

リチウム硫黄電池の劣化抑制を目的とした 高 Li 塩組成の溶媒和イオン液体の提案

Proposal of Solvate Ionic Liquids with High Li Salt Concentration for Suppressing Degradation of Lithium-Sulfur Battery

石野 優貴¹⁾、高橋 圭太朗¹⁾

指導教員 関 志朗¹⁾、

研究協力者 釜谷 美則²⁾、渡邊 正義³⁾

1) 工学院大学 工学研究科 化学応用学専攻 電気環境化学研究室

2) 工学院大学 工学研究科 化学応用学専攻 環境分析化学研究室

3) 横浜国立大学 工学府 機能発現工学専攻 先端物質化学コース 渡邊・獨吉・上野研究室

正極材料に単体硫黄(S_8)を使用するリチウム硫黄電池は正極の理論容量が $1,672 \text{ mAhg}^{-1}$ と極めて高く、次世代の二次電池の有力候補の一つとして研究が進められている。しかし、正極材料の硫黄が電解質に溶出し、正極容量が低下するという欠点がある。この問題の克服のため、溶媒和イオン液体(SIL)を用いる手法が提案されている。SIL は、塩と溶媒の組成割合が Li-S 電池の性能に大きく影響すると考えられる。本研究は SIL 電解質の組成が Li_2S_x の溶解性及び Li-S 電池性能に与える影響を明らかにすることを目的とした。

キーワード：リチウム硫黄電池、溶媒和イオン液体電解質、次世代蓄電池、エネルギー貯蔵、低炭素社会

1. 緒言

正極材料に単体硫黄(S_8)を使用するリチウム硫黄(Li-S)電池は正極の理論容量が $1,672 \text{ mAhg}^{-1}$ と極めて高く、次世代の二次電池の有力候補の一つとして研究が進められている。しかし、正極材料の硫黄が、充放電反応時に反応中間体である多硫化リチウム(Li_2S_x)として電解質溶液中に溶出し、正極容量が低下するという欠点がある。この問題の克服のため、新規の電解質として Li_2S_x の溶出を抑える溶媒和イオン液体(SIL)を用いる手法が提案されている。SIL は、低分子量エーテル(グライム)と Li 塩を $1:1$ の等モル組成とした混合錯体であり、エーテル酸素と Li カチオンの強力な相互作用により熱的、電気化学的に高い安定性を有する。近年、高性能リチウムイオン電池や Li-S 電池に用いる電解質として従来の SIL よりも更に Li 塩組成の高い Li 塩過剰組成の SIL を用いることにより、電池性能向上の可能性が示唆されている¹⁾。本研究は SIL 電解質の組成が Li_2S_x の溶解性及び Li-S 電池性能に与える影響を明らかにすることを目的とした。

とした。

2. 実験方法

不活性雰囲気のグローブボックス内で、トリグライム(G3)と LiTFSA をモル比 $10:8$ 、 $10:9$ 、 $10:10$ 、 $9:10$ 及び $8:10$ となるように調製し、それぞれ $[\text{Li}(\text{G3})_x]\text{TFSA}$ ($x=0.8\sim1.25$) の SIL とした。各 SIL の基礎的な物性として粘度、密度、熱重量変化・示差熱分析の各測定を行った。

S_8 と Li_2S の混合物 ($S_8 : \text{Li}_2\text{S} = 7 : 8$ 、 Li_2S_8) を調製し、多硫化リチウム(Li_2S_8)とした。調製した SIL 中へ Li_2S_8 を飽和溶解させ、その吸光度を UV-vis により確認した。

また、各組成の SIL 電解質を用いたコイン型セルを作製した。正極は KB (導電助剤): S (硫黄) を重量比 $1:2$ とし、PVP バインダーと共に混練したスラリーを Al シートに塗布したものを用いた。負極はリチウム金属を用いた。 45°C の条件で充放電試験を行い、SIL 組成が電池寿命に与える影響を検証した。

3. 結果と考察

Fig. 1. に Li_2S_8 飽和溶解させた SIL の外観を示す。SIL 中の Li 塩組成が大きくなるにつれ色が薄くなり、 Li_2S_8 の溶解が抑制されていることがわかる。この結果より Li 塩過剰の SIL 電解質は Li_2S_x の溶出が主要因と考えられる Li-S 電池の劣化を抑制できる可能性を示した。Fig. 2. に各組成の SIL における UV-vis スペクトルを示すが、強度及びスペクトルのピーク位置がシフトしており、溶解した Li_2S_8 の組成が SIL 濃度により変化している可能性が示唆された。

次に各組成の SIL を用いた Li-S 電池の充放電試験を行った。Fig. 3. に初期容量を 100%としたサイクル特性を示す。25 サイクルにおいて $[\text{Li}(\text{G3})_x]\text{TFSA}$ $x=0.8$ (Li 塩過剰)は $x=1$ (等モル)と比べ 10%程度高い容量維持率を示した。この結果より Li 過剰の SIL 電解質を用いた電池において、サイクル経過による容量低下が抑制されていることがわかった。

当日は、各 SIL の熱物性・輸送特性、UV-vis スペクトルの結果について総合的に報告する。

参考文献

- 1) S.Seki *et. al*, RSC Adv., **6**, 33043 (2016).

謝辞

本研究は国立研究開発法人 科学技術振興機構 (JST) 先端的低炭素化技術開発（特別重点領域蓄電池：ALCA-SPRING）からの委託を受け実施したものである。関係各位に謝意を表する。

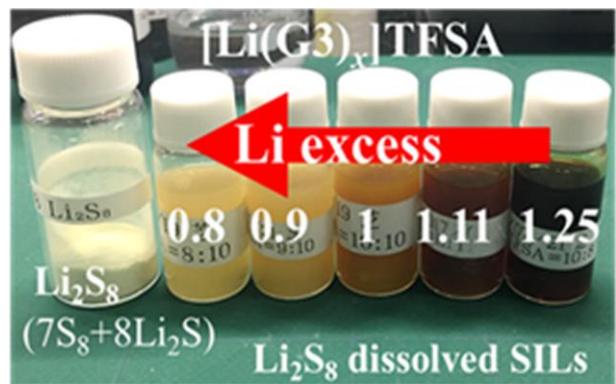


Fig. 1. The appearance of Li_2S_8 saturated SILs.

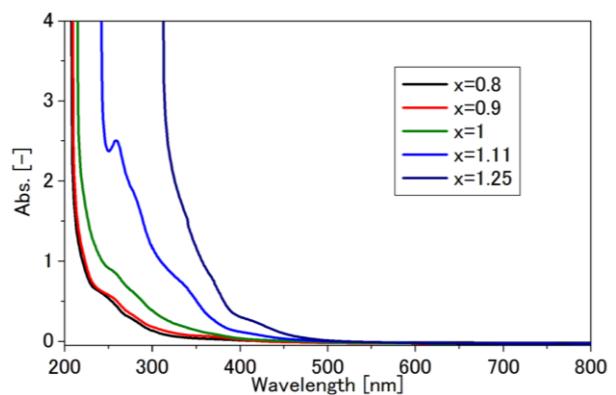


Fig. 2. UV-vis measurement result of Li_2S_8 saturated $[\text{Li}(\text{G3})_x]\text{TFSA}$.

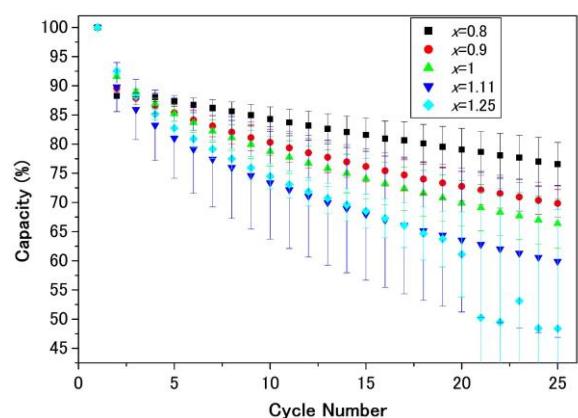


Fig. 3. Cycle performances of $[\text{S}|[\text{Li}(\text{G3})_x]\text{TFSA}|\text{Li}]$ cells.