

SPring-8 NEWS

124
2026.6

研究成果トピックス

全固体リチウム硫黄電池の実用化を阻む原因をSPring-8で可視化する
電池内部の反応分布を高解像度で観察する新しい手法



SPring-8 NEWS アドレス

http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/publications/news/

登録施設利用促進機関

公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI)

SPring-8


全固体リチウム硫黄電池の 実用化を阻む原因をSPring-8で可視化する

電池内部の反応分布を高解像度で観察する新しい手法

安全で高性能な次世代の技術 「全固体電池」とは

何度も充電して使える電池は、現代の私たちの生活に欠かせない存在です。スマートフォンやノートパソコン、ワイヤレスイヤホンといった身近な電子機器から、電気自動車に至るまで、さまざまな場面で利用されています。特に電気自動車の普及には、一度の充電で長距離を走行できる、大容量で高性能な電池の開発が不可欠です。

現在、こうした用途の多くで使われているのがリチウムイオン電池です。リチウムイオン電池では、軽くて移動しやすいリチウムイオンが正極と負極に挟まれた液体電解質を通ることで、充電と放電が行われます。放電時にはリチウムイオンが負極から正極へ自発的に移動し、充電時には外部から電気を加えることでリチウムイオンを逆方向に移動させます。材料の構造も大きく変えることなく、イオンを往復移動させることができるため、繰り返し使うことが可能になっています。

しかし、リチウムイオン電池には、使ううちに内部でわずかな変化が積み重なり、性能が少しずつ低下していくという問題があります。現在、ノートパソコンやスマートフォンのバッテリーが数年もすれば持ちが悪くなるのはこのためです。また、電池の中にはイオンが動くための液体が使われていますが、これが燃えやすい性質を持つため、安全性の面で注意が必要です。モバイルバッテリーが電車の中で発火したというニュースを聞いたことがある人もいるかもしれません。さらに、充電に時間がかかることや、同じ大きさ・重さでより多くの電気を蓄えること（つまり電池をより小型・軽量化すること）が難しくなっていることも課題となっています。

こうした課題を解決する次世代技術として注目されているのが、液体電解質を固体に置き換えた「全固体電池」です。固体材料を用いることで、発火や爆発のリスクを低く抑えることができ、電池としての安全性が大きく高まります。安全性の向上は、電気自動車のように電池を大量に搭載する用途において欠かせない条件です。また、液体を

安全に封じ込めるための部材や空間が不要になるため、電池をより小型・軽量化できるほか、形状の自由度も高くなるという利点があります。

高容量を実現できる 全固体リチウム硫黄電池

現在、さまざまな材料を使った全固体電池が研究されていますが、なかでも、硫黄を使った「全固体リチウム硫黄電池」は有望な候補の一つです。硫黄は軽い元素でありながら、重量あたりで多くの電荷をやり取りできるため、理論的には非常に高い容量を持つ電池を作ることができると期待されています。また、硫黄は資源として豊富で入手しやすい点も大きな利点です。

全固体リチウム硫黄電池は図1のように、正極の活物質に硫黄、負極の活物質にリチウムを配し、間を固体の電解質がつかない構造になっています。ただし、硫黄自体はリチウムイオンも電子もほとんど通さないため、正極では硫黄を単体で使うわけにはいきません。実際の正極は、硫黄、リチウムイオンを通す固体電解質、電子を通す導電助剤（炭素など）の3つを、ナノメートルの細かさで混合した「複合正極」と呼ばれる構造になっています(図2)。

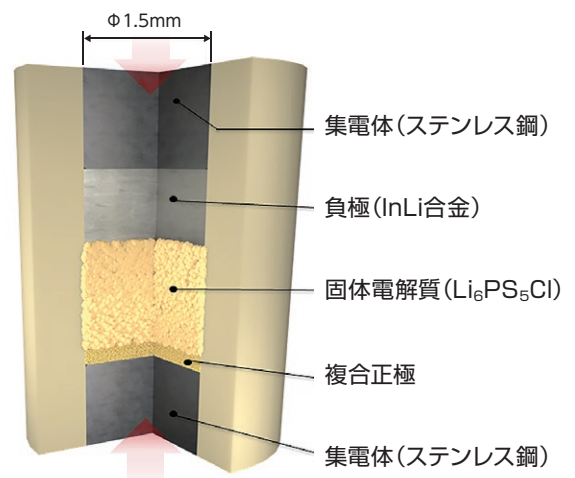


図1 全固体リチウム硫黄電池の模式図

現在はまだ研究段階で、実用化のためには課題が多く残されています。まず、内部抵抗が高いため、高速での充放電が難しく、時間がかかってしまいます。また、充放電を繰り返すうちに性能が低下し、蓄えられる電気の量が次第に減っていくという問題もあります。

東北大学 多元物質科学研究所の木村勇太さんは、X線を使って電池の内部状態を可視化する研究を行っています。木村さんは、全固体リチウム硫黄電池の課題を解決するためには、電池の内部でどのような現象が起きているのかを詳しく知る必要があると考えました。従来、電池の状態を調べる方法は、電池全体の電圧や抵抗といった電気的な振る舞いから推測するものが中心で、内部のどこで問題が起きているのかを詳しく知ることは困難でした。

物質の内部を観察するときには、X線がよく使われます。代表例が、病院などで使われるCTスキャンです。X線を体の周囲からさまざまな角度で当て、その透過の度合いを集めて計算することで、体の中の様子を立体的に映し出します。X線には、原子番号の大きい(重い)元素ほどよく吸収され、軽い元素にはあまり吸収されないという性質があります。リチウム(Li)は元素の中でもとりわけ軽いので、CTスキャンなどで用いられる高エネルギーのX線(硬X線)をほとんど吸収しません。一方、エネルギーの低いX線(軟X線)ならLiを捉えることも原理的にはできますが、今度は電池セル全体を透過することができず、内部の様子を観察することはできません。

そこで、Liを直接見るのではなく、Liと反応する「硫黄(S)」の変化を観察対象とすることで、

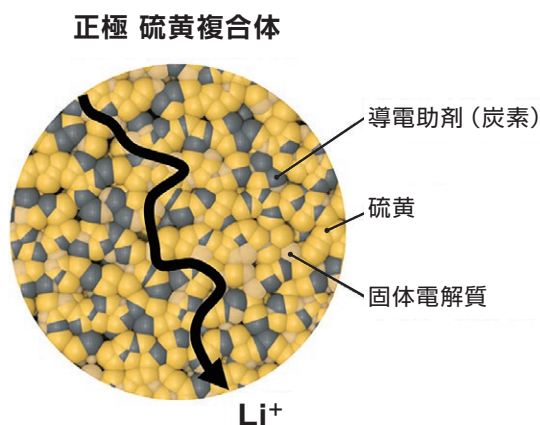


図2 正極の内部構造の模式図

この問題を解決しました。硫黄はLiを取り込んでLi₂Sになる際、体積が約78%膨張し、かつ軽いLiが入り込むため、同じ体積あたりに含まれる重い硫黄の量が実効的に薄まり、X線吸収率が数十%減少します。この吸収率の変化を硬X線CTで三次元的に捉えることで、電極内のどこでLiの取り込み反応がどの程度進んでいるかを、間接的かつ定量的に可視化する手法を実現しました。

これを実際に実現するには、2つの技術的工夫が必要だったと木村さんは説明します。

「1つは、X線のエネルギーを慎重に選ぶことです。硬X線であっても、エネルギーが高すぎるとSがLi₂Sに変わる際のX線吸収率の変化を十分な感度で捉えられず、逆にエネルギーを下げすぎると今度は電池セル全体を透過できなくなります。SPring-8のビームラインBL37XUは、高輝度かつ任意のエネルギーに調整可能なX線を取り出せるため、最適なX線エネルギーでの高精細なCT測定が可能でした。

もう1つは、電池を動作させながらX線CT測定を行うための専用セルホルダーの開発です。CT測定に適合する数mmサイズで、内部を空気や水分から遮断したまま充放電できる構造を、独自に設計・作製しました。これによって、実際に動作している電池の内部を、その場で観察できる環境が整いました」

電池内部で起きていた反応の偏りを可視化

SPring-8で実際に観察したところ、ゆっくりと放電させた場合には、複合正極のどの位置でも硫黄からLi₂Sへの反応が均一に進むことが分かりました。しかし放電速度を上げると様子が変わります。リチウムイオンが供給される固体電解質側では反応が優先的に進む一方で、反対の集電体側では反応が進みきらず、明らかな偏りが現れたのです。これは、複合正極内のリチウムイオン輸送が遅いことが放電容量を制限していることを示しています。

さらに興味深い発見は、充電時の観察から得られました。充電では、放電で生じたLi₂Sが硫黄に戻ってリチウムが放出されます。原理的には放電を逆向きにたどるような反応が起きるはずですが、実際の反応分布は、同じ速度の放電に比べてより強い偏りを示すという、放電時とは非対称なパターンになっていました。その結果、充電容量は同じ速度の放電容量を下回り、本来であれば硫黄

に戻るはずだったLi₂Sの一部が集電体側に取り残されてしまうことが明らかになったのです。

これまで、全固体リチウム硫黄電池の高速充放電時の容量低下は、主に硫黄自体のリチウムや電子を通しにくい性質によるものと考えられてきました。しかし木村さんらの研究は、複合正極の内部で生じるリチウムイオン輸送の不均一さも、容量低下に強く効く要因であることを実験的に示したのです。さらに、その不均一性が充電時に放電時よりも強く現れるという非対称性は、これまで報告されていなかった新たな発見でした。

こうした発見は、全固体リチウム硫黄電池の設計指針にも見直しを促します。これまでの研究では、より多くのリチウムを反応させるために、材料をナノレベルまで細かくして界面(反応の場)を広げる工夫が重ねられてきました。しかし反応の

場をいくら増やしても、複合正極内でリチウムイオンが偏って動くままでは、その能力を十分に引き出すことはできません。電池内部のリチウムイオンの動き方に目を向けることも、全固体リチウム硫黄電池の次の設計指針として欠かせない視点だといえるでしょう。

「普段は式や数字でしか語れない化学反応を、実際に“見て”確かめられることに面白さを感じています。一方で、ただ見るだけで終わらず、そこから電極設計の改良につながる具体的な指針を引き出していくことが、私たちの果たすべき役割だと考えています」

内部で起きていることを直接「見る」ことが、電池をより良くするための確かな指針へとつながっていく――木村さんたちの今後の研究に期待が高まります。

Column コラム

木村さんの所属する東北大学多元物質科学研究所には、実験装置の試作や改良を担い、研究を技術面から支える「機械工場」があります。今回紹介した研究も、電池を動作させながらX線CT測定を行うための専用セルホルダーを機械工場で作成することで実現しました。

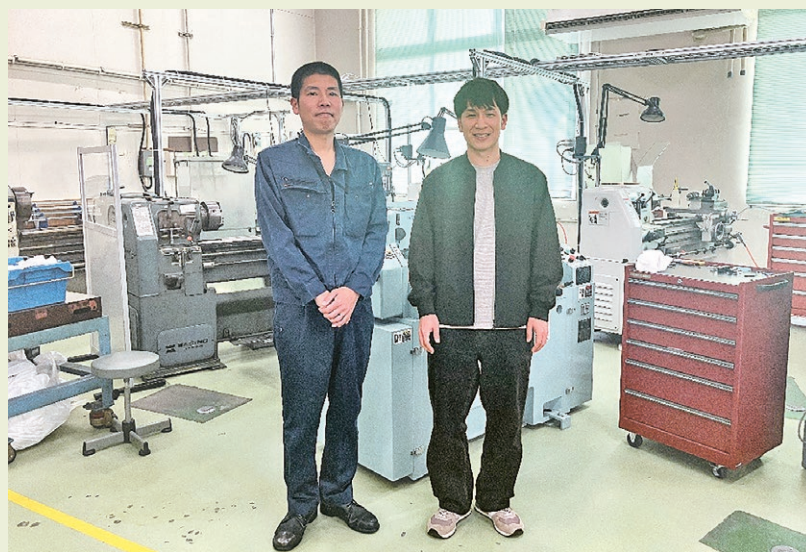
機械工場では、研究者の要望を丁寧に聞き取り、話し合いを重ねながら装置を形にしていきます。その過程は一度で完成するものではなく、試作と改良を繰り返す試行錯誤の連続です。機械工場の鈴木康広さんは、その難しさを次のように話します。

「前例がないものを一から形にしていくことが多いので、その点は大変ですね。どうすればうまくいくのかは常に手探りです。先生方からフィードバックをいただきながら要望に応じて、少しずつ良いものに仕上がっていきます。装置がうまく動かないとデータが得られず、研究に影響が出てしまうので、慎重に調整を重ねています」

大学院修士課程の頃から機械工場にお世話になっているという木村さんも、その存在の大きさを実感しています。

「本当に頭が上がりません。もし外部の工場に発注していたら、試作や修正のたびに多くの時間がかかってしまうと思います。ここで迅速に対応していただけるのは大きな助けです。新しい計測手法を生み出すためには専用の装置が欠かせません。それを一つひとつオリジナルで作っていただけるのは、本当にありがたいことです」

機械工場の存在が、独創的な研究を可能にする大きな力になっていることが伝わってきました。



機械工場の鈴木さん(左)と木村さん(右)

BL37XUにおける硬X線顕微分光測定

“研究成果・トピックス”で紹介された「全固体リチウム硫黄電池の実用化を阻む原因をSPring-8で可視化する」では、全固体リチウム硫黄電池の正極内部における充放電反応の空間分布を可視化することに成功しました。この研究では、BL37XUの全視野型顕微分光計測装置を用い、充放電速度を変化させながらコンピュータ断層撮影(CT)を行い、試料中の反応分布を3次元観察することに成功しています。

分光分析ビームラインであるBL37XUではX線吸収分光法(XAS)や蛍光X線分析(XRF)といったX線分光とX線顕微鏡を組み合わせたX線顕微分光計測が利用できます。記事でも利用された全視野型顕微分光計測装置(以下、全視野型)と走査型顕微分光計測装置(以下、走査型)を2本の柱として運用しています。

全視野型では測定視野に合わせた入射X線を試料に照射し、2次元検出器を用いて透過X線の2次元イメージ(透過像)を測定します。利用できるエネルギーはマイクロイメージング(1 mm視野)で4.5~113 keV、ナノイメージング(50 μm視野)で5~20 keVとなっています。10~100 msの短い露光時間で透過像を取得できるため、CTと組み合わせた3次元観察によく用いられています。記事の実験ではリチウムを観察するために密度差を利用したため元素分布の変化のみを捉えていますが、XASと組み合わせれば対象元素の化学状態を3次元可視化することが可能です。2024年度よりボタン一つで計測吸収端の変更およびマルチスケール計測が可能となり、階層構造の分析などにも利用できるようになりました。

もう一つの柱である走査型では100 nmオーダーに集光したX線を用いて試料を走査することで2次元イメージを取得します。利用できるエネルギーは4.5~55 keVとなっています。全視野型のような高速測定はできませんが、透過X線を用いたXASに加えて、半導体検出器を用いたXRF、フラットパネル検出器を用いたX線回折測定(XRD)を各点に対して測定することでXAS/XRF/XRDのマルチプローブイメージング計測ができます。全視野型では透過X線を利用するため、試料には吸収コントラストが付く元素濃度が求められますが、走査型では蛍光X線が利用できるためppmオーダーの希薄な濃度に対しても利用できる点が特徴です。

両装置ともワーキングディスタンス100 mm程度の比較的広い試料空間を確保していますので、ユーザー独自のセルを持ち込んで各種 in-situ / operando計測に対応可能です。紹介された二次電池の他、燃料電池や触媒といった様々な材料の元素や化学反応分布を2次元および3次元で可視化することができますので、皆様の研究に是非ともお役立てください。

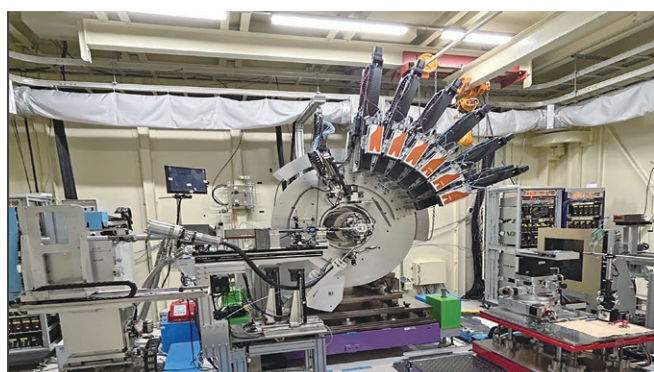


図1 全視野型顕微分光計測装置

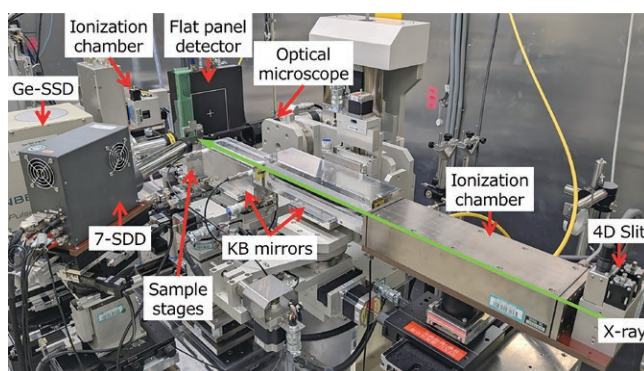


図2 走査型顕微分光計測装置

ビームラインより研究者がお答えします

BL02B1 担当者 中村 唯我さん

1 担当しているビームラインの特徴と、どんな研究に使われているか教えてください。

BL02B1は、単結晶X線構造解析を専門とするビームラインです。30 keV以上の高エネルギーX線を利用できるため、有機化合物から無機材料、金属錯体まで幅広い試料の測定に対応できます。通常の結晶構造解析に加えて、結合や価電子の分布を調べる電子密度レベルの精密構造解析にも利用されています。

2 自身の専門分野を教えてください。

X線回折を用いた分析を専門としています。BL02B1の担当者として、単結晶X線回折による精密構造解析や、電子密度解析のための測定・解析技術の開発に取り組んでいます。また、ペロブスカイト太陽電池の材料をターゲットに、単結晶や多結晶薄膜の評価に取り組んでいます。

3 日々の業務の中で特に重視している点や、ビームライン運用上の工夫についてお聞かせください。

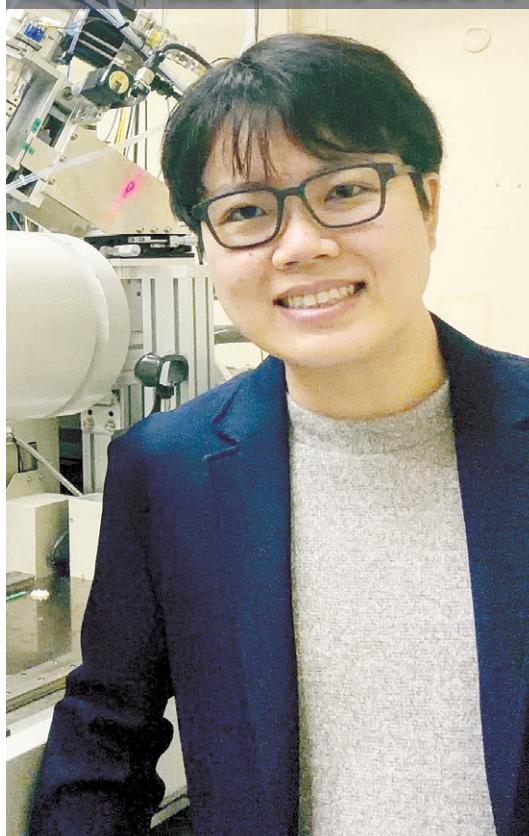
限られたビームタイムの中で、利用者が目的に合った良質なデータを取得できるようにすることを重視しています。単結晶構造解析では、試料の状態や測定条件がデータの質に大きく影響するため、事前相談や測定中の判断を大切にしています。試料や目的に応じて、測定条件を提案するよう心がけています。

4 初めてこのビームラインを使う人に知っておいてほしいことや、うまく活用するコツはありますか？

BL02B1では、実験室の装置と比べて短時間で高品質な回折データを取得できます。その一方で、良いデータを得るためには、事前の試料準備がとても重要です。可能な限り良質な結晶を複数ご準備いただき、事前にご相談いただければ、目的に応じた測定方法や期待できるデータについてご紹介できます。

5 将来的に取り組みたい技術開発や、ビームライン運用に対する展望・課題があれば教えてください。

自律的に測定から解析までを行う、全自動の単結晶構造解析システムの構築に取り組んでいます。試料交換、自動センタリング、回折データの品質判定、測定条件の最適化、さらに電子密度レベルの解析までを一連の流れとして自動化することを目指しています。AIやロボティクスを活用し、より使いやすく、より多くの試料を効率よく測定できるビームラインへ発展させていきたいと考えています。



行事 予告

放射光利用の基礎と実践を学びたいあなたに、第10回 SPring-8秋の学校を開催します！



2026年8月23日(日)～26日(水)の日程で、第10回 SPring-8 秋の学校を開催します！！

本学校は、夏の学校と違って放射線業務従事者登録が不要なため、学部生・大学院生などの「学生」だけでなく、企業・官公庁・大学教員などの「社会人の方」も参加できるのが大きな特徴です。

カリキュラムは、放射光の基本的な仕組みから応用研究までを学ぶ基礎講義、SPring-8 実験ホールに加えてニュースバルの見学ツアー、そして実際の装置やデータに触れる実践的なグループ講習まで幅広く網羅しています。大学3年生でも十分に理解できるレベルに設定されているため、専門外の方でも安心して参加できます。

「これから放射光を使いたい」と考えている学生や社会人の方には最初の一步として、進路を考えている学生には最適な機会になるでしょう。すでに経験がある方の、さらなる理解を深めるための参加も大歓迎です！



第9回 SPring-8秋の学校における集合写真

表紙について：X線を用いて全固体リチウム硫黄電池の内部状態を可視化する木村勇太さん（東北大学多元物質科学研究所）を描いた。今回、硫黄複合体中の硫黄や炭素がリチウムイオンの移動を妨げていることが明らかになった。それらを自動車に見立て、渋滞した道路をリチウムイオンが蛇行しながら進む様子を表現した。

イラスト：大内田美沙紀

SPring-8
SPring-8 NEWS
No.124 June 2026
SPring-8 Document D 2026-008

編集 SPring-8 NEWS 編集委員会
発行 公益財団法人高輝度光科学研究センター
Japan Synchrotron Radiation Research Institute
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1番1号
TEL (0791) 58-2785 FAX (0791) 58-2786
E-mail: jasri-event@spring8.or.jp <http://www.spring8.or.jp/>