

電池材料における固体中のイオンダイナミクス的高度解析

SATテクノロジー・ショーケース2025

■ はじめに

高エネルギー密度・長寿命な二次電池の実現に向けて固体の電解質材料を用いた全固体電池などの次世代二次電池が注目されている。次世代二次電池の性能向上のためには、固体中でイオンがどのように輸送され、それに伴い材料の構造や性質がどのように変化するかを理解する必要がある。我々の研究グループでは、電池材料のイオンダイナミクスの解明のためにオペランド X 線回折法 (Operando-XRD)、核磁気共鳴法 (NMR)、二次イオン質量分析法 (SIMS) などの高度解析技術の開発を行っている。これらの技術を用いて、電池材料における構造変化やイオン拡散を可視化し、次世代二次電池の性能向上の糸口を明らかにする。

■ 活動内容

1. Operando XRD による高容量正極材料 Li_2RuO_3 の構造相転移の解析 [1]

Operando-XRD は充放電中の結晶構造の変化をリアルタイムで計測する技術である。我々はこの技術を用いて、リチウム過剰系高容量正極材料である Li_2RuO_3 の充放電中の構造変化を計測した (図 1)。本研究により充電中と放電中で形成される中間結晶相が異なることが示され、これが充放電時の電圧のヒステリシスの原因であることが明らかとなった。この知見を基に充放電時の電圧のヒステリシスを抑制した新たな高容量正極材料の開発が期待される。

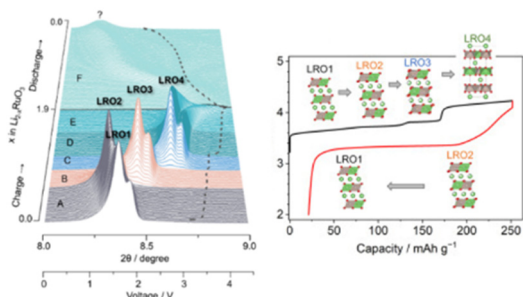


図 1. 高容量正極材料 Li_2RuO_3 における Operando-XRD

2. PFG-NMR による固体電解質の異方性拡散の解析 [2]

パルス磁場勾配法 NMR (PFG-NMR) はミリ秒スケールのイオン拡散を計測する技術である。これは固体電解質中では数 μm ほどの拡散長となり、バルク粒子の大きさに対応する。我々は 2 次元的な伝導経路を持つ $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ (LLTO) 多結晶に対して PFG-NMR を実施し、異方的な拡散現象の観測に成功した (図 2 左下)。この結果は PFG-NMR が単結晶試料を用いらずともバルク特性を評価できる強力な手法であることを示す。

3. SIMS による固体電解質中の粒界拡散の可視化 [3]

SIMS は同位体の判別が可能な表面分析法である。天然でほとんど存在しない ^6Li を試料中に拡散させることでリチウムイオン拡散を可視化できる。我々は LLTO 多結晶の ^6Li イメージング測定によって、粒界で ^6Li 拡散が阻害されている様子を観察することに成功した (図 2 左上)。また、PFG-NMR によるバルク拡散係数と比較することで、 ^6Li 分布から粒界拡散係数の得る手法を確立した。この手法は拡散が阻害されている固/固界面で広く適用可能であり、全固体電池におけるボトルネックとなる界面の解明への応用が期待される。

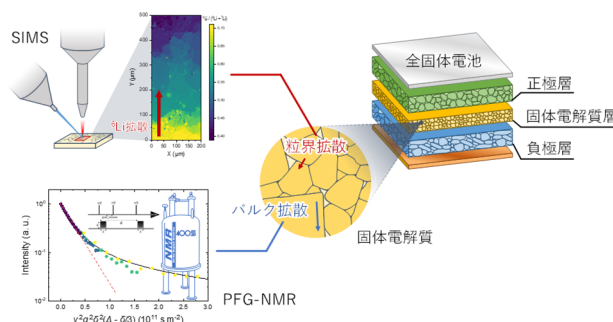


図 2. NMR と SIMS による電池材料内のイオン拡散測定

■ 関連情報等(特許関係、施設)

- [1] M. Calpa et al., *Energy Storage Mater.*, 2023, **63**, 103051.
 [2] G. Hasegawa et al., *Chem. Mater.*, 2023, **35**, 3815–3824.
 [3] G. Hasegawa et al., *J. Mater. Chem. A*, 2024, **12**, 731–738.

代表発表者 **Marcela CALPA**(まるせる かるぱ)
 所属 **物質・材料研究機構(NIMS)
 エネルギー・環境材料研究センター
 固体電池イオニクスグループ**
 問合せ先 **〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1
 TEL: 029-860-4454
 E-mail: CALPA.Marcela@nims.go.jp**

■キーワード: (1)リチウム二次電池
 (2)リチウム過剰系高容量正極材料
 (3)酸化物固体電解質
 (4)オペランド X 線回折法
 (5)核磁気共鳴法
 (6)二次イオン質量分析法
 ■共同研究者: 長谷川 源(NIMS)
 桑田 直明(NIMS)