

茨城県中性子利用研究会
平成30年度第2回 iMATERIA 研究会
＜充放電による二次電池電極材料構造変化の中性子散乱解析の現状＞

日時：平成30年10月18日（木） 13:00-17:00（開場：12:40）

場所：エッサム神田ホール1号館 5階イベントホール2

主催：茨城県中性子利用研究会

共催：中性子産業利用推進協議会

協賛：(一財)総合科学研究機構中性子科学センター

J-PARC MLF 利用者懇談会

○ iMATERIA 研究会の趣旨（本年度発足）

J-PARC MLF に設置されている茨城県中性子構造解析装置（通称：iMATERIA）は、結晶構造、結晶配向性、並びにナノスケール構造（小角散乱）などの多機能な解析ができる汎用装置として中性子の産業利用を主目的に設置され、本年で共用開始からちょうど10年となります。その間、100社近い国内企業の方々にご利用いただき、世界的にも類のない活発な中性子の産業利用へと発展させることができました。そこで茨城県では、これまでの中性子産業利用の“導入期”から、次の10年を実効ある“活用期”に展開させるべく、啓発活動として推進してきた研究会活動も改変し、本年度から iMATERIA 研究会を発足させることにいたしました。

本研究会は、この装置の汎用性をより多くの方々に実効的に活用いただくため、これまでの装置・測定機能オリエンテッドな区分ではなく、主に以下の3つの“利用分野”においてテーマを設定し、各利用分野での成果をはじめ、関連した構造解析に関わる技術の動向などを紹介して、iMATERIA での実効ある産業利用を推進いたします。

- ・無機材料などを中心としたエネルギー分野
- ・金属材料などを中心とした社会インフラ分野
- ・有機材料などを中心とした生活・ヘルスケア分野

☆テーマ：充放電による二次電池電極材料構造変化の中性子散乱解析の現状

☆ 今回の趣旨：

HEV やEV などの環境対応自動車のキーコンポーネントである二次電池は、高容量化や大電流化などの高性能化だけでなく、長寿命・高安定性が強く望まれています。そのため、iMATERIAにおいても電池の劣化構造解析が活発に進められています。そこで今回の研究会では、二次電池の充放電による電極材料の中性子構造変化解析に焦点を絞り、チュートリアルにおいて充放電後の実電池材料の“乱れた結晶”の構造解析手法として期待されている結晶PDF 解析を講演いただくとともに、放射光と中性子相補利用の観点も含む最近の研究成果とiMATERIAでの利用成果について報告します。

☆ プログラム

13:00-13:05 開会挨拶 研究会代表 富田 俊郎 (茨城県)

13:05-13:20 iMATERIA におけるエネルギー分野活用の取り組み

石垣 徹 (茨城大学)

iMATERIA は高付加価値材料の創成を実現することを目指した産業利用目的の汎用型の材料構造解析装置である。基本的には粉末構造回折装置であるが、広い d -range での回折データの測定が可能である。エネルギー材料においては、ご存知のように軽元素がキーとなるため、リチウム電池材料を始めとする材料に対して、iMATERIA が広く利用されてきた。J-PARC の出力上昇に伴い、短時間測定が実現してきたことにより、これまで難しかった動作中その場測定が可能になりつつある。そのようなその場測定機器の状況や測定例について報告を実施する予定である。

<チュートリアル>

13:20-14:10 電池の劣化構造を観るー結晶 PDF 解析の基礎ー

井手本 康 (東京理科大学)

リチウムイオン電池正極材料の充放電過程においてリチウムの脱挿入過程の構造変化が特性を支配する重要なキーになる。電池特性に係る電極材料の結晶構造を検討する際に、回折パターンからリートベルト解析で得られる平均構造だけでは説明ができないことがある。この場合はより詳細な構造を検討する必要があり、平均構造では表せない局所構造解析が必要になる。その方法として PDF 法があり、対相関関数 $G(\mathbf{r})$ と原子間距離 \mathbf{r} の関係を求め、これを解析することにより、各原子の配列などの詳細な構造について検討が可能になる。このような観点に着目して、電池材料において結晶 PDF 解析を世界に先駆けて適用(2012年)することで局所構造解析を行い、平均構造では明らかにできなかった局所的な構造変化(歪み、秩序-無秩序配列)などについて中性子と放射光 X 線を相補的に用いて明らかにしてきた。局所構造初期モデルなどの妥当性の検証もこの理論計算で行うことができる。これらの方法を組み合わせて多角的に取り組むことで電池特性を支配する因子を明らかにし、電極材料の開発指針を得ていくことを目指している。本講演では、リチウムイオン電池正極材料を例として、充放電作動温度や充放電過程が平均・局所構造に与える影響などについて触れる。

<量子ビームによる充放電構造変化解析>

14:10-14:40 逆モンテカルロ法による電池材料劣化構造解析

北村 尚斗 (東京理科大学)

二次電池の電極に用いられる多くの結晶では、その原子配列に局所的な秩序(非周期構造)があることが知られており、電極特性に顕著な影響を及ぼしていると考えられている。本講演では、リチウムイオン電池の正極材料として用いられるリチウム過剰遷移金属酸化物に注目し、中性子・放射光 X 線全散乱測定により得られた 2 体分布関数 (PDF) と Bragg 反射を同時に用いた逆モンテカルロモデリングにより、局所構造を詳細に検討した結果を報告する。

14:40-15:10 リチウムイオン電池用正極材料のアニオン、カチオン
レドックス反応の解析

藪内 直明 (横浜国立大学)

近年、電気自動車の普及に伴い、リチウムイオン蓄電池へのさらなる高性能化への期待が高まっている。本発表では各種リチウム過剰正極材料について、結晶構造を中性子回折法において、また、充放電反応機構について各種分光的手法を用いて、アニオンとカチオン種の電荷補償における役割とその可逆性に与える因子について調べた結果を紹介する。それらの結果を元に次世代のリチウムイオン蓄電池正極材料の可能性について議論する。

15:10-15:25 休憩

<iMATERIA での利用成果>

15:25-15:55 リチウムイオン電池用新規正極 輝石型 $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co})\text{Si}_2\text{O}_6$
における結晶構造精密化

原田 康宏 (東芝)

本研究では、高い熱安定性と水分との反応性が低い輝石型 $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ に着目し、元素置換による実効容量の向上を目指して Fe に対し Mn, Ni, Co をそれぞれ置換した $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_6$ を合成した。各試料の充放電前後に対して中性子回折測定を実施し、充放電過程の構造変化と Li イオン伝導経路の検討を行った。Mn 置換 ($x = 0.1$) では、3.5 V 付近の充放電プラトーの伸張が確認された。リートベルト解析から Mn^{3+} を示唆する結果が得られ、Mn の酸化還元反応に由来したと考えられる。一方、原子変位パラメータ及び回転楕円体の形状から、Li は [101] 方向へ拡散する可能性が得られた。

15:55-16:25 放射光 X 線と中性子線を用いた鉄系 Li 過剰層状正極の充放電挙動解析
弓削 亮太 (日本電気)

我々は 250 mAh/g 以上の高容量が期待できる Fe 及び Ni 固溶 Li_2MnO_3 正極を用いた、低コスト、高安全性、高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池について研究開発を行っている。今回我々は、充放電反応時の電極を中性子回折による構造解析や放射光 X 線吸収分光により評価し、充放電時の構造変化と酸化還元反応メカニズムについて検討した。その結果、充電時には遷移金属の移動により層状岩塩構造だけでなくスピネル構造が形成し、放電時に層状岩塩構造に変化することが分かった。また、Ni、Fe、及び、酸素が電荷補償を行い、特に酸素が支配的な役割を行うことにより高容量化を実現していることが明らかになった。

16:25-16:55 中性子回折法を用いた $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{MWCNT}$ 複合体の
長期サイクル充放電機構の解明

岩間 悦郎 (東京農工大学)

LiCoPO_4 (LCP) は、反応電位が高く、5V 級の LiB 用正極材料として期待されている。一方、サイクルに伴う容量劣化が著しく、充放電サイクル特性 (10~100 サイクル) の大幅向上が望まれている。我々は、独自技術である超遠心力処理 (UC 処理) を用い、LCP に Fe 源を固溶させた $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ (uc-LCFP) のナノ粒子を合成に成功、この uc-LCFP が 1000 サイクル以上の充放電を繰り返しても容量劣化しない (維持率 99%) 事を見出した。本講演では、この uc-LCFP が持つ特異的構造解析結果とサイクル特性向上メカニズムを、iMATERIAL における中性子回折測定結果を中心に発表する。

16:55-17:00 閉会挨拶 (今後の予定など)

峯村 哲郎 (茨城県)

☆ 交流会 : 17:10~19:10

神田駅近くの「ワインホール 130」で交流会を開催します。参加費は 2,000 円です。講演者と参加者のざっくばらんな意見の交換の場になりますので、是非ご参加下さい。参加希望者は 10 月 15 日 (月) までに、研究会参加申込みとともに登録下さるようお願い致します。参加費は当日いただきます。なお、当日キャンセルされた場合にも参加費をいただきますのでご了承下さい。

【参加申込み】

茨城県中性子利用研究会 事務局 田中志穂

E-mail: tanaka@ibaraki-neutrons.jp

TEL: 029-352-3301

(1)氏名、(2)所属、(3)連絡先(電話番号、E-mail address)、(4)交流会への参加の有無をご記入の上、メールにてお申込みください。取りまとめの都合上、できるだけ10月15日(月)までにご連絡をお願い致します。

＜会場へのアクセス＞

＜貸し会議室＞エッサム神田ホール 1号館

東京都千代田区神田鍛冶町 3-2-2

JR 神田駅北口徒歩1分

東京メトロ銀座線神田駅3 出口前

<http://www.essam.co.jp/hall/access/>



＜交流会開催場所のご案内＞

会費：2,000 円

時間：17:10～19:10

会場：ワインホール 130 (右下の案内図をご参照ください)

<http://tabelog.com/tokyo/A1310/A131002/13144314/>

東京都千代田区内神田 3-18-8 ナルミビル 4F

TEL: 03-5295-2525

