

S20011

リチウム硫黄電池の放電過程における polysulfide の XAFS による構造解析 II

Structure analysis of polysulfide intermediates in lithium sulfur battery during discharge by soft X-ray absorption fine structure II

橋都宏汰^a, 横島時彦^b, 戸ヶ崎徳大^b, 中尾愛子^b, 奈良洋希^b, 家路豊成^c
門間聰之^a, 逢坂哲彌^b,

Kota Hashizume^a, Tokihiko Yokoshima^b, Norihiro Togasaki^b, Aiko Nakao^b, Hiroki Nara^b, Toyonari Yaji^c
Toshiyuki Momma^a, Tetsuya Osaka^b,

^a 早稲田大学大学院先進理工学研究科, ^b 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構, ^c 立命館大学 SR センター

^a Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, ^b Research Organization for Nano & Life Innovation, Waseda University, ^c The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: hashizume@toki.waseda.jp

リチウム吸蔵の理論容量の高さやエネルギー密度の観点から、硫黄はリチウム二次電池の次世代正極材料として注目を集めているが、充放電過程で生じる中間体であるポリスルフィドの電解液への溶出に起因するサイクル特性低下のため、実用化には至っていない。そこで、電解液に溶出するポリスルフィドの S の K 吸収端 XANES (X-ray absorption near edge structure)測定を行い、硫黄の化学状態と電解液中への溶出の関係について検討を行った。ポリスルフィド溶出の異なる電解液を用いて検討を行ったところ、同じ放電深度においても電解液の種類により硫黄の化学状態に差異が認められ、電解液の差から生じる反応の違いが、ポリスルフィドの状態に関係することが示された。

Sulfur is a promising cathode material for the lithium secondary battery because of its advantages such as high theoretical capacity. However, sulfur cathodes are not in practical use due to their own intrinsic problems such as the dissolution of so-called polysulfide intermediates. To investigate the relationship between the chemical state and the dissolution of polysulfide intermediates, S K-edge XANES measurements were performed. As a result, it was revealed that the chemical state of polysulfide depended on the electrolyte, and the difference in reactions in the electrolyte depended on the chemical state.

Keywords: lithium sulfur battery, polysulfide, discharge process, S K-XANES

背景と研究目的

硫黄は、リチウム吸蔵の理論容量の高さや、エネルギー密度の観点から、リチウム二次電池の次世代正極材料として注目を集めている。しかし、充放電過程において、中間体であるポリスルフィドが電解液へ溶出し、それによるサイクル特性低下のため、実用化には至っていない。ポリスルフィドの電解液中への溶出抑制として、ポリスルフィド難溶性の Glyme 系溶媒和イオン液体¹⁾の使用や、イオン液体含有ポリピロール膜²⁾の使用などの検討が行われてきた。一方、正極反応についての詳細な評価は充分に行われておらず、特にポリスルフィドの化学状態と電解液の関係は詳しく検討されていない。そこで、放電過程の硫黄の状態を把握するために、XANES 測定による局所構造解析を行った。前回の測定においてスルホン基を含むリチウム塩の影響が認められたため、リチウム塩の洗浄を行い、再度測定を行った。

実験

正極には、硫黄と ketjen black (KB)を重量比1:1で混合し、155 °Cで複合化してS/KB複合体を作製し、このS/KBと polyvinylidene difluoride (PVdF)を9:1で混合、N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)で分散さ

せたスラリーをアルミ箔上に塗布したもの (S担持量:約0.3 mg cm⁻²)を使用した。電解液はポリスルフィドの溶解が異なる2種類について検討を行った。一般的なポリスルフィドが易溶な電解液として1,3-Dioxolane(DOL), Dimethoxyethane (DME)を1:1で混合した溶媒にBis(trifluoromethanesulfonyl) imide lithium (LiTFSI)を1 mol dm⁻³溶解したもの(以下, DOL/DME系電解液と表記)を使用した。ポリスルフィド不溶性電解液として, LiTFSIをTriglyme (G3)にモル比で1:1になるように溶解させた[Li(G3)][TFSI]を作製し, Hydrofluoroether (HFE)で5倍に希釈したもの(以下, G3系電解液と表記), LiTFSIをsulfolane (SL)にモル比で1:2(= LiTFSI:SL)になるように溶解させ, HFEで1.67倍に希釈したもの(以下, SL系電解液と表記)を使用した。負極にLi foilを使用してコインセルを作製し, 1.5-3.0 Vのカットオフ電圧のもと, 0.1 Cで1 cycleエイジングを行ってから, 所定の放電深度(depth of discharge, DOD)で放電を停止してセルを解体して, 正極を取り出し, ポリスルフィドの状態が異なる正極を取り出した。これらの正極は, LiTFSIを除去するために, HFEとDMEを体積比で9:1に混合した溶剤で浸漬洗浄後, 一晚真空乾燥した。また, ブランクとして, Li foilの代わりにスペーサーを入れてコインセルを作製して取り出した正極に同様の処理を行い, 未放電の正極とした。立命館大学SRセンター BL-10にて, SのK吸収端XANES測定を行った。

結果, および, 考察: Fig. 1にDOL/DME系, G3系, SL系電解液における, SのK吸収端XANES測定の結果及び未放電のブランクデータとの差分スペクトルを示す。すべての電解液において, 放電深度が高くなるにしたがって, S原子はポリスルフィドに変化していくことがわかる。このことは過去の報告例とも一致している。差分スペクトルからも, S-S結合のピークが減少し, 固体のS₈がポリスルフィドに変化するなどS-S結合の開裂が起こっていることが示唆された。一方, Li₂Sについては, ポリスルフィドが溶解しやすいDOL/DME系で, DOD=約60%の2ndプラトーの途中でLi₂Sが生じ, ポリスルフィド難溶性であるG3, SLに比べDODが高かった。要因として, ポリスルフィドが溶解しやすいDOL/DME系では, 溶解したポリスルフィドによるLi₂Sの再酸化が起こること³⁾や, ポリスルフィド難溶性系で長鎖ポリスルフィドや硫黄が直接Li₂Sに還元されるなど, 反応経路が異なることが反映されていると考えられる。また, ポリスルフィド末端Sのピークに関しては, G3で比較的是っきり現れたが, DOL/DME, SLではあまり顕著には現れなかった。要因として, DOL/DME系では電解液にポリスルフィドが多く溶出するため, 解体時及び洗浄によるポリスルフィドの減少によりポリスルフィド末端のピークが現れにくかったことや, SL系においては, 硫黄がポリスルフィドを経由せずにLi₂Sに変換されるなど, 反応経路が異なることなどが反映されていると考えられる。以上の検討より, ポリスルフィド溶出の異なる電解液を用いて検討を行ったところ, 同じ放電深度においても電解液の種類により硫黄の化学状態に差異が認められ, 電解液の差から生じる反応の違いが, ポリスルフィドの状態に依存することが示された。

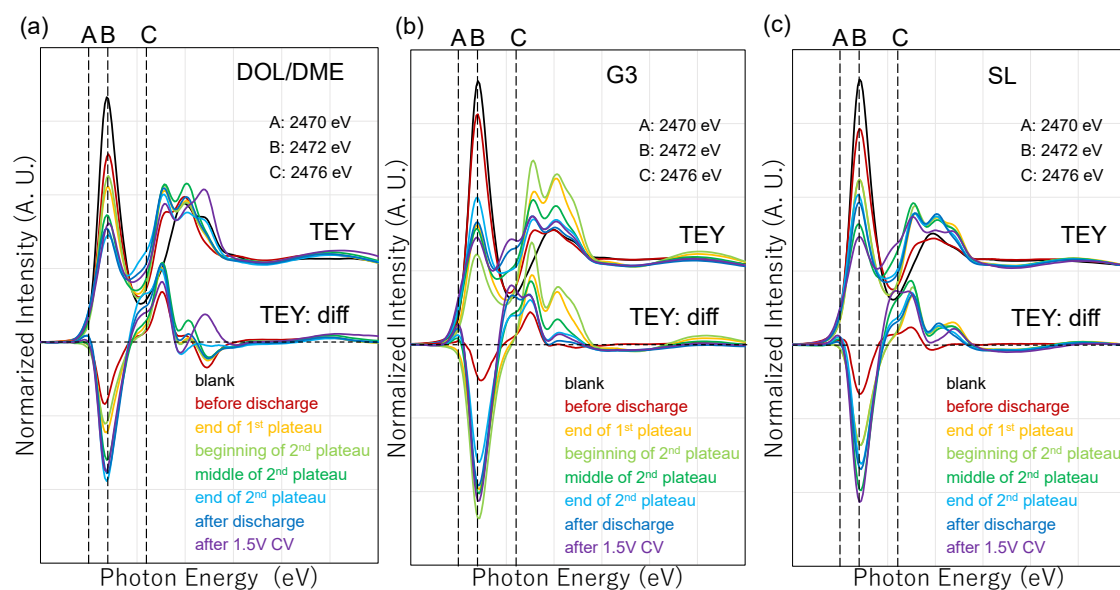


Fig. 1. Observed S K-edge XANES spectra and their differences of sulfur active materials of lithium sulfur battery using (a)DOL/DME electrolyte, (b) glyme-Li⁺ solvent ionic liquid electrolyte (G3) and (c) sulfolane electrolyte (SL) at various depths of discharge.

参考文献

[1] K. Dokko et al., J. Electrochem. Soc., 160 (8), A1304-A1310 (2013).

[2] N. Nakamura et al., J Power Sources, 274, 1263-1266 (2015).

[3] Anne Berger et al., J. Electrochem. Soc., 165(7) A1288 (2018)

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 PRiME 2020 (Pacific Rim Meeting of Electrochemistry: 第 8 回日米合同大会) にて以下 2 件のオンラインポスター発表を行った(新型コロナウイルス感染症対策のため, 通常の講演大会の開催は中止).

- [A02-0392] Dependence of Impedance Response of Li-S Battery on Polysulfide Solubility of Electrolyte I - Initial Stage of Discharge, ○Kota Hashizume, Toshiyuki Momma, Tokihiko Yokoshima, Norihiro Togasaki, Aiko Nakao, Hiroki Nara, Tetsuya Osaka, Toyonari Yaji
- [A02-0393] Dependence of Impedance Response of Li-S Battery on Polysulfide Solubility of Electrolyte II - Mid - End Stage of Discharge, ○T. Yokoshima, N. Togasaki, H. Nara, A. Nakao, T. Osaka, K. Hashizume, T. Hirayanagi, Toyonari Yaji