

令和 5 年 6 月 23 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：18H03709

研究課題名(和文) 多入射中性子反射率法の開発とそれによる全固体型リチウムイオン電池のオペランド計測

研究課題名(英文) Development for multi-incident angle neutron reflectometry and operando measurement of all-solid Li ion battery

研究代表者

山田 悟史 (Yamada, Norifumi)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授

研究者番号：90425603

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,300,000円

研究成果の概要(和文)：中性子反射率法は表面・界面の計測手法の一種で、軽元素に対して敏感であること、埋もれた界面を評価できることなどの特長を生かしてリチウムイオン電池の評価に用いられてきた。本研究ではこれをさらに発展させ、異なる角度で同時にビームを入射する「多入射中性子反射率法」(MI-NR法)を開発することにより、高い空間分解能で時分割測定を実現すると共に、それを用いて全固体リチウムイオン電池を「充放電下でオペランド計測」することを目指す。

研究成果の学術的意義や社会的意義

MI-NR法の実現に必要なディスクチョッパー、集光ガイド管、仮想光源スリット、精密集光ミラー、検出器などの開発を行い、試料位置において異なる角度でビームを入射することに成功した。中性子を周期的に止めるディスクチョッパーの遮へい材の不具合により、残念ながらMI-NR法を実際に用いることはできなかったが、中性子反射率法で評価可能な薄膜型全固体電池と測定環境を整え、通常の反射率法にて充放電による界面層の変化を評価することに成功した。ディスクチョッパーは近々修理予定であり、これが実現すれば電池界面の評価に限らず、様々な測定対象において高分解能での経時変化測定が可能になる。

研究成果の概要(英文)：Neutron reflectance is a method of measuring surfaces and interfaces, and has been used to evaluate lithium-ion batteries because of its sensitivity to light elements and the ability to measure buried interfaces. In this study, we aim to develop the "multi-incident angle neutron reflectometry" (MI-NR) by simultaneously illuminating sample surface and interface with neutrons at different incident angles to realize time-resolved measurement with high spatial resolution, and to use it to perform "operando-measurement under charging-discharging process" for all-solid-state lithium-ion batteries.

研究分野：表面・界面計測

キーワード：表面・界面 中性子 ナノ構造 全固体リチウムイオン電池 オペランド計測

1. 研究開始当初の背景

1.1. リチウムイオン二次電池(LIB)の構造と問題点

モバイル機器に用いられている LIB は大容量で小型かつ軽量であるという特長を有しており、最近では自動車や航空機にまで応用範囲が広がっている。一方、既存の LIB は電解質に可燃性の有機溶媒を使用していることから発火事故がしばしば報告されており、更なる高性能化に加えて高い安全性に対する要求が高まっている。図 1 に一般的な LIB の模式図を示す。LIB の正極は LiCoO_2 など Li イオンを含む酸化物、負極は炭素やシリコンなど Li イオンを取り込める素材で構成されており、充電時は LIB の外部で電子が、LIB 内部で Li イオンが正極から負極へ移動する（その逆に、放電時は電子・イオンが負極から正極へ移動する）。この

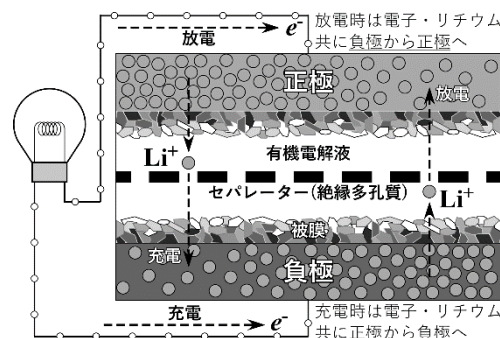


図 1: LIB の模式図

際、Li イオンは有機溶媒に溶解されることによって電極間を移動するが、何らかの原因で正極と負極がショートすると発熱し、有機溶媒が発火する恐れがある。これを防ぐために、多孔質絶縁体を挟む、電極表面に保護膜を作成する、といった対策が施されているが、可燃性の有機溶媒を含んでいる以上、潜在的なリスクを抱えており、完全に事故が無くなるには至っていない。

1.2. 中性子反射率法(NR)～生きた電極界面を可能な数少ない手法

電池における電極反応の主役は電気化学反応が起きる場となる「界面」である。従って、性能向上や安全性の確立を目指すためには、電極界面の観測が必要不可欠である。しかし、電池の電極は内部に埋もれてしまっているため、動作環境下の「生きた」電極界面を評価する手法は限られる。NR は電極界面を動作環境下で評価できる数少ない手法の一つで、以下のような特徴を有する。

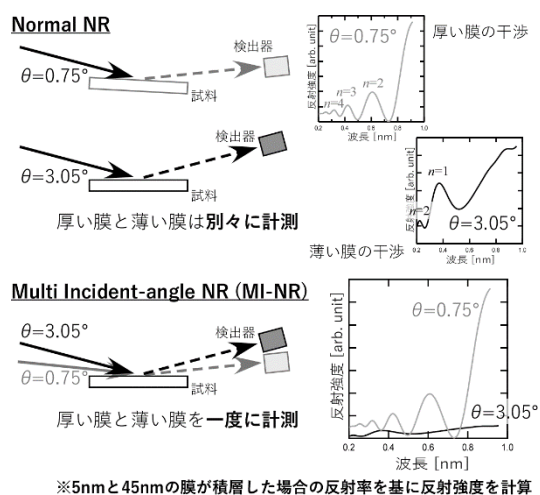
- 中性子線は透過力が高いため内部に埋もれた電極界面に到達出来る（X 線では透過力が不足している）。
- 中性子線の散乱断面積は原子番号に強く依存しないため軽元素に対しても敏感で、LIB の主役であるリチウムも明瞭に観察できる（X 線は電子と相互作用するため軽元素の観察は不得意）。
- 中性子線を界面で反射させ、入射角・波長に依存した干渉縞を詳細に解析することにより、深さ方向に対して数 nm～数百 nm スケールの平均構造を評価することができる。特に、パルス状の中性子線を利用すると飛行時間からそれぞれの中性子の速度が計測できるため、これを波長に変換することによって広い波長帯の干渉を一度に測定出来る（X 線の分光は可能だが困難）。

実際に、従来型の LIB で NR の測定時間(数時間以上)中に充放電を止めた「平衡状態」における電極界面の構造評価が行われてきた[M. Hirayama *et al.*, *J. Mater. Res.* **31** 3142-3150 (2016), T. Minato *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **120**, 20082–20088 (2016)]。しかし、実際の使用環境において電池性能に関わるプロセスは「非平衡状態」での電気化学反応である。例えば、急激な充放電は電池の劣化につながる事が知られており、前述のような平衡状態では本当の「生きた」電極界面を見ているとは言い難い。上記の背景に対し、本研究では NR 法を用いて LIB の性能を握っている電極/固体電解質界面を「実動作環境下(オペランド)」、かつ nm スケールの高分解能で評価することを目指す。申請者らは J-PARC の中性子反射率計 SOFIA[N. L. Yamada *et al.*, *Euro. Phys. J. Plus* **126**, 108 (2011).]を用い、大強度中性子ビームを活用して 5 分刻みというこれまでにない短時間で、従来型 LIB の炭素負極界面を動作環境下で時々刻々と測定する「オペランド NR 測定」に世界で初めて成功した [H. Kawaura *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 9540-9544 (2016)]。ただし、このオペランド測定において空間分解能はビームの入射角によって決まる(詳細は後述)ため、残念ながら J-PARC の大強度ビームでも LIB の電極界面を解析する上で十二分な空間分解能を達成できていない。

2. 研究の目的

2.1. 多入射中性子反射率法(MI-NR)による高分解能オペランド測定

上記の背景に基づき、本研究課題では図 2 で示す MI-NR 法の実現することを目指す。一般的に、NR 法において干渉を測定するためには、入射角 θ または波長 λ を徐々に変える必要がある。SOFIA では 40 ms おきに発生するパルス中性子を用いており、各中性子の λ をその速度から換算し



※5nmと45nmの膜が積層した場合の反射率を基に反射強度を計算

図 2 MI-NR の概略

ている。これにより、 θ を固定したまま λ を走査することができ、干渉縞の λ 依存性を解析することで界面の層構造を評価できる（シャボン玉の色から膜厚を評価することに対応する）。ただし、使える波長帯は限られているため、対象とする層の膜厚 d に対して θ が不適切だと干渉を観察することができない。つまり、厚い層を観測するときは θ を小さく、薄い層を観測するときは θ を大きく、そして厚い層と薄い層が混在する場合はその両方を観測する必要がある。通常の測定であれば単純に複数点 θ を変えた測定を行えば良いが、オペランド測定においては θ を変える間に構造が変化し、データを失う恐れがあるため、「常にデータを取得し続ける」ことが強く要求される。実際、先述のオペランドNR測定では、厚い膜（およそ15 nm以上）の干渉にフォーカスして θ を固定し、 λ 依存性のみを評価することで高速時分割測定に成功したが、それより薄い膜に対応するデータが欠けていたため、十分な空間分解能を得ることができなかった。

これに対し、本研究で提案するMI-NR法では試料に「複数の角度で中性子を入射」することにより、異なる θ の反射を同時に計測する。通常、NRで対象とする鏡面反射は入射角と反射角が等しいためそれぞれのシグナルを分離することが可能で、NR測定で対象とする数nm～数百nmの構造に対応する干渉を「常に計測し続ける」ことができる。これは、オペランドNR測定において空間分解能が劇的に向上することを意味する。

2.2. MI-NRによる全固体型LIBのオペランド測定

1.1で述べたとおり既存のLIBはLiイオンを輸送する電解質が可燃性の有機溶媒であることが安全に対するリスクとなっている。この問題を解決する方法として、原子の間隙をLiイオンがトンネリングしながら伝導する「固体電解質」と呼ばれるセラミックスを用いた「全固体型LIB」が提案されている。固体電解質は化学的に安定であるため、有機溶媒をこれで置換することにより安全性が大きく向上する一方、通常その伝導度は有機溶媒を大きく下回っており、電極間のLiイオンの流れが阻害されることによってLIBの出力は大きく低下する。これに対し、2011年に研究分担者の菅野らは有機溶媒に匹敵する固体電解質を発見[N. Kamaya *et al.*, *Nature Materials* **10** 682-686 (2011)], 続けて2016年にはその記録をさらに更新した上、これを用いて作成した全固体型LIBが既存のLIBの3倍以上になる出力を示すことに成功した[Y. Kato *et al.*, *Nature Energy* **1**, 16030 (2016)]。一方、全固体型LIBでは電解質が固体になることによってLiイオンの移動が界面で阻害されることが指摘されているが、従来型のLIBでは電解液を除去することによって電極界面を（動作中ではないものの）容易に観測可能であったのに対し、全固体型LIBは電解質が固体であるためこれを行うことは用意ではなく、その評価した例は無かった。

そこで本研究では、全固体型LIBの正極/電解質/負極をNRで測定可能な厚さに制御し、MI-NR測定と組み合わせることにより「電池全体」を「数nmの分解能」でオペランド計測を行う。LIB以外の電池を含め、このような高分解能で正極から負極まで一度に観測した測定例は今までに無く、さらにオペランドでこれを評価することができるようになれば、電池研究へ大きなインパクトとなることが期待できる。

3. 研究の方法

3.1. MI-NRを実現するための装置アップグレード

本研究では、前述の先行研究で用いてきたJ-PARCの中性子反射率計SOFIAの光学系に改造を施すことでMI-NRの実現を目指す(図3)。SOFIAでは水面などにビームを照射するために2.2度下向きにビームを取り出しているが、まずこれを2つに分岐する。それぞれのビームは異なるディスクチョッパー(波長バンドを決定する)・集光ガイド管(ミラーで仮想光源に粗く集光する)を通して仮想光源となるスリットに導かれる。

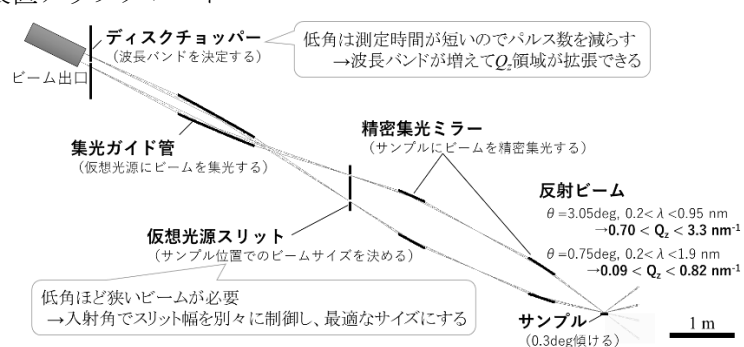


図3 MI-NRの光学系

この仮想光源を通ったビームは1次元楕円形状に精密加工された精密集光ミラーで2回反射させ、試料位置において 2.3° の角度差で交差する(ミラーで曲げられる中性子の角度は 1° 以下と小さいため、精密集光ミラーで2回反射させることでこれを実現する)。これにより、異なる入射角で試料に入射されたビームは表面・界面の屈折率差に応じて一部反射し、これをそれぞれ異なる検出器で計測する。計測された中性子強度は入射強度で規格化し、かつ θ と λ の異なるデータを反射面に対して垂直方向の中性子の運動量遷移 $Q_z (=4\pi\sin\theta/\lambda)$ で規格化した上で積算することによって反射率の Q_z 依存性を得ることができ、さらにこれをモデルフィッティングにより解析することで深さ方向に対する屈折率の依存性を得ることができる。この際、膜厚 d の層に起因した干渉の周期 ΔQ_z は $2\pi/d$ となるため、測定に要求される最小膜厚を d_{\min} とすると、NR測定に必要な Q_z 領域の目安は全反射臨界角(一般的に用いられるSi基板の場合 $Q_z \sim 0.1\text{ nm}^{-1}$)から $2\pi/d_{\min}$ となる。図3に示す通り入射角に応じて波長バンドとビームサイズに調整すると $0.09 < Q_z < 3.3\text{ nm}^{-1}$ の逆空間領域がカバーでき、このときの d_{\min}

は約 2 mm となる。

上記のデザインは論文[N. L. Yamada *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.* **53** (2020) 1462-1470]でそのコンセプトを発表したが、最も難しいのが 2 枚×2 組の精密集光ミラーである。本研究の開始よりまもなく、SOFIA では 1 枚の集光ミラーを用いて 0.17 mm のビームサイズを実現した[T. Hosobata *et al.*, *Opt. Express* **27** (2019) 26807-26820; 日本中性子科学会 技術賞受賞]。この集光サイズは形状精度のズレに起因している。図 3 の光学系は焦点間距離が現在の半分になるため集光サイズも半分になり、今と同じ形状精度でも 0.1 mm を下回る。これは斜入射によってビームが試料面で広がる効果を考慮しても 6 mm 以下のビームサイズとなり、要求仕様の 10 mm を満たしている。ただし、これは最適な角度でビームを入射した場合の話であり、MI-NR では「試料位置でビームが交わる」という拘束条件のため、必ずしもこれが満たせるとは限らない。よって、集光ミラー自体の形状精度に加えて、設置精度もビームを小さく絞る上での課題となり、これを解決するための開発が必要である。

3.2. 薄膜型全固体電池の計測環境構築

装置のアップグレードと平行して、中性子反射率法に適用可能な薄膜型全固体 LIB の開発を行う。薄膜型試料の作成においては均質な試料を作成することはもちろん、中性子反射率で測定出来るような厚さで動作するような条件を見いだす事が要求される。また、リチウムを含む材料は大気と強く反応するため、薄膜自体の作成はもちろん、それを中性子反射率装置で測定するためにはグローブボックス中で組み立てを行い、密閉環境下で充放電できるようなセルの開発も必要不可欠である。測定においては条件の異なる試料を複数枚用意し、それらの測定結果を比較することによってはじめて性能向上に資するメカニズムの解明につながるため、SOFIA の試料交換機構を使って複数枚の試料を切り替えることにより、効率的な測定が行えるようにする。

4. 研究成果

4.1. ビーム輸送系の構築

図 4 にアップグレード後のビーム輸送系の図面と設置した機器の写真を示す。ビームポートの出口から出射されたビームは最初にディスクチョッパーで用いる中性子の波長バンドを選別する。前述の通り、浅い角度のビームは中性子パルスを 2 回に 1 回間引くことで長波長まで利用できるようにし、測定時間が長い深い角度のビームは通常の繰り返し周期で使用するにより強度ロスを防ぐ。チョッパーを通ったビームはセパレーターと呼ばれるクロストークを防ぐためのミラーにより上下に分岐し、下流の集光ガイド管に導かれる。集光ガイド管の上面と下面は楕円形状をしており、それぞれ浅い角度と深い角度のビームに対応する仮想光源へとビームを導く設計となっている。

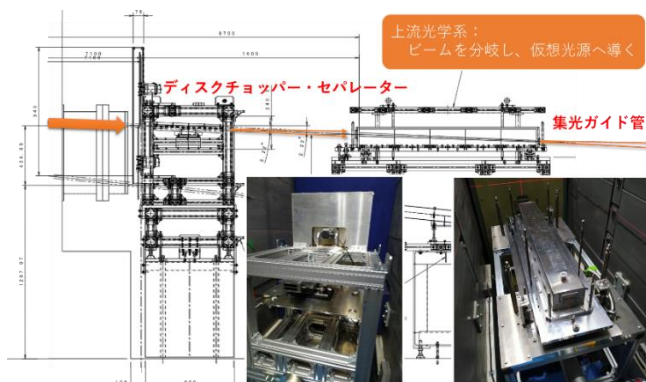


図 4 アップグレード後のビーム輸送系

4.2. 集光光学系の構築

図 5 に仮想光源以降の集光光学系における光線追跡（設計値）の結果と設置した機器の写真を示す。仮想光源のスリットにはシャープなエッジを出すために高い直線度で加工したホウケイ酸ガラス板の端面に強力な中性子の吸収剤であるガドリニウムを成膜し、25 μrad 以下の精度で平行度の調整を行った。また、精密集光ミラーの加工については、ミラー面はもちろん、組み付け治具も超精密切削加工機を用いて形状と高さの調整を行い、対向する 2 枚のミラーを高い設置精度で組み上げ、これを上流側と下流側の 2 セット作成してビームラインに設置した。楕円面はレーザー干渉計で形状測定を行うことでマクロな楕円形状を評価し、そこからの差分から傾き誤差が半値全幅で 30–50 μrad 程度であることがわかった。光源からミラーへの入射角をこの楕円形状に合うようにビームを照射すれば、焦点位置でのビームの広がりはこの傾き誤差に従って分布することとなり、今回の焦点間距離だと半値全幅で 70–120 μm 程度であると予想される。

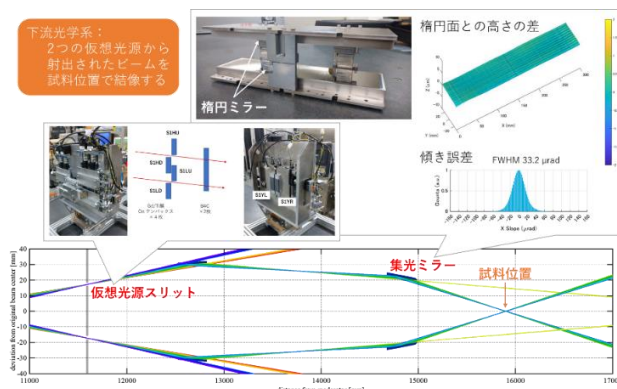


図 5 アップグレード後の集光光学系

以上の機器を設置し、中性子ビームを使って調整を行い、2 つのビームが試料位置でほぼ同じ

位置に来るように調整した結果が図 6 に示すプロファイルである。少し調整が甘かったため、60 μm ほど中心位置がずれているが、仮想光源の位置をもう少し調整することで完全に合わせることが可能である。なお、この際のビームの半値全幅は浅い角度のビーム (赤) が 270 μm 、深い角度のビーム (青) が 200 μm で、傾き誤差から見積もられる値よりも大きくなっている。これにはいくつか原因が考えられ、一つは 2 回反射させているため広がり方が 1 回よりも増幅されること、もう一つが試料位置で同じ位置にビームを収束させるために最適な条件から外した状態で光学系を組まざるを得なかったことなどの理由が挙げられる。

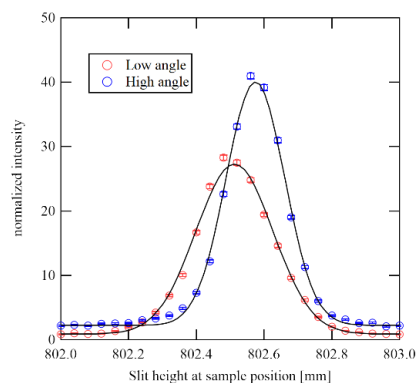


図 6 仮想光源位置でのビームプロファイル

4.3. 検出器の開発

既存の検出器は $\text{ZnS}/^6\text{LiF}$ をシンチレーターとして用い、これを円筒形的位置敏感型光電子増倍管で検出することで中性子の計数を行っていたが、MI-NR で用いようとする和不感領域が多く、2 つ並べても 2 本のビームを受けられないという問題があった。そこで、研究開始当初は高分解能・高検出効率・高計数率化のためにガス電子増幅器(GEM)を採用し、開発を行ったが、信号処理回路の部分でノイズ除去等の問題が生じたため、上記のシンチレーターを高検出効率・高計数率のものに、光電子増倍管の部分でデッドエリアが小さい正方形のマルチアノード型検出器に置き換えることにより、この問題を解決した。結果、検出効率が 2 倍程度、計数率は評価がきちんとできていないものの少なくとも 2 倍、分解能が 1.5 倍程度の性能向上を達成することができた

(図 7; 論文[F. Nemoto et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1040** (2022) 166988]より抜粋)。この検出器の良い所は既存の回路の改造だけで対応できたことで、上記の光学系で輸送された 2 本のビームを同時に計測できることも確認できた。

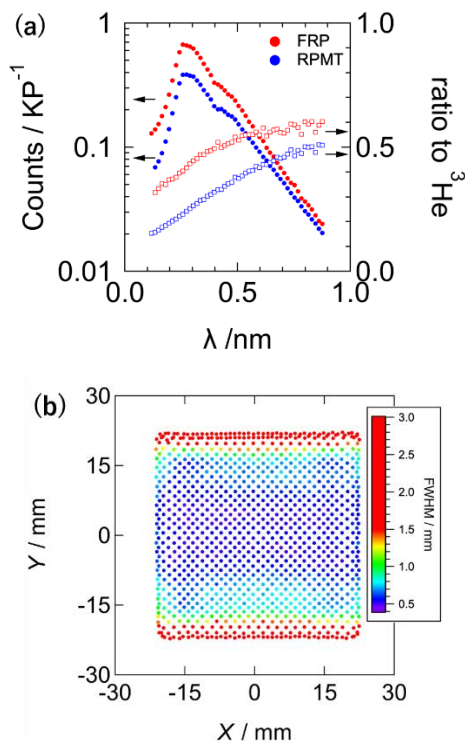


図 7 (a)交換前の検出器(RPMT)と交換後の検出器(FRP)の検出効率の比較、および(b)交換後の検出器における位置分解能の検出位置依存性

4.4. 薄膜型全固体電池の作成と評価

上記の通り、本研究で目的とした MI-NR を実現するための要素技術はほぼ完成した。ただし、中性子を周期的にカットするディスクチョッパーのペイントが剥離し、うまく動かないというトラブルが生じてしまい、実際の試料を用いた MI-NR の評価を行うことができなかった。そこで、通常の反射率法を用いて薄膜型全固体電池の評価を行ったので、その結果を以下に示す。

図 8(a)は SrTiO_3 (100 面)の基板に集電体である SrRuO_3 を載せ、さらに正極となる LiCoO_2 、固体電解質となる Li_3PO_4 、負極となる Li の順に積層した全固体電池より得られた反射率プロファイルである。実験はまず組み上げたままの状態(OCV)での測定を行った後、4.2 V(1stC)で充電、3.0 V(1stD)で放電し、安定した後にそれぞれ測定を行った。OCV では上記の成膜順に 5 層を仮定してフィッティングを行い、プロファイルを非常に良く説明することができた。一方、充電して Li イオンが正極から負極に移動すると、 Li の散乱長は負であるため正極の散乱長密度(SLD)が増えると同時に、電解質層との界面にもう 1 層の膜を追加しないと良いフィッティング結果が得られなかった。この界面層は放電後も残っている残っており、全固体電池においても中性子反射率法が界面層の測定に有用であることが再確認できた。

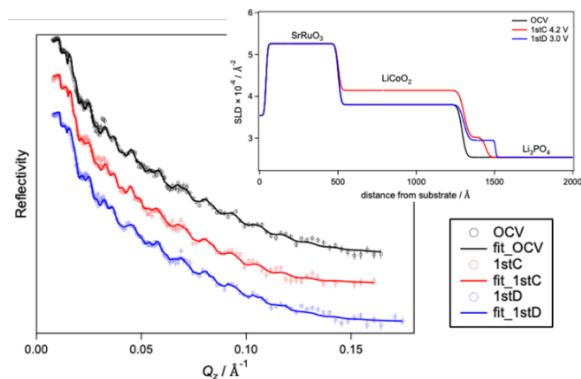


図 8 (a)全固体電池の中性子反射率プロファイル、および(b)散乱長密度(SLD)の深さ依存性

この界面層は放電後も残っている残っており、全固体電池においても中性子反射率法が界面層の測定に有用であることが再確認できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hosobata Takuya, Yamada Norifumi L., Hino Masahiro, Yoshinaga Hisao, Nemoto Fumiya, Hori Koichiro, Kawai Toshihide, Yamagata Yutaka, Takeda Masahiro, Takeda Shin	4. 巻 27
2. 論文標題 Elliptic neutron-focusing supermirror for illuminating small samples in neutron reflectometry	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 26807 ~ 26807
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OE.27.026807	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 Yamada Norifumi L., Hosobata Takuya, Nemoto Fumiya, Hori Koichiro, Hino Masahiro, Izumi Jun, Suzuki Kota, Hirayama Masaaki, Kanno Ryoji, Yamagata Yutaka	4. 巻 53
2. 論文標題 Application of precise neutron focusing mirrors for neutron reflectometry: latest results and future prospects	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Crystallography	6. 最初と最後の頁 1462 ~ 1470
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S1600576720013059	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 Nemoto Fumiya, Yamada Norifumi L., Satoh Setsuo	4. 巻 1040
2. 論文標題 Performance of position-sensitive flat-panel and resister type photomultiplier tube detector on neutron reflectometer SOFIA at J-PARC	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment	6. 最初と最後の頁 166988 ~ 166988
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nima.2022.166988	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 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 細島拓也、山形豊
2. 発表標題 中性子集光ミラーのための超平滑な曲面を有する金属基板の開発
3. 学会等名 第21回日本中性子科学会年会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 N. L. Yamada, T. Hosobata, T. Kawai, F. Nemoto, and M. Hino
2. 発表標題 Design for Multi Incident-Angle Neutron Reflectometry at SOFIA reflectometer
3. 学会等名 the 3rd J-PARC symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田悟史, 細島拓也, 河合利秀, 日野正裕, 山形豊
2. 発表標題 中性子反射率計SOFIAを用いた多入射角測定 of 光学設計
3. 学会等名 日本中性子科学会 第19回年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>超精密な金属製中性子集束ミラー - 多様な中性子ビーム集束デバイスの普及に期待 - https://www.kek.jp/ja/newsroom/attic/PR20190919.pdf 超精密中性子集束ミラーによる 電極界面のナノ構造解析技術の実用化 https://www.kek.jp/wp-content/uploads/2020/10/PR20201026.pdf 2021年日本中性子科学会技術賞(中性子集光ミラーのための超平滑な曲面を有する金属基盤の開発)</p>

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	細島 拓也 (Hosobata Takuya) (00733411)	国立研究開発法人理化学研究所・光量子工学研究センター・ 上級研究員 (82401)	

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	日野 正裕 (Hino Masahiro) (70314292)	京都大学・複合原子力科学研究所・教授 (14301)	
研究分担者	菅野 了次 (Kanno Ryoji) (90135426)	東京工業大学・科学技術創成研究院・特命教授 (12608)	
研究分担者	藤原 健 (Fujiwara Takeshi) (90552175)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・上級主任研究員 (82626)	

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