

2022年9月5日

報道機関 各位

東北大学
理化学研究所
住友ゴム工業株式会社
高輝度光科学研究センター

硫黄の化学状態を50ナノメートルの高分解能で捉える計測技術を確立 ーリチウム硫黄電池の反応・劣化メカニズムの解明に期待ー

【発表のポイント】

- 物質内部の軽元素が示す化学状態を非破壊かつ高分解能で観察可能なテンダーX線タイコグラフィ計測システムを確立
- 含硫黄高分子粒子内部の不均一な硫黄化学状態の可視化に成功
- 現状のリチウムイオン電池より様々な点で優れるリチウム硫黄電池の反応・劣化メカニズムの解明による性能向上への貢献に期待

【概要】

硫黄やリンなどの軽元素は、電池材料や生体が機能を発現する際に重要な役割を果たすことが知られています。それらの軽元素が機能発現にどのように関与しているかを正しく理解するためには、物質中での分布や化学状態を非破壊かつ高分解能で観察できる計測手法が必要です。

東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センターの高橋幸生教授（理化学研究所放射光科学研究センター チームリーダー）と石黒志助教（理化学研究所放射光科学研究センター 客員研究員）、東北大学大学院工学研究科の阿部真樹大学院生（理化学研究所放射光科学研究センター 研修生）、住友ゴム工業株式会社の金子房恵博士（東北大学 多元物質科学研究所 助教）と岸本浩通博士、理化学研究所放射光科学研究センターの初井宇記チームリーダー、高輝度光科学研究センターの為則雄祐室長らの共同研究グループは、SOPHIAS 検出器の新規開発等を通じて、干渉性（コヒーレンス）^[注1]に優れたX線を用いて物質の微細構造と化学状態を高分解能で観察する「X線タイコグラフィ」^[注2]の計測を硫黄やリンなどのK吸収端^[注3]が含まれるテンダーX線^[注4]のエネルギー領域で実施可能なシステムを大型放射光施設「SPRING-8」^[注5]において初めて確立し、50ナノメートル（nm, 1nmは10億分の1メートル）程度の空間分解能を達成してきました^{*1}。そして、今回、リチウム硫黄電池正極材として開発された含硫黄高分子粒子の内部における不均一な硫黄化学状態を非破壊で可視化することに成功しました。

今後、本システムを動作中のリチウム硫黄電池^[注6]の計測に応用することで、これまで不明瞭だった正極の反応・劣化メカニズムの解明および電池性能向上への貢献が期待できます。

本研究成果は、現地時間の8月11日に米国化学会の物理化学専門誌「*The Journal of Physical Chemistry C*」のオンライン速報版に掲載されました。

【詳細な説明】

背景

テンダーX線は、そのエネルギー範囲内に硫黄やリンなど様々な軽元素のK吸収端や貴金属元素のL吸収端を含むため、これらの元素の化学状態を分析する際に有用です。また、テンダーX線は比較的高い透過力を有するため、数マイクロメートル (μm , $1\ \mu\text{m}$ は 100 万分の 1 メートル) 以下の厚さを有する試料の内部における情報を取得可能です。これらの特徴から、テンダーX線を用いた顕微法により試料観察を実施することで、試料内部における軽元素や貴金属元素の分布や化学状態を捉えることができます。これにより例えば、硫黄が充放電反応において重要な役割を果たすリチウム硫黄電池正極材料の反応・劣化メカニズムの解明などが期待できます。しかし、X線顕微鏡の分解能を決定するレンズなどの集光・結像光学素子の作製精度が限界に近付いており、空間分解能が停滞していました。

X線タイコグラフィは、コヒーレンスに優れたX線を試料に照射した際に試料後方で測定されるコヒーレント回折強度パターンを解析することで試料像を得るレンズレスX線顕微法です。本手法では顕微法において本来レンズが果たす役割を計算機が担うため、レンズ性能を上回る分解能での試料観察を実現できます。しかし、X線タイコグラフィ計測に必要な高コヒーレンスかつ高強度なテンダーX線を利用可能な放射光ビームラインが世界的にも希少であることから、テンダーX線を用いたタイコグラフィの実証例は存在していませんでした。

本研究の成果

本研究では、テンダーX線を用いたタイコグラフィ計測システムを初めて確立し、リチウム硫黄電池の正極材料の計測に応用することで、その内部における不均一な硫黄の化学状態を可視化することに成功しました。計測システムの開発は国内で最も高強度なテンダーX線を利用できる大型放射光施設 SPring-8 の分光計測用ビームライン BL27SU において行われました (図 1 左)。本計測システムにおいては、Si(111)結晶分光器により単色化されたX線を直径約 $10\ \mu\text{m}$ のピンホールによって空間的に切り出すことで、試料入射X線のコヒーレンスを確保します。回折強度パターンの取得には、テンダーX線用に新たに開発された二次元検出器 SOPHIAS-L を使用しました。さらに、この光学系にピンホールの精密加工や光学系の恒温化などといった要素技術を導入することで、計測精度の向上を図りました。本計測システムの性能を評価するためテスト試料を $2.5\ \text{keV}$ で測定した結果、位相像 (試料電子密度の投影分布) において試料が有する幅 $50\ \text{nm}$ の最小構造を観察することに成功しました (図 1 右)。

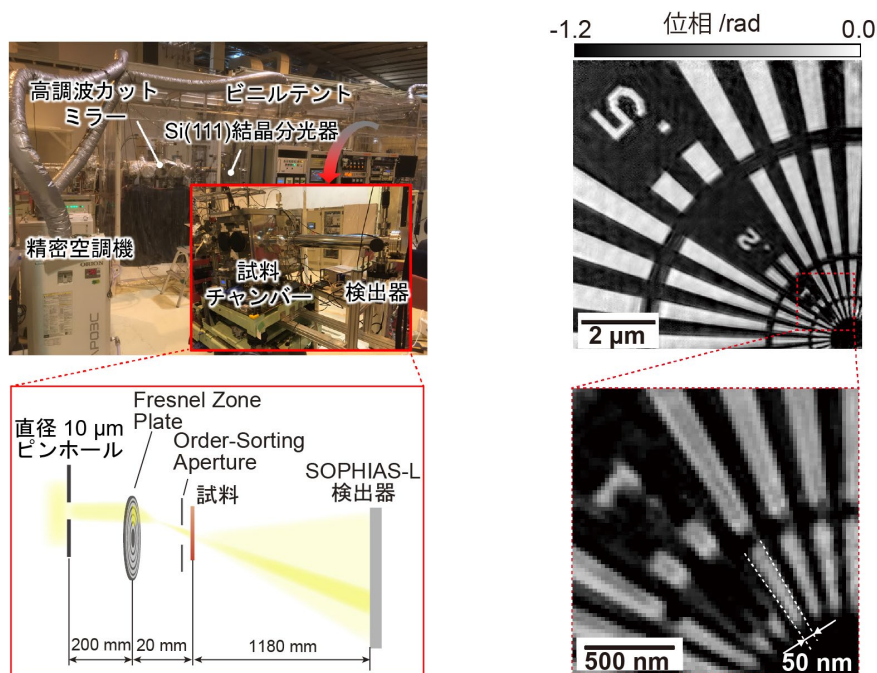


図1 テンダーX線タイコグラフィ計測システムの外観写真および光学系模式図(左)と本装置により2.5 keVで測定されたテスト用試料の位相像(右)。

次に、本システムによる硫黄化学状態イメージングの実証実験として、リチウム硫黄電池の正極材料として新たに開発された硫黄変性ポリブチルメタクリレート(主要構成元素:硫黄、炭素)の粒子(直径約 $5\ \mu\text{m}$)を硫黄のK吸収端($\sim 2.47\ \text{keV}$)近傍である $2.46\text{--}2.50\ \text{keV}$ の30点で計測しました。走査型電子顕微鏡像と同様の形状を示す吸収像(吸光度の分布)の再構成に成功したほか、吸収像より取得した空間分解X線吸収スペクトルが試料粉末から得られた参照スペクトルと相似形状を示したことから、今回の計測精度の高さが確認できました(図2上段)。粒子内の元素分布や化学状態について詳細に解析するため、位相シフト量や空間分解X線吸収スペクトル中の硫黄-硫黄(S-S)結合と硫黄-炭素(S-C)結合の量を反映するピーク強度を硫黄量で規格化し、二次元的にマッピングしました(図2下段)。これらの分布は一貫して粒子の中心付近ほど炭素が多く、表面付近ほど硫黄が多い傾向を示唆しており、この結果は電子顕微鏡により得られた別粒子の断面における元素分布とも整合しています。このことは、試料内部における硫黄の化学状態を非破壊かつ高空間分解能で観察可能なテンダーX線タイコグラフィの有用性を示しています。

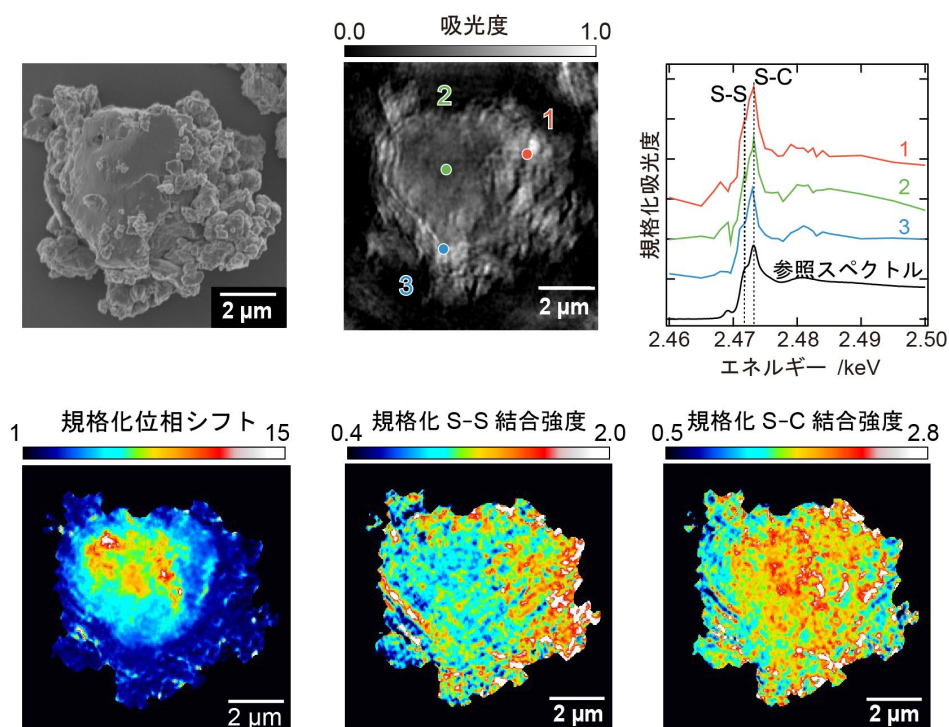


図2 テンダーX線タイコグラフィによる含硫黄高分子粒子の測定結果

上段：試料の走査型電子顕微鏡像(左)と2.5 keVにおけるX線タイコグラフィ計測により得られた吸収像(中)、吸収像中に示した3点で取得した空間分解X線吸収スペクトルと参照スペクトル(右)。
 下段：硫黄量で規格化した位相シフトの分布(左)と、空間分解X線吸収スペクトルの解析により得られたS-S結合分布(中)およびS-C結合の分布(右)。

今後の期待

本手法が有する、物質内部の化学状態を非破壊で観察可能という特長を最大限に活用できるのが、動作環境下の試料を測定するオペランド計測です。例えば、リチウム硫黄電池材料のオペランド計測が実現すれば、材料の中で硫黄がどのように、どのような経路で反応しているかを直接観察できるようになります。そして、得られた知見を材料開発に活かすことで電池性能の向上が期待できます。現在東北大学青葉山新キャンパスで2024年からの運用開始に向けて整備が進められている3GeV高輝度放射光施設NanoTerasu(ナノテラス)においては、SPring-8よりも5倍~40倍程度高強度なテンダーX線が供給される予定であり、更なる分解能の向上や測定時間の短縮が見込めます。これにより、テンダーX線タイコグラフィが汎用的な計測手法となり、エネルギー材料分野に限らず、軽元素が重要な役割を果たす生命科学分野や環境科学分野など、幅広い分野に応用されることが期待されます。

【論文情報】

タイトル： Visualization of Sulfur Chemical State of Cathode Active Materials for Lithium-Sulfur Batteries by Tender X-ray Spectroscopic Ptychography

著者： Masaki Abe, Fusae Kaneko, Nozomu Ishiguro, Tatsuya Kubo, Fumiya Chujo, Yusuke Tamenori, Hiroyuki Kishimoto, Yukio Takahashi

掲載誌： *The Journal of Physical Chemistry C*

DOI： 10.1021/acs.jpcc.2c02795

URL： <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.2c02795>

筆頭著者：阿部真樹（東北大学 大学院工学研究科 金属フロンティア工学専攻 博士後期課程1年、理化学研究所放射光科学研究センター 研修生）

【参考文献】

※1

タイトル： Development and application of a tender X-ray ptychographic coherent diffraction imaging system on BL27SU at SPring-8

著者： Masaki Abe, Fusae Kaneko, Nozomu Ishiguro, Togo Kudo, Takahiro

Matsumoto, Takaki Hatsui, Yusuke Tamenori, Hiroyuki Kishimoto, Yukio Takahashi

掲載誌： *Journal of Synchrotron Radiation*

DOI： 10.1107/S1600577521006263

URL： <https://doi.org/10.1107/S1600577521006263>

【用語説明】

[注1] コヒーレンス

光が強め合ったり弱め合ったりする現象（干渉）の起こりやすさを示す度合い。コヒーレンスに優れた光をコヒーレント光とよぶ。

[注2] X線タイコグラフィ

コヒーレントX線回折イメージングと呼ばれるX線顕微法の一つ。試料にコヒーレントX線を照射する際、試料面上でX線照射領域が重なるように試料を二次元的に走査し、各走査点において試料後方で観測されるコヒーレント回折強度パターンを測定する。このようにして得られた複数の回折強度パターンに対して位相回復計算を実行することで試料像が再構成される。

[注3] 吸収端

物質に入射するX線のエネルギーを徐々に上げた際に、原子の内殻電子の励起に伴う吸光度の急激な上昇が観測されるエネルギーを指す。吸収端エネルギーは各元素に固有であり、吸収端近傍での吸光度変化は元素の化学状態を反映する。そのため、任意元素の吸収端近傍における吸光度変化を示す「X線吸収スペクトル」を解析することで元素選択的な化学状態分析が可能。なお、電子殻はエネルギー準位が低い順にK殻、L殻、M殻などと名付けられており、それぞれに対応するエネルギーをK吸収端、L吸収端、M吸収端とよぶ。

[注4] テンダーX線

明確な定義はないが、軟X線と硬X線の間である2-5 keV程度の光子エネルギーを有するX線。

[注5] 大型放射光施設「SPring-8」

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設であり、その利用者支援等は高輝度光科学研究センターが行っている。SPring-8の名前はSuper Photon ring-8 GeVに由来。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げたときに発生する強力な電磁波のこと。SPring-8では、遠赤外から可視光線、軟X線を経て硬X線に至る幅広い波長域で放射光を得ることができるため、原子核の研究からナノテクノロジー、バイオテクノロジー、産業利用や科学捜査まで幅広い研究が行われている。

[注6] リチウム硫黄電池

正極活物質として硫黄、負極に金属リチウムを用いる二次電池。軽元素である硫黄を用いることで、理論的にはリチウムイオン電池の6-7倍のエネルギーを蓄積できると試算されている。またニッケルやコバルトを使わないためコストも下がると期待されている。しかし、現状は充放電サイクルを重ねるにつれて次第に容量が低下するという課題を抱えており、その解決に向けた材料開発が進められている。

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター

(東北大学多元物質科学研究所 兼務)

(東北大学金属材料研究所 兼務)

教授 高橋 幸生 (たかはし ゆきお)

電話 : 022-217-5166

E-mail : ytakahashi@tohoku.ac.jp

東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター

(東北大学多元物質科学研究所 兼務)

助教 石黒 志 (いしぐろ のぞむ)

電話 : 022-217-5818

E-mail : nozomu.ishiguro.c1@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学多元物質科学研究所 広報情報室

電話 : 022-217-5198

E-mail : press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

理化学研究所 広報室 報道担当

E-mail : ex-press@ml.riken.jp

住友ゴム工業株式会社 広報部

電話 : 03-5546-0113

高輝度光科学研究センター 利用推進部 普及情報課

電話 : 0791-58-2785

E-mail : kouhou@spring8.or.jp