

S25006

超軟 X 線を用いた硫黄正極における劣化機構の解析

Analysis of Degradation Mechanisms in Sulfur Cathodes Using Soft X-rays

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

^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、これまで多孔性炭素に硫黄を担持する手法を用いてリチウム硫黄電池の高エネルギー密度化を進めてきた。これまでの研究で、還元分解する電解液を用いて、正極上に SEI を形成することで、反応中間体の溶出を防ぎ、安定した充放電が可能であることが確認されている。しかし、本系では、初回充電時における不可逆容量や長期サイクルにおける容量低下に課題が残る。これらの原因究明を目的として、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、充電状態と放電状態において C=C の π^* 遷移ピークが変化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 investigating strategies to enhance the energy density of lithium-sulfur batteries through the incorporation of sulfur into porous carbon matrices. Previous studies have confirmed that the formation of a cathode SEI via the reductive decomposition of the electrolyte effectively suppresses the dissolution of reaction intermediates, thereby enabling stable charging and discharging. However, this system still faces challenges, including a capacity loss during the first charge and capacity degradation over long-term cycling. To elucidate the causes of these issues, we performed XANES measurements at the carbon K-edge to probe the local electronic structure. The results revealed that the C=C π^* transition peak changes between the charged and discharged states, indicating that unintended lithium-ion intercalation into the porous carbon occurs. This is one of the factors contributing to performance degradation.

Keywords: battery, lithium sulfur battery, solid electrolyte interphase, C K-XANES

背景と研究目的

近年、スマートフォンやノートパソコンに代表されるポータブル電子機器の普及に加え、電気自動車や電動航空機、定置用電源などの大型用途への展開に伴い、高エネルギー密度な蓄電デバイスの需要が急速に高まっている。現在、リチウムイオン電池 (LIB) は、長寿命かつ高いエネルギー密度を有することから広く利用されている。しかしながら、LIB に用いられる既存の電極材料はすでに理論容量に近い性能を示しており、さらなるエネルギー密度の向上は困難である。このような背景から、より高い理論容量を有する新規電極材料を用いた次世代二次電池の開発が注目されている。その中でも、リチウム硫黄電池 (LSB) は有望な候補の一つである。LSB の正極活物質である硫黄は、 1672 mAh g^{-1} という極めて高い理論比容量を有し、従来のリチウムイオン電池で用いられる遷移金属酸化物と比較して約 8 倍に相当する。また、硫黄はレアメタルを必要とせず、資源的にも豊富であるという利点を有する。我々はこれまで、多孔質炭素に硫黄を担持する手法により、リチウム硫黄電池の高エネルギー密度化に取り組んできた。特に、還元分解型の電解液を用いて正極表面に固体電解質界面 (SEI) を形成することで、反応中間体の溶出を抑制し、安定した充放電が可能であることを明らかにしている[1]。一方で、本系においては初回充電時の大幅な容量低下や長期サイクルにおける容量劣化といった課題が残されている。これまでの研究で電極材料や界面構造の

変化が劣化に関与している可能性が示唆されているものの、その詳細は明らかではない。これらの課題を解明するためには、電極内部における局所構造や電子状態の変化を詳細に評価することが不可欠である。そこで本研究では、炭素 K 吸収端における X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定を用いて多孔質炭素の局所構造解析を行い、電極内部における電子状態の変化を評価することを目的とした。

実験

XANES測定は下記の手順で実施した。

- (1) 活物質(多孔質炭素-硫黄複合体)、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/フルオロエチレンカーボネート：テトラフルオロエチル・テトラフルオロプロピルエーテルを電解液とし、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167.2mA/g、電圧範囲1-3V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、XANES測定を実施。

本研究では、粒径3-5 μm 、細孔径2-3nm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 に各充放電状態の正極を試料とした C の K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。結果から特徴的なピークが 4 つ確認された。これらのピークは先行研究でも確認されており、それぞれ主にグラファイト構造に由来する $\text{C}=\text{C} \pi^*$ (285.2eV)、 LiCO_3 や RCOOR 由来の $\text{C}=\text{O} \pi^*$ (288.9eV)、poly-VC 由来の $\text{C}=\text{O} \pi^*$ (290.8eV)、被膜成分由来の $\text{C}-\text{C} \sigma^*$ (295.0eV) であると帰属される[2]。特に LiCO_3 や poly-VC などの被膜成分は、blank では確認されなかったが、初回放電以降で確認されることから、初回の被膜形成を強く反映していると考えられる。一方で $\text{C}=\text{O} \pi^*$ 結合に由来する二つのピークは放電時に増大し、充電時に減少することから、一度形成された被膜が充放電中に溶解するなどによって減少することが示唆される。この結果は充放電中に変化しない強固な被膜の形成の必要性を強調する。

続いて Fig. 2 に各充放電状態の正極を試料とした C の K 吸収端 XANES 測定 PFY モードの結果を示す。284.3eV 付近に観測されるピークは、多孔質炭素のグラファイト構造に由来する $\text{C}=\text{C}$ 結合に帰属されることが報告されている[2]。また、グラフェン層に欠陥が存在するとき、 $\text{C}=\text{C}$ 結合に由来する吸収が高エネルギー側にシフトすることが報告されていることから、286.0eV 付近に観測されるピークは、グラフェン層の欠陥に由来すると推測される[3]。結果より、284.3eV 付近のピークが、放電状態で減少していることが確認された。これは、多孔質炭素内の部分的なグラファイト構造に対してリチウムイオンが予期せぬインターカレーション反応を起こ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って、継続的に生じることで不可逆的にグラファイト構造、ひいては活物質粒子の破壊を引き起こし劣化の一因になっていると考えられる。今後は、副反応を抑えることが可能なカットオフ電圧の検討と、副反応による膨張収縮に強い耐性を持つハードカーボンの適用を視野に入れ、電極の設計を行うことでサイクル安定性の向上を図る。また前述した強固な被膜を形成できる電解液の探索も必要であり、サイクル安定性の向上には電極設計、電解液設計の両方から取り組んでいく。

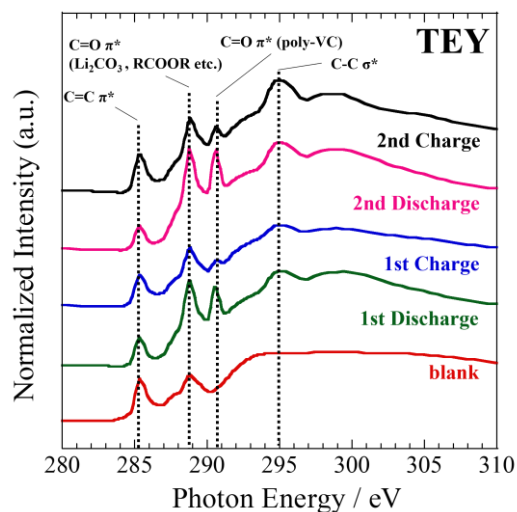


Fig.1 C K-edge XANES spectra for each state observed in TEY mode.

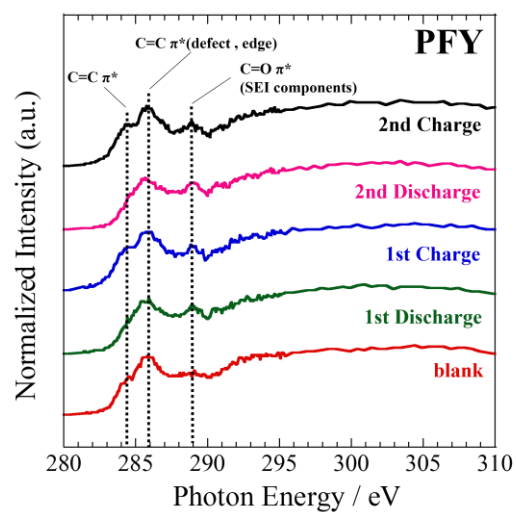


Fig.2 C K-edge XANES spectra for each state observed in PFY mode.

参考文献

- [1] Y. Trii et al., *The Journal of Physical Chemistry C*, **127**,31 (2023).
- [2] T. Hakari et al., *Carbon Energy*, **6**, (2024) e585.
- [3] E. Christopher et. al., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, (2014).

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 2026 年度電気化学秋季大会にて成果公開予定である。