

リチウム硫黄電池に関する研究

栗原英紀* 稲本将史*

Study on Lithium-sulfur battery

KURIHARA Hideki*, INAMOTO Masashi*

抄録

本研究は、リチウムイオン電池を凌駕する蓄電池の実現を目指し、硫黄系正極材料を開発することを目的とする。水を添加したゲル状酸化バナジウムと硫黄との粉碎混合および減圧乾燥を繰り返すことにより、硫黄粒子が酸化バナジウムにより被覆された構造体が得られた。係る構造体を用いた正極は、充放電サイクル特性が向上した。硫黄を酸化バナジウムで被覆することにより硫黄系正極の課題であるシャトル効果を抑制できる可能性が見出された。

キーワード：リチウム硫黄電池，シャトル効果，酸化バナジウム

1 はじめに

リチウム硫黄電池 (LiS) は、高性能な次世代蓄電池の候補の一つである。この電池の課題は、正極の硫黄が電解液に溶解し、負極と反応し、サイクル劣化すること (シャトル効果) である。

この課題解決方法として、種々のアプローチが検討されている。そのなかで、多孔質カーボンに硫黄を封入する方法や硫黄を導電性高分子で被覆する方法が報告されている¹⁾⁻⁹⁾。これらは、硫黄が溶解しないように安定物質で被覆する構造であり、係る構造は、これまでにNEDO委託研究LiEADプロジェクトにおいて開発した硫黄ドーブ五酸化バナジウムと類似している¹⁰⁾⁻¹¹⁾。

そこで、本研究は、前記プロジェクトで得られた知見を基にして、リチウム硫黄電池用の正極材料を開発することを目的とし、現行リチウムイオン電池を凌駕する次世代電池性能 (2 V, 300 mAh/g, 80%-50 cycle) を達成することを目的とする。

2 実験方法

2.1 硫黄-酸化バナジウム複合体 (SVO) の合成

五酸化バナジウムと硫黄をボールミル (ANZ-61S) で 100 rpm で 20 時間回転し、混合物を得た。この混合物に水を添加し、マグネチックスターラーでゲル状になるまで攪拌した。ガラスチューブオープンを用いて 50 °C で減圧乾燥を行った (ゲル乾燥処理)。

2.2 SVO の構造分析

合成した SVO は走査型電子顕微鏡 (SEM、日立ハイテクノロジー製 SU3500) とエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX、堀場製作所製 EMAX) により分析を行った。

2.3 電池セルの作製・性能評価

SVO と導電材をアセチレンブラック遊星型ボールミル (フレッチュ社製) を用いて、400 rpm で 30 分混合した。次に、PVDF を加え、遊星ボールミルで 300 rpm、30 分混合した。混合溶液をアルミニウム箔に塗布し、乾燥した。ロールプレス後、直径 1.6cm の円に切り抜き正極とした。

負極にリチウム金属、電解液に 1M LiPF₆

* 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

FC/DEC、セパレーターに PE を用い、作製した正極とからコインセルを作製した。充放電は、カットオフ電圧 1.8-4.0 V、60 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で行った。

3 結果及び考察

3.1 SVO の構造分析

図 1 に SVO 混合物の SEM 像および EDX マッピングを示した。この結果は、中央の硫黄の周りに酸化バナジウムが分布していることを示している。すなわち、酸化バナジウムによる硫黄の被覆は不十分であることが示唆された。図 2 にゲル乾燥処理を 5 回行った SVO の SEM 像および EDX マッピングを示した。この結果は、硫黄の周りに五酸化バナジウムが分布していることを示していた。すなわち、硫黄は酸化バナジウムに被覆され、溶出が抑制されることが推測された。

3.2 電池セルの性能評価

図 3 に各種 SVO の充放電曲線を示した。混合物は、初期容量が小さく、サイクルを重ねると大きな不可逆容量を示した。これはリチウムイオンの挿入脱離ではない副反応が進行したことを示しており、正極から溶出した硫黄と負極が反応したためと考えられた（シャトル効果）。ゲル乾燥の回数を増やすとサイクル維持率が向上した（1回：35%、3回：55%、5回：65% / 15 サイクル）。これは、ゲル乾燥を繰り返すことにより、酸化バナジウムによる硫黄の被覆が促進され、硫黄の溶出（シャトル効果）が抑制されたためと考えられた。

4 まとめ

(1) SVO 複合体の合成

ゲル乾燥を繰り返すことにより、酸化バナジウムで硫黄が被覆された複合体が得られた。

(2) 電池セル性能

ゲル乾燥を繰り返すことにより、容量およびサイクル特性の向上を図ることができた。

(3) 今後の課題

本研究結果では、硫黄本来の容量は得られていない。また、サイクル維持率も十分ではない。この原因としては、硫黄粒子の大きさ（5 μm ）にあ

ると推察される。導電性の低い硫黄は粒子内部までは利用することができず、表面に負荷がかかる。これにより、容量が上がらず、劣化したと考えられる。これに対して、硫黄粒子の代わりに硫黄を封入したカーボン粒子を用いる等により粒子の微細化と導電性の向上を図ることができ、更なる容量とサイクル特性の向上が期待される。

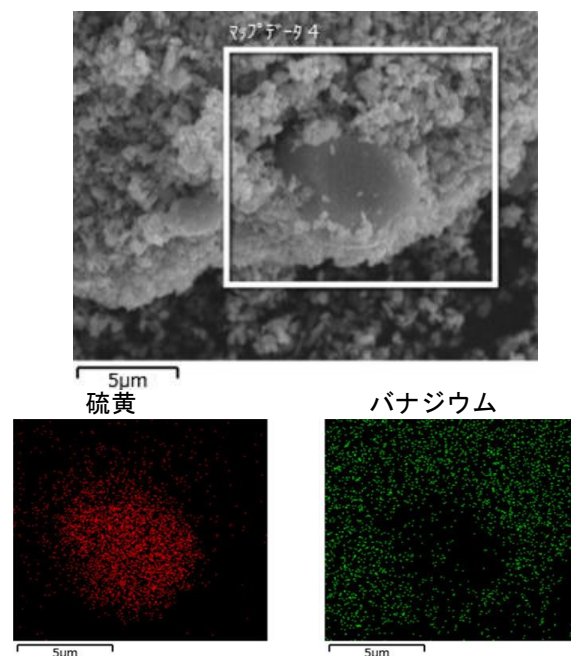


図 1 SVO 混合物の SEM 像および EDX マッピング

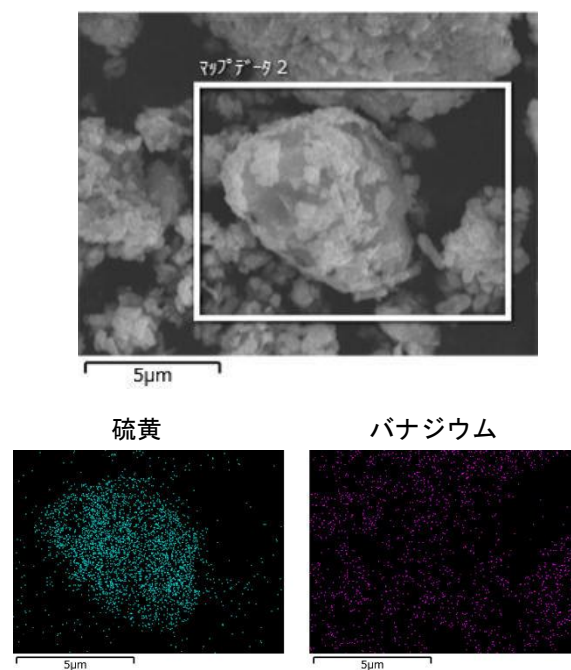


図 2 SVO ゲル乾燥 5 回後の SEM 像および EDX マッピング

た埼玉工業大学の矢嶋教授、並びに一連の実験を行った埼玉工業大学の竹本様、藤野様に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 第54回電池討論会 A2-A9 (2014).
- 2) Kim, J. *et al. Adv. Func. Mater.* **23**, (2013) 1076
- 3) Guo, J., Yang, Z., Yu, Y., Abruña, H. D., Archer, L. *Journal of the American Chemical Society* **135**, (2013). 763
- 4) Evers, S. & Nazar, L. F. *Acc. Chem. Res.* **46**, (2013) 1135.
- 5) Wang, H. *et al. Nano letters* **11**, (2011) 2644.
- 6) Chang, D. R., Lee, S. H., Kim, S. W., Kim, H. T. *J. Power Sources* **112**, (2002) 452.
- 7) Wang, C., Chen, J. J., Shi, Y. N., Zheng, M. S en Dong, Q. F., *Electrochimica Acta* **55**, (2010) 7010.
- 8) Chen, S. R. *et al. Electrochimica Acta* **56**, (2011) 9549.
- 9) Choi, Y. S. *et al. Electrochimica Acta* **50**, (2004) 833.
- 10) M. Inamoto, H. Kurihara, T. Yajima, *denki kagaku* **80**, 6, (2012) 421.
- 11) M. Inamoto, H. Kurihara, T. Yajima, *Materials*, **6**, 10, (2013) 4514.

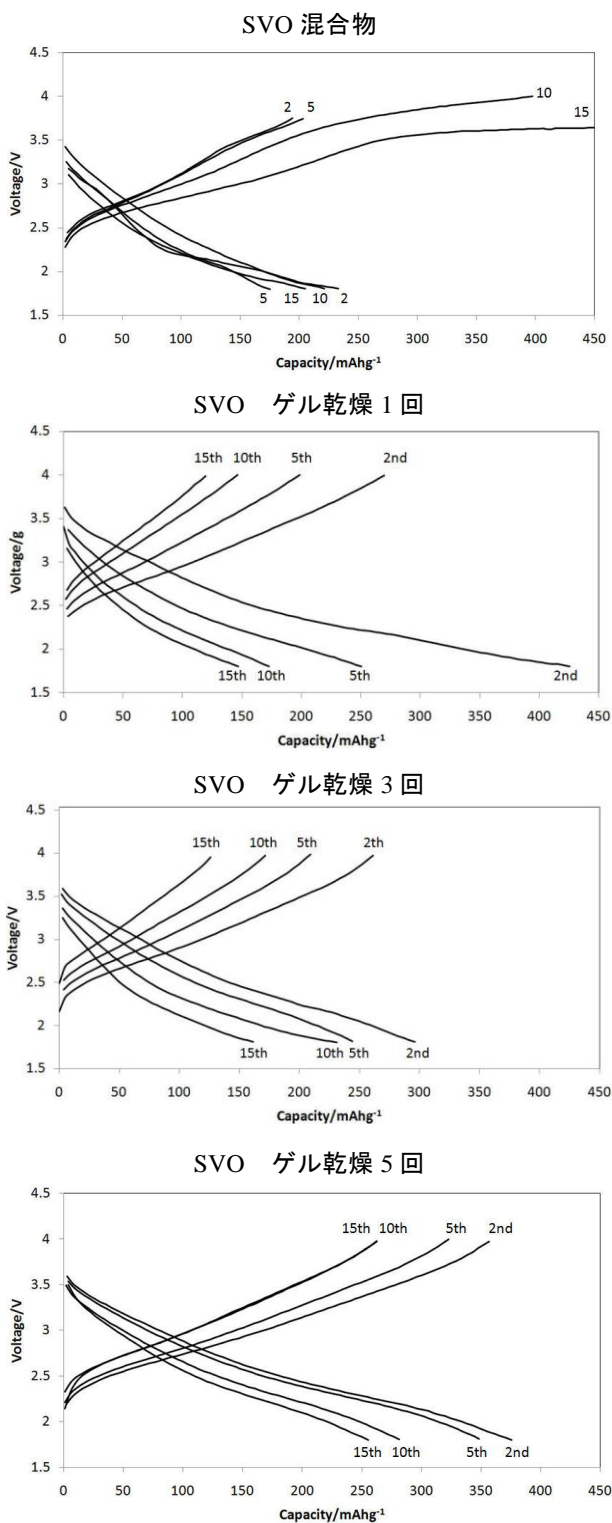


図3 各種 SVO の充放電曲線

謝辞

本研究を進めるに当たり、御指導いただきました