

S22002

## XANES 測定による炭酸ビニレンを電解液溶媒に適用した リチウム硫黄電池の容量維持率低下要因の解析

### Analysis of factors controlling cycle life of lithium-sulfur batteries with vinylene carbonate as electrolyte solvent by XANES measurements

亀岡 優翔<sup>a</sup>, 奥田 大輔<sup>a</sup>, 出口 三奈子<sup>a</sup>, 尾崎 伸司<sup>a</sup>, 安村 尚人<sup>a</sup>, 村田 千尋<sup>a</sup>, 石川 正司<sup>a</sup>,  
柴田 大輔<sup>b</sup>, 家路 豊成<sup>b</sup>,  
小島 一男<sup>b</sup>, 稲田 康宏<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Yuto Kameoka<sup>a</sup>, Daisuke Okuda<sup>a</sup>, Deguchi Minako<sup>a</sup>, Shinji Ozaki<sup>a</sup>, Naoto Yasumura<sup>a</sup>, Chihiro Murata<sup>a</sup>,  
Masashi Ishikawa<sup>a</sup>, Daisuke Shibata<sup>b</sup>, Toyonari Yaji<sup>b</sup>,  
Kazuo Kojima<sup>b</sup>, Yasuhiro Inada<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>関西大学化学生命工学部, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering,  
Kansai University, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: masaishi@kansai-u.ac.jp

我々は以前、メソ多孔性炭素-硫黄複合電極を正極に、炭酸ビニレン (VC) を電解液溶媒に適用したリチウム硫黄電池は、従来用いられてきたエーテル系溶媒を電解液溶媒に適用した場合と比較して、短期の容量維持率が大幅に向上することを見出した [1]。しかしながら、長期の充放電サイクルにおいては、VC に炭酸フルオロエチレン (FEC) を混合した電解液 (以下、FEC-VC 電解液) を適用したリチウム硫黄電池と比較して、容量維持率が減少した。本測定では、VC を電解液溶媒として用いた場合の長期容量維持率の低下要因を解析するため、充放電前 (pristine)、1 サイクル後 (SOC 100%)、10 サイクル後 (SOC 100%) の硫黄正極について、C、O、S の K-edge XANES スペクトル測定を行った。この結果、充放電サイクルに伴い、初回放電時に形成される電極表面被膜が変化し、SO<sub>4</sub> 構造を持つ化合物が被膜表面近傍で増加することが分かった。

We found that lithium-sulfur batteries with a mesoporous carbon-sulfur composite electrode as the cathode and vinylene carbonate (VC) as the electrolyte solvent showed significantly improved short-term capacity retention compared to batteries with conventional ether solvent-based electrolytes [1]. However, in the case of long-term charge-discharge cycles, the capacity retention with VC was worse than that of lithium sulfur batteries with a binary electrolyte based on VC mixed with fluoroethylene carbonate (FEC) ("FEC-VC electrolyte"). In this measurement, K-edge XANES spectra of C, O, and S were analyzed for the sulfur cathode before (pristine) and after the 1st cycle at 100% SOC and after 10 cycles at 100% SOC to elucidate the factors that cause the long-term capacity retention loss when VC is used as a single electrolytic solvent. Our results showed that the electrode surface film formed at the initial discharge changed with charge-discharge cycles, and SO<sub>4</sub> species increased in the film.

**Keywords:** S K-XANES, C K-XANES, O K-XANES, Vinylene carbonate, Mesoporous carbon, Lithium-sulfur batteries

#### 背景と研究目的

近年、電気自動車やハイブリッド自動車等の、電池を動力源として用いる大型機器の開発が行われている。従来、リチウムイオン二次電池がそのような機器の電源として用いられてきたが、電動航空機等の大型機器の開発に伴い、リチウムイオン二次電池に比べ高いエネルギー密度を有する蓄

電デバイスが必要とされている。当石川研究室では、そのような蓄電デバイスとして、リチウム硫黄電池の開発を行っている。リチウム硫黄電池には、充放電過程において、多硫化リチウムが溶出することにより電池寿命が減少する問題がある。その問題を解決するために、種々の電解液を検討した結果、VC を溶媒として適用した電解液を適用することで、容量維持率が向上した[1]。しかしながら、その後さらに開発したFEC-VC 電解液と比較して、長期の充放電サイクルにおいては、容量維持率が減少する。この要因について解析を行うため、本測定では、VC を電解液溶媒として適用した場合の充放電後の硫黄正極に対して、炭素、酸素、硫黄の K-edge XANES 測定を行った。

## 実験

メソ多孔性炭素-硫黄複合正極（以下、硫黄正極）の作製方法は以下の通りであった。

### ・硫黄正極

- (1) メソ多孔性炭素と硫黄を 35 : 65 の重量比で混合し、155 °C で 6 時間加熱することで、細孔内に硫黄を担持した。
- (2) メソ多孔性炭素-硫黄複合体、アセチレンブラック、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴムを 90 : 5 : 3 : 2 (by wt.) の割合で混合し、スラリーを調製した。
- (3) アルミニウム箔上にスラリーを塗布して、12 φ の円盤状に打ち抜くことで電極とした。

作製した電極を正極、金属リチウムを負極、Lithium bis(trifluoro methanesulfonyl)imide (LiTFSI) / VC を電解液とし、二極式セルを構築して定電流充放電試験を行った。電圧範囲を 1 - 3 V、電流密度を  $167.2 \text{ mA h g}^{-1}$  として、1 サイクル、10 サイクルの充放電を行った。その後 SOC 100% の状態で、Ar 雰囲気グローブボックス内でセルを解体し、電極を取り出して DMC で洗浄を行った。以上の方法で作製した試料を、グローブボックス内でトランスファーベッセルに封入し、立命館大学 SR センターにて C、O、S の K 吸収端 XANES 測定を行った。

## 結果、および、考察

Fig. 1a に充放電前 (pristine)、1 サイクル後 (SOC 100%)、10 サイクル後 (SOC 100%) の硫黄正極の C K-edge XANES スペクトル (全電子収量法)、Fig. 1b に 1 サイクル後及び、10 サイクル後の硫黄正極の C K-edge XANES スペクトル (全電子収量法) の強度から充放電前の pristine 正極のスペクトル (全電子収量法) の強度を差し引いたスペクトルを示す。以下、充放電後の硫黄正極の XANES スペクトルから pristine 正極の XANES スペクトルの強度比を差し引いたスペクトルを、変化量スペクトルとする。また Fig. 1c に充放電前 (pristine)、1 サイクル後 (SOC 100%)、10 サイクル後 (SOC 100%) の硫黄正極の C K-edge XANES スペクトル (蛍光収量法)、Fig. 1d に 1 サイクル後及び、10 サイクル後の硫黄正極の C K-edge XANES 変化量スペクトル (蛍光収量法) を示す。

Fig. 1a、1b、1c、1d において、C-O 結合及び、CO<sub>3</sub> 結合にそれぞれ帰属される 288 eV、291 eV のピークが確認された。これは我々が以前測定した XPS における結果と一致しており、充放電過程において、Poly vinylene carbonate (Poly-VC) が生成していることを示している。また、充放電サイクルに伴い CO<sub>3</sub> 結合のピーク強度比が減少している一方で、C-O 結合のピーク強度比が増加していることが確認された。この特徴は、全電子収量法にてより顕著であった。よって、充放電サイクルに伴い Poly-VC 環状構造が開裂する可能性が示唆された。

Fig. 2a に、充放電前 (pristine)、1 サイクル後 (SOC 100%)、10 サイクル後 (SOC 100%) の硫黄正極の S K-edge XANES スペクトル (全電子収量法)、Fig. 2b に 1 サイクル後及び、10 サイクル後の硫黄正極の S K-edge XANES 変化量スペクトル (全電子収量法) を示す。また、Fig. 2c に、充放電前 (pristine)、1 サイクル後 (SOC 100%)、10 サイクル後 (SOC 100%) の硫黄正極の S K-edge XANES スペクトル (蛍光収量法)、Fig. 2d に 1 サイクル後及び、10 サイクル後の硫黄正極の S K-edge XANES 変化量スペクトル (蛍光収量法) を示す。

1 サイクル後の硫黄正極の S K-edge XANES 変化量スペクトルから、S-S 結合に帰属される 2472 eV のピーク強度比が減少していた。また、Li<sub>2</sub>S に帰属される 2476 eV のピークが確認された。よってホストカーボンに担持した硫黄 (S<sub>8</sub>) が放電過程で Li<sub>2</sub>S へ還元された後、充電過程で全ての Li<sub>2</sub>S が S<sub>8</sub> に再酸化されないことが示唆された。これは、電解液溶媒に VC を適用した場合のリチウム硫黄電池において初回の不可逆容量が、エーテル系溶媒を電解液溶媒として適用した場合と比

較して大きいことと一致する。

次に、1 サイクル後 (SOC 100%) と 10 サイクル後 (SOC 100%) の硫黄正極の S K-edge XANES 変化量スペクトルを比較すると、全電子収量法にて、10 サイクル後でさらに S-S 結合に帰属されるピークが減少した。容量発現に寄与する S の量が充放電サイクルを重ねることで減少しているためであると考えられる。これは充放電サイクルを重ねることで、容量減少が生じることと一致する。

さらに、10 サイクル後では、 $\text{Li}_2\text{S}$  に帰属されるピークの減少が確認された。また、 $\text{SO}_4$  に帰属される 2480 eV のピーク強度比が大きく増加した。

このことから、以下の 2 つの仮説が考えられる。1 つ目の仮説として、確認された  $\text{SO}_4$  に含まれる S が、電解液の Li 塩である LiTFSI であると考えた場合、電極表面被膜形成後に継続的に LiTFSI が分解されており、 $\text{S}_8$  や  $\text{Li}_2\text{S}$  は充放電過程で可溶性の多硫化リチウムとなった際に、電解液に溶出している可能性が考えられる。

また 2 つ目の仮説として、 $\text{SO}_4$  に含まれる S が活物質の S であると考えた場合、充放電サイクルを重ねるごとに  $\text{S}_8$  や多硫化リチウム、硫化リチウムが有する S が  $\text{SO}_4$  化合物の生成に消費されていることが考えられる。

次に、1 サイクル後 (SOC 100%) と 10 サイクル後 (SOC 100%) の硫黄正極の S K-edge XANES 変化量スペクトルの全電子収量法と蛍光収量法を比較すると、蛍光収量法では、 $\text{SO}_4$  に帰属されるピーク強度比が小さいことが分かった。よって活物質に多量に存在する  $\text{S}_8$  から  $\text{SO}_4$  への変換より、電極-電解液界面に存在する LiTFSI から  $\text{SO}_4$  が生成する可能性のほうが高いと考えられる。つまり、 $\text{SO}_4$  の S は、活物質由来ではなく、LiTFSI 由来である可能性が高いことが示唆された。

このように、充放電サイクルを重ねることで Poly-VC 環状構造が開裂し、 $\text{SO}_4$  化合物が増加することが示唆されたが、これらと電気化学特性の相関については、さらなる調査が必要である。長期の充放電サイクルにおいて、より優れた容量維持率を示した FEC-VC 電解液を適用した場合の硫黄正極についても、今後調査が必要である。

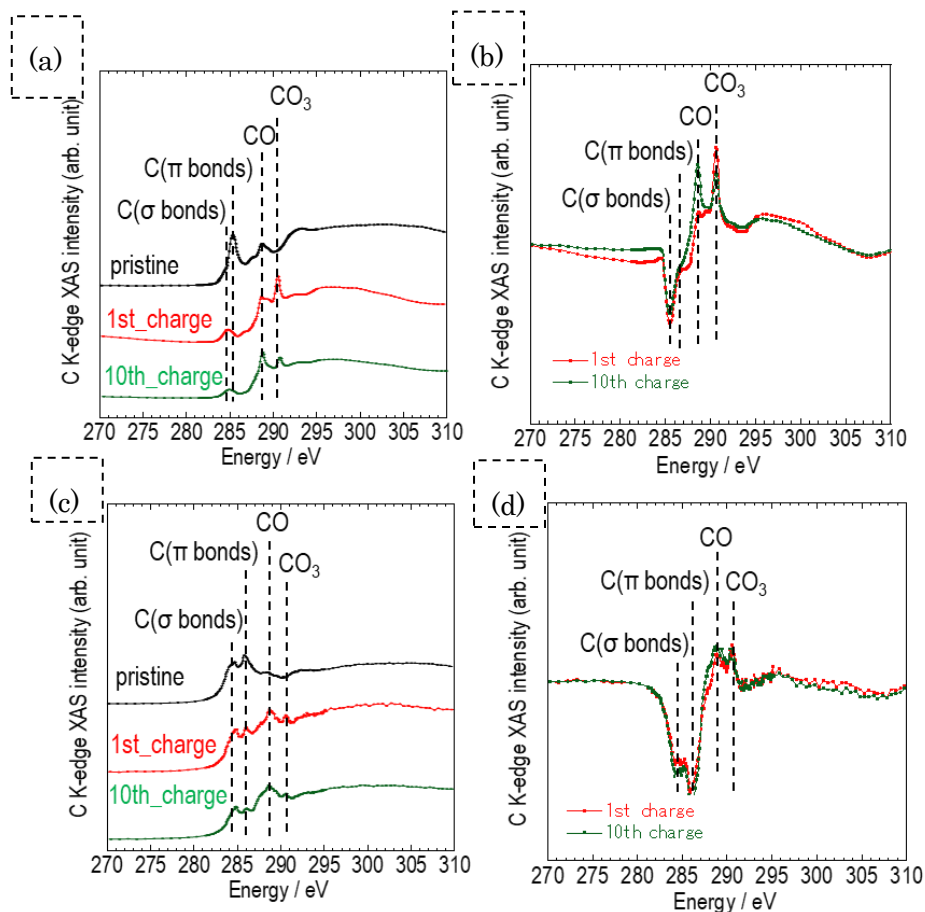


Fig. 1 (a) C K-edge XANES spectra (total electron yield method) of sulfur cathodes before cycles (pristine), after 1st cycle (100% SOC), and after 10 cycles (100% SOC). (b) C K-edge XANES 'change spectra' of sulfur cathodes after 1st cycle and after 10 cycles (total electron yield method). (c) C K-edge XANES spectra (fluorescence yield method) of sulfur cathodes before cycles (pristine), after 1st cycle (100% SOC), and after 10 cycles (100% SOC). (d) C K-edge XANES 'change spectra' of sulfur cathode after 1st cycle and after 10 cycles (fluorescence yield method).

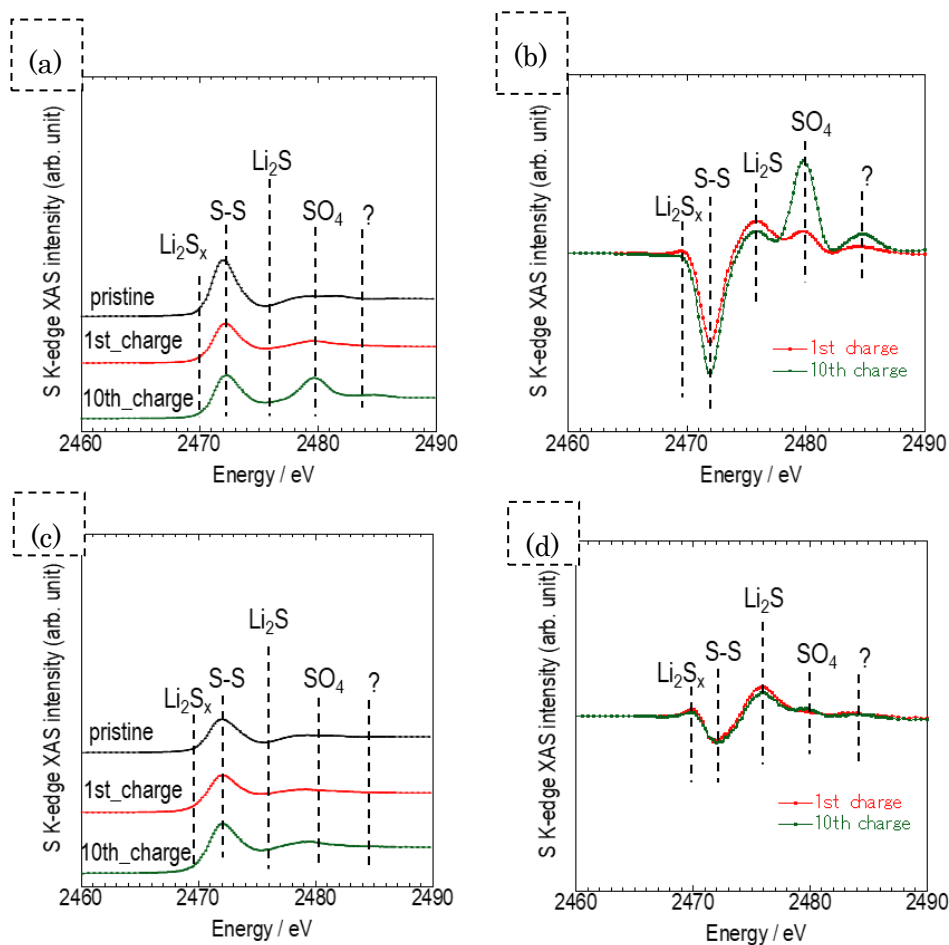


Fig. 2 (a) S K-edge XANES spectra (total electron yield method) of sulfur cathodes before cycles (pristine), after 1st cycle (100% SOC), and after 10 cycles (100% SOC). (b) S K-edge XANES 'change spectra' of sulfur cathodes after 1st cycle and after 10 cycles (total electron yield method). (c) S K-edge XANES spectra (fluorescence yield method) of sulfur cathodes before cycles (pristine), after 1st cycle (100% SOC), and after 10 cycles (100% SOC). (d) S K-edge XANES 'change spectra' of sulfur cathodes after 1st cycle and after 10 cycles (fluorescence yield method).

## 参考文献

- 1) 岸田他, 第 60 回電池討論会, 2D04 (2019).

## 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、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) にて成果公開予定である。