

2023 年度年次報告書

原子・分子の自在配列・配向技術と分子システム機能

2021 年度採択研究代表者

是津 信行

信州大学 学術研究院

教授

固液電気化学相界面の多階層構造制御

主たる共同研究者:

古山 通久 (信州大学 先鋭領域融合研究群 教授)

長尾 祐樹 (北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 教授)

## 研究成果の概要

3つの戦略目標([1] 一次元～三次元配列や順序を制御する技術の開発と体系化、[2] 配列構造の解析・計測技術の開発、[3] ナノスケール配列により生み出される物性・機能を活かした材料の創製)の達成にむけて、アニオンの trans-、cis- 局所配位制御、結晶構造相転移の自在制御、リオトロピック液晶性高分子電解質薄膜の配向方位制御、雰囲気制御 in-situ 小角 X 線散乱、中性子散乱測定システム構築、大規模固液界面スクリーニング計算、配位エントロピーを考慮した安定配置の高速予測に関する成果を得た。また、多元素置換ハイエントロピー効果、複合アニオン化効果、リオトロピック液晶電解質に関する、上記の[1]、[2]により、もたらされる多数の新機能を見出した。リチウムイオン電池およびナトリウムイオン電池の正極材料において、充電深度の深い脱リチウム(ナトリウム)組成における不可逆的相転移の抑制や異相界面の安定化、電解液の吸着構造の制御など、当初計画していた以上に研究は進展している。

例えば、ナトリウムイオン電池正極のハイエントロピー化においては、 $Y^{3+}$ 置換によってもたらされるピラー効果の発現機構を実験的・理論的に明らかにした。ここで見出した指導原理は、多くの層状化合物の構造安定化に対して汎用的に適用できるものであり、その波及性はかなり高い。また、実験系を再現する構造モデルが得られたことのインパクトも高い。

その他、研究開始当初は、専門の研究者でも難しいと言われてきた、高分子電解質のリオトロピック液晶のモデル化構造を構築し、ラメラ間隔が実験値に一致するまでの成果を得ている。加えて、界面構造のモデル化にも着手し、配向した高分子電解質と無機結晶の相互作用の可視化にも成功した。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) H. Shiiba, M. Koyama, N. Zettsu\*, K. Teshima: "Li-Ion Conduction Characteristics at Grain Boundaries in Garnet  $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2$ )" *Chemistry of Materials*, *accepted*
- 2) H. Kim, D. Kim, K. Hara, H. Shiiba, Y. Charles-Blin, E. Ota, H. Tanaka, K. Teshima, G. Sánchez-Santolino, R. Ishikawa, Y. Ikuhara, and N. Zettsu\*: "Mixed Anion Effects on Structural and Electrochemical Characteristics of  $Li_4Ti_5O_{12}$  for High-rate and Durable Anode Materials" *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, **12**, 7107-7121.
- 3) R. Gómez, H. Shiiba, S. Narumi, K. Teshima, N. Zettsu\*: "Ab Initio Calculation of Surface Orientation Effect on Slab Stability and Morphology of Spinel  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  Embedded in a Thermodynamic Framework" *Journal of Physical Chemistry C*, 2023, **127**, 23906-23916.
- 4) Y. Nagao: "Proton-Conducting Polymers: Key to Next-Generation Fuel Cells, Electrolyzers, Batteries, Actuators, and Sensors" *ChemElectroChem*, 2024, e202300846.
- 5) Y. Nagao: "Advancing sustainable energy: Structurally organized proton and hydroxide ion-conductive polymers" *Current Opinion in Electrochemistry*, 2024, **44**, 101464.