

【本件リリース先】
10月2日（火） 11:30
（記者会見）
浜松経済記者クラブ
（資料配付）
高崎記者クラブ
文部科学記者会、科学記者会
経済産業記者会
茨城県政記者クラブ



平成24年10月2日
学校法人光産業創成大学院大学
独立行政法人日本原子力研究開発機構
独立行政法人科学技術振興機構

イオンマイクロビームを用いた リチウムイオン電池内部のリチウム分布の高分解能可視化に成功

【発表のポイント】

- イオンマイクロビーム分析技術により、リチウムイオン二次電池電極材料内部のリチウム分布を、従来解像度の約50分の1、1マイクロメートルレベルの高い空間分解能で可視化。
- この方法により、電極断面内のリチウムの分布の測定に初めて成功。リチウム分布が、電極構造、充電方法等で大きく変化することを実証。
- リチウムイオン二次電池高性能化の開発を加速。

学校法人光産業創成大学院大学（理事長 晝馬 明（ひるま あきら）、以下、「光産創大」）と独立行政法人日本原子力研究開発機構（理事長 鈴木篤之（すずき あつゆき）、以下、「原子力機構」）は、リチウムイオン二次電池¹⁾（以下、「リチウムイオン電池」）の電極材料内部のリチウムの空間分布を、イオンマイクロビーム装置²⁾を用いて世界最高の分解能で可視化することに成功しました。

リチウムイオン電池は、携帯電話やノートパソコンなどの電子機器のみでなく、ハイブリッドカー³⁾や電気自動車などの輸送機器、さらには電力の平準化やスマートグリッド⁴⁾のための蓄電装置など、蓄電・動力源として、利用範囲がますます広がっています。

本研究において、粒子線励起ガンマ線放出（PIGE）元素分析法⁵⁾と呼ばれる技術を用い、リチウムイオン電池における電気の担い手であるリチウムイオンの分布を、従来の解像度を大幅に超えるマイクロメートル（以下、「 μm 」）レベルの解像度で直接観察する手法を確立しました。

（次ページに続く）

【本件に関する問い合わせ先】

学校法人光産業創成大学院大学

（研究内容について）特任教授 三間 園興（みま くに おき）、准教授 藤田 和久

（ふじた かずひさ） TEL: 053-484-2501, FAX: 053-487-3012

（報道担当）広報グループ 海野 賢二（うんの けんじ） 携帯電話: 090-4080-3501

独立行政法人日本原子力研究開発機構

（研究内容について）放射線高度利用施設部ビーム技術開発課長

神谷 富裕（かみや とみひろ）

TEL: 027-346-9650, FAX: 027-346-9690

（報道担当）広報部報道課長 中野 裕範（なかの ひろのり）

TEL: 03-3592-2346, FAX: 027-346-9690

独立行政法人科学技術振興機構

（JST事業について）国際科学技術部 屠 耿（と こう）

TEL: 03-5214-7375, FAX: 03-5214-7379

(続き)

さらに、この手法を用い、リチウムイオン電池の電極断面におけるリチウムの分布を測定し、この分布が電極の構造、充電条件等で大きく変化することを、初めて定量的に示すことに成功しました。

この手法の開発により、リチウムイオン電池開発における大容量・小型化、長寿命化などの向上に向けた研究開発を加速し、ひいては全地球的な環境・エネルギー問題の解決に貢献するものと期待されます。

本研究開発は、独立行政法人科学技術振興機構（理事長 中村道治(なかむら) みちはる）とスペイン科学・イノベーション省（MINECO）共同事業「戦略的国際科学技術協力推進事業」⁶⁾の「環境への挑戦のためのナノテクノロジー及び新材料」に採択された「イオンビーム分析技術を用いた先進電極材料の評価と次世代リチウムイオン電池のための電極材料の開発」（研究代表者：光産創大 加藤義章（かとう よしあき）学長、マドリード工科大学核融合研究所マヌエル・ペルラド(J. Manuel.Perlado)所長）として、両国研究チーム間の協力により平成 23 年 12 月から 3 年間の事業として進めているもので、国内では、光産創大、原子力機構・高崎量子応用研究所、株式会社豊田中央研究所、京都大学などが参加しています。

なお、この加速器利用実験は、原子力機構の実施する文部科学省補助事業である先端研究施設共用促進事業「明日を創り、暮らしを守る量子ビーム利用支援事業」⁷⁾による利用制度により、原子力機構のイオン照射研究施設 TIARA⁸⁾において開発されたイオンマイクロビーム装置を用いて行われました。今回の成果を受けて、本研究開発については、本年度 10 月から開始される光産創大と原子力機構間の共同研究「イオンマイクロビーム分析を用いたリチウムイオン電池電極材料の評価技術の開発」として実施する予定です。

【研究開発の背景と目的】

近年、リチウムイオン電池は、パソコンなどの電子機器のみでなく、電気自動車、家庭用蓄電池などへの利用が急速に進んでいます。現在一層の高性能化をめざし、蓄積エネルギー密度、出力、寿命の向上、安全性の高度化などが期待されています。

リチウムイオン電池は、正極、負極、電解質（イオン伝導材料）から構成され、外部回路に電流を流してリチウムイオンを正極と負極間で移動させて充電あるいは放電する二次電池（充電電池）です（図 1）。リチウムイオン電池の性能は、正極活物質⁹⁾及び負極活物質⁹⁾の材料・組成・形状、電解質、使用法などに大きく依存しますが、特に革新的な正負極活物質及び電解質の開発が、電池の性能向上に重要と考えられています。

リチウムイオン電池の性能はリチウムの「動き易さ」に依存し、「動き易さ」は充放電におけるリチウム分布の計測により知ることができます。電極材料の開発には、電池内部のリチウム分布を可視化することが望まれています。密閉状態にある厚さ数 10 μm の電極内でのリチウム分布を直接観察することはこれまで困難でした。

電極材料の解析には、例えば、大型放射光施設「SPring-8」¹⁰⁾や大強度陽子加速器施設「J-PARC」¹¹⁾などが利用されています。X線分光計測ではリチウム原子と近接原子との結合状態、中性子回折では原子配列など、ナノスケールでのリチウムイオンの機能や構造を測定することができます。しかし、電池の動作状態を把握するために必要なマイクロメートル~ミリメートルスケールでのリチウムの空間分布を測定することが困難なため、新しい計測法の開発が望まれています。今回我々は、イオンマイクロビーム材料分析法をリチウムイオン電池に適用し、マイクロメートルスケールの分解能で、リチウムイオンの分布を測定する方法を開発しました。

イオンビームを用いる PIGE 元素分析法では、イオンビームとリチウム原子核との相互作用において放出されるガンマ線の分布を計測することで、リチウムの分布を直接画像化できます。具体的には、イオンマイクロビームを、リチウムイオン電池電極の平面または断面上を、数十分間かけてスキャンします。これにより、直接観察が困難だった電極内でのリチウムの分布を、ほぼリアルタイムで観察できます。PIGE 元素分析によるリチウムイオン電池の観測は 2001 年に報告されていますが、分解能が約 50 マイクロメートルと電池の動作状態を把握するには不十分であったため、原理実証に終わっていました。

今回、高エネルギー陽子線を 1 マイクロメートルに集束できる世界的にも最高性能の原子力機構高崎量子応用研究所のイオン照射施設 TIARA のイオンマイクロビーム装置を用い、高い分解能を得るのに適した構造のリチウムイオン電池電極を作製し、PIGE 元素分析により、リチウムイオン電池電極内のリチウムの空間分布を約 1 μm の高い分解能で計測することに、世界で初めて成功しました。

さらに、電極の厚さや充電速度などのパラメータを変えた試料に対し測定を系統的に行い、リチウムの分布がこれらのパラメータで大きく変化することを初めて実証しました。これらの依存性は、定性的には予測されていましたが、定量的な測定が可能になったことで、他の計測法やシミュレーションの結果とも比較しつつ、電極活性物質、電解質、電池使用方法などのパラメータを、最適化することができます。したがって本計測法の開発により、リチウムイオン電池性能向上の研究が促進されると期待されます。

リチウムイオン二次電池の動作原理

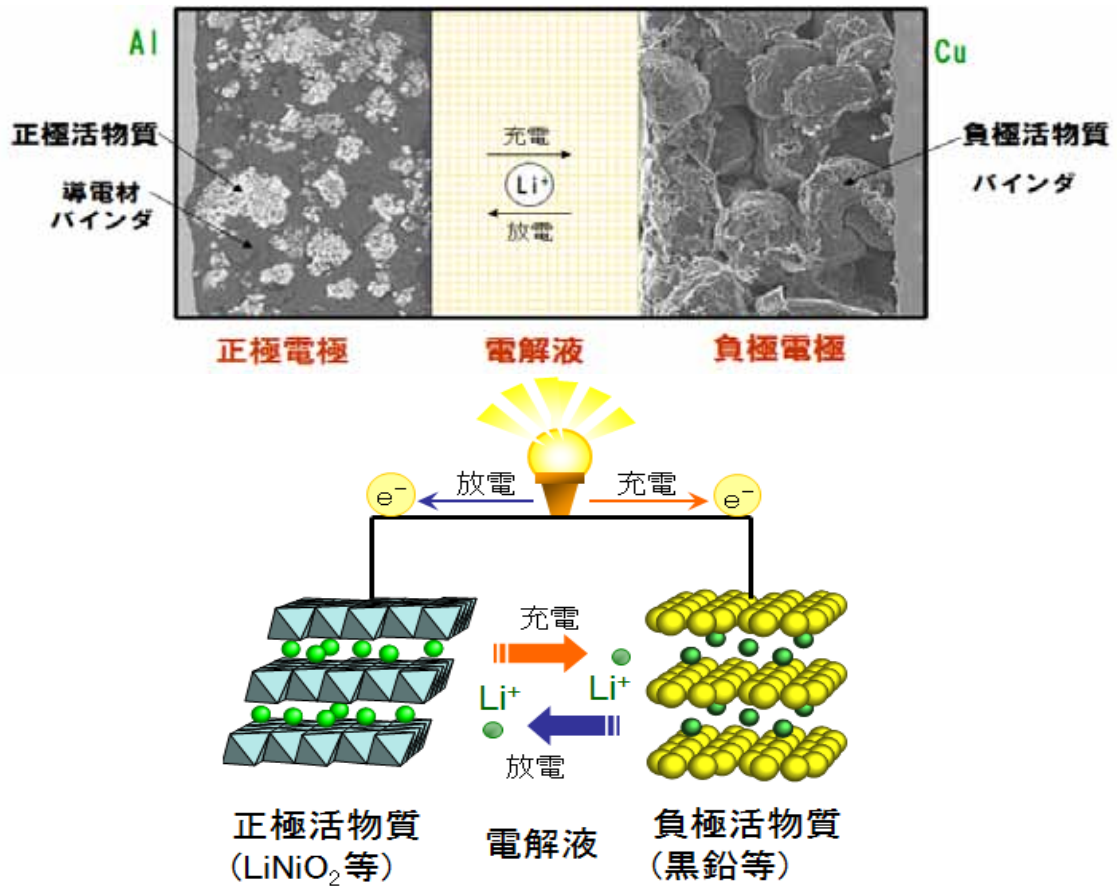
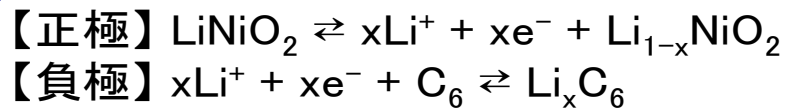


図1 リチウムイオン電池の構造と動作原理

正極は、直径約 $10\mu\text{m}$ の粒子状の活物質と、伝導性のカーボン粉末と接着剤の混合材料を、アルミなどの集電極に塗布したものである。一方、負極は、黒鉛などを銅などの集電極に塗布したものである。充電時には、正極活物質から引き抜かれたリチウムイオンがセパレータ中の電解液中を移動し、負極に蓄えられる。充電容量は正極から引き抜かれたリチウムの総量で決まる。

【研究開発の内容・今後の予定】

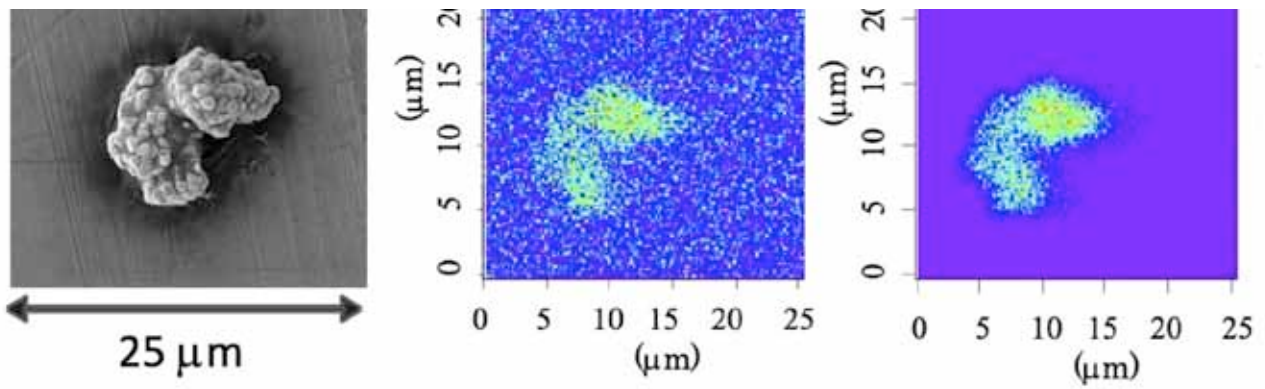
今回の実験では、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=0.75\sim 1.0$) を活物質とするリチウムイオン電池正極内のリチウム及び他の元素の濃度分布の充電前後での変化を、イオンマイクロビーム装置を用いた PIGE 元素分析法と粒子線励起 X 線放出 (PIXE) 元素分析法¹²⁾により、約 $1\mu\text{m}$ の空間分解能で可視化に成功したものです。

すなわち、電極内における直径 $5\sim 10\mu\text{m}$ の粒子状の活物質のランダムな分布に対応したリチウムやニッケルなどの濃度分布イメージを取得するとともに、粒子の形状とその内部構造を計測し (図 2)、充電前後で粒子内の元素分布が均一であることを明らかにしました。

さらに、厚さや充電時間等を変化させて作成した正電極を切断し、その断面内における元素分布を計測しました。この結果、充電後の電極では、電極を厚くし、あるいは充電速度を速くすると、電極厚さ方向のリチウム濃度分布が不均一になることを、明瞭に定量的に示すことに初めて成功しました (図 3)。リチウムイオン電池の充電において、正極活物質に蓄えられているリチウムイオンを、活物質全体にわたり一様に取り出すことが望ましいので、図 3(a)に見られるような電極厚さ方向のリチウム濃度の不均一分布を少なくする条件を求めることが重要になります。

本研究では、光産創大が電極材料内リチウム可視化技術を開発し、リチウムイオン電池の電極材料に対して、原子力機構がイオン照射研究施設 (TIARA) のイオンマイクロビーム装置による高分解能計測を行いました。計測システムの概略を図 4 に示します。

今後は、電極材料や構造、充放電条件等によるリチウムイオン分布の変化の測定、スペインと共同による電池動特性シミュレーションコード開発などを予定しています。また、将来的には、より小型で安価なリチウムイオン電池評価装置を構築するため、超短パルス高強度レーザー生成イオンビーム¹³⁾を用いた電池評価法の開発も検討しています。



(a)走査型電子顕微鏡イメージ (b)リチウム濃度分布イメージ (c)ニッケル濃度分布イメージ

図2 マイクロメートル（百万分の1m）の精度で電池内の濃度分布の可視化に成功
リチウムイオン電池正極を構成する活物質の、(a) 電子顕微鏡写真、
(b) Liの空間分布（PIGEで測定）、(c) Niの空間分布（PIXEで測定）。

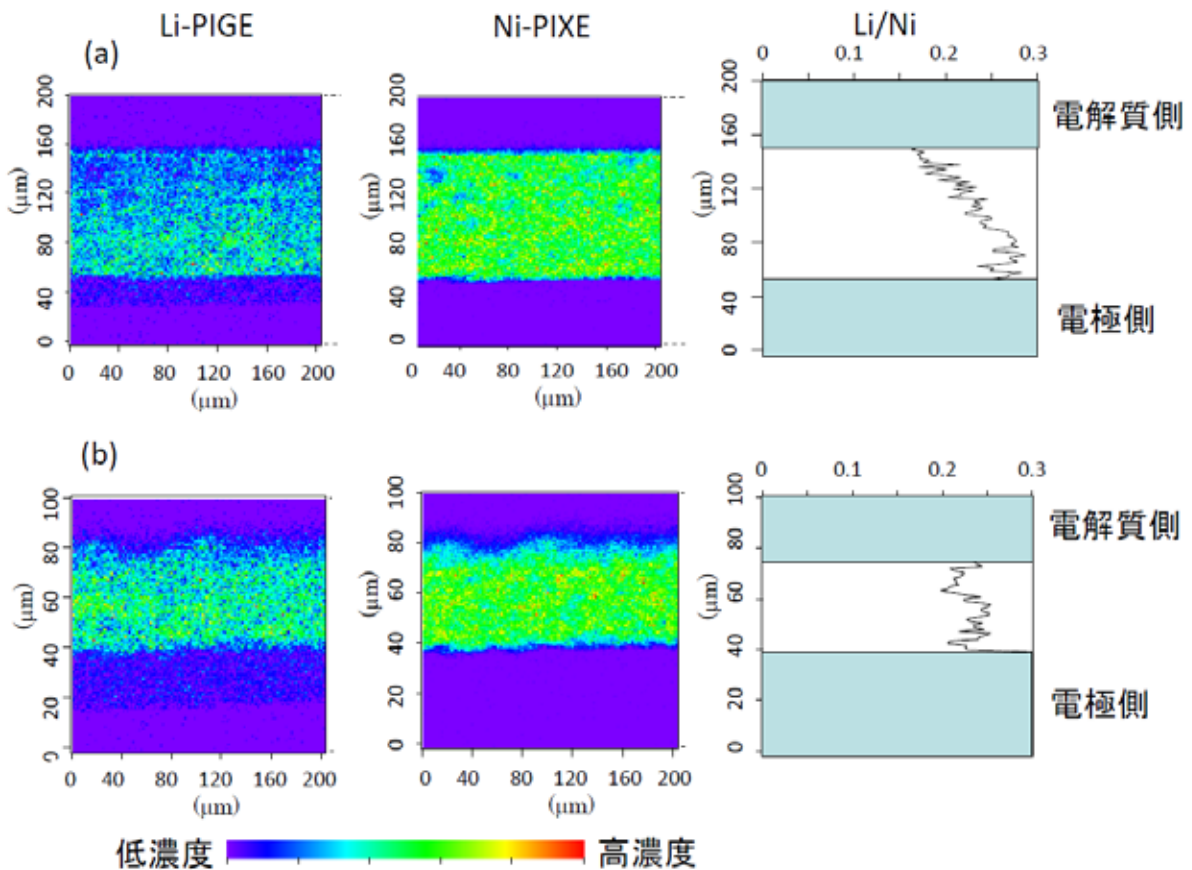


図3 リチウムイオン電池正極の断面内におけるLi分布（左図）とNiの分布（中央の図）。
各図で、上部が電解質、下部がアルミ電極に接していた面に対応する。
Niの分布で規格化したLiの分布を右のグラフに示す。（このグラフでは、左端が
ゼロで、右方向がリチウムの増加を示す）正極の厚さは、(a) が105μm、(b) が35μm。
電極が厚いとLiの分布が不均一になることが、初めて明確に示された。

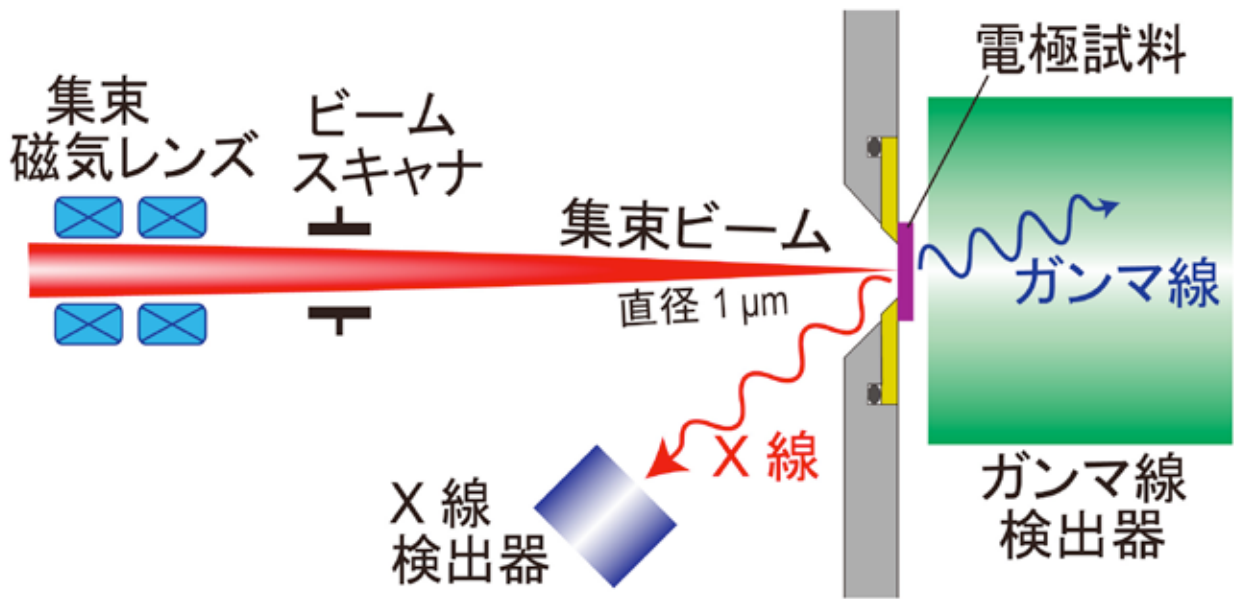


図4 イオンマイクロビーム装置を用いた μ -PIXE 及び μ -PIGE による計測システムの概略

用語説明

1) リチウムイオン二次電池

正極と負極の間をリチウムイオンが移動することで充電や放電を行う二次電池。電極材料として正極にはコバルト酸リチウム、負極には炭素が主に用いられる。両極板の間に電解質で満たされたセパレータが挟まれる。現在実用化されている 2 次電池の中では最もエネルギー密度が高く、高電圧が得られ、自己放電も少なく、いわゆるメモリー効果による充電容量の低下もないため、携帯電話によく用いられている。(参考: IT用語辞典「リチウムイオン電池」)

2) イオンマイクロビーム装置

加速器で発生させたイオンビームを、コリメーター(絞り)やスリットを用いて細く成形したり、さらに電場や磁場のレンズ作用を用いて集束したりすることにより、ターゲット位置でのスポットのサイズを極小サイズ(1 μ m 以下レベル)にして照射する装置のこと。主にビームエネルギーが百万電子ボルト以上(>1MeV)のものを指し、100 キロ電子ボルト以下(<100 keV)の集束イオンビーム(FIB)とは区別されることが多い。

3) ハイブリッドカー

動力源として、ガソリンエンジンと電気モーター等を組み合わせるなど、複数の作動原理や利用するエネルギーを状況に応じて単独あるいは複数用いて移動する車両のこと。日本などでは環境にやさしいエコカーとして認知されている。理由は道路事情により頻繁に加減速する必要があり、それをエンジンに代わって電気モーターが担うことによりハイブリッドのメリットが大きいことが挙げられる。

4) スマートグリッド

通信・制御機能を付加した電力網のこと。スマートメータと呼ばれる各戸、各事業者に設置された電気メータが自動的に電気使用料金の検針作業や電力事業者へ遠隔報告を行うとともに、通信制御機能を活用して、従来の中央制御では達成できない自立分散的な制御方式を取り入れることにより、停電防止、送電調整のほか多様な電力契約の実現などを可能にして、電力供給に係るコスト削減を目的とする。ここで変動する電力需給バラスや、太陽光発電、風力発電を始めとする再生可能エネルギーの天候や気候に左右される発電量の不安定性を調整するために、高性能の二次電池の開発導入が不可欠となる。(参考: Wikipedia「スマートグリッド」、環境ビジネスオンライン)

5) 粒子線励起ガンマ線放出 (PIGE) 元素分析法

PIGE は、Particle Induced Gamma-ray Emission の頭文字から。イオンビームと物質中の原子核との相互作用の結果放出される元素に特有のガンマ線を検出して、試料中の元素を同定する分析法。特に原子番号が小さいリチウム (原子番号 3) 等のように、後述の PIXE において検出する特性 X 線のエネルギーが低くて通常の半導体検出器では同定が困難な軽元素の検出に用いられることが多い。

6) 戦略的国際科学技術協力推進事業

戦略的国際科学技術協力推進事業は、科学技術分野における国際協力の推進を目的とし、独立行政法人科学技術振興機構が平成 15 年度から実施している事業である。本事業は、政府間合意等に基づき文部科学省が設定した協力対象国・分野の国際研究交流プロジェクトを支援するもので、米州、アジア、欧州、大洋州・中東・アフリカの 23 か国・地域との協力により、現在ま

で200を超える研究交流プロジェクトが実施されている。日本スペイン間では、「材料分野と他の分野を結合した複合領域」に関する協力が合意され、「環境への挑戦のためのナノテクノロジー及び新材料」領域に関し、17のプロジェクトが実施されている。

7) 先端研究施設共用促進事業

大学などの研究機関等が保有する先端研究施設の共用を促進し、基礎研究からイノベーション創出に至るまでの科学技術活動全般の高度化を図るとともに国の研究開発投資の効率化を図ることを目的とした文部科学省の補助金事業である。平成21年度に、各研究機関の主体的取組及び弾力的運用を推進するため、「先端研究施設共用イノベーション創出事業【産業戦略利用】」を廃止して創設された。日本原子力研究開発機構では、研究用原子炉 JRR-3 及びイオン照射研究施設等 (TIARA 等) が共用施設になっている。

8) イオン照射施設 (TIARA)

原子力機構が高崎量子応用研究所に保有するイオンビーム利用のための研究施設。宇宙材料、新機能材料、バイオ技術などの研究に広く利用されている。幅広い利用ニーズに対応するための4台の特徴の異なるイオン加速器 (サイクロトロン、タンデム加速器、シングルエンド加速器、イオン注入器) と多様なビームライン及び関連する実験装置からなる。TIARAは、Takasaki Ion Accelerators for Advanced Radiation Applications の頭文字から名付けられた。

9) 活物質

電池反応に直接関わって電力を発生させる起電物質を電池の活物質と呼ぶ。酸化剤は電池の放電反応にあたって相手を酸化して自らは還元されるので正極となり、正極活物質と呼ばれる。還元剤は相手を還元して自らは酸化されるので負極となり、負極活物質と呼ばれる。図1において、 LiNiO_2 が正極活物質、C (グラファイト) が負極活物質に当たる。

10) 大型放射光施設「SPring-8」

独立行政法人理化学研究所と公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) が運営するナノテクノロジーやバイオテクノロジーなどの研究を行うための世界最高性能の放射光共同利用施設

11) 大強度陽子加速器施設「J-PARC」

原子力機構と大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構が運営する素粒子物理、原子核物理、物質科学、生命科学、原子力など幅広い分野の最先端研究を行うための施設群である。J-PARCを構成する物質・生命科学実験施設(MLF)では、世界最高強度の中性子及びミュオンビームを発生させ、これらを用いて物質科学/生命科学を推進している。MLFに電池開発のための専用ビームライン「革新的蓄電池開発のためのビームライン(SPICA)」(本年9月4日完成)により、様々な動作環境における電池材料の構造変化の解析など、多様な実験が計画されている。

12) 粒子線励起X線放出 (PIXE) 元素分析法

PIXEは、Particle Induced X-ray Emission の頭文字から。イオンビームと物質中原子の内殻電子 (原子核の近くを回る電子) との相互作用の結果放出される特性X線を検出して、試料中の元素を同定する分析法。リチウムのように原子番号が小さいと特性X線のエネルギーが低く、通常の半導体検出器では同定が困難なため、マグネシウムより重い元素の検出に用いられることが多い。

13) レーザー生成イオンビーム

ごく薄い（数 μm 厚）固体薄膜等の物質に極めて高い強度のレーザーを集光して照射することにより、ミクロン程度の微小空間に生成する極めて強い電磁場の作用によって発生する高エネルギーイオンビーム。従来の大規模な施設が必要なイオン加速器と異なり、イオンビームを加速するための大型の装置を必要とせず、コンパクトな粒子線ガン治療装置などへの利用が期待されている。本研究グループは、この方式によるイオンビームを材料分析に利用することにより、分析システムの材料開発現場への導入を図り、その場測定を実現するなど、開発プロセスの高効率化、コストの削減を目指している。