

2024 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 アクア・リジェネレーション機構
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

本研究課題「固液電気化学相界面の多階層構造制御」は、リチウムイオンおよびナトリウムイオン電池における固液界面構造と電気化学性能の関係を探求し、材料設計の高度化を目指すものである。2024年度は、基礎研究として5つのテーマで顕著な成果を上げた。第一に、**O3/P2 ハイブリッド型 Na_xTMO_2 正極材料**では、従来困難とされた O3/P2 相の存在比制御に成功し、Ti および Cu による多元素置換の効果を明確化した。Na 組成の微調整や K 置換を通じて構造安定性とサイクル特性の向上が達成された。また、計算科学的手法により原子配置と反応特性を結び付ける構造モデルを構築した。第二に、**ハイニッケル系 $\text{LiNi}_{0.8}\text{TM}_{0.2}\text{O}_2$ 正極材料**に対して、多元素化による構造安定化と高電圧条件下での歪み抑制を実現した。機械学習と NNP を組み合わせたハイスループット組成探索により有望材料を抽出し、実験と連携した高信頼性な材料開発が進展した。第三に、**Wadsley-Roth 型 TiNb_2O_7 系負極材料**において、Ta や他元素の多元素置換による構造歪み制御とサイクル特性向上を確認した。占有率や八面体歪みの定量化、Operando XRD による構造可逆性の解析から、格子変形の緩和と構造安定性向上が実証された。第四に、**ASPI-Li 誘導体によるリオトロピック液晶電解質**開発により、界面構造・イオン輸送制御にも新知見が得られた。特に、 π 系骨格主鎖の剛直性や側鎖の親疎水分離特性の異なる ASPI-Li 誘導体において、電解液溶媒の補液により形成される ASPI-Li 誘導体薄膜の組織構造とリチウムイオン伝導度の関係を明らかにした。ASPI-Li 誘導体主鎖の運動性や分極率とイオン伝導度に一次相関し、リチウムイオン伝導機構に主鎖のイミド環の寄与が明らかになった。以上の成果は、次世代電池材料の実用化に向けた学術的・技術的基盤を形成するものである。

【代表的な原著論文情報】

- 1) T. Chen, E. Ota, Q. T. Nguyen, S. Narumi, M. Koyama, N. Zettsu*, Molecular dynamics simulation of polymer electrolyte membrane for understanding structure and proton conductivity at various hydration levels using neural network potential. *Chemistry of Materials*, 2025, 37, 2, 709–723.
- 2) H. Shiiba, M. Koyama, N. Zettsu*, K. Teshima, Li-Ion Conduction Characteristics at Grain Boundaries in Garnet $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{-xNb}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$). *Chemistry of Materials*, 2024, 36, 13, 6370–6380.
- 3) A. Taborosi*, H. Shiiba, M. Koyama, and N. Zettsu*, Exploring electrolyte adsorption on the different types of layered cathode surface in lithium-ion batteries via a universal neural network potential method. *ACS Omega*, 2024, 9, 42116–42126.
- 4) A. Taborosi*, K. Aoki, N. Zettsu, M. Koyama, Y. Nagao, Molecular dynamics simulation of polymer electrolyte membrane for understanding structure and proton conductivity at various hydration levels using neural network potential. *Macromolecules*, 2025, 58, 3720–3727.
- 5) T. Honbo, Y. Ono, K. Suetsugu, M. Hara, A. Taborosi, K. Aoki, S. Nagano, M. Koyama, Y. Nagao*, Effects of Alkyl Side Chain Length on the Structural Organization and Proton Conductivity of Sulfonated Polyimide Thin Films. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2024, 6, 13217.