

1. 氏名	稲垣 怜史
2. 所属機関	横浜国立大学 大学院工学研究院 機能の創生部門
3. 研究題目	リチウム-硫黄二次電池の高容量化のための多孔質炭素電極の調製

4. 研究の目的:

リチウムイオン二次電池(負極(グラファイト)の理論容量 = 372 mAh/g)に代わる次世代型の蓄電デバイスとして、最近、「リチウム-硫黄(Li-S)二次電池(正極(硫黄)の理論容量 = 1672 mAh/g)」の開発が進められている。この電池では、負極はグラファイトから金属リチウムに置き換えられている。また正極の活物質である硫黄は導電性が非常に低いため、正極の電極材としてケッチェンブラックなどの多孔質炭素材料が用いられている。このリチウム-硫黄二次電池の問題点は、放電反応時に硫黄が硫化リチウム(Li₂S)となるときに約 1.83 倍、体積膨張するため、充放電を繰り返すと炭素電極から硫黄がはがれてしまう点にある。また電極反応の途中で生成する LiS_x種は一般的な電解液に可溶であるため、やはり炭素電極表面から硫黄分が離れてしまう。これらを抑制して充放電サイクル特性を向上させるには、硫黄と Li₂S との間での体積膨張・収縮を行うことのできる制限された空間をもつ「規則性メソポーラスカーボン」に大きな期待がもたれる。また規則性メソポーラスカーボンの粒子径や電極としての集積構造も充放電特性に大きく影響すると考えられる。

本研究では、リチウム-硫黄(Li-S)二次電池の正極(硫黄極)となる多孔質炭素材料のマイクロ孔・メソ孔構造の制御により、担持される硫黄の形態を制御することを目的とした。これによりLi-S二次電池の高容量化および充放電サイクル特性の向上を目指した。特に炭素材料のマイクロ孔に浸透した硫黄に注目し、この硫黄の化学構造および形態がLi-S二次電池の充放電特性に与える影響について詳細に検討することとした。

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

本研究で着目した「規則性メソポーラスカーボン」は、*1a-3d*構造をもつCMK-1と、*P6mm*構造をもつCMK-3の2種の炭素体である。このCMK-1にはメソ孔に加えて、より狭いマイクロ孔も存在する。したがって硫黄を担持するとマイクロ孔・メソ孔のいずれにも硫黄が入りうる。その状態を解析するために、硫黄担持後の炭素体について窒素吸脱着等温線を測定し、その等温線を解析することで細孔径・細孔容積の変化を調べた。また硫黄担持した試料を減圧加熱することで、担持されている硫黄の一部を除去する処理を施し、マイクロ孔・メソ孔のいずれの中にある硫黄が除去されうるかも検討した。

担持量の異なる4種の硫黄-炭素複合体(1.01S/CMK-3, 0.78S/CMK-3, 1.23S/CMK-1(500 nm), 1.03S/CMK-1(100 nm). 数値は炭素重量を1としたときの硫黄重量の比を表す)の、減圧加熱温度(処理時間はいずれも2時間)による硫黄減少量の違いを表すグラフを図1に示す。

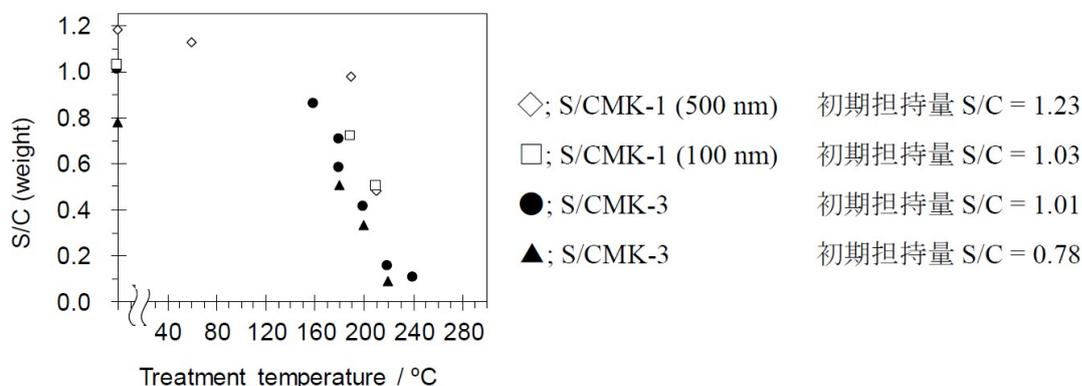


図1. 減圧加熱温度と硫黄残存量の関係

このグラフから、硫黄担持量によらず、ある温度での処理を減るとほぼ同等の割合で硫黄が減少することがわかった。この振る舞いは CMK-1, CMK-3 のいずれでも共通していた。また処理温度を上げるにしたがって硫黄担持量は減少し、220~240°C程度で硫黄担持量が約 10wt%となることもわかった。CMK-1 では、炭素体の粒子径が 500 nm と 100 nm の 2 種を比較したが、硫黄の除去量にほとんど違いが見られず、炭素体の粒子径に依存しないこともわかった。

ここで 1.03S/CMK-1 (100 nm) に注目し、熱重量分析の結果を図 2 に示す。いずれの試料でも硫黄の昇華による重量減少は 200~450°C 付近で見られた。中でもあらかじめ減圧加熱処理した試料では、200~300°C までの重量減少が起こらなくなっていることがわかった。これは多孔質炭素粒子の外表面に担持されていた硫黄が除去されたためと考えられる。一方、300~450°C の範囲でも重量減少量が小さくなることも確認できた。こちらは細孔内の硫黄の一部が減圧加熱処理で除去されたものと考えられる。

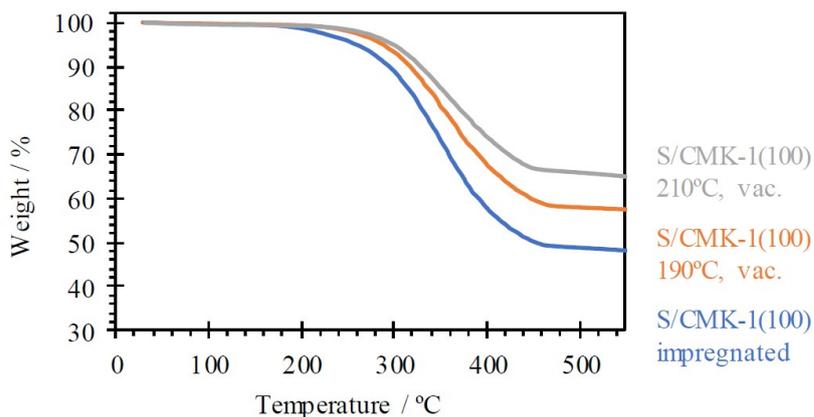


図 2. 窒素ガス気流下での各 S/CMK-1 (100 nm) の TG プロファイル。

続いて窒素吸脱着等温線を測定し、細孔径・細孔容積を評価することで硫黄が担持されている場所を特定した。図 3 には 77 K での窒素吸着等温線を示す。横軸の相対圧について左図では線形目盛で、右図では対数目盛で表している。

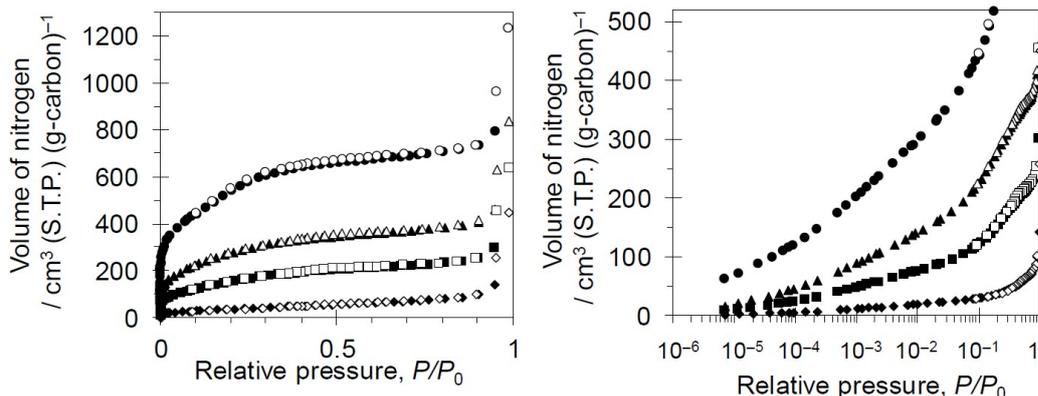


図 3. 各試料の 77 K での窒素吸脱着等温線。●; CMK-1, ▲; 0.50S/CMK-1(210°C), 0.72S/CMK-1(190°C), ◆; 1.03S/CMK-1(impregnated)。

窒素吸着等温線では、相対圧 10^{-6} から 10^{-1} 付近までがマイクロ孔への窒素分子の吸着に由来し、相対圧 10^{-1} (0.1) から 0.9 付近までメソ孔に由来すると帰属できる。硫黄を担持していない CMK-1 ではマイクロ孔・メソ孔の両方に由来する吸着等温線の立ち上がりが観測されている。一方、硫黄を担持した 1.03S/CMK-1 ではマイクロ孔に由来する立ち上がりはほとんど見られなくなり、またメソ孔への吸着も大幅に減少していることが確認できた。この試料を減圧加熱処理して硫黄の一部を除去した試料では、マイクロ孔もメソ孔も徐々に観測できるようになった。

この様子を詳しく調べるために、窒素吸着等温線を QSDFT 法を用いて細孔径分布を解析した(図 4)。ここでは細孔径 2 nm までのマイクロ孔と、細孔径 3~5 nm のメソ孔の存在が確認でき、その細孔容積の増減を読み取ることができる。また、このグラフから求められる各細孔容積と、重量から換算した硫黄の体積(硫黄の密度を 2.806 g/cm³(α -硫黄)とおく)との関係を図 5 に示す。

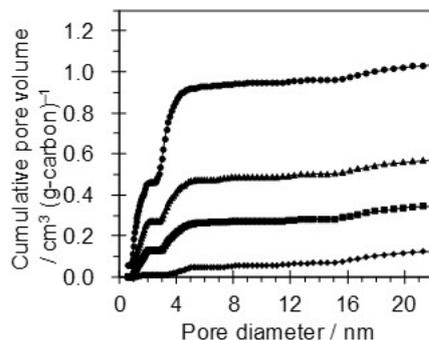


図 4. QSDFT 法から求めた細孔径分布. ●; CMK-1, ▲; 0.50S/CMK-1(210°C), ■; 0.72S/CMK-1(190°C), ◆; 1.03S/CMK-1(impregnated).

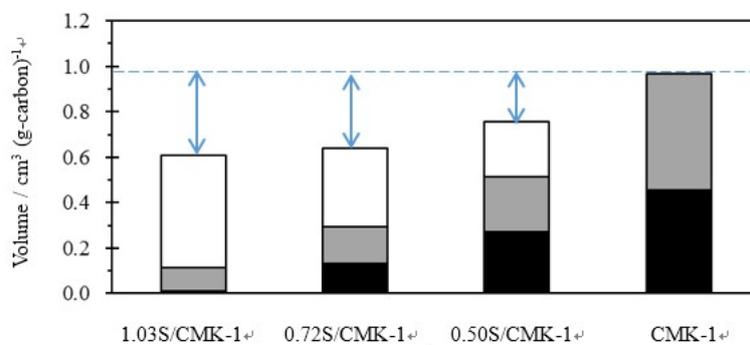


図 5. 各試料の硫黄の体積(白)とメソ孔容積(灰)・マイクロ孔容積(黒)の関係。

CMK-1 では、メソ孔容積 0.51 cm³/g、マイクロ孔容積 0.46 cm³/g であった。一方、1.03S/CMK-1 では、メソ孔容積 0.10 cm³/g、マイクロ孔容積 0.01 cm³/g、硫黄の体積 0.49 cm³/(g-carbon)となり、これらの総和が CMK-1 そのものの細孔容積の総和よりも小さい値となった。これは細孔に硫黄が密に詰まっている箇所とは別に、細孔入り口が硫黄でフタをされており、その奥の細孔空間に窒素分子がアクセスできない構造になっていると考えられる。また減圧加熱によって硫黄を徐々に除去していくと、細孔容積の回復が見られた。しかし、細孔容積と硫黄の体積の総和は依然として CMK-1 そのものの細孔容積の総和に達していなかった。すなわち、マイクロ孔・メソ孔いずれでもフタをしている硫黄の完全な除去は難しいことがわかった。一方、担持されている硫黄はメソ孔内に多く残っていることが示唆される結果となった。

硫黄の融点は 115.2°C、沸点は 444°C である。今回の減圧加熱時の温度(190, 210°C)では硫黄は蒸気圧分の気化が起こるとともに、液化して流動性をもっているため、マイクロ孔・メソ孔内を容易に移動しうると考えられる。その後、室温まで冷却する過程で毛管凝縮の作用によってマイクロ孔入り口およびメソ孔の狭い部分に硫黄が移動するため、室温で回収した試料ではマイクロ孔・メソ孔の閉塞が起こっているものと考えられる。

この挙動を制御するには冷却過程の温度変化を制御する必要があり今後の課題である。

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

今回、調製した硫黄／炭素複合材料を電極として、リチウム-硫黄二次電池を組み立てて充放電試験を行った。このとき電解液にはグライム系溶媒和イオン液体である $[\text{Li}(\text{G4})_1][\text{TFSI}]$ を用いた。図6に1.03S/CMK-1 および減圧処理したサンプル(0.72S/CMK-1, 0.50S/CMK-1)の充放電曲線を示す。

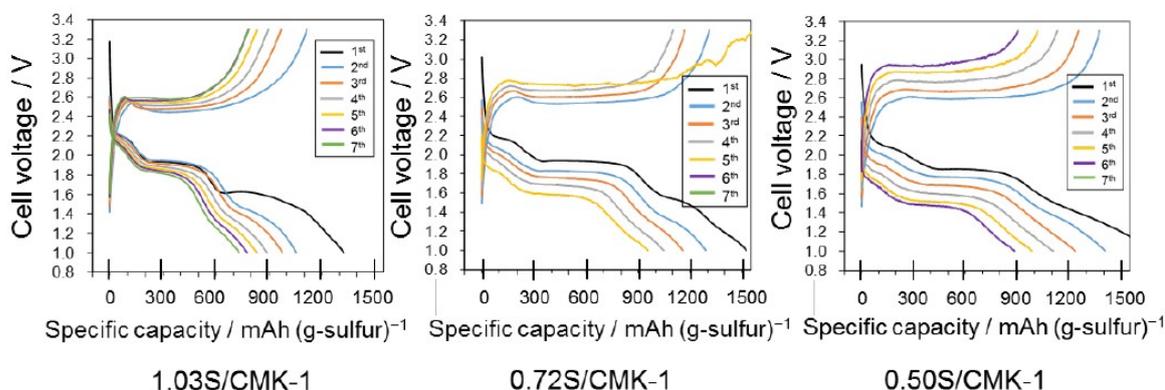


図6. Li 負極 $[\text{Li}(\text{G4})_1][\text{TFSI}] | \text{S}/\text{CMK-1}$ 正極での充放電曲線(1/12Cレート).

いずれの硫黄-炭素複合体でも電極として正常に作動することが確認できた。ここで放電曲線(各グラフの下側にある曲線)に注目すると、3.0 V から測定を開始して急激に減圧が下がり2.2Vまで達している。その後約2.0Vでプラトーが確認できるが、この電圧では主にメソ孔内にある硫黄種が放電に寄与していると考えられている。一方、さらに放電が進むと、1.6Vまで下がってプラトーが見られた後に約1.0Vまで電圧が下がっていった。1.8~1.0Vでの放電容量は、マイクロ孔にある硫黄種に由来すると考えられている。1.03S/CMK-1では最も硫黄担持量が多いにもかかわらず、硫黄の重量あたりの充放電容量は最大でも1300 mAh/g-Sと小さい値であった。これは多孔質炭素に担持された硫黄の一部が充放電に寄与していないことを示唆している。一方、硫黄の担持量が少なくなると充放電容量は増えていくことがわかった。最大で0.72S/CMK-1では1500 mAh/g-S、0.50S/CMK-1では1600 mAh/g-Sとなった。これは硫黄担持量が少なくなると、硫黄の表面がより多く露出する形態となったため、より多くのLiイオンと反応できるようになったと考えられる。

しかし、担持量を少なくしてしまうと電極の単位体積あたりの充放電容量を稼ぐことができなくなるため、最適な担持量と担持方法の検討が今後も必要である。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

実用の蓄電デバイスを目指す際には、活物質である硫黄の担持量を増やして、単位体積当たりの充放電容量を高める必要がある。すなわち、多孔質炭素材料の細孔径・細孔容積・比表面積を制御することで、電子伝達に優れた形態の硫黄のみを炭素表面に「構築」する必要がある。これには、見かけ上の高容量を目指すのではなく、多孔質炭素材料の設計および機能を最大限に引き出す硫黄の担持方法を物理化学・材料化学の両面から緻密に検討する必要がある。

本研究の成果から、硫黄を効果的に担持するための細孔構造を検討し、マイクロ孔とメソ孔をあわせもつ炭素材料が電極として効果的である可能性が示唆された。

7.2_社会的価値:

化学産業において余剰資源となっている単体硫黄の有効活用が求められている。エネルギー分野の研究開発に目を向けると、リチウムイオン二次電池(理論容量 = 372 mAh/g)に代わる次世代型の蓄電デバイスとして、最近、「リチウム-硫黄二次電池(理論容量 = 1672 mAh/g)」の開発が進められている。この電池では、負極はグラファイトから金属リチウムに置き換えられている。また正極の活物質である硫黄は導電性が非常に低いため、正極の電極材としてケッチェンブラックなどの多孔質炭素材料が用いられている。つまり、余剰資源として扱われている硫黄を多孔質炭素材料と効果的に複合化することによって、新たな蓄電デバイスへ応用する研究開発は、基礎化学的な検討もさることながら実用面においても非常に有意義であると言える。

7.3_研究成果:

「研究論文」

Y. Hirano, Y. Iba, N. Kuroda, Y. Kubota, S. Inagaki, "Catalytic carbonization of acenaphthene for the preparation of ordered mesoporous carbon CMK-1 toward application as electrochemical double-layer capacitor electrode with ionic liquid electrolyte", Chem. Lett., 48, 521-524 (2019)

※論文の主たる内容は、Li-S 二次電池ではないが、その電極の開発過程で得られた多孔性炭素材料の EDLC 電極への応用が実現したので、ここに掲載する。