

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」
研究課題「界面超空間制御による超高効率電子デバイスの創製」

研究終了報告書

研究期間 2015年10月～2021年3月

研究代表者：一杉 太郎
(東京工業大学物質理工学院 教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

全固体電池や燃料電池等のデバイスにおいて、**固体/固体界面**近傍におけるイオンの移動を制御することが極めて重要である。しかし、その精緻な制御はいまだ難しい。その理由として、固体/固体界面を扱う過程で発展した半導体物理(固体物理)が、電場印加下におけるイオンの挙動を正確に記述できないということが挙げられる。したがって、固体物理をさらに発展させ、表面・界面科学に立脚した「**固体電気化学の学理構築**」が急務である。

それに向け、**実験グループ(東工大・一杉太郎)**と**理論グループ(東大・渡邊聡)**が密に連携する体制を構築した。そして、以下の研究項目に取り組んだ。

【1. 全固体電池の界面研究】

固体電解質/電極界面をイオンがまたぐ際の電気抵抗の低減が急務である。その発生メカニズムを明らかにすると共に、抵抗低減に向けた研究に取り組んだ。Li₃PO₄ 固体電解質と様々な正極材料(LiCoO₂, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂, LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 等)が形成する界面において、10 Ω cm²と小さな値を示すことを実証した(ACS Appl. Mater. Interfaces (2018) 2 報, ACS Appl. Energy Mater. (2020)等.)。

さらに、この界面においてプロトンが大きな影響を及ぼすことを明らかにし、低抵抗化メカニズムを理論グループと共に解明した(投稿準備中)。また、LiTi₂O₄ 表面の電子状態(Nature Comm. (2017))や、集電体/正極材料界面の電子状態(投稿済み)について、理論グループと共同で研究を進めた。

【2. 新型脳型メモリ開発】

全固体電池は、充電状態と放電状態の二値の**メモリデバイス**と見なすことができ、実際にメモリとして活用するには、容量を極力小さくすれば良い。そこで Ni 下部電極と固体電解質の界面のみにイオンを蓄積する超低消費電力型新型メモリの開発を進めた。さらに、ニューロモルフィックメモリとしての特性を明らかにした。理論グループは Ni 表面近傍における電子状態や構造を解明した。本研究は金属とイオン伝導体界面の微視的な理解につながる。

【3. 人工知能とロボットを用いたマテリアル研究(デジタルラボラトリ)】

材料研究の進め方を変革し、研究を加速することに取り組んでいる。**機械学習とロボットを用いた材料合成装置**の開発を進めた。そして、二つの実験パラメータを自律的に調整し、新物質を見つけ出すシステムを完成した。さらに、マテリアルビッグデータを集める仕組みを構築した。理論グループはベイズ最適化を担当し、少ない実験回数で最適化する技術開発に貢献した。



図 1 本研究の概要と構想

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 全固体電池の固体電解質/電極界面に関する研究概要:

ガソリンを燃料とした自動車から電気自動車へのシフトが鮮明になり、全固体電池への期待は高まる一方である。その実用化への鍵は、固体電解質/電極界面における抵抗の低減である。電気自動車に向けてより高電圧を発生する $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正極材料が注目されているが、界面抵抗低減についての明確な方策はなく、さらに低抵抗界面の実現性も不明であった。本研究では、 Li_3PO_4 固体電解質と $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の界面において極めて低い界面抵抗を実現した。さらに高速な充放電 (14 mA/cm^2) を実現した (ACS Appl. Mater. Interfaces (2018))。現在、複数社と全固体電池に関する共同研究を進めている。

2. 新型脳型メモリに関する研究

概要:

超低消費電力を特徴とする脳型メモリを開発した。ACS Appl. Mater. Interfaces (2019) に掲載され、プレスリリースを行った。合計 5 回の新聞報道があった。さらに、半導体オブ・ザ・イヤール 2020 半導体デバイス部門 優秀賞を受賞した。

3. 全固体電池および低消費電力デバイスに関する理論研究

概要:

微視的素過程・状態解明のための理論計算法開発とそれを応用した解析を行った。まず、固体電解質/電極界面では近傍数 Å の領域での格子間 Li イオン密度の変化が重要であることを明らかにした (Phys. Rev. Mater. (2020))。また、アモルファス Li_3PO_4 中の Li イオン移動を高精度に解析できるニューラルネットワーク原子間ポテンシャルの作成に成功し (J. Chem. Phys. (2017))、同じ手法を LiAu 合金および Li/Au 界面 (論文投稿中) や Au/ Li_3PO_4 界面 (論文執筆準備中) の解析にも応用して微視的な素過程を明らかにしつつある。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. 固体電解質/正極界面抵抗の低減技術

概要:

全固体電池の固体電解質/電極界面抵抗をアニールによって低減する方法を見出した。そして、理論グループによる第一原理計算も併用してそのメカニズムを解明した。大気や水に曝露した正極表面を用いた電池では界面抵抗が大きくなる。しかし、適切なアニールにより、界面近傍のプロトンが移動することが重要であることが分かった。

2. 人工知能とロボットを用いたマテリアル研究

概要:

機械学習とロボットを用いて、自律的に研究を進めるシステムについて、世界のトップレベルとなった。無機材料では世界最先端であり、多くの企業からコンタクトを受けている。本研究が JST-MIRAI で採択され、今後、企業も巻き込みながら発展させる予定である。ベイズ最適化のソフトウェア開発では理論グループ (特に、安藤康伸 博士 (AIST)) との連携が力を発揮した。実験グループだけでは、ソフトウェア開発は不可能であり、連携が重要であった。また、機械学習の適用により理論研究も高速化できた。機械学習を用いた原子間ポテンシャル (ニューラルネットワークポテンシャル) により、全固体電池や低消費電力デバイスに現れる複雑構造におけるイオン挙動等を、第一原理計算に匹敵する精度かつ第一原理計算より数桁速い速度で計算・解析できることを示した。この成果も、国内外の学会で多数講演に招かれる等、注目されている。

< 代表的な論文 >

1. Yoshinori Okada, Yasunobu Ando, Ryota Shimizu, Emi Minamitani, Susumu Shiraki, Satoshi Watanabe (理論グループ), and Taro Hitosugi (実験グループ)

“Scanning tunneling spectroscopy of superconductivity on surfaces of LiTi_2O_4 (111) thin films”

Nature Commun. 8, 15975 (2017).

概要:

固体/固体界面を理解するための第一歩は固体表面を理解することである。固体表面は固体/真空界面と見なすことができ、埋もれた界面を理解するための土台として、正確に表面を理解する必要がある。それにより、固体/固体界面の形成過程をも理解することができる。そこで本研究では LiTi_2O_4 電極材料の原子配列と電子状態を、原子レベル空間分解能で調べた(図2)。理論グループの計算と併せて特異な電子状態を議論した。

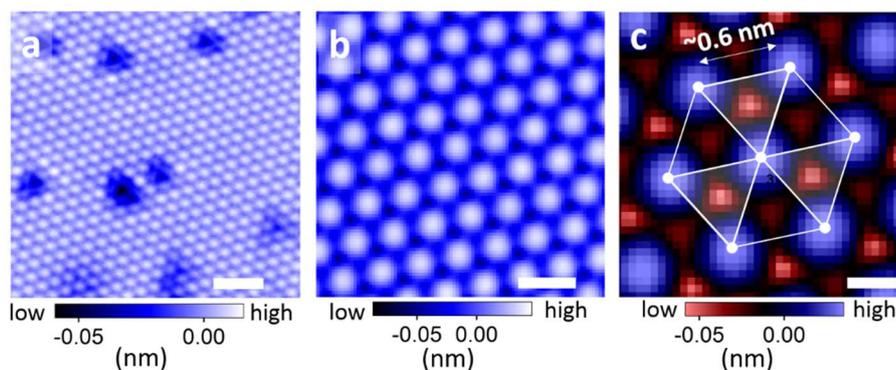


図 2 電池材料である LiTi_2O_4 の走査型トンネル顕微鏡 (STM) 像。(a) 広い範囲での観察像。平坦な表面が観察され、さらに、部分的に暗い箇所が存在する。(b) 平坦な箇所を拡大した像。三角格子が観察されていることがわかる。一つ一つの輝点が Ti 原子に対応していることが計算から分かった(渡邊グループとの共同研究)。(c) 輝点の間隔は 0.6 nm 程度である。

2. Ryota Shimizu, Shigeru Kobayashi, Yuki Watanabe, Yasunobu Ando (理論グループ), and Taro Hitosugi (実験グループ),

“Autonomous materials synthesis by machine learning and robotics”

APL mater. (2020) in press

概要:

自律合成システムについて、そして将来展望を perspective としてまとめた。無機固体材料について世界で初めての自律合成についての論文である。理論グループの支援によりベイズ最適化アルゴリズムによる条件最適化が可能になった。

3. Yuki Watanabe, Shigeru Kobayashi, Issei Sugiyama, Kazunori Nishio, Wei Liu, Satoshi Watanabe (理論グループ), Ryota Shimizu, and Taro Hitosugi (実験グループ)

“Low Energy Consumption Three-Valued Memory Device Inspired by Solid-State Batteries”

ACS Appl. Mater. Interfaces 11, 45150-45154 (2019).

概要:

低消費電力のメモリー動作を実証した。Ni と Li_3PO_4 の界面で極薄(約 7 nm)の NiO が形成し、それにより極小電池容量の全固体電池ができていることが明らかになった。理論グループと共に界面状態の解析を行った。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 「一杉」グループ

研究代表者:一杉 太郎 (東京工業大学物質理工学院 教授)

研究項目

- ・固体物理と電気化学の交差点を開拓する
- ・新型メモリ開発
- ・全固体電池の界面研究
- ・機械学習とロボットを用いたデジタルラボラトリの開発

② 「渡邊」グループ

主たる共同研究者:渡邊 聡 (東京大学大学院工学系研究科 教授)

研究項目

- ・第一原理計算を主とした理論計算による、電圧記憶不揮発性メモリーの動作原理解明
- ・電子・原子の振舞いの微視的解析に基づくナノ固体電気化学の構築

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について
国内外で多くの方々の協力を得ている。心よりお礼申し上げたい

- ・ 高エネ研・東北大学の組頭広志教授、堀場弘司准教授
(放射光を用いた光電子分光、吸収分光)、
- ・ 東京工業大学・平原徹准教授(光電子分光)
- ・ CROSS 中性子科学センター・杉山純博士(ミュオン)
- ・ 東京大学・福谷克之教授(核反応分析)
- ・ 産総研・白澤徹郎博士(放射光 X 線回折)
- ・ ダニエル パックウッド講師(機械学習)
- ・ 信州大学・手嶋勝弥教授、是津信行教授(稠密結晶試料提供)
- ・ 静岡大学・守谷誠講師(固体電解質試料提供、構造解析)
- ・ Max Planck Institute for Polymer Research (Mainz) ・Butt 博士
- ・ Seoul National University・Seungwu Han 教授(機械学習ポテンシャル)