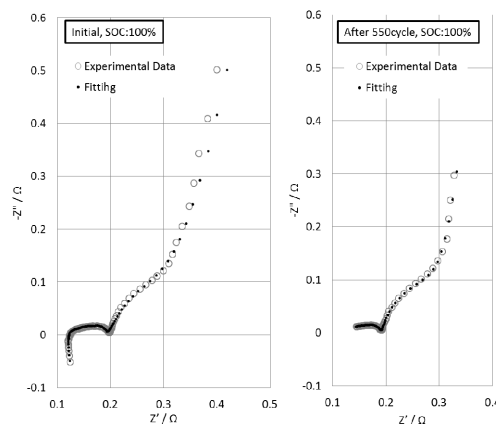


図 3.2-2-32 初期及び劣化後の市販 LIB のナイキストプロットと計算値 (周波数範囲 : 100kHz - 0.1mHz、振幅 : 10mV)

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。

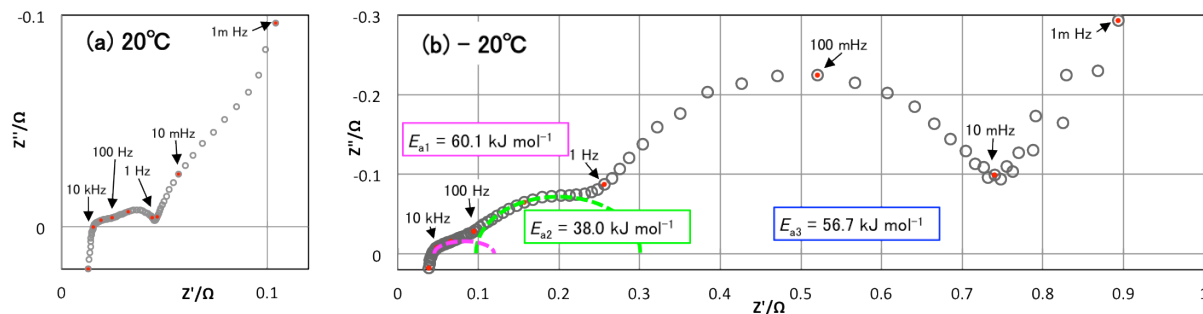


図 3.2-2-33 0.83Ah 市販 LIB のインピーダンス応答 (a)20°C (b)-20°C

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。

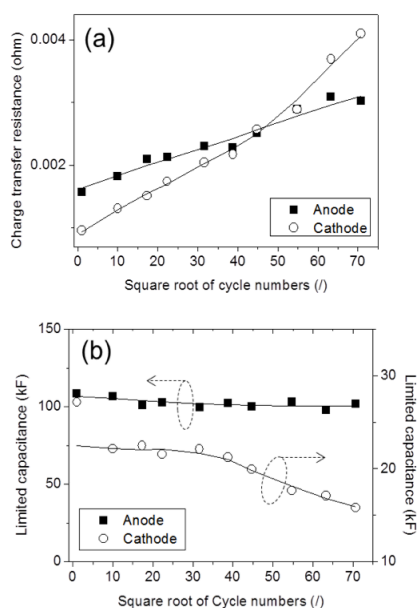


図 3.2-2-34 チタン酸リチウムを負極とした市販レベルのリチウム二次電池のインピーダンス解析 (a)抵抗 (b)容量

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。

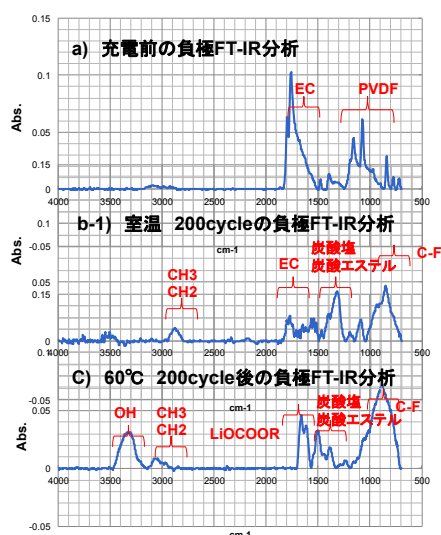


図 3.2-2-35 (a) 劣化サイクル前のグラファイト負極のマイクロ FT-IR スペクトル
 (b) 25 200 サイクル後
 (c) 60 200 サイクル後

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。

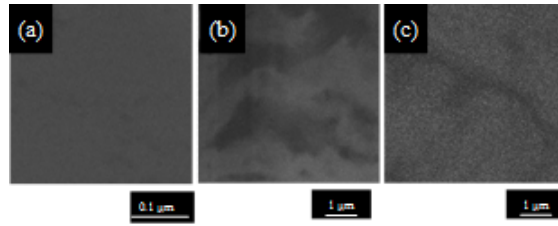


図 3.2-2-36 (a) 電析 Si-O-C 膜、(b) 初期充電後、(c) 100 サイクル放電後の Z 像

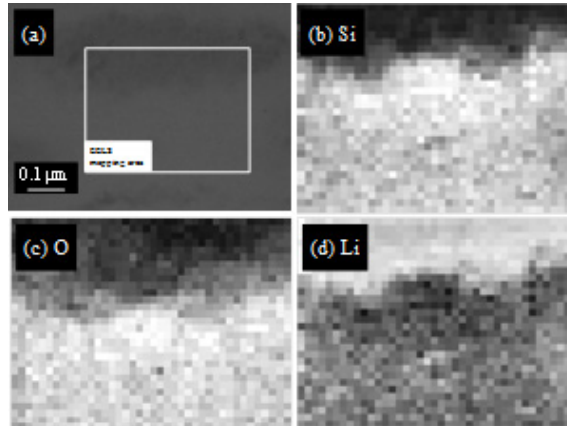


図 3.2-2-37 電析 Si-O-C 膜の初期充電後の EELS マッピング

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。

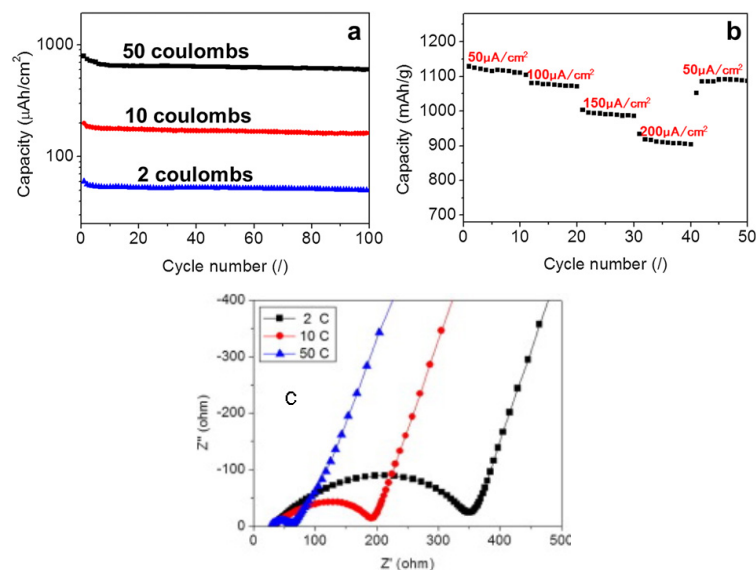


図 3.2-2-38 電析量を変えた Si-O-C 負極のサイクル特性: a、電気量 50 C で電析した Si-O-C 負極のレート特性: b、電析量を変えた Si-O-C 負極のインピーダンス応答: c

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。

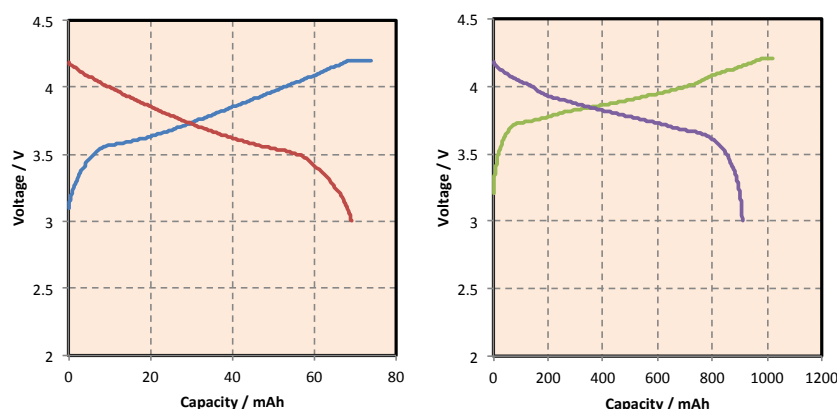


図 3.2-2-39 0.1 C レートで充放電を行った単層セルおよび積層セルの充放電挙動

7) 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】

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。

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。

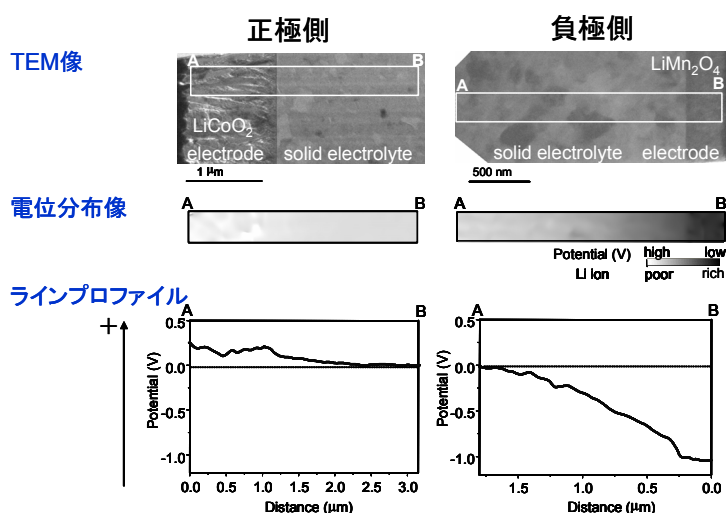


図 3.2-2-40 全固体型モデル電池の電極/固体電解質界面付近の電位分布

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。

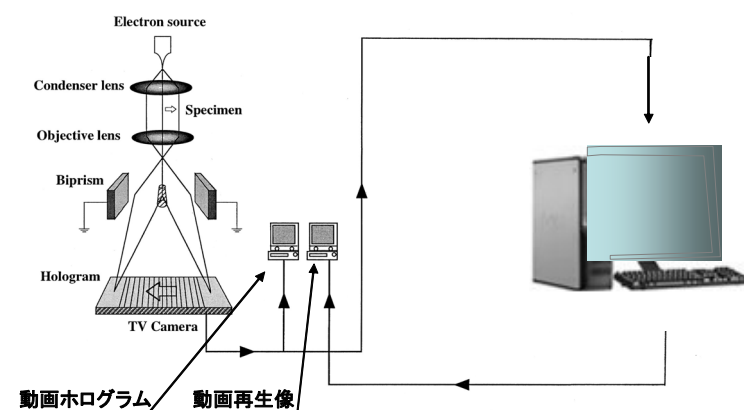


図 3.2-2-41 オンラインデジタルリアルタイム電子線ホログラフィーシステムの模式図

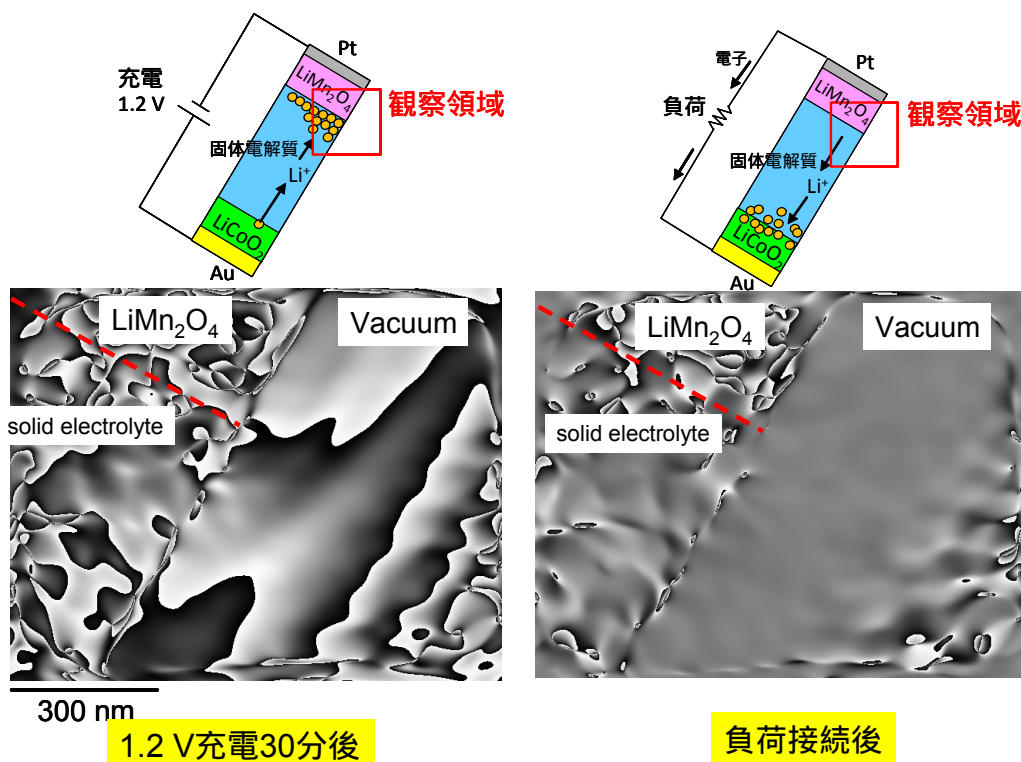


図 3.2-2-42 モデル電池に電子顕微鏡内で充放電させながら動的観察した電池内電位分布

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 LiCoO_2 合剤電極表面を ZrO_2 修飾したサンプルを供給され、 ZrO_2 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。

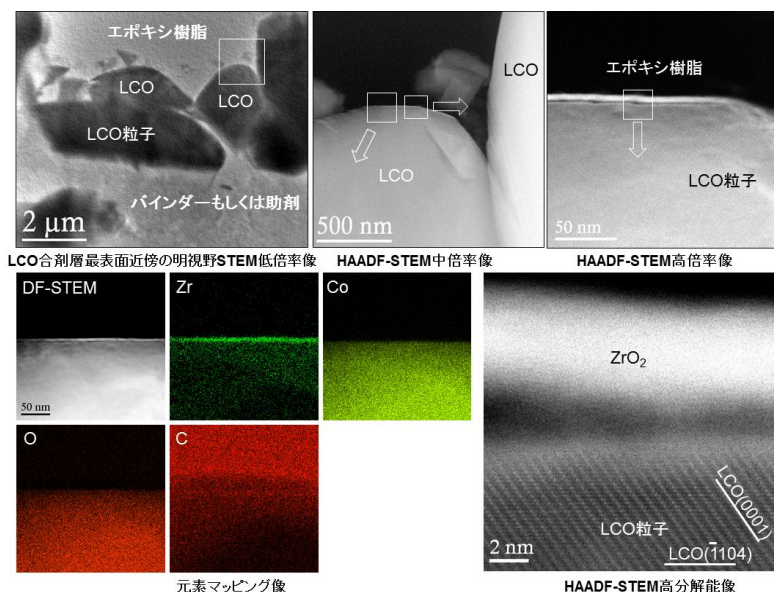


図 3.2-2-43 LiCoO₂ 合剤電極表面の収差補正 STEM 観察とエネルギー分散型 X 線分光（EDS）分析

(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	論文発表 (査読あり)	論文投稿中 (査読あり)	その他 論文	学会等 発表
平成21年度	0	0	0	0	1
平成22年度	0	3	0	0	25
平成23年度	2	5	0	0	30
平成24年度	6	12	0	0	41
平成25年度	1	0	5	0	6
合計	9	20	5	0	103

(4) 平成 25 年度目標達成の見通し

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。電子線ホログラフイ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。今後の技術開発の進展により平成 25 年度中間目標は達成可能な見込みである。

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ている。従って、すでに平成 24 年度目標は達成しており、平成 25 年度目標（中間目標）も達成できる見込みである。さらに、この新規材料や表面処理法を活用して正極の劣化抑制を図ることにより最終的に低劣化電池構築のための設計指針を提供することでプロジェクトの最終目標を達成する見込みである。また、この高電位材料を正極活物質として利用することによって高電圧で作動させるセルを実現させ、電池電圧の向上によるエネルギー密度の向上も期待できる。

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（中間目標）も達成できる見込みである。さらに、開発した測定手法を高容量負極や革新型蓄電池の研究開発に展開することにより革新型蓄電池のレート決定要因や劣化要因の解明に資する。

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 μm 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 年度目標は達成しており、コンバージョン負極を用いた検討にも着手しているため平成

25年度目標（中間目標）も達成できる見込みである。さらに、高い安全性を有するハイレート、低劣化電池の構築に資する新規電解質の設計指針の提案を行うことによりプロジェクト最終目標をも達成する見通しである。また、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系にも適用し、革新型蓄電池のレート決定要因、劣化要因の解明に貢献する。

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 μm 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 μm 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* ラマン測定を開始しているため平成25年度目標（中間目標）も達成できる見込みである。今後は、この測定技術を用いて実用電池に近いモデルセルや革新型蓄電池の解析を進めることにより、電解液分布が電池のレート特性に与える影響を検証する。

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ている。今後の研究開発の進展にて H25 年度目標を達成できる見通しである。

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認し、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する予定であり、十分目標を達成できる見込みである。

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 in situ 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℃で in situ AFM 観察するための測定系を構築した。 LiCoO ₂ 薄膜正極を in situ 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 in situ 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。	4.5V 超で充放電反応が可能であり、50℃で約 60%の充放電効率を示す Mn 系正極薄膜が得られた。これを表面処理することにより 5nm 以下の表面処理相を形成した。	達成
平成 25 年度	30%以上の充放電効率の向上を見通すことができる高電位 Li 含有 Mn 酸化物薄膜正極の表面処理方法を提案する。	Mn 系薄膜正極の充放電効率が表面処理によって約 90%に達し、約 30%向上した。	達成

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 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とともに ex situ 測定することにより性能劣化要因を抽出する。	in situ 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 ex situ 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 1μm 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。	HOPG 負極上に形成された厚さ 50 nm 以下の表面被膜を in situ AFM により分析した。 HOPG 負極を 1～3 μm の範囲で in situ 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 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 cm ² 程度まで低減可能な添加剤を提案する。	黒鉛負極を用いて in situ 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、界面抵抗値を 320 cm ² まで低減可能な添加剤を見出した。	達成
平成 25 年度	黒鉛負極上に形成される表面被膜を in situ 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。	in situ 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 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 in situ 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	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。	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	コンバージョン負極上での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。	コンバージョン負極材料を用いたモデル電極の作製を開始しており、達成する見込み。	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 μm 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 μm 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ており、達成する見込み。	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j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。	達成見込み

（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。

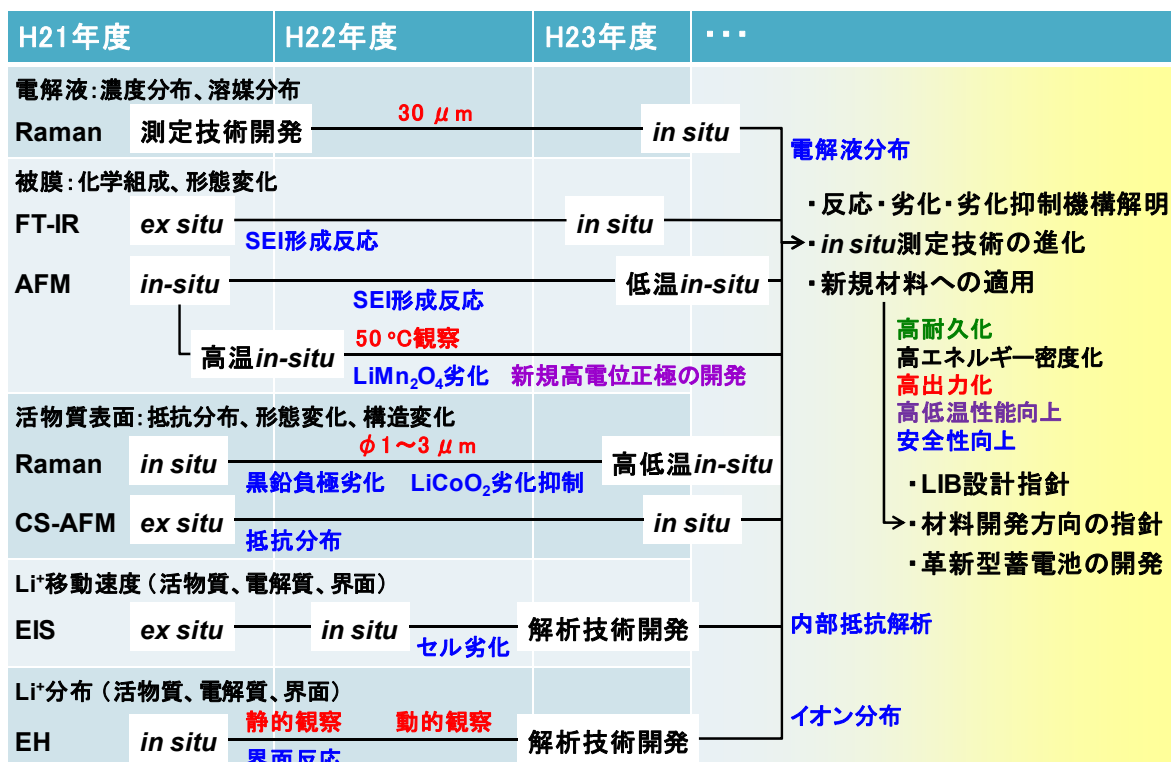


図 3.2-2-44 今後の展望

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・近未来材料の高度且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。また、平成 24～25 年度の第二期においては、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しうる電極活物質系について、上述の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 300Wh/kg の比エネルギー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。

a. 硫黄系

含硫黄正極材料の高容量化・高電圧化を図るため、硫化鉄、硫化ニッケル、硫化リチウム等の含硫黄化合物に典型元素を添加する手法を開発する。あわせて、充放電に伴う各元素の酸化状態を調べ、高容量化・高電圧化と元素種の関連性を調べる。さらに可逆性向上のために電解質の検討を開始する。平成 24 年度に引き続き、含硫黄正極材料の高容量化・高電圧化を図るため、金属硫化物や硫化リチウム等の含硫黄化合物に典型元素を添加する手法を開発するとともに、充放電に伴う各元素の酸化状態を調べ、高容量化・高電圧化に有効な元素種を見出す。さらに電解質の最適化を進める。

「高容量正極：硫黄系」に関する目標と達成度を表 3.2-3-1 に示す。

表 3.2-3-1 「高容量正極：硫黄系」の目標と達成度

平成 24 年度 目標	被含硫黄化合物に、典型元素を添加する手法を開発するとともに、特に高電圧化と添加元素種の関連性を見出す。電池構成の指針を得る。
達成度 達成	導電性を示す金属硫化物として、アモルファス化 TiS_4 を調製し、電解液中で平均放電電位約 2.1V で 579mAh/g の初期可逆容量を示すことを実証。

平成 25 年度 中間目標	典型元素の添加により、リチウム極を対極とする平均電圧と容量の積が 2000mWh/g 以上の比エネルギー(活物質当たり)を示す含硫黄複合正極を作製する手法を開発し、エネルギー密度が評価できる電池構成を見通す。
達成見込み	Li ₂ S と金属硫化物の最適組成の検討を進めることにより中間目標を達成見込み。

b. 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)

平成 23 年度までに、高容量を出現するホスト化合物と見なすことのできる新規リチウム過剰層状岩塩化合物の存在を見出した。高圧合成法で構築した新規物質を基本として、平成 24 年度以降は、i) リチウム過剰相の相生成領域の決定、ii) 充放電反応機構解明、iii) 高容量リチウム正極の新展開に分けて研究を進展させることとしている。

i) 物質存在領域の決定。生成量の少ない高圧合成による材料開発をスムーズに進めるために、試料容量の大きな高圧合成装置を導入し、より広範な組成領域 (リチウム組成、遷移金属組成、酸素量) を検討する。相生成図を作成して、高容量を出現するリチウム過剰相の存在領域を決定する。平成 24 年度に提示した高容量過剰層状岩塩化合物の相生成領域図に基づいて、さらなる高容量材料の探索を行う。合成を極端条件下から量産可能な合成条件を検討する。多種類の試料の構造評価を迅速に進めるために粉末 X 線回折装置を導入する。

ii) リチウム過剰相の構造決定、充放電機構解明。X 線回折法によるバルク構造およびドメイン構造の検討を開始する。パルスレーザー堆積法でナノスケールの電極構造を制御した薄膜モデル電極を用いて、電極界面領域での構造変化解明も合わせて開始する。構造決定のため、J-PARC 中性子、SPring-8 放射光、電子線回折法による詳細な結晶構造解析を行う。パルスレーザー堆積法でナノスケールの電極構造を制御した薄膜モデル電極を用いて、電極反応解析を J-PARC 中性子、SPring-8 放射光で行う。

iii) 高容量を出現する新規物質の探索を進める。新規物質探索を継続して進める。

「極限条件下で層状岩塩型高容量酸化物の開発」における目標と達成度を表 3.2-3-2 に示す。

表 3.2-3-2 「極限条件下で層状岩塩型高容量酸化物の開発」の目標と達成度

平成 23 年度 目標	<p>i) 平成 22 年度に開発した $\text{Li}_{1.2+x}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ の高容量化を目指したリチウム過剰化合物の新規組成領域の開拓</p> <p>ii) $\text{Li}_{1.2+x}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ の結晶構造解析および電極特性の評価</p> <p>iii) 低酸素圧における物質合成条件の探索</p>
達成	<p>i) リチウム過剰層状系化合物の開発領域の拡大し、新規な層状岩塩相 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Mn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{Ni}_\gamma\text{O}_2$ の開発に成功した。 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ に比べ、約 20mAh/g の放電容量の増加を確認し、目的を達成した。</p> <p>ii) X 線回折測定を用いた構造解析から、 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ の構造内の遷移金属位置および量を決定した。放電電位に優れるリチウム過剰系化合物の構造を解明することで、電池のエネルギー密度向上が期待できる。</p> <p>iii) リチウム過剰層状物質として Li_2MnO_3 を選択し、低酸素圧下における合成条件を探索し、エピタキシャル成長する条件を明らかにした。このモデル電極は、不純物や粒界、導電助剤、結着剤の影響を排除したリチウム過剰層状化合物モデル電極として、詳細な反応解析に利用することができる。</p>

平成 24 年度 目標	<p>i) 相生成図の作成と、相生成図を基にした物質存在領域の決定。</p> <p>ii) リチウム過剰層状岩塩化合物の構造パラメータ(平均構造、超格子構造、不規則配列、ドメイン構造)、遷移金属の電子状態(Ni, Mn, Co の価数)を初期構造および充放電時において明らかにする。</p> <p>iii) 新規物質展開への手がかりを得る。</p>
達成	<p>i) 通常の固相合成で得られる $\text{Li}_{1.2}\text{M}_{0.8}\text{O}_2$(平均価数 3.5+)から、高压合成法を用いた場合には仕込み組成の遷移金属平均価数が 3.375+までリチウム過剰層状岩塩構造(C2/m)が出現することを明らかにした。さらに、高酸素圧下で合成した場合には、遷移金属の平均価数が 3.0+までリチウム過剰層状岩塩物質が得られること明らかにした。今後、構造内に仕込み比どおりの Li を含有する物質合成条件を探索する必要がある。</p> <p>ii) 化学量論比の酸素量で高压合成し、超格子構造を有した試料について、放射光 X 線、中性子線回折により構造解析を行った。その結果、構造内の Li 量が減少し、遷移金属とリチウム層間での不規則配列を多く含んでいることを明らかにした。一方、酸素過剰組成で高压合成した場合は、より多くの Li が構造に存在し、不規則配列も少ないことを明らかとした。吸収分光測定から $\text{Li}_{1.2+x}(\text{Mn,Co,Ni})_{0.8}\text{O}_2$ で仕込み Li 量を増やした場合、Ni が還元され、電荷補償された。</p> <p>iii) 初期充電過程の 4.4V 付近の酸素脱離反応を減少させることで、リチウム過剰系正極材料実用のための課題である放電電位の低下が改善された。合成時の雰囲気制御して得られた新規組成のリチウム過剰層状岩塩化合物は、230mAh/g 放電容量を示した。今後、高容量(250–300mAh/g)かつ高安定な電極材料開発に適した組成領域の開拓が期待できる。</p>
平成 25 年度 中間目標	<p>i) 平成 24 年度に提示した高容量 Li 過剰層状岩塩化合物の相生成領域図に基づいて、さらなる高容量材料の探索を行う。合成を極端条件下から量産可能な合成条件を検討する。</p> <p>ii) Li 過剰層状岩塩型材料の初期構造について、J-PARC 中性子、SPring-8 放射光、電子線回折法で詳細な結晶構造を解析する。リチウム、遷移金属、酸素の比、位置による電池特性の違いを明らかにする。</p> <p>iii) 新規物質探索を継続して進める。高压法と並行して、パルスレーザー堆積法で酸素圧やナノスケールの電極構造を制御した薄膜で物質探索する。</p>
達成見込み	<p>i) 平成 24 年度までの知見の延長として、達成可能と考える。相生成領域図の初案をより詳細な組成分析や構造解析により修正することで、高容量組成領域を発見できる。</p> <p>ii) 達成可能である。平均構造から局所構造の解析に展開することで、材料内ドメインごとの組成、構造を明らかにすることで、詳細な結晶構造を明らかにできる。</p> <p>iii) 極端条件下における薄膜物質探索では全く新しい物質が生まれる可能性がある。条件探索など未知の領域であるが、平成 24 年度までに Li 過剰層状岩塩型物質の合成に成功しており、達成が期待される。</p>

c. フッ化物系コンバージョン型電極材料の開発(九州大学)

鉄系フルオロオキシド、FeOF の反応解析と平行して、多段レドックス反応が期待できる V 系等、他のレドックス系のフルオロオキシドへも正極探索範囲を拡大する。さらに、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ に代表される多段レドックス系フッ素化ポリアニオンへの展開も平行して検討する。これらの新規正極物質群の中でポスト FeF_3 正極候補になりうる有望な系を見出し、充放電メカニズムの詳細や劣化機構、熱安定性を、高度解析技術開発グループや電池反応解析グループと適宜連携しながら明らかにする。さらに平成 25 年度は負極材料の選択肢を広げ製造雰囲気制御を簡略化できる電極作製技術の可能性を探る。

「フッ化物系コンバージョン型電極材料の開発」における目標と達成度を表 3.2-3-3 に示す。

表 3.2-3-3 「フッ化物系コンバージョン型電極材料の開発」の目標と達成度

平成 23 年度 中間目標	平成 21、22 年度の検討で見出された新規大容量フッ化物正極の応用上の課題について、実電池内で検証を行い、劣化要因を明らかにし、電極材料革新の指針とする。
達成	フッ素系コンバージョン正極 FeF_3 の反応機構とその熱安定性を確認できた。また、大容量と高電圧を両立させた新規なコンバージョン系の FeOF の量産プロセスを見出すと共に、その反応機構を明らかにした。さらにこれまで正極特性の報告例のなかった新たなフルオロオキシド正極として VOF を見出した。
平成 24 年度 目標	新しい大容量正極物質群、フルオロオキシド系、フッ素化ポリアニオン系の正極特性比較を通じて、酸化物、フッ化物およびそのコンポジットであるフルオロオキシドやポリアニオンとのコンポジットの中から、最適なアニオン種を明らかにし、電極材料革新の指針とする。
達成	昨年量産プロセスを見出した FeOF の熱安定性評価を行った。また新たなオキシフルオライド正極の合成の可能性について検討を行った。さらに、電極作製技術の高度化による実用性向上の可能性を確認した。
平成 25 年度 中間目標	アルカリ金属フッ化物コンポジット体の逆コンバージョン反応を実証することで、安価な系で 500Wh/kg 級電池を見通しうる、300Wh/kg 級正極実現の可能性を明らかにする。
達成見込み	薄膜電極や、混合電極などの充放電反応機構に関する検討を行うとともに、これら Li 含有正極のイオン電池化の可能性の検討を行う。

② 大容量負極の開発

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しうる大容量負極の設計指針の導出とともに、300Wh/kg の比エネルギーを有する電池の実証に資する大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、理論上大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 300Wh/kg の比エネルギーを有する電池の実証に資する。

「高容量負極の開発」における目標と達成度を表 3.2-3-4 に示す。

表 3.2-3-4 「高容量負極」の目標と達成度

平成 22 年度 目標	<ul style="list-style-type: none"> i) 組成・電極形成手法との関連性を見出す。 ii) 電極特性測定や劣試験後の電極としての変化を定量的に捉え得る解析法を見出す。
達成	<ul style="list-style-type: none"> i) 自己組織化反応を利用することで、合金化の条件パラメータのうち、温度と時間の制御により、大気雰囲気下で多孔質構造を制御しうることを見出すとともに、得られた多孔質電極は合金系負極にもかかわらず、高い充放電サイクル可逆性を持つ電極構造とすることが出来た。今後、合金化条件と得られる多孔質構造および電極特性との関係をより詳細に解明し、車載用途を視野に入れた低コストな材料革新指針の一つとしての確立を目指す。 ii) 主に走査透過型電子顕微鏡に併設のエネルギー分散型 X 線分光(EDX)法や電子エネルギー損失分光法(EELS)によって、合金層の金属元素およびリチウムの分布を定量的な評価を行った。これらの測定は ex situ 測定ではあるが、局所的な化学組成の変化を捉え得ることから、確度の高い材料革新指針の確立に資する評価法の把握ができたことを意味していると考えている。今後は、さらに、各種 in situ 測定技術を開発する高度解析技術開発および電池反応解析技術開発と連携し、正極/電解質界面安定化の効果について、より詳細かつ精確な劣化機構の解明を進めていく。
平成 23 年度 中間目標	<ul style="list-style-type: none"> i) 可逆容量とサイクル容量保持率が飛躍的に向上する組成・電極形成手法を見出す。 ii) 組成・電極形成手法に関する指針を提案する。
達成	<p>Cu-Sn 系合金極について、多孔質構造電極生成に自己組織化を利用し得る調製法として、当該系膜形成にメッキ法を適用し、活物質利用率及び充放電可逆性に優れた Cu₆Sn₅ 相多孔質構造電極の形成を行い得た。</p>
平成 24 年度 目標	<ul style="list-style-type: none"> i) 最適構造設計による合金電極構造の提案と当該構造を持つ合金電極の作成。 ii) 長寿命化に資する副生 SEI 形成若しくは電極最表面状態の形成を進める電解質系の提案。
達成	<p>Cu-Sn 系合金極について、底部での応力集中の緩和および突起形状の応力集中緩和のための新形状によって、第二期目標への容量を達成しつつ、サイクル寿命増大の示唆を得た。</p>
平成 25 年度 中間目標	<p>電極・電解質界面に基づく劣化要因の解明を行うとともに、活物質比容量 1000mAh/g 以上で 100 サイクル後の初期設定容量に対する保持率 90%以上の負極となる可能性を検証する。</p>
達成見込	<p>Sn 相の柱状突起形状の最適化と充電電位の制御によりサイクル特性が向上する目処を得ており、当該柱状突起形状の調製法の開発により達成見込み</p>

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分岐点となる。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、革新電池に用いる材料への適用も行う。

「正極/電解質界面の高度安定化」における目標と達成度を表 3.2-3-5 に示す。

表 3.2-3-5 「正極/電解質界面の高度安定化」の目標と達成度

平成 22 年度 目標	<ul style="list-style-type: none"> i) 被覆正極の電極特性について、各種の電位・高温での劣化試験において、被覆状態と劣化抑制効果の関連性を見出す。 ii) 電極特性測定や劣化試験後の活物質表面近傍の変化を捉え得る分光法によって、定量的な把握を可能にする。
達成	<ul style="list-style-type: none"> i) 被覆量の増大によって、一般に初期特性は低下するが、劣化抑制効果があることを明らかとした。さらに、部分被覆において熱処理(アニール)条件を制御することにより電極抵抗を未被覆物とほぼ同等とさせることを見出した。今後、アニール条件と正極/電解質界面安定化との関係を解明し、材料革新の指針の一つとしての確立を目指す。 ii) 主に走査透過型電子顕微鏡(STEM)に併設のエネルギー分散型 X 線分光(EDX)法によって、被覆層-酸化物正極母材間でカチオン種の相溶が起こっていることを見出し、さらに各部位(被覆層・酸化物正極母材)における各カチオン分布の定量的な評価を行った。また、各部位の電子線回折像を撮ることにより、被覆層および母材の結晶構造に変化のあることを確認できた。これらの測定は ex situ 測定ではあるが、局所的な化学組成および結晶構造の変化を捉え得ることから、正極/電解質界面の高度安定化に向けて、確度の高い材料革新指針の確立に資する評価法の把握ができたことを意味していると考えている。今後は、さらに、各種 in situ 測定技術を開発する高度解析技術開発および電池反応解析技術開発と連携し、正極/電解質界面安定化の効果について、より詳細かつ精確な解明を進めていく。
平成 23 年度 中間目標	<ul style="list-style-type: none"> i) 電極特性に対する被覆効果を検証するとともに、電解質の違いによる効果の違いを解明する。 ii) 正極/電解質界面での副反応抑制機構を解明し、被覆法に関する指針を提案する。
達成	<ul style="list-style-type: none"> i) 被覆物を規定するパラメータとして、化学組成や形態に加え、活物質バルクへの被覆物中のカチオン種の拡散などを取り上げて、被覆効果の検証を行った。特に、湿式被覆法においては、前駆体を被覆後、焼成等によって被覆物としての組成を制御するが、その過程で被覆物と活物質との間でそれぞれの金属などのカチ

	<p>オン種の相溶をも制御しうる場合があることを明らかにし、また、被覆物を任意の化学組成で被覆しうるメカノケミカル被覆法を併用することで、被覆物の形態のみならず、被覆物・活物質の化学組成とサイクル劣化の抑制効果との相関を検証可能にした。その結果、層状酸化物正極への被覆効果としては、酸化物被覆の場合、化学組成よりも被覆形態の影響が大きいこと、電解質については、フッ素化溶媒などの効果を検討したが、むしろ初期特性が低下し、サイクル劣化抑制効果に乏しいことを明らかとした。</p> <p>ii) 酸化物被覆による劣化抑制機構としては、正極/電解質界面近傍での結晶構造の層構造が変異する劣化現象の抑制だけでなく、活物質二次粒子の中での割れを抑制する効果があり、これによって特に分極特性の劣化を抑制していること、さらには割れの抑制については島状被覆でも効果があることを解明した。</p>
平成 24 年度 目標	<p>i) 被覆効果との相関のある被覆パラメータについて定量的精度を向上させ、劣化抑制効果と相関を示す被覆パラメータを抽出する。</p> <p>ii) 電極活物質の劣化として、活物質二次粒子内での割れ、電解質に接する一次粒子表面での欠陥の定量化手法を確定させる。</p> <p>iii) また、充放電中の活物質粒子の体積変化に伴う粒子割れなどを抑制する一次粒子・二次粒子最適構造を提案する。</p>
達成	<p>i) ZrO_2 被覆においても負荷特性の劣化と二次粒子内割れの抑制に効果があることを見出した。Al_2O_3 被覆についてはゾルゲル法の条件を再検討し、初期抵抗を未被覆の値をほぼ保持したまま、500 サイクル後の ASI 増加率を約 1/6 に低減させ得ることを見出した。</p> <p>ii) 充放電に伴う結晶構造変化の in situ 測定のためのセルを作成し、SPring-8 による in situ 測定を実施した。</p> <p>iii) NCM 系正極のナノ粒子(分級品・解砕品)の複合化を実施し、分級品が好ましい点を解明できた。</p>
平成 25 年度 中間目標	<p>i) フレッシュな一次粒子の表面が電解液と接した時の変化を把握、一次粒子の割れの度合いと電池の劣化度、変質した表面の割合の何らかの相関化を行う。更には割れを抑制する被覆の効果を検証することによって、被覆の劣化抑制機構の解明し、正極/電解質界面相の高度安定化の設計指針として結びつける。さらに、活物質粒子についても、最適構造を提案する。</p> <p>ii) 高エネルギー密度が期待できる電池系において 300Wh/kg を見通すための電極構造やセル構成を提案する。</p>
達成見込み	<p>STEM および Co 含有系でも Li の定量が可能な高分解能 EELS、多変量解析の適用により、被覆活物質の接合界面相の変質の定量を行い、ほぼ達成見込み。</p>

(2) 研究開発成果

① 高容量正極

本研究事業の目標値である 300Wh/kg の比エネルギー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。

a. 硫黄系

「高容量正極／硫黄系」における目標と達成度を表 3.2-3-6 に示す。

表 3.2-3-6 「高容量正極／硫黄系」の目標と達成度

	工夫	成果	達成度	検証 300	可能性 500
硫化物系					
金属硫化物の導電剤としての適用	硫化リチウムと金属硫化物を複合化し、導電剤の含有量を低減し、電極中硫黄含有量を増加させる	Li ₂ S-Fe ₂ S 系で電極中の活物質含有量を 70%に増加(電極基準で 175mAh/g)	Li ₂ S-C 系と比較し導電剤含有量を低減できたが、電極基準の放電容量を飛躍的に増加させるために、金属硫化物の最適化が必要	○	△
金属硫化物の高容量化	ポリサルファイドの溶出に対して ・MS _x として固定化 ・アモルファス化でS含量向上	Ti 系において a-TiS ₄ まで初期充放電可逆な高 S 含量正極を合成した(580mAh/g)	a-TiS _x については初期可逆な範囲が x≤4 であることを確認。しかし、利用率を高めた場合の可逆性が課題。他の金属元素(Fe や V 等)での合成条件検討中	○	△-○ (S-MS _x 複合体で○の見通し)

革新的にエネルギー密度の高い電池を構築するために平成 24 年度より高度解析技術開発グループ、革新型蓄電池開発グループと連携し本格的に硫黄系材料の電極化を検討してきた。リチウム-硫黄電池の高い理論エネルギー密度実現のためには、導電性を確保し有機溶媒への多硫化リチウムの溶解を抑制したうえで、電極中の硫黄含有量を少なくとも 70%程度確保する必要がある。

現在国内外で硫黄の多孔質炭素材料への担持が盛んに研究されている。この手法では硫黄の重量基準の電極容量は大きな値を示し、また充放電効率が十分高い結果が得られていたが、電極としての容量は多くとも 600mAh/g であった。これまでに当グループで硫化リチウムと炭素の複合化についても検討しており、この場合には固体電池での動作は確認されていたものの、硫黄の含有量は重量基準で 15%以上とすると充放電が困難であった。導電性の担体としての炭素の利用は電極の硫黄含有量を向上させるには制約が大きいため、まずは導電性に優れた金属硫化物を利用し、電極の設計を試みた。

最初に代表的な金属硫化物である FeS₂ に着目した。硫黄を含有する Li₂S の導電性基体として Li₂S 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 の放電容量を得ている。FeS₂ 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ている。

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-TiS_x) の初期充放電曲線を図 3.2-3-1 に示す。この図に示している a-TiS_x は、導電材とさらにボールミル処理を行い、炭素が a-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充放電特性も示す。単純混合の電極では初期放電容量が 300mAh/g 程度であったのに対し続く充電が約 1200mAh/g と大きく、ポリ硫化リチウムの電解液への溶解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。

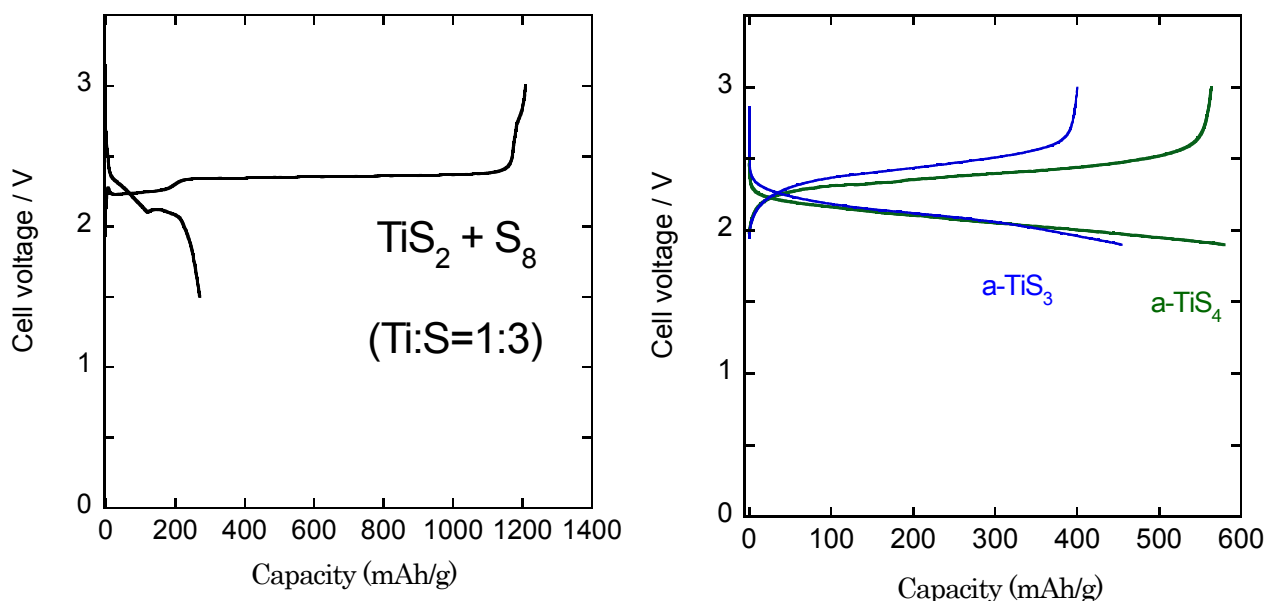


図 3.2-3-1 単純混合サンプル(TiS_2+S_8)(a)と a-TiS_x ($x=3,4$)(b)の初期充放電特性

電解液： $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiTFSa/DOL+DME}$

一方、メカノケミカル合成した電極では a-TiS_3 の場合 454mAh/g 、 a-TiS_4 の場合 580mAh/g の活物質重量当たりの容量を得た。電極重量中の活物質の割合はどちらも 86%であり、電極としての放電容量は a-TiS_3 、 a-TiS_4 でそれぞれ 390mAh/g 、 498mAh/g となった。サイクル特性については検討中であるが、現在のところ電極作成方法に起因すると考えられる劣化と、表面の変化による劣化が大きい。

サイクル試験後にポリ硫化リチウムの溶解を調べるために紫外-可視分光測定を行ったところ、図 3.2-3-2 に示す通り単純混合の電極とメカノケミカル処理を行った電極とで大きな違いがみられた。ポリ硫化リチウムの溶解種が存在する場合には紫外-可視吸収スペクトルの 260nm 付近に吸収が起こることが知られている。単純混合電極の場合には大きな吸収が認められ、レドックスシャトル現象が起こっていたことと矛盾しない。一方 a-TiS_4 の場合はほとんどこの領域での吸収がなく、硫黄は Li_2S に近い状態まで還元されるのにもかかわらずポリ硫化リチウムとしての溶出は起こっていないと思われる(図 3.2-3-2)。 a-TiS_4 では 2 V 以上の領域で 4 電子反応が起こっており、実測値で対極をリチウムと仮定すると正極材料の重量基準で 1000mWh/g のエネルギー密度を有することがわかっている。このような材料をうまく利用して電極作成法を最適化することで、高容量と長寿命を併せ持つ硫黄系正極材料の電極設計を進め、 300Wh/kg のエネルギー密度を達成可能な電池の構築を行う予定である。

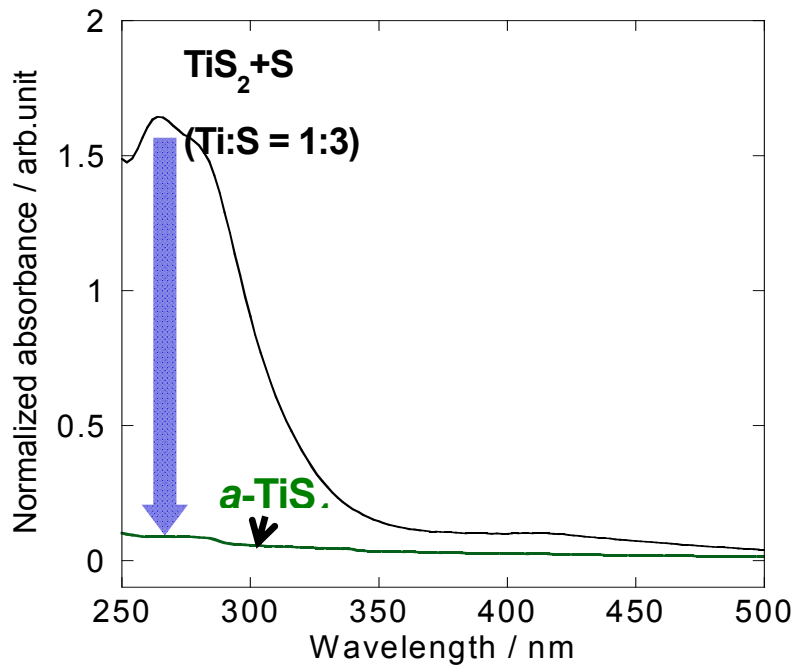


図 3.2-3-2 サイクル後の電解液の UV-VIS スペクトル

b. 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)

「高容量正極/硫黄系極限条件下で層状岩塩型高容量酸化物の開発」における目標と達成度を表 3.2-3-7 に示す。

表 3.2-3-7 「高容量正極/硫黄系極限条件下で層状岩塩型高容量酸化物の開発」の目標と達成度

何を	どこまで、どのように	成果	何に役に立つか	産業貢献
層状岩塩型材料の反応制御				
不可逆な構造変化	初期組成・構造制御により、酸素発生をともなう不可逆な構造変化を抑制	構造変化に伴う放電電位を抑制し、高エネルギー密度を実現	Li 過剰系正極材料のエネルギー密度の向上、長寿命化を実現するための材料探索指針構築	
層状岩塩型材の Li 量	高酸素圧雰囲気中で高压合成することで、 $\text{Li}_{1.2}\text{M}_x\text{O}_2$ より過剰な Li 組成領域を探索	過剰 Li の導入 ($\text{Li}_{1.2}$ $\text{Li}_{1.4}$) による放電容量の増加 (180 230mAh/g)	新しい Li 過剰系正極材料の合成手法の確立	

インターカレーション機構を持つ層状岩塩型酸化物は、現在のリチウム電池の電極材料として広く用いられている。初期の正極材料である LiCoO_2 から $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ へ、さらには $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ や $\text{Li}(\text{NiMn})\text{O}_2$ へと、電極容量と安全性向上を図るためのロードマップが描かれ、その特性は着実に進歩している。一方、層状岩塩型を基本構造とする酸化物は、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。例えば、上記の層状岩塩型酸化物では重量あたりの可逆充放電容量が 150~200mAh/g であるのに対し、リチウムを過剰にした材料系では 300mAh/g に達する容量の出現が示唆されるなど、既知の反応機構では解釈することのできない電極反応が充放電に関与すると考えられている。さらに電極反応に対する材料のナノ効果も取り沙汰されている。本研究事業では、層状岩塩型化合物の構造、組成と電気化学反応との相関を捉え直す基礎となる物質の組成、構造の制御方法の開拓を目指す。

この古くて新しい材料に対し、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して開発指針を確立し、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。層状岩塩型化合物の構造、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合成過程の構築を試みた。平成 21 年度に遷移金属組成、リチウム組成、酸素組成の総合的な制御が可能な合成領域として、合成温度領域 400~1500°C、合成圧力領域 mPa-GPa における合成手法を構築した。平成 22 年度は平成 21 年度に確立した高压合成手法を用いてリチウムおよび遷移金属組成を制御して新規な組成を有する層状岩塩型化合物 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{Ni}_\gamma\text{O}_2$ ($\alpha+\beta+\gamma<1$) を見出すことに成功した。様々な組成を有する層状岩塩型モデル化合物の構造解析、電極特性評価から 200mAh/g 程度の可逆容量を示す相も見出しており、特殊雰囲気下の合成の有用性を確認した。

平成 23 年度及び平成 24 年度は、i) リチウム過剰相の相生成領域の決定、ii) 充放電反応機構解明、iii) 高容量リチウム正極の新展開に分けて研究を進展させる。詳細を以下に示す。

- i) 物質存在領域の決定。生成量の少ない高压合成による材料開発をスムーズに進めるために、試料容量の大きな高压合成装置を導入し、より広範な組成領域（リチウム組成、遷移金属組成、酸素量）を検討する。相生成図を作成して、高容量を出現するリチウム過剰相の存在領域を決定する。決定した高容量過剰層状岩塩化合物の相生成領域図に基づいて、さらなる高容量材料の探索を行う。合成を極端条件下から量産可能な合成条件を検討する。
- ii) リチウム過剰相の構造決定、充放電機構解明。X 線回折法によるバルク構造およびドメイン構造の検討を開始する。パルスレーザー堆積法でナノスケールの電極構造を制御した薄膜モデル電極を用いて、電極界面領域での構造変化解明も合わせて開始する。多種類の試料の構造評価を迅速に進めるために粉末 X 線回折装置を導入し、必要に応じて J-PARC 中性子、SPring-8 放射光、電子線回折法による詳細な結晶構造解析を行う。
- iii) 高容量を発現する新規物質の探索を進める。高压力下における新規物質探索を継続するとともに、低酸素圧下における探索を開始する。

<平成 23 年度研究開発成果>

○ 極端条件下における層状岩塩型材料の反応制御

平成 22 年度に開発した層状岩塩型化合物 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ とは異なる遷移金属比を有する出発組成を探索し、新規なリチウム過剰相 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{Ni}_\gamma\text{O}_2$ の生成域を見出した。 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{Ni}_\gamma\text{O}_2$ は $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ と比較して、Li 過剰量に対する層状化合物の生成域が広く、より多くの過剰リチウムを含んだ層状化合物が合成可能であることを見出した。図 3.2-3-3 に得られた Li 過剰層状岩塩型化合物 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{Ni}_\gamma\text{O}_2$ の充放電曲線を示す。層状岩塩構造を有する過剰相 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{Ni}_\gamma\text{O}_2$ は、約 230mAh/g の初期放電容量を示し、平成 22 年度に開発した層状岩塩型化合物 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ の充放電容量より 20mAh/g 程度大きな値を示した。平成 22 年度から継続して新規な組成のリチウム過剰系化合物を開発することで高容量化に成功した。組成を最適化したリチウム過剰相を開発することで更なる高容量化が期待できる。

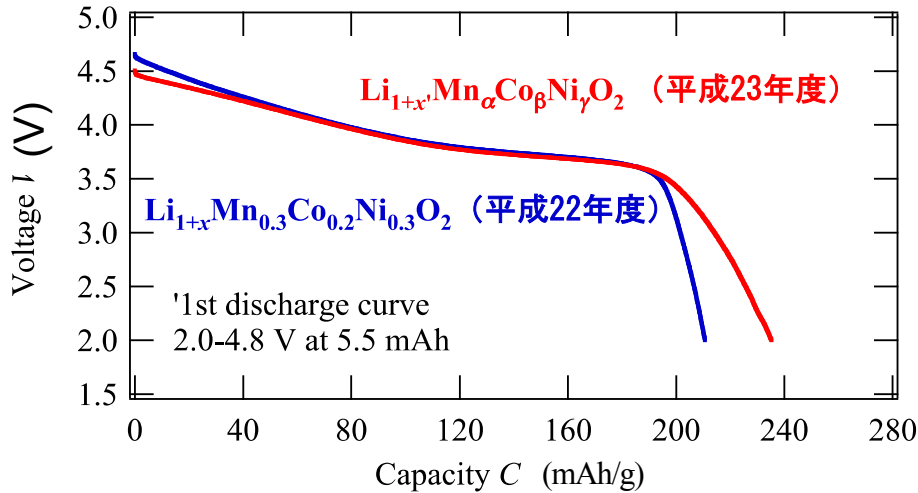


図 3.2-3-3 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{\alpha}\text{Co}_{\beta}\text{Ni}_{\gamma}\text{O}_2$ (平成 23 年度開発)と $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ (平成 22 年度開発)の初期放電曲線

また、Li 過剰相の結晶構造解析を $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ を用いて行った。放射光 X 線構造解析結果を図 3.2-3-4 に示す。解析モデルには過剰リチウムは含まれていない。実測値と解析から得られた回折図形はほぼ一致しており、層状岩塩型構造を有することが確認された。詳細な結晶構造を解明するために、中性子回折測定を実施し、過剰 Li 位置の検討を開始した。

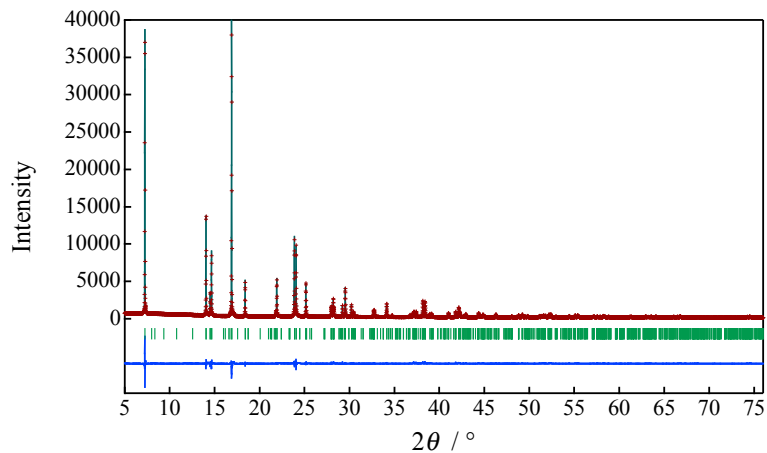


図 3.2-3-4 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ の放射光粉末 X 線構造解析結果

構造を制御したモデル電極による反応機構解明

平成 22 年度までに二次元界面を有するモデル電極の作製に必要となる平滑な単結晶基板の調製条件を検討した。平成 23 年度は得られた単結晶基板上にリチウム過剰層状化合物のエピタキシャル薄膜合成条件を探索した。合成はパルスレーザー堆積法を用いて、 $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ 基板に行った。最適化した条件で $\text{SrTiO}_3(111)$ 上に成長させた Li_2MnO_3 薄膜の out-of-plane X 線回折図形において、 $20, 40, 60, 80^\circ$ 付近に Li_2MnO_3 の 001, 002, 003, 004 反射に帰属される回折ピークが観測され、 Li_2MnO_3 膜は基板法線方向に 001 配向した。In-plane 測定においても単一配向が確認され、エピタキシャル成長したことが分かった。Mn の電子状態を X 線吸収分光 (XANES) 測定で確認した結果、得られた薄膜は比較品である多結晶性 $\text{Li}_2\text{MnO}_3(\text{Mn}^{4+})$ と似たスペクトル

形状を示した。さらに、得られた薄膜電極は電気化学活性を示した。以上より、不純物や粒界、導電助剤、結着剤の影響を排除したリチウム過剰層状化合物のモデル電極の構築に成功した。

<平成 24 年度の研究成果>

○リチウム過剰層状岩塩化合物の相生成領域の開拓

図 3.2-3-5 に酸素仕込み量を化学量論比ならびに 45%過剰で合成した $\text{Li}_x(\text{Mn,Co,Ni})_{0.8}\text{O}_2$ ($x \geq 1.2$)の放射光粉末 X 線回折図形を示す。化学量論比で合成した試料は空間群 $R\bar{3}m$ で表される層状岩塩型酸化物に由来する反射を観測した。一方で、酸素過剰で合成した化合物は、空間群 $C2/m$ で表されるリチウム過剰層状岩塩構造を有した。これより、層状構造内により多くのリチウムを導入するためには、酸化雰囲気で合成する必要があることを明らかにした。酸素過剰試料の初期充電曲線ではリチウム過剰系特有の酸素脱離反応に対応する電位平坦部が 4.4 V 付近に観測された。一方、化学量論試料ではこの電位平坦部が観測されなかった。一般的に電極材料が合成される常圧下まで展開が可能な酸化雰囲気がリチウム過剰層状岩塩型化合物の開発で制御すべき重要な因子であることを明らかにした。

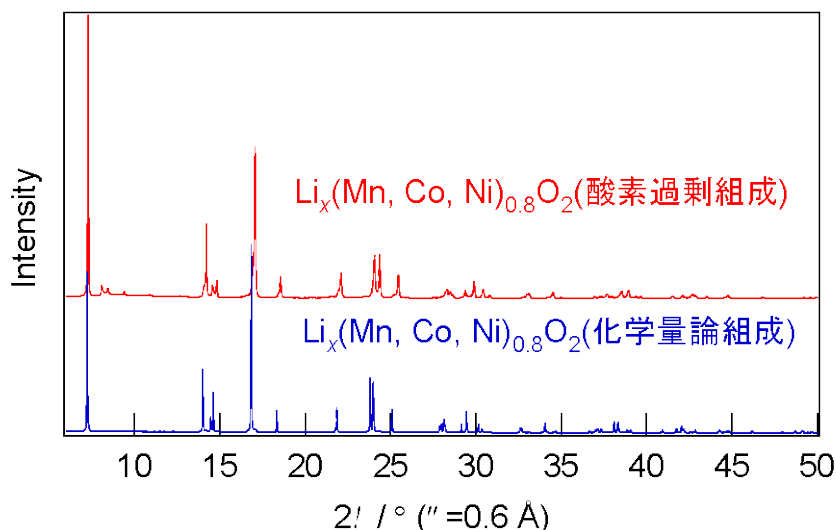


図 3.2-3-5 酸素仕込み量を(a)化学量論比ならびに(b)45%過剰で合成した組成の放射光粉末 X 線回折図形($\lambda = 0.6 \text{ \AA}$)

○充放電機構の解明

図 3.2-3-6 に Li 量の異なるリチウム過剰層状岩塩酸化物 $\text{Li}_y(\text{Mn,Co,Ni})_{0.8}\text{O}_2$ と $\text{Li}_y(\text{Mn,Co,Ni})_{0.8}\text{O}_2$ ($y > y \geq 1.2$)の dQ/dV 曲線を示す。比較的 Li 量の少ない $\text{Li}_y(\text{Mn,Co,Ni})_{0.8}\text{O}_2$ では、初期充電過程の 4.4V 付近に酸素脱離に対応する酸化ピークが観測された。Li 挿入に対応する還元ピークは初期放電の 3.7V からサイクル時に徐々に低下し、さらに 3.4V 付近に新たな還元ピークが現れた。これは既存のリチウム過剰層状岩塩型材料で観測される電池電圧低下現象である。一方、一定値以上の Li 量を含んだ $\text{Li}_y(\text{Mn,Co,Ni})_{0.8}\text{O}_2$ では、初期充電過程に相転移反応に起因する酸化ピークが観測されない。さらに、サイクル時に放電電位がほとんど変化せず、3.4V 付近に還元ピークは観測されなかった。構造内のリチウム量を制御し、電池反応中に安定な相を直接合成することで、リチウム過剰系材料の実用化の重大な障害である充放電過程の電位劣化を抑制できることが分かった。

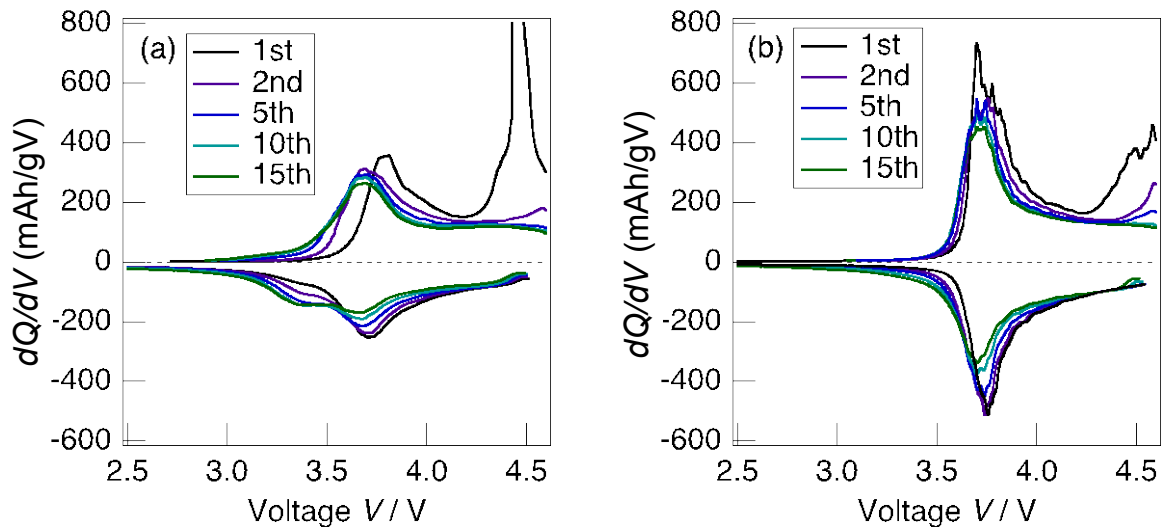


図 3.2-3-6 Li 量の異なる(a) $\text{Li}_y(\text{Mn,Co,Ni})_{0.8}\text{O}_2$ と (b) $\text{Li}_y(\text{Mn,Co,Ni})_{0.8}\text{O}_2$ ($y > y \geq 1.2$) の dQ/dV 曲線

○高容量リチウム正極の探索

異なる合成圧力で合成した酸素過剰組成の $\text{Li}_{1.2+z}(\text{Mn,Co,Ni})_{0.8}\text{O}_2$ の充放電曲線を図 3.2-3-7 に示す。2GPa で合成した層状岩塩型化合物は約 230mAh/g と最も高い放電容量を示した。この値は、化学量論試料に比べて約 30mAh/g ほど大きい。この結果は、合成時の雰囲気制御することで、過剰 Li 量や結晶構造が異なる層状岩塩型化合物が開発可能であることを示している。今後、高容量かつ高安定な層状岩塩型電極を開発に適した組成領域を明らかにしていく。

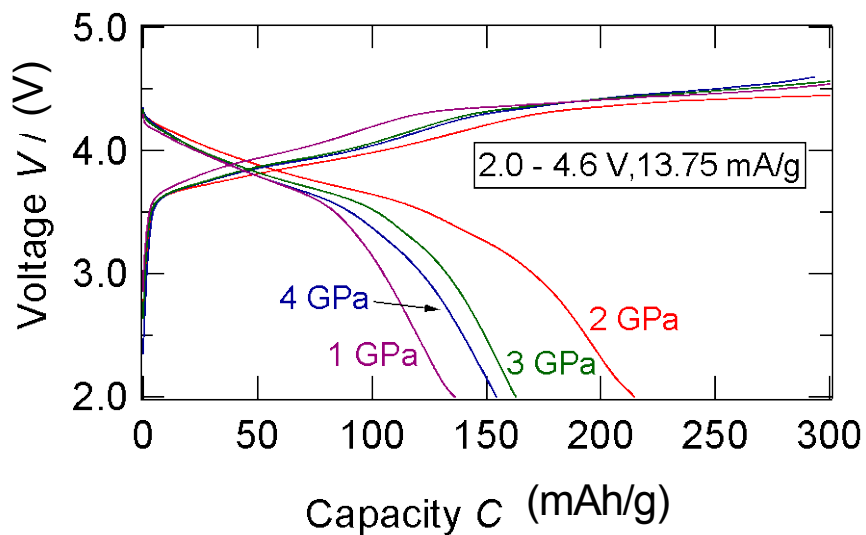


図 3.2-3-7 異なる圧力下で合成した酸素過剰 $\text{Li}_z(\text{Mn,Co,Ni})_{0.8}\text{O}_2$ ($z > 1.2$) の充放電曲線。

c. フッ化物系コンバージョン型電極材料の開発（九州大学）

「フッ化物系コンバージョン型電極材料の開発」における目標と達成度を表 3.2-3-8 に示す。

表 3.2-3-8 「フッ化物系コンバージョン型電極材料の開発」の目標と達成度

	工夫	成果	達成度	検証 300	可能性 500
フッ化物系					
FeOF	熔融急冷法を用いた簡便・短時間な FeOF の合成	熔融急冷法を用い高い純度・結晶性の FeOF 電極の合成に成功	約 1,000mAh/g の高容量を示すことを確認	○	△ (高容量時の電位向上の検討)
LiF/Fe 系、 LiF/MnF ₂ 系	逆コンバージョン反応として、ナノレベルでの M/LiF の混合物調製 大気中での革新電池の製造の可能性	Fe/LiF 系において FeF ₃ と類似の充放電曲線が得られた。 LiF/MnF ₂ 系では LiF/FeF ₂ より高電位の充放電曲線を得ることが出来た	実際の充放電機構の解明には至っていない。 LiF/FeF ₂ 系より高電位であるものの、実容量が少ないという課題がある	○	△

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オリビン系リン酸鉄が最も有力視されている材料であるが、560Wh/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 LiFePO₄ 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。フッ化物は合成が難しいというだけの理由から、正極活物質の報告例が極端に少ないという経緯があるが、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平成 21 年度はクリオライト型 Li₃MF₆、トリルチル型 Li₂MF₆、逆スピネル型 Li₂MF₄、平成 22 年度はペロブスカイト型 NaFeF₃ を中心に検討を進めた。平成 23 年度はポリアニオン型 Na₃V₂(PO₄)₂F₃、オキシフルイライド型 MOF 等、フッ素化ポリアニオンやオキシフルイライドにまで探索範囲を拡張展開し、さらに比較的大容量が得られたオキシフルイライド型 FeOF やペロブスカイト型 NaCuF₃ を中心に反応機構の解明を進めた。一方、コンバージョン反応系正極である FeOF や FeF₃ について、平成 24 年度以降に電極作製技術の高度化による実用性向上の可能性を確認した。また、熱安定性についての検討も行った。その他、更なるエネルギー密度の増大を狙った材料の探索を更に進めた。

i) クリオライト型 Li₃MF₆

クリオライト(氷晶石)構造の α -Li₃FeF₆ を湿式合成で作製し、電気化学特性を検討した。充放電プロファイルは 116mAh/g の可逆容量、電位は 2.8V (vs. Li⁺/Li) で、充放電に伴う容量低下も比較的少なかった。この充放電条件では、 α -Li₃FeF₆ 中の Li の脱離はまだ不十分であるが、今後更に高電位まで充電可能な電解液系が開発されれば、理論容量 141mAh/g に肉薄することが可能と予想される。

また α -Li₃FeF₆ の熱安定性を検討したところ 450°Cまで構造的に安定で、550°Cまで加熱すると LiF と Li₂O₃ に分解した。450°Cという高温まで構造を保っており、実用的には十分な熱安定性がある。

α -Li₃FeF₆ と同じクリオライト構造に属し、3 価～5 価間の二段レドックスにより理論容量 281mAh/g が期待できる金属フッ化物系正極として、Fe を V に置換した固溶体系 Li₃V_xFe_{1-x}F₆ にて、V 置換量とともに充放電プロファイルの 4V 高電圧領域が拡大する傾向が認められた。

ii) トリルチル型 Li_2MF_6

トリルチル構造フッ化物として単相 Li_2TlF_6 を得ることに成功した。この系は、 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{2+}$ の 2 電子反応ができれば、 304mAh/g もの理論容量を持つ。本研究ではスプレードライ法を用い $100\text{-}150\text{ nm}$ 粒子の集合体からなる球状試料を作製することで充放電容量の改善に成功したものの、1 電子反応の理論容量 152mAh/g までには至っておらず、今後更なる改善が必要である。

iii) 逆スピネル型 Li_2MF_4

逆スピネル型 Li_2NiF_4 の単相合成に成功し、フッ化物コンバージョン反応に起因すると思われる初期容量 250mAh/g を超える比較的高い電位の 1.5 V 終止放電容量が得られた。さらに、充電プロファイルには、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ のレドックスの存在を暗示する 5 V 付近のプラト一部の痕跡が認められ、今後更に高電位まで充電可能な電解液系が開発されれば理論容量 360mAh/g に肉薄する高電圧容量が見出される可能性が高いと期待される。

iv) ペロブスカイト型 NaFeF_3

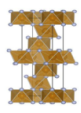
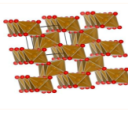
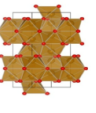
FeF_3 は鉄系正極の中で現在最も大きな 200mAh/g 以上の可逆容量が報告された有望な正極であるが、レート特性がオリビン型 LiFePO_4 に及ばず、初期状態で Li を含有した LiFeF_3 の合成報告がなく、ケミカルリシエーションが必要であるという欠点がある。そこで、オレイン酸を用いた液相法で溶媒比の制御により数十ナノサイズの NaFeF_3 の合成に成功しレート特性の改善を見た。さらにナノ化されたことによって室温でも電解液中に浸すだけで LiFeF_3 へのイオン交換が可能であることを原子吸光により確認した。また、従来メカノケミカルで数時間かけて室温合成していた NaFeF_3 のより簡便な直接合成法として低融点の出発物質 NaHF_2 と NaF から、溶融急冷法により NaFeF_3 を短時間で合成することができ、 200mAh/g の可逆容量が得られることを明らかにした。

v) 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 3.2-3-9 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、有害物質が原料で単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 の単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)。

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。図 3.2-3-8 に示すように、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比較したところ、 Fe_2O_3 並の大きな可逆容量で、 Fe_2O_3 より高い平均放電電圧が得られた。

表 3.2-3-9 鉄系コンバージョン正極の比較

	FeF_3 Perovskite	FeOF Rutile	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Corundum
結晶構造			
空間群	$R\text{-}3c$	$P4_2/mnm$	$R\text{-}3c$
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	$3\text{Li}^+ + 3e^- + \text{FeF}_3 \rightarrow 3\text{LiF} + \text{Fe}^0$	$3\text{Li}^+ + 3e^- + \text{FeOF} \rightarrow \text{LiF} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Fe}^0$	$6\text{Li}^+ + 6e^- + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Fe}^0$

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 3.2-3-9 に示すように FeOF は 1.3 V–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 450mAh/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が起こっていることが確認できた。

オキシフルオライドとしては、FeOF の他にも VOF の合成に成功し、平均電圧 2 V、300mAh/g の可逆容量を見出した。

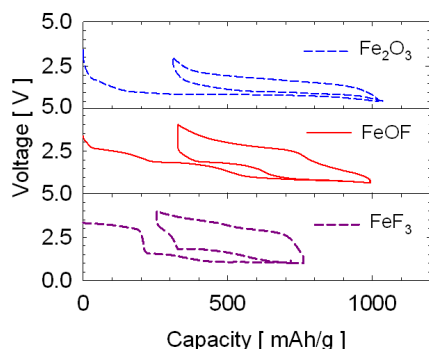


図 3.2-3-8 鉄系コンバージョン正極の対 Li 放電特性

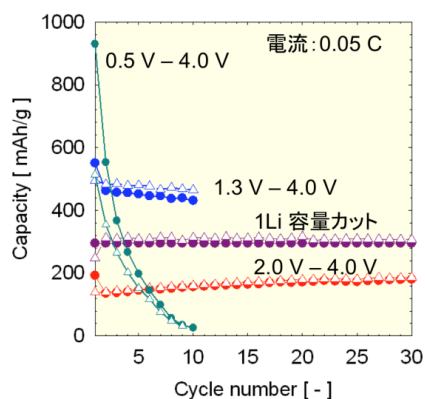


図 3.2-3-9 FeOF のサイクル性のサイクル深度依存性

溶融急冷装置にて加熱・急冷による MnOF の合成を試みた。その結果、MnF₂ と同じ結晶構造を持つ合成物を得た。しかしながら、得られる生成物の量は 10 mg 以下と極めて少量であり、実際に得られた合成物が、MnF₂ であるか、MnOF であるかの解析及び、電気化学特性の検討を行うことが困難である。そのため今後、出発物質の検討や溶融急冷法以外の合成方法による MnOF 合成方法の確立が課題である。

vi) ペロブスカイト型 NaCuF₃

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 FeF₃ が対 Li 2.74 V なのに対し、フッ化銅 CuF₂ は対 Li 3.55V とより高電圧が期待できる。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の期待から、銅フッ化物 NaCuF₃ 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 NaCuF₃ 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 NaCuF₃ と同定できたが、充放電過電圧は溶融急冷法で得られた NaCuF₃ 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 NaCuF₃ の 1.3Na 充放電に相当し、また対 Na であるにも関わらず、2.2V の比較的高い電圧が得られた。放電末端の正極から金属銅の XRD 回折ピークを検出し、NaCuF₃ 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。

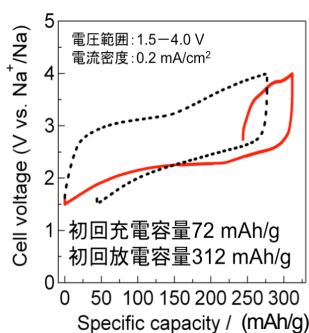


図 3.2-3-10 NaCuF₃ の充放電プロファイル

vii) FeF₃ 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。FeF₃ + 3Li ⇌ 3LiF + 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(図 3.2-3-11)。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(図 3.2-3-12)。

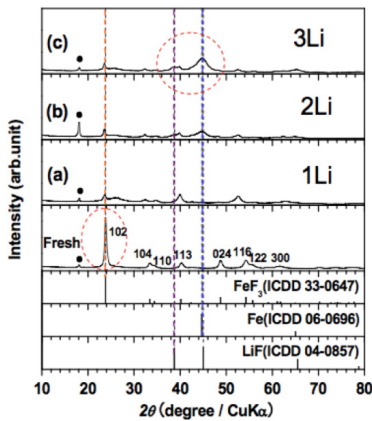


図 3.2-3-11 FeF₃ 正極の各放電深度での XRD プロファイル

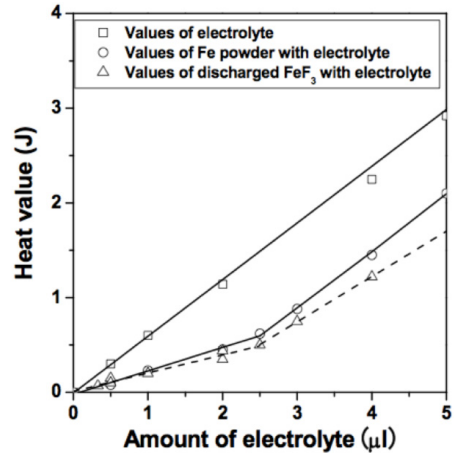
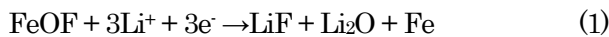


図 3.2-3-12 Li 放電後の FeF₃ 正極の発熱特性

ix) FeOF 正極の熱安定性評価

FeOF 正極について、熱安定性評価を行った。特に同じコンバージョン系正極である FeF₃ との熱安定性の比較についても同時に行った結果、図 3.2-3-13 に示すように、(1) に示すような 3 電子反応後の電極では、FeF₃ 正極では見られなかった 150°C 付近の発熱反応があらわれることが明らかとなった。



この 150°C 付近の発熱反応は、FeF₃ では生成しない Li₂O による発熱反応であると考えられる。これを明らかにするため、電解液量を一定にし、活物質量を増加させた DSC 測定を行った結果、150°C 付近の発熱反応が大きく増加していることがわかる(図 3.2-3-14)。一般的に 150°C 付近では金属 Li の融解による発熱反応も進行することが明らかとなっているが、その酸化物である Li₂O も同様に、低い温度での分解又は融解などが進行するためであると考えられる。このことから、FeF₃ では含まれない酸素が存在することにより熱安定性が低下することが示された。

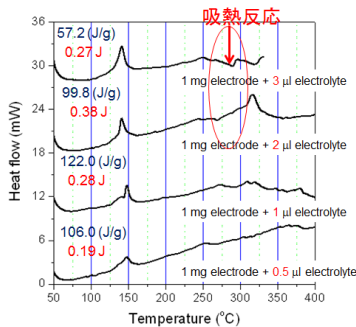


図 3.2-3-13 電解液量を変化させた場合の DSC 曲線

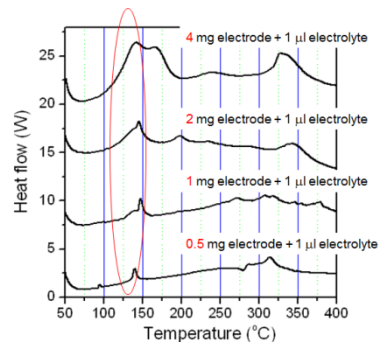


図 3.2-3-14 活物質量を変化させた場合の DSC 曲線

<まとめ>

平成 23 年度は、フッ素系コンバージョン正極の代表例として FeF_3 の反応機構とその熱安定性を確認した。また、大容量と高電圧を両立させた新規なコンバージョン系として鉄系フルオロオキシド、 FeOF の量産プロセスを見出すとともに、その反応機構を明らかにした。さらにこれまで正極特性の報告例のなかった新たなフルオロオキシド正極として VOF を見出した。平成 24 年度は、 FeOF の熱安定性評価を行うとともに、新たなオキシフロライド正極の合成の可能性について検討してきた。さらに、実用化を目指した電極作製技術の検討を進めていく。

② 大容量負極

「大容量負極」における目標と達成度を表 3.2-3-10 に示す。

表 3.2-3-10 「大容量負極」の目標と達成度

何を	どこまで、どのように	成果	何に役に立つか	産業貢献
長寿命電極の設計	充放電中の応力による電極の割れを防止する一次粒子系・電極形状の設計を有限要素法による計算から得られた指針に基づき実施	凝集体の場合には応力ひずみは Li 濃度に起因し粒界で大きくなる傾向があった。粒径が小さくなると歪みが小さくなる傾向があり、さらに形状はできるだけ半球状が良いことがわかった	長寿命・高耐久化電池の設計指針	○

平成 23 年度までは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、サイクル特性向上について一定の成果を得た。具体的には Cu 基板上にスズめっきを行い熱処理により Cu_6Sn_5 を自己形成反応により生成させ、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、平成 23 年の中間評価分科会以降は別途三次元電極作製の手法を検討した。

電極として四角錐がある状態で配置された三次元負極を得た。充放電試験を行った結果クラックが生じ、応力分布の計算から、応力が発生する部分を特定し改善を試みた。またサイクル特性向上のために合金負極に適した電解液組成の探索も着手し、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る。

③ 正極／電解質界面の高度安定化

「正極／電解質界面の高度安定化」における目標と達成度を表 3.2-3-11 に示す。

表 3.2-3-11 「正極／電解質界面の高度安定化」の目標と達成度

何を	どこまで、どのように	成果	何に役に立つか	産業貢献
酸化物被覆	種々の酸化物の乾式・湿式による被覆を行い、被覆層の厚み・化学種・カチオン混合等をパラメータとして主要なサイクル劣化抑制効果を検証。	被覆によるサイクル劣化率抑制が明確。被覆層の劣化抑制機構として、二次粒子での割れ抑制も上げられることを解明	高容量化・高電位充電における信頼性・耐久性の向上指針の提供	○
酸化物被覆手法	ゾルゲル法による被覆により被覆量の低減と均一化	被覆量の低減と劣化率抑制の両立を確認	高耐久化と高容量化・高エネルギー密度の同時達成の方向性	○
劣化機構解明手法	STEM-EELS を用いて Li の濃度分布と反応分布を可視化	従来分離が難しかった Co 含有材料中の Li 濃度のマッピングを達成、さらに多変量解析により単なる元素の濃度分布でなく化学状態の分離に成功	各種電池材料の劣化解析と改善指針の提供	◎

平成 23 年度まではメカノケミカル法による乾式被覆と、蒸発乾固法による湿式被覆について重点的に取り組み、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM)への Al 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。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。Al 酸化物被覆の場合には被覆法にかかわらず熱処理により被覆層と母材とでカチオンの相溶が起こっており、被覆層では LiCoO_2 と同じ構造の LiAlO_2 が生成している可能性が示唆された。

平成 23 年の中間評価以降には、被覆の指針の把握のための電池の劣化の様相の解析と、被覆による効果発現メカニズムの解明、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。

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がある項目に絞り、サイクル後の抵抗増加部分の特定・ 60°C 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。

i) 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 3.2-3-15 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 3.2-3-16)。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。

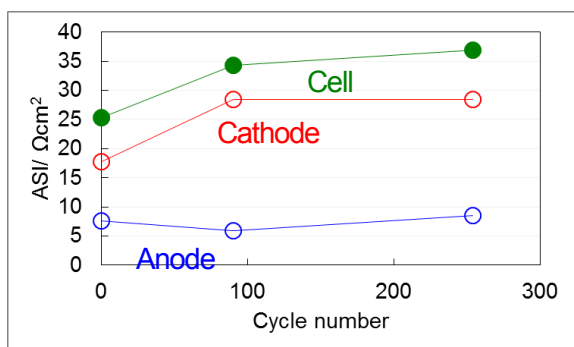


図 3.2-3-15 セル全体、正極、負極の抵抗のサイクルによる推移 サイクル条件： 50°C 、 $2.7\sim 4.2\text{ V}$ 、 1C rate 、 $4.2\text{ V hold for } 30\text{ min}$ 抵抗測定は SOC50%、 25°C

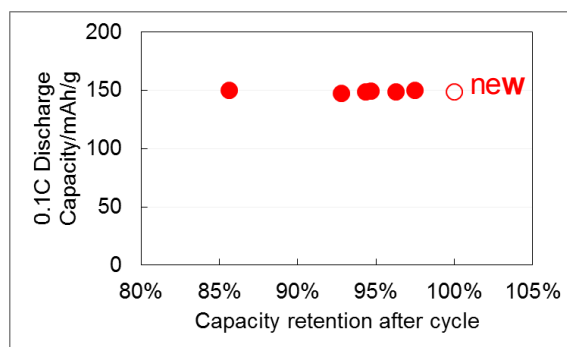


図 3.2-3-16 サイクル後正極の残存容量と容量維持率の関係 サイクル条件は左図の通り 容量評価条件は 25°C 、 $2.7\sim 4.2\text{ V}$ 、 0.1C rate 、 $4.2\text{ V hold for } 2\text{ hr}$

i-1) 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°C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LiPF₆/EC+DMC (1:2)を用いた。充電は4.2Vまで1Cで充電、続いて4.2Vで定電位充電を行った。放電は1Cで3.0Vまで定電流で行った。複数のセルを作成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。電解液のイオン電導度を測定すると、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。

その結果、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。

電極表面近傍の分析は、劣化後放電状態のセルをAr雰囲気中で解体し、大気非暴露で透過型電子顕微鏡に導入しSTEM-EELS測定を行った。分析結果については現在解析を進めているところである。

ii) 被覆による効果発現メカニズムの解明

平成 23 年度までにアルミナ被覆により劣化抑制効果が発現することは確認していたが、その発現メカニズムの解明を進めた。劣化前後の被覆/未被覆 NCM を用いた種々の分析と、さらに詳細に解析を行うためのモデル化合物を用いた分析電頭を用いた検討を行った。

ii - 1) 劣化前後の被覆/未被覆 NCM を用いた種々の分析

被覆による影響を調べるため、被覆重量を変化させた場合の容量の劣化率と抵抗増加率を調べた。また劣化前後の乾式被覆/未被覆サンプルについて、バルク構造の XRD による分析、正極表面の化学状態の分析、負極表面に堆積する金属の定量、電極内部の組織の SEM による観察を行った。

図 3.2-3-17 に劣化率と抵抗増加率の評価結果を示す。被覆重量が 7.5% の場合にどちらも優れた劣化抑制効果を示した。また劣化前後の材料の分析結果について、XRD パターンはサイクル前後でほとんど差が認められず、バルク構造は変わっていないと考えられる。正極表面の XPS 分析により、見出される結合に帰属されるピーク面積と劣化率の相関を調べたところ、電解液との反応による生成物に帰属できるシグナルについて、容量劣化率との相関はほとんどないと言える(図 3.2-3-18)。また負極上で検出される Mn の量も調べたが、被覆材料と未被覆材料ではほとんど違いがなく、Mn 溶出が容量劣化の直接の原因ではないと判断される。

今回行った分析の中では断面観察結果よりクラックの度合いと劣化率の間に相関が見出された。図 3.2-3-19 に電極断面の SEM 観察結果より代表的な粒子を選び、劣化率とともに示した。湿式によりアルミ酸化物被覆した NCM についても同様に劣化率と被覆の有無・クラック発生の度合いには相関関係がみられた。

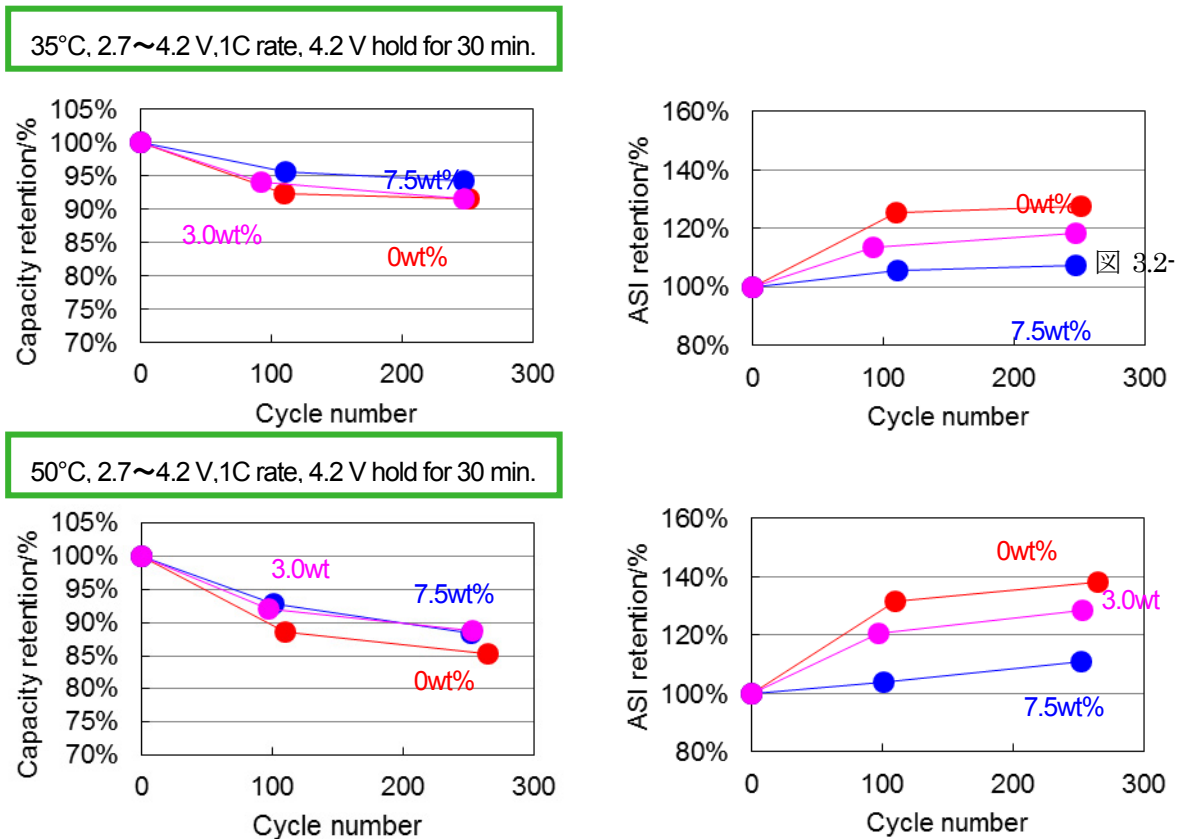


図 3.2-3-17 乾式アルミナ被覆 NCM/ハードカーボンセルの容量維持率と抵抗増加率

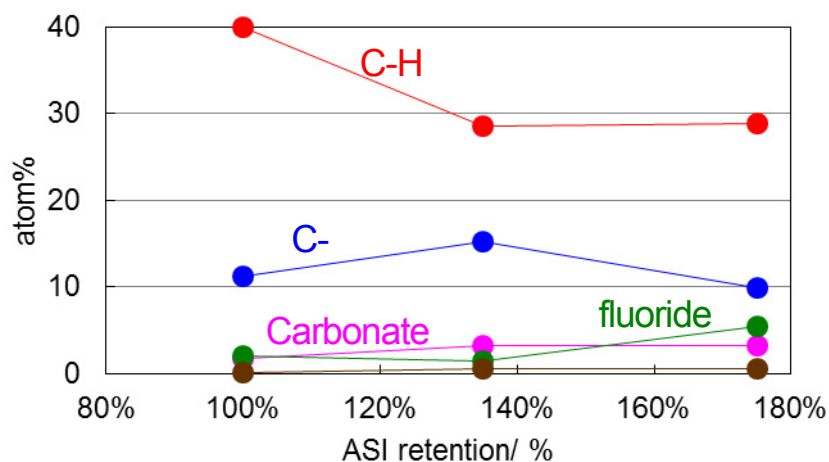


図 3.2-3-18 正極表面の XPS スペクトルで検出される各成分の相対的な強度と抵抗増加率の関係

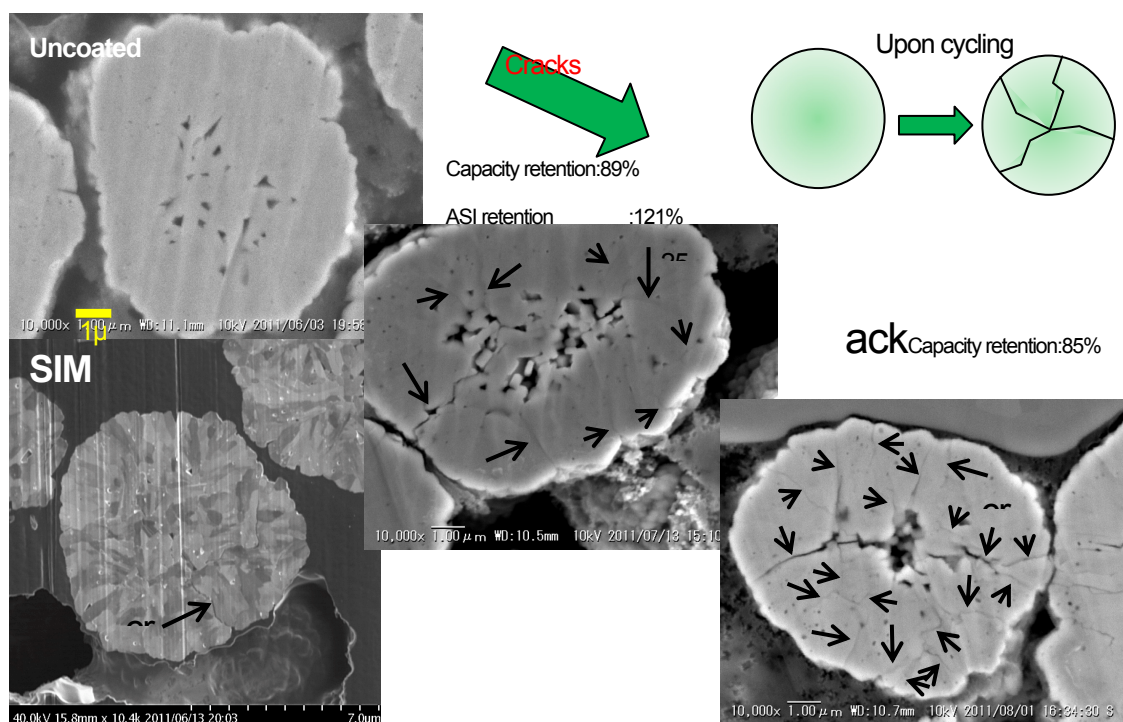


図 3.2-3-19 未被覆 NCM の容量維持率・抵抗増加率と断面 SEM におけるクラックの進展

クラックの進展が抑制された理由は現在さらに調査を行っている途中であるが、一つの要因として粒子強度の向上のためと考えられる。各サンプル 10 粒子を無作為に選び粒子強度の測定を行うと、ばらつきは大きいけど平均値を見ると被覆により粒子強度が増加する傾向が認められた。

ジルコニア被覆についても同様に乾式・湿式の被覆の条件を検討し、重量比でアルミナの場合と同程度の被覆量にて表面の修飾を行った。被覆後の XRD パターンなどからアルミナの場合と異なり被覆層と母材の間で Li や遷移金属の相溶はほとんど起こっていないと判断された。またジルコニアの構造に関しては正方晶と単斜晶の 2 相が含まれていた。

ジルコニア被覆の効果についてアルミナ被覆の場合と同様にハードカーボンを対極とするセルを構築し、50、1C でのサイクル試験を行い容量維持率と抵抗増加率を調査した結果、容量維持率につ

いては大きな差異は認められず、初期容量の差もさほど大きくなかった。一方抵抗増加率はほぼ完全に被覆されたと判断される湿式 5.0%被覆と乾式 7.5%被覆で、有意の抵抗増加の抑制効果が認められた。

サイクル前後の断面の観察を行ったところ、乾式・湿式の被覆方法にかかわらず、ジルコニア被覆 NCM の場合もクラックの進展の度合いと抵抗増加率との間には相関がみられた (図 3.2-3-20)。

ii - 2) 分析電顕を用いた検討

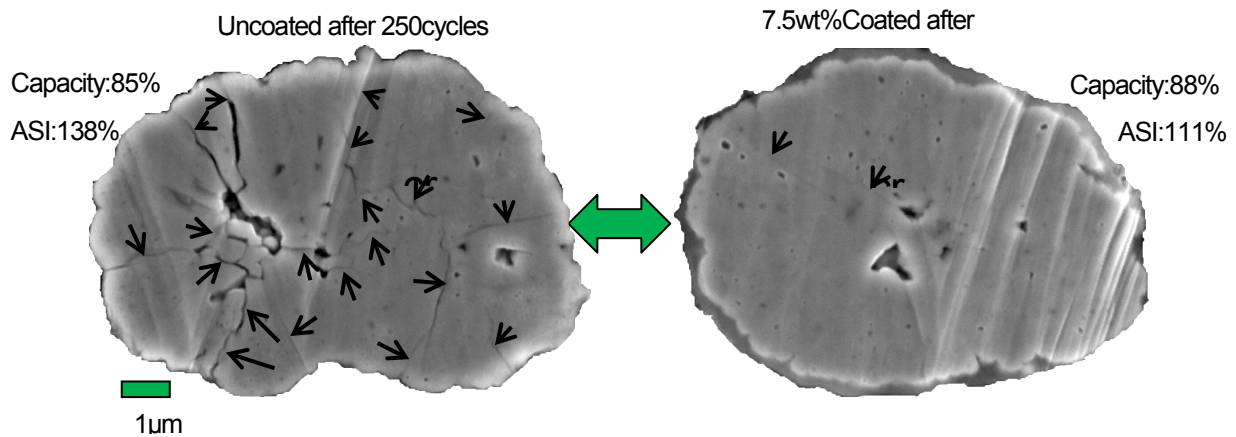


図 3.2-3-20 未被覆/被覆 NCM のサイクル後の断面 SEM 写真

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 などの系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。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。

○ 小粒径 LiCoO_2 (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成を行った。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 3.2-3-21 に示す。X線回折測定より LiCoO_2 のほぼ単相が得られており、Li を対極とするハーフセルで充放電を行ったところ、図 3.2-3-22 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。

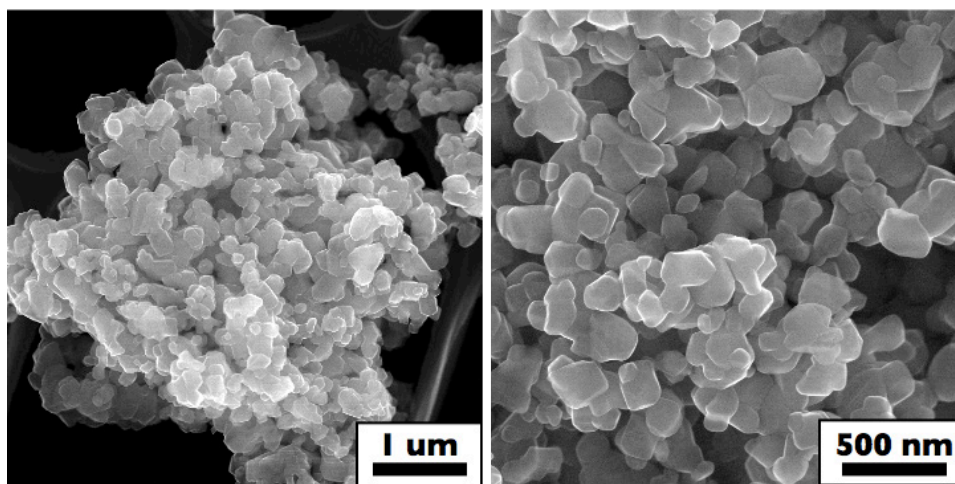


図 3.2-3-21 Pechini 法で合成した小粒径 LCO 粉末の形態

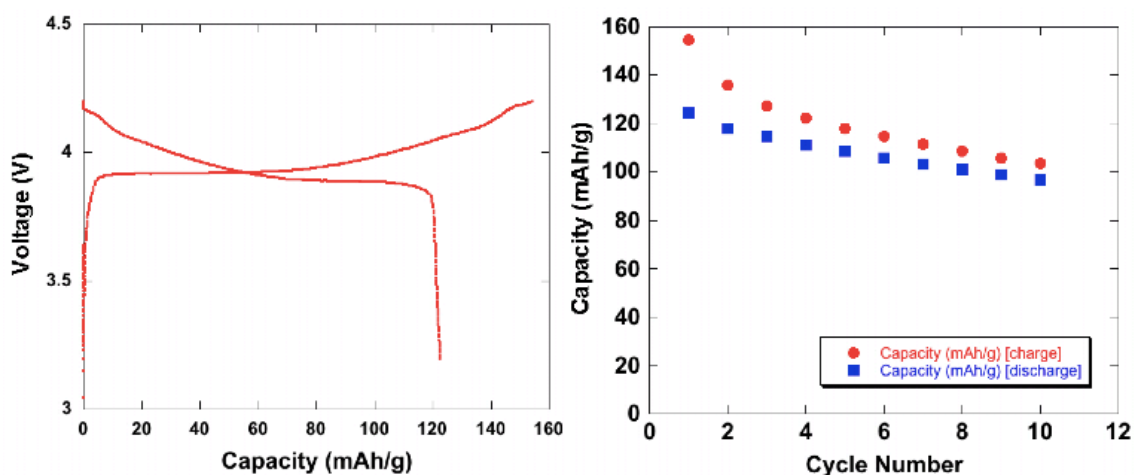


図 3.2-3-22 小粒径 LCO の充放電特性とサイクル特性

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を図 3.2-3-23 に示す。Si 酸化物被覆は劣化率抑制にあまり効果がないが、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。NCM やその他実用電池に用いられている活物質は Co 含有量が小さくなるに従い粒子が 3 次的に成長する傾向があり、同じ条件で同様の粉末を得ることは難しいが、それらに関しても、合成条件を最適化して同様の実験に供することができるモデルサンプルの合成を現在進めているところである。

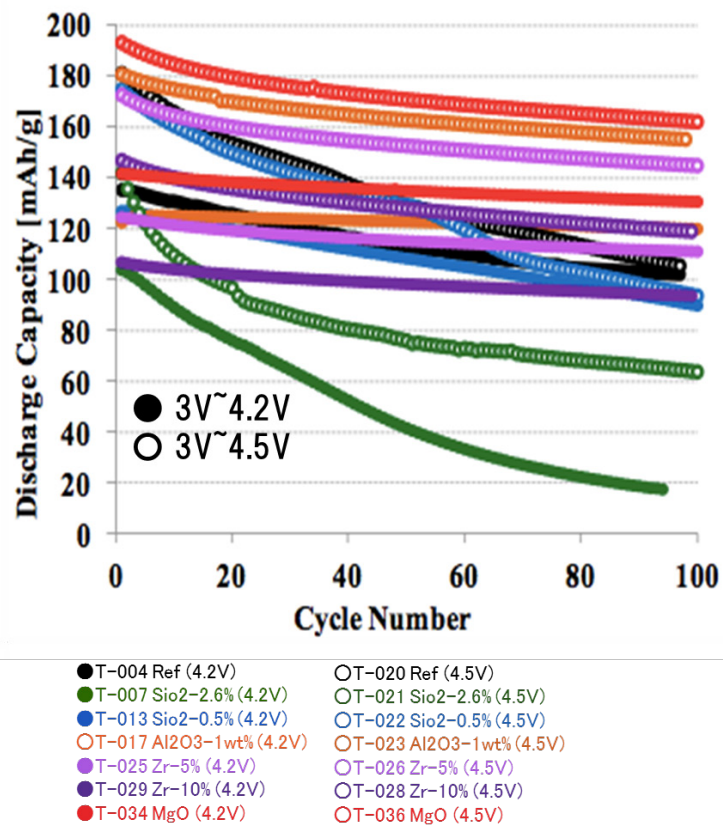


図 3.2-3-23 各種酸化物で被覆した小粒径 LCO のサイクル特性
 充電上限電位は 4.2 V、4.5 V の場合を示している。

○ 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 3.2-3-24 に示すように 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、図 3.2-3-24 の青いラインで示すスペクトルのように十分ピーク分離が可能なスペクトルを得た。この手法を用いて 10 サイクル目の放電後の 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 濃度として規格化した。典型的な Li 濃度分布のマッピング例を図 3.2-3-25 に示す。LCO 粒子中に Li 濃度の低い部分があり、放電後にも関わらず Li が十分挿入されていない部分が存在することが分かる。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。

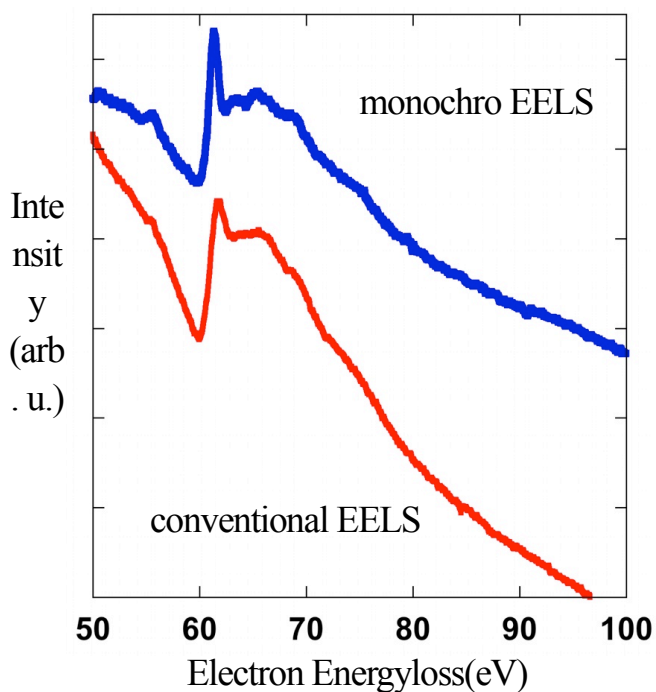


図 3.2-3-24 Li-K 端と Co-M 端部分の従来法の EELS スペクトルと単色化した EELS スペクトルの比較

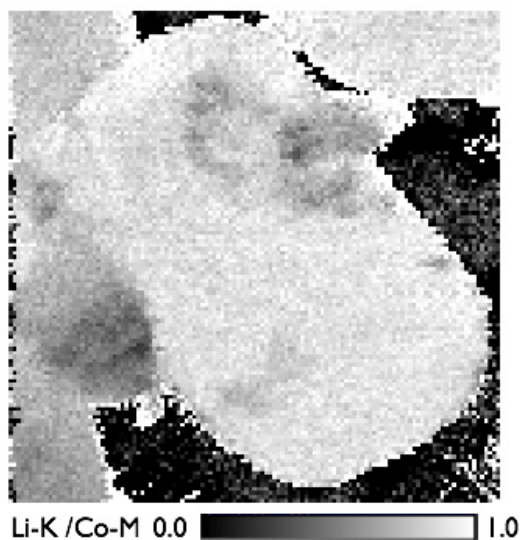


図 3.2-3-25 単色化 EELS により測定した 10 サイクル放電後の LCO 粒子における Li/Co 比のマッピング

○ 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。一方近年クロマトグラフィーなどの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、最少二乗近似計算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 3.2-3-26 に示す。

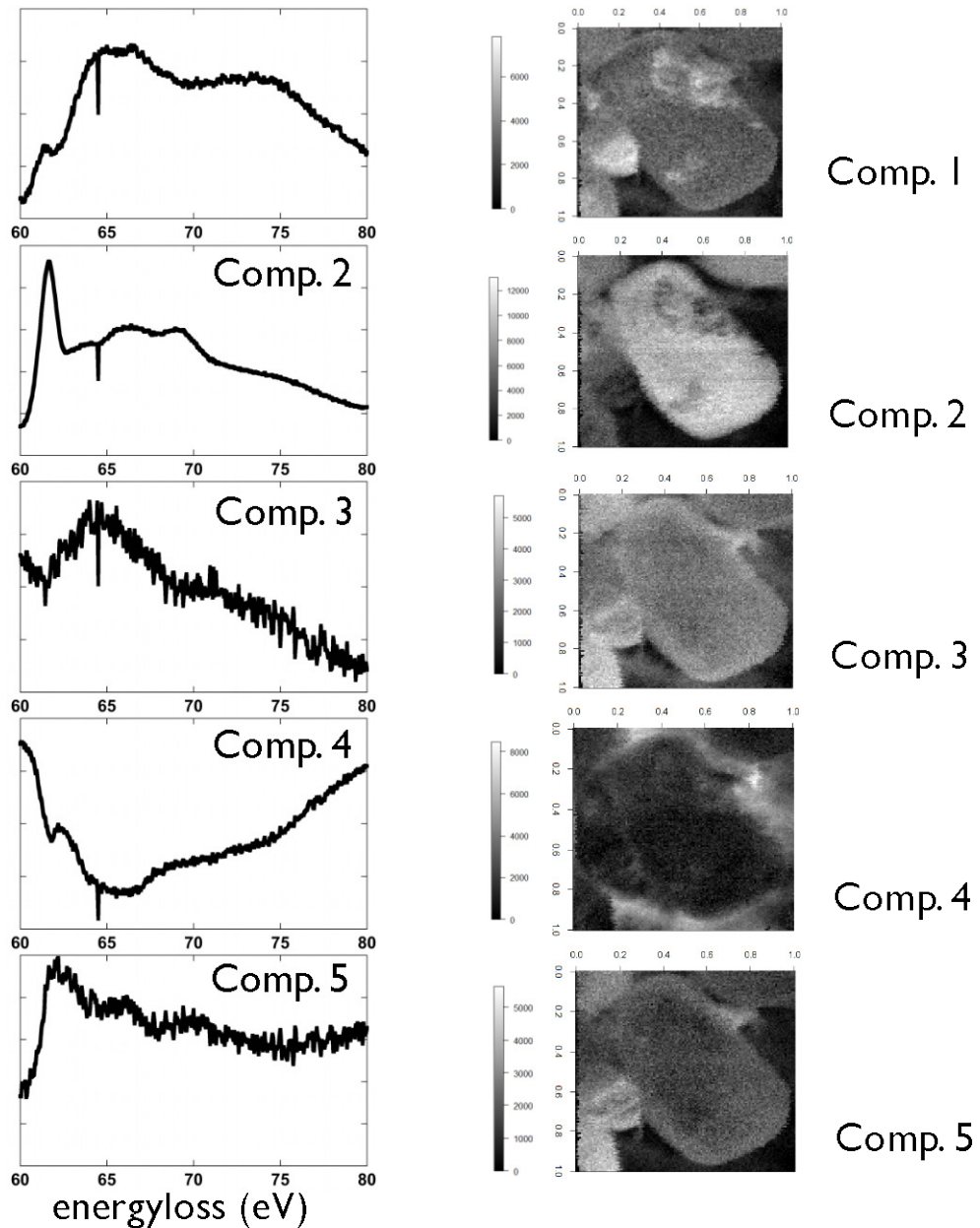


図 3.2-3-26 EELS スペクトルを多変量解析し、成分分離した結果

Comp.1 : Li が一部脱離したままの LiCoO_2 の部分、Comp.2 : 放電されて LiCoO_2 に戻った部分、Comp.3 : Li が失われてコバルト酸化物となった部分、Comp.4 : カーボンを含むバックグラウンド、Comp.5 : 電解液の分解生成物と考えられる成分

各々の成分のスペクトル形状から、図のとおり、(1)Li が一部脱離したままの LiCoO_2 の部分、(2)放

電されて LiCoO_2 に戻った部分、(3) Li が失われて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。

Zr 酸化物被覆 LCO の場合にも合成した材料について EELS スペクトル、EDS スペクトルの多変量解析を行った。この場合には単色化しない EELS 測定によって得たスペクトルについて解析を試みたが、解析が可能であった。その結果、母材と被覆層との間にはほとんど金属イオンの相溶は認められなかったが、母材のごく表面のみに Li が混合した Zr 酸化物層が薄く存在することが分かった。

同様に Mg 酸化物被覆を行った LCO について、TEM 観察と EDX、EELS 測定を行い、さらに EELS スペクトルに多変量解析を適用した。図 3.2-3-27 に表面付近の BF-STEM 画像を示す。

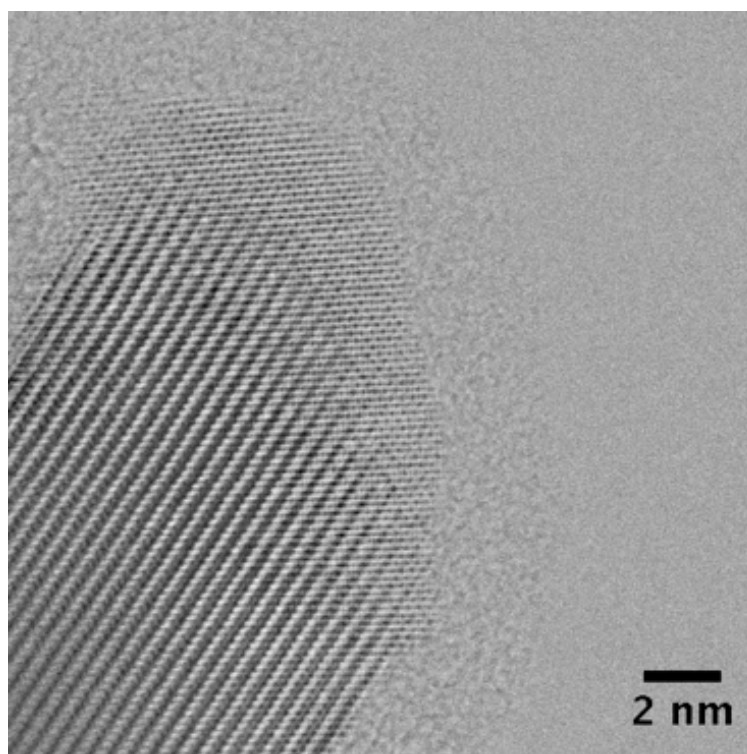


図 3.2-3-27 ゼルゲル法により MgO 被覆した LCO の表面付近の BF-STEM 像

LCO の層と MgO 格子には整合性がある部分がありほぼ連続的に LCO から MgO に連なっている。また EDX 分析を行った結果 LCO の表面から数 nm の領域で Mg の分布がみられた。EELS スペクトルについて多変量解析を行い成分分離を行い、スペクトルの再構成により可視化を行うと、LCO 部分のごく表面に MgO が分布している部分があることがわかるが、逆に MgO 部分に Li の浸み出しは見られなかった。 Li と Mg のイオン半径が近いことから、以上の観察結果と合わせ Mg が LCO のごく表面で Li 位置を置換しているものと考えられ、高度解析技術開発グループで得ている知見を裏付けるものとなった。また今回合成した各種被覆サンプル中で Mg 酸化物被覆が最も劣化抑制効果が高かったが、 Mg が Li 位置に入ることによって遷移金属の酸化状態が安定化したものと考えられる。以

上のモデルサンプルとしての被覆 LCO の表面付近の構造は被覆物によって異なることがわかり、被覆後の初期容量と劣化抑制効果に影響を及ぼしていると考えられる。前項で検討している NCM 等の実用材料系についてのモデルサンプルを合成し、今後同様の解析を行い被覆の効果発現メカニズムを詳細に調べる予定である。

(3) 成果の普及

平成 25 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 3.2-3-14 に示す。

表 3.2-3-14 外部発表の実績件数

	特許出願	論文発表 (査読あり)	論文投稿中 (査読あり)	その他 論文	学会等 発表
平成 21 年度	0	0	0	0	3
平成 22 年度	4	0	0	0	12
平成 23 年度	1	2	0	0	5
平成 24 年度	4	2	1	0	17
平成 25 年度	1	0	5	0	11
合計	10	4	6	0	48

(4) 成果の実用化への見通し

① 高容量正極

a. 硫黄系

比容量として従来の酸化物系正極材料の約 3 倍以上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。平成 25 年度には、引き続き更なる高容量化と高電位化を目指すとともに、長寿命化に向けた電極化技術の検討を行い、硫黄・硫化物系正極の実用性を高める研究開発を継続していく

b. 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)

高压合成法による仕込み組成

以上の結果より、出発材料の Li 量や合成雰囲気を制御することで、層状岩塩型化合物の物質群が大きく拡大することを明らかにした。これらは高压法で直接合成されたが、いわゆる高压相ではない。合成経路を探索することで常圧下でも合成は可能であり、実用材料としての合成、評価に展開することができる。また、Li 過剰系のうち、初期充電時にプラトー領域が出現しない化合物では、充放電サイクル時の電圧低下を伴う容量劣化が抑制されることを見出した。この知見は開発された

Li 過剰層状岩塩材料の安定性を評価する際のスクリーニングに利用することができる。

c. フッ化物系コンバージョン型電極材料の開発（九州大学）

知見の蓄積が全く不十分なフッ化物系およびオキシフルオライド系の探索を進め、リチウム挿入・放出反応での高容量化と高電位化の指針を提案し、特に Fe、Mn を中心とするフッ化物・オキシフルオライド系において、当該指針に基づいた材料合成手法を開発するなど、実用化に向けた知見の集積を確実に進めた。さらに、実用化を高めるために、負極選択の幅を拓げるべく、予め逆コンバージョン反応後組成である Li 含有化合物の調製および反応機構の解明が行われており、サイクル寿命や合成条件の最適化が進めば、本材料系の実用性が大きく高まる素地の構築ができた。

② 高容量負極

合金系としてスズ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、熱処理による集電体銅箔／スズ相界面の合金化およびインプリント法などによる柱状突起配列の最適化によって、柱状突起底面に起因する電極構造の崩れ抑制の指針の提案を行い得た。現在、柱状突起先端部での構造崩れを抑制する構造については有限要素法解析によって目処は立っており、当該構造調製を行いうる手法の開発を平成 25 年度中に行いうる見込みである。

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、被覆手法も乾式としてはメカノフュージョン法、湿式としては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表面被覆が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。平成 25 年度中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結合状態を解明し、酸化物被覆が長寿命化に与える効果の包括的な解明を行い、正極/電解質界面の設計指針に結びつける。

3. 2-4 革新型蓄電池技術開発

(1) 研究開発の目標と概要

革新型蓄電池技術開発の目標は、現行水準の 5 倍以上のエネルギー密度が期待でき、3 倍以上のエネルギー密度、および初期のサイクル安定性を示すポスト LIB となる革新型蓄電池の基礎技術を構築することである。具体的には、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。そのための研究開発の取り組みポイントは次の通りである。

- (i) 高性能を発揮しうる電池材料系の選定
- (ii) 高性能を発揮しうる電池反応環境の整備
- (iii) 高性能を発揮しうる電池動作環境の整備

項目(i)では、電池反応に関わる反応活物質、すなわち正極、負極の主要構成物質と、酸化還元反応、およびイオン移動の場としての電解質の選定を行う。理想的な電池反応を想定して、材料の電気化学反応の能力を選定する。

項目(ii)では、上記の材料の能力を最大限に発揮する条件を迫及する。たとえば、活物質材料を微粒子化して反応面積を増大したり、電池反応の進行を促進したり、ナノ化することによって反応活性を増大する。粒径制御、粒子表面修飾、複合材料化、合金化などの検討が想定される。

項目(iii)においては、電池構成、電池動作制御法の検討が考えられる。たとえば、正極/負極活物質質量比、電解質構成、正極・負極活物質/電解質構成比の最適化、動作電圧範囲や動作電流の最適化、電池の劣化状態に即した充放電条件の最適化などを検討する。

上記の 3 項目について、本研究事業の性格上、項目(i)および(ii)が本研究開発の対象となる。項目(ii)においては、他グループと連携し、高度解析技術開発グループの解析手段や、電池反応解析グループの反応解析技術を積極的に活用して、解析結果に基づく効果的、効率的な検討を進めていく。

① 第一期における革新型蓄電池研究開発の概要

平成 21～23 年度の第一期では、革新型蓄電池技術開発における具体的な取り組みとして、リザーバタイプ革新型蓄電池と界面タイプ革新型蓄電池の 2 種の蓄電池を対象に検討を進めた。

リザーバタイプ革新型蓄電池の検討では、主たる電極材料が充放電によって溶解析出を繰り返す電池反応を司る鉛電池、ニッケルカドミウム電池、ナトリウム硫黄電池など多くの従来型蓄電池、すなわちリザーブ型蓄電池に範をとり、従来型蓄電池において課題であった溶解析出形態など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。

一方、界面タイプ革新型蓄電池では、電池反応において通常、活物質イオン、電子の移動が律速となる活電極/電解質、粒子間の界面制御を中心に検討するもので、最新の基礎科学、特に材料科学や微細加工技術を駆使し、上記と同様に高度解析技術開発、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タイプの蓄電池を実現する基礎技術の確立を目指す。

リザーバタイプ革新型蓄電池では金属-空気電池と多価負極電池を、界面タイプ革新型蓄電池ではナノ界面制御電池と固体化電池を、検討対象の具体的電池系として選定した。このうち、多価負極電池は、ナノ界面制御電池に含めて、電池反応解析グループと材料革新グループと連携して研究開発を進めることとした。固体化電池は、外部機関における全固体電池の検討が進んでいるため、当面積極的な取り組みは行わないこととした。すなわち、金属-空気電池とナノ界面制

御電池を重点に研究開発を進めた。

第一期において、金属-空気電池では、これまで研究開発の蓄積がある亜鉛を負極に選び、劣化の要因の追求と解決方策の構築に重点をおいて検討した。亜鉛負極の主な劣化として、形状変化による利用率低下、デンドライト成長および自己放電が指摘されており、その対策として、負極/電解液界面構造制御と電解液設計の2つの観点から劣化の抑制を検討した。

界面構造制御については、絶縁物でパターンマスクしたモデル電極を用いてデンドライト生成、水素発生の抑制との相関を検討するとともに、電極表面にイオン伝導皮膜を被覆することにより、電極界面近傍における亜鉛溶解種の溶存濃度を抑制でき酸化還元反応効率を向上させることがわかった。

一方、電解液設計の点については、添加剤の導入により亜鉛溶解種の溶存量と溶解種を構成する成分のイオン活量を低下することを試みた。その結果、プロピレンカーボネートなどの非水溶媒を溶解させる混合溶媒にすると亜鉛溶解種の溶存量を抑制し、酸化還元反応の効率化が図れることが明らかになった。

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。第一期では、正極活物質候補と適合する電解液組成に重点を置いて検討した。

酸化還元反応の確認のために、対極、参照極、および試験電極の方向性を明らかにし、電気化学測定手法を確立した。正極活物質として遷移金属化合物を対象に、サイクリックボルタメトリー（以下、CV と記す）を主とする電気化学測定とともに、遷移金属化合物と、その還元体である金属を電極として定電位還元、あるいは、酸化反応を行い、XRD、XPS、ICP-MS による反応生成物の同定により酸化還元反応の進行を確認した。一部の系については、高度解析技術開発グループと連携して XANES、EXAFS により反応を精査した。電解液については、反応に関与するイオン種で構成する支持電解質、あるいは、添加剤に溶媒として非水有機化合物、イオン性液体などを対象にして、正極活物質候補と組み合わせ、電気化学測定により酸化還元反応を確認して選んだ。

その結果、正極活物質候補として数種類の遷移金属化合物を見出し、それらに適合する電解液候補を見出した。

負極については、Mg について検討し、上述した正極活物質候補に適合する電解液の探索と同様の手法で探索して見出した電解液と組み合わせ電気化学測定を行った。また、高度解析技術開発グループと連携して NMR 測定により複数イオン種と溶媒が関与した会合状態の形成が酸化還元反応に関係することを見出した。

② 第二期における革新型蓄電池研究開発の展開

②-1. 京大拠点における革新型蓄電池開発

第一期における成果を踏まえ、平成 24～25 年度の第二期においては、リザーバタイプ革新型蓄電池として金属-空気電池と、界面タイプ革新型蓄電池であるナノ界面制御電池とについて、電池材料系探索を展開するとともに、検討の重点を材料系探索から電池構成に向けた研究開発へとシフトした。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るとともに特性向上に向けた具体的課題点を抽出し、その解決方法を追求した。

a. 金属-空気電池の研究開発：亜鉛-空気電池

金属-空気電池においては、平成 24 年度でオキシ水酸化ニッケルを活物質とするニッケル正極と組み合わせ、ニッケル亜鉛電池を構成して充放電サイクル試験を行い、開発した亜鉛負極の特性確認と改善課題を明らかにした。このニッケル亜鉛電池による検討と並行して、150Wh/kg の特性を検証するために空気極の検討に着手し、亜鉛-空気電池の充放電サイクル試験を進めている。空気極の検討を強化するため、追加公募により耐酸化性電極の研究開発（研究拠点：産業技術総合研究所）、層状ペロブスカイト酸化物（研究拠点：北海道大学）およびメソポーラス構造金属酸化物（研究拠点：九州大学）の bi-functional 触媒の研究開発を開始した。

平成 25 年度では、各準拠点における研究開発と連携して空気極を作製し亜鉛-空気電池特性として 150Wh/kg 以上の検証を進めるとともに、金属-空気電池を革新型蓄電池とするための最大の課題である充電方式の決定を目指して充電対応型空気極、第三電極方式を比較検討する。

b. ナノ界面制御電池の研究開発

ナノ界面制御電池については、反応イオン種の溶解度と物質移動距離の制御が重要であり、電解液設計と電極ナノ構造制御が検討のポイントとなる。平成 24 年度には、正極活物質、負極候補、および適合する電解液候補について検討した。候補として選んだ正極活物質と負極活物質は、候補となる電解液への溶解度を確認した後、対極、参照極の反応適合性や安定性を確認したうえで電気化学挙動を調べた。候補となる材料系により単電池を構成し、CV 試験を始めとする測定を実施して正極/電解質/負極の構造、構成と活性の関連を調べ 150～250Wh/kg の蓄電池とする可能性を検討している。また、ナノ界面制御電池を強化するためにフッ化物電池系の研究開発（研究拠点：兵庫県立大学）を開始した。

②-2. 追加公募による革新型蓄電池研究開発の展開

第二期においては、「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」という具体的な目標の達成をより確実なものにするために、上述した亜鉛-空気電池の空気極（研究拠点：産業技術総合研究所、北海道大学、九州大学）とナノ界面制御電池のフッ化物電池（研究拠点：兵庫県立大学）とに加えて、追加公募により 2 つの電池系の研究開発を新たに開始した。

リザーバタイプ革新型蓄電池では、非水系金属空気電池としてリチウム-空気電池（研究拠点：横浜国立大学）の研究開発を開始した。また、多価負極電池としては、多価負極、電解液の開発技術はナノ界面制御電池へと反映するとともに、多価金属蓄電池（研究拠点：京都大学）へと展開し新たに研究開発を開始した。

a . リチウム - 空気二次電池の研究開発 (平成 24 年度追加公募により参加 : 横浜国立大学)

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、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。

b . 多価金属蓄電池の研究開発 (京都大学)

多電子移動を可能にする多価金属を用いる多価金属蓄電池 (研究拠点: 京都大学) の研究を開始した。多価金属蓄電池は、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たマグネシウム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重視して行う。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。マグネシウム電池の開発を目指す。

各革新型蓄電池のエネルギー密度マップを図 3.2-4-1 に示す。

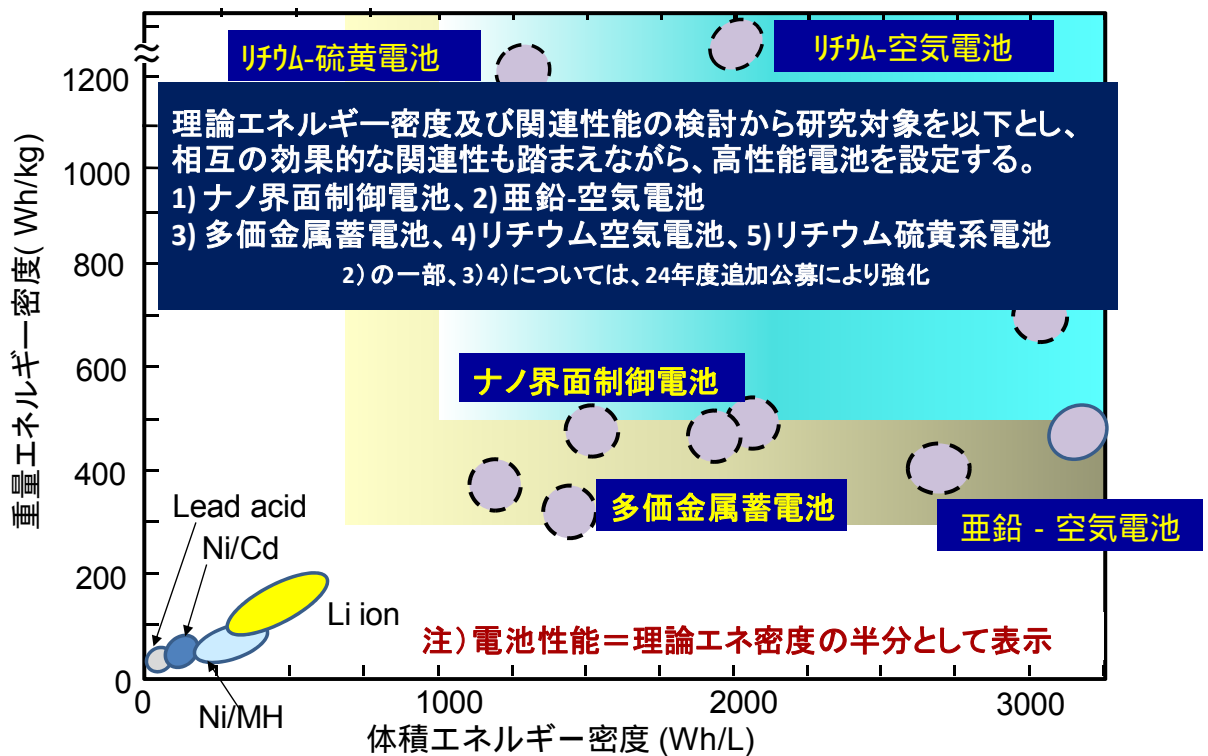


図 3.2-4-1 各電池のエネルギー密度

図 3.2-4-1 は、縦軸に重量エネルギー密度を、横軸に体積エネルギー密度の大きさを示す。いくつかの電池系では、電池化を図る仮定として、算出した理論エネルギー密度の 1/2 を期待されるエネルギー密度とした。基本的に自動車搭載用を主な適用目的とする革新型蓄電池は、重量エネルギー密度だけでなく体積エネルギー密度も重要な評価要素となる。

②-3. 中間目標（平成 25 年度）に対する成果の達成度

第二期における革新型蓄電池開発の目標と到達度を、亜鉛-空気電池について表3.2-4-1に、ナノ界面制御電池について表3.2-4-2に示す

表 3.2-4-1 第二期における亜鉛-空気電池の目標と達成度

年度	目標	研究開発成果	達成度
平成 24 年度	<p>(1)亜鉛負極の充放電について 150～250Wh/kg の亜鉛-空気電池特性を満たすための課題点を抽出する。</p> <p>(2)充放電過程の各 SOC 状態について亜鉛負極の微細構造を解析する。</p>	<p>(1)電解系添加剤を加える事により、高い充放電可逆性を示す事を確認した。また、同電解液中で行った空気極の充放電試験結果と併せる事で、150Wh/kg 以上を達成し得る事を検証した。</p> <p>(2)合剤電極を用いた電池評価によって、亜鉛溶解度の低減により劣化要因となる形状変化抑制の可能性を確認した。その知見を元に合剤負極構造および電解液組成の検討を行った。</p>	達成
平成 25 年度 中間	<p>(1)亜鉛負極の充放電について、150～250Wh/kg の亜鉛-空気電池の可能性を検証する。</p> <p>(2)劣化要因の解析に基づいて高エネルギー密度と高出力を与える合剤負極構造と電解液組成を見出し、空気極を作製して上記目標を達成するための評価用電池に供する。</p>	<p>(1)開発した添加剤混合電解液、Zn 合剤負極、空気極で構成したセルで 150Wh/kg 以上を達成できる見込み。</p> <p>(2)上記目標達成に寄与する合剤負極構造、電解液組成の最適化、耐酸化性、可逆空気極を作製し提供する。</p>	達成 見込み

表 3.2-4-2 第二期におけるナノ界面制御電池の目標と達成度

年度	目標	研究開発成果	達成度
平成 24 年度	正極/電解質/負極候補を見出して150～250Wh/kgの可能性を判断する。	添加物と溶媒、対極材料を工夫することにより数種類の電池系の反応を確認した。	達成
平成 25 年度 中間	ナノ界面を利用する活物質を用いる蓄電池系について、リザーバタイプの電池系を構成し、150～250Wh/kgの可能性のある電池系を見出す。	平成 24 年度で見出した電池系を中心に正負極に適合する電解液を見出し電池系を確立する。	達成 見込み

②-4. 最終目標（平成 27 年度）

平成26～27年度の第三期における目標は以下の通りであり、目標達成に向けて研究開発を継続する。

a. 亜鉛－空気電池の研究開発

(i) 亜鉛負極、亜鉛－空気電池の研究開発（京都大学）

亜鉛－空気電池を作製して初期サイクルにおいて 250～300Wh/kg を検証するとともに長期充放電サイクルの可能性を確認する。

また、新型蓄電池として優れた充電方式を提案する。

(ii) 亜鉛－空気電池用空気極の研究開発（平成 24 年度追加公募により参加：産業技術総合研究所、北海道大学、九州大学）

亜鉛－空気電池の充電方式としては第三電極方式と充電対応型（可逆）空気極の二方式を検討対象として、開発状況と今後の改良見通しを総合的に判断して選定する。

充電対応型（可逆）空気極に関しては、耐酸化性電極の開発（研究拠点：産業技術総合研究所）、bi-functional触媒の開発（研究拠点：北海道大学、および九州大学）を行い、500Wh/kg の容量の実現に必要な革新型蓄電池用の空気極を提供する。

b. ナノ界面制御電池の研究開発

(i) 金属フッ化物電池、金属塩化物電池の研究開発（京都大学）

ナノ界面を利用する電池系で、250～300Wh/kg を検証するとともに、500Wh/kg の可能性を評価する。

(ii) フッ化物イオン蓄電池の研究開発（平成 24 年度追加公募により参加：兵庫県立大学）

さらに最適な触媒の種類、担持量、担持位置、ホスト材料を見出すことによって、高濃度にフッ素を含むC_xFの合成法を確立するとともに、適切な電解液との組み合わせを探索することで50サイクル後にも300 mAh/gの容量を示す高容量正極材料を実現する。

また、電位が4.5V（vs Li/Li⁺）以上で、室温でのフッ化物イオン伝導度が5×10⁻⁴S/cm以上の電解質を開発する。

c. リチウム－空気電池の研究開発（平成24年度追加公募により参加：横浜国立大学）

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 500Wh/kg以上、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。

d. 多価金属蓄電池の研究開発（平成24年度追加公募により参加：京都大学）

開発された正極・負極、電解質を組み合わせることで、マグネシウム電池で 200～300Wh/kg を実証するとともに、500Wh/kg の可能性を評価する。マグネシウム－空気電池で、100Wh/kg を実証するとともに、500Wh/kg の可能性を評価する。

(2) 研究開発成果

① 亜鉛-空気電池の研究開発

亜鉛-空気電池の検討では、これまで亜鉛負極の検討を重視して取り組んできた。

平成24年度では、第一期の検討結果を踏まえ、Zn負極の充放電について150~250Wh/kgの亜鉛-空気電池特性を満たすための課題点を抽出することを目標に検討を行い、以下の成果を得た。

①-1. 亜鉛-空気電池用亜鉛負極の研究開発

亜鉛-空気電池の特性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」の原因の一つが、デンドライト成長 (dendritic growth)、緻密化 (densification)、および形状変化 (shape change) と言われているが、これらに関わる亜鉛の溶解析出挙動を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、世界最先端のレベルにある高度解析技術を駆使してこれらの要因の解析を行った。デンドライトの充放電可逆性の知見に関しては、SPring-8 BL28XU および BL47XU による放射光 X 線を用いて溶解析出挙動を検討した。

a. 亜鉛デンドライト成長と特性への影響の検討

Zn の溶解析出とデンドライト成長、緻密化、形状変化の概念図を図 3.2-4-2 に示す。デンドライト成長は、10 サイクルまでのごく初期に生成し、100 サイクル程度を経過して緻密化が起り、400 サイクル程度に至ると形状変化が顕著になるとされる。

また析出形態の SEM 観察により、0.5C 以上の電流値では、樹枝状の残存物が観察されたが、電流値が小さくなると残存物質は顕著に認められなかった。

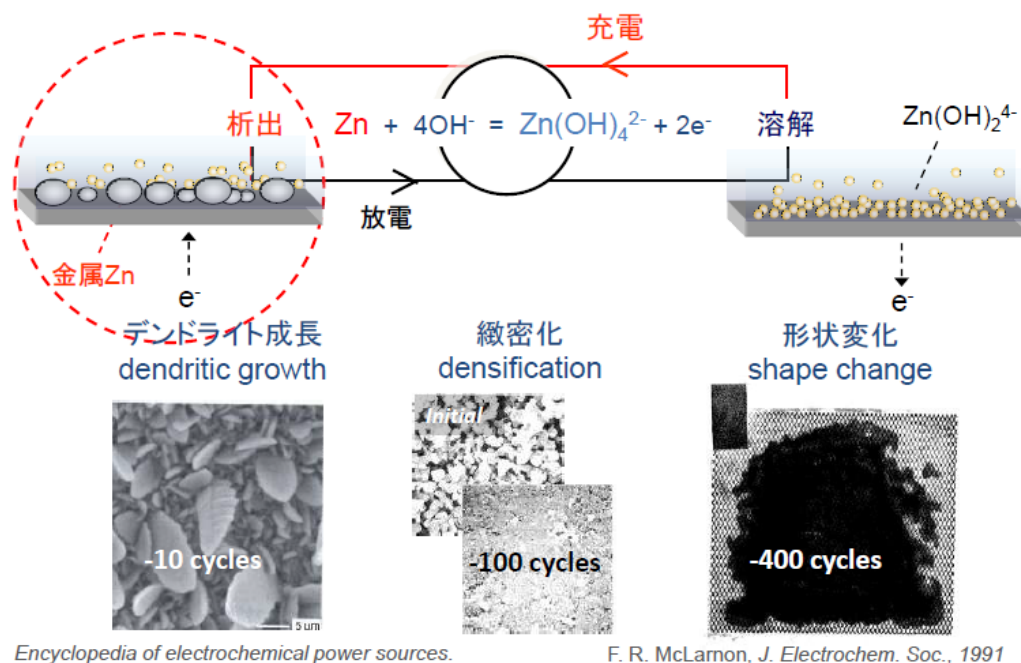


図 3.2-4-2 亜鉛負極のサイクル短寿命の想定要因

図 3.2-4-3 は、作用極に Cu 板、対極、参照極に Zn 板を配し、電解液に 0.25M の ZnO を溶解させた 4M KOH 溶液を用いて 2 回充放電した場合の作用極の電位変化を示した図である。

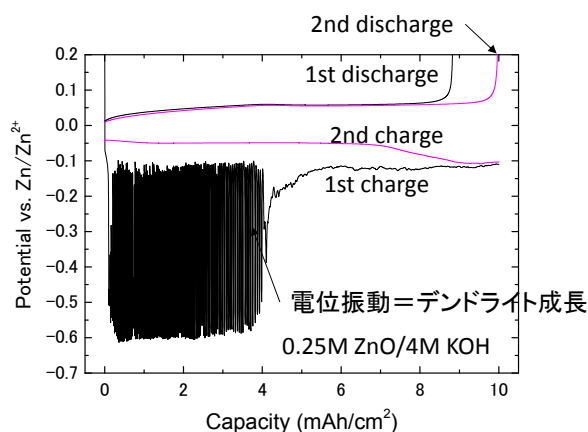


図 3.2-4-3 Zn の溶解析出に伴う電位変化（電流値：1C）

最初の充電で、Cu 板に Zn が析出するが、析出開始直後から -0.1V (vs. Zn/Zn²⁺) から -0.6V (同) の間で激しい電位振動が観察されデンドライトが成長する。しかし、このデンドライトは、続く放電（図 3.2-4-3 の上方への黒色の曲線）で溶解した後、2 回目の充電（ピンクの下方への曲線）では 1 回目の激しい電位振動は観察されなくなる。そして、続く放電（ピンクの上方への曲線）は、1 回目よりも容量が大きくなり高いクーロン効率を示した（2 回目：99.7%、1 回目：88.3%）。

作用極に Cu 板、対極に Zn 板、電解液に 0.25M ZnO を溶解した 4M KOH 溶液を用いた in situ XRD 測定用三極セルを構成して定電流での充放電を行い、Zn の析出、溶解形態を観察した。図 3.2-4-4 に Zn 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 Zn の回折ピークが増大し、つづく放電の酸化反応によって Zn ピークは減少するが、カットオフ電位近傍で ZnO 回折ピークが出現することが確認された。この場合、Zn が酸化した後では ZnO は樹枝状に残存していることが観察された。さらに続く Zn の析出時には、樹枝状 ZnO は速やかに溶解して回折ピークが消失し、代わりに Zn の回折ピークが現れた。析出 Zn は非デンドライト状であることが確認された。

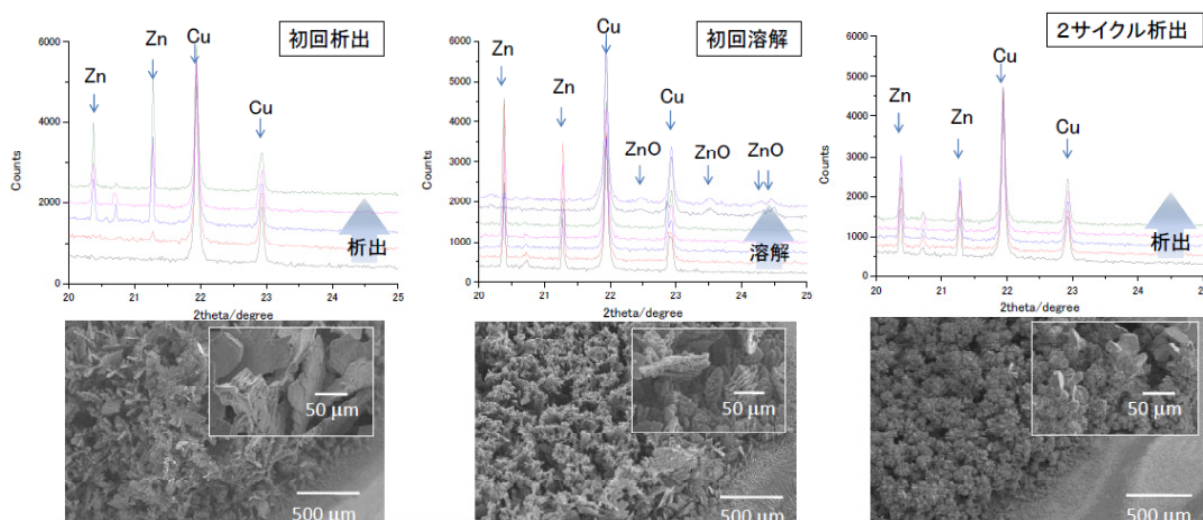


図 3.2-4-4 Zn デンドライトの溶解析出に関する in situ XRD パターンと析出形態の変化

以上の結果より、

- (1) Zn デンドライトを効率放電することにより、樹枝状 ZnO の生成を確認した。
- (2) 析出した樹枝状 ZnO は速やかに溶解し、2 サイクル目ではクーロン効率が高くなった。
- (3) 樹枝状 Zn デンドライトの溶解析出可逆性は高いと推定され、ショートの原因とはなり難いと考えられる

b. 形状変化と特性への影響の検討

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、充放電に伴う結晶組成の分布変化を調べた。

充放電試験前の Zn/ZnO 合剤負極の XRD スペクトルを図 3.2-4-5 に示す。ZnO が比較的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。

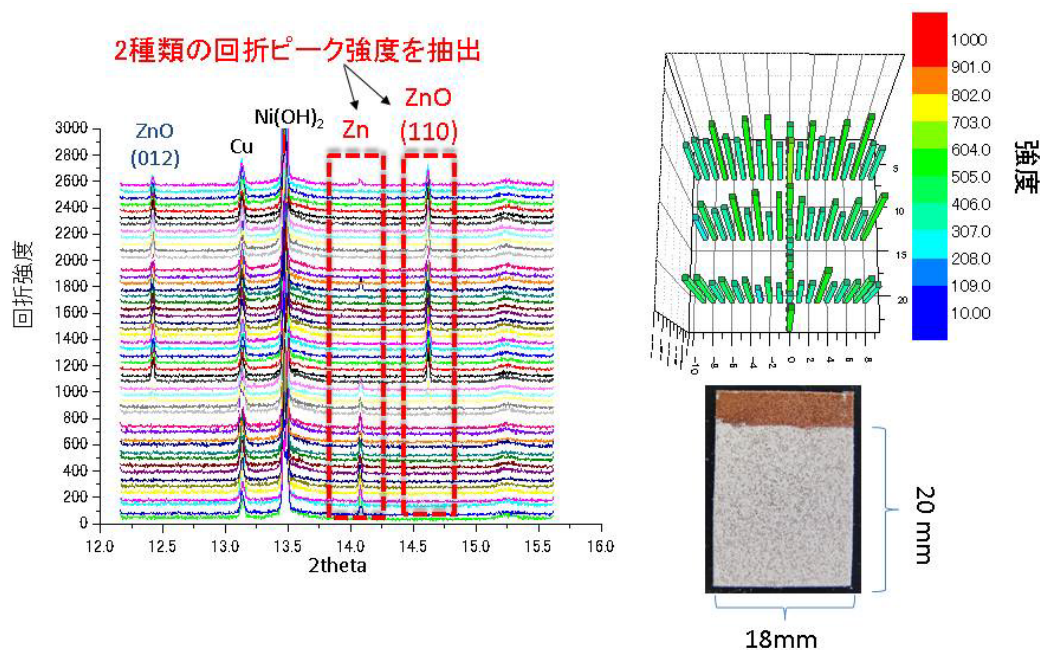


図 3.2-4-5 充放電試験前の Zn/ZnO 負極の XRD マッピング

図 3.2-4-6 (a)は、100 サイクル目の充電後の 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、その周囲に Zn が放電析出している。

図 3.2-4-6 (b)は、ひきつづく 100 サイクル目の放電後の 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 の島状の領域が拡大したのが認められた。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 に変化したと推定される。

以上の検討結果より、以下の点が明らかになった。

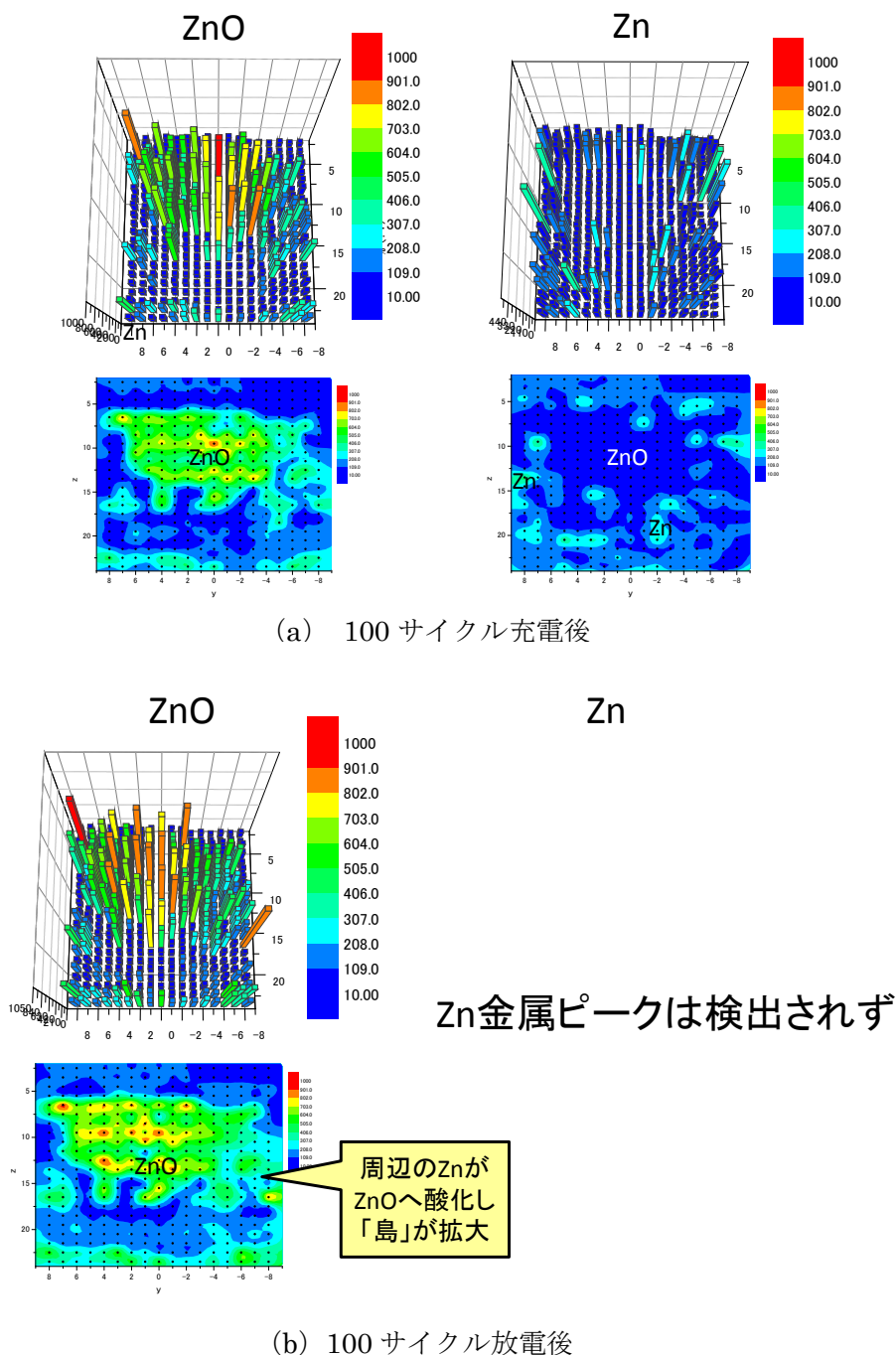
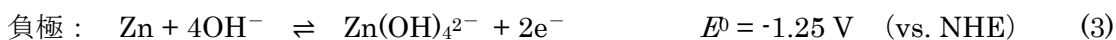


図 3.2-4-6 ZnO 飽和 8M KOH 電解液での ZnO、Zn マッピング

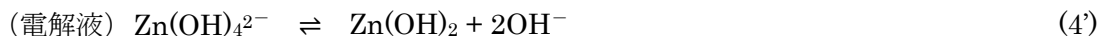
- (1) 100 サイクル前後で、負極合剤電極中央部への ZnO の偏析（形状変化）生成の兆候が見られた。
- (2) 充電時には、ZnO 偏析部周囲に Zn が析出し、この周囲に析出した Zn はつづく放電によって ZnO に変化し、その結果として ZnO 偏析部の領域が拡大した。

c. 溶解度制御の検討

アルカリ電解液中、亜鉛負極の電極反応において、中間体である亜鉛溶解種 Zn(OH)_4^{2-} イオンが関与する。



または



反応中間体である亜鉛溶解種 Zn(OH)_4^{2-} イオンの溶解度を低下させることにより、亜鉛負極の反応を制御するとの観点から、電解液へ添加剤を添加して溶解度の制御を検討した。

亜鉛溶解種 Zn(OH)_4^{2-} イオンの溶解度を低下させるために、有機溶媒を添加して亜鉛負極の電気化学特性を測定した。図 3.2-4-7 は、プロピレンカーボネート(PC)を添加した 4M KOH 電解液中での放電、充電を示す。PC の濃度増加につれて電位が急激に変化する電流値、すなわち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。

3種の有機溶媒を 4M KOH 中に添加し添加量と亜鉛溶解種の濃度との関係を図 3.2-4-8 に示す。

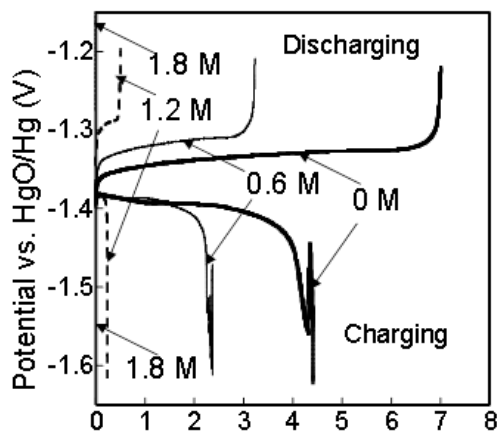
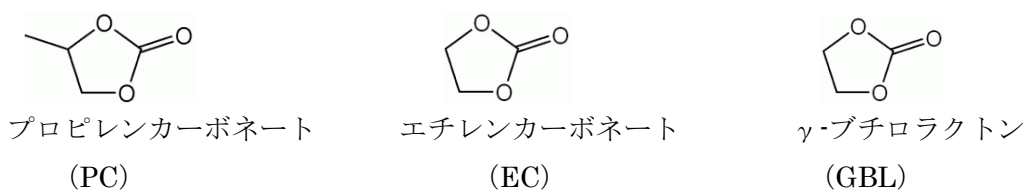


図 3.2-4-7 プロピレンカーボネート添加 4M KOH 電解液中での Zn の充電、放電電位曲線
電流密度 : 5 mA/cm²
Cut-off 電位 : OCP±0.2 V

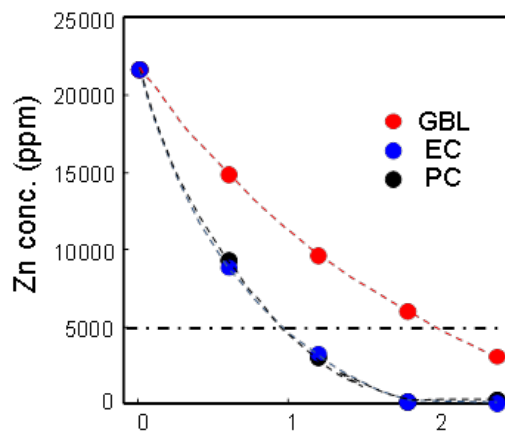


図 3.2-4-8 4M KOH 中への添加剤濃度と Zn 飽和溶解度の関係
GBL : γブチロラクトン
EC : エチレンカーボネート
PC : プロピレンカーボネート

検討した 3 種の溶媒とも添加量の増大につれて $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ の飽和溶解濃度が顕著に減少した。また、飽和溶解濃度の減少とともに、Zn の析出形態も平滑化することを確認した（図 3.2-4-9 参照）。

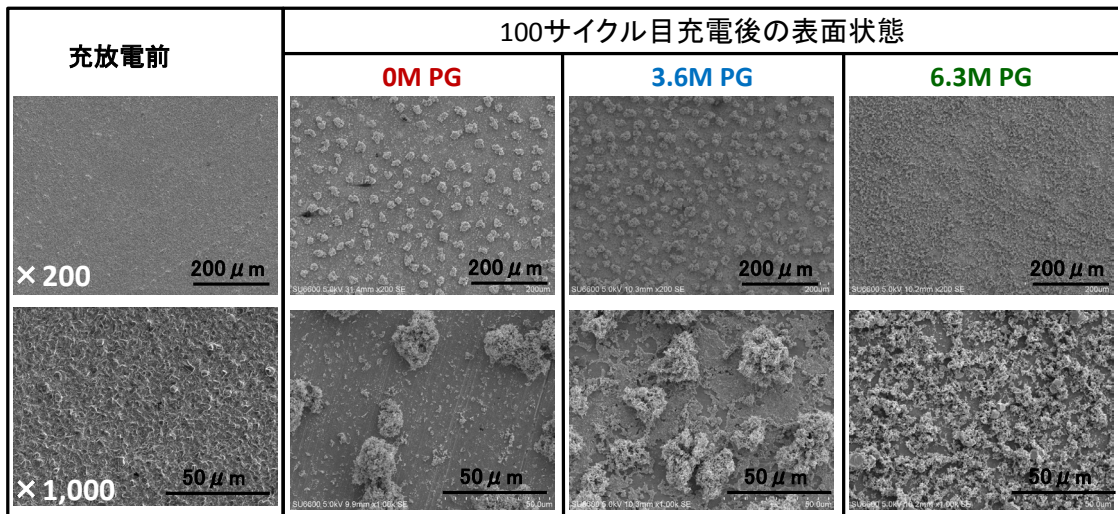


図 3.2-4-9 100 サイクル目充電後の Zn 負極表面の SEM 写真
(基本電解液：0.2M ZnO 混合 4M KOH)

それぞれの添加濃度の電解液を用いて Zn の充放電特性を測定した結果、 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ イオンの溶解濃度が 5000ppm 以下になると均一な析出状態を維持し、500 サイクル以上の安定したサイクル特性を示し、クーロン効率(=放電容量)/(充電容量)も 95%以上を維持した。

図 3.2-4-10 は定電流 (5 mA/cm²) で、電位範囲を OCP±0.2V、放電および充電を Zn 仕込み量の 25% (DOD = 25%) に相当する 0.4mAh の定容量で充放電試験を行った結果である。PC を 1.8M 添加した電解液の場合、無添加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。

Zn 負極の特性の阻害要因として副反応による水素発生が指摘される。有機溶媒の添加により、水素発生反応の過電圧が増大し、水素発生が抑制される効果も確認した。図 3.2-4-11 に PC の各添加濃度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。

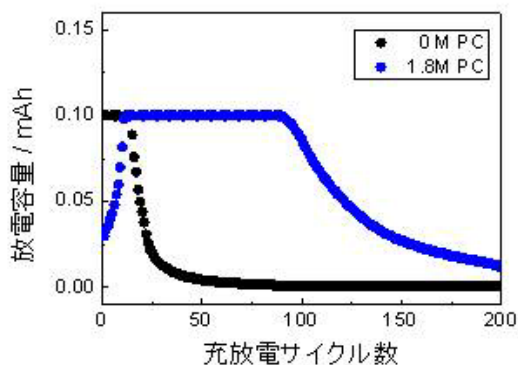


図 3.2-4-10 Zn の放電容量の変化

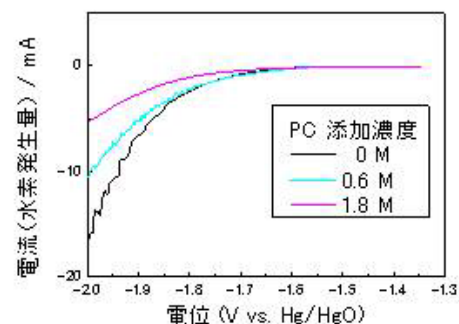
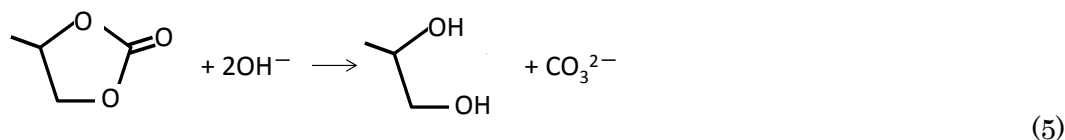


図 3.2-4-11 各 PC 添加量の 4M KOH 中での還元電流の変化

添加剤として用いたカーボネートは、アルカリ電解液中で加水分解反応により、アルコールおよび CO_3^{2-} イオンとなる。



プロピレンカーボネート (PC) プロピレングリコール (PG)

第一期の検討で、高度解析技術開発グループとの連携で行った XAFS および XANES 測定により、添加剤の濃度や種類によってスペクトルの変化は観察されず、ほぼ同等の局所構造、電子構造が維持され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、添加剤は Zn 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 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 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た。これを詳細に調べるため、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がわかった。

亜鉛溶解種濃度の低減のため、カーボネート系有機溶媒に代えて、PC や EC から加水分解反応 (5) により生成する化合物であるグリコールの添加による効果を検討した。その結果、添加濃度が増大するにつれて、Zn の電位が急激に変化する限界値 (パッシベーション容量) が劇的に減少した。これは、カーボネート系溶媒の混合系と同様の傾向であった。また、プロピレングリコール (PG) について 100 サイクル充放電後の析出形態を観察したところ、PG 混合濃度が増大するほど析出形態が均一化することを確認した。

①-2. 総括

第二期の亜鉛-空気電池の検討においては、次の結果を得た。

- (i) 亜鉛負極の充放電について、添加剤を加える事により高い充放電可逆性を示す事を確認した。また、同電解液中で行った空気極の充放電試験結果と併せるとエネルギー密度 150 Wh/kg 以上を達成し得る事を検証した。
- (ii) 合剤電極を用いた電池評価によって、亜鉛溶解度を低減する事により形状変化を抑えられる可能性を確認した。
- (iii) さらに、充放電性能に優れた空気極触媒の設計およびカーボンに代わる耐久性のある触媒担体の性能評価を行った結果、さらなる高エネルギー密度を達成し得る可能性を見出した。

②ナノ界面制御電池の研究開発

ナノ界面制御電池の開発の方向性としては、一般に使えない材料、起こらない反応と考えられている系を使えるようにすることであり、古くからあるリザーバ型電池反応の概念の拡大を志向するものである。多電子移動電極で構成し、電圧はあまり高くないが多電子反応により容量密度を大きくすることにより高エネルギー密度化を図る。電解液に新しい考え方を導入し、ナノマテリアル、ナノテクノロジーとリチウムイオン電池、PEFC の技術を活用して高エネルギー密度蓄電池としてのナノ界面制御電池の基礎技術を展開する。

ナノ界面制御電池の正極、負極は原則、溶解析出型の電極を想定する。従来では電極材料とし

て適用できなかった材料、起こらない反応を研究開発の対象とする場合、後述するように固相反応より溶解析出型の反応が有効であるが、溶解析出型の電極にするためには、適度の溶解度を維持することが必須となる。たとえば、溶解析出型電極の代表である鉛蓄電池では、放電生成物 PbSO_4 の溶解度は $7 \times 10^{-8} \text{ M}$ と非常に低い（図 3.2-4-12）。この限定された溶解度のため、生成物 PbSO_4 は電極の沖合に拡散することなく、続く充電反応によって速やかに Pb （負極）や PbO_2 （正極）に戻る。

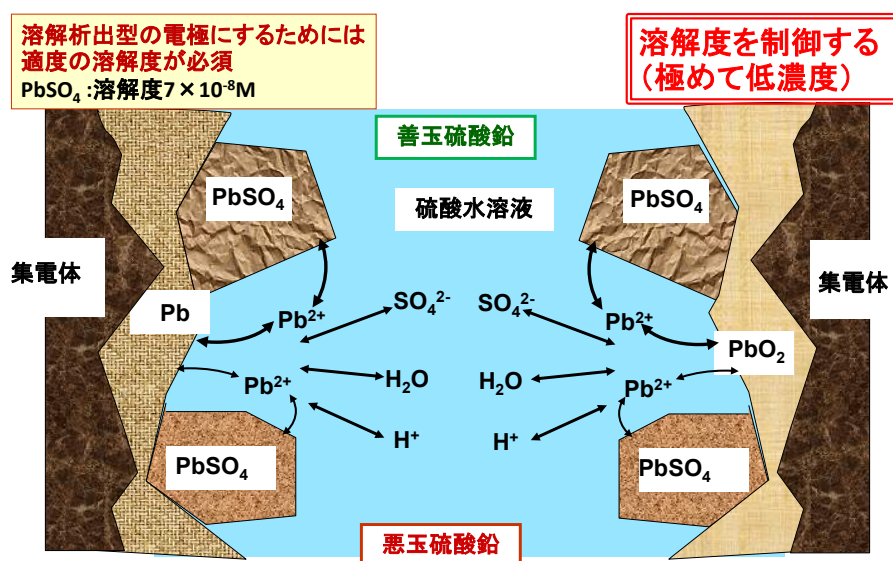


図 3.2-4-12 鉛蓄電池に範をとる

ナノ界面制御電池は、ハロゲン化物を活物質とする蓄電池である。正極、負極に多電子移動を伴うハロゲン化物を採用することが基本的な考え方である。ナノ界面制御電池は、容量密度を増大することによって高エネルギー密度電池の実現を目指す。

②-1 金属ハロゲン化物電池の研究開発（京都大学）

ナノ界面制御電池は、ハロゲン化物を活物質とする蓄電池である。正極、負極に多電子移動を伴うハロゲン化物を採用することが基本的な考え方である。ナノ界面制御電池は、容量密度を増大することによって高エネルギー密度電池の実現を目指す。いま、充電状態での負極活物質を N 、正極活物質を MX_m とすると



となる酸化還元反応系の電池である。この反応系では、 N 、 M 、 NX_n 、 MX_m の電極材料は適度な溶解が重要である。まったく溶解しないと不活性となり活物質として機能しないし、溶解しすぎると、イオンとして滞留し逆反応が進行しないばかりか、対極に到達して短絡や自己放電の阻害要因となる。この適度な溶解度を求めることと、それを制御する電解液が必要となる。

負極として、高エネルギー密度化に有利である多価金属である Al 、 Mg を対象に電池化の可能性を検討した。このうち、 Al は 2979mAh/g と高い理論容量をもち、これまで塩化物溶融塩を用いた二次電池が提案されてきた。特に、クロロアルミネートアニオンを有するイオン液体中では、常温下で可逆的に電解析出、溶解することが知られている。課題は、高エネルギー密度化に必要な正極活物質であった。そこで、正極活物質の探索を行った。

まず、適度に溶解する正極活物質候補の選定のため、各種物質の溶解度を調べた。表 3.2-4-3 に各種正極活物質候補をプロピレンカーボネートに 0.02M 混合した溶液の ICP-MS 測定結果を示す。

表 3.2-4-3 各種材料の溶解度

	CuCl ₂	CoCl ₂	NbCl ₃	MnCl ₂	FeCl ₃	VCl ₃	VCl ₂	V ₂ O ₃	WCl ₅
溶解度 (mM)	11	3.228	35.076	>100	>100	1.98	4.3	0.18	不溶

表 3.2-4-3 に示す結果から、適度な溶解性を示す正極活物質として VCl₃ を選んだ。Al/VCl_x 系の理論エネルギー密度を表 3.2-4-4 に示す。

表 3.2-4-4 Al/VCl_x 系の理論エネルギー密度

反応	電子数	比容量 (Ah/kg)	電圧 (V)	重量エネルギー密度 (Wh/kg)			
				多段	V(3)⇌V(0)	V(4)⇌V(2)	V(4)⇌V(0)
VCl ₄ ⇌ VCl ₃	1	139.05	2.624	364.79		666.3	1141
VCl ₃ ⇌ VCl ₂	1	170.38	1.457	248.16	633.9		
VCl ₂ ⇌ V	2	439.92	0.440	168.26			

表 3.2-4-4 からわかるように、VCl₄ ⇌ V (V(4) ⇌ V(0)) の可逆反応が成立した場合のみ理論エネルギー密度が 1000 Wh/kg を越え、電池化した場合に 500 Wh/kg の可能性がある。VCl₃ ⇌ V (V(3) ⇌ V(0)) または VCl₄ ⇌ VCl₂ (V(4) ⇌ V(2)) の場合は、理論エネルギー密度は 600 Wh/kg 台であり、電池化した場合には 300 Wh/kg レベルと考えられる。このように、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 AlCl₃ との混合系を用いた。正極活物質として VCl₃ 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。

作用極に VCl_3 合剤電極、対極に Al、電解質に EMIC- $AlCl_3$ 、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 3.2-4-13 に示す。

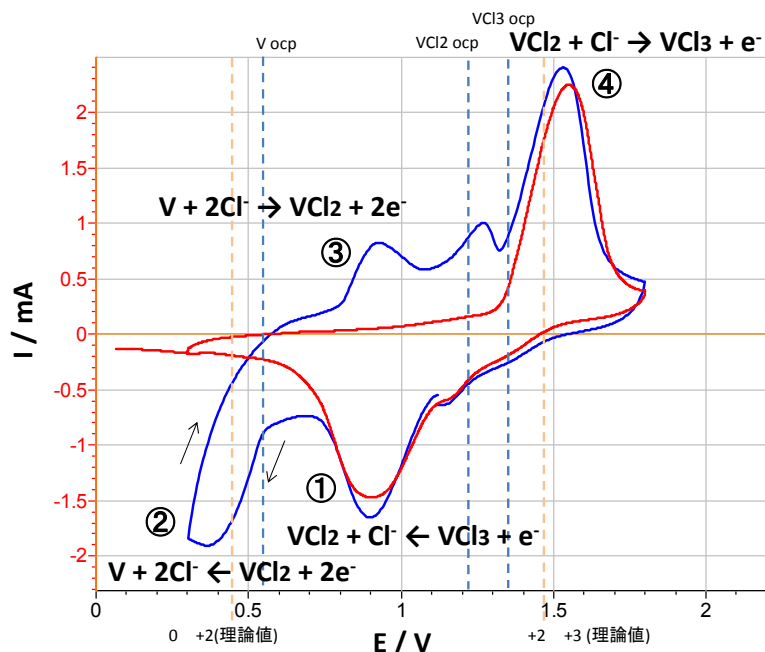


図 3.2-4-13 $VCl_3/EMIC-AlCl_3/Al$ のサイクリックボルタモグラム
(掃引速度 0.5 mV/s)

図 3.2-4-13 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 VCl_3 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、引き続き電位掃引 (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。

1/40C の電流値で充放電した Al/VCl_3 系の電池特性を図 3.2-4-14 に示す。

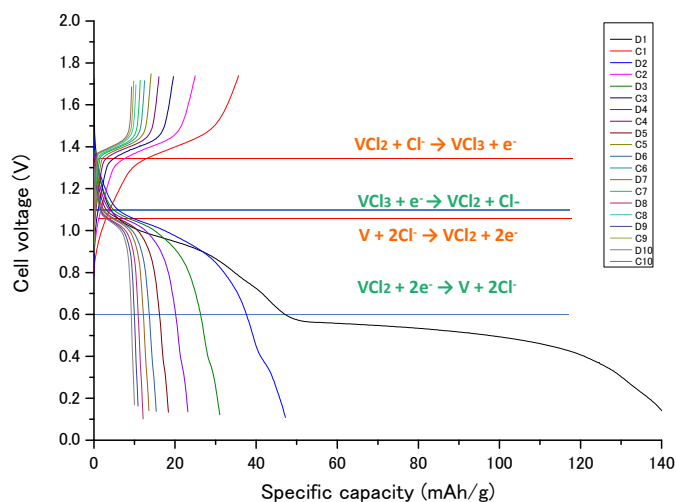


図 3.2-4-14 Al/VCl_3 電池の充放電特性

$V(2) \rightleftharpoons V(0)$ は、可逆性が乏しく、2サイクル目より大幅に比容量が減少した。また、 $V(3) \rightleftharpoons V(2)$ の可逆性にも課題が存在する。

以上、 VCl_3 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 \rightleftharpoons 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。

②-3. 総括

第二期のナノ界面制御電池の検討においては、次の成果を得た。

- (1) 300Wh/kg以上が期待できるいくつかの正極、負極材料系で反応を確認した。
- (2) 電池構成のために、正極と負極に適合する電解液を見出すことが課題である。

⑤ 成果の実用化への見通しと取り組み

革新型蓄電池の研究開発は、本研究事業の主要研究テーマの一つであり、2030年での500Wh/kgの特性を見通すことができる高エネルギー密度蓄電池の基礎技術を確認し、産業界に次世代蓄電池実現のための技術シーズとして提供することである。

第一期で主に取り組んできた水溶液系金属空気電池（亜鉛-空気電池）とナノ界面制御電池に加えて、第二期では、亜鉛-空気電池用の充電対応型（可逆）空気極の研究開発、およびナノ界面制御電池のフッ化物イオン電池の研究開発に加えて、新たな革新型蓄電池として非水電解液系金属空気電池（リチウム-空気電池）の研究開発と多価金属蓄電池の研究開発を開始し、次世代蓄電池としての技術シーズを確実に産業界に提供できる研究開発体制を展開した。

現在までに得られた成果である基礎技術を発展させた革新型蓄電池は、現行のLIBをはるかにしのぐ性能をもつ蓄電池として電気自動車用電源に適用される。

⑥ 成果の普及

平成 25 年 6 月末時点での革新型蓄電池における外部発表の実績を表 3.2-4-5 に示す。

表 3.2-4-5 革新型蓄電池における外部発表の実績

	特許出願	論文発表 (査読あり)	論文投稿中 (査読あり)	その他論文	学会等発表
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	16	0	0	0	9
平成 25 年度	0	0	1	0	1
合計	18	0	1	0	18

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、競合メーカを含めた企業研究員が研究拠点（京都大学、産業技術総合研究所）に集結して研究開発を推進するという、世界でも類を見ない研究形態を取っている。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年度までに下記の技術を我が国の蓄電池関連産業界に提供するところまでと定義する。

- 1) 開発した高度解析技術を用いて LIB 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。これにより、実用化されている LIB の耐久性・安全性向上や使用範囲拡大（温度、電圧等）による電池設計要件の自由度増大など電池の高性能化につなげ実用化を図る。
- 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。これによりガソリン車並の走行距離を持つ電気自動車の実用化を目指す。

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500km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800km以上の走行距離も見込める。

また、500Wh/kgの電池、すなわち、1,000Wh/L程度の電池（NEDO二次電池技術開発ロードマップ：Battery RM2010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、ガソリント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、走行距離を大きく伸ばす必要のない場合は、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。

本研究事業の成果を実用化に結びつめるまでのイメージは以下のとおりである。

- 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、各参画企業のLIBにイノベーションをもたらす。
- 2) 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LIB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LIBの耐久性・安全性向上へとつなげる。
- 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。
- 4) 得られた様々な成果を適宜、参画企業にトランスファーすることで、品質やコストを含めた応用技術開発に展開し、プロトタイプの開発さらには、商品化に活用することで実用化につなげる。

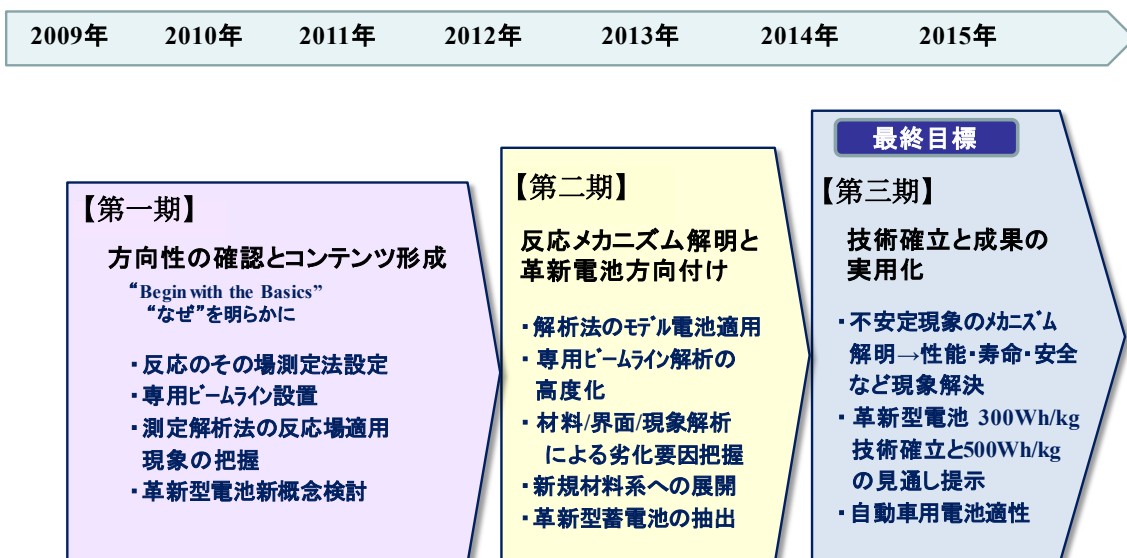


図 4.1-1 本研究事業の基本計画

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、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。

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（in situ）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ている。とりわけ、車載用電池のように短時間での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、得られる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られている。

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ている。

一方、300Wh/kg の蓄電池の検証において、材料系では、正極活物質として Li 過剰層状岩塩系やフッ化物、硫化物など新規高容量活物質を見出しており、LIB の限界性能の見極めが進展している。

さらに、革新型蓄電池としては、有力候補となりうる亜鉛-空気電池において、添加剤を加える事により高い充放電可逆性を示す事を確認し、エネルギー密度 150Wh/kg 以上を達成し得る事を検証。さらに、空気極触媒の改良により更なる高エネルギー密度化の可能性を見出している。

また、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ている。この場合、

多電子移動を伴う活物質の探索、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、これまでに 300Wh/kg 以上が期待できるいくつかの正極・負極活物質で反応を確認している。

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。

(2) 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 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。

また、本研究事業の成果によって、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。個人レベルでは、介護機器や様々なモビリティ関連の応用製品への展開も可能となる。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。

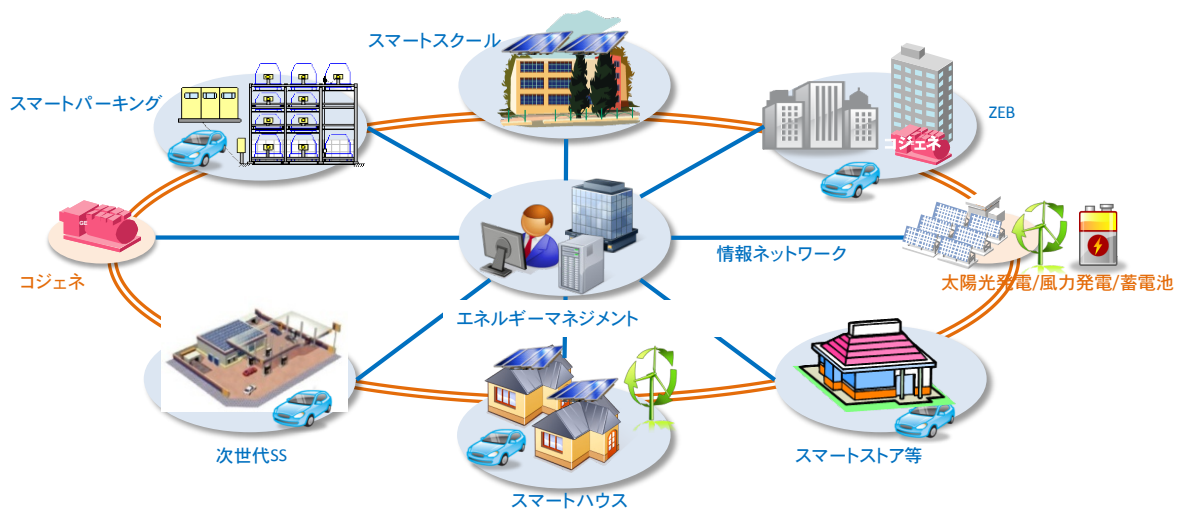


図 4.1-2 エネルギーマネジメントによる波及効果

本研究事業では、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が期待できる。本研究事業に集結した参画機関は、世界一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大きいと考えられる。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、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。プロジェクト中は勿論のこと、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も重要な存在となる。

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、事業終了後のみならず、事業期間中においてもこれら参画企業と共有が可能となっている。

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を耐久性・安全性向上へとつなげることが可能である。

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による、従来、企業単独では計測できなかった技術を本研究事業で確立し、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の適用することにより、以下に示すような実用化を進めることとしている。

- 1) 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
- 2) 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)
- 3) 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
- 4) 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は、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こととしている。

- 1) 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
- 2) 高容量負極の創出による電池の小型軽量化
- 3) 新規材料の設計指針の明確化と高機能材料の創出
- 4) ポストLIBへの革新 (革新型蓄電池)

次に、本研究事業でエネルギー密度 300Wh/kg を検証した電池の実用化については、これらの技術開発を基に参画企業が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い、製造プロセスの検討を通じてコストの見通しを明確にするとともに、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、本研究事業で平成 27 年度末にエネルギー密度 500Wh/kg の蓄電池の見通しを提示した後も、電池の基礎研究事業を継続し、エネルギー密度 500Wh/kg 蓄電池の検証を行う。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 電池の実用化を実現させていく。

4. 3 今後の課題と方向性

(1) 革新型蓄電池の研究加速

従来からの LIB の更なる改良と並行して、ポスト LIB の開発の位置づけは重要である。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、研究の更なるスピードアップ、さらには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。そのためには、平成 24 年に完成した専用ビームライン（放射光および中性子）を最大限有効活用し、確立した評価技術を材料および革新型蓄電池解析に適用して研究開発を加速することが重要である。

(2) 研究グループ、参画機関のさらなる連携強化

国内外の市場・研究の動向および本研究事業の進捗に応じて、研究グループの編成や体制の弾力的な見直しを行い、革新電池の実現へ向けた事業全体の最適化・連携強化を図る。

(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、発足時から最適化を図ってきた。競合する企業間の連携や共同研究は世界でも類を見ない研究形態である。今後は、研究開発の進展や開発ステージの進化に合わせて常に適正な自己評価を行い、さらに最適化を図る予定である。

(4) 成果のトランスファー（技術移転）

研究開発の途中段階および終了後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さらに最適化を図る必要がある。参画企業への成果のトランスファー（技術移転）の積極的な展開やプロジェクトにおける情報交換の質・量を向上させる。

(5) 知的財産

平成 24 年度に革新電池を中心に特許出願件数は大幅に伸びており、平成 25 年度は、さらに上回る特許出願を予定している。今後、権利化された知財のライセンスのあり方も含めて、本研究事業終了後の知財の維持管理や取り扱い方法等、今後さらに検討していく。

(6) 研究成果の発信

研究開発で得られた成果は、NEDO、実施者ともに普及に努める必要がある。また、研究開発における国民からの理解と支持も不可欠であるため、今後引き続き考慮していかなければならない重要な点である。

(7) 研究開発資産の有効活用

本研究事業の進展や成果に応じて、得られる技術的資産等の有効活用は課題である。研究開発装置類のみならず、ノウハウも含めて有形無形の資産が蓄積されていく。本研究事業における拠点を期間が終了後も活用することは我が国の技術政策においても重要であるため、本研究事業で得られて蓄積される成果が将来にわたって有効活用されるように、普段から社会情勢の変化をとらえながら次世代の技術開発のマネジメントに努めていく必要がある。

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 (東工大)
	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 (東工大)	
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	第1回 RISING 国際ワークショップ（京都大学桂キャンパス）
5 月 28 日	“Expanding Roles of Battery for New Energy Systems”, 小久見善八（京都大学）
平成 23 年	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”
9 月 16 日	

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 Chemistry Letters	Nanoscale Observation of the Electronic and 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 Electrochemical Society	Effects of Electrolyte Additives on the 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 Chemistry C	Phase Transition Kinetics of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 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 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$
喜多條鮎子	J. Power Sources	Synthesis of FeOF Using Roll-Quenching Method and the Cathode Properties for Lithium-ion battery
山本健太郎	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	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 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 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, $[\text{Li}(\text{triglyme})_1][\text{NTf}_2]$, 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

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

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して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

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
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
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 (招待講演)
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	溶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 (招待講演)
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	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
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	熔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	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	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 ₂ MnO 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 La _{0.6} Sr _{0.4} 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 ₂ O 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
KEK、 京都大	26th European Crystallographic Meeting	平成 23 年 8 月 2 日	Powder Diffraction at the Japanese Spallation Source - Present status of J-PARC/MLF
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 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.7\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 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_xCoO_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 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$
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 $\text{LiFePO}_4 / \text{FePO}_4$ 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 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ 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 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material modified by coating with Al_2O_3 nanoparticles

産総研	220th ECS Fall Meeting	平成 23 年 10 月 11 日	Structural and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 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 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 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_xCoO_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	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ へのナノ Al_2O_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
東工大	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	${}^7\text{Li}/{}^{19}\text{F}$ 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	Li ₂ MnO ₃ 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 LiCoO ₂ 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 LiFePO ₄ 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 LiCoO ₂ および LiFePO ₄ 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	LiCoO ₂ 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
東工大	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
東工大	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
東工大	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 _x CoO 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	16th International Meeting on Lithium Batteries	平成 24 年 6 月 21 日	Impedance Analysis of Li-ion Battery at Low Temperature
早稲田大学	16th International Meeting on Lithium Batteries	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 Li/ ¹⁹ 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できるか-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_xFePO_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_xFePO_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_xCoO_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 Li ₂ 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 _x FePO 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 LiNi _{0.5} Mn _{1.5} 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	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} 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	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} 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 ₂ S 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
東工大	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 圧合成と構造、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垂鉛負 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_xCoO_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 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 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	$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 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
横浜国大	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	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
東工大	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)二元系溶解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 LiPF6 系電解液中の黒鉛負極の反応解析
横浜国大	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
横浜国大	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
横浜国大	5th Congress on Ionic Liquids	平成 25 年 4 月 22 日	Lithium solvate ionic liquid for post lithium-ion batteries
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	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
東工大	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 LiFePO ₄ 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 LiFePO ₄ AND FePO ₄
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
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
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

学会発表 予定

実施者	学会名	年月	タイトル
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、12、 19 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、12、 19 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、12、 19 日	Li イオン伝導性酸化物の短時間・低温合成技術
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	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
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	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	Li ₂ S-FeS _x -C 複合体の作製とその充放電特性
三菱自工	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_2TiS_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 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 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

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。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	「初期劣化抑える製造法」

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 ファイバープローブラマン分光測定技術の紹介－

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。

「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業」基本計画（案）に対するパブリックコメント募集の結果について

平成21年3月16日
NEDO技術開発機構
燃料電池・水素技術開発部

NEDO POST 3において標記基本計画（案）に対するパブリックコメントの募集を行いました結果をご報告いたします。
みなさまからのご協力を頂き、ありがとうございます。

1. パブリックコメント募集期間
平成21年1月7日～平成21年1月20日
2. パブリックコメント投稿数＜有効のもの＞
計1件
3. パブリックコメントの内容とそれに対する考え方

ご意見の概要	ご意見に対する考え方	基本計画への反映
<p>1. 研究開発の目的・目標・内容</p> <p>(3) 研究開発の内容</p> <p>[意見1] (1件)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 去る平成21年1月14日（水）のワークショップでのNEDOからの説明では、分析手段の高度化に余りに力点が置かれ、計測技術と電池の性能向上や新型電池開発との連携の観点が希薄であるように感じました。 	<p>[考え方と対応]</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ NEDOとしても、分析技術、電池反応現象解明と同様、革新型蓄電池の開発も重要なテーマであると考えておりますので、これからも力を入れていく所存です。ご指摘のようにな分析技術の高度化には取り組みますが、あくまで電池の性能向上や革新型電池の開発に資する具体的な課題克服のための高度化であり、単に分析、解析精度の向上を図るものではありません。電池反応現象解明等との連携につきましても、ご指摘のとおり、協調を取って進めていく必要があると考えております。 	<p>[反映の有無と反映内容]</p> <p>特になし。</p>

<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年以降を目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づけられている。

○ 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して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。