

S17011

軟 X 線吸収分光法を用いた多孔質炭素内硫黄正極の 電子・局所構造解析

Electronic and local structure analysis of sulfur electrode supported on porous carbon by soft X-ray absorption spectroscopy

山本 健太郎^a, 高 嘯^a, 内本 喜晴^a, 中西 康次^b, 太田 俊明^b
Kentaro Yamamoto^a, Xiao Gao^a, Yoshiharu Uchimoto^a, Koji Nakanishi^b, Toshiaki Ohta^b

^a京都大学大学院人間・環境学研究科, ^b立命館大学 SR センター
^aGraduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University,
^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: yamamoto.kentaro.4e@kyoto-u.ac.jp

マイクロポーラスカーボンに担持した硫黄正極は、充放電反応時の硫黄の溶出が抑えられ、サイクル特性が向上することが知られている。しかしながら、電極内での反応機構が明らかになっておらず、材料設計指針が定まっていない。本研究ではマイクロポーラスカーボン担持硫黄正極の初回放電過程における電子・局所構造を S K-edge の XAFS 測定により解析した。初回放電時には反応進行に伴い、硫黄中の S-S 結合が切れ、S₈ から Li₂S へと変化していくことが明らかとなった。

The sulfur electrode supported on microporous carbon exhibits higher cycability than non-supported sulfur electrode because the microporous carbon suppresses sulfur dissolution during charge/discharge processes. However, the suppression mechanism has not been clearly understood, and the material design principle has not been determined. In this study, the electronic and local structure of the sulfur electrode supported on microporous carbon in the initial discharge process was examined by soft X-ray absorption spectroscopy for S K-edge. The measurements proved that the S-S bond in the sulfur broke and the structure changed from S₈ to Li₂S during discharge process.

Keywords: Lithium sulfur battery, soft X-ray absorption spectroscopy

背景と研究目的

リチウムイオン電池はパソコン・携帯電話のポータブルデバイスを超えて、自動車用および定置用の大型蓄電デバイスへの用途拡大が進んでいる。近年は世界的なシェア獲得争いが顕著であり、我が国の地位を確固たるものにするべく、研究開発が産官学連携で進められている。開発課題として、特にリチウムイオン電池の高容量化が至上命題であり、その中でも容量を制限している正極材料の革新が必須である。しかしながら、リチウムイオン電池の商用化から25年となる現在でも、3d 遷移金属を用いた酸化物が主流であり、正極材料の理論エネルギー密度は向上していないのが現状である。次世代の正極材料として高い理論容量 (1672 mAh/g) を有する硫黄正極が注目されている。しかし、硫黄正極にはLi挿入反応時に生じるLi₂S_n (n = 8-4)が電解液に溶出するため、サイクル特性が乏しいという欠点がある。この問題を解決するには1 nm以下の細孔を有する多孔質炭素に硫黄を担持する方策が有効であるとされている[1]。我々の研究グループにおいてもマイクロ孔 (2 nm以下の細孔) に富んだ活性炭を硫黄の担体として用いることで、優れたサイクル特性を示すことを見出している。マイクロ孔内では硫黄はLi₂S_n (n = 4-2) の状態で存在し、溶出反応に関与するLi₂S_n (n = 8-4) の形成を回避することができるため、サイクル特性が向上すると考えられているが、詳しい反応機構は明らかになっていない。本課題では初回充放電過程におけるマイクロ多孔質炭素内のLi₂Sの電子・局所構造を軟X線吸収分光法により解析し、電気化学特性との相関性を明らかにすることを目的とする。得られた知見は多孔質炭素の構造の最適化とそれに伴う硫黄正極の電気化学特性の向上につながることを期待される。

実験

マイクロポラスカーボンと硫黄を61:31 wt%で混合後、アニーリング処理を行うことで硫黄担持カーボンを調製した。その後、硫黄担持カーボン、アセチレンブラック、Algバインダーを90:5:5wt%で混合し、スラリーをカーボンペーパーに塗布することでマイクロポラスカーボン担持硫黄電極を作製した。この電極を正極、LiPF₆/EC:EMCを電解質、Liを負極に用いた二極式セルを作製し、定電流充放電測定を行った。充電状態を制御したサンプルを作製し、グローブボックス中にてセルを解体し、電極を洗浄した。洗浄した電極をトランスファーベッセルへ封入し、立命館大学SRセンターBL-10に搬送した。XAFS測定はGe(111)分光結晶を用い、S K-edgeのエネルギ領域について蛍光法にて行った。

結果、および、考察：

マイクロポラスカーボン担持硫黄正極は初期放電において約1.5 Vで単一の電位平坦部が見られ、2000 mAh/g を超える容量を示した。電位平坦部が単一出会ったことからマイクロポラスカーボン担持硫黄正極では S₈ から Li₂S への疑似固相反応が進行しているためだと考えられる[2]。

今回測定した XAFS からは放電反応により、硫黄の電子構造が大きく変化することが明らかとなった。Figure 1 に各放電状態における S K-edge XANES スペクトルを示す。このスペクトルは S の 1s 軌道から 3p 軌道への遷移に対応している。充電前 (pristine) では 2472.5 eV 付近にピークが観測された。このピークは S 由来のものと考えられる[3]。放電反応が進むにつれて、2472.5 eV 付近のピーク強度が減少し、2476 eV 付近のピーク強度が増大した。この 2476 eV 付近のピークは Li₂S 由来のものと考えられる[3]。この結果はマイクロポラスカーボンに担持された硫黄が放電時に Li⁺ と反応することで Li₂S へと変化していることを示すものである。

放電反応はマイクロポラスカーボンに担持された硫黄の局所構造にも大きな変化をもたらしていた。Figure 2 に S K-edge の EXAFS 振動をフーリエ変換した動径構造関数を示す。初期状態での最近接ピークは S-S 結合に対応していると考えられる。最近接のピーク強度は放電反応により減少していることがわかる。これは放電時に硫黄が Li⁺ と反応し、S-S 結合が切れたためだと推定される。

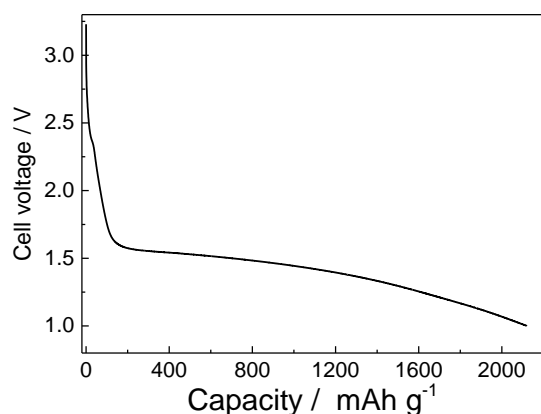


Fig. 1. Initial discharge curve of the sulfur electrode supported by micro-porous carbon.

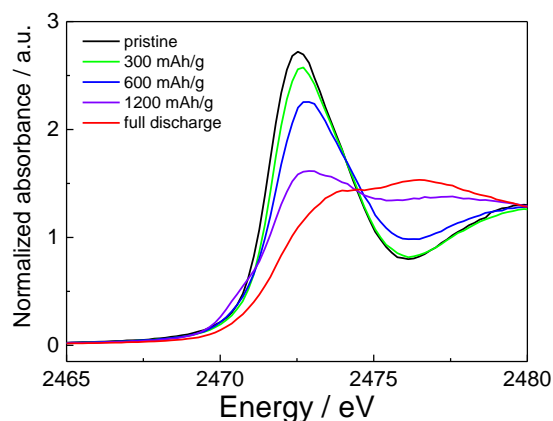


Fig. 2. S K-edge XANES spectra of the sulfur electrode supported by micro-porous carbon in initial discharge process.

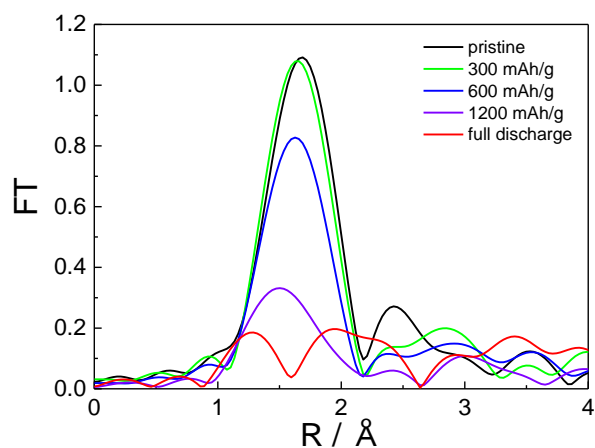


Fig. 3. S K-edge Fourier transformed EXAFS spectra of the sulfur electrode supported by micro-porous carbon in initial discharge process.

参考文献

- [1] T. Fujimori, A. Morelos-Gómez, Z. Zhu, H. Muramatsu, R. Futamura, K. Urita, M. Terrones, T. Hayashi, M. Endo, S. Young Hong, Y. Chul Choi, D. Toma'nek & K. Kaneko, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 2162.
- [2] A. Rosenman, E. Markevich, G. Salitra, D. Aurbach, Garsuch A., Chesneau F. F., *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1500212.
- [3] A. Vizintin, L. Chabanne, E. Tchernychova, I. Arcon, L. Stievano, G. Aquilanti, M. Antonietti, T.-P. Fellingner, R. Dominko, *J. Power Sources* **2017**, 344, 208.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は第 59 回電池討論会にて成果公開予定である。