



季刊誌

NO.13

J-PARC

JAPAN PROTON ACCELERATOR RESEARCH COMPLEX 2019

特集

インタビュー

革新型蓄電池の実現への挑戦

森一広 齊藤高志

中性子で蓄電池の
未来を切りひらく

蓄電池の急速な進化に 中性子プローブが活躍

現代の我々の生活に欠かすことのできない蓄電池は、地球温暖化防止のためにも重要な技術です。

電池の研究開発を支える中性子プローブ

現代の我々の生活に欠かすことのできない蓄電池。地球温暖化の原因となる化石燃料に代わるエネルギー源としても重要である。こうした背景から、安全で高性能な蓄電池の研究開発が盛んに行われている。現状の有機電解液を用いたリチウムイオン電池の電解質を不燃性固体に置き換えた全固体電池の開発は、実用化目前まで来ている。高速充放電での発火や液漏れの心配のない優れた電池である。それよりさらにエネルギー密度を上げるためには、全く異なる原理に基づく革新型蓄電池(ポストリチウムイオン電池)の研究開発が必要だ。

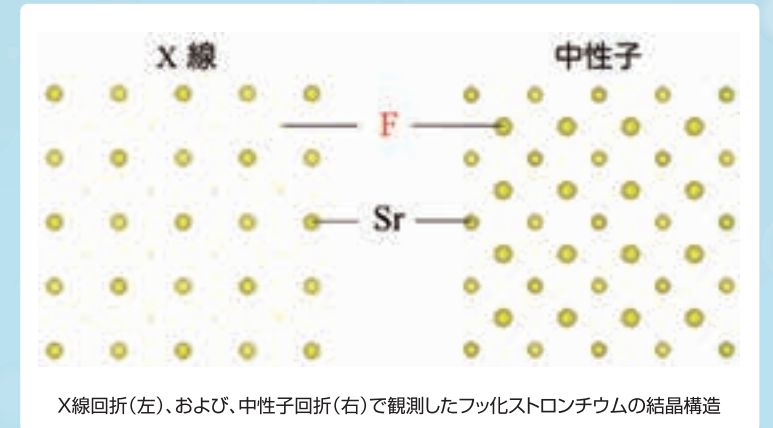
そうした蓄電池の研究開発に、過去から未来にわたり重要な役割を果たし続けるのが、中性子プローブだ。電極材料や電解質材料の研究開発には、材料の原子レベルでの構造や動きの観測、そして電池を充放電させながらの非破壊・リアルタイムでの変化の観測が必須であり、中性子はそのための優れたプローブである。本号では、革新型蓄電池の一つであるフッ化物シャトル電池の研究開発と、それを支えるJ-PARCの中性子プローブを特集する。

なお、本研究の一部は、NEDO革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)によりすすめられている。

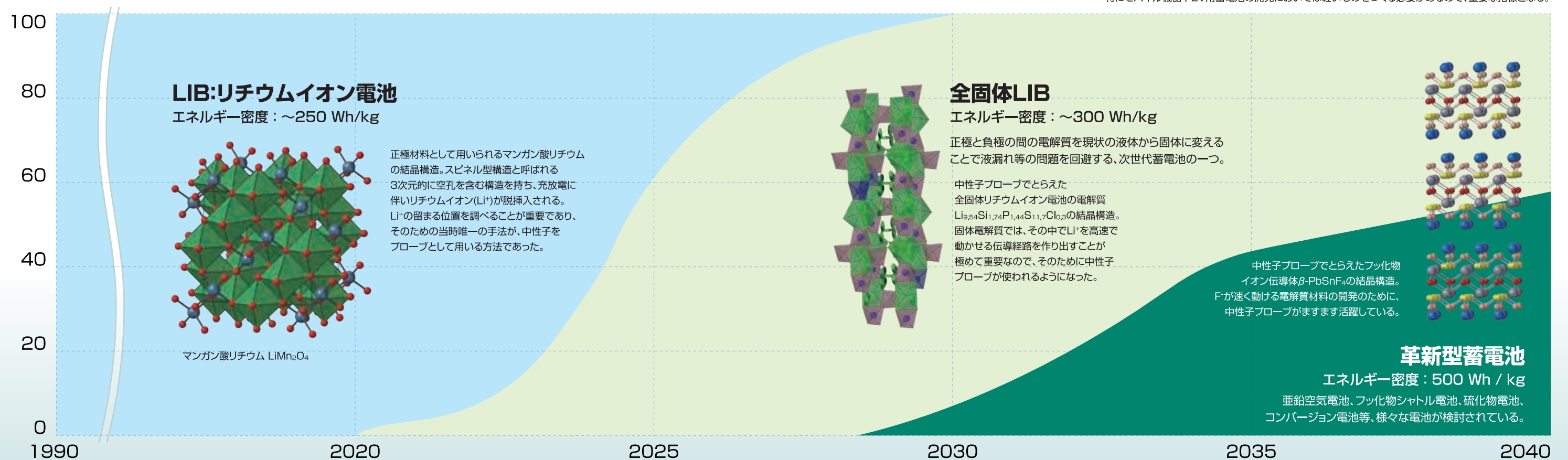
蓄電池の研究開発と中性子プローブ

蓄電池の研究開発においては、原子番号の大きな金属元素(重元素)と小さな元素(軽元素)の両方から成る電極材料や電解質材料中で、電気を運ぶ担い手である軽元素のイオンの位置や動きを見たい。X線も中性子と同じく物質中の原子レベルでの構造や動きを見るブ

ローブとして使われるが、原子の持つ電子により散乱されるため、電子数の多い重元素によって強く散乱される傾向を持つ。そのため軽元素が重元素と混じっていると、その信号が重元素の信号にかき消され、検出精度が悪くなる。一方、中性子は原子核により散乱され、軽元素も重元素と同程度の散乱能力を持つ。したがって、蓄電池の研究開発に中性子は有利である。



蓄電池の市場シェア予測と、中性子プローブでの成果



フッ化物シャトル電池の開発と J-PARCの中性子プローブ

J-PARC物質・生命科学実験施設(MLF)
BL09：特殊環境中性子回折装置SPICA

SPICAによる測定の様子を動画で見てみよう!

- ① QRコードや「COCOAR2」でアプリを検索
- ② ダウンロードが完了したらアプリを起動
- ③ アプリでSPICAの絵をスキャン
- ④ 動画などのコンテンツが再生されます

動画再生可能期間

2019年10月1日～2019年12月31日

以降は、以下のURLで当該動画をご覧いただけます。

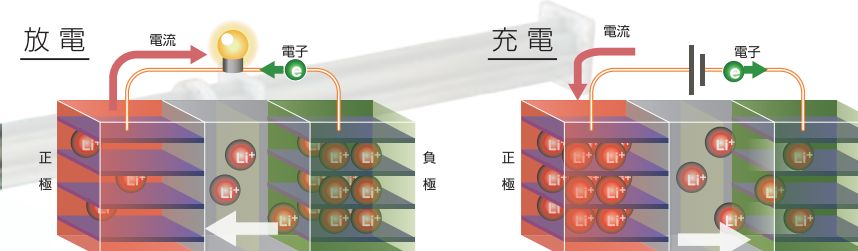
<http://www.j-parc.jp/c/public-relations/publication.html>



フッ化物シャトル電池とは?

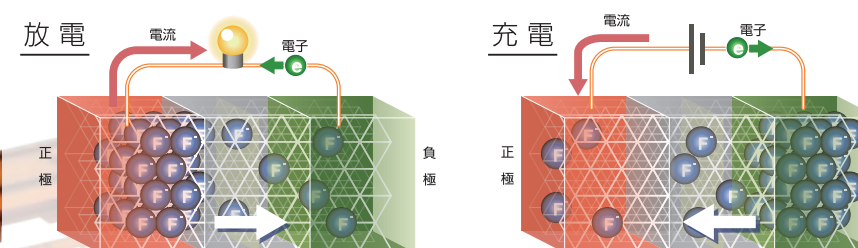
現行のリチウムイオン電池は、原理的にエネルギー密度を向上させるのは難しいところまで来ている。フッ化物シャトル電池はリチウムイオン電池と全く原理が異なり、原理的に現行リチウムイオン電池の3～5倍程度のエネルギー密度を達成可能であることから、現在注目されている。

リチウムイオン電池



従来は電気を運ぶ担い手は陽イオン(Li⁺)。現行の多くの正極および負極は層状構造で、層間にイオンが蓄えられる。

フッ化物シャトル電池



フッ化物シャトル電池では電気を運ぶ担い手は陰イオン(F⁻)。フッ化物シャトル電池は正極および負極でフッ化物イオンが金属原子と直接結合するため、密度がとても高い。

中性子プローブの役割

フッ化物シャトル電池を電池として使えるようにするには、様々な課題があるのが現状だ。中性子による電極材料及電解質材料の原子レベルでの構造解析により、F⁻にかかわる材料の変化を解明することが不可欠だ。

電池を解体することなく測定できる!

中性子は透過性が高いので、電池を解体することなく充放電中の電池反応を原子レベルで調べることができる。

結晶の原子配列を高精度で求められる!

SPICAは中性子発生源からの中性子の飛行距離が約50 mと長いので、飛行時間を正確に測定できる。このため、原子配列(原子面間距離)を正確に求めることができる。

大強度中性子ビームでリアルタイム測定!

J-PARCの大強度中性子ビームを、最新の光学系デバイスで強度を保ったまま試料位置まで導くことができるため、短時間でのリアルタイム測定が可能である。

多様な周辺機器を組み込んだ測定実験が可能!

試料のまわりの広い角度に連続的に検出器が配置されており、様々な種類の周辺機器(特殊環境発生機器)を利用して、どの角度でも実験ができる。

SPICA の特徴

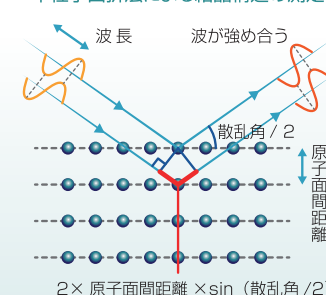
中性子で電池の中を見る ～中性子回折法～

SPICAは、中性子の「回折」という現象を利用して、物質(粉末状結晶)の原子配列を測定する装置である。回折とは、障害物に散乱された波同士が重なって、ある条件下で強め合う現象である。中性子などの粒子も、ミクロの現象を記述する量子力学の世界では、波の性質を持つ。結晶の原子間距離と同程度の波長をもつ中性子ビームを結晶に当てると、結晶中で周期的に並んだ原子核が障害物として働き、回折が起こる。その際、

$$2 \times \text{原子面間距離} \times \sin(\text{散乱角}/2) = \text{中性子の波長}$$

の関係(ブラッグの条件式と言う)を満たすときだけ中性子の波が強め合い、検出器で観測される。散乱角とは、入射した中性子ビームと散乱した中性子ビームのなす角度のことである。中性子の波長と速さは互いに反比例するので、中性子の波長は、中性子が一定の距離を進む時間に比例する。すなわち、中性子発生源から検出器に到達するまでの時間を計測することで中性子の速さがわかり、速さがわかれば波長が求まる。J-PARC加速器でつくられる中性子ビームは、様々な波長の中性子が混ざったもの(白色中性子と言う)であるため、ブラッグの条件を満たして回折が起こる時の時刻を計測すれば原子面間距離を知ることができる。

中性子回折法による結晶構造の測定



革新型蓄電池の実現 への挑戦

原理的にリチウムイオン電池と比べてエネルギー密度を数倍向上させる能力を持つフッ化物シャトル電池——しかし、電池として使えるようにするには、様々な課題がある。そんなフッ化物シャトル電池を次世代の革新型蓄電池に押し上げようと研究に取り組むのが、森氏と齊藤氏だ。

森氏はかつて SPICA の設計、開発に携わり、現在は J-PARC の中性子を使うユーザーの立場である。

「中性子でどんなデータが出せるかイメージがつく。だからこそできることがある。」と熱く語る森氏に、フッ化物シャトル電池研究の現状と展望を伺った。（聞き手：J-PARC 広報セクション）

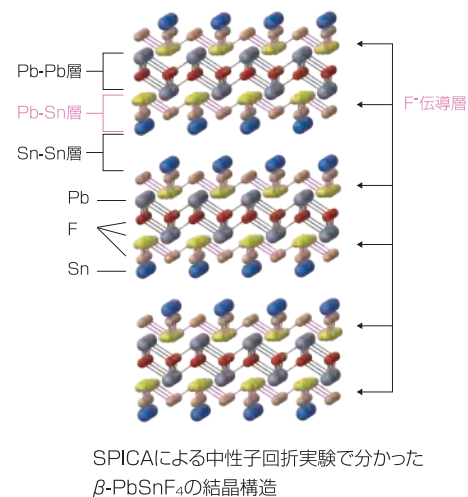
フッ化物イオンを電解質中でどうやって動かすか

フッ化物シャトル電池を電池として使えるようにするための最重要課題の1つが、電解質中でフッ化物イオン(F⁻)が速く動けるようにすることだ。森氏はまず、β-PbSnF₄という現在知られている中でF⁻の伝導度が一番高い物質について、SPICAによる中性子回折実験と高エネルギー加速器研究機構・構造科学グループが開発したデータ解析ソフトウェア Z-Codeを利用して、F⁻の伝導経路の解明に挑んだ。「この結晶は、図の縦方向にPb-Pb層、Pb-Sn層、Sn-Sn層が積み重

なっています。解析の結果、Sn-Sn層間にはF⁻が存在せず、また、Pb-Pb層間には赤色丸の所にF⁻が存在しますが、F⁻が移動するために必要な空席である「欠損」が存在しないので、F⁻は動けないことが分かりました。またPb-Sn層間(F⁻伝導層)には、オレンジ色丸と黄色丸の位置にF⁻が存在し、ところどころ欠損があることが示されました。F⁻は、オレンジ位置から黄色位置の欠損に移り、黄色位置の欠損箇所を乗り越った後、再びオレンジ位置に動いている可能性があると考えられます。」

森氏だからこそできること

次のステップは、β-PbSnF₄の測定で分かったF⁻の伝導メカニズムの知見を活用して、より高電圧に耐えられるがF⁻の伝導度は低い材料を原子レベルで操作してF⁻伝導度を上げ、フッ化物シャトル電池用の固体電解質を開発することと、この電解質材料を採用した電池を実際に組んで、充放電しながらリアルタイムで材料の変化を測定することだ(「オペランド測定」という)。現在、齊藤氏と高温オペランド測定セルを開発中である。「SPICAの建設をしていたときから、今とっているような



データを見据えていました。装置開発と材料研究は両方やって当たり前。他の人になく独創的な切り口から、世界トップレベルのフッ化物シャトル電池用固体電解質の開発を目指します。」世界トップレベルのSPICAの開発の次には、それを用いて世界トップレベルのサイエンス成果を生み出すことだろう。



もともとは材料合成と構造評価・物性測定で機能性材料開発に資する基礎研究をしていたという齊藤氏は、今年2月にSPICAの装置担当者としてJ-PARCに着任。最初に対応したユーザーが、森氏だったという。

高温測定技術で森氏の研究に貢献

従来、室温～低温の測定環境しかなかったSPICA用に、低温から高温まで試料温度を自在に制御できる「クライオファーンネス」という装置の開発を、前任者が手掛けていた。その開発を引き継いだ直後に、森氏からSPICAを用いた高温測定の話を持ち掛けられたという。「クライオファーンネスの開発に必要とされた温度制御の技術自体はベーシックな技術ですが、装置の個性に対して手探りで対応するしかないので、大変な作業です。」と齊藤氏。

高温オペランド測定セルの開発

「高温に制御するノウハウは、クライオファーンネスの開発で得た知見が生きました。」しかし、オペランド測定には、ほかに大きな課題がある。

- (1) 試料を高温に保つ
- (2) 電池に電気を流した状態にする
- (3) 全固体電池の電極材料と電解質が密着した状態にする

もともと SPICA 設計者である森氏と中性子を使って材料研究をしてきた齊藤氏が、現在は「J-PARC ユーザー」と「ユーザーをサポートする装置担当者」の立場で一緒にフッ化物シャトル電池の開発に取り組んでいる。二人が共通に主張するのが、「中性子測定と材料研究のバックグラウンドから将来の蓄電池開発に貢献できることがある」ということ。構造科学グループリーダーの神山氏も「材料研究と装置開発を経験してきた二人の協力は大きい」と期待する、この二人のコラボレーションこそが、J-PARC の中性子装置の持つ可能性を十二分に活用した革新型蓄電池研究の新しい展開に繋がることを予感した。

J-PARCの装置担当者として半年、その思いは

「装置開発と違ったバックグラウンドから装置のスペシャリストになろうとしているところですが、一方で、材料研究者としてもアクティブであり続けたい。それは、装置を世界の先端レベルに維持するためには、先端のサイエンスに通じていないといけないからです。」すでに、J-PARC装置担当者としての自身の立場を切り開いている齊藤氏の熱い思いが伝わってきた。

高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
J-PARCセンター 物質・生命科学ディビジョン

齊藤 高志 特任准教授



京都大学複合原子力科学研究所

森 一広 准教授



ご意見、ご感想を web-staff@j-parc.jp 宛にお寄せください。📺プレゼントを差し上げます。

< 編集後記 >

J-PARCの中性子で切りひらく蓄電池の未来に思いを馳せていただけましたか？ 私達も、環境に優しくたくさんのエネルギーを取り出せる蓄電池の登場による、快適な未来社会の到来を楽しみにしています。SPICAの絵にアプリを入れたスマートフォン等をかざして、動画もお楽しみください！