

S24021

超軟 X 線を用いた多孔質炭素上の被膜成分の解析

Analysis of SEI composition on porous carbon using ultrasoft x-ray

喜田 大地^a, 出口 三奈子^a, 石川 正司^a, 柴田 大輔^b
Taichi Kida^a, Minako Deguchi^a, Masashi Ishikawa^a, Daisuke Shibata^b

^a 関西大学, ^b 立命館大学 S R センター

^aKansai University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

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

我々は、これまでリチウムイオンを用いた新型蓄電デバイスの開発を進めてきた。これまでの研究で、電極材料である多孔質炭素上に SEI 被膜を形成させることにより、高い比容量を発現することが確認されている。しかしながら、サイクル安定性の面では依然として改善すべき課題が残されている。この劣化メカニズムや被膜成分の調査を目的として、C の K 吸収端 XANES 測定を行い、その局所構造解析を行った。その結果、充放電サイクルの前後で C=C の π^* 遷移ピークが減少していることが確認され、多孔質炭素への予期せぬリチウムイオンのインターカレーション反応が劣化要因の一つであることが明らかとなった。

We have been developing a new type of energy storage device using lithium ion. In our previous studies, it has been confirmed that high specific capacitance can be achieved by forming a SEI film on porous carbon, which is the electrode material. However, there are still issues to be improved in terms of cycle stability. In order to investigate the degradation mechanism and film composition, K-edge XANES measurements of carbon were conducted to analyze its local structure. As a result, it was confirmed that the π^* transition peak of C=C decreased before and after charge-discharge cycles, indicating that the unexpected intercalation reaction of lithium ions to the porous carbon is one of the degradation factors.

Keywords: battery, electric double layer, solid electrolyte interphase, C K-XANES

背景と研究目的

近年、電子機器の高性能化、再生可能エネルギーの普及に伴って蓄電デバイスの需要が急増している。現在、蓄電デバイスとして主に利用されているのはリチウムイオン電池 (Lithium-ion Battery: LIB) であるが、今後の用途拡大に向けて、さらなるエネルギー密度向上が求められている。しかし、LIB の負極材料として一般的に用いられているグラファイトは、すでに理論容量に近い性能を発揮しており、これ以上の容量増加は困難である。そこで我々は、負極材料として多孔質炭素を用いた新規な作動原理の導入を提案する。多孔質炭素とは、ミクロオーダーの細孔を有し、高い比表面積を示す炭素材料である。多孔質炭素を負極材料とした場合、高い比容量を示す。これは、固相-固相界面における電気二重層 (Solid-Solid Electric Double Layer : SS-EDL) の形成により、多量にリチウムイオンが貯蔵されるためである。ここで固相-固相とは、充放電にて電極表面に生成する被膜 (Solid Electrolyte Interphase : SEI) と電極の界面のことを指す。SEI はリチウムイオンの脱溶媒和効果を有しており、この脱溶媒和されたリチウムイオンが SEI と電極界面において電気二重層を形成することで、従来の電気二重層の概念では説明できない高容量の発現に寄与している。これまでの我々の研究で、優れた電気化学特性を示す電解液を既に発見しているが、その際、多孔質炭素に形成される SEI 構造の詳細や、SS-EDL に関する劣化メカニズムについては未解明の部分が多い。これらの課題を解明するためには、SEI 成分を含む多孔質炭素粒子全体のバルク分析が不可欠である。したがって、超軟 X 線 XAFS を用いて、多孔質炭素粒子内部の成分分析を行うことを目的とする。

実験

XAFS測定は下記の手順で実施した。

- (1) 活物質(多孔質炭素)、導電助剤(アセチレンブラック)、分散剤(カルボキシメチルセルロース)、バインダー(スチレンブタジエンゴム)、溶媒(水)を混合しスラリーを作製。
- (2) ドクターブレード法にてエッチドアルミニウム箔上にスラリーを塗工。
- (3) 真空化で加熱して乾燥後、ディスク状に打ち抜き電極を得る。
- (4) 上記の方法で作製した合材電極を作用極、リチウム金属を対極、1M リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド/ビニレンカーボネートを電解液とし、二極式フラットセルを構築(アルゴン雰囲気下)。
- (5) 電流密度300mA/g、電圧範囲0.5-3Vで充放電試験を実施。
- (6) 充放電後、セルを解体し、電極を取り出しジメチルカーボネートで洗浄(アルゴン雰囲気下)。
- (7) この電極を試料とし、XAFS測定を実施。

本研究では、粒径 $2\mu\text{m}$ 、細孔径 10nm の多孔質炭素を用いた。立命館大学SRセンター BL-11にて、CのK吸収端XANES測定を行った。測定モードはTEY、PFYにて行われた。

結果、および、考察： Fig. 1 に初回サイクル後の電極を試料とした C の K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。初回サイクルにより、多孔質炭素にはSEIが形成される。そのSEIの成分として、 Li_2CO_3 、 ROCO_2Li 等の無機成分、poly vinylene carbonate(poly VC)、 $-(\text{C}-\text{C})_n$ -等の有機成分が含まれていることが既に報告されている[1]。しかしながら、これらの成分が多孔質炭素粒子内にどのように分布しているかは明らかでない。Fig. 1 において、 289.1 eV と 290.6 eV 付近のピークは SEI 成分である $\text{C}=\text{O}$ に帰属される[2][3]。TEY(表面分析)の結果からは、poly VC に帰属されるピークの強度が高く、poly VC が多孔質炭素表面における SEI 中の主要成分として存在していることが示唆された。一方、PFY(バルク分析)の結果では、poly VC に対応するピークは他のピークと比較して相対的に弱く、多孔質炭素粒子の内部と表面とで SEI 成分の組成が異なることが明らかとなった。これらの結果を総合すると、多孔質炭素粒子の表面部分には poly VC や $-(\text{C}-\text{C})_n$ を主に含む SEI が形成されており、粒子内部では Li_2CO_3 や ROCO_2Li を主成分とする SEI が存在していると考えられる。

Fig. 2 に初回充電後電極、初回放電後電極を試料とした C の K 吸収端 XANES 測定 PFY モードの結果を示す。 283.8 eV 付近に観測されるピークは、多孔質炭素に由来する $\text{C}=\text{C}$ 結合に帰属されることが報告されている[4]。本研究においては、充電後および放電後のスペクトルを比較することで、 $\text{C}=\text{C}$ に対応するピークが充電により減少していることが確認された。この結果は、多孔質炭素中において予期せぬリチウムイオンとのファラデー的な反応が進行していることを示唆している。この反応が充放電サイクルの繰り返しにより継続的に生じることで、不可逆的な細孔構造の破壊を引き起こし、劣化の一因となっていると考えられる。

今後は電気化学試験を通じて、表面およびバルクに存在する SEI 成分のいずれが電気化学特性の向上に寄与しているかを明らかにすることで、さらなる性能向上が期待される。また、異なる構造特性を有する多孔質炭素を電極材料として用いることで、サイクル安定性の改善も見込まれる。

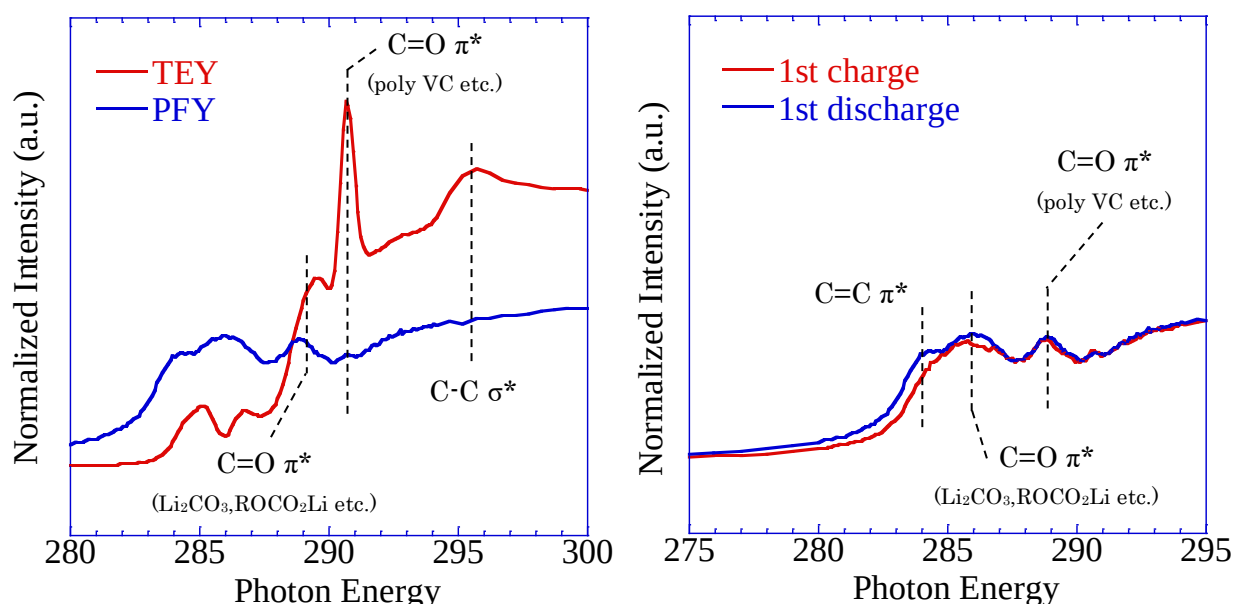


Fig. 1. Observed C K-edge XANES spectra in TEY and PFY mode. **Fig. 2.** Observed C K-edge XANES Spectra with 1cyc electrode.

参考文献

- [1] 喜田大地他, 第 65 回電池討論会, 1C05 (2024)
- [2] R. Qiao et al., *Adv. Mater. Interfaces*, (2014) 1300115.
- [3] T. Hakari et al., *Carbon Energy*, **6**, (2024) e585.
- [4] L. Zhang, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **110**, (2017) 104106.

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 2025 電気化学秋季大会、電気化学会第 93 回大会にて成果公開予定である。