

S23015

エーテル系溶媒を適用したリチウム硫黄電池における充放電反応機構の調査

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

奥田 大輔^a, 石川 正司^a, 太田 俊明^b
Daisuke 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, ^b The 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、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、フッ素化エーテルによる可逆性向上のメカニズムが明らかではない。そのメカニズムを明らかにするために、エーテルおよび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 測定を行った。その結果、エーテルを適用したリチウム硫黄電池において、充放電により、S 構造中に欠陥が生じることが確認できた。一方、フッ素化エーテルを適用したのものにおいては、その欠陥が確認できなかった。その欠陥は、多硫化リチウムが電離した際に形成されたと考えられる。その結果から、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、多硫化リチウムの溶出が抑制されたことが確認できた。フッ素化エーテルの可逆性向上の要因は、多硫化リチウムの溶出によるシャトル反応を抑制することであることが明らかになった。

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 process. It has been shown that the application of a fluorinated ether to lithium sulfur batteries can improve the reversibility of the lithium sulfur batteries. However, the mechanism of reversibility enhancement by fluorinated ethers has not been clarified. In order to clarify the factors behind this, XAS measurements were performed on the cathode of a lithium-sulfur batteries with the ether and the fluorinated ether in different states of charge. As a result, it was confirmed that vacancies in the S structure were generated in the ether-applied lithium sulfur battery by charging and discharging. On the other hand, the vacancies could not be identified in the fluorinated ether applied lithium sulfur batteries. The vacancies are thought to have formed when the lithium polysulfide was ionized. The results confirmed that the elution of lithium polysulfide was suppressed in lithium sulfur batteries to which fluorinated ether was applied. It is clear that the factor that improves the reversibility of fluorinated ethers is the suppression of the shuttle reaction due to the elution of lithium polysulfide.

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行っている。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、新規エーテル溶媒の開発を行っている。溶媒検討の結果、多硫化リチウムの溶出を抑制可能なフッ素化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、フッ素化エーテル溶媒を用いた電解液を適用したものの充放電曲線には、従来のエーテル系溶媒を適用した電解液を用いたものの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、その不可逆反応抑制のメカニズムは明らかではない。そこで、電気化学反応メカニズムの解明のために、従来のエーテル系溶媒とフッ素化エーテルを適用したLIS(Li-SELDD、およびLi-SELCL14)の各正極の変化についてXAS解析を行った。

実験

試料は下記の手順で合成した。

(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、および従来のエーテル系溶媒として、Dimethoxyether (DME)、およびDioxolane (DOL)を1 : 1 (体積比)の割合で混合した溶媒、および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(DD、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を用いて充電状態(SOC)および放電深度(DOD)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、試料が得られた。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、NおよびO K-edge XAS測定を行った。BL-10においては分光結晶に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にて行った。

結果、および、考察：

Figure 1にLi-SELDDおよびLi-SELCL14の初回充放電過程における充放電曲線を示す。図中の各点1から6は順にpristine, DOD 15%, DOD 50%, DOD 100%, SOC 50%, SOC 100%に対応する。また、Fig. 2はFig. 1に示した各充放電深度におけるS K-edge XANESスペクトルを示す。まず、Li-SELDD (Fig. 2 (a), (c))についてTEYおよびPFYいずれの手法においても、DOD15%のスペクトルにおいて、2482 eV付近に、 Li_2S_4 に帰属されると考えられるピークが確認できた [1]。さらに、そのピークの強度が、放電深度が深くなるほど、減少することが確認できた。一方、2478.2 eV付近に確認できる Li_2S_2 に帰属されると考えられるピークの強度が、放電深度が深くなるほど増加することが確認できた[1]。また、DOD50%、およびDOD100%のスペクトルにおいて、2470.3 eV付近に、非化学量論組成の Li_2S_x に帰属されると考えられるプレエッジ、2473、および2476.2 eV付近に Li_2S に帰属されると考えられるピークが確認できた[1]。また、2471.8 eVに確認できる S_8 に帰属されると考えられる吸収端がDOD100%のスペクトルにおいても確認できた。一方、DOD100%からSOC50%までの充電過程において、2480.1 eVに確認できる Li_2S_3 に帰属されると考えられるショルダーの強度が増加することが確認できた[1]。また、SOC50%のスペクトルにおいて、放電過程において形成された非化学量論組成の Li_2S_x に帰属されるプレエッジ(2470.3 eV)が確認できた。さらに、SOC50%から充電末期までの充電過程において、

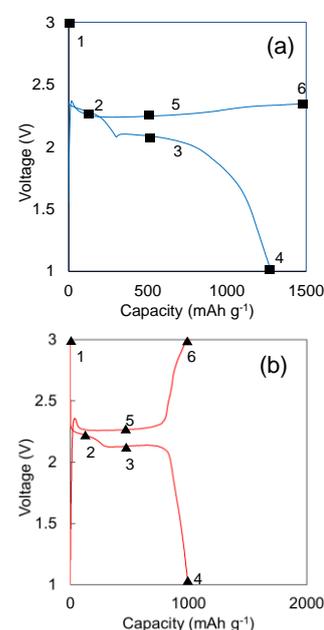


Fig. 1 Charge-discharge curves of (a) Li-SELDD and (b) Li-SELCL14 showing SOC and DOD of samples for XAS.

Li₂S₃に帰属されるピークが減少し、Li₂S₄に帰属されるピークが増加することが確認できた。また、S₈に帰属されるピーク強度に対するLi₂S_xに帰属されるピーク強度の比については、PFYよりTEYのスペクトルの方が低く、その結果は正極表面付近より深いバルクの組成に、未反応のSが多く含まれることを示唆する。次に、Fig. 2(b), (d)にLi-SELC14の正極のTEY、およびPFYによるS K-edge XANES スペクトルを示す。図より、pristine からDOD50%までの放電深度では、Li-SELDDと同様に放電深度が深くなるほど、2482 eV 付近のピーク強度の増加が確認できた。また、DOD50%から100%までの放電過程において、Li₂S₄、およびLi₂S₃に帰属されるピーク強度が減少し、Li₂S₂、およびLi₂Sに帰属されるピーク強度の増加が確認できた。また、DOD50%、および100%のスペクトルにおいて、Li-SELDDのスペクトルにおいて確認できる2470.3 eV 付近のプレエッジが確認できなかった。一方、DOD100%からSOC50%の充電過程で、Li₂S、およびLi₂S₃に帰属されるピーク強度が減少し、Li₂S₂に帰属されるピーク強度の増加が確認できた。SOC50%から充電末期までの充電においては、Li₂S₂、Li₂S₃、およびLi₂S₄に帰属されるピークが減少し、S₈に帰属されるピーク強度の増加が確認でき、充電末期のスペクトルの形状はDOD15%のものと同様であることが確認できた。また、Li-SELDDと同様に、Li-SELC14のスペクトルにおいても、PFYによって得られたピークのS₈に帰属されるピークの強度に対する種々のLi₂S_xに帰属されるピーク強度の比が、TEYによって得られたスペクトルにおけるそれらの比より低いことが確認できた。その結果は、同様に正極表面よりバルクの方が未反応のSを多く含むことを示唆する。以上のXANES スペクトル解析の結果から、初回放電過程で、Li-SELDDの正極表面から100 nm以下の深さにおいて、S₈がLi₂S₄、Li₂S₂を経てLi₂Sまで還元されることが明らかになった。また、DOD50%以降の放電において、非化学量論比のLi₂S_xが形成されることが確認できた。非化学量論比のLi₂S_xのリチウムサイトには欠陥が存在することが報告されている[1]。その報告によると、2470.3 eVに確認できるプレエッジは、リチウムサイトの欠陥に由来する。その欠陥は、DMEがLi₂S₄を電離し、溶出させたことにより生じたと考えられる。また、DOD100%のスペクトルにおいて、2470.3 eV 付近のプレエッジの強度が、DOD50%のものに比べ大きいことが確認できた。その結果は、DOD100%の正極に含まれるLi₂S₄の欠陥の数が、DOD50%のものに比べ少なくなったことを示唆する[1]。一方、充電過程では、放電生成物が酸化されLi₂S₄に変化することが確認できたが、充電末期においてもLi₂S₄が存在していることが確認できた。その結果は、Li₂S_xのシャトル反応により、充電が完了しなかったことに由来すると考えられる。一方、Li-SELC14の充放電過程において、S₈がLi₂S₄を経てLi₂S、およびLi₂S₂まで還元されることが確認できた。さらに、充電過程においては、それらの放電生成物がLi₂S₂を経てSまで酸化されることが確認できた。Li-SELC14の充放電過程には、Li-SELDDのスペクトルにおいて確認できた非化学量論比のLi₂S_xに帰属されるプレエッジが確認できなかった。その結果から、Li-SELC14の充放電過程では、Li₂S₄がC14によって電離されないと考えられる。一方、Li-SELDDおよびLi-SELC14の種々のSOCにおけるN K-edge XANES スペクトルから、いずれのSOCにおいても、ほとんどピークが確認できないことが明らかになった。その結果から、いずれの正極においてもTFSIの分解生成物が存在しないと考えられる。その結果から、S K-edge XANES スペクトルにおいて確認できたピークは、活物質であるSが充放電過程において酸化/還元したことにより変化した生成物に帰属されると考えられる。

参考文献

[1] Qing Guo et al., Mater. Adv., 2021, 2, 6403.

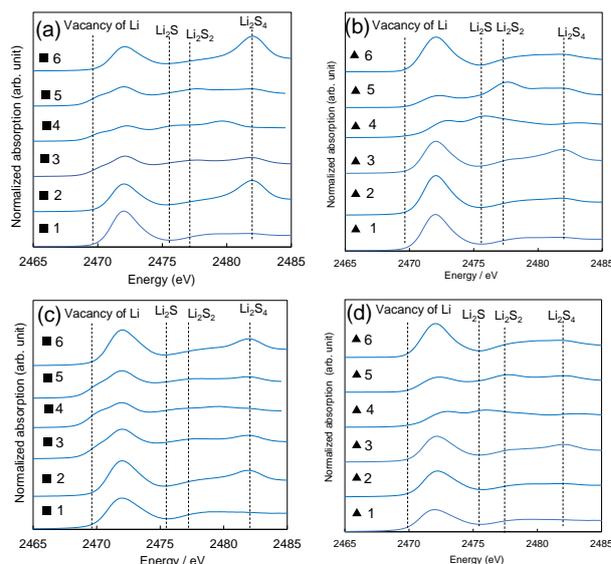


Fig. 2 S K-edge XANES spectra of CS at various SOC in Li-SELDD and Li-SELC14 obtained by (a), (b) TEY and (c), (d) PFY.

謝辞

本研究の一部は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP15005）の再委託によって実施した。

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。