

二次電池の高容量・長寿命化を両立する酸化物 / グラフェン複合材料を開発

二次電池の高性能化に向けた開発の中で、飛躍的な高容量化が期待できるシリコンやその合金系、遷移金属酸化物などの研究開発が進められていますが、依然として短いサイクル寿命は最大の課題です。例えば、酸化マンガンは高い理論容量が期待できる材料ですが、電極反応において酸化物が金属まで還元されるサイクルが繰り返されると、結晶構造が破壊され、電池として機能しなくなってしまう。

近年、様々な層状金属酸化物から剥離によって得られる単層ナノシートは、電気化学的エネルギー貯蔵のための理想的な電極材料として注目されています。単層ナノシートを活物質として利用することができれば、「活性点が最大に露出される」、「ゲストイオンが拡散する距離が短くてすむ」、「体積変化が抑制される」など、いくつかの要素が相まって電気化学的性能を最大化することができると期待されているからです。しかし実際は、ナノシートが凝集し、再積層しやすいために、「単層」ナノシートとしての利点を十分に利用できない問題点があります。また、多くの酸

化物は電子的には絶縁体であるため、電極全体としての性能を低下させる要因にもなっています。高い導電性を持つグラフェンとの複合化が、電荷輸送能力を向上させたという報告はなされていましたが、2次元物質の特徴を最大限に引き出し、高性能エネルギー貯蔵を実現するためには、酸化物ナノシートとグラフェンを分子レベルで複合化する高度なナノ構造の構築、制御が必要とされています。

WPI-MANA は、負に帯電している MnO_2 ナノシートと高分子電解質を修飾することで正に帯電させた還元型酸化グラフェン (rGO) を使い、分子レベルで複合化して、交互に積層させることに成功しました。 MnO_2 ナノシートと rGO は反対の電荷を持たせてあるため、2つの溶液を混ぜ合わせると、静電的相互作用により自己組織的に交互に積み重なります。

この複合材料を負極活物質とし、対極にそれぞれ Li と Na を使用したコインセルを試作したところ、ともに可逆的な充放電が可能であることが分かりました。0.1A/g の電流密度ではそれぞれ 1325mAh/g、795mAh/g の高い容量を示し、カーボンを負極とする現行の Li イオン電池の 2 倍以上の負極容量を持つことが明らかになりました。5000 サイクル充放電してもサイクル当たりの容量減少は、Li イオン電池ではわずか 0.004%、Na イオン電池でも 0.0078% であり、これまでに報告されている金属酸化物系負極材料の中で最も高い容量と長いサイクル寿命を示しました。これは、高い導電性を持つグラフェンにより電極全体の伝導性が改善されただけでなく、 MnO_2 ナノシートがグラフェン間に挟まれて有効に隔離さ

れることによって、 MnO_2 の可逆的な酸化還元変換プロセスが安定化されたためと考えられます。■

REFERENCE

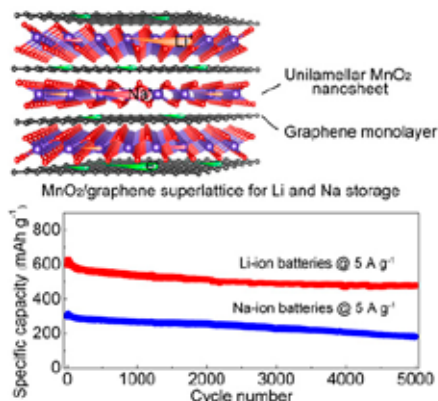
PAN XIONG, RENZHI MA, NOBUYUKI SAKAI, AND TAKAYOSHI SASAKI, GENUINE UNILAMELLAR METAL OXIDE NANOSHEETS CONFINED IN A SUPERLATTICE-LIKE STRUCTURE FOR SUPERIOR ENERGY STORAGE, ACS NANO, 12, 1768-1777, (2018).

トポロジカルな量子バレー流を観測

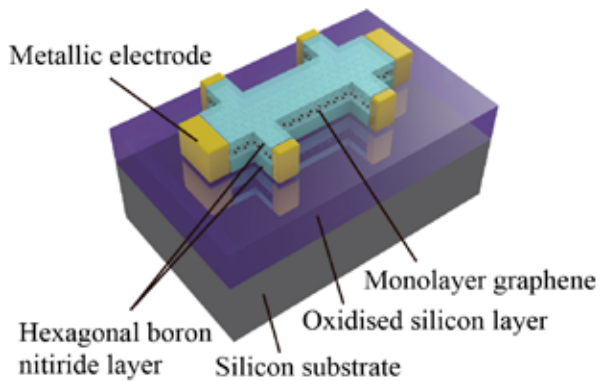
電子は電荷やその自転方向に対応するスピンと呼ばれる量子力学的内部自由度を持っています。一方、固体結晶中の電子は、バレーという隠れた内部自由度が存在することが古くから知られており、バレー流の検出は近年試みられてきましたが、そのシグナルは非常に小さく、量子エレクトロニクスなどに必要とされる巨大な応答は実現されていませんでした。加えて、バレー自由度を制御することは難しく、積極的にデバイスなどに利用する視点は最近まで注目されていませんでした。

WPI-MANA では、電気伝導を測定するための電極が取り付けられた、グラフェンと六方晶窒化ホウ素のシートからなる超格子構造を作製しました。このデバイスを用いて、電気的な信号をバレー流にまず変換し、数マイクロメートルにおよぶ伝送の後にまた逆の変換をおこなうことによるバレー流の電気的検出を行い、量子化抵抗オーダーの巨大なシグナルとして検出することに世界で初めて成功しました。さらに、デバイスの端に局在した電流が現象を支配している、量子バレー流の可能性を確認しました。

作製したデバイスの電気伝導測定の結果、世界最高水準の高い移動度



STRUCTURE OF MnO_2 /GRAPHENE SUPERLATTICE-LIKE STRUCTURE



と、素子内を散乱されずに伝導するバリステック（弾道）伝導現象を確認し、さらに超格子構造を反映した量子ホール効果を観測しました。得られた実験データから作製した超格子の構造を解析すると、グラフェンと六方晶窒化ホウ素の結晶方位は1度以下の角度で揃い、モアレ超格子構造を形成していることがわかりました。このようなグラフェンと六方晶窒化ホウ素から構成される超格子構造では、電子はバレーという隠れた自由度を持ち、電荷の移動に伴って電流が生じるのと同様に、バレー流というものが電荷の流れ

を伴わずに発生することが予測されています。

バレー自由度を用いたエレクトロニクスはバレートロニクスとも呼ばれ、近年のInternet of Things (IoT) に資する低消費電力素子の候補の一つとして注目されています。トポロジカルな原

理による量子バレー流の基礎科学研究をベースに、将来のデバイス応用を目指し、バレーという隠れた自由度を外部から制御する量子光学的干渉素子の開発を現在進めています。また、量子の世界の波動性が巨視的なレベルで現れる超伝導などと組み合わせたトポロジカルな超伝導量子情報素子の開発も今後期待されます。■

REFERENCE

K. KOMATSU ET AL., "OBSERVATION OF THE QUANTUM VALLEY HALL STATE IN BALLISTIC GRAPHENE SUPERLATTICES", SCI. ADV. 4:EAAQ0194 (2018).

気測定部によって電極間の電圧を測定したり、パルス電流を印加したりすることで動作します。このデバイスにパルス電流を印加すると、電極界面では水素イオンの移動に伴う電気化学現象が起きるため、水素イオンや分子の濃度変化によるキャパシタや濃淡電池の作用により回路開放時に電位差が生じます。意思決定イオニクスデバイスは、電極界面近傍で生じるこの電気化学現象を利用することにより、迅速に学習して適切な判断を行う機能を持たせたものです。

研究者らは、この意思決定イオニクスデバイスを利用して、混雑した通信網において情報を最大の効率で送信するためにチャンネルを選択する必要がある通信チャンネル選択シナリオを調査しました。通信成功確率が異なる2つのチャンネルA、Bに割り当てられた電極の電位をそれぞれ測定し、高い電位を示す電極に対応するチャンネルを選択するよう定めます。通信が成功（失敗）した場合、選択したチャンネルに対応する電極に正（負）のパルス電流を印加することで、選択したチャンネルのデータ送信の成功、失敗の結果をデバイスに学習させます。電極間の電位差が変調されることによってチャンネルの持つ確率を学習するとともに、次回に選択するチャンネルを電位として出力します。その結果、試行回数の増加に従って正しいチャンネルを選択する確率（正答率）は100%に近づいていきます。また、通信環境の変化を模擬してチャンネルの通信成功確率を途中で入れ替えた場合、正答率は一旦低下しますが、やがて環境に適應し、完全正解へ向けて急回復していくことが確認されました。

今後、微細加工技術による高性能・高集積化等を行い、より複雑な数理問題を解きうる意思決定イオニクスデバイスを搭載したAIシステムの構築を目指します。さらには、生物の様にプログラム無しでも動作するAIシステム（人工脳）へと発展させたいと考えています。■

REFERENCE

TAKASHI TSUCHIYA, TOHRU TSURUOKA, SONG-JU KIM, KAZUYA TERABE AND MASAKAZU AONO, "IONIC DECISION-MAKER CREATED AS NOVEL, SOLID-STATE DEVICES", SCIENCE ADVANCES, 4, EAAU2057 (2018).

自ら学習して判断する 「意思決定イオニクスデバイス」

社会活動や産業活動において、刻一刻と変化する状況を迅速に認識して適切に判断することの重要性が高まっており、人間の意思決定能力を上回るAIシステムの技術開発が進められています。従来のAIでは、意思決定は複雑なプログラム処理による学習によって成されているため膨大な情報を処理する必要があり、取り扱う問題が複雑化すると処理

時間が指数関数的に増加してしまうという課題がありました。そのため、革新的なAI技術の開発が期待されていました。

WPI-MANAでは、材料特性を利用することにより、デバイス自身が学習して意思決定を担う機能を持つ「意思決定イオニクスデバイス」を開発し、多腕バンディット問題と呼ばれる問題を解くことに成功しました。多腕バンディット問題とは、報酬確率が異なる複数のスロットマシンの中から利益を最大化するために適切なスロットマシンを選択する数理問題で、現代の社会活動の幅広い分野でその応用が期待されています。

意思決定イオニクスデバイスは、水素イオンを輸送することが可能な固体電解質に白金電極を取り付けた構造を持っており、接続された電

