

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05061

研究課題名（和文）中性子・放射光X線散乱を用いた充放電中の蓄電池の伝導イオンの時空間流れの解明

研究課題名（英文）Elucidation of the spatiotemporal flow of conductive ions in storage batteries during charging and discharging using neutron and synchrotron X-ray scattering

研究代表者

福永 俊晴（Fukunaga, Toshiharu）

京都大学・複合原子力科学研究所・名誉教授

研究者番号：60142072

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：J-PARC/MLFの中性子散乱装置群を用いて、全固体電池の充放電中の正極、負極そして固体電解質の原子配列の可視化を目指すとともに、原子レベルの伝導イオン経路の解明とその伝導イオンの動きも直接観察した。研究成果として、特に高いイオン伝導特性を示すBaF₂-SnF₂系やCaF₂-BaF₂系フッ化物の固体電解質中のフッ素イオン伝導経路を中性子回折から得られた結晶構造のMEM解析やRMC解析を行い、原子レベルで解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代型蓄電池の研究の一環として、フッ化物系全固体電池の研究は社会的意義が大きい。特に、全固体電池に欠かせない固体電解質中のイオン伝導の知識は、新しい固体電解質を見出すための重要な情報であると考えている。高いイオン伝導特性を有する固体電解質の原子構造を解明し、その原子構造内をイオンがどのような経路で移動するかを解明することができれば、さらにイオン伝導特性を持つ固体電解質を開発する糸口が見出せると考えている。それ故、本研究の成果である原子レベルのイオン伝導経路の解明は学術的な意義ばかりでなく、革新的電池開発に向けた社会的意義が大きいものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Using the neutron scattering instruments at J-PARC/MLF, we aimed to visualize the atomic arrangement of the cathode, anode, and solid electrolyte during charging and discharging of all-solid-state batteries, as well as to elucidate the conduction ion pathways at the atomic level and directly observe the movement of the conduction ions. The results of the research are as follows: The fluorine ion conduction pathways in the solid electrolytes of BaF₂-SnF₂ and CaF₂-BaF₂ fluorides, which exhibit particularly high ionic conduction properties, were elucidated at the atomic level by MEM and RMC analysis of the crystal structures obtained from neutron diffraction.

研究分野：材料物性

キーワード：中性子散乱 X線回折 原子構造 イオン伝導 電池材料 MEM解析 RMC解析 熱分析

1. 研究開始当初の背景

現代社会の基盤を支える必要不可欠なキーテクノロジーである蓄電池の用途は、携帯電話などの小型機器から電気自動車や家庭用蓄電システム等の大型機器へ拡大しており、その研究開発は世界的規模の競争となっている。特に、全固体蓄電池 [正極活物質(+) | 固体電解質 | 負極活物質(-)] の開発は、すべて不燃性の無機材料から構成されているため、蓄電池の大容量化、高出力化、特に安全性の向上で注目されている。しかしながら、電池性能は日々向上している一方で、想定される理論エネルギー密度には未だ到達しておらず、その能力をフルに引き出せてはいない。この問題を根本的に解決するための1つの指針は、全固体蓄電池内を流れる伝導イオンの高速化、すなわちイオン伝導度の向上であると考えられる。それ故、伝導イオンの流れを知り、原子レベルでのイオン輸送現象を正確に理解するため、従来の電気化学測定手法に加えて、新しい実験方法や解析法との融合やその展開が必須であり、次世代型革新的蓄電池開発のためにも強く期待されている。

2. 研究の目的

本研究では、大強度陽子加速器施設/物質・生命科学実験施設 (J-PARC/MLF、茨城県東海村) で稼働している第4世代中性子回折装置 SPICA を含む世界トップクラスの中性子散乱 (回折) 装置群と最新鋭オペランド実験機器を活用し、電池性能をフルに引き出すための“伝導イオンが高速で移動できる固体構造及び固-固界面構造”を明らかにする。そのため、全固体蓄電池に対して、オペランド中性子散乱 (回折) 実験を行い、充放電中の固体構造及び固-固界面構造を精密に可視化すると共に、伝導イオンの動きも直接観察する。さらに、得られた構造情報と新しいイオン伝導経路可視化技術を駆使し、充放電中に変化する固体内のイオン伝導経路と、固-固界面内のイオン伝導経路を可視化し、次世代型全固体電池の開発を目指すことを目的とする。

3. 研究の方法

本研究は、J-PARC の MLF 施設の BL21 の全散乱装置 (NOVA)、BL09 の第4世代型中性子回折装置 (SPICA)、BL08 の超高分解能中性子回折装置 (SuperHRPD)、そして BL02 の中性子準弾性散乱装置 (DNA) を主に利用して、蓄電池の正極材料・負極材料、そして固体電解質 (超イオン伝導材) の構造観察を行う。すなわち、蓄電池の充・放電中の *in situ & operant* 回折・散乱実験を行い、時間にもなう構造変化、ならびにイオンの位置とその時間変位を明らかにする。そして、回折・散乱データを基にした3次元モデル構造を構築し、結晶固体電解質ではマキシマムエントロピー (MEM) 法を用い、歪んだ結晶固体電解質やガラス状固体電解質に対しては我々が独自に開発したボンドバレンスサム (BVS) 法をさらに高度化した解析法を用いて、イオンの伝導経路の視覚化と物理的解明を行う。さらに、中性子準弾性散乱装置 (DNA) を用いたイオン拡散・運動の研究も展開し、時間・空間変化に対する「4次元解析」を展開する。

4. 研究成果

フッ化セリウム (CeF_3) 中の Ce をアルカリ土類金属 (Ca, Sr, Ba) によって一部置換することで、高いイオン伝導度を示すことが知られている。本系は、次世代蓄電池の有力候補の1つであるフッ化物電池の固体電解質として期待されている。しかしながら、アルカリ土類金属のドーパ量と電気伝導度や構造との関係については未だ不明な点が多い。本研究では、Ca ドープ量が異なる $(\text{CeF}_3)_{1-x}(\text{CaF}_2)_x$ フッ化物イオン導電体を作製し、大強度陽子加速器施設物質・生命科学実験施設 (J-PARC MLF) の超高分解能中性子回折装置 (BL08 SuperHRPD) を用いて、本系の電気伝導度及び構造について調べた。

メカノケミカルミリング法および熱処理により作製した $(\text{CeF}_3)_{1-x}(\text{CaF}_2)_x$ 試料を用いて交流インピーダンス測定を行った。また、J-PARC MLF の BL08 SuperHRPD を用いて中性子回折実験及び結晶構造解析 (リートベルト解析) を行った。 $(\text{CeF}_3)_{1-x}(\text{CaF}_2)_x$ の電気伝導度の温度変化を図1に示す。Ca ドープ量 (x) が $x=0.1$ 付近で最も高い電気伝導度をもつことがわかった。一方、X線回折データによる結晶構造解析から格子定数の変化について調べた結果、主相 (Tysonite 型構造) の Ca 置換による格子定数変化から、 $(\text{CeF}_3)_{1-x}(\text{CaF}_2)_x$ の Ca 置換量の限界値は $x=0.07$ であることが明らかになった。それ故、 $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$ の電気伝導度は Ca ドープ量が $x=0.1$ 付近で最も高い電気伝導度をもつが、単相を維持できる固溶限界は $x=0.07$ 付近であることから、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ は Tysonite 型構造をもつ主相に加えて、螢石型構造をベースとする副相が少量含まれていることが分かった。

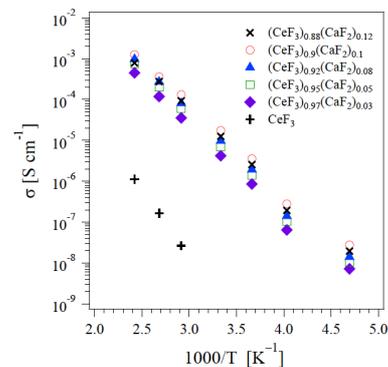


図1. $(\text{CeF}_3)_{1-x}(\text{CaF}_2)_x$ の電気伝導度の温度変化

次に、 $(\text{BaF}_2)_x(\text{SnF}_2)_{1-x}$ 試料では、 $(\text{BaF}_2)_{0.47}(\text{SnF}_2)_{0.53}$ は、最も低い活性化エネルギー ($E_a=17.9\text{kJ/mol}$) で最も高い電気伝導度 ($\sigma=4.1 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$, 室温) を示した。中性子回折による構造解析の結果、 $(\text{BaF}_2)_{0.47}(\text{SnF}_2)_{0.53}$ は、図2に示すような正方晶構造(T相)と残留量の立方晶構造(C相)から構成されていることがわかった。

T相は $[-\text{SnSnMMSnSn}-]$ 層状構造($M=\text{Ba}_x\text{Sn}_{1-x}$)を持ち、3つの非等価フッ素サイト:F1、F2、F3を持っていることが分かった。さらに、フッ素の異方性温度因子の広がりから $[-\text{F1-F3-F1}-]$ 経路がフッ化物イオン伝導に寄与しており、M層とSn層の間の「 $-\text{F1-F3-F1}-$ 」ジグザグネットワーク(図3)が3次元的な高速Fイオン拡散において重要な役割を果たしていることがわかった。

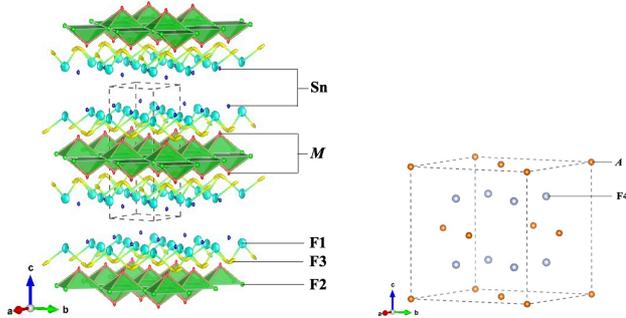


図2. 正方晶構造(T相)と残留量の立方晶構造(C相)

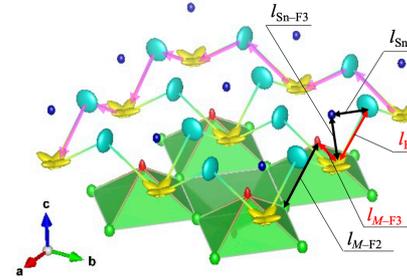


図3. T相の概略図と「 $-\text{F1-F3-F1}-$ 」ジグザグネットワーク

さらに、最近の研究で、熱プラズマを用いて合成された準安定 $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$ 化合物は、フッ化物イオン伝導性全固体電池の固体電解質として有望であることが分かった。図4に $(\text{CaF}_2)_x(\text{BaF}_2)_{1-x}$ の電気伝導特性を示す。

$(\text{CaF}_2)_x(\text{BaF}_2)_{1-x}$ の $x=0.5$ 程度の相関乱れの程度は、 CaF_2 や BaF_2 よりも5桁以上大きい、 $(\text{CaF}_2)_x(\text{BaF}_2)_{1-x}$ におけるフッ化物イオンの輸送機構は明らかにされていない。そこで、われわれは中性子回折解析により $(\text{CaF}_2)_{0.48}(\text{BaF}_2)_{0.52}$ の局所原子配置とフッ化物イオンの伝導経路を明らかにした。

さまざまな $(\text{CaF}_2)_x(\text{BaF}_2)_{1-x}$ 試料の中で、 $(\text{CaF}_2)_{0.48}(\text{BaF}_2)_{0.52}$ は最も高い伝導度と最も低い活性化エネルギーを示している。本研究ではリートベルト精密化と最大エントロピー法により、フッ化物イオンの波状拡散経路「 $-\text{F1}-\square\text{F}-\text{F1}-$ 」の同定に成功した(図5)。F1は4個のCa及び又はBa原子から構成されるTユニット内のフッ化物イオンの規則的なサイト(すなわち、 $(1/4, 1/4, 1/4)$ 原子位置)を示し、 $\square\text{F}$ 格子間サイトは6個のCa及び又はBa原子から構成されるOユニット内の中心から外れた位置の空隙を示している。さらに、本研究では二体分布関数を用いた逆モンテカルロモデリングにより、150KにおいてもCa、Ba、F原子に対してフッ化物イオンの相関的な乱れが存在し、「 $-\text{F1}-\square\text{F}-\text{F1}-$ 」拡散経路におけるフッ化物イオンの移動度の増大が明らかになった。

本研究で得られた知見は、電気自動車や家庭用蓄電システムなど、大規模な応用が期待される次世代型全固体二次電池用固体電解質の開発のための基礎情報であり、この知識を有効に活用することによって次世代の革新型蓄電池の発展に大きく寄与するものと考えられる。

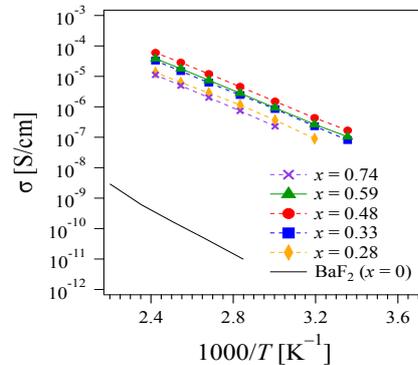


図4. $(\text{CaF}_2)_x(\text{BaF}_2)_{1-x}$ の電気伝導特性

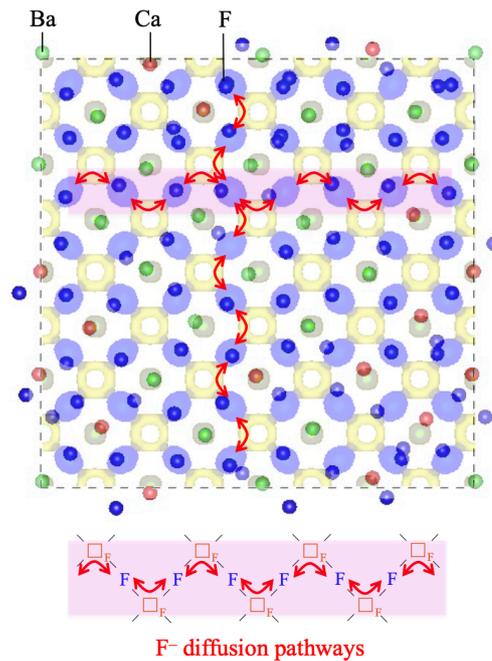


図5. $\text{Ca}_{0.48}\text{Ba}_{0.52}\text{F}_2$ ($x=0.48$) 構造におけるフッ化物イオン (F^-) の拡散メカニズムの模式図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Ken-ichi Okazaki,* Hirofumi Nakamoto, Toshiro Yamanaka, Toshiharu Fukunaga, Zempachi Ogumi, and Takeshi Abe	4. 巻 34
2. 論文標題 Examination of Morphological Changes of Active Materials for Solution-Based Rechargeable Fluoride Shuttle Batteries Using In Situ Electrochemical Atomic Force Microscopy Measurements	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem. Mater.	6. 最初と最後の頁 8280 - 8288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.2c01751	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kazuhiro Mori, Shuki Torii, Kenji Iwase, Takeshi Abe, and Toshiharu Fukunaga	4. 巻 127
2. 論文標題 Effects of Mixed Phases on Electrical Conductivities for (CeF3) _{1-m} (CaF2) _m Fast-Fluoride-Ion-Conducting Solid Electrolytes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 59 - 68
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c06732	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kazuhiro Mori, Atsushi Mineshige, Takuro Emoto, Maiko Sugiura, Takashi Saito, Kaoru Namba, Toshiya Otomo, Takeshi Abe, and Toshiharu Fukunaga	4. 巻 125
2. 論文標題 Electrochemical, Thermal, and Structural Features of BaF2 - SnF2 Fluoride-Ion Electrolytes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 12568 - 12577
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c03326	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 T. Ohashi, T. Hirano, K. Okazaki, T. Fukunaga, and T. Abe	4. 巻 899
2. 論文標題 Hysteresis of the charge transfer resistance between the charge and discharge processes obtained from electrochemical impedance measurements using a thin-film cathode for a lithium-ion cell	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Electroanal. Chem	6. 最初と最後の頁 115675
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jelechem.2021.115675	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tsuyoshi Takami, Takashi Saito, Takashi Kamiyama, Katsumi Kawahara, Toshiharu Fukunaga, Takeshi Abe	4. 巻 21
2. 論文標題 High fluoride-ion conductivity and fluoride-ion conductor/insulator transition in fluorinated hexagonal boron nitride	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Today Physics	6. 最初と最後の頁 100523
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtphys.2021.100523	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kazuhiro Mori, Yoshiyuki Morita, Takashi Saito, Takashi Kamiyama, Toshiya Otomo, Takeshi Abe, and Toshiharu Fukunaga	4. 巻 124
2. 論文標題 Structural and Electrochemical Properties of Tysonite $\text{Ce}_{0.95}\text{A}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ (A = Mg, Ca, Sr, and Ba): Fast-Fluoride-Ion-Conducting Solid Electrolytes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 18452-18461
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c05217	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 森 一広、鳥居周輝、安部武志、福永俊晴
2. 発表標題 CaドーピングCeF ₃ フッ化物イオン伝導体の電気化学特性と構造
3. 学会等名 日本金属学会 秋期講演大会 (171回)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森一広、嶺重温、斎藤高志、大友季哉、安部武志、福永俊晴
2. 発表標題 BaF ₂ -SnF ₂ 系フッ化物イオン伝導体のイオン伝導特性と構造
3. 学会等名 日本中性子科学会 第22回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 下田景士, 森田善幸, 野井浩祐, 福永俊晴, 小久見善八, 安部武志
2. 発表標題 CuF ₂ を用いたバルク型全固体フッ化物イオン電池の充放電特性評価
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森 一広, 嶺重 温, 斎藤高志, 大友季哉, 福永俊晴
2. 発表標題 Ba ₂ SnF ₂ 系フッ化物イオン導電性固体電解質の電気化学特性と構造
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡崎 健一, 福永俊晴, 小久見善八, 安部武志
2. 発表標題 電解液を用いたフッ化物シャトル型二次電池のモデル電極による反応機構解析
3. 学会等名 電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	森 一広 (Kazuhiro Mori) (40362412)	高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授 (82118)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	中村 秀仁 (Hidetoshi Nakamura) (60443074)	京都大学・複合原子力科学研究所・助教 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関