

戦略的国際科学技術協力推進事業（日本-スペイン研究交流）
「Nano science and New Materials for Environmental Challenges」 課題終了報告書

1. 研究交流課題：「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」

2. 研究期間：平成 24 年 1 月～平成 28 年 3 月

3. 支援額：総額 16,250,000 円

4. 主な参加研究者名：

日本側チーム

	氏名	所属	役職
研究代表者	加藤義章	光産業創成大学院大学	学長／教授
研究者	三間罔興	光産業創成大学院大学	特任教授
研究者	内本喜晴	京都大学大学院人間・環境学研究科	教授
研究者	折笠有基	京都大学大学院人間・環境学研究科	助教
研究者	神谷富裕	日本原子力研究開発機構	研究主幹
研究者	山崎明義	筑波大学研究基盤総合センター	研究員
研究者	奥田匠昭	株）豊田中央研究所	主任研究員
研究者	阪部周二	京都大学化学研究所	教授
研究者	坂上仁志	核融合科学研究所	教授
研究期間中の全参加研究者数		21名	

相手側チーム

	氏名	所属	役職
研究代表者	Jose Manuel P erlado	マドリード工科大学核融合研 究所	教授／所長
研究者	Emilio Minguez Torres	マドリード工科大学核融合研 究所	教授／副学 長
研究者	Emma Del Rio Redondo	マドリード工科大学核融合研 究所	Professor 13
研究者	Raquel G. Arrabal	マドリード工科大学核融合研 究所	Professor 13
研究者	Antonio Rivera de Mena	マドリード工科大学核融合研 究所	Professor 13
研究期間中の全参加研究者数		8 名	

4. 研究・交流の目的

本研究交流は、先進的リチウムイオン電池開発に寄与することを目指し、スペインと日本で開発したイオンビーム分析手法をリチウムイオン電池診断に適用し、電極内リチウムイオン分布をメゾスコピックスケールでその場観測する手法の開発を目的とした。

具体的には、電気化学的特性や構造、充電条件等の異なるリチウムイオン電池電極を作成し、日本およびスペインの陽子ビーム装置を用いてイオンビーム照射実験を行い、リチウムイオン動作特性を評価した。イオンビーム分析手法として、日本側のマイクロビーム装置を用いた誘導ガンマ線放出計測に加え、スペインが知見を有する原子核反応分析など新たな方法の適用を試みた。また、リチウムイオン電池の動特性に関する計算機シミュレーションコードを開発し、実験データを解析した。

更に、本手法の電池製造現場での実用化を目指し、レーザー生成陽子ビームによるイオンビーム分析の可能性を調査した。

5. 研究・交流の成果

5-1 研究の成果

リチウムイオン電池の高性能化には、電池内での諸現象をナノメートルからセンチメートルの空間スケールにわたり解明することが必要である。近年、放射光や中性子計測により、ナノメートル域での詳細な電気化学過程が明らかにされつつあるが、メゾスコピック（マイクロメートル）からマクロスケールにおけるリチウムイオンの振る舞いを計測する有効な手法は開発されていない。

本研究では、リチウムイオンのメゾスコピック分布の定量的計測を目指し、リチウムイオン電池計測にイオンビーム分析手法を導入した。その結果、リチウムイオンの電極内厚さ方向分布の測定に成功し、この分布が充電速度、電極厚等で大きく変化することを明らかにした。この方法を用い、現在広く使用されている層状岩塩型化合物、および大型化可能材料として期待されるオリビン型化合物を正極とするリチウム電池を計測し、リチウムイオンの緩和速度がこれらで大きく異なることを示した。さらに、計算機シミュレーション解析により、計測結果を電池材料の電気化学的パラメータに結びつけることに成功した。

これらの計測は、充電後に分解して作成した陽極試料に対し実施したが、充電・放電中でのリチウムイオン分布とその時間変化の観測を目指し、計測用電池セルを開発しイオンビーム分析を行なった。その結果、リチウムイオン分布変化の「その場観測」に初めて成功し、リチウムイオン電池計測の新たな手法としてのイオンビーム分析の有効性を示した。今後、全固体リチウムイオン電池も含め実動作に近い状態の電池に適用することにより、本手法の適用範囲が拡大されると期待される。

また、レーザー生成陽子線照射により、陽子-リチウム反応アルファ線が測定された。これはレーザー生成陽子線材料分析装置開発の第一歩となるものである。

5-2 人的交流の成果

本研究では、イオンビーム施設使用と、測定に使用する電極試料作成が極めて重要な要素であった。イオンビーム施設に関しては、日本側は日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所 TIARA を使用し（2-4 回/年）、スペイン側はセビリア大学イオンビーム照射装置を使用した。日本での実験にはスペイン側研究者が、スペインでの実験には日本側研究者が一部参加して実施され、実験データは共有し、データ解析も分担して実施された。

測定試料に関しては、リチウムイオン電池研究開発に携っている日本側研究者が目的に適した多様な試料を日本およびスペインでの実験に供し、本研究推進の原動力となった。

日本側中核研究者が毎年約 3 回、各数週間にわたりスペイン側を訪問し、研究打合せを行なった。これを基盤とし、日本側とスペイン側研究者の参加による合同ワークショップをスペインで 3 回、日本で 3 回実施し、研究計画立案、共同実験、研究取りまとめなどを行なった。マドリード工科大学でのワークショップには、名古屋大学、京都大学の大学院生が参加し、研究手法習得と研究計画立案に参加した。本研究に参画した若手研究者は今後、リチウムイオン電池研究開発を支える重要な人材になると期待される。

なお本研究が元になり、JST 国際協力事業 CONCERT JAPAN プロジェクトが採択された。

6. 本研究交流による主な論文発表・主要学会での発表・特許出願

論文 or 特許	・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年、DOI ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、出願番号、出願人、発明者等	特記 事項
論文	K. Mima, R. Gonzalez-Arrabal, H. Azuma, A. Yamazaki, C. Okuda, Y. Ukyo, H. Sawada, K. Fujita, Y. Kato, J. M. Perlado and S. Nakai, "Distribution characterization in Li-ion batteries positive electrodes containing $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ secondary particles", Nuclear Inst. and Methods in Physics Research-B, 290, 79-84 (2012).	
論文	K. Mima, R. G. Arrabal, K. Fujita, M. P. Raitz, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, A.	

	Yamazaki, T. Kamiya, H. Sawada, C. Okuda, Y. Ukyo, S. Nakai, S. Sakabe, H. Nishimura, T. Saito, T. Yanagawa, H. Sakagami, J. M. Perlado and Y. Kato, "Application of laser produced ion beams to nuclear analysis of materials", EPJ Web of Conferences 59, 19001 (2013).	
論文	R. Gonzalez-Arrabal, M. Panizo-Laiz, K. Fujita, K. Mima, A. Yamazaki, T. Kamiya, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, H. Sawada, C. Okuda, Y. Kato, and J. M. Perlado, "Li characterization in Li-ion batteries: the mesoscopic scale", Journal of Power Sources, 299, 587-595 (2015).	
論文	A. Yamazaki, Y. Orikasa, K. Chen, Y. Uchimoto, T. Kamiya, M. Koka, T. Satoh, K. Mima, and Y. Kato, "In-situ measurement of the lithium distribution in Li-ion batteries using micro-IBA techniques", Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B, 371, 298-302 (2016).	