

(様式第 5 号)

X 線吸収分光法を用いた有機電池における 硫黄-硫黄結合状態の解明

Elucidation of bonding states of sulfur-sulfur coupling in organic batteries via X-ray
absorption spectroscopy

吉川 浩史・松島 諒・江口敬太郎

Hirofumi Yoshikawa, Ryo Matsushima, Keitaro Eguchi

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

リチウム硫黄電池は理論容量 1670mA/g と従来のリチウムイオン電池の 10 倍以上の高容量をもち、硫黄が安価で地球上に豊富に存在する物質であり、リチウム以外の遷移金属を使用しないことから、低コストで高容量な次世代二次電池として期待されているが、硫黄の絶縁性による容量の激減が課題となっている。具体的には放電を行うとポリスルフィドが生成し、放電が進むとポリスルフィドの硫黄が解離し、電解液を泳動する。そして、リチウム箔に付着し、自己放電を起こす。これが抵抗となり 2 サイクル目以降の容量を激減させる。二次電池として実用化するためには容量の減少を抑えるために硫黄の泳動を抑えることが考えられる。我々は、電気化学反応中の硫黄の溶出を防ぐことを目的に、硫黄とアルコールを反応させてできる共重合体（硫黄-炭素複合体（SAC））の創製を試み、その電気化学特性の向上に成功した。本研究では、そのメカニズム解明のために S K-edge XAFS を測定したが、詳細を明らかにすることはできなかった。

（English）

Lithium-sulfur batteries have a theoretical capacity of 1670mA/g, which is 10 times higher than that of conventional lithium-ion batteries. It is expected to be a low cost, high capacity next-generation secondary battery, but the problem is that the capacity is drastically reduced due to the insulating properties of sulfur. Furthermore, when discharge is performed, polysulfide is generated, and as discharge progresses, sulfur in the polysulfide dissociates and migrates in the electrolyte. Then, it adheres to the lithium foil and causes self-discharge. This becomes a resistance and drastically reduces the capacity after the second cycle. For practical use as a secondary battery, it is conceivable to suppress migration of sulfur in order to suppress decrease in capacity. Recently, we prepared a copolymer (sulfur-carbon composite, which showed an improved performance. Herein, we measured S K-edge XAFS in order to reveal this mechanism.

2. 背景と目的

リチウム硫黄電池は理論容量 1670mA/gと従来のリチウムイオン電池の 10 倍以上の高容量をもち、硫黄が安価で地球上に豊富に存在する物質であり、リチウム以外の遷移金属を使用しないことから、低コストで高容量な次世代二次電池として期待されているが、硫黄の絶縁性による容量の激減が課題となっている。具体的には放電を行うとポリスルフィドが生成し、放電が進むとポリスルフィドの硫黄が解離し、電解液を泳動する。そして、リチウム箔に付着し、自己放電を起こす。これが抵抗となり 2 サイクル目以降の容量を激減させる。二次電池として実用化するためには容量の減少を抑えるために硫黄の泳動を抑えることが考えられる。我々は、電気化学反応中の硫黄の溶出を防ぐことを目的に、硫黄とアルコールを反応させてできる共重合体(硫黄-炭素複合体(SAC))の創製を試み、その電気化学特性の向上に成功した。本研究では、そのメカニズム解明のために S K-edge XAFS の測定を行った。

3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

一般的な第一級および第二級アルコールや、置換基として塩素や臭素を有するアルコールなどを硫黄と反応させて、計 12 種類の SAC を合成した。そのうち、2-ヘキサノール、オクタノール、クロロブタノールと硫黄から成る複合体の容量とサイクル特性が比較的良好であった。これらはいずれも初期容量 1600 mAh/g 以上を示し、100 サイクル後も 700 mAh/g 以上を維持した。このような容量及びサイクル特性は、いずれも硫黄単体よりも優れた結果であったが、どのようなアルコールと反応させるとよいかなどは、得られた物質の構造が明らかでないために分かっていない。今回の実験では、構造解明を含め、このように電池特性が良くなった原因について解析するために軟X線 XAFS 測定を行った。測定は、電極をカーボンテープで貼り付け、エネルギー範囲 2420~2540eV で 3 回測定した。

4. 実験結果と考察

初めに参照資料の空の袋を測定した結果、X線を吸収するが、試料の XAFS 測定に問題ない程度に吸収することが判明した。2-ヘキサノールと硫黄の複合体粉末、放電後、充電後サンプルの XANES スペクトルより、粉末ではピークは見られなかったが、充電後では 2460~2480eV でピークが見られた。放電後と充電後のピークの大きさが異なるのは、測定開始時刻から 6 時間程経過していたので、X線の減衰に由来するものであると考えられる。通常、2460~2450eV で S=C、S-C、S-S に由来するピークが現れるが、結果からピークが顕著に現れていないので、硫黄-炭素での変化は見られなかった。よって、本研究で充放電による構造の変化を観察できなかったのも、硫黄炭素複合体の構造と反応のメカニズムを解明することは出来なかった。

5. 今後の課題

今回の実験で参照試料が軟X線の影響を受けないことが分かった。しかしながら、硫黄炭素複合体については XAFS 測定が困難なので、ラマンスペクトルのような C-C の変化が測定可能な方法で測定を行い、なぜ異なるアルコールで電池特性に変化が現れたかを引き続き追求する。

6. 参考文献

なし

7. 論文発表・特許(注:本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

8. キーワード(注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

- (1) リチウム硫黄電池
- (2) 硫化物
- (3) XAFS

9. 研究成果公開について(注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | |
|----------------|-------------|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期: 年 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期: 年 月) |