

S22012

エーテル系溶媒を適用した電解液を用いたリチウム硫黄電池の充放電機構解明

Charge-discharge mechanism of lithium-sulfur batteries using ether solvent

奥田 大輔^a, 石川 正司^a, 太田 俊明^bDaisuke Okuda^a, Masashi Ishikawa^a, Toshiaki Ohta^b^a 関西大学, ^b 立命館大学 SR センター^aKansai University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: d_okuda@kansai-u.ac.jp

エーテル系溶媒を適用したリチウム硫黄電池には、充放電過程において硫黄の反応中間体である多硫化リチウムが溶出し、可逆な充放電が不可能であるという問題がある。これまでに、フッ素化エーテルをリチウム硫黄電池に適用することで、多硫化リチウムの溶出を抑制し、リチウム硫黄電池の可逆性を向上させることが可能であることを明らかにした。しかしながら、フッ素化エーテルを適用したリチウム硫黄電池の比容量(1000 mAh g⁻¹)が、理論容量(1672 mAh g⁻¹)に比べ低いことが明らかになった。その要因を明らかにするために、フッ素化エーテルを適用したリチウム硫黄電池の充電状態を変化させ、その正極に対し XAS 測定をおこなった。その結果、フッ素化エーテルを適用したリチウム硫黄電池においては、正極活物質の表面近傍とバルクの電気化学反応が不均一に進行し、充電末期、および放電末期において、未反応の活物質が存在することが確認できた。この電気化学反応の不均一性が低い比容量の要因であると考えられる。

Lithium sulfur batteries using ether-based solvents have the problem that reversible charging and discharging is not possible due to the elution of lithium polysulfide, a reaction intermediate of sulfur, during the charging and discharging processes. It has been shown that the application of a fluorinated ether to lithium sulfur batteries can suppress the elution of lithium polysulfide and improve the reversibility of the lithium sulfur batteries. However, the specific capacity (1000 mAh g⁻¹) of the fluorinated ether-applied lithium sulfur battery was lower than the theoretical capacity (1672 mAh g⁻¹). In order to clarify the factors behind this, XAS measurements were performed on the cathode of a lithium-sulfur battery with the fluorinated ether in different states of charge. As a result, it was confirmed that in the lithium sulfur battery with the fluorinated ether, electrochemical reactions near the surface and in the bulk of the cathode active material proceed unevenly, and unreacted active material was present at the end of the charge and discharge stages. The low specific capacity of lithium sulfur batteries with the fluorinated ether would be due to the inhomogeneous electrochemical reaction of sulfur.

Keywords: Lithium-sulfur batteries, Sulfur, Fluorinated ether

背景と研究目的

近年、ハイブリッド自動車や電気自動車などのバッテリー駆動や、家庭用電源などが普及している。それらの用途には、蓄電デバイスとして、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン電池が使用されている。しかしながら、電池を使用する機器の性能向上に伴い、蓄電デバイスの更なる高エネルギー密度化が必要とされている。従来のリチウムイオン電池に替わる新たな活物質を利用したポスト・リチウムイオン電池の開発が行われている。そのような電池として、リチウム硫黄電池(LIS)の開発が行われている。当研究室では、電動航空機用のLISを開発している。LISのエネルギー密度を向上させるために、電解液の軽量化が必要となる。そこで、低比重溶媒であるエーテル系溶媒を適用した軽量電解液の開発をおこなっている。従来のエーテル系溶媒を適用した電解液を用いたLISにおいては、充放電中に、反応生成物の一つである多硫化リチウムが電解液中に溶出し、電池寿命を減少させる問題がある。そこで、我々は、多硫化リチウム溶出を抑制するために、新規エーテル系溶媒の開発を行っている。検討の結果、多硫化リチウムの溶出を抑制可能な新規エーテル系溶媒を

見出した。その溶媒を適用した電解液を用いて電気化学測定を行った結果、新規エーテル溶媒を用いた電解液を適用した充放電曲線には、従来のエーテル系溶媒を適用した電解液を用いた充放電曲線に確認できるような、多硫化リチウムの溶出に伴う、シャトル反応に由来する大きな不可逆反応が確認できなかった。しかしながら、その比容量は、カーボネート系溶媒を用いたものに比べ、低いことが明らかになった。新規エーテル系溶媒を適用したLISの比容量向上のために、その充放電機構を調査することで、低い比容量の要因を明らかにする。

実験

LISの電気化学反応機構解明のために、種々の電解液を適用したLISにおいて、State of Charge (SOC)を変化させた正極をXASによって解析し、それらを比較した。

(1) 平均細孔径5 nmのCnovel®とFUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd. (Osaka, Japan)より購入した硫黄華を35 : 65 の重量比で混合し、容器に封入した。それを155 °Cで6 時間加熱することで、活性炭-硫黄複合体(CS)を調製した。

(2) CS、アセチレンブラック(AB, Denka Co., Ltd. Tokyo, Japan)、carboxymethyl cellulose(CMC, DKS Co., Ltd. Kyoto, Japan)、およびStyrene butadiene rubber (SBR, JSR Co., Ltd. Tokyo, Japan)を90 : 5 : 3 : 2の重量比で混合した。それを純水中に分散させることで電極合材ペーストを調製した。得られたペーストをドクターブレード法によりアルミニウム箔上に塗工し、正極を作製した。

(3) その正極を作用極、リチウム箔を対極、ポリオレフィン系セパレータ、およびカーボネート系溶媒として、Fluoroethylene carbonate(FEC)、およびVinylene carbonate (VC)を1 : 1 (体積比)の割合で混合した溶媒、およびエーテル系溶媒としてフッ素化エーテルに、濃度が1 mol l⁻¹になるようにLiTFSIを溶解させた電解液(FEC:VC、C14)を用いて二極式ハーフセルを構築した。

(4) 上記二極式ハーフセル用いてSOCを調整したセルを解体し、正極を取り出し、洗浄、および乾燥させることで、試料を得た。それらの試料を立命館大学SRセンターBL-10にて、SのK-edge XAS測定を、BL-11にて、C K-edge XAS測定をおこなった。BL-10においてはGe(111)を、BL-11においては不等間隔回折格子を用い、測定モードはPFY、およびTEYにておこなった。

結果、および、考察：

FEC:VC、およびC14 を適用した LIS の充放電機構を明らかにするために、それらの LIS を用いて、初回充放電を行った結果得られた充放電曲線をそれぞれ、Figure 1 (a)および(b)に示す。また、Figure 1 (a)の図中に▲で示した Depth of Discharge (DOD)、および SOC に調整した FEC:VC を適用した LIS の硫黄正極に対し XAS 測定を行った結果、得られた C K-edge XANES スペクトルを Figure 2 (a)、(b)、(c)、および(d)にそれぞれ示す。TEY によって得られた初回放電過程における正極のスペクトルを Figure 2(a)に示す。図より、30%以上の DOD における正極のスペクトルに、290.5 eV 付近に確認できる C=O 結合に帰属されるピークが確認できた [1]。また、いずれの DOD においても、289.0 eV 付近に C-O 結合に帰属されると考えられるピークが確認できた [1]。充放電前の電極のスペクトルにおける C-O 結合に帰属されるピークは CMC に由来すると考えられる。さらに、そのピークの強度が DOD とともに増加することが確認できた。Figure 2 (b)に PFY によって得られた FEC:VC を適用した LIS の初回放電過程における正極のスペクトルを示す。図より、TEY の結果と同様に 30%以上の DOD におけるスペクトルに、290.5 eV 付近に確認できる C=O 結合に帰属されるピークが確認できる。しかしながら、そのピーク強度は、いずれの DOD においても TEY のスペクトルにおいて確認できたピークの強度に比べ小さいことが確認できた。それらの結果から、放電過程において、FEC、および VC が分解することで、ポリカーボネートを含む分解生成物が形成されたことが示唆された。また、TEY のスペクトルにおける C=O および C-O に帰属されるピ

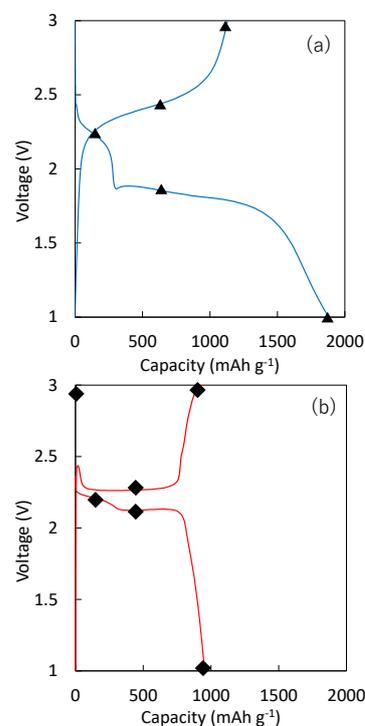


Figure 1 Charge-discharge curves of LIS using (a) FEC:VC, and (b) C14, each symbol(▲, ◆) indicating SOC and DOD of each sample used for XAS.

ークの強度が PFY に比べ大きいことから、その分解生成物は活物質表面に形成されており、粒子内部にはあまり形成されていないことが示唆された。Figure 2 (c)に TEY によって得られた充電過程における硫黄正極のスペクトルを示す。図より、いずれの SOC においても、DOD100%のスペクトルにおいて 289 および 290.5 eV に確認できる C-O および C=O に帰属されるピークが確認できる。さらに、Figure 2(d)に PFY によって得られた充電過程における硫黄正極のスペクトルを示す。図より、TEY によるスペクトルと同様に、いずれの SOC においても、DOD100%のスペクトルに確認できる C-O および C=O に帰属されるピークが確認できる。それらの結果から、放電過程において形成された FEC:VC に由来する分解生成物は、充電過程においても安定に存在すると考えられる。また、分解生成物に由来する C-O および C=O に帰属されるピーク強度の変化が TEY のスペクトルにおいて顕著に確認できることから、CS 表面において分解生成物が形成すると考えられる。この分解生成物が FEC:VC を適用した LIS において、 Li_2S_x の溶出を抑制すると推測することができる。

C14 を適用した LIS の正極を Figure 1 (b)中の◆で示した SOC に調整した。TEY によって得られた、初回放電過程における、それぞれの DOD の正極の C K-edge XANES スペクトルを Figure 3 (a)に示す。図より、DOD が増加するほど C-O のピーク強度が増加することが確認できた。一方、DOD50%までの正極のスペクトルにおいては、ほとんど C=O に帰属されるピークが確認できなかった。そして、DOD100%において、C=O に帰属されるピークが急激に増加することが明らかになった。それらの結果から、C14 を適用した LIS においては、FEC:VC を適用したものの正極に形成される分解生成物とは異なる組成の分解生成物が形成されたと推測できる。さらに、PFY により得られた、C14 を適用した LIS の充電過程における正極のスペクトルを Figure 3 (b)に示す。図より、TEY の結果と同様に、C-O 結合に帰属される 289.0 eV のピークの強度が DOD とともに増加し、DOD100%において、C=O に帰属される 290.5 eV のピークが急

激に増加することが確認できた。また、Figure 3 (c)に TEY により得られた、C14 を適用した LIS の充電過程における正極の C K-edge XANES スペクトルを示す。図より、放電過程において形成された C-O、および C=O 結合が、SOC が増加するとともに減少することが確認できた。さらに、PFY により得られた充電過程の正極のスペクトルを Figure 3 (d)に示す。図より、TEY の結果と同様に、SOC が増加するほど、C-O および C=O 結合に帰属される 289 および 290.5 eV に確認できるピークが減少することが確認できた。それらの結果から、C14 を適用した LIS の放電過程において、活物質表面に形成された物質が、充電過程において分解されたことが示唆される。分解生成物に由来する C-O、および C=O に帰属されるピークの強度と SOC および DOD の関係が、PFY および TEY によって得られたスペクトルにおいて、同様の傾向を示したことから、C14 の分解生成物は CS 粒子内部、および表面両方に形成されることが示唆された。また、充電過程において、分解生成物に由来すると考えられる C=O、および C-O に帰属されるピークの強度が減少することから、その分解生成物は電気化学的に不安定であり、FEC:VC を適用した LIS において確認できた電気化学的に安定な分解生成物のような Li_2S_x の溶出を抑制する効果は有していないと考えられる。

Figure 4 (a), (b), (c), および(d)に、Figure 1(a)において▲で示した SOC における FEC:VC を適用した LIS の正極の S K-edge XANES スペクトルを示す。Figure 3 (a)および(b)に初回放電過程における FEC:VC を適用した LIS の CS の TEY、および PFY によるスペクトルを示す。図より、いずれのスペクトルにおいても、DOD100%において、2473 および 2475.8 eV 付近に Li_2S に帰属されるピークが確認できた。それは、初回放電過程において、CS 表面および内部に含まれる S が Li_2S に変化したことを示す。さらに、充電過程における CS の TEY および PFY による S K-edge スペクトルを Figure 4 (c)および(d)に示す。図より、いずれのスペクトルにおいても、放電過程で形成された Li_2S に帰

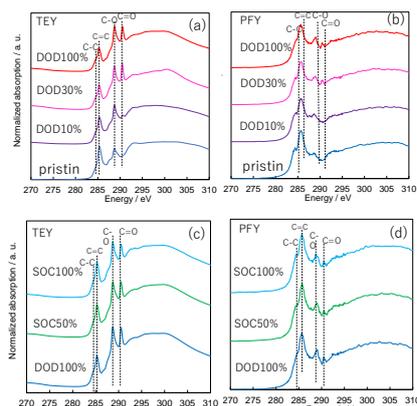


Figure 2 C K-edge XANES spectra of CS in LIS using C14 during discharge process collected by (a) TEY and (b) PFY, and during charge process collected by (c) TEY and (d) PFY.

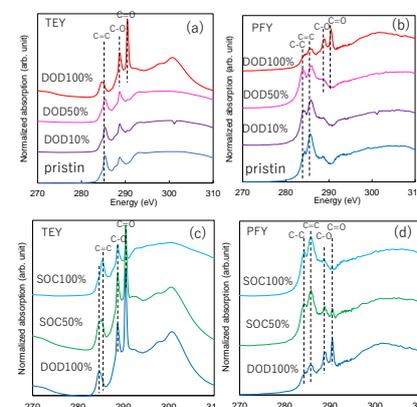


Figure 3 C K-edge XANES spectra of CS in LIS using FEC:VC during discharge process collected by (a) TEY and (b) PFY, and during charge process collected by (c) TEY and (d) PFY.

属されるピークが SOC の増加とともに減少し、SOC100%において、充放電前と同様に 2471.5 eV 付近に S に帰属されるピークが確認できた。以上の結果から、FEC:VC を適用した LIS において、初回充放電過程において、S の充放電反応が高い可逆性を示すことが確認できた。C14 を適用した LIS の放電過程における CS の TEY、および PFY による S K-edge スペクトルを Figure 5 (a)および(b)に示す。図より、TEY および PFY によるスペクトルのいずれにおいても、DOD50%までのスペクトルにおいては、DOD が増加するほど 2482 eV 付近の $-\text{SO}_4$ に帰属されるピークの強度が増加することが確認できた。そして DOD100%のスペクトルにおいては、 $-\text{SO}_4$ に帰属されるピークが確認できず、 Li_2S に帰属されるピークのみが確認できた。DOD50%までのスペクトルにおいて確認できた $-\text{SO}_4$ は、エーテル系溶媒を適用した電解液を用いた LIS の電気化学反応における反応中間体に由来すると考えられる。一方で、C14 を適用した LIS の正極のスペクトルにおいては、ジメトキシエタン (DME)を適用した電解液を用いた LIS のものに確認できる Li_2S_x に帰属される 2470 eV 付近のプレッジが確認できない [2]。

その結果は、C14 を適用した LIS の反応中間体は、DME を適用した LIS の反応中間体と異なる電子構造を有することを示唆する。また、CS 表面とバルクの反応性の差異を明らかにするために、DOD100%の CS と充放電前の CS の PFY および TEY の S K-edge XANES スペクトルから、差スペクトルを作成し Figure 5(c)に示した。図より、2471.5 eV 付近に S の減少に帰属されるピークが、2475.8

eV 付近に Li_2S の増加に帰属されるピークが確認できた。さらに、PFY のスペクトルにおいては、S の減少、および Li_2S の増加に帰属されるピークの強度が TEY のものに比べ小さいことが確認できた。その結果は、放電後の CS において、表面近傍に比べ、バルク領域の電気化学反応が遅く、未反応の S が存在することを示唆する。さらに、C14 を適用した LIS の充電過程における正極の TEY および PFY による S K-edge XANES スペクトルを Figure 5 (d)および(e)に示す。図より、TEY および PFY によって得られたいずれのスペクトルにおいても、放電過程において形成された Li_2S に帰属されるピークの強度が、充電に伴い減少することが確認できた。また、放電過程と同様に、SOC50%のスペクトルにおいては、 $-\text{SO}_4$ に帰属されるピークが確認できた。これと共に、2478 eV 付近に、 $-\text{SO}_3$ に帰属されるピークが確認できた。

さらに、CS 表面近傍とバルクの反応性の差異を明らかにするために、TEY および PFY による SOC100%における CS のスペクトルと、充放電前の CS のスペクトルから、差スペクトルを作成し、Figure 5(f)に示した。図より、2471.5 eV 付近に S の減少に帰属されるピークが、2478 および 2482 eV 付近に $-\text{SO}_3$ 、および $-\text{SO}_4$ の構造の増加に帰属されるピークが確認できた。さらに、TEY によるスペクトルにおいて、S の減少、および $-\text{SO}_3$ 、および $-\text{SO}_4$ の構造の増加に帰属されるピークが PFY によるスペクトルのものに比べ大きいことが確認できた。その結果は、充電過程においては、CS 表面近傍の電気化学反応がバルク領域に比べて遅く、未反応の中間体が存在することを示唆する。

以上の結果から、FEC:VC を適用した LIS においては、充放電過程において、電気化学的に安定な被膜が形成され、可逆な充放電反応を示すことが明らかになった。一方、C14 を適用した LIS においては、充放電過程において、電気化学的に不安定な被膜が形成されることが確認できた。また、C14 を適用した LIS において、CS の電気化学反応は CS 粒子内で不均一に進行することが示唆された。この不均一な電気化学反応により、CS の一部が電荷補償に寄与しないことが、C14 を適用した LIS の理論容量に比べ低い比容量の要因であると考えられる。

参考文献

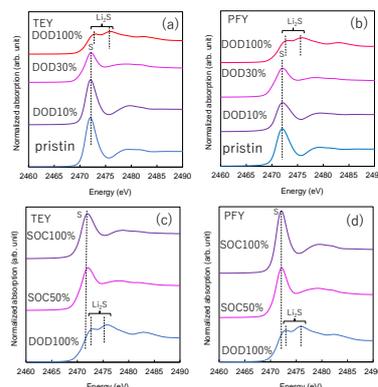


Figure 4 S K-edge XANES spectra of CS in LIS using FEC:VC during discharge process collected by (a) TEY and (b), and during charge process collected by (c) TEY and (d) PFY.

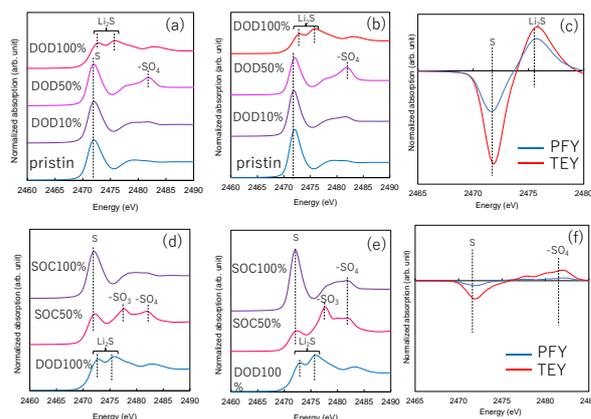


Figure 5 S K-edge XANES spectra of CS in LIS using C14 during discharge process collected by (a) TEY and (b), and during charge process collected by (d) TEY and (e) PFY, and difference spectra of (c) discharged-pristine and (f) charged-pristine collected by TEY and PFY.

- [1] G. Feng, F. Li, W. Zou, M. Karamad, J. Jeon, S. Kim, S. Kim, Y. Bu, Z. Fu, Y. Lu, S. Siahrostami, and J. Baek, *Nat. Commun.*, 11, 2209 (2020).
- [2] Y. Gorlin, A. Siebel, M. Piana, T. Huthwelker, H. Jha, G. Monsch, F. Kraus, H. A. Gasteiger, and M. Tromp, *J. Electrochem. Soc.*, 162, A1146 (2015).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は論文(投稿先未定)として投稿予定である。