研究成果報告書 科学研究費助成事業



研究者番号:40362412

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文):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)で稼働 している世界トップクラスの中性子回折装置群と最新鋭の結晶・非晶質構造解析技術を活用し、リチウムイオン およびフッ化物イオン導電性固体電解質(Li2S-SiS2系ガラス、CaドープCeF3およびBa0.6La0.4F2.4)に関する 詳細な原子配列(構造)や予想されるイオン伝導経路の可えれを行なった。加えて、中性子準弾性物であった り、電圧印加によるLi7P3S11固体電解質中のリチウムイオン動きの活発化について直接観察を行なった。

研究成果の学術的意義や社会的意義 我が国の世界トップクラスの中性子回折・散乱装置群を活用し、本研究で見出すことができた全固体蓄電池で使 用する固体電解質材料に関するリチウムイオンおよびフッ化物イオンが動きやすい原子配置、イオン伝導経路お よびイオン動きに関する知見は、学術分野におけるイオン伝導メカニズムの解明に大きく貢献すると共に、さら に高性能な蓄電池の開発に向けた設計指針としても役立てることができる。

研究成果の概要(英文): In this study, we utilized the state-of-the-art neutron diffractometers located at the Materials and Life Science Experimental Facility, Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC MLF). The detailed atomic arrangements and predicted conduction pathways of lithium and fluoride ions in solid electrolytes such as Li2S-SiS2 glasses, Ca doped CeF3, and Ba0.6La0.4F2. 4, were visualized using latest crystal and amorphous structure analysis. Additionally, we performed quasi-elastic neutron scattering experiments in order to directly observe the mobile lithium ions in Li7P3S11 solid electrolyte under the applied voltage.

研究分野: 材料科学

キーワード: 蓄電池 イオン伝導体 中性子 構造

1. 研究開始当初の背景

現在、全固体リチウムイオン電池(LIB)や全固体フッ化物イオン電池(FIB)等、様々な種類 の全固体蓄電池が提案されているが、共通して言えることは、全固体蓄電池の電池性能をフルに 引き出すためには、[正極活物質(+)|固体電解質|負極活物質(-)]の各バルク内において 伝導イオン(例えば、Li+やFなど)が高速で移動し、[正極活物質(+)|固体電解質|負極活 物質(-)]の固-固界面内でも伝導イオンの授受が円滑に行われることが重要である。一方で、 充放電中には、伝導イオンの移動による格子歪み、中間相(もしくは、非平衡相)の出現、表面 皮膜(SEI)の生成、空間電荷層(もしくは、空乏層)の出現等、伝導イオンの流れに直接影響 を及ぼす複雑な構造学的要因も発生すると予想される。このような原子レベルでのイオン輸送 現象を正確に理解するためには、従来の電気化学測定手法に加えて、新しい実験手法(プローブ) や解析手法との融合が必須である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、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)で稼働している世界トップクラスの中性子回折・散乱装置群と最新鋭の結晶・非晶質構造解析技術を活用し、主に固体電解質を中心に、電池性能をフルに引き出すための伝導イオン(主に、Li+および F⁻)が高速で移動できる構造学的要因について明らかにすることである。特に、バルクおよび固一固界面に関連する構造情報やイオン伝導経路の抽出に加えて、充放電中(電圧印加中)の伝導イオンの動きの直接観察に取り組む。

3. 研究の方法

(1) 中性子回折法による結晶系固体電解質の原子配列およびイオン伝導経路の可視化

J-PARC MLF の特殊環境中性子回折装置 SPICA (BL09) および超高分解能中性子回折装置 SuperHRPD (BL08) を利用して中性子回折データを測定した。また、結晶構造解析ではリートベルト法、イオン伝導経路の可視化には最大エントロピー法 (MEM) を活用した。

(2) 中性子回折法による非晶質系固体電解質の原子配列およびイオン伝導経路の可視化

J-PARC MLF の高強度全散乱装置 NOVA (BL21) を利用して中性子回折データを測定した。加 えて、SPring-8 の非晶質物質用二軸回折計 BL04B2 により放射光 X 線回折データの測定も行な った。非晶質構造解析では二体分布関数 (PDF) 法、イオン伝導経路の可視化には bond valence sum (BVS) を応用したイメージング手法を活用した。

(3) オペランド中性子ダイナミクス測定技術の開発

J-PARC MLF のダイナミクス解析装置 DNA(BL02)を利用した。特に、オペランド中性子ダイナミクス測定に対応したセルを構築し、DNAで開発した電圧印加スティックを利用することで、電圧印加中での固体電解質に関する中性子準弾性散乱データを測定した。

4. 研究成果

(1) フッ化物イオン導電性固体電解質(CeF₃)_{1-m}(CaF₂)_mのバルク・粒界での電気伝導特性と構造

フッ化セリウム(CeF₃)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 FIB 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プ量と 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、安価な Ca に着目し、 Ca ドープ量が異なる(CeF₃)1-m(CaF₂)m 固体電解質を作製した。また、電気伝導度測定及び中性子 回折実験を行い、本系の電気伝導特性及び結晶構造について評価を行った。得られた結果に基づ き、本系の電気伝導度向上の要因について構造学視点から考察した。

(CeF₃)_{1-m}(CaF₂)_m 固体電解質は、メカノケミカルミリングおよび熱処理(1073 K)により作製した。本試料の電気伝導度を評価するため交流インピーダンス測定を行った。さらに、J-PARC MLFの超高分解能中性子回折装置 SuperHRPD を用いて中性子回折実験を実施した。

図1(a)に示すように、Ca ドープ量(m)が m=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、バルクおよび粒界における電気伝導度を分離した結果、バルクでは m=0.05 付近 (図1(b))、粒界では m=0.1 付近(図1(c))で最も高い電気伝導度を示した。また、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(タイソナイト型構造) の Ca 置換による格子定数変化から、(CeF₃)_{1-m}(CaF₂)_mの Ca 置換量の限界値は m=0.08 であるこ とを明らかにした。



図1 (CeF₃)_{1-m}(CaF₂)mの電気伝導度の温度変化:(a)全電気伝導度、(b)バルクでの電気伝導 度、(c)粒界での電気伝導度。

図2は (CeF₃)_{1-m}(CaF₂)_m(m=0.05、0.08、0.1、0.12)の中性子回折データおよびリートベルト 解析の結果である。ここで、フッ素のF3サイトでは占有率を50%としたスプリットアトムモデ ルを採用している。図2より、m=0.05および0.08の場合、主相(緑の縦線)のみが存在してお る。一方、m=0.1および0.12では、主相 Ce0.92Ca0.08F2.92(緑の縦線)に加えて、副相(紫の縦線) が少量含まれている。この副相(蛍石型構造)の格子定数はCaF2の格子定数よりも大きい。そ のため、副相の中にもCeが含まれていることが示唆される。微量な副相の出現は、主相のバル ク構造や表面・界面に影響を及ぼすと共に、電気伝導度の向上にも寄与していると考えられる。



図 2 (CeF₃)_{1-m}(CaF₂)_mの中性子回折データおよび結晶構造解析(リートベルト解析)の結果: (a) (CeF₃)_{0.95}(CaF₂)_{0.05} (m = 0.05)、(b) (CeF₃)_{0.92}(CaF₂)_{0.08} (m = 0.08)、(c) (CeF₃)_{0.9}(CaF₂)_{0.1} (m = 0.1)、(d) (CeF₃)_{0.88}(CaF₂)_{0.12} (m = 0.12)。

(2) フッ化物イオン導電性固体電解質 Bao.6Lao.4F2.4の原子配列およびイオン伝導経路の可視化 蛍石型構造をもつフッ化バリウム (BaF2)は、電池性能において重要な高電圧下での利用が期 待されるが、その反面、イオン伝導率が低い欠点をもつ。これにバリウム (Ba)の一部をランタン (La) で置換することでイオン伝導率が劇的に向上することが知られている。例えば、2価の 価数をもつ Ba²⁺の一部 (40%)を3価の価数をもつ La³⁺で置換することで、BaF2 よりも F-の量 が 20%増加し (余剰 F⁻)、イオン伝導率が4~5桁上昇する (図3)。そこで、本系の構造(特 に、F-分布)や F-伝導メカニズムを明らかにするため、SPICA による中性子回折実験を実施し た。リートベルト解析を行うことにより、図4に示すような Bao.6Lao.4F2.4 固体電解質の結晶構造 (512 K)を得ることができた。その詳細な解析から、蛍石型構造を保持したまま、余剰 F-が格 子間サイト (F2)に存在し、正規のフッ素サイト (F1)に向かって広く分布していることを明ら かにした。また、F1 サイトにはフッ素欠損が部分的に生じていることもわかった。さらに、MEM 解析により核密度分布を求めることで、「-F1-F2-F2-F1-」間を結ぶフッ化物イオン伝導経路の 可視化に成功した。このことから、F⁻は、F2 サイトのF⁻がF1 サイトのF⁻を押し出して玉突きで F⁻が動く準格子間拡散をベースとする拡散機構によって伝導経路内を流れていると考えられる。





図3 Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}およびBaF₂の電気伝導率の温度変化。

図4 512 K における Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4} 固体電解質(*M* = Ba_{0.6}La_{0.4})の結晶構造(左)と核密度分布(右)。矢印は「-F1-F2-F2-F1-」間を結ぶフッ化物イオン伝導経路。F1 は正規のフッ素サイト、F2 は格子間サイトに対応する。

(3) Li₂S-SiS₂系固体電解質ガラスの原子配列およびイオン伝導経路の可視化

Li₂S-SiS₂ 系固体電解質ガラスは、Li₂S-P₂S₅ 系や Li₂S-GeS₂ 系固体電解質ガラスよりも高いイ オン伝導度を示すことが知られている(室温で 10⁻⁴ S/cm)。しかしながら、本系は大気に対して 不安定で容易に水分や酸素が混入するため、試料の取り扱いが非常に難しく、これまで精密な構 造解析を行うには不十分であった。そこで本研究では、メカニカルアロイング(MA)法を利用 し、水分および酸素を十分に除去した Li₂S-SiS₂ 系超イオン伝導ガラスの作製を行った。また、 中性子回折実験および放射光 X 線回折実験を行い、本系の詳細な構造およびリチウムイオン伝 導経路について調べた。

図 5 (a)および(b)は、(Li₂S)_x(SiS₂)_{100-x}ガラス (x = 40, 50, 60)の電気伝導度 (σ)温度依存性および活性化エネルギー (E_a)である。図からわかるように、Li 濃度の増加に伴って σ 値が上昇し、 $E_a 値が減少した。この結果、(Li₂S)₆₀(SiS₂)₄₀ガラスが最も高い特性を示すことを明らかにした。$

放射光 X 線回折 (SXRD) 実験およびパルス中性子回折 (TOF-ND) 実験は、非晶質物質用二 軸回折計 BL04B2 (SPring-8) および高強度全散乱装置 NOVA (J-PARC MLF) を用いてそれぞれ 実施した。リバースモンテカルロ (RMC) モデリングにより、(⁷Li₂S)_x(SiS₂)_{100-x} ガラスの3次元 構造 (原子配列)を求めることができた (図 6)。さらに BVS イメージング手法により、予想さ れるリチウムイオン伝導経路の可視化に成功した。リチウムイオン伝導経路内のポテンシャル に相当する量 (ΔV) によって識別した結果、Si 濃度 (x) の増加によって、リチウムイオンが移 動しやすい環境が固体中に形成されていることを明らかにした。



図 5 (⁷Li₂S)_x(SiS₂)_{100-x}固体電解質ガラス (x=40,50,60)の、(a) 電気伝導度 (σ) 温度依存性お よび、(b) 活性化エネルギー (*E*_a)。

(4) 電圧印加によるリチウムイオン挙動の直接観測

電圧印加によるリチウムイオン挙動を直接観測するため、中性子準弾性散乱実験に適したセルについて検討した。⁷Li₇P₃S₁₁ 固体電解質を実験対象とし、「⁷Li シート |⁷Li₇P₃S₁₁ペレット |⁷Li シート」セルを構築し、図7に示す DNA で開発した電圧印加スティックを使用した。図8に電 圧印加(5V)前後の中性子準弾性散乱スペクトルを示す(323 K)。電圧印加によりスペクトルの 裾が全体的に広がっている様子を観測することができた。これは電圧印加によりリチウムイオンの動きが活発化したことを示していると考えている。



図 6 RMC モデリングによって得られた (⁷Li₂S)_x(SiS₂)_{100-x} 固体電解質ガラスの 3 次元 構造(原子配列)および予想されるリチウム イオン伝導経路: (a) (⁷Li₂S)₄₀(SiS₂)₆₀ (x=40)、 (b) (⁷Li₂S)₅₀(SiS₂)₅₀ (x=50)、(c) (⁷Li₂S)₆₀(SiS₂)₄₀ (x=60)。



図7 ダイナミクス解析装置 DNA (J-PARC MLF) で開発した電圧印加ステ イック。



図8 「⁷Liシート | ⁷Li₇P₃S₁₁ペレット | ⁷Li シート」セルの電圧印加 (5V) 前後の中性子 準弾性散乱スペクトルの変化 (323 K)。

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 1件)

1.著者名	4.巻
Kazuhiro Mori, Yoshiyuki Morita, Takashi Saito, Takashi Kamiyama, Toshiya Otomo, Takeshi Abe,	124
Toshiharu Fukunaga	
2.論文標題	5 . 発行年
Structural and Electrochemical Properties of Tysonite Ce0.95A0.05F2.95 (A = Mg, Ca, Sr, and	2020年
Ba): Fast-Fluoride-Ion-Conducting Solid Electrolytes	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
J. Phys. Chem. C	18452 - 18461
「掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acs.jpcc.0c05217	有
「オープンアクセス	国際共著
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	-

1.著者名	4.巻
Kazuhiro Mori, Atsushi Mineshige, Takashi Saito, Maiko Sugiura, Yoshihisa Ishikawa, Fumika	3
Fujisaki, Kaoru Namba, Takashi Kamiyama, Toshiya Otomo, Takeshi Abe, Toshiharu Fukunaga	
2.論文標題	5 . 発行年
Experimental Visualization of Interstitialcy Diffusion Pathways in Fast-Fluoride-Ion-Conducting	2020年
Solid Electrolyte Ba0.6La0.4F2.4	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
ACS Appl. Energy Mater.	2873 - 2880
「掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acsaem.9b02494	有
オープンアクセス	国際共著
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	-

1.著者名	4.巻
Kazuhiro Mori, Atsushi Mineshige, Takuro Emoto, Maiko Sugiura, Takashi Saito, Kaoru Namba,	125
Toshiya Otomo, Takeshi Abe, Toshiharu Fukunaga	
2.論文標題	5 . 発行年
Electrochemical, Thermal, and Structural Features of BaF2 - SnF2 Fluoride-Ion Electrolytes	2021年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
J. Phys. Chem. C	12568 - 12577
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acs.jpcc.1c03326	有
オープンアクセス	国際共著
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	-

1.著者名	4.巻
Kazuhiro Mori, Shuki Torii, Kenji Iwase, Takeshi Abe, Toshiharu Fukunaga	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	6 . 最初と最後の頁
The Journal of Physical Chemistry C	59-68
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acs.jpcc.2c06732	有
オープンアクセス	国際共著
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	

1.著者名	4.巻	
K. MORI, R. OKUMURA, H. YOSHINO, M. KANAYAMA, S. SATOH, Y. OBA, K. IWASE, H. HIRAKA, M. HINO,	33	
T. SANO, Y. KAWABATA, T. KAMIYAMA, T. OTOMO, T. FUKUNAGA		
2.論文標題	5 . 発行年	
Commissioning of Versatile Compact Neutron Diffractometer (VCND) at the B-3 Beam Port of Kyoto	2021年	
University Research Reactor (KUR)		
3.雑誌名	6.最初と最後の頁	
JPS Conf. Proc.	11093	
掲載論文のD0 (デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無	
10.7566/JPSCP.33.011093	有	
オープンアクセス	国際共著	
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-	
	•	

1.著者名	4.巻
Kazuhiro Mori, Kenji Iwase, Yojiro Oba, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Toshiharu Fukunaga	344
2 . 論文標題	5 . 発行年
Structural and electrochemical features of (Li2S)x(SiS2)1-x superionic glasses	2020年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Solid State Ionics	115141
掲載論文のD0I(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1016/j.ssi.2019.115141	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8件(うち招待講演 1件/うち国際学会 1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ドープCeF3フッ化物イオン導電体の電気化学特性と構造

3.学会等名

日本金属学会2022年秋期講演大会

4 . 発表年 2022年

1.発表者名

森一広、嶺重温、齊藤高志、大友季哉、安部武志、福永俊晴

2.発表標題

BaF2-SnF2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

第22回日本中性子科学会年会

4.発表年 2022年 1.発表者名

森一広、嶺重温、齊藤高志、大友季哉、安部武志、福永俊晴

2.発表標題

BaF2-SnF2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 2021年秋期講演大会

4 . 発表年 2021年

1.発表者名

森一広、嶺重温、齊藤高志、大友季哉、安部 武志、福永 俊晴

2.発表標題

BaF2-SnF2系フッ化物イオン伝導体の構造と電気化学特性

3 . 学会等名

2021年度量子ビームサイエンスフェスタ

4.発表年 2022年

1 . 発表者名 森一広

2.発表標題 中性子で見る蓄電池材料

3.学会等名 日本中性子科学会第20回年会(招待講演)

4.発表年 2020年

1.発表者名

森一広、森田善幸、齊藤高志、神山崇、大友季哉、福永俊晴

2.発表標題

Ce0.95A0.05F2.95フッ化物イオン伝導体の構造および電気化学特性

3 . 学会等名

日本金属学会 2020年秋期講演大会

4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名

K. Mori, R. Okumura, H. Yoshino, M. Kanayama, S. Satoh, Y. Oba, K. Iwase, M. Hino, T. Sano, H. Hiraka, T. Kamiyama, T. Otomo, T. Fukunaga, Y. Kawabata

2.発表標題

Complementary Use of Versatile Compact Neutron Diffractometer on B-3 beam port of Kyoto University Research Reactor (KUR) and Neutron Diffractometers at J-PARC MLF

3 . 学会等名

The 3rd J-PARC Symposium (J-PARC2019)(国際学会)

4.発表年 2019年

1.発表者名 小林史幸、森一広

2.発表標題

Ce0.95Sr0.05F2.95固体電解質を用いた全固体フッ化物イオン電池の充放電特性と構造

3 . 学会等名

日本金属学会 2019年秋期講演大会

4.発表年

2019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	岩瀬 謙二 (Iwase Kenji)	茨城大学・理工学研究科(工学野)・准教授	
	(00524159)	(12101)	
研究分担者	大場 洋次郎 (Oba Yojiro)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究 部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究副主 幹	
	(60566793)	(82110)	

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