

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24710093

研究課題名(和文)大強度パルス中性子によるミリ秒オーダー構造観測技術の開発と蓄電池研究への応用

研究課題名(英文)Development of millisecond-order structural observation technique using most powerful pulsed neutron source and investigations for rechargeable batteries

研究代表者

森 一広 (Mori, Kazuhiro)

京都大学・原子炉実験所・准教授

研究者番号：40362412

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：大強度陽子加速器施設/物質生命科学実験施設(J-PARC/MLF)の中性子回折装置を利用して、リチウムイオン電池に関する研究を行うためのミリ秒オーダー構造観測技術及び中性子回折実験用充放電in situセルの開発を行った。また、中性子回折データから電池部材中のリチウムイオン伝導経路を視覚化するための新たな解析手法や中性子準弾性散乱によるリチウムイオンの動的挙動観測を行った。

研究成果の概要(英文)：Development of millisecond-order structural observation technique was performed using most powerful pulsed neutron source of the Materials and Life Science Experimental Facility, the Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC/MLF), and an in-situ cell was prepared for structural investigations of rechargeable batteries in operando. The conduction pathways of lithium ions in solids were predicted and visualized by combining reverse Monte Carlo (RMC) modeling and the bond valence sum (BVS) approach using neutron diffraction data. Dynamics of lithium ions in Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> glass-ceramic superionic conductor was studied using quasi-elastic neutron scattering.

研究分野：材料物性、中性子回折

キーワード：中性子回折 電池材料 リチウムイオン伝導体

### 1. 研究開始当初の背景

飛行時間型中性子粉末回折法 (TOF-NPD 法) は、一定の周期で発生するパルス中性子 (白色中性子) を利用したユニークな測定手法である。TOF-NPD 法は、1パルス中性子で広い散乱ベクトル  $Q$  領域 (面間隔  $d$  領域) を一度にスキャンすることが可能であることから、中性子によるミリ秒オーダー構造観測に対する潜在的な能力を有している。このパルス中性子は、加速器によって高速に加速された陽子を重金属ターゲットに衝突させることで得ることができる (核破砕反応)。国内では、大強度陽子加速器施設 / 物質生命科学実験施設 (J-PARC/MLF、東海村) がもつパルス中性子源が最大出力 1000 kW と最も強力であり、世界トップレベルに匹敵する。一方、中性子は、物質中の軽元素 (水素、リチウム及び酸素) の位置決定 (構造) や動的挙動 (ダイナミクス) の観測に優れている。J-PARC/MLF の中性子散乱 (回折) 装置群をリチウムイオン電池 (LIB) に関する研究に活用することで、これまで不明であった電池反応現象の解明が期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、J-PARC / MLF に設置されている中性子回折装置を利用して、40 ms 毎に発生する大強度パルス中性子の特徴を活かしたミリ秒オーダー構造観測技術及び中性子回折実験用充放電 in situ セルの開発を行い、リチウムイオン電池部材の構造、特に固体電解質中のリチウムの位置について明らかにすることを目的とする。また、中性子回折データから電池部材中のリチウムイオンの移動経路 (リチウムイオン伝導経路) を視覚化するための新たな解析手法についても開発する。さらに、中性子準 (非) 弾性散乱手法を併用することで、リチウムイオンの動き (拡散挙動) について明らかにする。尚、本研究では、全固体 LIB 用固体電解質の有力候補である  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系ガラス及び  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  準安定結晶を主な研究対象とした。本系は、室温で高い電気伝導度 ( $10^{-3}$  S/cm) を示すリチウムイオン伝導体として知られている [1,2]。

### 3. 研究の方法

J-PARC / MLF の中性子回折装置 SPICA (BL09) 及び NOVA (BL21) を利用してミリ秒オーダー構造観測技術、中性子回折実験用充放電 in situ セルの開発及びリチウムイオン伝導経路視覚化技術の開発を行った。また、J-PARC / MLF の中性子準弾性散乱装置 DNA (BL02) を利用してリチウムイオンの動的挙動観測を行った。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系ガラス及び  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  準安定結晶の作製や特性評価試験 (充放電測定、交流インピーダンス測定、X 線回折実験、等) は、京都大学原子炉実験所で実施した。

### 4. 研究成果

(1) ミリ秒オーダー構造観測技術及び中性子回折実験用充放電 in situ セルの開発

ミリ秒オーダー構造観測に最適な装置デザイン (特に、中性子検出器の設置) について検討し、SPICA の装置建設を行った。また、標準試料 (Si 等) を用いて中性子回折データを取得し、各検出器の性能評価 (回折強度及び装置分解能、等) を行った。一方、全固体セル「 $\text{Li} | \text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  準安定結晶 (厚さ約 1.2 mm)  $| \text{In}$ 」を構築し、開発した中性子回折実験用充放電 in situ セルを用いて SPICA で in situ 実験を実施した (図 1)。図 2 に示すように、固体電解質層 ( $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  準安定結晶) に中性子ビームを照射し、放電前及び放電中の中性子回折データの取得に成功した。 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  粉末試料の中性子回折データと比較した結果、今回開発した in situ セルを用いて充放電下での中性子回折実験が十分可能であることがわかった。本研究期間中、J-PARC / MLF のビーム出力は 300 kW に留まっていたが、今後 1000 kW まで達成する予定であり、今回開発した中性子回折実験用充放電 in situ セルを用いて本格的なミリ秒オーダーの測定が展開できると考えている。

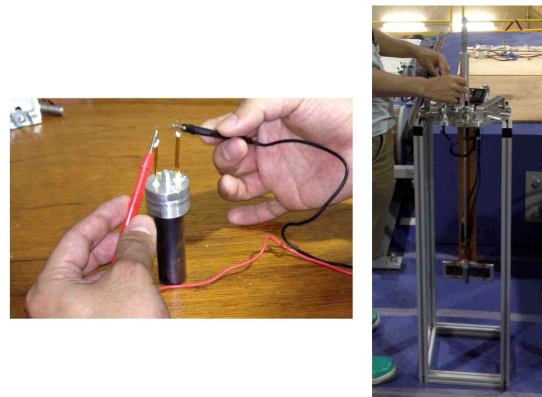


図 1 開発した中性子回折実験用充放電 in situ セルの様子。

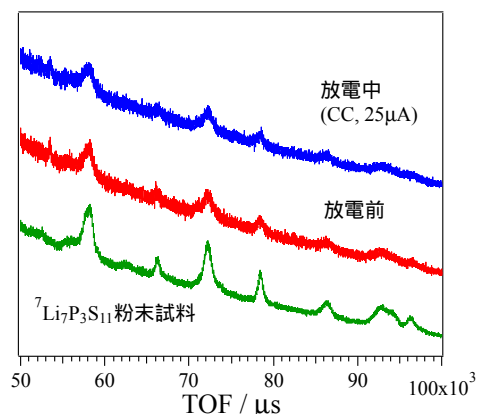


図 2 放電前 (赤色) 及び放電中 (青色) の  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  固体電解質の中性子回折データ。比較のため、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  粉末試料 (緑色) の中性子回折データを掲載している。

(2) リチウムイオン伝導経路視覚化技術の開発

リチウムイオン伝導体のイオン伝導機構を解明することは学術的な興味に加えて、全固体 LIB の性能向上においても極めて重要である。結晶性超イオン伝導体において、リートベルト法や最大エントロピー法(MEM)は、結晶構造やイオン伝導経路を調べるための強力なツールとして広く知られている。一方、非晶質系超イオン伝導体の場合、リートベルト法や MEM の利用は難しいため、別の解析手法が求められる。本研究では、リバースモンテカルロ(RMC)モデリングによって得られた3次元構造情報から Bond valence sum (BVS) 解析を応用して非晶質系超イオン伝導体中のイオン伝導経路を予測する方法を開発した[3,4]。

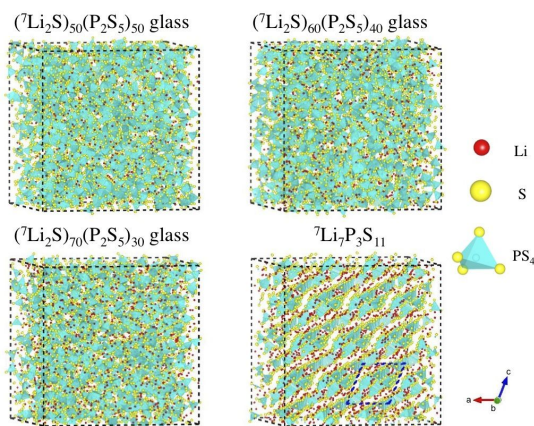


図3  $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$  ガラス ( $x = 50, 60, 70$ ) および  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  準安定結晶の3次元構造。

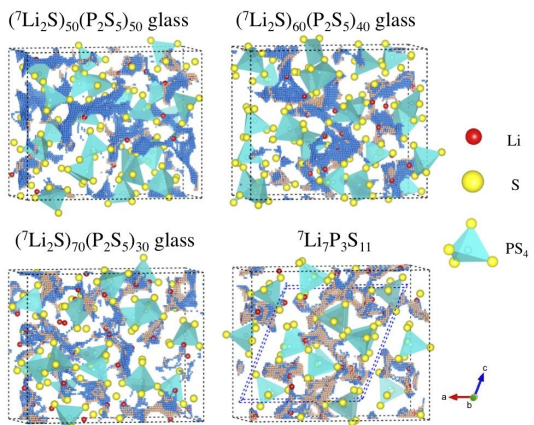


図4 BVS 解析によって視覚化した  $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$  ガラス及び  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  準安定結晶内の予想されるリチウムイオン経路。

図3に NOVA での中性子回折実験及び RMC モデリングより得られた  $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$  ガラス ( $x = 50, 60, 70$ ) 及び  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  準安定結晶の3次元構造を示す。また、図4は BVS 解析によって視覚化した  $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$  ガラス及び  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  準安定結

晶内の予想されるリチウムイオン経路である。リチウムイオンの動き易さを表すパラメータとして、リチウムイオン伝導経路内の空間要素上の価数(計算値)とリチウムイオンの理想価数(1価)からの“ずれ”  $|\Delta V(\text{Li})|$  値を用いることで、リチウムイオン伝導経路内を“安定領域 ( $|\Delta V| < 0.04$ )”と準安定領域 ( $0.04 \leq |\Delta V| \leq |\Delta V|_{\text{max}}$ )の2つに区別することができた。ここで、リチウムイオン伝導経路がパーコレートするために必要な  $|\Delta V|$  の許容値を  $|\Delta V|_{\text{max}}$  と定義した。図中において、安定領域をオレンジ色、準安定領域を青色で区別している。図からわかるように、 $(\text{Li}_2\text{S})_{50}(\text{P}_2\text{S}_5)_{50}$  ガラスでは準安定領域が大半を占めているが、 $x$  の増加に伴って準安定領域が減少し、代わりに安定領域が増加している。さらに、準安定結晶化によって安定領域が大半を占めるようになる。このように、リチウムイオン濃度の増加(キャリア濃度の増加)と準安定結晶化によって、リチウムイオンが移動し易い環境が形成されていることがわかる。これは  $x$  の増加および準安定結晶化による活性化エネルギー  $E_a$  の減少からも明らかである(図5)。さらに興味深いことに、 $E_a$  と  $|\Delta V|_{\text{max}}$  の変化が非常に類似しており、 $E_a$  と  $|\Delta V|_{\text{max}}$  の間に密接な関係 ( $E_a \equiv |\Delta V|_{\text{max}}$ ) があることが示唆される。今後この関係を明らかにすることで、 $|\Delta V|_{\text{max}}$  が良好なりチウムイオン伝導体を探すための構造学的指標として利用できることを期待している。

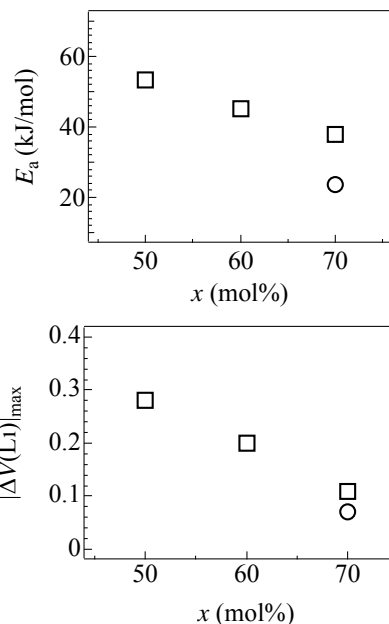


図5  $x$  に対する活性化エネルギー  $E_a$  (上図) 及び  $|\Delta V|_{\text{max}}$  (下図) の変化。

(3) リチウムイオンの動的挙動観測

DNA を利用して、温度 150 K、297 K 及び 473 K において  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  準安定結晶の中性子準弾性散乱実験を行った。図6に  $Q = 0.315 \text{ \AA}^{-1}$  で測定した  $S(Q, \omega)$  スペクトルの温度変化

を示す。図より、473 Kにおいて非干渉性弾性散乱ピーク ( $\Delta E = 0$ ) の周辺にブロードなピークが観測された。中性子準弾性散乱の強度は非干渉散乱断面積の大きさに依存する。リチウム ( ${}^7\text{Li}$ ) の非干渉散乱断面積 ( $0.78 \times 10^{-28} \text{ m}^2$ ) は、リン (P) の非干渉散乱断面積 ( $0.005 \times 10^{-28} \text{ m}^2$ ) 及び硫黄 (S) の非干渉散乱断面積 ( $0.007 \times 10^{-28} \text{ m}^2$ ) と比較して非常に大きい。そのため、観測されたブロードなピークはリチウムイオンの自己拡散による中性子準弾性散乱であることがわかった。

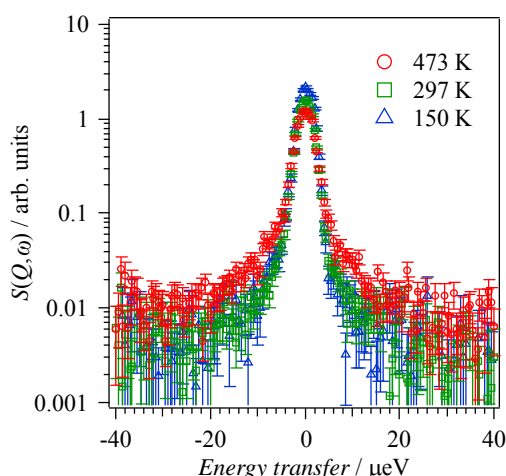


図6  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  準安定結晶の中性子準弾性散乱スペクトルの温度変化。

< 引用文献 >

F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Electrochem. Solid State Lett.*, 8, 2005, pp. A603–A606

F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 177, 2006, pp. 2721–2725

K. Mori, T. Ichida, K. Iwase, T. Otomo, S. Kohara, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, Y. Onodera, T. Fukunaga, *Chem. Phys. Lett.*, 584, 2013, pp. 113–118

K. Mori, S. Tomihira, K. Iwase, T. Fukunaga, *Solid State Ionics*, 268, 2014, pp. 76–81

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

K. Mori, K. Iwase, T. Fukunaga, Local Structures and Bottleneck Size Distributions of Lithium Ion Conducting Oxides:  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ , *JPS Conference Proceedings*, 査読有, in press. <http://journals.jps.jp/page/jpscpc/about>

K. Furuta, K. Mori, Y. Onodera, T. Fukunaga, Local structure of lithium ion conducting germanium sulfide glass:  $(\text{Li}_2\text{S})_{40}(\text{GeS}_2)_{60}$ , *JPS Conference Proceedings*, 査読有, in press. <http://journals.jps.jp/page/jpscpc/about>

森一広、福永俊晴、小野寺陽平、非晶質系リチウムイオン伝導体の構造とイオン伝導経路、日本中性子科学会誌「波紋」, 査読有、24、2014、pp. 267–272 <http://www.jsns.net/jp/>

K. Mori, S. Tomihira, K. Iwase, T. Fukunaga, Visualization of conduction pathways in a lanthanum lithium titanate superionic conductor synthesized by rapid cooling, *Solid State Ionics*, 査読有, 268, 2014, pp. 76–81 DOI: 10.1016/j.ssi.2014.09.030

K. Mori, T. Ichida, K. Iwase, T. Otomo, S. Kohara, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, Y. Onodera, T. Fukunaga, Visualization of conduction pathways in lithium superionic conductors:  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  glasses and  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  glass-ceramic, *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, 584, 2013, pp. 113–118 DOI: 10.1016/j.cplett.2013.08.016

[学会発表] (計12件)

森一広、古田幸三、小野寺陽平、福永俊晴、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$  超イオン伝導ガラスの電気伝導と局所構造、日本金属学会 2015年春期講演大会、2015年3月18–20日 (東大駒場キャンパス、東京都)

森一広、富平昌吾、福永俊晴、Joan Siewenie、急冷処理を施した  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  超イオン伝導体の伝導経路とボトルネック評価、第40年固体イオニクス討論会、2014年11月16–18日 (東工大、東京都)

森一広、富平昌吾、福永俊晴、急冷処理を施した  $\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$  超イオン伝導体中のボトルネックの形状評価、日本金属学会 2014年秋期講演大会、2014年9月24–26日 (名古屋大、名古屋市)

古田幸三、森一広、小野寺陽平、福永俊晴、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$  系超イオン伝導ガラスの構造評価、日本金属学会 2014年秋期講演大会、2014年9月24–26日 (名古屋大、名古屋市)

延壽寺啓悟、森一広、市田智晴、小野寺陽平、福永俊晴、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系超イオン伝導ガラスのリチウムイオン分布と可動経路、日本金属学会 2014 年秋期講演大会、2014 年 9 月 24～26 日（名古屋大、名古屋市）

森一広、市田智晴、小野寺陽平、福永俊晴、非晶質系固体電解質のリチウムイオン伝導経路の視覚化、日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム、2014 年 9 月 9～11 日（鹿児島大、鹿児島市）

K. Mori, S. Tomihira, T. Fukunaga, J. Siewenie, Local structures and conduction pathways of Li ions for  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  synthesized by rapid cooling, The 2nd International Symposium on Science at J-PARC, 12-15 July, 2014 (つくば国際会議場、つくば市)

K. Furuta, K. Mori, T. Fukunaga, Y. Onodera, T. Otomo, Local structures and electrochemical properties of  $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$  superionic glasses, The 2nd International Symposium on Science at J-PARC, 12-15 July, 2014 (つくば国際会議場、つくば市)

森一広、市田智晴、富平昌吾、福永俊晴、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系超イオン伝導ガラスのリチウムイオン安定領域の評価、日本金属学会 2014 年春期講演大会、2014 年 3 月 21～23 日（東工大、東京都）

森一広、市田智晴、富平昌吾、福永俊晴、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系超イオン伝導ガラスのリチウムイオン可動空間予測、第 39 回固体イオニクス討論会、2013 年 11 月 20～22 日（くまもと県民交流館パレア、熊本市）

森一広、福永俊晴、小野寺陽平、市田智晴、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系リチウムイオン伝導ガラスのリチウムイオン可動空間の予測、日本金属学会 2013 年秋期講演大会、2013 年 9 月 17～19 日（金沢大、金沢市）

富平昌吾、森一広、福永俊晴、Joan Siewenie、急冷処理を施した  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  の中距離構造および Li イオン可動空間の予測、日本金属学会 2013 年秋期講演大会、2013 年 9 月 17～19 日（金沢大、金沢市）

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森 一広 (MORI, Kazuhiro)

京都大学・原子炉実験所・准教授