



リチウム硫黄二次電池における メソ多孔性炭素-硫黄複合体の硫黄の電子状態変化

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。しかしこれまで硫黄の反応メカニズムについては明らかにできていない。

2. 実験内容

メソ孔カーボン硫黄正極、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。S 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

充放電前後の硫黄炭素正極の部分蛍光収量法より得られた S K edge XANES スペクトルを Figure 1(a)および(b)に示す。Figure 1(a)に示す充放電前と 1.7 V に放電したスペクトルの蛍光強度を比較すると、1.7 V に放電することで強度が低下し、電極中の硫黄量の減少が示唆された。また Figure 1(a)および(b)より、2470 eV, 2472 eV, 2473 eV, 2475 eV にピークが観察され、それぞれ S-S、 S_x^{2-} 、 S^{2-} の生成[1]が示唆された。それぞれのピーク強度の変化から、放電時に硫黄から多硫化リチウムと硫化リチウム、また放電末期に多硫化リチウムは減少し、硫化リチウムの生成が示唆された。充電時は逆の反応を示した。

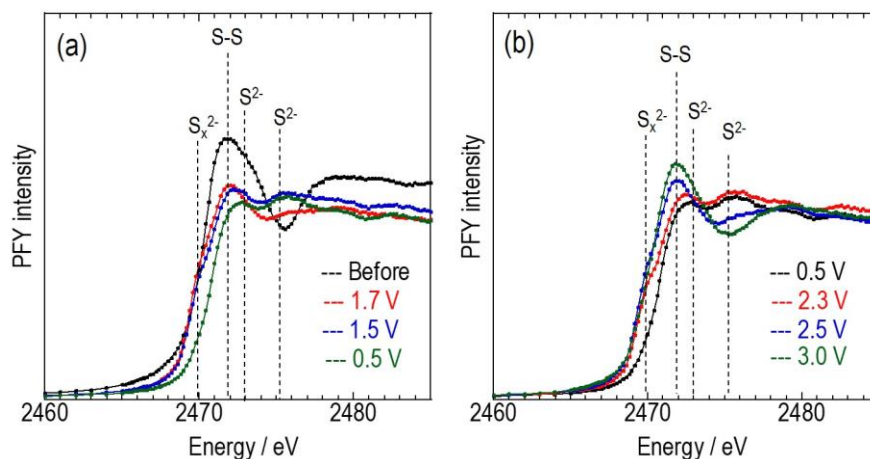


Figure 1 S K-edge XAS spectra of mesoporous carbon-sulfur electrode in lithium sulfur battery during initial discharging (a) and charging (b).

4. 参考文献

1. X. Yang *et al.*, *Adv. Mater.*, **31**, 1901220 (2019).