

戦略的国際科学技術協力推進事業

日本－インド研究交流

研究課題「IT 機器用マイクロエネルギー源に関する多元的研究」

## 研究終了報告書

研究交流期間 平成20年2月～平成23年3月

研究代表者：河村 純一 (印)

(東北大学多元物質科学研究所・教授)

## 1. 研究・交流の目的

本プロジェクトは、ユビキタス IT 社会実現に向けた超小型電気エネルギーデバイスの開発を目指し、日本とインドの固体イオニクス材料研究者による共同研究を実施し、それを通じて日印の研究協力を促進する事を目的とする。

具体的には、日本側の全固体薄膜マイクロリチウム電池およびマイクロ燃料電池に関する技術と、インド側のイオン伝導体の合成技術を組み合わせ、コンピュータ材料科学の支援を得て、新たな超小型電気エネルギーデバイスの開発を行う。この技術は、親指大コンピュータやインテリジェント RF-ID チップ、体内埋込型バイオセンサーチップ、マイクロロボット等の次世代 IT 機器のエネルギー源として期待されている。

## 2. 研究・交流の方法

本プロジェクトの中心メンバーは、インドの IIT ボンベイ校の Ajit Kulkarni 教授と、インド・バラチア大学(2009 年よりカラサリンガム大学)の S. Selvasekarapandian 教授、並びに日本側は、東北大学・多元物質科学研究所の河村純一教授と水崎純一郎教授のグループである。

インド側は、リチウム電池や燃料電池の全固体化・マイクロ化に必須な、無機酸化物および有機高分子による固体電解質(リチウムイオン伝導体、プロトン伝導体)の新規合成を担当する。日本側は、パルスレーザー蒸着法を用いた、固体電解質の薄膜化や全固体マイクロ電池・マイクロ燃料電池の作成を担い、また核磁気共鳴(NMR)やラマン散乱などの高度な解析技術を提供する。両者が協力することで、より高性能なマイクロエネルギーデバイスに必要な材料の開発をすすめる。

また、この共同研究を更に強化するために、本プロジェクトでは東北大学・金属材料科学研究所の川添良幸教授とインド・Vije Kumar 博士、P.Murugan 博士らによる最新のコンピュータ科学による第一原理計算の支援を得る。これにより、電池材料の電圧・容量・安定性などの理論計算予測に基づき、新たな材料を合成し、分析・解析を行ない、実際にマイクロ電池を構成することにより実証検討を進める。

以上の、基本計画と組織体制の下に、2008 年 4 月から 2011 年 3 月までの予定で共同研究を開始した。当初の研究計画は下記のとおりである。

### 2008 年度

インド側研究者 1 名を招聘し、薄膜電池作成を行う。

日本研究者 5 名がインドを訪問し、コインバトルで開催された第 11 回アジア固体イオニクス国際会議に参加すると共に、第 1 回合同セミナーを開催する。

インド側研究者 3 名を短期間招聘し、研究打合せを行う。

### 2009 年度

インド側研究者 1 名を招聘(3 ヶ月)し、薄膜電池作成と機能解析を行う。

インド側研究者 3 名を短期間招聘し、第 2 回合同セミナーを仙台にて開催する。

日本研究者 5 名がインドを訪問し研究打合せを行う。

### 2010 年度

インド研究者 1 名招聘(3 ヶ月)し、薄膜電池の作成と機能解析を行う。

日本研究者 5 名インド訪問(2 週間)、第 3 回合同セミナー開催(Mumbai)

日本研究者 3 名インド訪問(2 週間)： 研究打合せ・将来計画

最終報告書提出

実際の共同研究・研究交流は、ほぼ上記の計画に沿って実施されたが、

1. インド側の予算執行開始が一年近く遅れた事と、手続き・ビザなどの問題から、来

## 公開資料

日時期が各年度の後半にずれ、セミナーやワークショップ等の日程が全体に年度末に集中せざるを得なかった。

2. 予算の増額により、2009年度と2010年度のインド研究者の三ヶ月招聘を1名から2名に増やし、IIT BombayとKalasaringam大の双方から1名づつを迎える事ができた。

3. 当初計画の第11回アジア固体イオニクス国際会議(ACSSI-11, インド)に続き、2010年のACSSI-12(上海)や第3回固体イオニクス物理国際会議(ICPSSI-3, 熊本)など、アジア地域の固体イオニクス関連の国際会議の組織にメンバーが積極的に関与し運営を担うと共に、2012年の第13回アジア固体イオニクス国際会議の仙台誘致を進めた。

3. 当初の計画では、2011年3月で終了を予定していたが、インド側の予算執行時期の遅れと、東日本大震災による被害と混乱により、終了報告書の提出を2012年3月に延期した。

### 3. 研究・交流実施体制

#### 3. 1 日本側

氏名	所属	役職	学位	役割
(リーダー) 河村 純一	東北大学・多元物質科学研究所	教授	理学博士	研究統括・薄膜リチウム電池開発
(研究者) 水崎純一郎	東北大学・多元物質科学研究所	教授	工学博士	マイクロ燃料電池開発
神嶋修	摂南大学 理工学部基礎理工学機構	准教授	博士(理学)	レーザー分光法によるマイクロ電池材料の研究
桑田直明	東北大学・多元物質科学研究所	助教	博士(理学)	薄膜リチウム電池開発
武野幸雄	東北大学・多元物質科学研究所	助教	工学博士	薄膜リチウム電池材料開発
Rangasami Baskaran	東北大学・多元物質科学研究所	助教	Ph. D.	電解質材料の合成
八代圭司	東北大学・多元物質科学研究所	講師	博士(工学)	マイクロ燃料電池の開発
篠田弘造	東北大学・多元物質科学研究所	講師	博士(工学)	X線構造解析によるマイクロ電池材料の解析
川添良幸	東北大学・金属材料研究所	教授	工学博士	コンピュータ材料科学によるマイクロ電池材料の電子状態解析
佐原亮二	東北大学・金属材料研究所	助教	博士(工学)	コンピュータ材料科学によ

# 公開資料

				るマイクロ電池材料の電子状態解析
--	--	--	--	------------------

## 3. 2 相手国側

氏名	所属	役職	学位	役割
(リーダー) アジット・クルカルニ	インド工科大学 ボンベイ校 金属工学材料科学科	教授	Ph. D	研究統括・イオン伝導体の開発と特性評価
(研究者) セルバセカラパンディアン	カラサリンガム大学・スリヴィルプツール	教授	Ph. D	イオン伝導性高分子、電解質・正極材料の開発
ヴィジェ・クマール	ヴィジェ・クマール財団, チェンナイ	教授	Ph. D	コンピュータ材料科学による電池材料の理論的研究
パラニチャミ・ムルガン	東北大学金属材料研究所(2009) ○インド中央電気化学研究所(CECRI)カライクディ	博士研究員	Ph. D	コンピュータ材料科学による電池材料の理論的研究
アルプ・バッタチャラヤ	インド工科大学 ボンベイ校 金属工学材料科学科	准教授	Ph. D	イオン伝導性高分子材料の開発
パンカジュ・パトロ	インド工科大学 ボンベイ校 金属工学材料科学科	助手	Ph. D	燃料電池材料の開発
サントシュ・ボバド	インド工科大学 ボンベイ校 金属工学材料科学科	博士研究員	Ph. D	ナトリウムイオン伝導体の開発と理論計算
B. ナリニ	カルニヤ大学(コインバートル)	准教授	Ph. D	リチウムイオン伝導性固体電解質の開発
P. クリトファー・セルビン	NGM単科大学, ポラチ	上級講師	Ph. D	薄膜電池の作成と評価
G. ヒラン・クマール	カラサリンガム大学・スリヴィルプツール	助手	Ph. D	リチウム電池材料の合成と評価
ビラス・デシュパンデ (*)	ヴィスヴェスヴァラヤ国立工業大学・応用	教授	Ph. D	固体リチウム電池用ガラス電解質の開発

## 公開資料

	物理学科(ナン プール)			
スワティ・ソマ ン (*)	インド工科大学 ボンベイ校 金属工学材料 科学科	博士研究員	Ph. D	固体リチウム 電池用結晶化 ガラスの開発 と解析
M. ブラブ (*)	カラサリンガ ム大学	博士研究員	Ph. D	リチウム電池 正極材料の合 成と評価

(\*)は、平成22年度の日本側計画提出後に、インド側の計画に追加された。

#### 4. 研究成果

##### 4. 1 研究成果の自己評価

- 計画以上の成果がでた     計画通りの成果がでた  
 計画とは異なるが有益な成果がでた     計画ほどの成果はでなかった  
 いずれでもない

##### 4. 2 研究成果の自己評価の根拠

###### 1. 高電圧正極を用いた薄膜リチウムイオン二次電池の開発

インド・コインバトール大学のSelvasekarapandian教授のグループで合成された種々の複合酸化物を用い、東北大学多元研にてパルスレーザー蒸着法による薄膜化と、それを用いた薄膜リチウムイオン二次電池の試作・評価を行った。2008年当初は、LiNi(Co,Al)O<sub>2</sub>を用い、製膜条件・熱処理条件による構造変化とリチウム電池特性との相関を検討し、2008年6月の第17回アジア固体イオニクス国際会議(インドCoimbatore)にてP. Baskaran博士により口頭発表され、Solid State Ionics誌に掲載された(代表論文1)。続いて、2008年と2009年にカラサリンガム大学から来日した、Hirankumar博士によりLiMnCoO<sub>2</sub>、LiCoPO<sub>4</sub>、LiNiPO<sub>4</sub>、などの5V級高電圧正極を用いた薄膜電池の試作に挑戦した。その結果、LiMnCoO<sub>2</sub>は4.6V、LiCoPO<sub>4</sub>では4.8Vでの充放電を確認し、通常のリチウム電池に見られる電解液の分解も無く5Vまで安定して動作する事を見いだした。この成果は2011年の固体イオニクス国際会議(ワルシャワ)、ICMAT2011(シンガポール)にて発表され大きな注目を集めた。

###### 2. 薄膜リチウム電池用固体電解質の開発

一方、高電圧正極と金属リチウム負極に対応する固体電解質の開発は、後述の第一原理量子力学計算の助けを得て、日本側の河村・桑田および、IITボンベイから2010年6月と2011年1月に来日したSwati Soman博士らにより、様々な材料組み合わせが検討された。その成果として、正極・固体電解質・負極とのバンドアラインメントの重要性が明らかとなり、ワイドギ

## 公開資料

ヤップ固体電解質としてLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>が極めて安定な薄膜固体電解質として機能する事を見いだした。一方、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の低いイオン伝導性を克服するために、結晶化ガラスLi<sub>20</sub>-Al<sub>20</sub>3-TiO<sub>2</sub>-P<sub>20</sub>3 (LATP) (Swati博士:代表論文3)や混合アニオンガラスLi<sub>20</sub>-B<sub>20</sub>3-P<sub>20</sub>5 (Deshpande教授)、フッ化物ガラスLiF-Al (P<sub>03</sub>)<sub>3</sub> (Kulkarni, Swati)なども試みた。最終段階で、東日本大震災によりSwati博士とDeshpande教授が急遽帰国したため薄膜電池の試作には至らなかったが、現在も共同研究として継続している。

### 3. プロトン伝導性・リチウムイオン伝導性高分子電解質の開発と特性評価

Selvasekarapandian教授らのグループが中心に、燃料電池の固体化に必要なプロトン伝導性高分子膜の候補として、アンモニウム塩を含む各種高分子膜を合成した。そのプロトン伝導性と高分子物性との相関を、インドから来日したHirankumar博士と、Baskaran博士、Malathi博士(大学経費で雇用)らが、河村・水崎・八代・桑田らの指導の下で、核磁気共鳴(NMR)、ラマン散乱、FT-IR、熱分析などで解析し、電池特性の予備試験も行った(代表論文2 他)。また、リチウムイオン伝導性的高分子膜についても、NMRによる拡散係数測定などを実施し、一部はスピコート法により薄膜リチウム電池の試作も行った。

### 4. 第一原理量子力学計算による電池材料開発支援

東北大学金研の川添教授とMurugan博士(2009年からインドの中央電気化学研究所CECRIに転職)およびVijey Kumar博士らのグループは、第一原理量子力学計算により、LiMoS<sub>x</sub>やLiBH<sub>4</sub>の高リチウムイオン伝導性を示すと共に、薄膜リチウム電池用固体電解質として用いられるLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>とLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>の混晶系について最適組成比を計算により推定した。これは、Deshpandeらにより見いだされた混合アニオン効果によるイオン伝導度増加の理論的な説明を与え、今後の固体電解質開発の指針となる。また、正極材料のLiNiO<sub>2</sub>へのCoとAlの添加効果についても第一原理計算から安定な組成比と電圧変化を推定した。更に、上述したように全固体電池開発において、負極・固体電解質・正極間のバンドアラインメントの重要性が明確になった。

#### 4. 3 研究成果の補足

特になし

#### 5. 交流成果

##### 5. 1 交流成果の自己評価

- 計画以上の交流成果がでた     計画通りの交流成果がでた
- 計画ほどの交流が行われなかったが成果はでた
- 計画ほど交流成果がでなかった
- いずれでもない

##### 5. 2 交流成果の自己評価の根拠

## 公開資料

1. 2008年3月から2011年3月までの間に、本プロジェクト経費により、日本側から延べ22名88日がインドのIIT Bombay, Barathiar大、Kalasaringam大、Kalnaya 工科大、CECRI、Hyderabad大、Madrai大、Visvesvaraya工科大などを訪問し、研究打合せ、ワークショップ、シンポジウム、国際会議などに参加した。
2. インド側からは、延べ13名514日に及ぶ研究者が来日し、研究打合せ、セミナー、ワークショップ、シンポジウム、国際会議などに参加すると共に、Hirankumar博士とSwati博士は、三ヶ月滞在を2回行い、薄膜リチウム電池の作成や核磁気共鳴などによる材料解析を行った。
3. 本プロジェクト経費によるワークショップ・セミナーは5件(国内2件)、シンポジウムは3件(国内1件)開催した。また、関連するアジア地域の国際会議、アジア固体イオニクス国際会議(インド2008、中国2010)、固体イオニクス物理国際会議(熊本2009)、アジア固体イオニクスワークショップ(インドネシア2010)、ICMAT2011(シンガポール)の組織委員長、シンポジウムチェアマンなどを務めると共に数多くの研究発表を行った。その結果、2012年7月には第13回アジア固体イオニクス国際会議(ACSSI-2012)を仙台の東北大学で開催する事が決まり、震災後の困難にも関わらずインドから20名以上の参加が見込まれている。
4. 本プロジェクトを契機に、インドからは別途2名のポスドクと短期留学生在が滞在し、シンガポールやマレーシアのインド系研究者との共同研究も増加した。その結果、大学院生や学生にとっても英語での対応が日常化し、また欧米とは違った国際文化交流という意味でも良い教育効果が上がった。

### 5. 3 交流成果の補足

■ 本プロジェクトの河村と水崎がチェアマンとなって、2012年7月17日から20日に第13回アジア固体イオニクス国際会議(ACSSI-2012)を仙台・東北大学にて開催する。インド側メンバーの、Ajit Kulkarni(IIT Bombay)と Selvasekarapandian(Kalasaringam U.)も組織委員を務める。150名程度の参加予定で、中国・韓国・シンガポール、マレーシア、スリランカ、インドネシア、インドから参加が予定されるが、インドからは20名近い異例の参加申込みが有り、本プロジェクトの効果が表れている。

### 6. 論文発表・特許出願

論文 or 特許	・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年 ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、 出願番号、出願人、発明者等	特記 事項
論文	R.Baskaran, N. Kuwata, O. Kamishima, J. Kawamura, S. Selvasekarapandian. Structural and electrochemical studies on thin film LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub> by PLD for micro battery. Solid State Ionics,180(6-8),636-643(2009)	代表 論文 1

## 公開資料

論文	Muthusamy Hema, Subramaniyan Selvasekarapandian, Junichi Kawamura, Osamu Kamishima, Rangaswami Baskaran Temperature Dependent 1H NMR Study of PVA: NH <sub>4</sub> X (X = Cl, Br, I) Polymer Electrolyte Journal of the Physical Society of Japan,79(Supplement A),15-18(2010.3)	代表論文 2
論文	Swati Soman, Yoshiki Iwai, Junichi Kawamura and Ajit Kulkarni, "Crystalline phase content and ionic conductivity correlation in LATP glass-ceramic", JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY,on line,(2011) doi:10.1007/s10008-011-1592-4.	代表論文 3

### 7. 写真・資料

別添資料 (研究状況、シンポジウム、ワークショップ、新聞報道など関係資料)

---

以下は事後評価の対象とはなりません、ご協力お願いいたします。

### 8. 本研究分野における相手国との研究交流に関する意見、要望等

《研究交流を通じて良かった点、悪かった点、相手国の本研究分野における優位点等について、忌憚ない意見を記述願います(個人の意見で結構です)。今回の相手国と本分野で研究交流を実施したことの適否を検討するうえでの参考として、また今後の分野選定の参考とさせていただきます。》

今日、インドの経済成長と教育投資には目をみはるものがあり、これまでIT分野を中心としてきた産業育成から生産業へとシフトしつつある。それに伴い、大学の教育・研究でも投資コストの低いIT分野だけでなく、物質材料からデバイス、工業製品までを見込んだ研究基盤構築が進み始めている。電池やエネルギーデバイスについては、韓国・中国に比べ大きく遅れているが、膨大な学生数を背景として、物理・数学の素養と材料合成の底力は侮れない。

今回、JST-DSTプロジェクトで相手方として中心的に活動したのは、IITボンベイのAjit Kulkarni教授らのグループと元バラチア大学(現カラサリンガム大学)のSelvasekarapandian教授のグループである。前者のIITボンベイは競争率60倍のハイレベルな大学として教員・学生の質や研究設備等にも恵まれており、総合的には我が国と遜色無いか上である。2010年度に派遣されて来たSwati Soman氏は東日本大震災で途中帰国したものの、短期間で結晶化ガラスの構造解析と薄膜電池試作までを実施した。

一方、インド南部タミール州のバラチア大学やカラサリンガム大学は、いずれも私立大学で広いキャンパスと1万人近い学生数を抱え、単独での研究インフラは不十分だが、本プロジェクトをはじめとする、国際共同研究には極めて熱心で、組織的に役割分担を受け入れて本研究でも大きな成果を挙げてくれた。

例えば、大勢の学生・院生を教育するために、極めて多種類の高分子固体電解質や無機

## 公開資料

固体電解質を合成し、基本的な電気化学測定等はインドで行い、日本の高度な分析装置(核磁気共鳴、Raman 分光など)を用いて構造やイオン伝導機構などを解析することで、多くの成果を得ることができた。

9. 戦略的国際科学技術協力推進事業の支援体制に関する (JST に対する) 意見、要望等  
《良かった点、悪かった点について、忌憚ない意見を記述願います。今後の事業運営の参考とさせていただきます。》

日本側とインド側との期間・予算執行・旅行手続きなどの調整が極めて難しい事を実感した。特に、先方との 50:50 の予算運用原則により、国内旅費・滞在費分と国際線旅費の支払いを分けるのは至難の業である。結果的に、何人かの旅費は本プロジェクト以外の大学経費等で支払う事になった。また、先方の予算執行時期が日本側と大きくずれて、一年近く遅く始まり遅く終わる結果となった。前述の旅費支払い原則と絡んで、本プロジェクトの運営を極めて難しくする事となった。

日本とインドとの研究交流・協力関係は今後益々重要になる事が予想され、電池やエネルギー分野でも比率が高まっているが、相手国の国情に応じて、もう少し柔軟な運用を検討していただきたい。例えば、日本側の配分経費については、その用途については、相手側であれ自国側であれ目的に即していれば用途は問わない形にして欲しい。厳しすぎる条件が、煩雑で無意味な事務仕事を大量に生み、本来の目的以外に膨大な時間を使うことになる。結果として、学問発展も国力をも逆に削いでしまいかねないので御配慮いただきたい。

### 10. その他

《その他、気が付いた事を、自由に記述願います。》

最終年の 2011 年 3 月に東日本大震災で、ポスドクと助教も含めて滞在中のインド人 5 人が急遽帰国する事になり、研究の取りまとめどころでは無い状況に追い込まれました。JST のインド担当の方々には事情を斟酌いただき一年間猶予をいただきました。本当に有難うございます。お陰様で、ほぼ元の研究環境を回復しインド人研究者も戻って来ました。地震と放射能にも関わらず、2012 年に仙台で ACSSI-2012 を開催する決断を後押ししてくれたのは、このプロジェクトで知り合ったインドの研究者達でした。一時は、もうインド人はこりごりだと思った事もありますが、今ではこのプロジェクトを実施して良かったと心より感謝しております。ありがとうございました。