



先端エネルギー材料理工共創研究センター

Collaborative Research Center on Energy Materials

NEWS LETTER

Vol.4, No1. AUG.2019

持続的実現のための
原子レベルでの複合キャリア制御による
先端エネルギー材料の創成と教育研究の展開



東北大学金属材料研究所

《目次》

研究者紹介

市坪哲 教授 : イオンエネルギー材料研究部/センター長代理

伊藤啓太 助教: スピンエネルギー材料研究部

前田健作 助教: 光エネルギー材料研究部

最近の動向

1. 2019年度「若手研究者のためのエネルギー材料萌芽研究助成」採択課題決定
2. 水口将輝准教授、日本金属学会功績賞受賞
3. 市坪哲教授、協奏的動きがもたらす多価イオン拡散の促進現象を発見
4. 金相侖(キムサンユン)助教、折茂慎一センター長、新たなリチウム超イオン伝導材料を開発
5. 河野龍興特任教授、指定避難所の電力の効果的な活用に向けた共同実験協定を締結
6. 学際研究重点拠点「エネルギー価値学創生研究推進拠点」キックオフシンポジウムにて講演

今後の予定

E-IMR第4回ワークショップを開催予定

市坪哲 教授：イオンエネルギー材料研究部/センター長代理



学位：博士(工学)

現職：教授

平成12年3月 京都大学大学院 工学研究科材料工学専攻 博士後期課程修了 博士（工学）

平成12年4月 大阪大学大学院 基礎工学研究科機械科学分野非線形力学講座 助手

平成15年4月 東北大学 金属材料研究所 助手

平成17年6月 京都大学 大学院工学研究科材料工学専攻 助手

平成18年8月 京都大学 大学院工学研究科材料工学専攻 助教授（平成19年4月 准教授）

平成28年10月 東北大学 金属材料研究所 教授

イオンエネルギー材料研究部では、イオンや物質の輸送・貯蔵が関係するエネルギーの創出と操作について研究しているチームです。今回は、新たにメンバーとして参画させていただくことになった市坪Gの研究内容を紹介したいと思います。

蓄電技術構築はサステナブル環境エネルギー科学の観点から必須な課題となっております。しかし、現状で主役を担っているLi-ion電池(Lithium Ion Battery: LIB)の高エネルギー密度化は限界にきています。よって、新たな蓄電デバイス系を確立していく必要があります。蓄電における高いエネルギー密度を実現するには容量が高い金属負極を使用することが理想的ですが、Liの場合、充電中にLi金属結晶がデンドライト成長しやすく、電池の短絡を起こす恐れがあるため実用することができません。一方、Mgなどの多価カチオン元素はデンドライトしにくく、高容量の金属負極を安全に使用することが可能です。しかし、これらの多価カチオン元素は正極材料とのクーロン相互作用が強いため、固体内拡散が遅く、インターカレーション反応に伴うジュール損失などのエネルギーロスが非常に大きくなります。

このような現状において、本研究グループはこれらの問題点を克服するため、一価カチオンと多価カチオンを併用するという新たなアプローチを用いたデュアルカチオン蓄電池のコンセプトを世界で初めて提案しました。これまでの研究においては、LiとMgのデュアルカチオン系を中心に正極と負極の電極特性を調査し、電池の構築を試みました。Figure 1にLi-Mgデュアルカチオン電池の理想充放電過程と電極特性に関する主な実験結果を示しました。充放電過程において、LiとMgは同時に正極と負極反応に参加するため、高エネルギー密度電池に適する広義のロッキングチェア型の電池構造を実現できます。Figure 1の右側にLi金属負極を用いたLIBとLi-Mgデュアルカチオン電池の充電後の負極形態を比較しました。細く尖った形態で析出したLi金属負極と比べ、Li-Mg合金が形成されたLi-Mgデュアルカチオン電池は負極形態が平滑であり、安全な金属負極を使用できることが示唆されます。特に、正極材料においては、当研究室の李弘毅 博士研究員（当時は博士課程学生）が精力的に取り組んだ結果、協奏的相互作用によるMgイオンの拡散が促進されると

いうたいへん興味深い現象を実験及び理論計算により見出しました。具体的には、シェブレル化合物 Mo_6S_8 を正極材料として用いた場合に、Figure 1の左側に示したように、LiイオンとMgイオンの挿入・脱離挙動を調査した結果、正極ホストにLiイオンがある程度先に挿入されると、次に挿入されるMgイオンはLiイオンとの協調的な拡散挙動によって、固体内拡散の活性化エネルギーが顕著に低減されることがわかりました。このように、デュアルカチオン電池は異なるカチオンが相乗効果を発揮し、シングルカチオン系の問題点を解決することができる上、新たな物性を発見できます。

本研究は科学研究費補助金 基盤研究(S)の助成を受けて行われています。

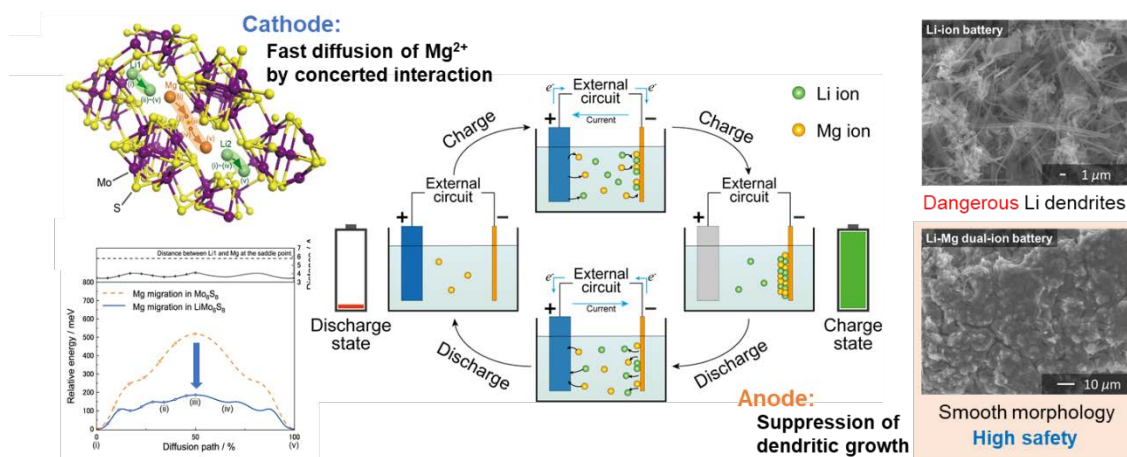


Figure 1. ロッキングチェア型Li-Mgデュアルカチオン電池の理想充放電過程（中）及び電極特性調査の結果。（左）インターカレーション型正極材料において、LiイオンとMgイオンの協調的な相互作用により、Mgイオンの固体内拡散の活性化エネルギーが顕著に低減される。（右）Li-Mgの合金析出によって、Liのデンドライト成長が抑制され、平滑な電析形態を得られる。

連絡先

E-mail: tichi@imr.tohoku.ac.jp

Tel: 022-215-2372, Fax: 022-215-2553

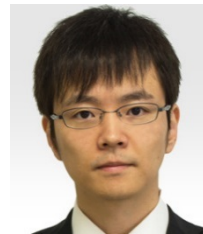
伊藤啓太 助教：スピエエネルギー材料研究部

学位：平成26年3月 筑波大学 博士(工学)

職歴：平成26年4月 日本学術振興会特別研究員(PD)

平成28年9月 東北大学 金属材料研究所 助教

平成28年10月 東北大学 スピントロニクス学術連携研究教育センター 兼任



研究内容

学生時代から一貫して、分子線エピタキシー法による逆ペロブスカイト型遷移金属強磁性窒化物(図1)薄膜のエピタキシャル成長に取り組んでいます。加えて、作製した窒化物薄膜試料に対する放射光実験による電子物性および磁気物性の評価や、第一原理計算を活用した新奇窒化物材料の探索も行っております。平成28年に磁性材料学研究部門・高梨研究室の助教に着任してからは、これまでに培ってきた強磁性窒化物薄膜材料研究のノウハウを最大限に発揮することで、FeNiN薄膜からの脱窒素法によるL1₀型FeNi規則合金薄膜の作製に取り組み、Fe-Ni長距離規則度と一軸磁気異方性エネルギーの更なる向上を目指しております。また、新奇強磁性窒化物薄膜材料の開発とスピントロニクスデバイスへの応用も目指しております。

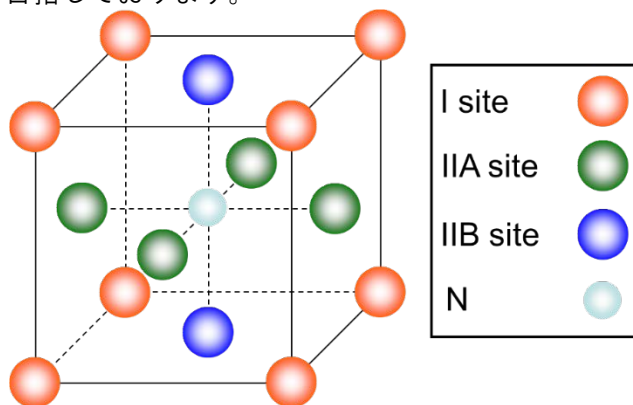


図1 逆ペロブスカイト型遷移金属強磁性窒化物の結晶構造

E-IMRにおける研究

スピエエネルギー材料研究部では、熱とスピンの相互作用に関する物理を探究するスピンカロリトロニクスの理論的・実験的研究と、熱流からスピン流を生成して電力を得るための材料開発とデバイス開発が精力的に進められています。特に、強磁性体に熱勾配を印加すると熱勾配と磁化に直交する方向に電圧が生じる、異常ネルンスト効果(図2)を用いた熱電変換の研究が注目されております。最近、逆ペロブスカイト型遷移金属強磁性窒化物の一つであるFe₄Nにおいて、異常ネルンスト効果の結晶方位依存性といった特異な物性が報告されており[S. Isogami, K. Takanashi, and M. Mizuguchi, Appl. Phys. Express **10**, 073005 (2017).]、その起源を解明することは熱電変換効率の更なる向上につながる可能性があります。今後は、Fe₄Nに限らず様々な強磁性窒化物材料についてエピタキシャル膜を作製し、系統的に異常ネルンスト効果の結晶方位依存性を明らかにすることで、熱電変換効率の改善と熱電変換デバイスの作製を目指したいと考えております。

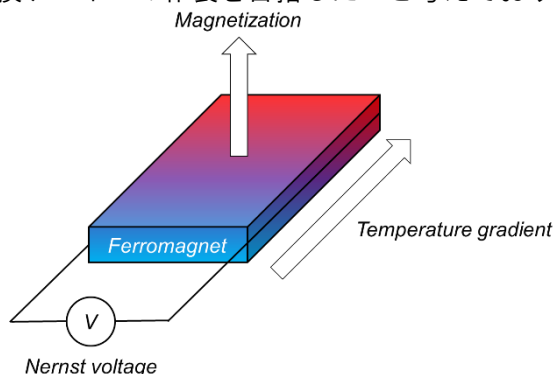


図2 異常ネルンスト効果

連絡先

磁性材料学研究部門

E-mail: itok@imr.tohoku.ac.jp

TEL: 022-215-2097, FAX: 022-215-2096

前田健作 助教 : 光エネルギー材料研究部

学位 : 博士(理学)

現職 : 東北大学 金属材料研究所 助教



研究内容

電子部品や光学部品の性能は用いられる結晶材料の物性に大きく依存します。私は半導体や酸化物などの結晶材料が融液から成長する過程を直接観察して、結晶粒界などの形成メカニズムを解明して制御する研究に取り組んでいます。

太陽光発電は再生可能エネルギーの1つとして期待されており、太陽光を電力に変換する高性能で安定した太陽電池の供給が求められています。この太陽電池の材料である多結晶シリコン中に欠陥があると変換効率を悪化する原因となります。結晶中の欠陥には、結晶粒界や転位、不純物偏析等があり、融液から結晶が成長する際に形成されます。Figure 1は結晶粒界を有するシリコン結晶が融液から成長する様子です。シリコンの融点は1400°C以上あるので直接観察することは困難でしたが、観察結果から今まで未解明であった結晶成長メカニズムを探究することができます。

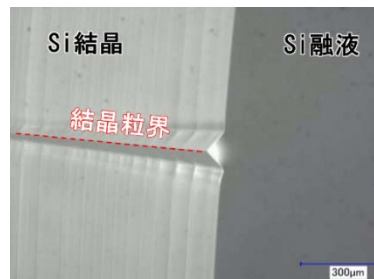


Figure 1. シリコンの融液成長過程.

レーザー光の波長は光源に用いる物質により特定の波長に限定されますが、結晶に周期反転構造を作ることによって様々な波長へ変換する素子になります。Figure 2は四ホウ酸リチウム (Li₂B₄O₇) の周期双晶であり、これを用いることでFigure 3の様に赤外線レーザーを緑色光へ変換することができます。強誘電体結晶の場合は単結晶育成後に外部電界を印加して周期反転構造を形成することができますが、非強誘電体である四ホウ酸リチウムでは反転構造を作れないと考えられてきました。そこで融液成長過程に双晶を利用する新しい方法を開発し、周期反転構造を作ることを実現しました。



Figure 2. 四ホウ酸リチウムの周期双晶.

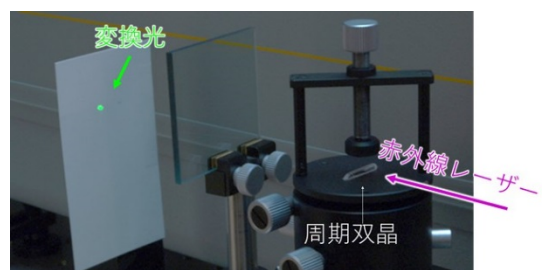


Figure 3. レーザー光の波長変換..

連絡先

E-mail : kensaku@imr.tohoku.ac.jp

Tel : 022-215-2013, FAX : 022-215-2011

1. 2019年度「若手研究者のためのエネルギー材料萌芽研究助成」採択課題決定

構造制御機能材料学研究部門 河口智也先生を研究代表者とする研究チームの提案課題が2019年度「若手研究者のためのエネルギー材料萌芽研究助成」に採択されました。

研究内容は、当センター主催のワークショップなどで発表いただく予定です。

2. 水口将輝准教授、日本金属学会功績賞受賞

2019年3月20日に水口将輝准教授が「第77回日本金属学会功績賞」を受賞しました。

3. 市坪哲教授、協奏的動きをもたらす多価イオン拡散の促進現象を発見

東北大学金属材料研究所（金研）は、東京工業大学と共同で、一価イオンの Li^+ と多価イオンである Mg^{2+} の相互作用により、通常は遅い正極中での多価イオン拡散（移動）が、顕著に促進される現象を初めて発見しました。これにより、多価イオンを用いる次世代蓄電池系の開発促進が期待されます。

蓄電池におけるイオン伝導のしくみを解明することは、新たなエネルギー材料の開発に欠かせません。 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} などの多価イオンを電荷担体（キャリア）とする蓄電池系は、今日広く使われているリチウムイオン電池の性能を凌ぐ可能性のある次世代蓄電池として注目されています。しかし上述のように、これらの多価イオンは、正極物質中を移動する速度が遅く、電極反応が進みにくいため、現状では適切な電極材料の開発が遅れています。

本研究では、実験と理論計算の手法を併用し、Li-Mgデュアルイオン電池系における Li^+ と Mg^{2+} の拡散挙動を調査しました。すると、 Mg^{2+} の拡散が Li^+ との協奏的相互作用によって顕著に促進されることを発見しました。本成果は、未だ解明されていない多価イオン伝導機構に新たな知見をもたらし、多価イオンをキャリアとする蓄電池系の構築にむけて斬新なアプローチを提案します。

本研究は、金属材料研究所の李弘毅（博士後期課程3年、JSPS特別研究員）、岡本範彦准教授、市坪哲教授、東京工業大学 元素戦略研究センターの熊谷悠特任准教授、同大 科学技術創成研究院の大場史康教授らの研究グループによって行われました。

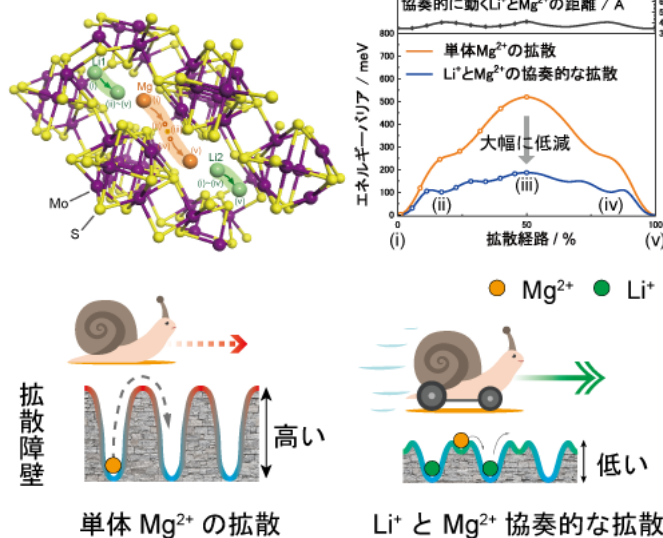
本成果の詳細は、2018年8月10日に「Advanced Energy Materials誌」でオンライン公開されました。

金属材料研究所プレスリリース（2018年8月10日）

<http://www.imr.tohoku.ac.jp/ja/news/results/detail---id-1035.html/>

詳細: プレスリリース本文 [PDF: [822KB](#)]

Li^+ と Mg^{2+} の協奏的動き



4. 金助教、折茂センター長、新たなリチウム超イオン伝導材料を開発

国立大学法人東北大学金属材料研究所の金相倫（キム サンユン）助教と同大学材料科学高等研究所の折茂慎一副所長らの研究グループは、水素とホウ素から形成された水素クラスター（錯イオン）を含む材料のリチウムイオン伝導の研究を進めてきました。今回、その水素クラスターの分子構造のデザインにより、リチウムイオンが高速で伝導する新たなリチウム超イオン伝導材料を開発しました。また、この材料は高エネルギー密度化が実現できるリチウム負極に対して高い安定性を示すことも見出しました。開発したリチウム超イオン伝導材料を、リチウム負極を使用した全固体電池の固体電解質として用いることで、電池の使用時間が大幅に向上することも実証しました。

これらは、同大学多元物質科学研究所のArunkumar Dorai助教、桑田直明准教授、河村純一教授、および高エネルギー加速器研究機構の大友季哉教授との共同研究による成果です。

全固体電池のキーマテリアルとなる新たな固体電解質の開発指針の獲得につながる本研究成果は、2019年3月6日付で英国科学誌「Nature Communications」にオンライン掲載されました。

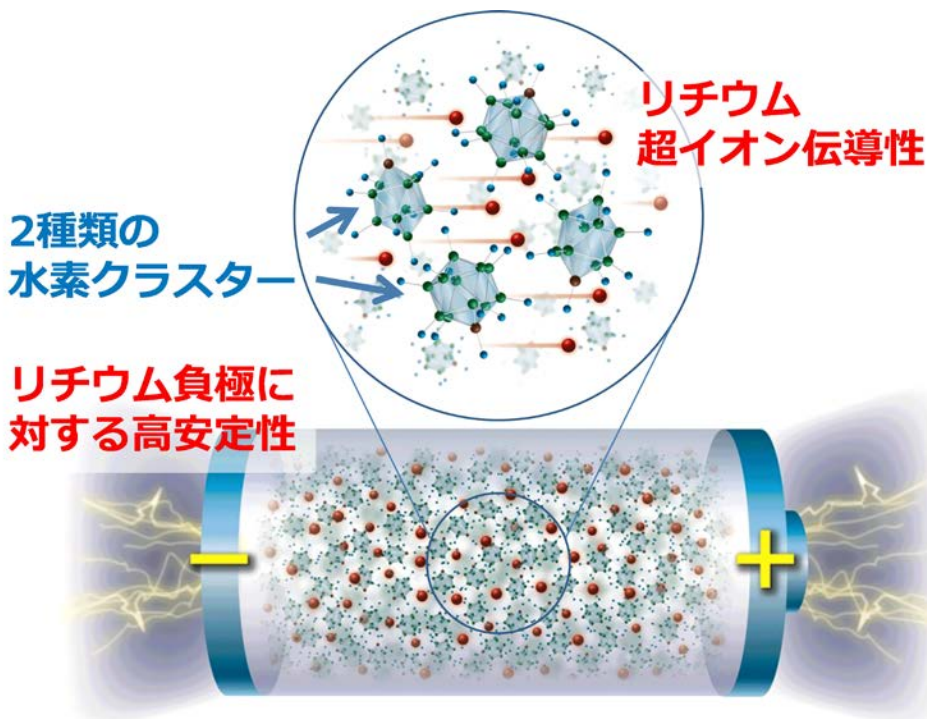
発表のポイント

- 高エネルギー密度リチウム負極を用いる全固体電池に適用可能なリチウム超イオン伝導材料を開発。
- 全固体電池の性能として世界最高のエネルギー密度を達成。
- 水素クラスターのデザインにより、リチウムイオン伝導率をさらに高めることも可能。

金属材料研究所プレスリリース（2019年3月6日）

<http://www.imr.tohoku.ac.jp/ja/news/results/detail---id-1096.html>

詳細: プレスリリース本文 [PDF:[789KB](#)]



5. 河野龍興特任教授、指定避難所の電力の効果的な活用に向けた共同実験協定を締結

国立大学法人東北大学（以下、東北大学）、仙台市および株式会社NTTドコモ（以下、ドコモ）は、指定避難所に設置された蓄電池（バッテリー）の最適制御や電力の見える化を実施し、平常時や災害時に電力を効果的に活用できる体制構築に向け、2019年5月30日（木）に共同実験協定を締結しました。

これにより、地域の災害対応力向上と環境負荷の低減に貢献してまいります。

概要

仙台市は、2011年3月11日（金）に発生した東日本大震災の経験と教訓を踏まえ、災害時に指定避難所として活用される仙台市内の小中学校など196か所に、太陽光発電で充電可能な蓄電池を備えた防災対応型太陽光発電システム※1を設置しました。

このシステムは、平常時に太陽光発電の電力を小中学校などの施設で使用するとともに、災害時には蓄電池の電力を照明や防災行政無線・テレビなどの電源として活用しています。システムを運用する中で、平常時の太陽光発電の電力が使いきれず余剰電力が生じたり、災害時に備えて長期に満充電を続けているために蓄電池の劣化が進んだりする問題があったため、仙台市と東北大学は一部の施設のシステムを対象として防災対応型エネルギーマネジメントによる最適制御の実証に取り組んできました。

しかし、196か所の施設にあるシステムの中には通信方式の仕様などが異なる蓄電池が多数存在するために、平常時の太陽光発電と蓄電池の最適制御を全施設に適用できないという課題や、災害時の施設の電力使用量や蓄電量の残量などの情報をリアルタイムに収集できずに、避難所の運営に生かされていないという課題がありました。

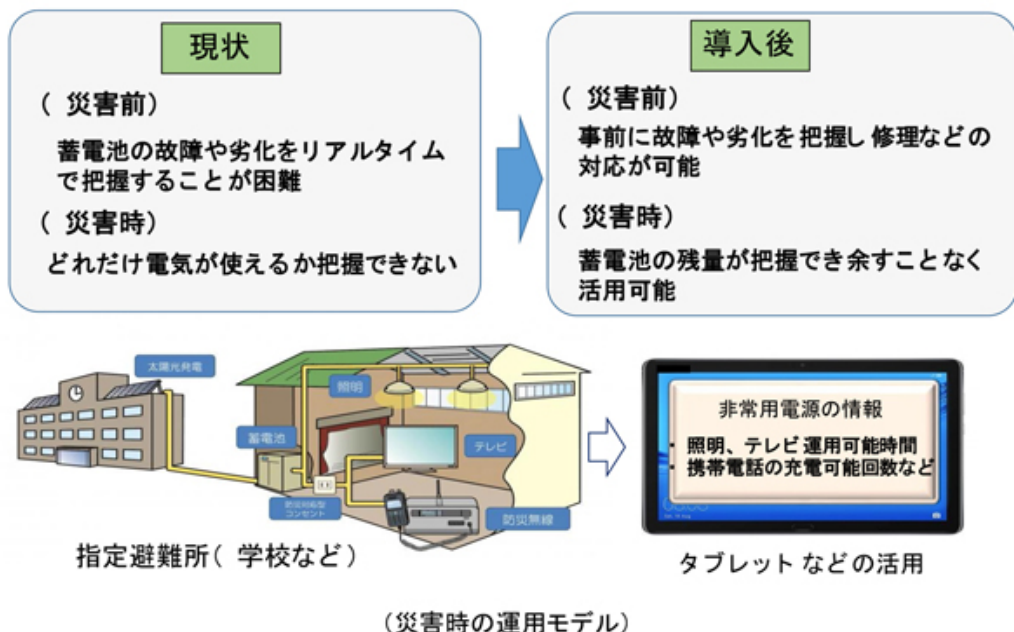
そこでこれらの課題を解決するために、今回、ドコモが取り組んできた太陽光発電と蓄電池を組み合わせたグリーン基地局※2の管理・制御技術を新たに取り入れ、仙台市、東北大学およびドコモは、防災対応型エネルギーマネジメントの実証実験協定を締結しました。

今後、本取り組みにより、3者連携のもとで、再生可能エネルギーの利用促進による脱炭素社会への貢献と、災害発生時の電力の見える化による安全安心の取り組みを進めてまいります。

金属材料研究所プレスリリース（2019年5月30日）

<http://www.imr.tohoku.ac.jp/ja/news/results/detail---id-1118.html>

詳細: プレスリリース本文 [PDF: [346KB](#)]



最近の動向

6. 学際研究重点拠点「エネルギー価値学創生研究推進拠点」キックオフシンポジウムにて講演

2019年4月11日に折茂慎一センター長、河野龍興特任教授が「エネルギー価値学創生研究推進拠点」キックオフシンポジウムにて講演を行いました。

※東北大学は、エネルギーに関わる多様な研究や社会実装を束ねる全学組織として、学際研究重点拠点「エネルギー価値学創生研究推進拠点<http://www.ifs.tohoku.ac.jp/jpn/ene-kachi/>」を2019年4月1日に設立しました。

今後の予定

●先端エネルギー材料理工共創研究センター第4回ワークショップを開催予定

開催日予定：2019年12月20日（金）

会場予定：金属材料研究所 2号館講堂

E-IMR News Letter, vol.4, no.1

発行：2019年8月

東北大学金属材料研究所

先端エネルギー材料理工共創研究センター事務局

E-Mail：e-imr@imr.tohoku.ac.jp

TEL: 022-215-2072