

S19015

## 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

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

横島時彦<sup>a</sup>, 戸ヶ崎徳大<sup>a</sup>, 中尾愛子<sup>a</sup>, 奈良洋希<sup>a</sup>, 逢坂哲彌<sup>a</sup>, 橋都宏汰<sup>b</sup>, 平柳朋恵<sup>b</sup>, 門間聰之<sup>b</sup>, 家路豊成<sup>c</sup>

Tokihiko Yokoshima<sup>a</sup>, Norihiro Togasaki<sup>a</sup>, Aiko Nakao<sup>a</sup>, Hiroki Nara<sup>a</sup>, Tetsuya Osaka<sup>a</sup>, Kota Hashizume<sup>b</sup>, Tomoe Hirayanagi<sup>b</sup>, Toshiyuki Momma<sup>b</sup>, Toyonari Yaji<sup>c</sup>

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

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

e-mail: t.yokoshima@aoni.waseda.jp

硫黄は、そのリチウム吸蔵の理論容量の高さやその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が、充放電過程で生じる中間体のポリスルフィドが電解液へ溶出すること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。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 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質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。

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 without 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 is revealed that the chemical state of polysulfide depended on the electrolyte, and the difference in the reactions in the electrolytes depended on its chemical state.

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

### 背景と研究目的

硫黄は、そのリチウム吸蔵の理論容量の高さやその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、中間体であるポリスルフィドの電解液への溶出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の使用<sup>1)</sup>や、イオン液体含有ポリピロール膜の使用<sup>2)</sup>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、放電過程中の硫黄の状態を把握するために、XAFS 測定による局所構造解析を行った。

### 実験

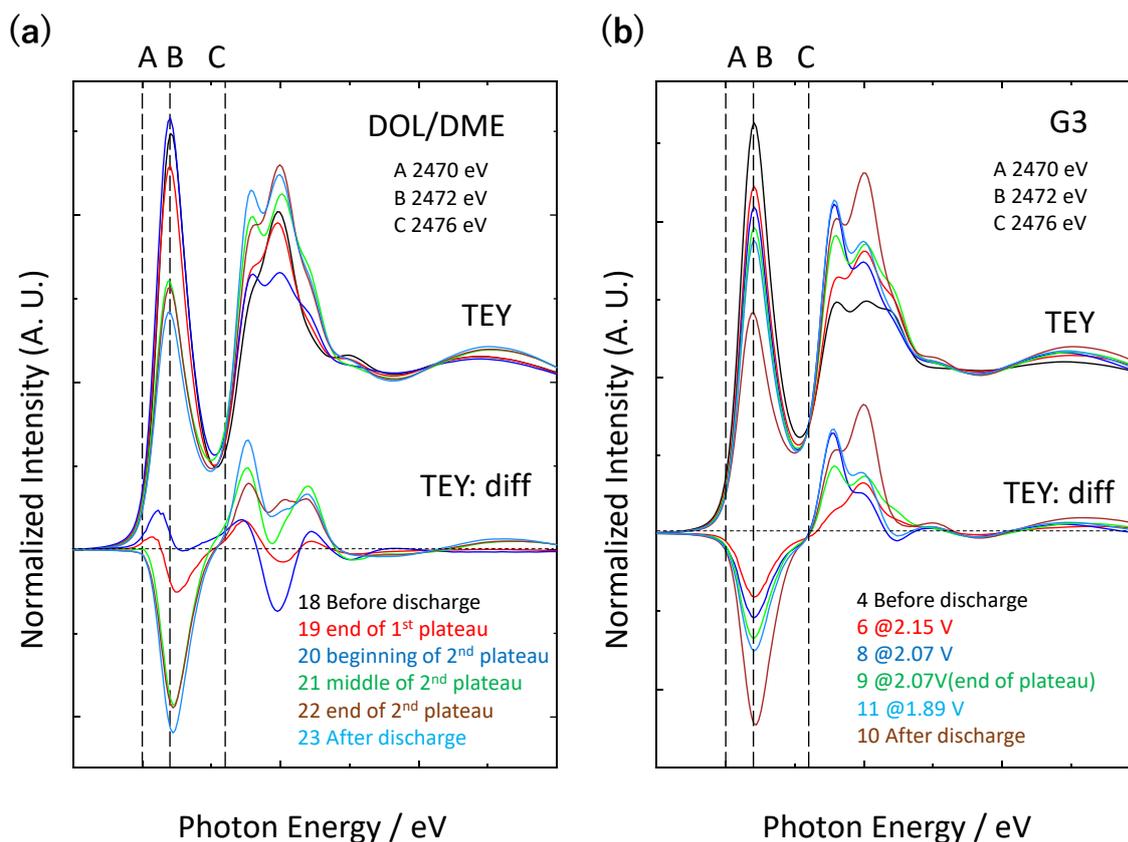
正極には、硫黄と ketjen black(KB)を重量比1:1で混合し、155 °Cで複合化してS/KB複合体を作製し、このS/KBと polyvinylidene difluoride(PVdF)を9:1で混合、N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)で分散させたスラリーをアルミ箔上に塗布したもの(S担持量:約0.3 mg cm<sup>-2</sup>)を使用した。電解液はポリスルフィドの溶解が異なる2種類について検討を行った。一般的なポリスルフィドが易溶な電解液として

1,3-Dioxolane(DOL)、Dimethoxyethane (DME)を1:1で混合した溶媒にBis (trifluoromethanesulfonyl) imide Lithium (LiTFSI)を $1 \text{ mol dm}^{-3}$ となるよう溶解したものを使用した。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 $[\text{Li}(\text{G3})][\text{TFSI}]$ を作製し、Hydrofluoroether(HFE)で5倍に希釈したものを使用した。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。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 S K 吸収端 XANES 測定の結果及び DOD = 0% のデータとの差分スペクトルを示す。これらの差分スペクトルから、どちらの電解液においても放電深度が高くなるにつれ、 $\text{S}_8$  のピーク(2472 eV)が減少し、ポリスルフィドに変化していることが分かる。しかし、その変化の様子は各電解液で大きく異なった。ポリスルフィドが溶解しやすい電解液である DOL/DME では、ポリスルフィドの形成が認められるが、ポリスルフィドが難溶性である G3 では、あまり認められなかった。G3 系では、溶媒中に溶解せずに半固体状態にあることや、G3 が溶媒和イオン液体であり反応が比較的進みにくいなど、通常の溶液反応は異なる点が反映されていると考えられる。

以上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質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 difference spectra of sulfur active material of lithium sulfur battery using (a)DOL/DME electrolyte and (b) glyme- $\text{Li}^+$  solvent ionic liquid electrolyte (G3) at various depth of discharge.

### 参考文献

- [1] K. Dokko et al., J. Electrochem. Soc., 160, A1304-A1310 (2013).  
 [2] N. Nakamura et al., J Power Sources, 274, 1263-1266 (2015).

**研究成果公開方法／産業への応用・展開について**

本研究成果は電気化学会第 87 回大会にて以下 2 件の Web 討論会を行った(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)。

- [3G13(一般講演)] 電気化学インピーダンス法によるポリスルフィド溶解性 DOL/DME を電解液としたリチウム硫黄電池正極の放電挙動解析, ○橋都 宏汰、門間 聰之、横島 時彦、戸ヶ崎 徳大、中尾 愛子、奈良 洋希、逢坂 哲彌、家路 豊成
- [3G14(学生講演)] 電気化学インピーダンス法によるポリスルフィド難溶性溶媒和イオン液体を電解液としたリチウム硫黄電池正極の放電挙動解析, 平柳 朋恵、橋都 宏汰、門間 聰之、○横島 時彦、戸ヶ崎 徳大、中尾 愛子、奈良 洋希、逢坂 哲彌、家路 豊成

また、PRiME 2020 (Pacific Rim Meeting of Electrochemistry: 第 8 回日米合同大会) にて成果公開予定である。