

特集 広がる加速器の利用 中性子

加速器中性子源の利用

蓄電池および関連材料研究への中性子線の応用

米村 雅雄*^{1,2}

Application of Neutron Beams to Studies of Battery and Related Materials

Masao YONEMURA *^{1,2}

Abstract

Neutron diffraction techniques were used for the studies of battery and related materials. The static crystal structure of super lithium ionic conductors as a solid-state electrolyte are very precious information to improve their lithium conductivity. The highest super lithium ionic conductor, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ was discovered in 2011. Its unknown structure was determined by neutron diffraction. This determined structure was led to the improved materials ($\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$, $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$) which have higher values of the lithium ionic conductivities. Furthermore, a fabricated all-solid-state cell based on the developed lithium conductors showed outstanding battery performances against ones of the current commercialized battery. In addition, an *operando* diffraction technique on the new developed neutron diffractometer dedicated for battery study in J-PARC, was developed to understand the structural changes of cathodes and anodes during charge–discharge processes in battery. By this technique, relaxation process after a high discharge rate and inhomogeneous structural changes depended on the discharge rates were observed. This information gave new understandings of battery reaction and opened the way for the development of a new advanced battery.

1. はじめに

近年、スマートフォンやノートパソコンの携帯型端末に加え、スマートウォッチやヘルスケアデバイス等のウェアラブル端末の普及は増加する一方である。そのため持ち運び可能な高エネルギー密度電池の重要性はさらに増している。さらに脱炭素社会を目指す社会的要求から、自動車の動力は電気駆動へと移行しようとしている。このように電池システムは人々の生活様式を一変させるほど大きなインパクトを与えてきたが、飛躍的な性能向上が未だ望まれている。

電池特性の改良や次世代（革新）電池の開発には、高度な分析手段が必要である。しかし現在の分析手法は、*ex situ* による分析手法が中心であり、この手法での電池特性改善はかなり限界に近づいている。そのためさらなる性能向上には、これま

でブラックボックスとして調べられてこなかった動作中の電池内部での反応解明が必要である。その1つの方法が動作環境下（*operando*）での電池反応の解明である。2009年よりNEDOによる革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（RISINGプロジェクト）で、蓄電池の高度解析手法の開発が行われた。RISINGプロジェクトでは、SPring-8やJ-PARCといった大型実験施設を活用し、蓄電池反応を時間と空間の階層構造として捉え、その解明のための分析技術開発を行った。その一環として、著者らはJ-PARC MLFのBL09に蓄電池研究専用の特殊環境中性子回折計（SPICA）を設計・建設し、コミッションングと並行しつつ、*operando* 測定技術開発を行った。その結果、電池内部の電気化学反応のリアルタイム観測に成功し、非平衡状態の電極構造変化を定性・定量的に分析する手法を開発した。本稿では、中性子を用いた蓄電池

*1 高エネルギー加速器研究機構 KEK, High Energy Accelerator Research Organization
(E-mail: yone@post.kek.jp)

*2 総合研究大学院大学 SOKENDAI, The Graduate University for Advanced Studies

および関連物質の研究を紹介する。

2. 電極材料と反応機構

リチウムイオン電池と呼ばれる二次電池は、正極と負極の組み合わせで、平均電位 3～4 V を発生させる。電池の電位は正極と負極材料中のリチウムイオンの化学ポテンシャルの差として観測される。リチウムイオン電池の正極材料には結晶構造で分けられる数種類の材料系があり、一般的には、層状岩塩型の LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{etc.}$) が用いられ、負極にグラファイトを組み合わせ、**図 1** のような電池を構成する。現在のリチウムイオン二次電池は、この正負極材料の両方でインターカレーション（挿入）反応が利用されていることが特徴である。これはリチウムイオンがゲストとして宿主である電極材料から脱離・挿入する反応である。正極材料からリチウムイオンが脱離し、負極材料に挿入されることで充電され、その逆の反応で放電される。この反応は宿主材料の構造を大きく変化させず、可逆性に優れているため、充放電に優れた電池が構成できるようになった。

3. 中性子線と放射光の比較

本稿では蓄電池として、リチウムイオン二次電池を主に取り扱う。現在の蓄電池では、軽元素を可動イオンとして利用している。特に、水素、リチウム、酸素、フッ素などの軽元素は、放射光でも観測できる場合もあるが、重元素が軽元素近傍にある場合は観測することができない。これは放射光 X 線の散乱は電子雲との相互作用によるため、電子の数が少ないものほど観測が難しくな

るためである。一方で、中性子線の散乱は、核との相互作用によるため、例えば電子を持たないプロトンの位置を直接観測することも可能である。**図 2** に実験室系 X 線と中性子線で原子がどのように見えるかを比較したフーリエマップを示す。フーリエマップは、結晶内の原子の存在位置を等高線図で表現した図である。遷移金属のマンガンは、X 線と中性子ともにその位置が確認できる。一方で、X 線回折法では、軽元素の酸素は辛うじて位置を確認できるが、リチウム位置はほとんど確認することができない。しかし**図 2** の右図のように、中性子では、軽元素、重元素に関わりなくその位置を観測できる。リチウムイオン二次電池においては、可動イオンとなるリチウムイオンの構造内での分布とその量が、重要な情報となるため、手軽な X 線の構造解析に加え、中性子線による構造解析が重要となる。

中性子線の別の特徴は、低いエネルギーでありながら、高い透過性をもつことである。波長 1 Å の波が、中性子では 81.8 meV であるのに対して、X 線では 12.4 keV のエネルギーとなる。このため、中性子線は、観測対象を物理的に損傷させずに分析できる。また蓄電池は金属容器内に電極、電解液等を密閉した形で製造されるため、金属容器内を観察するための高い透過性が必要になる。中性子線は低エネルギーでありながら、数 mm～数十 mm の金属内にも侵入できる。そのため、蓄電池の長寿命化等の技術的問題に対して、中性子線は長期間にわたる経時変化を同一の蓄電池セルで観測できるなど、分析手段としてのアドバン

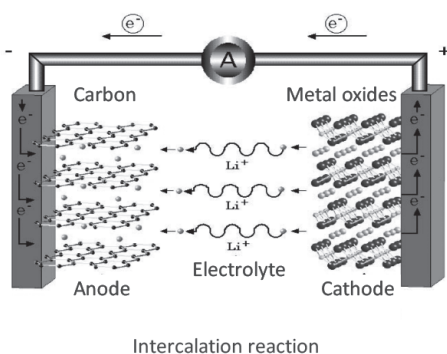


図 1 リチウムイオン二次電池の典型的な電池構成。

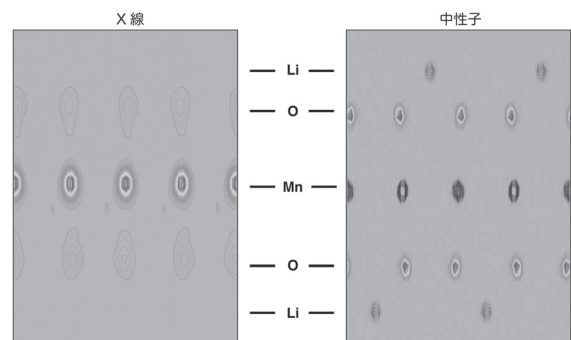


図 2 X線と中性子によるリチウムマンガンスピネルのフーリエマップ。各イオンの存在位置を等高線で示している。

ページがある。

4. 中性子線を使った蓄電池研究

中性子線を利用した蓄電池研究は多岐にわたる。弾性散乱の一つである中性子回折法によるデバイス内の各電極や固体電解質等の材料の構造と組成とそれらの基礎物性との対応関係に加え、構造中のイオン拡散経路の可視化など電池特性に深く関わる固体中のイオン拡散現象の解明が行われている。その他、反射率やイメージング技術を利用した界面やマクロな変化を分析する研究も活発になっている。また準弾性散乱を用いることで、リチウムイオンのダイナミクスを研究することができ、イオン導電経路内で、実際にどのようにイオンが拡散するかを詳細に解明することができる。またデバイスの場合、正負極材料の組み合わせや電極の厚さ、電解液の種類などで、電池特性は大きく変わる。この電池特性の変化は、回折法では電極材料構造と構成元素の組成の違いとして観測することができ、本稿では特に中性子回折法を用いた研究について紹介する。

4.1 新規固体電解質探索への応用

現在使われているほとんどの蓄電池は、電解液が用いられている。この電解液は、電解質と非水有機溶媒で構成されている。既存のリチウムイオン二次電池は特性も安定しており、これまでこの有機溶媒系電解液を超える物質が存在しなかったため、様々な安全対策を施して有機溶媒電解液を利用したリチウムイオン電池が市販されてきた。それでも近年、製造過程の不備等から電池の発火事故が起きている。有機溶媒が電解液として利用される背景には、リチウムイオン電池の高エネルギーという特徴が関係している。市販されているリチウムイオン二次電池は平均電位が3.7 Vと非常に高い。しかし、より安全と考えられる水系電解液は電圧耐性が低く2 V前後までしか電位窓がないため現在のリチウムイオン電池には利用できない。今後、リチウムイオン二次電池の信頼性を高めていくには、可燃性の有機溶媒から不燃性の固体電解質へと移行することが必要である。さらに信頼性だけでなく、全固体化することで、さらに高エネルギー密度化も期待できるため研究開発が活発になっている。

しかし、固体電解質として利用できるイオン導

電体が存在しないという大きな問題がある。有機溶媒系電解液のイオン導電率は10 mS/cmと高い。一方で10年ほど前まで、固体電解質として使われるリチウムイオン導電体は、イオン導電率が0.01 ~ 1 mS/cm程度の材料しか存在しておらず、高い導電率を示すイオン導電体の材料探索から始めなければならなかった。図3にリチウムイオン導電体の材料探索の歴史を示した。

リチウムイオン導電体の探索は1970年代から始まり、現在に至る。最初の20年ほどを第1世代と名付けた。この時代に $10^{-3} \sim 10^{-7}$ S/cmの幅広いリチウムイオン導電率を示すイオン導電体が発見された。しかし、いずれも化学的安定性が低く、電位窓も狭く実用的な固体電解質としては利用されなかった。第2世代の固体電解質として1990年代以降、数mS/cmの導電率を示し、電位窓も5 V程度までであるイオン導電体が発見された。特に菅野らは、2000年前後に、LISICON (Lithium Super Ionic CONductor) と呼ばれる酸化物リチウム超イオン導電体の物質群をベースに、硫化物にも同様の物質群があることを発見し、Thio-LISICONと名付けた。この物質群は電位窓も広く、固体電解質として利用した全固体電池が製作された。しかしこの物質群は数

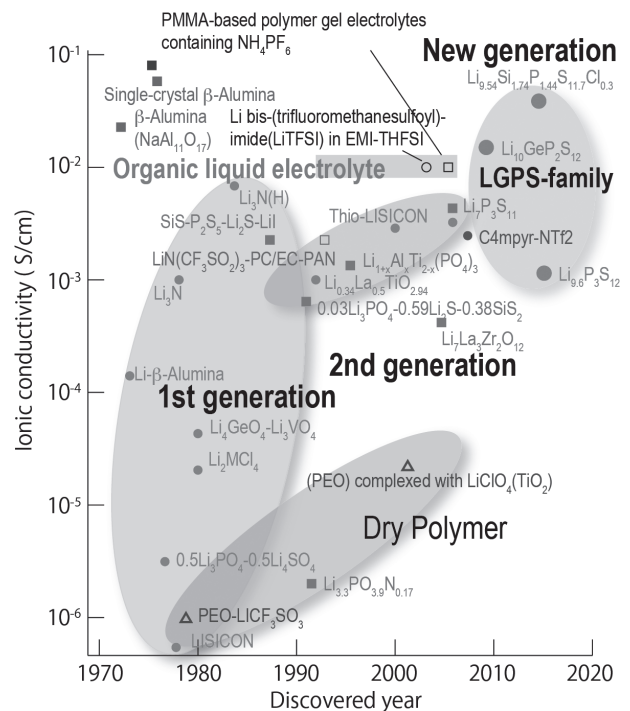


図3 リチウムイオン導電体材料探索の歴史。

mS/cm と有機溶媒電解液に比べ桁低く、全固体電池としての最適化も不十分だったため、全固体電池として動作したが、既存電池と比較すると性能は十分ではなかった。

菅野らのグループは精力的な物質探索を系統的に続け、2011年に 1.2×10^{-2} S/cm という電解液と同等のイオン導電率を示す新規材料 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) を報告した。LGPS系は、Thio-LISICON とほぼ同様の組成であり、 Li_4GeS_4 と Li_3PS_4 の固溶体である。しかし、どちらの端成分とも異なる新しい結晶構造相として発見された。そのため、発見当初は結晶構造が全く分からず、未知構造解析を行う必要があった。未知構造解析の詳細は省略するが、放射光 X 線の回折図形を FOX というプログラムで解析することで、 $(\text{Ge}, \text{P})\text{S}_4$ で形成される骨格構造を求めることができた。得られた結晶構造を図 4 に示す。この結晶構造を元に、J-PARC MLF BL08 Super HRPD による中性子回折実験により、リチウムイオンを含む結晶構造を解明することができた。

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の結晶構造は、 LiS_6 八面体と $(\text{Ge}, \text{P})\text{S}_4$ 四面体が稜を共有した一次元鎖が PS_4 四面体を介して結合している構造となっている。中性子回折実験から得られたリチウムイオン位置は結晶学的には 4 つの異なるサイト (対称性の位置) に存在し、結晶学的に $16h$, $8f$ と呼ばれる二つの異なる位置に存在するリチウムイオンの原子変位パ

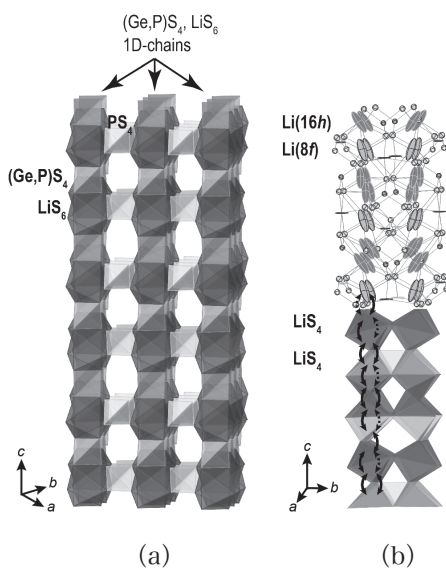


図 4 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の結晶構造.

ラメータが、図 4 (b) に示すように c 軸方向に大きく広がった。この結果から高いリチウムイオン導電が c 軸方向にリチウムイオンが一次元拡散することで発現している可能性を示した。このリチウムイオン拡散経路を可視化するために、マキシマムエントロピー法 (MEM) による解析を行った。その結果を図 5 に示す。図 5 (a) に LGPS のリチウムイオンの核散乱長密度分布を示している。この図は、リチウムイオンの存在確率に対応している。 c 軸方向にリチウムイオン導電経路があることが確認でき、予想されたように一次元のリチウムイオン導電経路を明確にできた。LGPS を利用した全固体電池を $\text{LiCoO}_2/\text{LGPS}/\text{In}$ の構成でテストセルを組み、充放電特性を測定した結果、十分な電池特性が得られ、デバイス化への期待が高まった。一方で、デバイス化する場合、特性を引き出すため電極材料とのマッチングをよくする必要があり、電解液の代用としては LGPS だけでは材料系として不十分で、新しい材料の探索も引き続き必要であった。例えば、LGPS 内にはゲルマニウムという高価な元素を使っているために、実用的にはゲルマニウムフリーな材料が求められる。さらにゲルマニウムが存在すると負極での強烈な還元雰囲気での耐性が十分でないため、やはりゲルマニウムフリーの材料探索が必要であることなどの理由からも、有機溶媒電解液と同等以上のイオン導電率を示すイオン導電体の物質探索は引き続き必要であった。

加藤と菅野らは、リチウムイオン導電率を向上させるために、リチウムイオンが一次元拡散する LGPS に対して、三次元拡散が可能な材料探索を

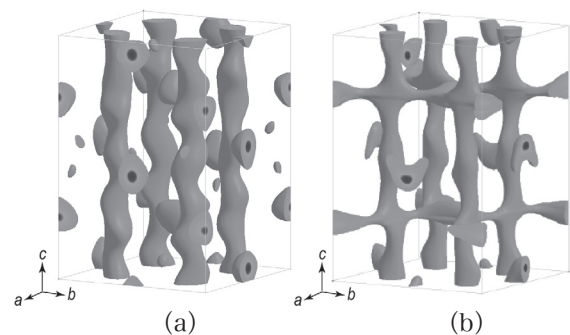


図 5 室温における (a) $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) と (b) $\text{Li}_{0.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ (LSPSC) のリチウム原子の核散乱長密度分布.

行い、ゲルマニウムフリーな組成で硫黄位置に塩化物イオンを固溶させた $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ (LSPSC) とゲルマニウムフリーで硫化物の $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ (LPS) を発見した。LSPSC のイオン導電率は LGPS の 2 倍に達した。LSPSC のイオン導電経路は、J-PARC MLF BL20 iMATERIA によって測定された回折図形の MEM 解析により図 5 (b) に示すように、室温で三次元拡散 (LGPS と同様の c 軸に沿った導電経路に加えて、 ab 面上での拡散経路が発現) していた。この三次元拡散は、LGPS では高温でのみ確認されており、高温での LGPS の導電機構が室温で実現したため LSPSC の室温での導電率が高いと考えられる。この導電率の高さは、少量の塩化物イオンが骨格構造の一次元のチェーンである LiS_6 八面体と $(\text{Si}, \text{P})\text{S}_4$ 四面体を繋ぐ PS_4 四面体の硫黄と置換したことが影響したと考えている。

これまでに発見された LSPSC, LGPS, LPS で構成した全固体セラミックス電池も試作された。この新しい電池では、これまで 1 つのデバイスでは発現し得なかった高い電流密度が得られるキャパシターと大きな電気量を貯める蓄電池の両方の特性を併せ持つ電池特性が得られた。一例を示すと、 100°C で 1500 C (2.4 秒で放電しきる電流値で放電するレート) という非常に高いレートで放電動作が可能である。そのほか、開発した全固体電池は -30°C の低温から 100°C の高温まで、一般的なリチウムイオン電池の限界値の 3 倍以上の出力が可能であることが明らかになった。さらに、出力を維持したまま従来のリチウムイオン電池の 2 倍以上のエネルギーを取り出すことができるなど優れた特性を示した。さらに 1000 サイクルの充放電可逆性も達成し、実用電池に匹敵する耐久性を兼ね備えていることを明らかにした。

中性子回折実験により、材料の導電経路や (本稿では省略したが) 導電経路内でのリチウムイオンの拡散機構を詳細に解明することができ、物質探索プロセスに対して構造学的な情報をフィードバックし、次世代の材料の材料設計に役立つ情報を提供することで、この分野の研究に貢献している。これらの成果は、文献 1) および 2) に掲載された。

4.2 蓄電池の動作環境下 (*operando*) 測定

リチウム二次電池の研究は、1980 年代から現在のリチウムイオン二次電池の構成となり、1990 年市販され、現在まで研究開発が継続し、未だにその特性は向上している。しかし、各蓄電池材料の改善等による電池特性の改良は限界に達している。それは、分析手段の限界という言い方もできる。現在の分析手法は、一般に *ex situ* による分析である。一旦反応を止め、電池を分解し、電極を取り出して調べる *ex situ* による分析手法は簡便で有用な結果も得られるが、一方で電極を取り出すまでの過程で、経時変化や化学処理が加わり、蓄電池反応に伴う変化と区別するのが難しくなる。そのため、その場もしくは非破壊という意味で使われる *in situ* 測定や、動作環境下を再現して測定する *operando* 測定が必要となる。そのような必要性から、J-PARC MLF BL09 SPICA は、RISING プロジェクトのサポートにより、電池研究のための動作環境下で起こる構造変化をリアルタイムに観測することを主目的とした世界で初めて中性子回折計として設計・建設された。中性子の高い透過性を活用し、金属容器内で起こる蓄電池反応をリアルタイムに計測することを現在継続的に実施し、特に 1 つのセルに対して充放電を繰り返し、充放電サイクルに伴う電池の劣化機構の解明など、電池反応を解明し改良するための課題に取り組んでいる。図 6 に *operando* 測定で得

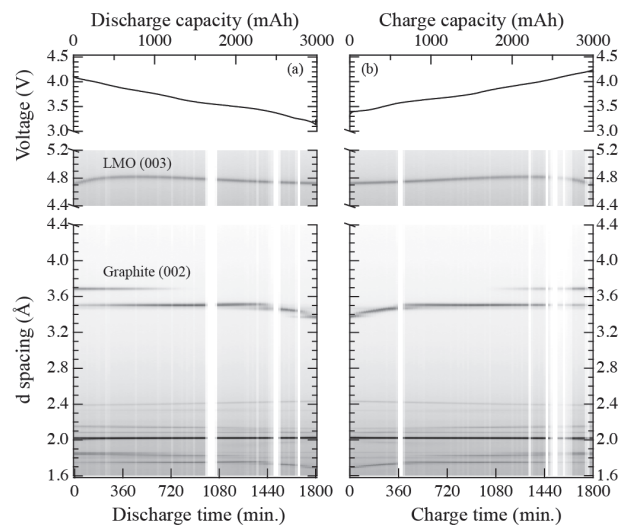


図 6 リアルタイム観測した充放電時の電極材料の回折図形。電気化学反応により正負極の構造が変化する様子を観測した。

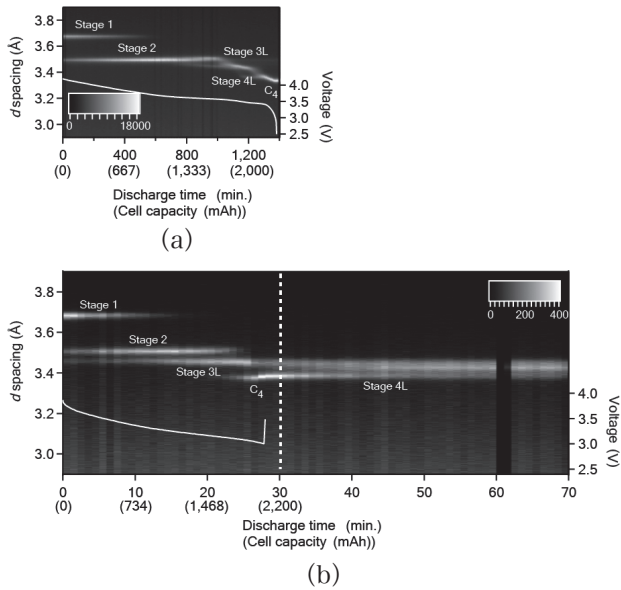


図7 放電レート違いによる負極電極材料(グラファイト)の回折図形. (a) 0.05 C と (b) 2 C.

られる電池内部の電極の構造変化を示す。横軸が放電および充電時間で、縦軸は結晶の面間隔を示している。所々データが欠損するのは、加速器の停止等で中性子発生が停止したことによる。正極(LMO)と負極(グラファイト)が、充放電により連続的に変化している様子を観測できており、この広い d 領域の回折図形を分析することで充放電中のリチウムイオンを定性・定量的にトレースすることができる。operando 測定で観測した放電レートに対する負極のグラファイトの構造変化の依存性を図7に示す。図7(a)に示したのは0.05 C (20時間放電)の非常にゆっくりとした放電時の構造変化である。グラファイトは層状化合物で、層間にリチウムイオンが挿入するが、ランダムに挿入されるのではなく、ステージ構造と呼ばれる構造を形成する。Stage 1とStage 2は共存する領域があり、Stage 3とStage 4はそれぞれ独立して存在し、放電末期にグラファイトまで変化していることが分かる。一方、図7(b)は40倍速い2 C (0.5時間放電)の非常に高速な放電過程では、全く異なる構造変化を示した。このレートでもStage 1とStage 2は共存する領域があるが、Stage 3Lもかなり広い範囲で共存した。その後、Stage 4が現れる前にグラファイトが現れた。このように高速放電時には、負極内で不均一に反応進行していることが明らかになった。その

後、白い破線で示した放電終了後も緩和反応が継続し、Stage 3LとグラファイトがStage 4Lへと変化する様子が観測できた。このようなダイナミックな電池反応変化は、operando 測定でしか観測できず ex situ 測定では不可能である。今後も動作環境下での構造変化を解明し、電池特性の向上に向けた指針として、電池開発へとフィードバックすることを目指す。

operando 測定には、安定した加速器の運転が欠かせない。これまで安定した加速器の運転により、operando 測定が実施できている。しかし予期せぬ加速器の停止等により、少なからずデータが欠損する場合がある。試料調製に数ヶ月を要することもあり、今後も安定した加速器の運転を期待している。これらの成果は、文献3)に掲載された。

謝 辞

固体電解質および全固体セラミックス電池研究はトヨタ自動車、東京工業大学、KEKの共同研究による成果である。また特殊環境中性子回折計(SPICA)の開発は、NEDO革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)において実施し、中性子散乱実験はKEK中性子利用S型実験課題(課題番号:2009S10)により実施されたものである。関係各位に深く感謝する。

参考文献

- 1) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui, A lithium superionic conductor, *Nature Materials*, **10**, 682-686 (2011).
- 2) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba and R. Kanno, High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nature Energy*, **1**, 16030 (2016).
- 3) S. Taminato, M. Yonemura, S. Shiotani, T. Kamiyama, S. Torii, M. Nagao, Y. Ishikawa, K. Mori, T. Fukunaga, Y. Onodera, T. Naka, M. Morishima, Y. Ukyo, D. S. Adipranoto, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, K. Suzuki, M. Hirayama and R. Kanno, Real-time observations of lithium battery reactions—operando neutron diffraction analysis during practical operation, *Scientific Reports*, **6**, 28843 (2016).