



2019 年度 助成 海外調査研究終了報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

<p>渡航目的</p>	<p>『236th ECS Meeting』に参加し、全固体リチウム電池について研究報告および情報収集を行うため。</p>
<p>渡航日程と 海外での成果 (発表・調査など)</p>	<p>渡航日程</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 2019年10月15日 出国(中部国際空港) ・ 2019年10月15日 現地着(米国ジョージア州アトランタ) ・ 2019年10月16~17日 学会参加および発表 ・ 2019年10月18日 現地出発(米国ジョージア州アトランタ) ・ 2019年10月19日 日本着(中部国際空港) <p>私は、2019年10月16日と17日の2日間、米国ジョージア州アトランタで開催された236th ECS Meeting (開催期間:2019年10月13~17日)に出席した。期間中は60ものシンポジウムが開催され、リチウムイオン電池、固体電池、二酸化炭素の電解還元、半導体電気化学、センサーなど、電気化学全般を網羅した大規模な大会であった。ECS Meetingは、毎回、60ヶ国以上の国から大学関係者や企業の研究者らが出席する学会であるが、今回も同様の活気を見せていた。</p> <p>私が今回発表を行ったシンポジウムは、“Symposium in Honor of Bob Huggins: Fast Ionic Conductors Principles and Applications”であり、スタンフォード大学の名誉教授であるRobert Huggins教授の90歳の誕生日を祝してのシンポジウムであった。Huggins教授は、電気化学の分野で著名な功績を残しており、特に電池、固体電気化学、固体イオニクス分野への貢献は大きい。また多くの優秀な研究者を育てられたことでも知られている。2019年にノーベル賞を受賞したStanley Whittingham教授はHuggins教授の下で博士研究員の経験を持つ。ECSの現副会長であるスタンフォード大学のTurgut Gür教授もHuggins教授の下で博士号を取得している。もともと、シンポジウムの開催に先立ち、Standley Whittingham教授の招待講演は予定されたものであったが、直前にノーベル化学賞の受賞が決まったため、急遽、会場の変更が行われ、周知された。当日、講演が始まる前には、Stanley教授へのスタンディングオベーションでノーベル化学賞受賞が祝された。Whittingham教授の講演を聞こうと会場は立ち見でいっぱいであった。大変貴重な機会に居合わせることができた。</p> <p>今回の滞在は短いものであったが、メリーランド大学のL. Hu准教授やNIST(National Institute of Standards and Technology)のT. Moffat博士などと新たに交流を築ことができ、大変貴重な機会となった。助成頂いた貴財団には心より感謝申し上げます。</p>
<p>研究内容 の概要</p>	<p>リチウムイオン電池(LIB)は、可燃性の有機溶媒を使用しているため、大型化を図る上で安全性に懸念がある。一方、不燃性の無機固体電解質にも、電解液に匹敵するイオン伝導率を持つ材料が見出されるようになり、固体電解質を利用した次世代型蓄電池の開発が活発化している。また、固体電解質はセパレータとしても機能するため、Li金属負極と組み合わせ、LIBを超える高エネルギー密度化も期待できる。立方晶$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$(LLZ)は、高い剛性率とイオン伝導率、またLi金属に対する耐還元性を併せ持つことから、実用化が期待される酸化物系固体電解質である。Li金属負極を実用化する上での問題は、いかにして正極方向へのLiの結晶成長を防止し、可逆的に析出溶解させるかという点にある。</p> <p>そこで、固体電解質の機能に期待が持たれる。LLZなどの酸化物系固体電解質は、30 GPa以上の剛性率を有する。すなわち、無機固体電解質は、ポリマーやLi金属に比べ、十分に堅い材料であるため、それ自身がセパレータとしての機能を果たすと考えられ、Liの成長を防止できると期待される。そのため、イオン伝導率と耐還元性に優れた無機固体電解質が見出されれば、Li金属負極を用いた二次電池の実現を大きく後押しする。しかし、ここ数年の研究で、表面でLiを繰り返し析出溶解させると、LLZも短絡するという現象が多く研究者によって報告されており、LLZを実用化するためには、この短絡の問題を解決する必要がある。</p> <p>LLZは表面に炭酸リチウムを生成する。そのため、LLZを使用する前に、研磨紙などで表面を研磨する手法が多く用いられる。しかし一般に、セラミックス表面を機械研磨すると、表面に欠陥を大量に含んだダメージ層が形成される。私は、SiC研磨によって形成されるLLZのダメージ層表面は、熔融Liに対し濡れ性が低く、Liの析出を起こりにくくさせることを明らかにした。そこで研磨後のLLZを塩酸水溶液中に浸漬させ、ダメージ層を除去したところ、熔融Liとの濡れ性が向上し、Li金属負極のサイクル安定性が劇的に向上することを実証した。LLZを大気中で水溶液に浸漬させているため、表面ではLi_2CO_3の生成、またLLZ表面近傍ではLi^+/H^+交換反応が起こっているはずであるが、それ以上に欠陥を含むダメージ層の不活性な性質がもたらす影響が大きいことを意味していると考えられる。</p> <p>参考文献:M. Motoyama et al., “The Active Interface of Ta-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ for Li Plating/Stripping Revealed by Acid Aqueous Etching”, <i>ACS Appl. Energy Mater.</i>, 2, 6720 (2019).</p>

提出期限: 帰国後すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書(原本)」と合わせて提出下さい。