

J-PARC の中性子を用いた蓄電池研究

J-PARC センター¹、KEK²、総研大³、北大⁴
神山 崇^{1,2,3}、米村雅雄^{1,2,3}、石川喜久^{1,2}、木野幸一⁴
takashi.kamiyama@kek.jp

電池の高容量化、高出力化、劣化抑制等のために、様々な分析手法が活用されてきた。多く分析手法は電池を解体して行うため実際の電池反応を捉えているとは言いがたい。充放電中の電池を非解体、その場で分析できる *in operando* 測定は、実際の反応をリアルタイムで観測することができ新たな理解が進むため、その開発に拍車がかかってきた。電子によって散乱される X 線に対し、中性子は原子核によって散乱されるため軽元素でも重元素と同程度の散乱能が得られ、その結果、リチウムや水素のような軽元素を含む電極材料に対して信頼性の高い構造情報が与えられる。多くの *in operando* 測定では実電池の測定ができない中、中性子はその高い透過性を利用して 18650 型の円筒電池や角形電池等の実電池を試料として用い、充放電中に電極で生じている変化を直接的に捉えることが原理的に可能である。そのため中性子はリチウムイオン電池の開発には大変有効であるとして期待されていた。

我々は NEDO の RISING 事業において、中性子の高い透過性を利用して実電池の充放電中の電極を非解体で直接分析できる特殊環境中性子回折装置 SPICA を開発した。革新型蓄電池棟を建設して SPICA を設置したため広い実験室と専用の化学実験室を備えている。また、off beam と on beam の充放電試験を多数並行して実施できるように整備されている。SPICA は 2012 年に完成し、2013 年から RISING メンバー* と実電池に対する充放電下中性子回折実験 (*in operando* 測定) を開始した。

標準試料 (Si, CeO₂, ZnO, TiO₂ 等) やモデル電極材料 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂, LiMn_{1.8}Al_{0.2}O₄ を SPICA で測定、独自開発したリートベルト解析プログラム Z-Rietveld を用いて構造解析を実施し、散乱強度信頼性、構造解析信頼性が高いことを確認した。さらに、18650 型リチウム二次電池等を充放電を行いながら回折図形を連続測定した結果、放電レートによる結晶構造変化の違い、部位による違いなどが観測された。さらに、*in operando* 測定により物質の構造変化を高精度、高効率で行うための手法が開発され、電極の結晶構造変化をリートベルト法で定量的に分析できるようになった。一方、透過中性子スペクトルを分析して、充放電に伴う正極と負極へのリチウムイオンの挿入・離脱をイメージング・可視化する技術の開発を実施してきた。

当日のポスター発表では、SPICA の性能や、蓄電池研究の成果について詳細報告する。

本研究は、KEK 中性子利用 S 型実験課題 (課題番号: 2009S10、2014S10) に基づき NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業 (RISING) において実施されたものである。

RISING メンバー* : (KEK) 神山崇、米村雅雄、石川喜久、鳥居周輝、浅野肇、(京大) 小久見善八、内本喜晴、右京良雄、荒井創、ADIPRANOTO Dyah、福永俊晴、森一広、小野寺陽平、塩谷真也、中貴弘、森島慎、菅谷英生 (東工大) 菅野了次、平山雅章、田港聡、(北大) 木野幸一、(理科大) 井手本康、北村尚斗、石田直哉 (原科研) 相澤一也、ステファヌス・ハルヨ、(茨城大) 石垣徹、星川晃範