

「イオン摂動」による電池材料硫化鉄リチウムの状態変化を解明

—新規相・物性の開拓と革新的高容量蓄電池の開発に向けて—

概要

蓄電池は、持続可能な社会の構築に資するとされるエネルギー貯蔵の中核を担う技術です。この蓄電池の正極材料の候補として、既存のリチウムイオン電池を凌ぐ高容量材料である硫化物材料が注目されています。

京都大学産官学連携本部 高見剛 特定准教授、福永俊晴 同特任教授、産業技術総合研究所 竹内友成 主任研究員らの研究グループは、この硫化物材料のうち、硫化鉄リチウム (Li_xFeS_5) に着目し、新奇相・物性の開拓に対する「イオン摂動」^{注1)}の有効性を実証しました。

本研究では、出発組成である Li_8FeS_5 を合成し、電気化学的手法によってリチウムの脱離 (= 充電) と挿入 (= 放電) を行い、リチウム数が異なるいくつかの組成について電子・磁気物性を精査しました。その結果、 Li_xFeS_5 は、低リチウム領域 ($x \div 2$) では、電子伝導性の高い非磁性の アモルファス相^{注2)} であり、リチウムを挿入するにつれて磁化が増大し、高リチウム領域 ($x > 9$) では、スピン偏極によって強い磁性を有する絶縁体的な低結晶相であることが分かりました。さらに 第一原理計算^{注3)} を行った結果、高リチウム領域では、鉄は非従来型の低原子価状態 (Fe^+) であり、この Fe^+ がこうした磁性を担っていることが示唆されました。(下図)

本研究成果で提案する上記のイオン摂動は、イオン種の電気的な挿入と脱離を独立に制御することで、電気的、磁気的特性が全く異なる 2 つの相を可逆的にスイッチングできます。これは概念として意義深いばかりでなく、温室効果ガスを排出することなく、エネルギー需要の増加に対応できる革新的な高容量蓄電池の開発につながる成果といえます。

本研究成果は、2019 年 12 月 27 日に、英国科学誌 Nature の姉妹誌「Scientific Reports」のオンライン版に掲載されました。

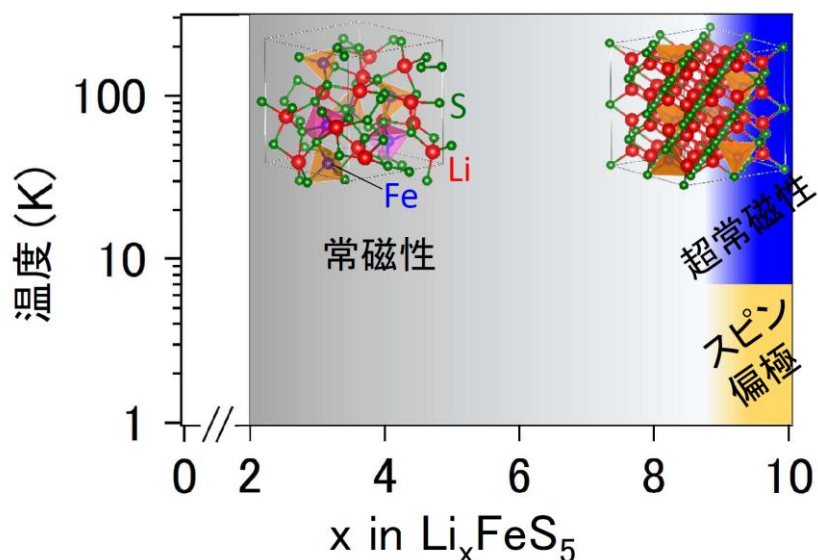


図 Li_xFeS_5 の相図。電子伝導、磁性、局所構造が Li 量により急激に変化する。

1. 背景

エネルギー貯蔵は持続可能な社会の構築に資する技術とみなされており、その中核を担うと期待されているのが蓄電池です。事実、2019 年のノーベル化学賞にリチウムイオン電池の成果が選出され、特に注目を浴びています。一方で、車両搭載などへの実用化を考えるとさらなる高容量化が必要とされ、既存のリチウムイオン電池を凌ぐ性能を有する革新型電池の正極材料の候補として、硫化物材料が注目されています。本研究では、単位胞（繰り返しの基本構造）あたり世界最大量のリチウムを出し入れできる（＝充放電できる）系として見出した、硫化鉄リチウム（ Li_8FeS_5 ）を研究対象に選びました。しかし、充放電反応に伴う生成物が大気中で不安定な非晶質や低結晶性であることから、汎用の大気曝露下での測定では生成物質や電池反応機構に関する十分な情報を得ることができないのが現状でした。

2. 研究手法・成果

本研究ではまず、出発組成（ Li_8FeS_5 ）を合成するため、硫化リチウム（ Li_2S ）と硫化鉄（ FeS ）の比率を 4：1 とした粉末試料に熱処理を行った後、メカニカルミリング^{注 4)}を行いました。電気化学的手法により、合成した Li_8FeS_5 からリチウムを抜く（充電する：脱離）と Li_2FeS_5 となり、次にリチウムを入れる（放電する：挿入）と $\text{Li}_{10}\text{FeS}_5$ へと変化しました。この過程において、リチウムの数が異なるいくつかの組成（ Li_xFeS_5 ）で電子・磁気物性を精査しました。

これらの物質は硫化物であるため、測定は大気非曝露で行い、第一原理計算も併用しました。その結果、図に示す Li_xFeS_5 の相図（物質の状態変化を表す図）の構築に成功しました。

具体的には、出発組成 Li_8FeS_5 からリチウムを引き抜くと、非磁性を示しました。一方、リチウムを入れると磁化が増大しました。磁化^{注 5)}は温度に依存して変化し、低温でピークを示しました。この時のピーク温度や磁化の磁場依存性から、 $\text{Li}_{10}\text{FeS}_5$ の磁性は強磁性ナノ粒子に起因する超常磁性^{注 6)}であると考えられます。また、磁気力顕微鏡を用いて、微視的にも磁性を調べた結果、磁場反転に伴うスピン^{注 7)}反転を検知することができました。さらに、第一原理計算の結果、異常低原子価である 1 価の鉄イオン（ Fe^+ ）のスピンが、こうした磁性を担っていることが示唆されました。次に抵抗顕微鏡により局所的な電子抵抗を評価したところ、充電後は金属のような小さな値で、放電後は比較的大きな値でした。光電子分光法^{注 8)}により明らかになった充電後の金属的電子構造と放電後の絶縁体的電子構造もこの描像を支持しています。このように、本研究によって、リチウムの挿入と脱離により、 Li_xFeS_5 の電子・磁気相が顕著に変化することがわかりました。

3. 波及効果、今後の予定

イオン種の電氣的な挿入と脱離に応答して相転移（氷が水になるように物質の安定な状態（相）が変化すること）する物質は、蓄電池を中心にさまざまな用途に利用されています。本研究成果で提案するイオン摂動は、イオン種の電氣的な挿入と脱離を独立に制御することで、電氣的、磁氣的特性が全く異なる 2 つの相を可逆的にスイッチングでき、概念としても意義深いと位置付けています。移動可能なイオンの数をさらに増やすことによって、新奇の相・物性を開拓できることが期待されます。

また、これまでは高圧技術の駆使等により、陰イオン導入による異常高原子価の報告例はいくつか存在しましたが、今回のような陽イオン導入による異常低原子価への取り組みは斬新であり、高容量な蓄電池材料の設計に指針を与えるものといえます。

日本が提唱する未来社会のコンセプト Society 5.0 では、経済発展と社会的課題克服の両立を目指しています。本研究が提案する蓄電池技術により、温室効果ガスを排出することなく、エネルギー需要の増加に対応できる可能性が高いと期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本成果は、以下の事業によって得られました。

革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)

研究総括：安部武志 京都大学 大学院工学研究科 教授

研究実施場所：京都大学、産業技術総合研究所

研究期間：平成29年4月～令和3年3月

本事業では、亜鉛-空気電池、ナノ界面制御電池（ハロゲン化物及びコンバージョン）、リチウム-硫黄電池の4つの電池系を選択し、電気自動車用電源として2030年に500 Wh/kgのエネルギー密度を有する革新型蓄電池を実現するための基盤技術開発を目指している。

<研究者のコメント>

イオン摂動による新奇相・物性の魅力が無機化学や電気化学の領域に留まらず、物性物理へも波及することを願っています。研究は方円の器に随う。



高見剛特定准教授 福永俊晴特任教授

<論文タイトルと著者>

タイトル：Spin polarization in the phase diagram of a Li-Fe-S system (Li-Fe-S系の相図におけるスピンの偏極)

著者：T. Takami, T. Takeuchi, and T. Fukunaga

掲載誌：Scientific Reports DOI：10.1038/s41598-019-56244-x（末尾のxは出版と同時に確定）

<用語解説>

注1) イオン摂動

イオン種の電氣的な挿入や脱離に誘起される秩序の乱れ。

注2) アモルファス

結晶とは異なり長距離秩序はないが、短距離秩序はある物質の状態。

注3) 第一原理計算

物質のおもな性質は電子によって決まり、電子の運動は量子力学に従う。第一原理計算は、量子力学の基本原則に基づいて物質の構造、安定性、物理的性質等を理論的に計算する方法。今回は、安定な局所構造を理論計

算で予測した。

注 4) メカニカルミリング (Mechanical Milling)

粉末試料と粉碎用ボールを装置（ボールミル）に封入し、ボールの衝撃等を用いて合成物を生成し、機械的性質の向上を図る粉末加工プロセスの一種。アモルファス合金やナノ結晶等を作るのに用いられる。

注 5) 磁化

物質に外部磁場を印加した時、磁気的に分極して磁石となる程度を示す物理量。

注 6) 超常磁性

強磁性体やフェリ磁性体のナノ粒子に現れる磁性であり、その振る舞いは常磁性に酷似している。

注 7) スピン

電子が持つ磁石としての性質。

注 8) 光電子分光法

物質に一定エネルギーの電磁波を照射し、光電効果により放出された電子のエネルギーを測定して、物質の電子状態を調べる手法。