

課題番号 : F-21-YA-0010
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : リチウム硫黄電池正極における硫黄含有中間体の *in situ* 解析
 Program Title (English) : *In situ* analysis of sulfur-containing intermediates at lithium-sulfur battery cathodes
 利用者名(日本語) : 古城聖也
 Username (English) : Seiya Kojo
 所属名(日本語) : 山口大学大学院創成科学研究科
 Affiliation (English) : Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi univ.
 キーワード/Keyword : 成膜・膜堆積、エネルギー関連技術

1. 概要(Summary)

リチウム硫黄(Li-S)電池は、安価かつ高エネルギー密度であることから次世代二次電池として注目を集めている。一方で、Li-S 電池には、放電生成物であるポリスルフィド(PS)の電解液への溶出による容量低下などの課題がある。それにも関わらず、Li-S 電池内の複雑な反応経路の詳細は未解明であり、かつ反応機構と電池性能との相関は明らかになっていない。そこで本研究では、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)を用い、電解質の配位状態をプローブとして、充放電時の中間体 PS 種の形成挙動の *in situ* 解析を試みた。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

3 元 RF マグネトロンスパッタ装置

【実験方法】

3 元 RF マグネトロンスパッタ装置を用い、約 100 nm の Ru 薄膜を IR プリズムへ成膜した。これを用い、電気化学測定を行いながらフーリエ変換赤外分光測定を行った。電解質には 1 M LiTFSI-0.1 M LiNO₃ の DOL:DME(1:1 v/v)溶液を用いた。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

得られた結果を Fig. 1 に示す。CV にて、還元電流 (2.3 V_{Li/Li+}, 2.0 V_{Li/Li+}) を確認した。オペランド IR 測定の結果から、2.2–2.0 V_{Li/Li+} では解離状態の TFSI-Free ピーク(1184 cm⁻¹)の急激な減衰が見られ、かわりに凝集状態の TFSI-に由来するピーク(TFSI-Agg : 1213 cm⁻¹)が増加した。これは、可溶性 PS が電解液中に溶出したことにより生じた濃度平衡の偏りを均一に保つため、TFSI が PS に結合した Li⁺ に凝集したためだと考えられる。その後、1.7 V_{Li/Li+} に至るまで TFSI-Free のピークは減衰、TFSI-Agg のピークは増大し続けた。これより、1.7 V_{Li/Li+} に到達しても電極近傍には還元しきれなかった溶存 PS が多く存在している

ことが示唆された。また、酸化側ではこの逆の挙動を観察し、可逆性を確認した。以上のように、Li-S 電池反応経路での各電位における電極表面の電解質に着目し、PS 形成挙動を観察した。今後は、DOL/DME の溶媒比率を変更した条件でも同様の技術を適用し、電極近傍での PS 形成挙動の解明を試みる。

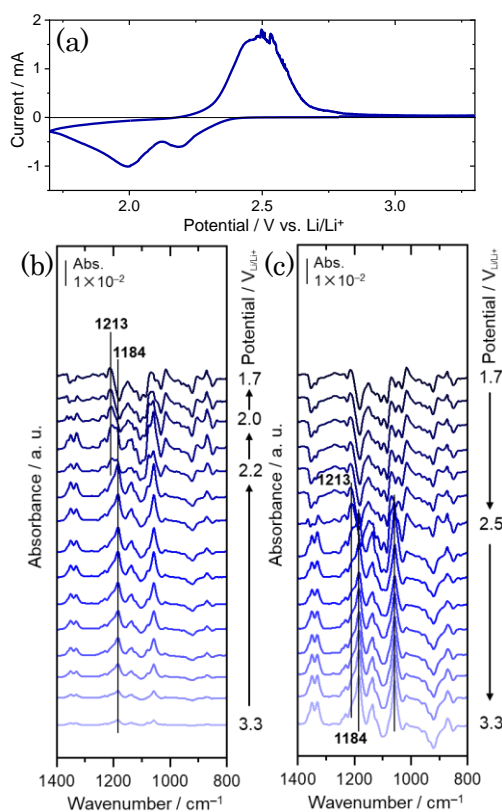


Fig. 1 (a) CV and *in situ* FT-IR spectra of the G/S electrode during (b) reduction and (c) oxidation scan of the CV in 1 M LiTFSI-0.1 M LiNO₃.

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

1) 2021 年 第 62 回電池討論会, 2F19, 古城 聖也、山田 耕輝、片山 祐、堤 宏守、口頭、11 月 30-12 月 1 日

6. 関連特許(Patent)

なし。