



リチウム硫黄二次電池におけるメソ多孔性炭素-硫黄複合体 内に形成した固体電解質界面のX線吸収分光による評価

計 賢, 石川 正司
関西大学

キーワード：リチウム硫黄二次電池, 硫黄正極

1. 背景と研究目的

リチウム硫黄二次電池は、高エネルギー密度および高い安全性を有することから、次世代の蓄電デバイスとして注目されている。しかし充放電時に形成される多硫化リチウムが正極より溶出することで、リチウム硫黄二次電池は、リチウムイオン電池よりも低いサイクル特性を示す。多硫化リチウムの溶出を抑制するため、高濃度電解液や固体電解質を利用することで、多硫化リチウムが溶解しないリチウム硫黄電池が開発されており、高いサイクル寿命を示すことから近年注目されている。本研究グループでは、溶媒として Vinylene carbonate (VC) を含む電解液を用いたリチウム硫黄二次電池において、多硫化リチウムの溶出抑制に加えて、高容量を示すことをこれまで報告している。しかし VC による多硫化リチウムの抑制や高容量を示す反応メカニズムについて明らかにできていない。

2. 実験内容

メソ多孔性カーボン硫黄正極、1M LiTFSI VC 電解液、リチウム金属からなるリチウム硫黄二次電池を様々な電圧で充放電させた。測定試料は、電池を解体後、硫黄炭素正極を DMC で洗浄および真空乾燥させ、カーボンテープを用いて試料台に固定した。測定チャンバーへの試料導入は、トランスファーベッセルを用いた。C および O K edge XAS 測定は、全電子収量(TEY)法と部分蛍光収量(PFY)法により測定した。

3. 結果および考察

初期充放電前後の硫黄炭素正極の PFY より得られた C K-edge XANES を Figure 1 (a, c) にそれぞれ示す。Figure 1 (a) に示す 1.7 V に放電させた正極の C K-edge XAS より、炭素に由来するピークに加えて、Poly-VC に帰属できるピークが観察された。初期充放電前後の O K-edge XANES を Figure 1 (b, d) にそれぞれ示す。Figure 1 (b) に示す 1.7 V に放電させた O K-edge XAS より、充放電前と比較して強度が増大し、電極内の酸素量の増大が示唆され、Poly-VC に帰属できるピークが観察された。1.7 V 以降の放電電圧および充電電圧で作動させた正極において、スペクトルに大きな変化は観察されず、Poly-VC は硫黄炭素粒子内で安定に存在すると考えられる。また TEY 法より得られた C K-edge XANES において炭素由来のピークは観察されず、Poly-VC のみが観察され、Poly-VC が粒子表面の被膜として存在することが示唆された。

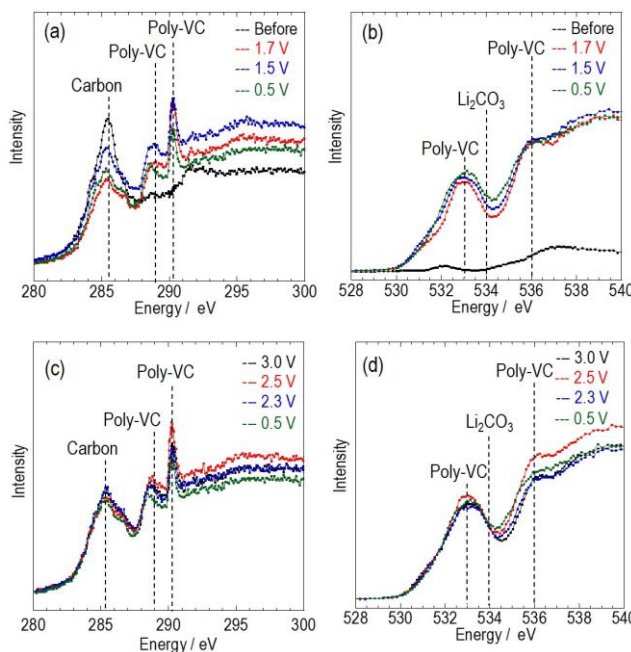


Figure 1 PFY C K-edge XAS spectra of mesoporous carbon-sulfur electrode during initial discharge (a) and charging (c). PFY O K-edge XAS spectra of mesoporous carbon-sulfur electrode during initial discharging (b) and charging (d).