

二国間交流事業 共同研究報告書

令和5年4月30日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

[日本側代表者所属機関・部局]
 国立大学法人 信州大学 学術研究院工学系
 [職・氏名]
 教授・是津 信行
 [課題番号]
 JPJSBP 120213209

1. 事業名 相手国: フランス (振興会対応機関: MEAE-MESRI) との共同研究

2. 研究課題名

(和文) 水系高電圧ナトリウムイオン電池における電極/電解質界面反応の能動的制御

(英文) Active control of mixed-anion surface electrode/electrolyte interface in aqueous high-voltage sodium-ion batteries

3. 共同研究実施期間 2021年4月1日 ~ 2023年3月31日 (2年0ヶ月)

4. 相手国側代表者(所属機関名・職名・氏名【全て英文】)

University of Montpellier, Institute of Charles Gerhardt Montpellier
 Associate Professor, Nicolas Louvain

5. 委託費総額(返還額を除く)

本事業により執行した委託費総額		950,000 円
内訳	1年度目執行経費	950,000 円
	2年度目執行経費	- 円
	3年度目執行経費	- 円

6. 共同研究実施期間を通じた参加者数(代表者を含む)

日本側参加者等	8名
相手国側参加者等	4名

* 参加者リスト(様式 B1(1))に表示される合計数を転記してください(途中で不参加となった方も含め、全ての期間で参加した通算の参加者数となります)。

7. 派遣・受入実績

	派遣		受入
	相手国	第三国	
1年度目			()
2年度目	1		2 ()
3年度目			()

* 派遣・受入実績(様式 B1(3))に表示される合計数を転記してください。

派遣: 委託費を使用した日本側参加者等の相手国及び相手国以外への渡航実績(延べ人数)。

受入:相手国側参加者等の来日実績(延べ人数)。カッコ内は委託費で滞在費等を負担した内数。

8. 研究交流の概要・成果等

(1)研究交流概要(全期間を通じた研究交流の目的・実施状況)

研究交流の目的:

信州大学が推進してきた「多元混晶系(高エントロピーセラミックス)表面形成技術」を基盤技術とし、第一原理計算や分子動力学計算に加えて、Prof. Louvain が中心とし開発した、オペランド全反射赤外分光スペクトル測定および二次元固体 NMR 測定を組み合わせることで、『実験+計測+理論計算』から俯瞰するアニオン超空間の視点より、電極/高濃度電解液界面におけるナトリウムイオンをより安全かつ高効率に輸送する異相界面反応場をモデル化する。特に、電極/電解質界面での溶媒和・脱溶媒和ナトリウムイオンの特異吸着・輸送の能動制御に取り組むことで、出力特性とサイクル特性を兼ね備える 3V 級高電位型水系ナトリウムイオン電池用正・負極活物質材料表面改質技術を蓄積する。本プロジェクトに参画する若手研究者とともに、ナトリウムイオン電池研究が世界で最も盛んな、フランスの RS2E ネットワークの若手研究者と協働し、頭脳循環型の有機的な研究ネットワークを構築することで、研究期間終了後に国内材料メーカ、電池メーカ、自動車メーカとも連携する『研究拠点形成事業(先端拠点形成型)』や『NEDO クリーンエネルギー分野における革新的技術の国際共同研究開発事業』を申請する研究体制体制を構築する。

実施状況:

2021 年度:

信州大学で開発した水系ナトリウムイオン電池用高電位正極材料における電解液界面反応ダイナミクスのオペランド FT-IR 解析を実施するため、令和 3 年 8 月と 10 月にフランスモンペリエ大学の Institute Charles Gerhardt Montpellier (ICGM)への渡航を計画していた。しかし、当初の想定に反し、新型コロナウイルス感染症の拡大が収まらず、渡航できなかった。研究遂行上、オペランド FT-IR 解析は不可欠であり、Web では代替できないため、相手国研究代表者と調整の結果、令和 4 年 8 月以降に延期することとなった。一方で、信州大学から試作した電極を ICGM に複数回郵送し、入構者数が制限されるなかで、Louvain Group によるオペランド FT-IR 解析実験を進めた。2 カ月に 1 回のオンラインミーティングによるディスカッションとマイルストーンの管理に努めた。特に、ディスカッションの中で、電解液の影響や自立電極の可能性など、現象理解に適した実験条件について議論し、実証したことは、当該研究の学術的独自性を高める上で、非常に有益な成果が得られた。

2022 年度:

21 年度から継続して、研究を進めた。当初予定した以上の結果が得られた。現在、論文化を進めている。その他、モンペリエ大学あるいは ICGM と信州大学工学部間の共同研究をより円滑に推進するための手段として、MOU 締結に向けた議論を開始した。2022 年 12 月 12 日-16 日にかけて、Prof. Louvain と博士課程学生 1 名が信州大学に滞在し、セミナーを開催した。その後、相互の研究の進捗の報告および今後の共同研究の進め方について議論した。さらに、信州大学の書式を基に、MOU 締結に向けた契約書類の素案を作成した。

その他、Prof. Louvain が計測した X 線吸収分光データを信州大学が解析するとともに、先方大学院生に解析方法を指導した。2022 年 3 月 5 日から 10 日にかけて是津教授が ICGM に滞在し、記載されたセミナーでは是津教授が講演をおこなった。その他、次期以降の共同研究の内容について議論し、合意した。さらに、博士課程学生 1 名の外部博士論文審査員の依頼を受け、承諾した。その他、現地博士課程学生 2 名のヒアリングをおこない、2024 年 4 月から博士研究員として信州大学で勤務することに決まった。また、ICGM の責任研究者を交えて MOU 締結に向けて議論し、概ね合意に至った。ICGM は国立研究所であることから、モンペリエ大学との

締結にするかは、継続審議となった。大学間でのMOU締結が見込めること、若手研究者の交流が本格化していることから、当該プロジェクトの目的は概ね達成できたと言える。

(2)学術的価値(本研究交流により得られた新たな知見や概念の展開等、学術的成果)

充電時におこる不可逆的相転移反応による容量低下は、ナトリウムイオン電池正極固有の課題であった。本研究中で、当該課題を解決する一つの材料を見出すことができた。同様のコンセプトを他の正極材料に適用しても同様の結果が得られたことから、汎用的に適用できる可能性が高い。XRDやXAFSなどの各種オペランド計測により、不可逆的相転移が抑制されることを証明するデータは十分に得られている。現在、特許出願のための明細書を作成し、2023年4月中に出願予定にある。

オペランド FT-IR 計測により、信大材料では電解液界面におけるイオン交換反応が促進されることを明らかにした。さらに、電解液の吸着構造が変わっていることが反応効率向上に寄与している可能性を見出した。これらの結果は、いずれも世界初の結果と言える。現在、国際共著論文として投稿原稿を作成中であり、2023年5月中に投稿する予定である。

(3)相手国との交流(両国の研究者が協力して学術交流することによって得られた成果)

MOU の締結に向けた動きの加速化や、国際共同研究加速基金(海外連携研究)の申請にむけた取り組みが活発化された。その他 RS2E ネットワークの若手研究者複数名からの博士研究員の募集があるなど、より円滑に共同研究を行うための環境の構築が進んだ。

(4)社会的貢献(社会の基盤となる文化の継承と発展、社会生活の質の改善、現代的諸問題の克服と解決に資する等の社会的貢献はどのようにあったか)

電池材料の表面処理技術の重要性を日本とフランスの両国で浸透させることができたように思う。フランスでは、それまで見向きもされなかった技術ではあったが、2022年後期の RS2E ネットワークのプロジェクト課題では、大きく取り上げられていることから、本研究による成果の波及効果は大きかったと言える。

(5)若手研究者養成への貢献(若手研究者養成への取組、成果)

博士研究員として申請者の研究室で当該プロジェクトに参画した Youn Charles-Blin 氏はフランス国内企業に就職し、主任研究員として電池材料開発に取り組んでいる。その他、申請書の研究室で修士号を取得した学生は全員電池に関連する企業に就職し、現在も電池研究を行っている。双方の研究室で、互いに信頼関係を構築できており、共著論文の執筆に至っていることから、当初予定していた若手研究者養成の取組目標は達成できたと言える。実際に、博士課程学生 1 名の外部博士論文審査員の依頼を新たに受けたこと、現地博士課程学生 2 名のヒアリングをおこない、2024年4月から博士研究員として信州大学で勤務することに決まったことは、目標達成を証拠づけることと言える。

(6)将来発展可能性(本事業を実施したことにより、今後どのような発展の可能性が認められるか)

国際共同研究加速基金(海外連携研究)や、JSR-CREST-ANR への申請と、大学間協定 MOU の締結の可能性が行われる予定である。

(7)その他(上記(2)~(6)以外に得られた成果があれば記載してください)

関連技術が製品化され、富士フィルム和光純薬から研究用試薬として販売が 2024年3月22日から始まった。