

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360263

研究課題名(和文) 中性子散乱による蓄電池材料中の伝導原子の位置と動きの解明

研究課題名(英文) Elucidation of the position and movement of conduction atoms of battery materials by neutron scattering

研究代表者

福永 俊晴 (FUKUNAGA, TOSHIHARU)

京都大学・原子炉実験所・教授

研究者番号：60142072

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスや($x = 50, 60, \text{ and } 70$)、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶そして $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 結晶などの超イオン伝導物質の放射光X線回折や中性子回折実験を行い、そのデータを基にしたリバースモンテカルロモデリングによる3次元構造の解明やボンドバレンスサム法によるイオンの伝導経路の視覚化に成功した。イオンは3次元構造内で安定サイトと準安定サイトを経由して移動し、構造から得られたイオンの移動のし易さを調べるとイオン伝導測定から得られた活性化エネルギーと強い相関を持っていること明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we performed synchrotron X-ray diffraction (SXRD) and time-of-flight neutron diffraction (TOF-ND) analyses on $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ glasses ($x = 50, 60, \text{ and } 70$), $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ glass-ceramic and $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ crystal and succeeded in clearly visualizing three-dimensional structure and the predicted conduction pathways of the lithium ions at RT by combining reverse Monte Carlo (RMC) modeling and the Bond Valence Sum (BVS) method. The conduction pathways of the lithium ions could be briefly classified into two types: lithium 'stable' and 'metastable' regions. It was found that a significant relationship exists between the topology of the conduction pathways of the lithium ions and the activation energy of the electrical conduction.

研究分野：材料物性

キーワード：イオン伝導物質 固体電解質 中性子散乱 X線回折 イオン伝導度 全固体電池 原子構造 イオン伝導経路

1. 研究開始当初の背景

2007年のIPCC報告により温室効果ガスの排出が地球温暖化の主要因として確実視され、今世紀末には化石燃料不足の深刻化も予想される現在、環境・エネルギー関係の研究が重要視されている。その中でも環境材料・エネルギー材料の開発が急がれているのが現状である。特に蓄電池材料では、その性能向上のため、材料の特殊環境下(in situ)での構造変化を明らかにすることが要求されている。実用環境下(例えば、蓄電池材料の放電・充電中、水素貯蔵材料の水素吸蔵・放出中)の構造変化を、in situで時間を追って明らかにすることにより、材料の実用特性と移動原子の動きと構造変化の関連情報を得ることが出来、その情報を活用して高性能特性を醸し出す新しい材料開発の指針の獲得が期待されている。

2. 研究の目的

本研究は、「蓄電池中の伝導原子の位置とその動き、そして母相構造の時間変化」を中性子散乱で明らかにする。現在、私の研究室とKEK 神山グループとで蓄電池材料(リチウム2次電池の正極材料・負極材料、そして固体電解質[超イオン伝導]材料、燃料電池における水素貯蔵材料)などの構造を明らかにするため、材料研究者のための材料研究を目的とした回折装置を設計・製作している。その装置は動く原子であるリチウムや水素の存在位置を明らかにするのみならず、それら原子存在位置の時間的変移、すなわちその動きを観察しようとする回折装置(特殊環境中性子回折装置SPICA)である。本研究は、蓄電池材料(リチウム2次電池の正極材料・負極材料、そして固体電解質[超イオン伝導]材料、燃料電池における水素貯蔵材料)のin situ観察実験を行い、リチウムや水素原子の存在環境と時間的変移を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究は、J-PARCの物質生命科学実験施設(MLF)のBL09のラインに特殊環境中性子回折装置SPICA、すなわち第4世代型回折装置の設計・製作を行い、エネルギー蓄積材料(リチウム2次電池の正極材料・負極材料、そして固体電解質[超イオン伝導]材料、燃料電池における水素貯蔵材料)などの材料の構造観察を行う。例えば、リチウム2次電池材料では充放電中のin-situ実験、水素貯蔵材料に関しては水素吸蔵・放出のin-situ実験を行い、時間とともに構造変化、ならびに水素やリチウム原子の存在位置やその動きを観察することを目指

す。さらに、回折データを基にしたモデル構造による3次元視覚化を行い、水素やリチウム原子を含む構造変化とその動き、すなわち移動経路の詳細解明を行った。

4. 研究成果

全固体電池を目指した固体電解質(超イオン伝導物質)の構造研究で大きな成果が得られた。 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス ($x = 50, 60, \text{ and } 70$) や $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶、そして $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 結晶などの超イオン伝導物質の放射光X線回折や中性子回折実験を行い、そのデータを基にしたリバースモンテカルロモデリング(RMC)により、詳細な3次元構造の解明に成功した。更に、これまできれいな結晶を用いたMEM法でしか行えなかったイオンの伝導経路の視覚化を、ボンドバレンスサム(BVS)法を用いることにより歪んだ結晶やガラス物質においても行えるようにした。そして、 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスや $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶、そして歪んだ $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 結晶のリチウムイオンの伝導経路の視覚化に世界で初めて成功した。リチウムイオンは3次元構造内で安定サイトと準安定サイトを經由して移動し、構造から得られたイオンの移動のし易さを調べるとイオン伝導測定から得られた活性化エネルギーと強い相関を持っていることが明らかとなった。

現在、水素貯蔵材料においても同様の解析を進めており、水素原子の流れの視覚化を行っている。

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 12 件)

1. K. Mori, S. Tomihira, K. Iwase, and T. Fukunaga, "Visualization of conduction pathways in a lanthanum lithium titanate superionic conductor synthesized by rapid cooling", *Solid State Ionics* 268 (2014) 76-81. 査読あり, DOI: 10.1016/j.ssi.2014.09.030
2. K. Mori, K. Iwase, Y. Oba, T. Fukunaga, and M. Sugiyama, "Surface observation of LaNi_5 under deuterium atmosphere using small-angle neutron scattering", *Materials Transactions*, 55 (2014) 1643-1646. 査読あり, URL: <https://www.jim.or.jp/journal/e/>

3. Y. Onodera, K. Mori, T. Otomo, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, and T. Fukunaga, "Structural origin of ionic conductivity for $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ metastable crystal by neutron and X-ray diffraction", J. Phys.: Conf. Ser. 502 (2014) 012021(1-4). 査読あり, DOI:10.1088 /1742-6596/340/1/012058
 4. 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「波紋」、24 (2014) 267-272. 査読あり, URL: <http://www.jsns.net/jp/>
 5. 福永俊晴、”中性子を用いたアモルファス・ナノ結晶材料の構造学的研究”、日本中性子科学会「波紋」、24 (2014) 94-99. 査読あり, URL: <http://www.jsns.net/jp/>
 6. K. Mori, T. Ichida, K. Iwase, T. Otomo, S. Kohara, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, Y. Onodera, and T. Fukunaga, "Visualization of conduction pathways in lithium superionic conductors: $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ glasses and $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ glass-ceramic", Chem. Phys. Lett. 584 (2013) 113-118. 査読あり, DOI:10.1016/j.cplett.2013.08.016
 7. K. Mori, K. Iwase, Y. Nishikawa, M. Sugiyama, Y. Oba, and T. Fukunaga, "Small-angle neutron scattering observation of the surface structure of $\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36}$ alloy in hydrogenation", J. Alloys Compd., 580 (2013) S18-S20. 査読あり, DOI: 0.1016/j.jallcom.2013.03.186
 8. 福永俊晴、小野寺陽平、森一広、”リチウム系超イオン伝導体の構造”、溶融塩および高温化学、56[1] (2013) 27-32. 査読あり, URL:<http://msc.electrochem.jp/journal.html>
 9. 荒井創、森一広、小野寺陽平、福永俊晴、米村雅雄、神山崇、長尾美紀、石川喜久、鳥居周輝、”世界初の蓄電池専用中性子ビームライン BL09/SPICAを用いた解析への期待”、自動車技術、67[7] (2013) 108-109. 査読あり, URL: <https://member.jsae.info/main/login.aspx>
 10. K. Mori, K. Iwase, M. Sugiyama, M. Kofu, O. Yamamuro, Y. Onodera, T. Otomo, and T. Fukunaga, "Neutron scattering studies of Ti-Cr-V bcc alloy with the residual hydrogen and deuterium", J. Phys: Conference Series 340 (2012) 012103. 査読あり, DOI:10.1088 /1742-6596/340/1/012058
 11. Y. Onodera, K. Mori, T. Otomo, A. C. Hannon, M. Sugiyama, and T. Fukunaga, "Reverse Monte Carlo modeling of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ superionic conductors", J. Phys.: Conference Series 340 (2012) 012058. 査読あり, DOI:10.1088 /1742-6596/340/1/012058
 12. Y. Onodera, K. Mori, T. Otomo, M. Sugiyama, and T. Fukunaga, "Structural Evidence for High Ionic Conductivity of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ Metastable Crystal", J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 044802. 査読あり, DOI: 10.1143/JPSJ.81.044802
- [学会発表] (計 41 件)
1. 森一広、古田幸三、小野寺陽平、福永俊晴、” $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 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 東京都 (東大駒場キャンパス)
 2. 福永俊晴
”Li-P-S 系超イオン伝導体における Li 伝導パスの構造依存性”
第 6 回 MLF シンポジウム、2015 年 3 月 17 - 18 日 つくば市 (つくば国際会議場)
 3. 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評価”
日本中性子科学会第 14 回年会、2014 年 12 月 11 - 12 日 札幌市 (北海道立道民活動センター)
 4. 笠井拓矢、小野寺陽平、森一広、福永俊晴、”中性子回折による Li-Ge-P-S 系ガラス/結晶のイオン伝導空間解析”
日本中性子科学会第 14 回年会、2014 年 12 月 11 - 12 日 札幌市 (北海道立道民活動センター)
 5. 小野寺陽平、中島広志、森一広、福永俊晴、大友季哉、”中性子/X線による Na-P-S 系超イオン伝導ガラスの構造研究”、日本中性子科学会第 14 回年会、2014

- 年 12 月 11 – 12 日 札幌市 (北海道立道民活動センター)
6. 延壽寺啓悟、森一広、福永俊晴
”Li₂S-P₂S₅ 系超イオン伝導ガラスのリチウムイオン伝導経路評価”、日本中性子科学会第 14 回年会、2014 年 12 月 11 – 12 日 札幌市 (北海道立道民活動センター)
 7. 古田幸三、森一広、小野寺陽平、福永俊晴、”Li₂S-GeS₂ 系超イオン伝導ガラスの構造解析”、日本中性子科学会第 14 回年会、2014 年 12 月 11 – 12 日 札幌市 (北海道立道民活動センター)
 8. 森一広、富平昌吾、福永俊晴、Joan Siewenie、”急冷処理を施した Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃ 超イオン伝導体の伝導経路とボトルネック評価”
第 40 回固体イオニクス討論会、2014 年 11 月 16 – 18 日 東京都 (東工大)
 9. 小野寺陽平、中島広志、森一広、大友季哉、福永俊晴
”中性子/X線回折による Na-P-S 系の構造とイオン伝導特性”
第 40 回固体イオニクス討論会、2014 年 11 月 16 – 18 日 東京都 (東工大)
 10. 森一広、富平昌吾、福永俊晴
”急冷処理を施した Li_{0.4}La_{0.53}TiO₃ 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 名古屋市 (名古屋大)
 11. 古田幸三、森一広、小野寺陽平、福永俊晴、”Li₂S-GeS₂ 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 名古屋市 (名古屋大)
 12. 延壽寺啓悟、森一広、市田智晴、小野寺陽平、福永俊晴、”Li₂S-P₂S₅ 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 名古屋市 (名古屋大)
 13. 小野寺陽平、中島広志、森一広、大友季哉、福永俊晴、”Na-P-S 系超イオン伝導体におけるイオン伝導空間の解析”
日本金属学会 2014 年秋期講演大会、2014 年 9 月 24 – 26 日 名古屋市 (名古屋大)
 14. 笠井拓矢、小野寺陽平、森一広、福永俊晴、”メカニカルアロイング法で作製した Li-Ge-P-S 系超イオン伝導体の構造研究”
日本金属学会 2014 年秋期講演大会、2014 年 9 月 24 – 26 日 名古屋市 (名古屋大)
 15. 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 鹿児島市 (鹿児島大)
 16. 小野寺陽平、中島広志、森一広、福永俊晴、”中性子および放射光 X 線回折による Na-P-S 系のイオン伝導空間解析”、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 鹿児島市 (鹿児島大)
 17. K. Mori, S. Tomihira, T. Fukunaga, J. Siewenie, "Local structures and conduction pathways of Li ions for Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃ synthesized by rapid cooling", The 2nd International Symposium on Science at J-PARC, 12-15 July, 2014, Tsukuba, Japan. つくば市 (つくば国際会議場)
 18. K. Furuta, K. Mori, T. Fukunaga, Y. Onodera, T. Otomo, "Local structures and electrochemical properties of Li₂S-GeS₂ superionic glasses", The 2nd International Symposium on Science at J-PARC, 12-15 July, 2014, Tsukuba, Japan. つくば市 (つくば国際会議場)
 19. Y. Onodera, H. Nakashima, K. Mori, T. Otomo, T. Fukunaga, "Structure and conductivity of Na-P-S superionic conducting glasses studied by neutron and X-ray diffraction", The 2nd International Symposium on Science at J-PARC, 12-15 July, 2014, Tsukuba, Japan. つくば市 (つくば国際会議場)
 20. H. Arai, M. Yonemura, K. Mori, T. Kamiyama, T. Fukunaga, Y. Onodera, A. Mitsui, T. Naka, M. Morishima, H. Sugaya, H. Komatsu, Y. Orikasa, Y. Ishikawa, D. Sulistyanintyas, K. Shimoda, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, "Neutron aided battery analysis:

- status and prospects", The 2nd International Symposium on Science at J-PARC, 12-15 July, 2014, Tsukuba, Japan. つくば市(つくば国際会議場)
21. 森一広、市田智晴、富平昌吾、福永俊晴
” $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 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 東京都(東工大)
 22. 小野寺陽平、森一広、福永俊晴、大友季哉、Alex C. Hannon
”メカニカルアロイング法によって作製したアモルファス P_2S_5 の構造”
日本金属学会 2014年春期講演大会、2014年3月21-23日 東京都(東工大)
 23. 福永俊晴
”中性子を用いたアモルファス・ナノ結晶材料の構造学的研究”、日本中性子科学会第13回年会、2013年12月12-13日 柏市(さわやかちば県民プラザ)
 24. 森一広、市田智晴、富平昌吾、小野寺陽平、福永俊晴、” $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系超イオン伝導ガラスのリチウムイオン可動空間の視覚化”、日本中性子科学会第13回年会、2013年12月12-13日 柏市(さわやかちば県民プラザ)
 25. 富平昌吾、森一広、福永俊晴、Joan Siewenie、”急冷処理を施した ${}^7\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ のリチウムイオン可動空間”、日本中性子科学会第13回年会、2013年12月12-13日 柏市(さわやかちば県民プラザ)
 26. 森一広、市田智晴、富平昌吾、福永俊晴
” $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 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 熊本市(くまもと県民交流館パレア)
 27. 尾原幸治、三井昭男、小野寺陽平、大友崇督、森一広、福永俊晴、荒井創、内本喜晴
”硫化物固体電解質の構造解析”
日本物理学会 2013年秋季大会、2013年9月20-23日 徳島市(徳島大学)
 28. 森一広、福永俊晴、小野寺陽平、市田智晴、” $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 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 金沢市(金沢大学)
 29. 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 金沢市(金沢大学)
 30. 中島広志、小野寺陽平、森一広、福永俊晴、”次世代二次電池開発に向けた Na-P-S 系固体電解質の構造解析”
日本金属学会 2013年秋期講演大会、2013年9月17-19日 金沢市(金沢大学)
 31. 小野寺陽平、森一広、大友季哉、福永俊晴、”中性子/X線回折および逆モンテカルロモデリングによる Li-P-S 系超イオン伝導体の構造研究”、日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム、2013年9月4-6日長野市(信州大学)
 32. Y. Onodera, K. Mori, T. Otomo, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, T. Fukunaga
"Local structure and ionic conductivity for $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ metastable crystal by neutron and X-ray diffraction"
Light and Particle Beams in Materials Science 2013 (LPBMS 2013), 29-31 August, 2013, Tsukuba, Japan.つくば市(つくば国際会議場)
 33. Y. Onodera, K. Mori, T. Otomo, T. Fukunaga
"Structural origin of lithium diffusion for $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ metastable crystal"
International Conference on Neutron Scattering (ICNS2013), 8-12 July, 2013, Edinburgh, UK エジンバラ(英国).
 34. 森一広、福永俊晴、Joan Siewenie、Thomas Proffen
“急冷処理を施した ${}^7\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ の中距離構造とボトルネックサイズの評価”
日本金属学会 2013年春期大会、2013年3月(東京理科大)
 35. K. Mori, M. Sugiyama, Y. Nishikawa, K. Iwase, M. Hartl, R. Hjelm, T. Fukunaga

- “Surface and bulk structures of hydrogenated Ti-Cr-V alloy studied by neutron scattering” International Symposium on Metal-Hydrogen System (MH2012), 21-26 October, 2012, Kyoto, Japan. 京都市（京都テルサ）
36. 小野寺陽平、森一広、杉山正明、福永俊晴、大友季哉
 “中性子散乱による超イオン伝導体の構造に関する研究”
 日本中性子科学会 第 12 回年会、2012 年 12 月 10 日 京都市（京都大）
37. 森一広、福永俊晴、Joan Siewenie、Thomas Proffen
 “ $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ の中距離構造の視覚化とボトルネックサイズの評価”
 日本中性子科学会 第 12 回年会、2012 年 12 月 10 日 京都市（京都大）
38. 市田智晴、森一広、小野寺陽平、福永俊晴
 “ $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系リチウムイオン伝導ガラスの電気伝導特性と局所構造”
 日本中性子科学会 第 12 回年会、2012 年 12 月 10 日 京都市（京都大）
39. 森一広、福永俊晴、Joan Siewenie、Thomas Proffen
 “中性子回折及び逆モンテカルロモデリングによる $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ の中距離構造の視覚化”
 日本金属学会 2012 年秋期大会、2012 年 9 月 17 日 松山市（愛媛大）
40. 市田智晴、森一広、福永俊晴、小野寺陽平
 “ $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系リチウムイオン伝導ガラスの Li 濃度と局所構造の関係”
 日本金属学会 2012 年秋期大会、2012 年 9 月 17 日 松山市（愛媛大）
41. 又野卓、森一広、福永俊晴、小野寺陽平
 “メカニカルグライディング処理による $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の非晶質化と電気伝導度の変化”
 日本金属学会 2012 年秋期大会、2012 年 9 月 17 日 松山市（愛媛大）

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]
 ○出願状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 取得年月日：
 国内外の別：

[その他]
 ホームページ等
<http://www.rri.kyoto-u.ac.jp/FukunagaLab/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

福永 俊晴 (FUKUNAGA TOSHIHARU)
 京都大学・原子炉実験所・教授
 研究者番号：60142072

(2)研究分担者

小野寺 陽平 (ONODERA YOHEI)
 京都大学・原子炉実験所・助教
 研究者番号：20531031

研究分担者

森 一広 (MORI KAZUHIRO)
 京都大学・原子炉実験所・准教授
 研究者番号：40362412