

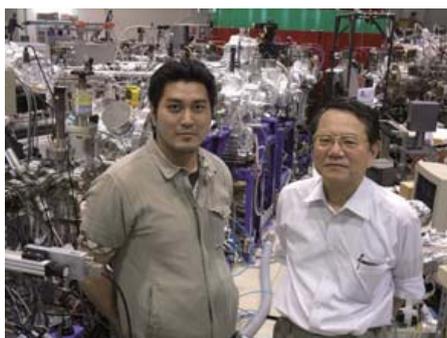
フォーカス 26 <第3 1回> : 成果事例クローズアップ (放射光を利用したナノ構造・機能の計測・解析)

## S K 端 XAFS 測定による次世代リチウム二次電池用硫化物電極材料の充放電機構の評価

(独) 産業技術総合研究所 竹内友成, 妹尾 博, 蔭山博之  
立命館大学 SR センター 中西康次, 太田俊明



(左から) (独) 産業技術総合研究所 竹内友成, 妹尾 博, 蔭山博之



立命館大学 SR センター 中西康次 (左), 太田俊明 (右)

### 1. はじめに

最近の携帯電話・ノート型パソコンをはじめとするモバイル情報電子機器の高性能化には目を見張るものがあり, それに伴って, 用いられている二次電池 (特に最近ではリチウムイオン二次電池) は益々高性能化が求められるようになってきている。また, 環境負荷低減の観点から, 駆動力源をエンジンからモーターに転換したハイブリッド自動車・電気自動車の普及が進展してきており, それに積載する二次電池の高性能化の要求も益々高くなってきている。今後, こうしたモバイル情報電子機器の利便

性の更なる向上や, ハイブリッド自動車・電気自動車の航続距離の更なる伸展のためには, 現行のリチウムイオン電池を超える高い性能の電池が必要とされる。

硫化物材料を用いた電池は高エネルギー密度を持つことが期待され, 次世代電池の有力な候補として, 産業技術総合研究所はその研究開発を行ってきた。しかし, その充放電機構には不明な部分が多く, 今後, 電池の性能向上を目指す上では, その機構解明は不可欠である。一方, 立命館大学 SR センターは文部科学省の「ナノテクノロジー・ネットワーク」委託機関の1つとして, 軟 X 線放射光を利用した様々な材料解析についての外部の研究支援を行ってきた。中でも硫黄など軽元素の周りの局所構造解析は得意とする分野である。そこで, 本委託事業のもとに, 産業技術総合研究所と立命館大学 SR センターがこの2年間にわたり放射光を用いて硫黄系電池の充放電機構を明らかにする研究を共同で行ってきた。ここではその中のいくつかの興味深い研究事例を紹介したい。

\* 問い合わせ:

放射光を利用したナノ構造・機能の計測・解析

立命館大学 総合理工学研究機構 SR センター

〒 525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1

立命館大学びわこ・くさつキャンパス 立命館大学 SR センター

電話: 077-561-2806

E-mail: sr1@st.ritsumeai.ac.jp

## 2. リチウム電池

電池（蓄電池）というのは一般に、電気エネルギーを化学ポテンシャルに変換してエネルギーを蓄積し、必要な時にそれを逆変換してエネルギーを取り出すシステムのことで、1回しか電気エネルギーを取出せないものを一次電池、繰返し取出せる（充放電可能）ものを二次電池と呼んでいる。繰返し充放電が可能なのは、正極および負極で起こる電気化学反応が可逆的である必要があるため、二次電池の電極材料には、そのような可逆反応を起こす材料を適切に組合せてやる必要がある。現在までに、鉛電池をはじめとする様々な二次電池が開発されてきており、より軽く、より小さなもので大きな電気エネルギーを引出せるものへと開発が進んできている。図1には、主な二次電池のエネルギー密度が示されており、横軸を右へ進むほどより小さな容積で大きなエネルギーを、また縦軸を上へ進むほどより軽いもので大きなエネルギーを取り出せる。リチウムイオン電池は、Liという軽い元素を用いており、また酸化・還元電位が最

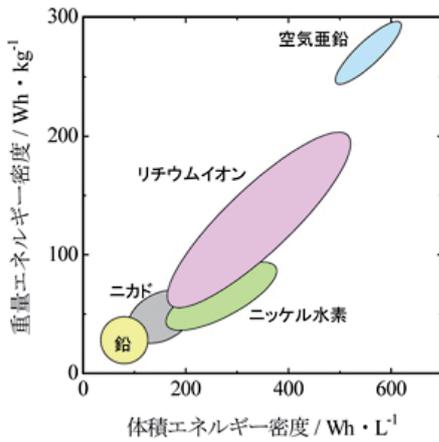


図1 各種電池のエネルギー密度

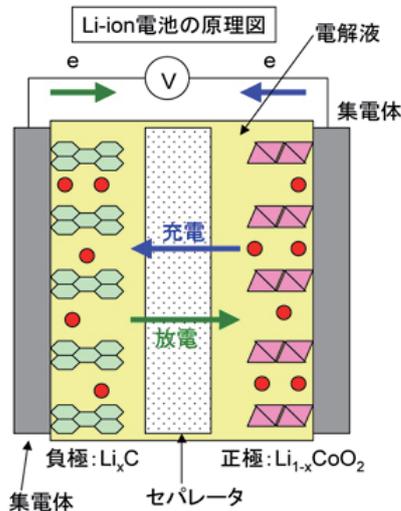


図2 リチウムイオン電池の動作原理

も低い場合、他の鉛電池やニッケル水素電池等と比べて高いエネルギー密度が得られる。ポケットに入る大きさでテレビ画像を視聴できるのも、リチウムイオン電池の高エネルギー密度のお陰である。

そのリチウムイオン電池の構成および作動原理を示したのが図2である。主には、正極・負極がセパレーターを挟んで向かい合い、それらが電解液に浸された構成になっている（実際には、電池の重量エネルギー密度を上げるため電解液をなるべく絞り込み、電解液がこれらにしみ込んだような構成）。正極にはLiCoO<sub>2</sub>をはじめとする金属酸化物が、また負極には黒鉛などが用いられている。充電時、すなわち、外部から電気を印加すると、Li<sup>+</sup>が正極からセパレーターを通り抜けて負極に移動し、それに伴って正極では酸化が起こり（例えばCo<sup>3+</sup>が一部Co<sup>4+</sup>となる）、負極では還元が起こって（例えばLi<sup>+</sup>が黒鉛層間に挿入してLiとなる）電気エネルギーを蓄えることができる。一方、放電時、すなわち、外部へ電気を取り出す時には、上記の逆反応が起こってLi<sup>+</sup>が負極から正極に移動し、電気エネルギーを取り出すことができる。取り出させるエネルギー量は、流れる電気量（容量）と正負極間の電位差（電圧）の積（電力量）で表されるが、一般にリチウムイオン電池においては、これら性能を決定付けているのは主には正極である。従って、リチウムイオン電池の高性能化に向けては、正極材料開発が非常に重要となる。

## 3. 次世代正極材料の開発

現在までに開発された、あるいは研究中の正極材料をマッピングしたものを図3に示す。横軸は放電容量、縦軸は平均電圧で、両者の積がエネルギー密度となる（全て正極材料の重量あたりでプロット）。現行のLiCoO<sub>2</sub>をはじめとする酸化物系正極材料は、図の青色で示した領域におおよそ位置付けることができ、エネルギー密度と

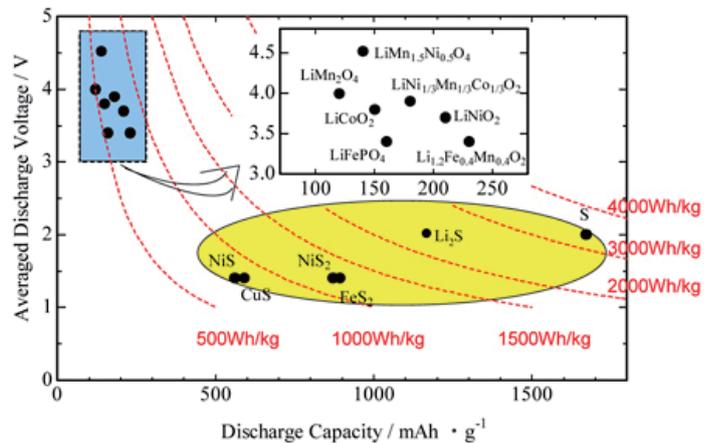


図3 各種正極材料の放電容量と平均電圧

してはおおよそ 500～800Wh/kg 程度である。これら材料系は、平均電圧が約 4V と高いものの、放電容量はせいぜい 250mAh/g 程度であり、理論的に取り出しうるエネルギーの上限はおおよそ 1000Wh/kg 程度である。これは主として、これら材料系が重い遷移金属を含み、1 電子反応しか利用できないため、更に高性能のリチウムイオン電池を開発するためには、これらの制限を取り払う必要がある。すなわち、もっと軽い元素で、2 電子以上の反応を起こす材料を探さなければならない。

硫黄系の材料は、まさにそうした条件を満たす有力な候補である。一般に硫黄系材料は酸化・還元により 2 電子あるいはそれ以上の反応を起こすので、これを利用できれば非常に大きな電気エネルギーを取り出すことができる。図 3 にはいくつかの硫黄系材料もプロットしており、おおよそ黄色の部分に位置付けられる。概して平均電圧は 2～1.5V と低いものの、放電容量が 1000mAh/g 程度以上あり、エネルギー密度としては氧化物系正極を超える 1000～3000Wh/kg が実現可能である。

硫黄系材料は、実はリチウム電池開発の初期段階で様々な材料探索が行われた材料系である。しかしながら、作動電位が金属酸化物に比べて低かったために、研究の中心が次第に金属酸化物に移っていった経緯があった。ところが近年、上述した高エネルギー密度型電池への要求などから、その高容量性が再び注目され、次世代電池の候補材料として見直されてきている。しかしながら、その研究例は金属酸化物に比べてまだ少なく、充放電機構も十分に調べられていない。研究例の少ない理由は、硫黄系材料が大気中で取扱うのが難しいためであると思われるが、更に言えば、充放電機構の解明が難しいことも影響していると思われる。と言うのは、充放電時に層間に Li が挿入・脱離するだけの金属酸化物系とは異なり、硫黄系材料は充放電に伴って結晶構造が変化（しかも低結晶化）していくため、X 線回折等の手法で構造変化を

調べるのが難しいからである。そのため、低結晶化した硫黄系材料の構造でも調べることでできる軟 X 線領域の XAFS 計測設備と、硫黄系試料を密封したまま計測設備に運搬できる設備の両方が不可欠なのである。

以下では、産業技術総合研究所と立命館大学 SR センターが共同で行った、S K 吸収端 XAFS 測定を用いた硫黄系材料の充放電機構解析の研究例を紹介したい。

#### 4. XAFS を用いた硫化リチウムの充放電機構解析

硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) は、図 3 にもプロットされている通り、作動電位が低い ( $\sim 2.0\text{V vs Li}$ ) もの、約 1170mAh/g の理論容量を持つため、次世代の高エネルギー密度電池用正極活物質として有望な材料の 1 つである。この材料は Li を含有しているため、負極に炭素等の Li を含有しない材料を使うことができ、負極の選択幅が広いというメリットがある。しかしながら、 $\text{Li}_2\text{S}$  は電子伝導性が低く、また高率充放電特性に欠けるという問題などがあり、従来はほとんど充放電しないと報告されていた [1]。そこで、産業技術総合研究所では、通電焼結法を用い、図 4 に示すような方法で  $\text{Li}_2\text{S}$  に導電性を付与することを試みた。電池の電極は、金属の集電体上に活物質と炭素がバインダーで接着された構成になっているが、この活物質と炭素をあらかじめ強固に接合しておけば、もともと導電性に乏しい活物質でも外から導電性を付与することができ、 $\text{Li}_2\text{S}$  のような充放電しないとされている材料でも充放電可能になると考えられる。なお、通電焼結法というのは、同じく図 4 に示す通り、円筒状の黒鉛治具の中に試料粉末（この場合は  $\text{Li}_2\text{S}$  と炭素の混合粉）を充填し、この黒鉛治具に加圧下でパルス状の直流電流を印加することにより熱処理する方法で、粒子間隙に起こる微小な放電により粒子間に強固な接合が形成さ

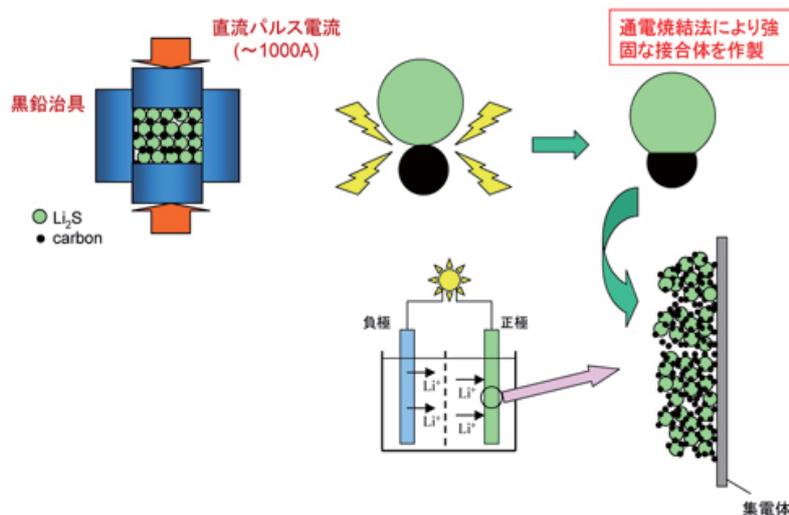


図 4 通電焼結法を用いた  $\text{Li}_2\text{S}$ -C 複合体作製の概略

れると言われている。

この通電焼結法を用いて実際に  $\text{Li}_2\text{S-C}$  複合体を作製し、有機電解液を用いたセルにおいて充放電試験を行ってみると、約  $200\text{mAh/g}$  程度の放電容量が得られ、 $\text{Li}_2\text{S}$  が充放電可能であることが分かった [2]。しかしながら、充放電に伴う電極の変化を X 線回折等で調べてみると、充放電を繰り返すうちに  $\text{Li}_2\text{S}$  のピーク強度が減少していることが分かり、充放電中に  $\text{Li}_2\text{S}$  から生成した多硫化リチウムが有機電解液に溶出していることが示唆された。このために、理論容量 (約  $1170\text{mAh/g}$ ) よりもはるかに低い放電容量 (約  $200\text{mAh/g}$ ) しか得られなかったと考えられる。一方で、 $\text{Li}_2\text{S}$  と炭素粉をメカニカルミリングすることにより導電性を付与し、固体電解質を用いた全固体電池の正極に適用した例も最近報告されている [3]。この場合、放電容量として約  $600\text{mAh/g}$  の値が報告されており、多硫化リチウム溶出の心配が無い固体電解質を用いたことが高容量実現の理由の一つであると推察される。そこで、産業技術総合研究所と立命館大学 SR センターは共同で、上記の通電焼結法により作製した  $\text{Li}_2\text{S-C}$  複合体を、硫黄系固体電解質を用いた全固体電池に適用し、上記の有機電解液を用いた場合に比べて放電容量が改善するか試みるとともに、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を用いて充放電反応のメカニズムを検討した [4]。

$\text{Li}_2\text{S-C}$  複合体は、市販の  $\text{Li}_2\text{S}$  とアセチレンブラック (AB) を重量比 5:5 で混合後、黒鉛治具に充填し、約  $30\text{MPa}$  加圧下、Ar 雰囲気中  $600^\circ\text{C}$  で通電焼結した [2][4]。得られた  $\text{Li}_2\text{S-C}$  複合体と市販の固体電解質  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$  (共立マテリアル製) を重量比 3:7 でミリング混合して正極合材を作製し、図 5 に示す通り、正極合材/固体電解質/In 箔を積層して加圧成型することにより直径  $10\text{mm}$  の全固体ペレット電池を作製した。電池特性評価は、電流密度  $11.7\text{mA/g}$  ( $67\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) で  $0.4 \sim 3.0\text{V}$  の範囲で充電より実施した。また、各充放電後のセルを解体し、XRD および S K 吸収端 XAFS 測定を行った。XAFS 測定は立命館大学 SR センターの BL-10 において行い、試料搬送は同 SR センターにおいて開発したトランスファーベッセルを

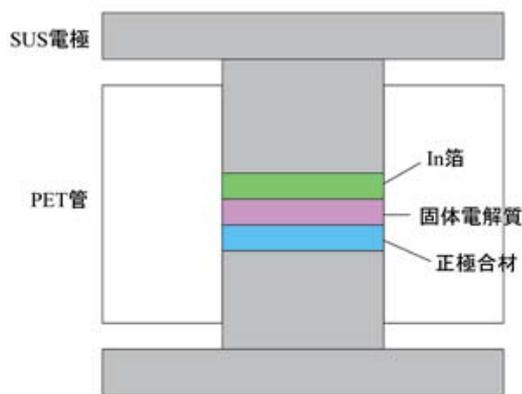


図 5 全固体電池の概略図

用いて行った [5]。

上述の通り、通電焼結法により得られた  $\text{Li}_2\text{S-C}$  複合体を、有機電解液 ( $1\text{M LiTFSI/TEGDME}$ ) を用いたセルで充放電試験すると、初期充放電容量は、それぞれ、充電で約  $1200\text{mAh/g}$ 、放電で  $200\text{mAh/g}$  (充放電効率約 17%) であり、各サイクル後の種々の測定から、正極活物質が多硫化リチウムとして有機電解液へ溶出していることが示唆される [2]。一方、固体電解質を用いたセルでは、図 6 に示す通り、初期充放電容量は、それぞれ、充電で約  $1010\text{mAh/g}$ 、放電で  $920\text{mAh/g}$  (充放電効率約 91%) の値が得られた。放電容量は理論容量 (約  $1170\text{mAh/g}$ ) の約 79% の値であり、有機電解液を用いたセルに比べ  $\text{Li}_2\text{S}$  の利用率が増大するとともに充放電効率が著しく向上した。充放電後の各試料の XRD 測定から、初期充電後に  $\text{Li}_2\text{S}$  のピーク強度が著しく減少し、放電後にはやや増大しており、 $\text{Li}_2\text{S}$  が充放電反応に関与していることは分かった。一方、XAFS 測定結果からは、充電後に  $2472\text{eV}$  近傍の吸収ピークが増大して硫黄単体が生成することが明らかになった。また、放電後に同ピーク強度が減少して  $\text{Li}_2\text{S}$  が生成していることが示唆された。先の XRD の結果と XAFS 測定の結果から、固体電解質を用いることにより多硫化リチウムの溶出が抑制され、ほぼ理想的な電気化学反応  $\text{Li}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{Li}^+ + \text{S} + 2\text{e}^-$  が進行することが明らかになった。今回の全固体電池においては、この様な多硫化リチウムの溶出抑制の効果のために有機電解液を用いたセルに比べて高い充放電効率・利用率が実現したものと考えられる [4]。

## 5. XAFS を用いた硫化アルミニウムおよび硫化ガリウムの充放電機構解析

第 13 族元素で土類金属とも称されるアルミニウムとガリウムは、硫黄と合成すると半導体である硫化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ) および硫化ガリウム ( $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ) を形成する。その特性から  $\text{Al}_2\text{S}_3$  および  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  いずれもガラスの添加剤として用いられて、特に電池の分野においては

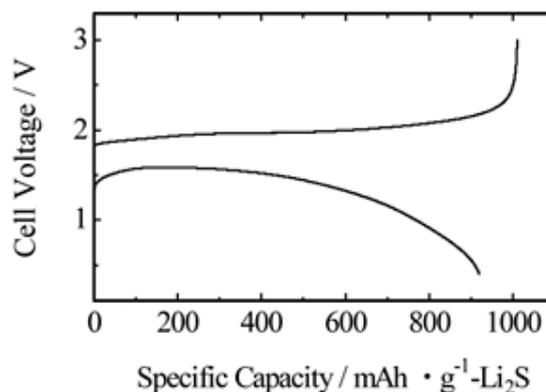


図 6  $\text{Li}_2\text{S-C}$  を用いた全固体電池の初期充放電曲線 [4]。

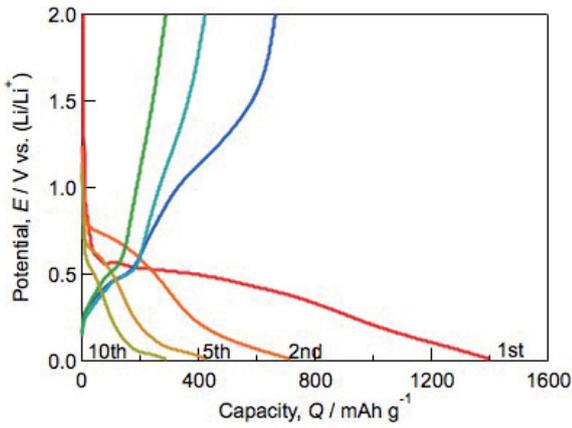


図7 Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の充放電曲線 [6].

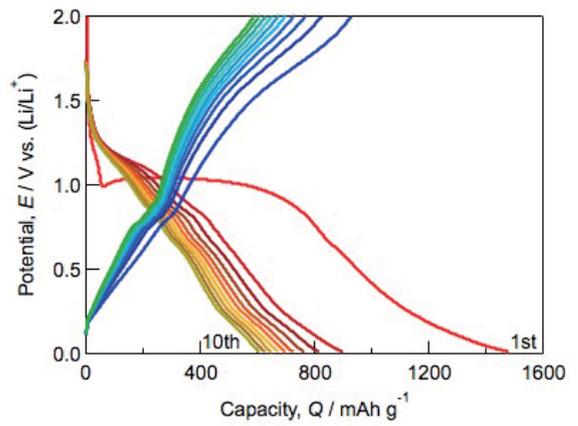


図9 Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の充放電曲線 [7].

チウムイオン伝導固体電解質ガラスの成分として組み込まれていることがある。他方、我々はこれら Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> および Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> がリチウムイオンと電気化学的に反応して、リチウムイオン二次電池の電極活物質となることを世界で初めて見いだした。さらに、その充放電メカニズムを X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により明らかにした [6][7].

Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 電極を用いて電池を作製し、その時の充放電の結果を図 7 に示す。この Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 電極は最初にリチウムイオンと還元反応が進行するが、その時の容量は 1390mAh g<sup>-1</sup> (電極換算) であった。その後、充放電いずれも 2 段のプラトーを示した。この時の XAFS 測定の結果を図 8 に示す。蛍光法測定 (PFY mode) (a) では、最初の還元 (Li 化) 反応で Li<sub>2</sub>S に類似のスペクトルが観察され、その後の充放電では殆ど変化しなかった。他方、試料表面の状態をより反映する電子収量法測定 (TEY mode) (b) では、2473eV と 2476eV のピークが充放電により交互に変化していることが窺えた。これらより、電極内部では最初の還元反応で Li<sub>2</sub>S になる一方、電極表面では充放電で可逆に反応が進行していることが示唆された。

Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 電極と同様に電池を構成し、充放電を行った時の様子を図 9 に示す。最初の還元反応で大きな容量を示し

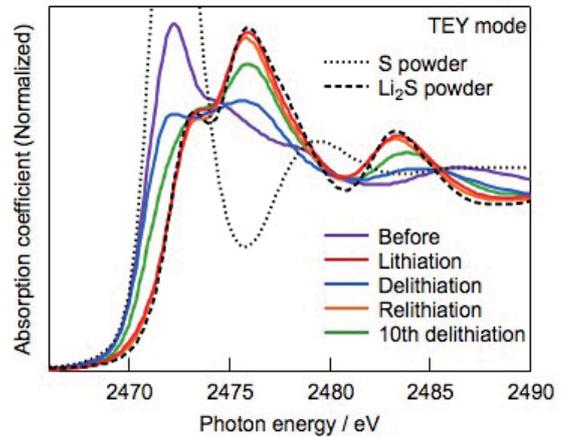


図10 充放電前後の Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の SK 端 XANES スペクトル [7].

た後、700mAh g<sup>-1</sup> の比較的安定した充放電を繰り返した。この充放電前後の XAFS 測定の結果を図 10 に示す。最初の Li 化反応で Li<sub>2</sub>S に起因するスペクトルに変化したのが、その後の脱 Li 化 (酸化) 反応では吸収端が低エネルギーへ戻り Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 由来の 2472eV のピークが再び大きくなった。他方、PFY mode で測定した結果は、図 10 の TEY mode とほぼ同じであったことから、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 電極は表面・

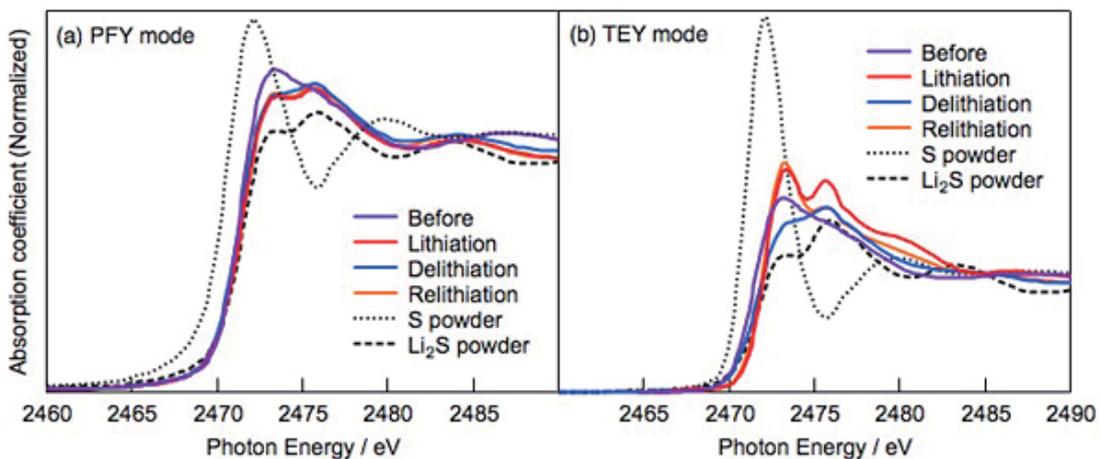


図8 充放電前後の Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の SK 端 XANES スペクトル [6].

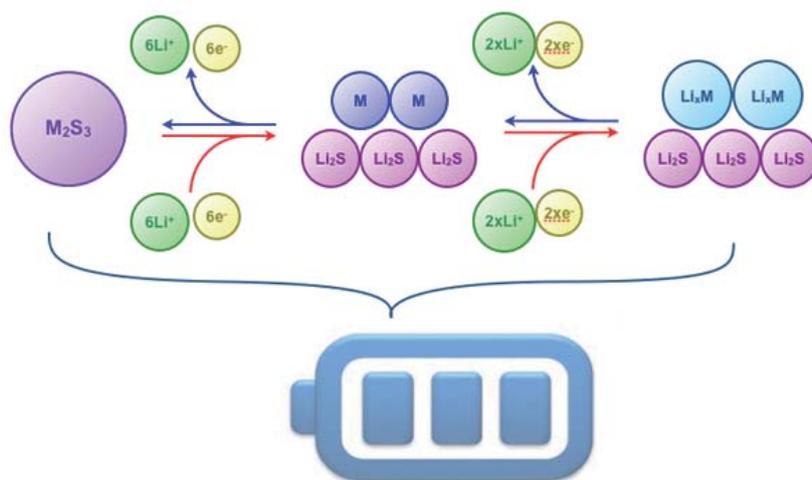
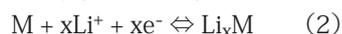
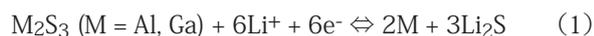


図 11  $M_2S_3$  ( $M = Al, Ga$ ) の反応模式図.

内部いずれも充放電で可逆に反応していることが示唆された。

これら充放電および XAFS 測定の結果より、 $Al_2S_3$  電極および  $Ga_2S_3$  電極いずれも



の 2 段階で充放電反応が進行することが明らかとなった (図 11)。これより理論容量としては  $Al_2S_3$  が  $1874 \text{mAh g}^{-1}$ 、 $Ga_2S_3$  は  $1137 \text{mAh g}^{-1}$  と算出でき、いずれも  $LiCoO_2$  など既存の電極材料の 10 倍前後の容量が得られることが分かった。これらの材料を用いることで、既存のリチウム二次電池のエネルギー密度を数倍に引き上げることが可能である。

## 6. おわりに

以上、産業技術総合研究所と立命館大学 SR センターで進めている XAFS を用いた硫黄系電極材料の充放電機構解明の研究例の一部を紹介した。硫化物は酸化物とは異なり、充放電に伴う遷移金属元素の価数変化が小さく、主に硫黄元素が価数変化を担っているため、上記で紹介したような軟 X 線領域の XAFS 測定は非常に有効である。今まで捉えることの難しかった硫化物の充放電機構を解明できたことの意義は大きく、これによって、電気化学反応に新たな視点を加えることができた。これはまた、所望の容量を実現するための電極反応をオーダーメイド的に設計していくことにも繋がっていくのではないかとと思われる。今後も本研究を推進し、新規な硫黄系材料の設計を目指していきたい。

## 謝辞

全固体電池の作製および研究にご指導いただいた三重大学 近藤繁雄様に感謝いたします。また、本報告の X 線吸収分光 (XAFS) 測定は、立命館大学 SR センターにおいて、文部科学省の「ナノテクノロジー・ネットワーク」委託事業の一環として行われました。関係各位に深くお礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] M. N. Obrovac and J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5, A70 (2002).
- [2] T. Takeuchi, H. Sakaebe, H. Kageyama, H. Senoh, T. Sakai, and K. Tatsumi, *J. Power Sources*, 195, 2928 (2010).
- [3] 長尾元寛, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, 第 50 回電池討論会, 3C21 (2009).
- [4] T. Takeuchi, H. Kageyama, K. Nakanishi, M. Tabuchi, H. Sakaebe, T. Ohta, H. Senoh, T. Sakai, and K. Tatsumi, *J. Electrochem. Soc.*, 157, A1196 (2010).
- [5] K. Nakanishi, S. Yagi, and T. Ohta, *AIP Conf. Proc.*, 1234, 923 (2010).
- [6] H. Senoh, T. Takeuchi, H. Kageyama, H. Sakaebe, M. Yao, K. Nakanishi, T. Ohta, T. Sakai, and K. Yasuda, *J. Power Sources*, 195, 8327 (2010).
- [7] H. Senoh, H. Kageyama, T. Takeuchi, K. Nakanishi, T. Ohta, H. Sakaebe, M. Yao, T. Sakai, and K. Yasuda, *J. Power Sources*, 196, 5631 (2011).

(産業技術総合研究所 竹内友成)