

(様式第4号)

リチウム電池正極用有機硫黄化合物のXAFS測定

XAFS study of organosulfur compounds for lithium batteries.

上町裕史

Hiroshi Uemachi

(株)ポリチオン

Polythione Co., Ltd.,

藤原明比古

Akihiko Fujiwara

(財) 高輝度光科学研究センター

Japan Synchrotron Radiation Res. Inst.

1. 概要

次世代リチウムイオン電池の高容量正極活物質として有機硫黄ポリマーを研究開発している。本 XAFS 実験では、有機硫黄ポリマーの充電放電状態に対応するモデルモノマー材料を用い、硫黄の XAFS 測定を BL11 で行った。

(English)

We investigated the organosulfur polymer, which are promising cathode materials with high capacity for lithium batteries. We measured S-K edge X-ray absorption spectra of charged and discharged state of the model compounds for the polymer using the fluorescence and electron yield method at BL11.

2. 背景と研究目的：

リチウムイオン電池において用いられている正極活物質の蓄電量は、負極活物質である炭素の蓄電量より少なく、リチウムイオン二次電池の高容量化・軽量化には、正極活物質の高容量化が重要な開発課題となっている。硫黄系材料は、蓄電量も多く次世代リチウムイオン電池の正極活物質として最も期待されているもののひとつである。我々は、硫黄系材料の中でも安定性（安全性）・電気伝導性において高いポテンシャルを有しかつ高容量が期待できる新規有機硫黄ポリマーの開発を進め、その実用化を目指している。我々が開発中の有機硫黄ポリマーは、電池充放電反応に伴い酸化還元反応を行う。酸化還元反応時の価数変化は、硫黄の寄与が大きいと予想している。充電時にはポリマー内の硫黄が分子内で酸化されジスルフィド結合を含むヘテロ環を形成し、放電時にはヘテロ環のジスルフィド結合が還元されチオールあるいはチオケト構造となりポリマーの側鎖として存在する。有機硫黄ポリマーを正極に用いて電池反応を評価したところ、従来のリチウム正極材料の 2-5 倍高容量であるという放電特性を得ている (1, 2, 3)。この結果は、我々が新規材料設計時に想定した高容量付与コンセプトを実証するものとなっている。しかし、材料レベルでの詳細な電池反応機構は未解明のままである。

リチウム電池反応を理解する為には、正極活物質の充放電状態を把握する事が必要となる。つまり、有機硫黄ポリマーの電子構造を評価し、酸化還元状態を解明することが重要となる。放射光を利用することで硫黄の酸化状態と還元状態の違いに起因するわずかな構造変化を評価出来、有機硫黄ポリマ

一の電池反応、さらには正極素子そのものでの電池反応に対する理解を深める事が可能となる。本実験では、有機硫黄ポリマーとその正極素子の電池反応評価法確立の第一段階として、数種のモノマー材料の XAFS 測定を行った。モノマーはポリマーと共通の化学構造を有し、かつ酸化還元状態の化学的調整が容易である。このため、電気化学反応後の状態評価のリファレンスとして、また、有機硫黄ポリマーのリファレンスとして良いモデルとなる。これらモノマーの XAFS 測定自体の報告がないことから、今回の実験を行うことにした。モノマーの XAFS 測定により有機硫黄ポリマーの電子構造に関する知見を得る事が可能となる。この知見により、高容量の新規正極活物質の電池反応の起源が明らかとなる事が期待される。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

今回測定した試料に関する情報を表1にまとめた。モデルのモノマー材料として、

ジチオビウレット(DTB,表中3番)・ジチオビウレット酸化体(oxDTB,表中4番)・ジフェニルジチオビウレット(diPhDTB,表中5番)・ジフェニルジチオビウレット酸化体(diPhoxDTB,表中6番)を測定試料とした。また、比較の基準試料として単体の硫黄(sulfur,表中1番)を酸化状態の基準に、チオ尿素(thiourea,表中2番)を還元状態の基準試料とした。硫黄・チオ尿素・DTBは購入試薬をそのまま使用した。それ以外の試料は既報に基づき合成したものを使用した。モデル材料を正極に用いたリチウム電池を作成し、未反応のもの(表中7番,9番)と電池反応後に取り出したもの(表中8番,10番)も試料とした。正極はモデル材料・アセチレンブラック・フッ化ビニリデンポリマーを45/45/10wt%で混合し湿式塗布して作成した。この正極と金属リチウムでリチウム電池を作成し、0.1Cにて充電反応あるいは放電反応を1回行った後、電池から正極を取り出し脱水ジクロロメタンで洗浄し測定試料とした(表中8番,10番)。

BL11局所構造ビームラインを使用し、硫黄元素のK吸収端付近のXANES測定を行った。測定のエネルギー範囲は2440eVから2540eVとし、試料全体のバルク状態の情報を与える蛍光X線法(蛍光測定法)と表面敏感な電子収量法(電流測定法)の同時測定を行った。測定エネルギー範囲(2450 eV – 2500 eVを)、測定エネルギーステップ(0.2 eV)、測定スピード(測定時間約10分程度を想定)で、XANESの本測定を行った。

4. 実験結果と考察

表 1 測定試料一覧











番号	名称	化学式	形状	酸化還元状態
1	sulfur		化合物, 粉末	酸化状態
2	thiourea		化合物, 粉末	還元状態
3	DTB		化合物, 粉末	還元状態
4	oxDTB		化合物, 粉末	酸化状態
5	diPhDTB		化合物, 粉末	還元状態
6	diPhoxDTB		化合物, 粉末	酸化状態
7	diPhDTB+carbon initial		正極シート, 混合物 未反応	還元状態
8	diPhDTB+carbon charged		正極シート, 混合物 充電後洗浄	電池反応で酸化
9	diPhoxDTB+carbon initial		正極シート, 混合物 未反応	酸化状態
10	diPhoxDTB+carbon discharged		正極シート, 混合物 放電後洗浄	電池反応で還元

図1にモデル材料と基準試料のK端XANESスペクトルを示す。グラフは、電子収量強度を入射X線強度で割ってピークトップの強度が1になるように規格化を行った。還元状態の試料のグラフを実線で、酸化状態のグラフは太線で表示している。表1の試料番号とグラフ中のグラフ番号を一致させている。充電状態のモデルとなるのが試料4,6である。試料4は試料3の、試料6は試料5の酸化反応により得る事が可能でヘテロ環内にジスルフィド結合を有する構造となる。試料4,6のXAFSスペクトルには、2473eV付近に明瞭なピークがある。基準試料1が試料4,6とほぼ同様のピークを有する事から、XANS測定からも試料4,6が内部にジスルフィド結合を形成する事が示唆される。放電状態のモデルとなるのが試料3,5である。試料3,5のXAFSスペクトルには、2471.5eV付近と2473.5eVに明瞭な二つのピークがある。チオケト構造を有する還元状態の基準試料となる2には、2472eV付近と2473eV付近に二つピークがある。ピーク位置にずれはあるものの基準試料と同様であることから、試料3,5のXANSスペクトルはチオケトの電子構造を反映しているものであることが考えられる。

図2に正極素子のK端XANESスペクトルを示す。図2は、図1と同様の規格化と酸化還元状態を区別するためのグラフの太線表示を行っている。比較のために図1で示したdiPhDTBとdiPhoxDTB(5,6番)のスペクトルを併記した。未反応の試料9は放電状態の正極に相当し、炭素などその他の混合状態であってもモノマー単体(試料6)の電子状態を保持している事がわかる。一方、未反応の試料7は還元状態の正極に相当する。この場合、還元状態(試料5)と酸化状態(試料6)を重ね合わせたようなグラフが得られた。還元状態のモデル材料は酸化を受け易いため、正極作成時に表面付近のモデル材料が酸化したためと考えられる。電池反応後のグラフは充電反応(試料7から試料8)、放電反応(試料9から試料10)とも、試料グラフが未反応物グラフと異なっているものの、同形状のグラフが得られた。モデル材料は電解質溶液に可溶であり、さらに電池反応後にXAFS測定の前処理として洗浄を行っている事から、正極表面に存在するモデル材料の絶対量が少なく、また副反応により化学構造が変化している可能性がある。

以上の事から、XAFS測定は、有機硫黄ポリマーとその正極素子の電池反応評価に有効であると言える。モデル材料の主要化学構造が同一である時は相似かつ酸化還元状態の区別可能なスペクトルが

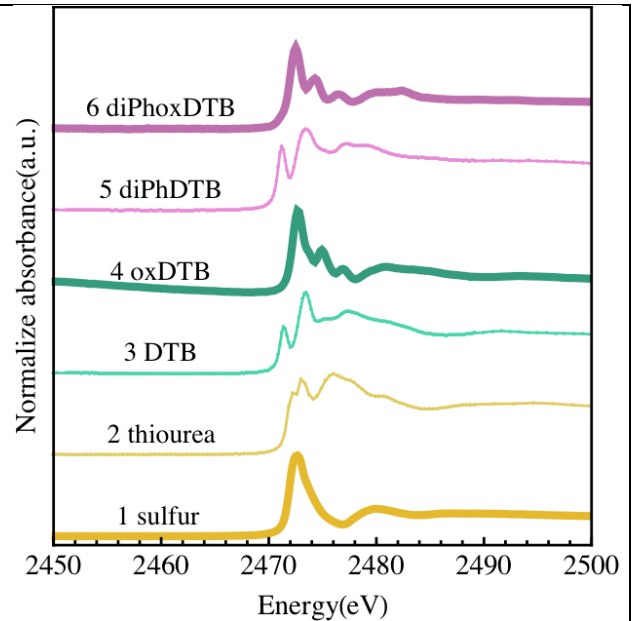


図1 有機硫黄化合物のXAFSスペクトル

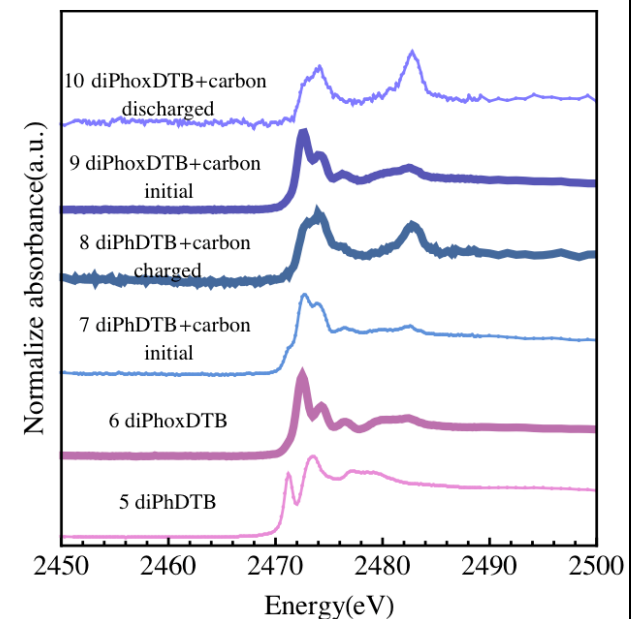


図2 正極のXAFSスペクトル

得られる事から、XAFS 測定が有機硫黄ポリマーの電子状態評価にも有効であることが推察出来る。さらに、電池反応後のグラフが未反応物グラフと異なっていることから、XAFS 測定が、定性的には電池反応時の硫黄の電子状態評価の可能性が高いといえる。

5. 今後の課題：

化学反応により酸化状態を制御したモデルオリゴマー、ポリマーを用いた X 線光電子分光法を行う。さらにはこれらの試料を用いた正極を作成しその電池反応後の X 線光電子分光法を行う。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

- (1) Uemachi, H.; Iwasa, Y.; Mitani, T. Chemistry Letters 2000, 29, 946.
- (2) Uemachi, H.; Iwasa, Y.; Mitani, T. Electrochimica Acta 2001, 46, 2305.
- (3) 上町裕史; 劉喜雲; 糸野哲哉; 藤原明比古 第 51 回電池討論会要旨集 2011, 3A02.

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

リチウムイオン電池、高容量正極、ジスルフィド結合、ポリマー電池、有機硫黄化合物, XAFS。