

BL28XU 革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発

電気自動車やプラグインハイブリット車などに代表される次世代自動車の研究開発は、二酸化炭素削減のための切り札となる技術開発の1つである。この次世代自動車に共通するコア技術が蓄電池技術であり、蓄電池技術の優劣が次世代自動車の市場競争力を左右すると考えられる。そこで、我々は現状のリチウムイオン蓄電池(Li ion secondary battery: LIB)を超えるエネルギー密度を持ち、LIB並みの耐久性や寿命を有するポストLIBの研究開発を目的に、NEDOの受託研究として2016年から革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)事業を行っている。このRISING2は、革新型蓄電池先端科学基礎研究(RISING)事業の後継事業と位置付けられ、RISINGで得られた革新型蓄電池の知見を活用し、ナノ界面制御蓄電池や硫化物蓄電池、亜鉛空気蓄電池などの4つの革新型蓄電池を選択して、2030年の車載用蓄電池としての実用化を目指して研究を行っている。RISINGでは、これまでブラックボックスであった蓄電池内部の反応を直接観察するための技術開発のために、2011年よりSpring-8のBL28XUに革新型蓄電池研究専用のビームラインを建設・運用し、蓄電池反応分析のための高度解析技術の確立とその電池反応分析への展開を推進してきた^[1]。そして、エネルギー分散共焦点回折技術による実電池反応^[2,3]や、X線回折分光解析による活物質内部の格子位置毎の蓄電池反応観察に基づく蓄電池劣化解析^[4-6]や、硬X線光電子分光分析による電極表面被膜の役割解析^[7]などの技術開発を行ってきた。

RISINGでの成果に基づいて、RISING2では幅広い時間空間スケールにおいて(1)反応分布発生要因解明、(2)活物質反応解析と非平衡挙動解明、(3)電極/電解質界面現象解明の3つの蓄電池研究課題に整理し、これらの課題解決に向けた位置分解能の向上や測定効率の向上による測定時間の改善のための技術開発を進めている。さらに、RISING2では新たに(4)電解液、電解質、これらの物質と電極界面の非晶質界面層などのランダム系物質形成機構解明と、(5)蓄電池内部で発生する熱力学的あるいは物理的不安定化現象解明のための技術開発に取り組んでいる。

1. フォトンカウンティング型の高エネルギー対応2次元検出器Pilatus3X CdTe 300 KWの導入・整備
LIBを超える高いエネルギー密度を次世代蓄電池で実

現するために、亜鉛空気蓄電池では高エネルギー密度の必須要件である亜鉛極の厚膜化に取り組んでおり、300 Wh/kgを実現するためには1.5 mmもある極厚膜電極を使いこなす必要がある。また、車載用蓄電池においても数cmスケールの実電池の反応分布の分析が求められている。このような分厚い試料を非破壊で測定するためには、高い物質透過能をもつ高エネルギーが求められるが、従来のSi素子を用いた検出器ではエネルギーが高くなるほど素子感度が悪くなるため、測定に時間がかかってしまう。そこで、新規にCdTe素子を用いたフォトンカウンティング型の2次元検出器Pilatus3XCdTe 300K-Wを導入・整備した。

Pilatus CdTe 300 KW (CdTe素子)とPilatus 100K (Si素子)の比較のために、入射光エネルギー38 keVと25 keVでSiO₂のXRD測定を行い、38 keVではSi素子の16倍も高感度に回折光を検出でき、25 keVでもPilatus CdTe 300 KWのカメラ長がPilatus 100 Kのカメラ長よりも290 mmも長い条件で、3.7倍に強度が増加することを確認した。さらに、この検出器はSi素子Pilatus 100 Kの長手方向に3つモジュールを重ねることで3倍の角度範囲が測定可能であり、一度に複数の回折線を測定できる。以上のように、高エネルギー X線領域を有効に活用してより実用的な蓄電池内部での反応を追跡できる基盤を整備した。

2. VS₄正極材料の充放電メカニズムの解明

近年、高い理論エネルギー密度を有する硫化物蓄電池が次世代の高容量蓄電池として注目されている。その中でも金属多硫化物であるVS₄は、2 Vのプラトー電位と高い理論容量(1195 mAh g⁻¹)を有し、遷移金属を含むことで単体硫黄などに比べ高い導電性を示し、また金属-硫黄結合を有することで電解液中への溶出が抑制されるという利点を持つ。これまでVS₄は負極材料として研究が盛んにされてきたが、VS₄を正極材料として用いたLi/金属硫化物蓄電池を実現するためには、正極として利用した際の充放電メカニズムを明らかにする必要がある。そこで、我々は炭素材を含まないVS₄を真空熱処理により合成し、正極材料として使った際の充放電メカニズムをX線全散乱による二体分布関数(pair distribution function: PDF)法とV K-edge、S K-edge XAFSを用いて調べ、Li/金属硫化物蓄電池の正極材料

として VS_4 が有望であることを明らかにした^[8]。真空下400℃の熱焼成により合成した VS_4 は単斜晶構造を持ち、平均粒径8 μmの針状形状を有する。この VS_4 を合剤電極にして3 Vから1 Vの範囲で充放電操作を行い、Li量を制御した各 Li_xVS_4 ($X = 1, 3$ or 5) 電極を作製した。PDF解析から2.0、2.4、2.8 ÅにそれぞれS-S結合、V-S相関、V-V相関に帰属されるピークが現れた。初回放電時の化学組成 Li_3VS_4 のときに6 Åを超える長距離秩序のピーク強度が下がり、それ以降の充放電過程でピーク強度がもとに戻らなかったことから、初回のLi挿入過程で低結晶性構造が生成していることがわかった。一方、6 Å以下の近距離秩序のピークは残っていることから、部分的に配位数や結合長は維持されていることがわかった。さらに、初回放電過程では2.0 ÅのS-S結合のピーク強度が減少し、S-S結合の切断が示唆され、初回充電過程ではS-S結合のピーク強度が増加し、S-S結合が再生成されるとともにV-S相関の2.4 Åのピークが初期の VS_4 よりも広がり、V原子周りの配位環境が変わっていることが示唆された。XAFS測定から充放電容量に対する吸収端の変化量がVに比べてSのほうが大きかったため、充放電容量を担っているものは主にS原子による酸化還元反応だと示唆された。以上のように、PDF解析とV K-edge、S K-edge XAFSを組み合わせることで、炭素材を含まない VS_4 の充放電メカニズムに関して明らかにすることができた。これらの成果は、革新型蓄電池の今後の電極材料設計に適用できる重要な知見である。また、これらのランダム系の構造分析技術は、革新型蓄電池の充放電メカニズムを明らかにするうえで、なくてはならない必須のツールとなることが期待される。

3. Li_2SnS_3 と Li_3NbS_4 の固溶体電極の開発

Li含有硫化物はリチウムイオン伝導体や電極活物質として研究が盛んに行われている。その中でも、近年リチウムスズ硫化物が高リチウムイオン伝導固体電解質として注目が集まっている。例えば、 Li_2SnS_3 は規則的な岩塩構造を伴った単斜晶相であることが知られている。一方、近年我々がメカノケミカル法で合成した Li_2TiS_3 や Li_3NbS_4 は立方晶岩塩構造を持ち、2次電池の正極材料として400 mAh g^{-1} の可逆容量を示すことを明らかにしてきた^[9]。メカノケミカル法は、アモルファス相や高い対称性をもつ結晶構造を有する準安定構造を作り出すのに有効な手法である。そこで、我々は高い対称性を持つ立方晶 Li_2SnS_3 を合成し、同じく立方晶の Li_3NbS_4 と固溶化した際の電極特性を調べた^[10]。メカノケミカル法により合成した Li_2SnS_3 は単斜晶のXRDピークと異なり、立方晶岩塩構造を示した。この材料の放電特性は、低い電子伝導性により25 mAh g^{-1} 程と

小さかったため、高い電子伝導性をもつ Li_3NbS_4 と固溶体を作ることで充放電容量の向上を試みた。その結果、XRDパターンとPDF解析結果から Li_3NbS_4 と Li_2SnS_3 は全領域にわたって立方晶岩塩構造の固溶体を形成することがわかった。さらに、PDF解析からNb-richな領域で4.0、5.3 Åあたりに見られる弱い相関から、平均的な原子位置は $Fm-3m$ 空間群の4a、4bサイトにいるが、局所的にはそれぞれの位置からわずかに歪んだ位置にいることが示唆された。この固溶体の充放電容量を調べてみると、 Li_2SnS_3 量に比例して充放電容量の低下は見られないことから、2 V程度の電圧領域ではSnやNbではなく、S原子が主に酸化還元反応を担っていることが示唆された。また、Sn量が0.2と0.43では電子伝導性が 10^{-4} S cm^{-1} に対して、Sn量が0.69では 10^{-6} S cm^{-1} 台、1では 10^{-7} S cm^{-1} 台となることから、この系では電子伝導性に依存して容量が変化していると考えられる。以上の結果より、電子伝導性が高い Li_3NbS_4 を Li_2SnS_3 に固溶させて電子伝導性を向上させることで、 Li_2SnS_3 のS原子の酸化還元反応を活性化することができた。

謝辞

本稿で取り上げた研究開発は、NEDOの革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発事業 (RISING2) による支援を受け実施した。

参考文献

- [1] H. Tanida, K. Fukuda, H. Murayama, Y. Orikasa, H. Arai, Y. Uchimoto, E. Matsubara, T. Uruga, K. Takeshita, S. Takahashi, M. Sano, H. Aoyagi, A. Watanabe, N. Nariyama, H. Ohashi, H. Yumoto, T. Koyama, Y. Senba, T. Takeuchi, Y. Furukawa, T. Ohata, T. Matsushita, Y. Ishizawa, T. Kudo, H. Kimura, H. Yamazaki, T. Tanaka, T. Bizen, T. Seike, S. Goto, H. Ohno, M. Takata, H. Kitamura, T. Ishikawa, T. Ohta and Z. Ogumi, *J. Synchrotron Radiat.* **21**, 268 (2014).
- [2] H. Murayama, K. Kitada, K. Fukuda, A. Mitsui, K. Ohara, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi and E. Matsubara, *J. Phys. Chem. C* **118**, 20750, (2014).
- [3] 村山美乃, 北田耕嗣, 福田勝利, 放射光 **28**, 161 (2015).
- [4] T. Kawaguchi, K. Fukuda, K. Tokuda, K. Shimada, T. Ichitsubo, M. Oishi, J. Mizuki and E. Matsubara, *J. Synchrotron Radiat.* **21**, 1247 (2014).
- [5] T. Kawaguchi, K. Fukuda, K. Tokuda, M. Sakaida, T. Ichitsubo, M. Oishi, J. Mizuki and E. Matsubara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 14064 (2015).

- [6] 河口智也, 福田勝利, 市坪哲, 大石昌嗣, 水木純一郎, 松原英一郎, 放射光 28, 124 (2015).
- [7] K. Shimoda, T. Minato, K. Nakanishi, H. Komatsu, T. Matsunaga, H. Tanida, H. Arai, Y. Ukyo, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *J. Mater. Chem. A* 4, 5909 (2016).
- [8] Kazuto Koganei, Atsushi Sakuda, Tomonari Takeuchi, Hikari Salaeve, Hironori Kobayashi, Hiroyuki Kageyama, Tomoya Kawaguchi, Hisao Kiuchi, Koji Nakanishi, Masashi Yoshimura, Toshiaki Ohta, Toshiharu Fukunaga, and Eiichiro Matsubara, *Solid State Ionics* 323, 32 (2018).
- [9] Atsushi Sakuda, Tomonari Takeuchi, Kazuhiro Okamura, Hironori Kobayashi, Hikari Sakaebe, Kuniaki Tatsumi, and Zempachi Ogumi, *Scientific Reports* 4, 4883 (2014).
- [10] Atsushi Sakuda, Kentaro Kuratani, Tomonari Takeuchi, Hisao Kiuchi, Tomoya Kawaguchi, Masahiro Shikano, Hikari Sakaebe, and Hironori Kobayashi, *Electrochemistry* 85(9), 580 (2017).

京都大学産官学連携本部

木内 久雄