

NIMS NOW

NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE

2024

No.

1

エネルギー・環境材料研究センター

エネルギーを変える

エネルギーを変える

地球温暖化は深刻さを増し、社会は大きな転換を迫られている。
日本政府も「2050年カーボンニュートラル」を宣言。実現に挑む姿勢を鮮明にした。

エネルギーを“つくる・ためる・運ぶ・使う”。
この連環を、温室効果ガスの発生を抑えたクリーンな営みとするためには、
太陽光や風力など、自然由来の再生可能エネルギーを主軸としたエネルギーフローの確立が必須だ。

「エネルギー・環境材料研究センター」は「電池材料」と「水素関連材料」の2本柱を打ち立てた。
太陽光を電気に変える太陽電池や、電気をためる蓄電池の重要性は言うまでもない。
水素は、燃料として使っても二酸化炭素を排出しないほか、
再エネで生み出したエネルギーを運ぶキャリアとしても有望な存在だ。

「エネルギー・環境材料研究センター」は人類の持続的なエネルギー利用を、材料開発で支えていく。

Cover Story

「水電解用の電極触媒材料」

水素のクリーンな製造法である「水電解*」では、酸素発生反応と水素発生反応がそれぞれの電極において同時に進む。つまり、水電解の高効率化には、両方の電極触媒材料の性能向上が不可欠だ。既存技術の課題は、酸素発生側の反応速度を早めるために、高価で希少な白金族元素が必須であること。そうした中、坂牛健はマンガン・鉄・ニッケル・亜鉛・銀という比較的安価かつ地球上に豊富な元素のみを用いた電極触媒材料の開発に成功した（表紙写真・左のL字型が開発材）。特定の条件のもとでは、酸素発生反応を生じる既存の電極の中で最も活性が高い「ルテニウム酸化物」をしのぐ電気化学特性を示す。（P.15に関連記事）
*水電解...電気を利用して水を酸素と水素に分解すること。

Data：エネルギー・環境材料研究センター

センター長：館山 佳尚
Yoshitaka Tateyama

定年制研究職員 34名



- 電池材料分野
- 固体電池材料グループ
 - 電池界面制御グループ
 - 電池材料解析グループ
 - 太陽光発電材料グループ
 - 界面電気化学グループ
 - 二次電池材料グループ
 - 電気化学スマートロボチーム
- 水素材料分野
- 磁気冷凍システムグループ
 - 超伝導システムグループ
 - 水素関連材料グループ
 - 水素製造触媒材料グループ
 - 先進超伝導線材グループ
 - 先進蓄電池研究開発拠点
 - 蓄電池基盤プラットフォーム



ボトルに入った板材が、表紙写真で使用した電極触媒材料だ。右のオレンジ色の溶液は、各金属元素をエタノールに溶かした原液（左ページ奥のカラフルな溶液はその一例）を等比で混ぜ合わせたもの。それを基板に塗布し、炉で焼成した。

Key Projects

エネルギー・環境材料研究センターが推進するプロジェクトをご紹介します。

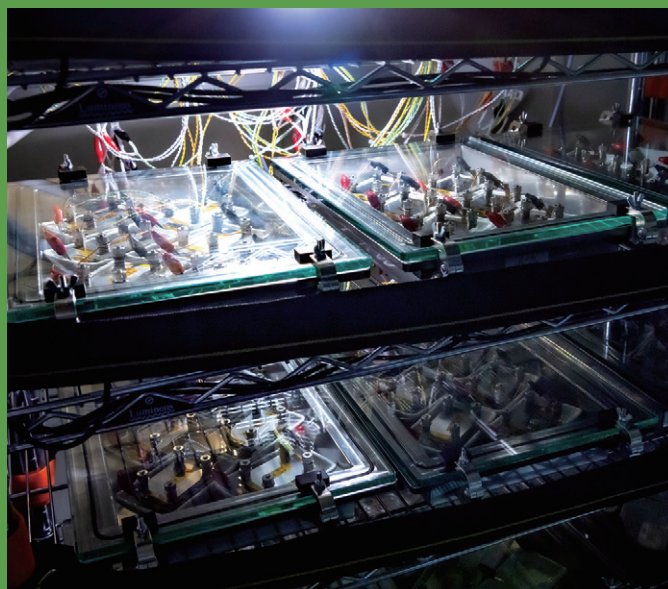
エネルギーの 変換・貯蔵材料の基盤研究



Project leader
館山 佳尚
Yoshitaka Tateyama

再生可能エネルギーの最大限利用へ 電池材料

「リチウムイオン電池」が市場投入されて30年以上、いまだエネルギー密度とサイクル寿命の両立という点で、その性能を上回る蓄電池は登場していない。片や、社会では電気自動車 (EV) の需要が急増。蓄電池の高容量化や長寿命化、安全性の向上は喫緊の課題だ。本センターは「先進リチウムイオン電池」を含む、次世代蓄電池の研究開発に注力している。その筆頭候補は、イオンが伝導する固体物質で構成された「全固体電池」だ。ポテンシャル発揮の障壁となっている固体界面のイオン伝導性を高めるため、界面現象の解明や接合プロセスの最適化、材料探索などを進める。また、液体電解質を用いた蓄電池としては、重量エネルギー密度が圧倒的に高い、つまり軽くて容量が大きい「リチウム空気電池」や、資源豊富な元素を用いた「元素戦略電池」など、多彩な革新電池の提案からデバイス化へ挑む。



電気化学測定中の「リチウム空気電池」。



「マグネシウム電池」のコインセル (P.15に関連記事)

創エネルギー技術としては、太陽光を電気に変える機能を持ちフレキシブル化も可能な「ペロブスカイト太陽電池」の研究開発を進める。発電効率と耐久性の向上に向けた材料設計やその構造化、結晶シリコン太陽電池とのタンデム化や、有毒元素である鉛の削減といった課題に取り組んでいる。そして、本センターでは研究開発を社会実装へと結実させるべく、産学官連携も精力的に推進している。例えば、基礎研究における水平連携の場である「全固体電池MOP」や、蓄電池に関する複数の国家プロジェクトに参画。センター内にはJST事業を推進する「先進蓄電研究開発拠点」を置くほか、次世代蓄電池の研究開発に必要な機能のほとんどを網羅した共用インフラ「蓄電池基盤プラットフォーム」を整備し、人材育成を含めた日本の蓄電池開発の先導を強化していく。

RESEARCH1 ... P.6参照

RESEARCH2 ... P.8参照

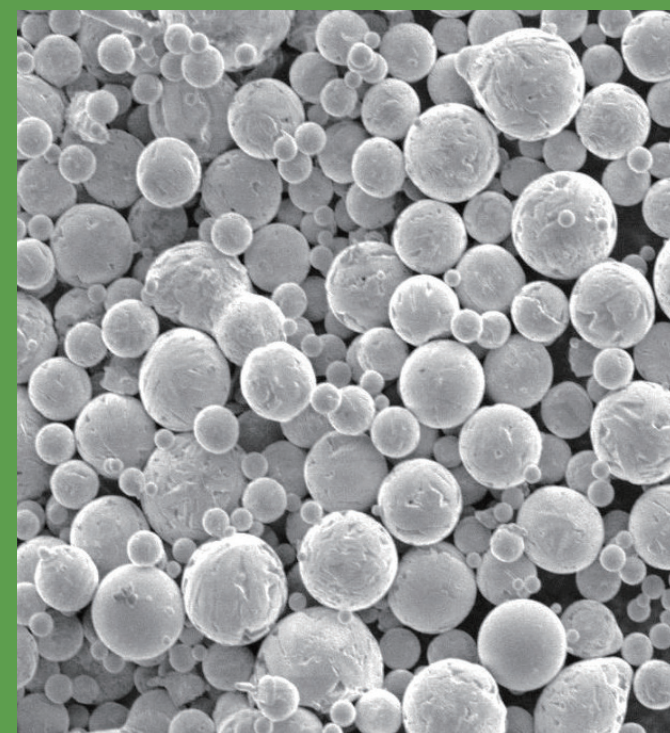
RESEARCH3 ... P.10参照

水素エネルギーへの大転換を支える 水素関連材料

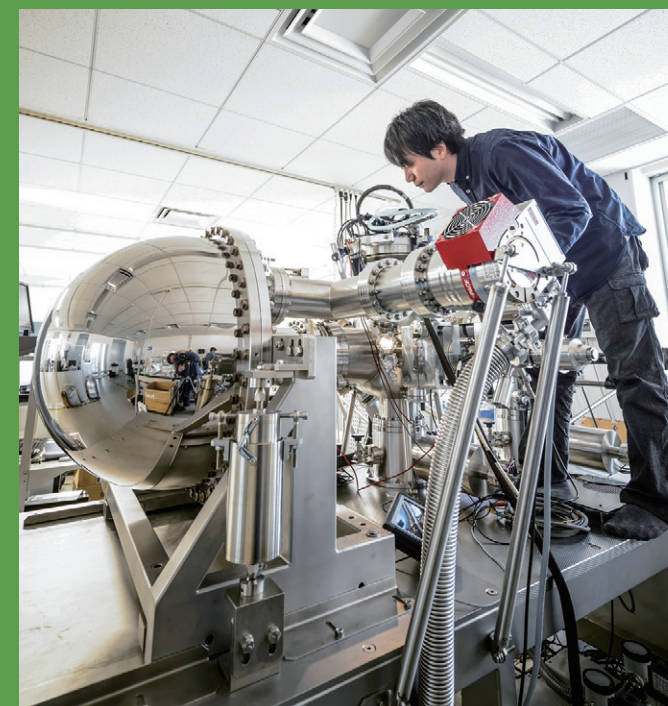
水素エネルギーへの大転換に向け、水素インフラの整備が急がれる。水素製造技術としては、水を電気分解して水素を取り出す「水電解」用の電極触媒材料の探索に取り組むほか、天然ガスの主成分であるメタン (CH_4) と二酸化炭素 (CO_2) との混合ガスから高純度水素を分離可能な触媒材料を開発し、ラボスケールの水素製造システムを構築。水素分離の実証に成功し、さらなる規模拡大を狙う。

また、第4期に引き続き、水素の貯蔵・運搬性を高めるために気体水素を液化温度 (-253°C) まで冷却する「磁気冷凍システム」の高性能化に精力を注ぐとともに、それを構成する材料の研究開発を推進中だ。より強力な磁場を発生させる「超伝導磁石」の開発や、吸発熱の源である「磁気冷凍材料」に耐水素性を付与するコーティング技術の開発はその一例だ。また、超伝導材料の線材化技術により、液体水素を燃料とする電動航空機への貢献を目指すなど、水素社会の基盤となる材料・技術の開発に尽力している。

RESEARCH4 ... P.12参照



高純度水素の製造を可能にする「ニッケル-根留触媒 ($\text{Ni}\#\text{Y}_2\text{O}_3$)」。



バルク材料を深さ50nm程度まで非破壊で分析可能な「硬X線光電子分光 (HAXPES) 装置」

先端計測、理論計算、自動実験—— 複雑な物理化学現象に迫る 高度基盤技術

多様な物質が高密度で充填された電池の内部では、充放電反応に伴い複雑な物理化学現象（活物質の化学反応、結晶構造変化、応力集中など）が発生する。そうしたマルチスケールの現象を理解し、高性能・長寿命な電池材料の設計指針を示す上で、先端計測技術や理論計算、データ科学というアプローチは有効だ。本センターでは、充放電中や材料合成中などいわゆる実働環境下における「その場電気化学計測」の高度化や、材料内部の多様な界面における電子やイオン・分子のダイナミクスに関する理論計算手法の開発、それらデータの人工知能 (AI) 解析に向けたデータ駆動型手法の開発を進めている。また材料探索には、自動実験ロボットやAIを積極的に活用している。リチウムイオン電池やリチウム空気電池用の電解液探索では、電解液の調合から電池セルの作製まで全自動化。さらに、AIによる電気化学測定データの解析・提案というハイスループットな材料探索サイクルの確立を進めている。こうした多彩な技術の連用により、基礎学理の構築を加速していく。

RESEARCH 1

“究極の安全性”を求めて 「酸化物系全固体電池」への挑戦



大西 剛

Tsuyoshi Ohnishi
電池界面制御グループ
グループリーダー



大西が手にしている容器には「薄膜型全固体電池」のサンプルが、アルゴンガスとともに封入されている。これに電極を接続して充放電を繰り返し、イオン伝導性をはじめとした電池特性の評価を行う。

すべての材料が固体で構成された「全固体電池」は、電気自動車 (EV) の航続距離を伸ばし、安全性を高めるカギとして早期実用化が待ち望まれている。大西剛は、その出力向上を阻む要因解明に熟練の薄膜成長技術を駆使。さらには、高容量化に有利な、バルク (塊) 型全固体電池開発にも乗り出している。

安全で長寿命、 期待高まる全固体電池

低炭素社会の実現に向け、EVの普及が加速している。車載用の蓄電池（以下、二次電池）には、軽量・大容量・長寿命、そして高い安全性が求められる。

現在、市販されている中で最もエネルギー密度*の高い二次電池は「リチウムイオン電池」だが、1回の充電によるEVの航続距離は500km以下と短い。また、リチウムイオン電池は電解質に可燃性の液体が使われているため、安全面で十分な配慮を要する。さらには、充放電の繰り返しによる容量低下も大きな課題だ。そうした中、これらの課題を解決する二次電池として期待を集めているのが「全固体電池」だ。

全固体電池とは、リチウムイオン電池の基本構成はそのままに、電解質を液体から固体に置き換えたものだ（P.8に模式図）。いずれも不燃性で、理論上、市販のリチウムイオン電池よりもエネルギー密度が大きい。

また充放電の際、電池反応に直接寄与しない物質まで行き来する液体の電解質とは異なり、固体電解質中を移動するのはリチウムイオンだけ。性能の低下を招く副反応が抑えられ、長寿命化が可能になる。

しかし、全固体電池はすでに市販されているもののその用途は限定的で、まだEVへの搭載には至っていない。固体であるがゆえに電極、とりわけ正極材料と固体電解質との界面でリチウムイオンの移動が妨げられ、性能が十分に発揮できていないのだ。この課題に、独自の薄膜成長技術を駆使して取り組むのが大西剛だ。

リチウムイオンの移動を妨げる要因を 「薄膜」で洗い出す

全固体電池は、固体電解質の組成によって「硫化物系」と「酸化物系」に大別される。現在、実用化への道を一步先んじているのは硫化物系だが、大気中の水分と反応して有毒な硫化水素が発生する懸念があり、回

避方法の模索が続いている。その点、酸化物は大気中で安定であり、“究極の安全性”を備える。

しかし、酸化物固体電解質の大半が硬い材料のため、正極材料との密着性を高めることが難しく、その界面においてリチウムイオン伝導性の低下がより顕著に現れる。

「特に、リチウムイオン伝導性は材料の結晶方位によって大きく変わると言われていました。そこで私は、正極・負極・電解質のすべてを薄膜で作製し、それらを積層した『薄膜型全固体電池』の充放電特性を評価することによって、リチウムイオンの移動抵抗を左右している要因を詳細に洗い出すことにしました。薄膜の場合、私がこれまで培ってきた技術を駆使して元素組成や結晶方位を精密に制御することが可能です。そこで、実際に正極材料の結晶方位を変えて電池サンプルをつくり分け、どの結晶方位がどれくらいイオン伝導性に優れるのかを確かめることにしたのです」（大西）

正極材料の「コバル酸リチウム (LiCoO₂)」

の成膜に用いたのは、「パルスレーザー堆積 (PLD) 法」と呼ばれる技術だ。これは、紫外光のパルスレーザーを固体原料の表面に照射、蒸発した原料を基板に堆積させることで薄膜を作製する手法だ。大西は学生時代からPLD法を使い続けており、もはやライフワークのように感じているという。

そして、酸化物固体電解質のリチウム (Li₃PO₄) は「高周波スパッタ法」によって、負極材料の金属リチウムは「真空蒸着法」によって、それぞれ高品質な薄膜を積層。その充放電特性を次々と評価していった。

「その結果、イオン伝導性に優れた正極薄膜の結晶方位が明らかになり、薄膜型全固体電池の出力向上に成功しました（図1）。また、欠陥の有無をはじめとした結晶の品質が性能に及ぼす影響についても考察が深まりました」（大西）

こうした電極と電解質との界面に関する知見は、バルク材料を用いてより高容量な全固体電池を作製する上でも重要な指針となる。例えば、温度や時間などの製膜条件により界面のイオン伝導性は変わってくるが、その知見は、バルク材料の焼成プロセスを設計する上でも大きなヒントとなるのだ。

薄膜型電池作製の知見を バルク型電池へ

長年、薄膜型全固体電池を中心に研究開発を進めてきた大西だが、現在はバルク型の酸化物系全固体電池にも着手しているという。

「薄膜型全固体電池の研究開発では、イオン伝導性に優れる理想的な界面の薄膜を大面積で得ることに成功したものの、電池として組み上げてみてもいかに容量が小さいのが難点でした。その克服のため、固体電解質の板に正極薄膜と同じ組成の粉体を塗り付けて厚さを確保するといった工夫を凝らし、ある程度の容量アップには成功しました。とはいえ、実用電池に求められる容量にはほど遠い。そこで、薄膜型電池作製の知見を生かしつつ、バルク型全固体電池の高容量化に挑戦しています」（大西）

バルク型全固体電池の場合、課題の1つに挙げられるのがその焼結プロセスだ。前

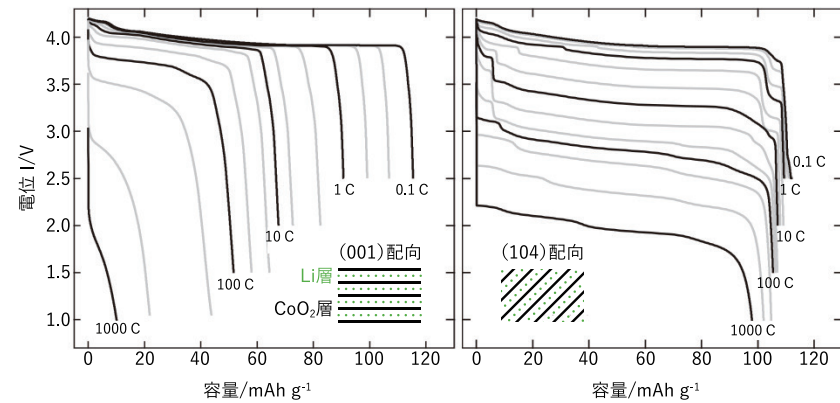


図1 正極材料にLiCoO₂薄膜、酸化物固体電解質にLi₃PO₄薄膜、負極材料に金属Li薄膜を用いた「薄膜型全固体電池」の充放電特性を示した。2つのグラフでは、それぞれLiCoO₂薄膜の結晶方位が異なる（左は(001)配向、右は(104)配向）。1Cとは、電池を1時間で完全充電（または放電）させるために必要な電流の大きさ。放電の電流を大きくすると(001)配向では取り出せる容量がどんどん小さくなるが、(104)配向ではあまり減らず、1000Cでは蓄えたほとんどの容量を4秒足らずで放電できるほど高出力。

述の通り、酸化物系固体電解質は硬く、正極材料との密着性を高めるのが難しい。界面におけるイオン伝導性を高めるために、それら材料を約1000℃の高温で一体焼結する手法が主流だ。しかし今度は、高温にさらされることで電解質と電極との界面で化学反応が生じて高抵抗層が形成されてしまうため、電池特性が向上できない、というジレンマに陥っていた。

そこで、大西は薄膜型全固体電池の開発から着想を得た、粉状の正極材料（粉体正極）を塗り付けるという独自の手法を取り入れた。この手法を使うことで、焼結温度を700℃程度まで下げることが可能となった。

実際に、表面処理を施したバルクの固体電解質に粉体正極を乗せて焼結したところ「高いイオン伝導性を持つ界面が実現できた」と大西。このときカギとなったのが、独自開発した「焼結助剤」だという（図2）。

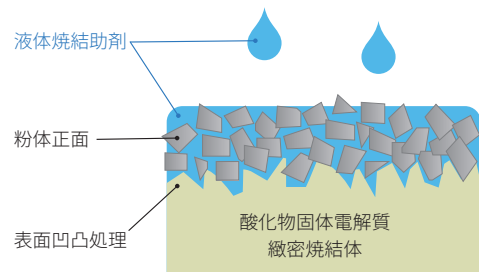


図2 前処理として、酸化物固体電解質の表面に凹凸処理を施した後、粉状の正極材料（粉体正極）を塗り付け、焼結助剤を滴下。約700℃で焼結した。これに負極材料（金属Li薄膜（箔）またはSi薄膜）を積層し集電極を取り付けたバルク型全固体電池は、低電流の場合には、結晶方位などを精密に制御した薄膜型全固体電池と同等の良好な電池特性を示した。

*エネルギー密度…電池から取り出せるエネルギー量の単位体積または単位質量あたりの値。



今回、リチウムイオンの可視化に用いたのは、NIMSが運営する最先端の共用インフラ「NIMS 蓄電池基盤プラットフォーム」の「飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) 装置」。写真右は、桑田とともに可視化を実現したポスドク研究員の長谷川源。

RESEARCH 2

高速移動するリチウムイオン、 全固体電池内での動きを“見る”



桑田 直明

Naoaki Kuwata

電池界面制御グループ
主幹研究員

「全固体電池」最大の課題、リチウムイオンの伝導性向上を達成するため、観察の側面からも、イオン移動を妨げる要因解明の努力が続けられている。そうした中、世界で初めて固体電解質内におけるリチウムイオンの動きの可視化を成功させた桑田直明に話を聞いた。

リチウムイオン可視化のカギは“凍結”

安全性が高く長寿命な二次電池として、実用化が待ち望まれる「全固体電池」(図1)。リチウムイオンの伝導性の低さという課題に対し、NIMSでは材料開発の側面から克服を目指す一方で (P.6参照)、観察技術の高度化によりメカニズム解明に挑んでいるのが桑田直明だ。

「全固体電池の内部には、電極材料と固体電解質、細かく見れば、固体電解質を構成する粒子同士などさまざまな界面が存在し、それがリチウムイオン移動の障壁となっていてと考えられます。しかし、具体的にどこがボトルネックになっているのか、見極める術がありませんでした。そこで、私は各界面におけるリチウムイオンの動きを可視化する手法を開発し、全固体電池の性能向上につなげたいと考えました」(桑田)

材料中の元素を高精度に分析する手法に「二次イオン質量分析法 (SIMS)」がある。これは、固体試料の表面に一次イオンを打

ち込み、叩き出された二次イオンを質量分析計で測定することにより、試料を構成する元素やその濃度を明らかにする手法だ。しかし、いくら「全固体電池のリチウムイオン伝導性は低い」といっても、観察という観点からすればイオンの動きは非常に速く、SIMSでは捉えられないと考えられていた。それに対し、桑田が取り入れたのが「クライオSIMS法」と呼ばれる手法だ。これは、試料の温度を -100°C 程度まで冷却し、イオンなどの動きを凍結した状態で、SIMSで測定するというものだ。当然、凍結したままでは肝心の挙動が追えないため、試料の温度を一旦上げてリチウムイオンを動かし、再び冷却し測定するという操作を繰り返す。そうしてリチウムイオンの分布を可視化し、拡散係数として定量化しようというのが桑田のアイデアだ。

2019年、ポスドクの長谷川源とともに、クライオ機構を導入したSIMS装置の構築と測定に取り組み始めた。

特定のリチウムイオンを追跡する

しかし、リチウムイオン全体が可視化できたとしても、それぞれのリチウムイオンがどこからどこへ、どのくらいの速さで拡散したのか追跡できなければ、イオン移動を妨げる要因を説明するのは困難だ。そこで、特定のリチウムイオンをいわば“マーキング”する方法として、桑田が着目したのが、同じ元素でも中性子数が異なる「同位体」である。桑田はこう説明する。「リチウムイオンの場合、自然界には ${}^7\text{Li}$ と ${}^6\text{Li}$ 、2つの安定同位体が存在します。そ

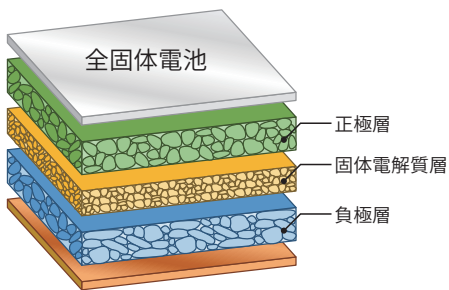


図1 全固体電池の模式図

の天然存在比は ${}^7\text{Li}$ が92%であるのに対し ${}^6\text{Li}$ が8%と、圧倒的に少ないのです。通常、固体電解質の中に ${}^6\text{Li}$ はほとんど存在しないといっていいいでしょう。そこで、イオン交換という手法を用いてあえて試料中に ${}^6\text{Li}$ を導入し、その動きを調べることにしました。SIMSはとても高精度な質量分析法であり、同位体の区別が可能です。実際、これまでも酸素やナトリウムの同位体を使ったSIMSによる質量分析が報告されていました。この手法をリチウムにも適用できるだろうと考えたのです」

固体電解質の内部で判明した 意外なボトルネック

全固体電池における複数の界面のうち、桑田らがターゲットに選んだのは、固体電解質の内部だ。固体電解質のモデル試料には、酸化物系固体電解質の中でもトップクラスのリチウムイオン伝導性を持つ「リチウムランタンチタン酸化物 (LLTO)」を採用した。苦心すること約4年半、2023年12月、ついに桑田らは世界で初めて、固体電解質内におけるリチウムイオンの移動を可視化・定量化したことを発表。その結果は意外なものだったという。

「観察に用いたLLTOは微小な結晶粒子がいくつも集まった多結晶で、粒界が多数存在しています。これまで、粒界は結晶構造の乱れ、すなわち欠陥が生じやすいため、イオンが動きやすい場所だと考えられてきました。ところが今回、実際にクライオSIMSで観察したところ、粒界を横切るリチウムイオンの動き(粒界拡散)は、結晶粒子の内部(粒内)を通るときと比べて約1万倍も遅いことが判明しました。これは常識を覆す結果で、非常に驚きました(図2)」と桑田は振り返る。ただし、この結果はLLTO固有のものであり、物質によって粒界でのイオンの動きは異なるという。

「引き続き他の物質についても観察を行い、たとえば各材料に適した結晶構造を考える、粒子の表面をコーティングするといった、リチウムイオン伝導性を高める戦略開発につなげていきたいと思っています」(桑田)

高精度なシミュレーションや その場観察への展開も

桑田は現在、LLTOなどの多結晶体におけるリチウムイオンの移動をコンピュータシミュレーションするため、数理モデル化も進めている。従来、全固体電池のシミュレーション精度は「充放電特性が再現できているか」という観点でしか検証できなかった。それが今回、LLTOの結晶粒内や粒界におけるリチウムイオンの拡散係数を測定できたことで、実際に電池内で起こっている物理現象と数理モデルによる計算結果との比較が可能になり、シミュレーションの精度向上も見込めるという。

さらに今後、桑田が計画しているのが、正極材料と固体電解質との界面におけるリチウムイオンの動きの可視化だ。

「現在は、『オペランドSIMS』と呼ばれる装置を開発中です。これは、充放電を行いながら全固体電池内のリチウムイオンの動きをリアルタイムにその場観察できる装置で、クライオSIMS装置より分解能は低いものの、常温での測定が可能です。正極と固体電解質との界面の場合、固体電解質の内部を観察するときほど高い空間分解能は求められないのです。今後、電池の実働



-100°C 以下まで冷却し、リチウムイオンの動きをほぼ止めた状態で観察するため、試料をクライオホルダーにセット。

環境下における観察が可能なオペランドSIMSと、冷却下ではありつつも高分解能測定が可能なクライオSIMS、これらを併用することで、全固体電池全体でのリチウムイオンの動きを詳細に解明したいと考えています」と桑田は意気込む。

さまざまな材料やその界面を地道に可視化していけば、やがて実用化への突破口が開けるに違いない。

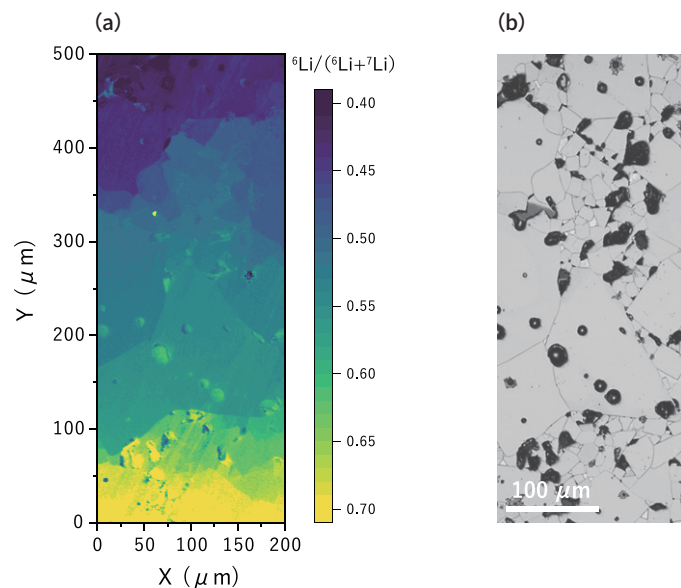


図2 試料の端(図の下側)からイオン交換により ${}^6\text{Li}$ 同位体を導入したとき、 ${}^6\text{Li}$ が上方向に向かって拡散していく過程を、クライオ機構を備えたSIMS装置で捉えた。
(a)は、リチウムイオン全体(${}^6\text{Li}+{}^7\text{Li}$)に対する ${}^6\text{Li}$ の濃度比をカラーマッピングしたもの。 ${}^6\text{Li}$ を導入せず観察した場合、全体は一律に紫色を示すが、導入した ${}^6\text{Li}$ をSIMSで区別(濃度が高いほど黄色く表示)したことにより、イオンの拡散経路を明瞭化することに成功した。(b)はレーザー顕微鏡像で捉えた試料の微細組織。これら画像から、粒内では ${}^6\text{Li}$ の濃度が均一であるのに対し、粒界を境に濃度が大きく変化していること、つまりイオン移動の障壁が粒界にあることを表している。

RESEARCH 3

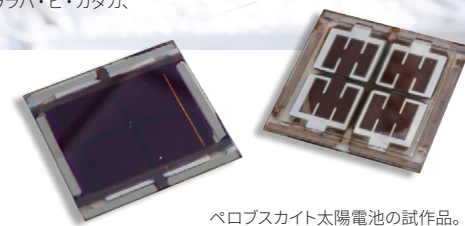
「ペロブスカイト太陽電池」
実用化の壁に立ち向かう

白井 康裕

Yasuhiro Shirai

太陽光発電材料グループ
グループリーダー太陽光発電材料グループの定年制研究者たちと。左から、ドゥラバ・ビ・カタカ、
柳田真利、白井康裕、アシュラフル・イスラム。

フレキシブルなデバイスが簡易なプロセスで作製でき、早期実用化が待ち望まれている「ペロブスカイト太陽電池」。2024年2月、NIMSは発電効率と耐久性を両立した世界最高性能のデバイス開発に成功。研究開発を率いる白井康裕に現状を聞いた。



ペロブスカイト太陽電池の試作品。

ペロブスカイト太陽電池の弱点

地上に降り注ぐ太陽の光——そのエネルギーを電気へと変換する「太陽電池」は、今や一般住宅にも広く普及が進み、発電効率の進歩は社会的な関心事となっている。現在、最も普及している「結晶シリコン太陽電池」に対し、独自の利点をもってその後を追うのが「ペロブスカイト太陽電池」だ。これは「ペロブスカイト」と呼ばれる結晶構造の物質（図1）を用いた太陽電池のこと。100℃程度の低温環境下で、基板への塗布や印刷という簡易なプロセスで作製できる。基板にプラスチックフィルムを用いれば、軽量でフレキシブルな太陽電池の作製

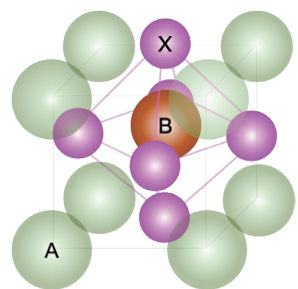


図1 ペロブスカイトの結晶構造

Aサイト(Cs、Rbなど)、Bサイト(Pb、Snなど)、Xサイト(I、Br、Cl)の3元系から成る結晶構造。

も可能だ。発電効率は、結晶シリコン太陽電池と同水準に迫る。

しかし、ペロブスカイト太陽電池は未だ普及に至っていないのが現状だ。その主な要因は、耐久性にある。内部に酸素や水が浸入することで結晶に欠陥が生じ、発電効率が大きく低下してしまうのだ。また、太陽電池の表面温度は夏場の屋外では80℃にも達するため、熱と光との作用によりさまざまな部位が劣化し、寿命が低下してしまうという課題もある。

そうした中、白井康裕が率いる「太陽光発電材料グループ」はペロブスカイト太陽電池の長寿命化を目標に、一丸となって研究開発を進めている。

酸素や水、熱から材料を守る秘策
「2Dペロブスカイト」

ペロブスカイト太陽電池は、太陽光を吸収する「ペロブスカイト層」を中心に、その上下を「電子輸送層」と「正孔輸送層」ではさんだ構造が基本だ（図2）。光エネルギーを受けると、半導体であるペロブスカイト層では電子と正孔が生じ、それぞれ輸送層を通じ

て両側の電極へと運ばれ、電流として取り出される。

「これまで我々は、ペロブスカイト太陽電池の発電効率向上に資する材料を複数見出してきた実績があり、現在作製を進めているペロブスカイト太陽電池は、それら材料を集積したものです。その構造において、特に酸素や水の侵入が問題になるのは、ペロブスカイト層と電子輸送層との界面です。電子をスムーズに通しながらも水などからは保護したい、その手段として、我々は『2次元（2D）ペロブスカイト』に目を付けました」（白井）

2Dペロブスカイトとは、極薄のペロブスカイト層と、有機化合物の層が交互に重なり合った物質のこと（図2右）。ペロブスカイト結晶に「有機アミン」と総称される化合物を導入すると、それぞれの層が自然に分離し、微小な粒子が形成される。

「以前から、2Dペロブスカイトが酸素や水に対して非常に安定であることは知られていました。しかし、有機アミンの層は絶縁体であり、電子の動きを阻害するという欠点があります。我々はそれでも、2Dペロブスカイトが細かい粒子になるよう制御した上でペ

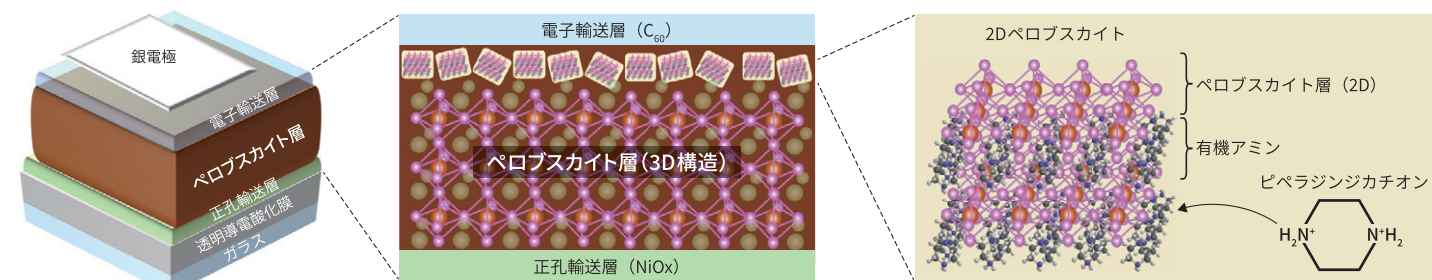


図2 ペロブスカイト太陽電池と2Dペロブスカイトの模式図

ペロブスカイト太陽電池の主体を成すペロブスカイト結晶は、縦・横・高さ方向に連なる3D構造だ。ここで発生した電子と正孔が、上下の「電子輸送層」と「正孔輸送層」にそれぞれ流れる仕組み。白井らが開発を進める構造の場合、正孔輸送層側はガラスなどで保護される一方で、電子輸送層側は酸素や水の侵入に対策を講じる必要があった。今回、ペロブスカイト層の表面に、電子顕微鏡でようやく確認できるほどの薄さで「2Dペロブスカイト」を塗布。酸素や水のみならず、熱に対する耐久性も向上した。2Dペロブスカイトに用いた有機アミンは「ピペラジンジカチオン（PZD²⁺）」。

ロブスカイト層の表面にごく薄く散りばめれば、電子の動きを阻害することなく酸素や水、熱から守ることができると考えたのです。その目論見は見事に当たりました」（白井）
白井らは、2Dペロブスカイトをペロブスカイト層の表面に形成する手法を開発。これを組み込んだ1cm角の太陽電池は、実用環境に近い60℃の高温下で、発電効率20%以上を維持しながら、1000時間連続発電を実現した。

世界に先駆けて、高い耐久性を実現できた理由を、白井はこう振り返る。

「2Dペロブスカイトに用いる有機アミンとして、最適な大きさの粒子を形成する物質を選択できたことです。有機アミンの種類によって、2Dペロブスカイトの形成しやすさや各層の厚み、粒子サイズは変わります。今回、約50種類の有機アミンの中から1年以上にわたるスクリーニングを経てようやく発見した物質であり、試行錯誤の連続でした。今後は、データ駆動型研究の導入を視野に、データベースの整備にも着手しています」

“鉛フリー”でも躍進！
スズを使ったペロブスカイト太陽電池

ペロブスカイト太陽電池が抱えるもう1つの重要課題に、人体にとって有毒な鉛からの脱却がある。作製プロセスの簡易さやフレキシブルといった特徴から、ビッグデータ収集用のセンサ電源として活用が期待されるペロブスカイト太陽電池だが、それには“鉛フリー”が必須条件だ。

「ペロブスカイト結晶中の鉛を別の元素に置き換える場合、化学的性質や大きさの観

点から、元素周期表で同じ14族に属するスズか、鉛の隣のビスマスが妥当です。ただし、スズは酸化しやすく不安定であるため、世界中で酸化を防ぐ添加剤の探索が行われてきました」（白井）

そうした中、白井らは添加剤を独自開発。これを使った太陽電池は、2023年6月、スズを用いた鉛フリーペロブスカイト太陽電池として、世界で初めて国際標準試験機関*から認証を得るという快挙を遂げた。

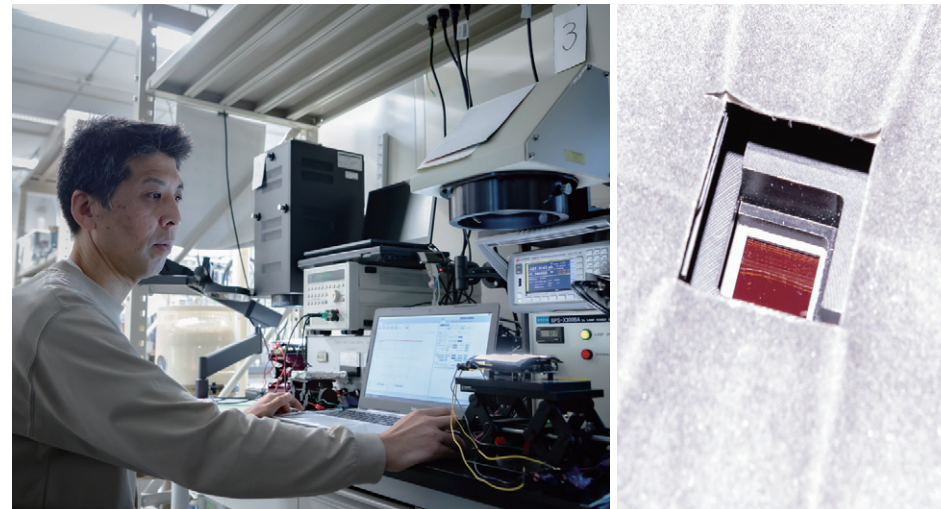
「認証試験における測定のタイミングや期間、測定回数などは公開されていないため、いつ測っても良い結果が得られる安定した素子が必要です。スズを使ったペロブスカイトは不安定なので、これまで認証試験を通過したデバイスは存在しませんでした。今回、その壁を乗り越えたことで、ようやく実用化を見据えた研究開発のスタートラインに立てたと言えるでしょう。今後も耐久性のさらなる向上に向け、添加物等の探索を進めていきます」（白井）

ほかにも、白井らは企業と共同で、結晶シリコン太陽電池の上にペロブスカイト太陽電池を載せたタンデムなど多接合型の開発も推進中だ。結晶シリコンとペロブスカイト、それぞれ得意な波長域の光を電気に変換できれば、発電効率35%以上の達成も夢ではない。

夢の材料を実社会へ送り出すために、白井らは実用化の壁1つ1つと向き合い、それを着実に乗り越えていく。

*米・国立再生可能エネルギー研究所（NREL）、独・フラウンホーファー ISE、産業技術総合研究所（AIST）の3機関。

世界標準の評価サイズである1cm角のデバイスを作製し、疑似太陽光のもと発電効率を測定しているところ。「これまでに、室温（25℃）まで冷やしなからであれば、発電効率20%以上を1000時間にわたり維持する太陽電池の開発に成功していましたが、今回2Dペロブスカイトの導入により、60℃という高温下でも同様の連続発電を実現しました」（白井）



RESEARCH 4

独自装置で水素の液化に成功！
「磁気冷凍技術」の現在地

神谷 宏治

Koji Kamiya

磁気冷凍
システムグループ
グループリーダー

夏目 恭平

Kyohei Natsume

磁気冷凍
システムグループ
主幹研究員

水素の液化を実現したAMRシステムを前に、装置の構築に携わる研究業務員の白井毅（右）と。

水素を低エネルギー・低コストに運ぶため確立が急がれる、水素の液化技術。その実現に向けNIMSは「磁気冷凍システム」の開発に取り組み、2021年に液化を実現した。神谷宏治と夏目恭平にその舞台裏と次なる挑戦について聞いた。

水素社会の切り札「磁気冷凍技術」

燃料として燃やしてもCO₂を排出しないクリーンなエネルギー、水素。メガソーラーで発電したエネルギーを海外から輸送するためのキャリアとしても有望視されている。

水素を効率よく輸送・貯蔵するには気体の水素を液化し、体積を圧縮することが望ましい。そのためには、水素を20K（－253℃）という極低温まで冷やさなければならぬ。それ自体は、既存の「気体冷凍技術^{*1}」を使えば可能だ。しかし、この方式では大型の圧縮機を中心とした機器の稼働に多くのエネルギーが費やされ、液化効率（投入したエネルギーのうち液化に使われるエネルギーの割合）は25%にとどまる。より高効率な液化を実現するべく、NIMSでは「磁気冷凍技術」の研究開発に注力しており、本誌でもその動向を紹介してきた^{*2}。磁気冷凍とは、簡単にいえば、磁石を使った冷却技術だ。通常、磁性体中の電子スピンの向きはバラバラだが、断熱状態にある磁性体に磁石を近づける（励磁する）

と、エネルギーが熱として放出される。今度は磁場を除去する（消磁する）と、電子スピンの向きが再びバラバラになるのに伴い、周囲から熱エネルギーを奪い、温度が下がる。この「磁気熱量効果」と呼ばれる現象を利用し、磁性体に磁場をかけたり除去したりを繰り返すことで温度を下げていくのである。気体冷凍とは異なり、大きな圧縮機を動かすエネルギーが不要で、液化効率は理論上50%に及ぶ。水素社会実現に向けた気運が高まる中、米国でも磁気冷凍技術による水素液化プロジェクトが走るなど、注目度が高まっている。

“世界初”から始まった挑戦

しかし、磁気冷凍にも課題はある。気体冷凍の場合、冷却できる温度領域が常温から20Kまでと幅広いのに対し、磁気冷凍の温度領域は狭いことだ。研究開発を率いる神谷はこう説明する。

「NIMSは2007年に、世界で初めて磁気冷凍による水素の液化に成功しました。『カル

ノーサイクル磁気冷凍（CMR）』と呼ばれる方式によるものですが、この方式で冷却可能なのは原理上、わずか5K（5℃）の温度差です。そこで、私の前任者である沼澤健則（現・特別研究員）が2018年から新たに取り組み始めたのが、『能動的蓄冷式磁気冷凍（AMR）』と呼ばれる方式です」

AMRは、磁性体と熱交換ガス（冷媒）を封入したシリンダーを使う。磁性体が発熱・吸熱したとき、そのつど、熱交換ガスを流して熱を運ばせ、シリンダーの一端を集中的に冷やしていく仕組みだ（図1）。2018年、NIMSは科学技術振興機構（JST）の「未来社会創造事業」への採択を経て、AMRシステム開発の新たなスタートを切った。目標は、77K（－196℃）から20Kまでの温度領域をAMRで冷却すること。常温から77Kまでの冷却には当面、気体冷凍技術を用いる計画とした。

2018年の時点で、沼澤は34K（－239℃）から22K（－251℃）まで冷却可能な装置の開発に成功している。だが、それを使って実際に水素を液化しようと思うと、22Kから

図1 AMRサイクルの模式図

①シリンダーに封入された磁性体に磁場を印可。磁性体の温度が上昇する。

②熱交換ガスを、低温端から高温端へと流す。磁性体全体に温度勾配ができる。

③シリンダーを磁場から離す。磁性体の温度が低下する。

④熱交換ガスを高温端から低温端へと流す。低温端の温度が一気に下がる。

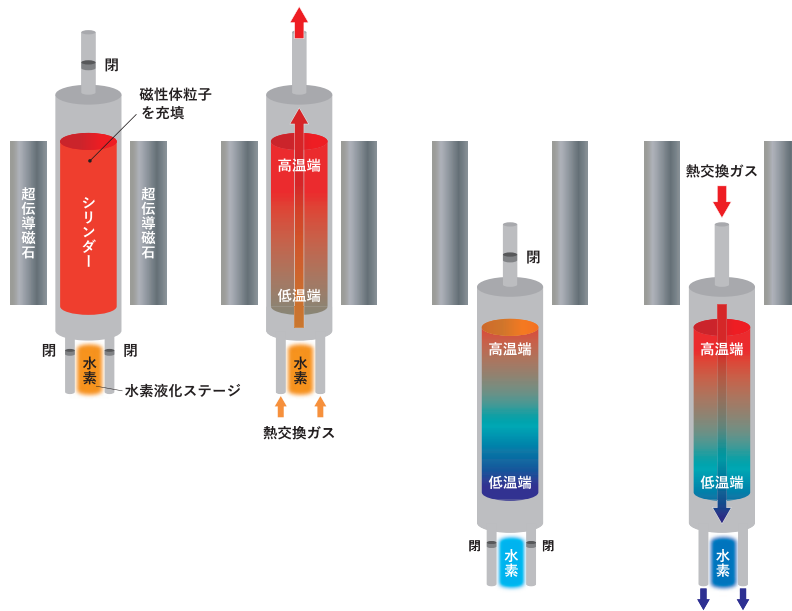
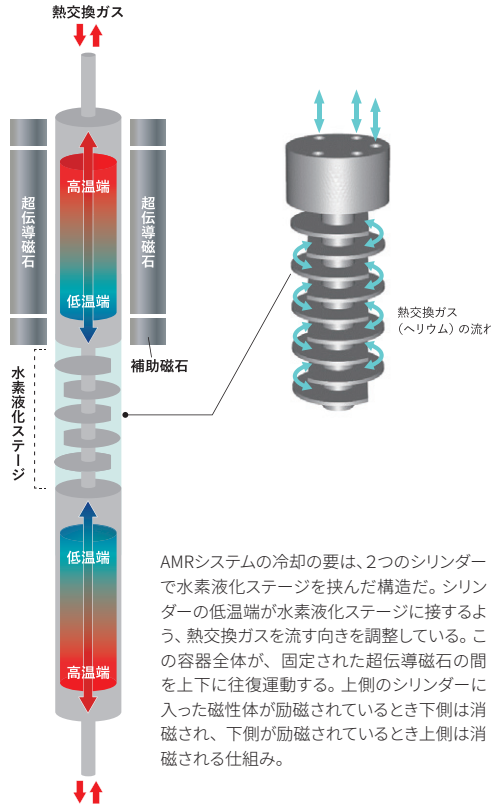


図2 AMR容器の模式図



AMRシステムの冷却の要は、2つのシリンダーで水素液化ステージを挟んだ構造だ。シリンダーの低温端が水素液化ステージに接するよう、熱交換ガスを流す向きを調整している。この容器全体が、固定された超伝導磁石の間を上下に往復運動する。上側のシリンダーに入った磁性体が励磁されているとき下側は消磁され、下側が励磁されているとき上側は消磁される仕組み。

20Kまでの温度領域の冷却を実現するために、さらなる装置の改良や磁性体の見直しを必要としていた。

再度の“世界初”は創意工夫の連続

神谷らはそれを受け継ぎ、装置の改良や使う磁性体の検討に取り組んだ。神谷とともにAMRシステムの開発に携わる夏目はこう説明する。

「装置開発の基本戦略は、まず熱交換ガスのヘリウムを冷やし、その冷熱を水素ガスに伝えることで間接的に冷やすというものです。そこで、水素の流路である水素液化ステージを上下から挟むように、吸発熱を生じる磁性体を封入したシリンダーを配置しました（図2）。そして、磁場を発生させる超伝導磁石は固定したまま、この容器全体を上下に往復運動させることで、磁性体の励磁と消磁を繰り返す仕組みです。このとき、磁性体を励磁したらその後はゼロ磁場へとスムーズに戻ってほしいわけですが、そのためには超伝導磁石から遠く離さなければなりません。この距離を極力短くするために、メインの超伝導磁石の両サイドに補助の磁石を配置しました。これら補助磁

石が磁場を打ち消すように働くことで、容器の移動距離を3分の1以下にまで短縮できました」。さらに神谷もこう続けた。

「熱交換ガスの温度を制御する熱交換器は、ガスを特定の方向に流すことを想定した製品が市販されていますが、我々の装置のように、熱交換ガスを任意の方向に流すことが可能な製品はなく、独自に設計しました」

ほかにも細かい工夫を重ねた。金属容器を隔てた水素ガスに熱交換ガスからの冷熱が効率よく伝わるよう、容器に微細な加工を施している。また、液体水素が溜まったかどうか検出するための液面計も、水素を流す容器が極めて細いため、これに適合するよう開発したオリジナルのものだ。こうした数々の技術の結集により、2021年、ついに神谷らは世界で初めてAMRによる水素の液化に成功した。

温度領域の拡大と量産化への挑戦

現状、独自開発したAMRシステムにより冷却可能な温度領域は34Kから20Kまで。これをさらに77Kまで広げることが目標だ。「実現に向けては、システム開発のみなら

ず、磁気冷凍に適する新たな磁性体の開発が不可欠です。今回はすでに知られている多くの候補の中から、幅広い温度領域をもつ「ホルミウムアルミニウム金属間化合物（HoAl₂）」という磁性体を選びましたが、磁性体の種類によって、磁気熱量効果が起こる温度領域やその変化量は大きく異なります。また、磁性体の形状によって特性が変わるため、材料開発チームの協力が欠かせません。現在は、新たに見出された磁性体を使い、水素の液化実験を進めているところです」（夏目）

また、液体水素の大量生産に向け、装置の大型化にも挑戦している最中だという。「磁気冷凍を必ずや社会に貢献する技術にしたい」と語る神谷。その熱意が、水素社会を引き寄せる。

*1 気体冷凍技術…断熱状態の中で、冷媒となる窒素ガスやヘリウムガスを圧縮して温度を上げて放熱。次に、冷媒ガスを膨張させることで温度を下げて吸熱。この圧縮と膨張を繰り返すことで、極低温まで冷媒ガスを冷やしこれを使って水素を液化する方法。

*2 『NIMS NOW Vol.19 No.4 水素、液化革命。』『NIMS NOW Vol.22 No.2 2021→2022 その先を描く』



Marcello Calpa

マルセラ・カルパ
固体電池材料グループ
研究員

最先端の環境で電池の高性能化に挑む

私は博士号を取得後、2021年にNIMSに着任し、電池の電極材料の探索を進めています。特に、正極材料の候補として注目しているのが“リチウム過剰系”の材料です。充放電を担うリチウムを多く含むことから電池の高容量化が期待できますが、その難点は、充電時(行き)は高い電圧を要する一方、放電時(帰り)に取り出せる電圧が低いこと。「電圧ヒステリシス」と呼ばれるこの現象の存在は、エネルギーロスにつながります。その解決策を求めて、ルテニウム酸リチウムをモデル材料とし、充電と放電における結晶構造の変化の違いを詳細に調べました。

その際、特に活躍したのが「高エネルギー X線回折装置 (写真)」です。これに久保田圭 (下) が独自開発した測定セルを用いれば、従来法よりも極めて高強度・高精度かつ、リアルタイムな計測が可能なのです。実際に、今回の分析でも結晶構造の変化がはっきりと捉えられ、電圧ヒステリシスの原因について通説を覆す結果が得られました*。NIMSでは、高性能な装置が数多くそうだけでなく、それらを用いた分析手法の高度化も同時に研究されており、まさに最先端の研究環境の中で材料開発ができます。この環境を活かして、材料の構造と物理的・化学的特性との関係を解明し、優れた材料を設計していきたいと思っています。

*関連情報: プレスリリース2023.12.15
<https://www.nims.go.jp/news/press/2023/12/202312150.html>

未来の担い手たち

次世代エネルギー材料の開発に向けた若き研究者たちの挑戦をご紹介します。

独自の分析技術で“なぜ”を追究し 新材料を生み出す！

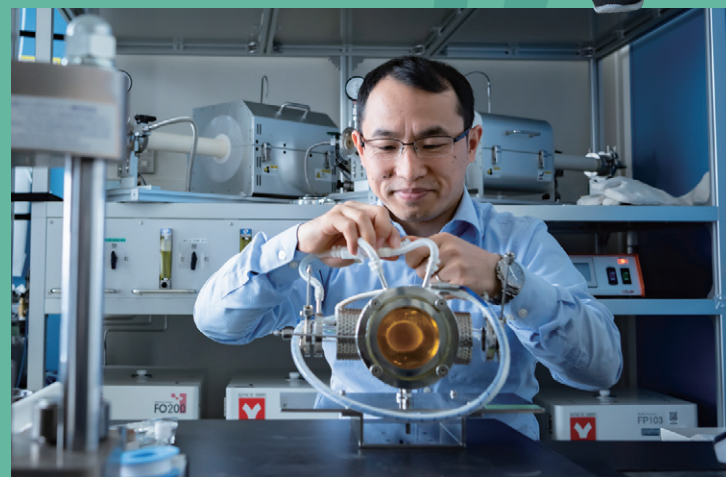
私は材料合成を専門に、リチウムイオン電池とナトリウム (Na) イオン電池の高性能化を目指し、正極や固体電解質用のセラミックスの創製に取り組んでいます。その際、重視しているのは“なぜ”の追究です。既存材料の問題点やその原因、高性能化に関わっていそうな因子を徹底的に分析し、それに基づき材料合成を行うのです。そのため実験室の装置のほか、放射光施設や中性子施設の大型装置を活用した、新たな分析技術の開発も積極的に進めています。

中性子による分析では、長寿命なNaイオン電池を実現するとして注目を浴びる「多元素系材料」の充放電メカニズムの解明に成功しました。これまで、長寿命化の由来は「遷移金属の配列の乱れ」にあると考えられてきましたが、遷移金属が規則配列した長寿命な新材料をつくり分析することで、長寿命化の本質は、電池反応に不活性な元素の影響で生じる「電子状態の乱れ」にあることを突き止めたのです。また、材料の合成反応中のリアルタイム計測も注力しているテーマです。合成は高温下で行うため、試料を固定する器具まで反応してしまうなど難易度が高く、世界でも成功例はありません。合成環境を忠実に再現し、高精度な計測手法を確立したい。そして、国内唯一の“物質・材料”の専門研究機関であるNIMSに身を置くからには、やはり新材料の創製へとつながってほしい。そんな信念を胸に、日々挑戦を続けています。

Kei Kubota

久保田 圭
電池材料解析グループ
主任研究員

放射光施設でのリアルタイム計測に用いる合成反応炉



実用化の壁と対峙し 「元素戦略電池」の未来を切り拓く

リチウムの枯渇リスクが高まる中、地球上に豊富な元素を利用した「元素戦略電池」を実現すべく、新規電解液や電極材料を開発しています。もともと構造物理化学が専門で、そこで培った錯体や溶媒の構造とその性質に関する多角的な専門知識と材料合成技術を設計開発に取り入れられること、そして特性評価の結果をすぐさま分子設計にフィードバックできることが強みです。

マグネシウム (Mg) 金属を負極材料に用いた「Mg電池」では、計算科学の専門家と連携し世界最高性能の電解液の開発に成功しました。負極における反応効率99.5%を誇るこの電解液は、国が主導する大型の電池開発プロジェクトで標準電解液に採用されています。加えて、Mg金属負極が大気下で不活性化してしまう現象を、人工亜鉛被膜の形成により抑制することにも成功しました*。これは、既存のリチウムイオン電池の生産ラインをMg金属電池に転用する道を拓く画期的な成果です。

これら研究開発において私が強く意識しているのは「真に実電池化に資する材料・技術」であること。今後はさらに共同研究者との連携のもと、電池の動作環境下で起こる現象に「オペランド計測技術」で迫り、材料設計の最適化へとつながっていきます。

*関連情報: プレスリリース2023.5.16
<https://www.nims.go.jp/news/press/2023/05/202305160.html>



Ken Sakaushi

坂牛 健
界面電気化学グループ
主幹研究員

“進化するAI”との協働で 「水電解」を加速する！

水を電気分解する「水電解」は、CO₂を排出しないグリーン水素製造法として期待の高い技術です。しかし、その高効率化には高価で希少な白金族元素が電極触媒材料として不可欠なのが現状。世界中の研究者が、汎用元素から成る新しい電極触媒材料の発見にしのぎを削っており、私もその一人です。現在、データ科学の専門家、田村亮と共同で人工知能 (AI) を活用した高速探索に注力しています。実際に、白金族元素型の既存材料に匹敵する活性を示す新材料を発見しました*。それも、人手で網羅的に行えば6年近くかかる規模の探索に対し、要したのはたった1カ月。成功のカギは“進化するAI”と人の協働にあります。

大まかにいうと、まず人間が汎用元素を11個選定し、そこから5元素ずつ組み合わせて3000個程度の候補物質を設定。その中から10個を無作為に選び実際に合成、かつ電気化学特性を評価した結果を、最初のAI (1st AI) に学習させます。AIは学習に基づき、3000個程度の中から有望であろう物質を予測。それを再び人間が合成・評価しAIに学習させるプロセスを繰り返します。そうして十分な量のデータが得られたら、1st AIを次の2nd AIへとアップグレードさせ、予測精度を高めていく——。まるで哺乳類が複雑な機能を習得する際、段階的に進化を遂げるように、データ量に応じてAIのアルゴリズムを進化させるのです。人手を要したのは、3000個程度のうちわずか2%についての実験だけ。今後、この手法を多様な材料へと適用し、水素社会の実現に貢献していきます。

*関連情報: プレスリリース2023.11.30
<https://www.nims.go.jp/news/press/2023/11/202311301.html>

Toshihiko Mandai

万代 俊彦
二次電池材料グループ
主任研究員



『NIMS NOW Vol.23 No.5』表紙のNIMS開発材「Mg箔」に開いた丸い穴は、万代によるMg電池の試作の跡 (Vol.23 No.5 P.2に解説)。



材料研究の旬な情報をいち早くお届け!

使える! メールマガジン

NIMSのメールマガジンをご存知ですか?

材料研究の最新ニュースはもちろん、スペシャル・コンテンツや研究ウラ話など、メルマガでしか手に入らない情報満載で配信中です!

年に一度の一般公開や企業向けイベントなど、大型イベント前には、いち早く耳寄り情報をお届け。材料研究の最先端をお楽しみください!

こんな情報が
載っています

今月の一枚

材料ってキレイ、物理現象って不思議……
科学の魅力を写真からご堪能ください。

ご登録は下記に
空メールを送るだけ

nims.mailmag@fofa.jp

- ★定期配信号: 毎月第二水曜日(月1回)
※諸事情により前後する場合があります。
- ★臨時増刊号: イベント前に随時



←バックナンバーはこちら

HOT TOPICS

読めば材料研究の最先端が丸わかり! 最新ニュースやプレスリリース、イベント情報、公開講座などなどNIMSのホットで役に立つ情報をギュギュッとまとめてお伝えします。

NIMS装置図鑑

装置は材料開発における縁の下の力持ち。世界に一つしかない装置、その研究のためだけにカスタマイズされた装置、巨大で迫力な装置、何十年も愛用されている年季の入った装置——NIMSが誇るさまざまな装置を、美しいビジュアルとともにお届けします。

オトナの科学本

本を通してサイエンスの世界にどっぷり浸ってみませんか? といっても、難解な専門書ではありません。科学好きの知識欲をくすぐる一冊を、厳選してご紹介します。

※内容は月によって変わります



NIMS NOW vol.24 No.1 通巻204号 2024年3月発行

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1 TEL 029-859-2026 FAX 029-859-2017 E-mail inquiry@nims.go.jp Web www.nims.go.jp

定期購読のお申し込みは、上記FAX、またはE-mailにて承っております。 禁無断転載 © 2024 All rights reserved by the National Institute for Materials Science

表紙: 水電解用の電極触媒材料の評価試験 (P.2に解説) 撮影: 塚田直寛 (STASH) (表紙)、石川典人 (P.2-15) 文: 山田久美 (P.6-13)、デザイン: Barbazio 株式会社

R270

古紙配合率 70% 再生紙を使用しています



植物油インキを使用しています

ISSN 2436-3502