

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目： 基盤研究 (C)

研究期間： 2007～2008

課題番号： 19550198

研究課題名 (和文) 新規な室温動作型硫黄—リチウム電池系の構築と界面反応特性

研究課題名 (英文) Development of Sulfur-Lithium Batteries and Their Electrochemical Properties at Room Temperature

研究代表者

町田 信也 (MACHIDA NOBUYA)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号： 10190381

研究成果の概要：

硫黄は、資源的に豊富で安価な素材であるとともに、 1600mAhg^{-1} 以上の大きな理論的電気化学容量を有することから、リチウムイオン電池の正極材料として魅力的な物質である。本研究は、この硫黄を正極材料とする新規な硫黄—リチウム二次電池系の構築を目的として、無機系固体電解質を隔膜として用いる全固体型電池の試作を行い、硫黄に硫化銅 (CuS) や銅シェブレル相 ($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$) を添加した複合電極材料が有望であることを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	4,200,000	1,260,000	5,460,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：電気化学

1. 研究開始当初の背景

近年、小型携帯電子機器のエネルギー源として、また、ハイブリッド車用の可搬エネルギー源として、リチウムイオン二次電池の需要が増加の一途を辿っている。これに伴って、

より高いエネルギー密度を有するとともに、より高い安全性を兼ね備えた電池の開発が求められている。

現在市販されているリチウムイオン二次

電池は、正極材料として LiCoO_2 や LiNiO_2 を母体とする層状岩塩型遷移金属酸化物が主に使用されているが、これらの遷移金属類は資源量が乏しい希少金属類（レアメタル）であるとともに、単位重量当たりの電気化学容量が $130\sim 200\text{mAhg}^{-1}$ 程度にしかない。

硫黄は、 1600mAhg^{-1} 以上の大きな理論的電気化学容量を有する。この値は、現行のリチウム電池に用いられている層状岩塩型遷移金属酸化物の10倍以上の電気化学容量である。さらに、火山国である我が国において、硫黄は資源的に豊富で安価な素材であり、リチウムイオン電池の正極材料として魅力的な物質である。このような観点から、硫黄をリチウム電池の正極材料として用いる試みがなされてきた。しかし、従来のリチウムイオン電池系では、硫黄は充放電可能な正極材料として十分に機能しない。これは電池の放電反応で生じるポリ硫化物イオンが電解質溶液に溶解するため、充電が行えないことが原因である。

一方、1970年代から1990年代にかけて、 $300\sim 350^\circ\text{C}$ の高温で動作する硫黄-ナトリウム電池が開発された。この電池ではナトリウムイオン導電性を有するセラミックス材料を硫黄正極と金属ナトリウム負極を分離するための隔膜として用いることにより、正極で生じるポリ硫化物イオンが負極へ拡散することを防ぐことに成功しており、充放電可能な二次電池として動作する。しかしながらこの電池の動作温度が高温であるため、その用途が限られている。

このような経緯を考えあわせると、室温で高いリチウムイオン導電性を示す固体電解質を、硫黄正極とリチウム負極

を分離するための隔膜として利用することができれば、室温で動作する硫黄-リチウム二次電池を構築できると考えられる。この室温動作型の硫黄-リチウム二次電池は、全く新しいタイプの電池であり、現行のリチウムイオン二次電池の問題点を解決できる可能性を持っている。

2. 研究の目的

研究代表者はこれまでに、リチウムイオン導電性を示す硫化物系固体電解質の検討を行い、メカニカルリング法により合成した $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系や $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ 系などが、室温で高いリチウムイオン導電性を示すことを報告してきた。そこで、これらの固体電解質を、硫黄正極とリチウム負極を分離する隔膜として利用することで、室温で動作可能な硫黄-リチウム二次電池系の構築を本研究の目的とした。さらに、室温という低温において、硫黄が効率よく電気化学反応に寄与できるための電極触媒の探査的検討を行うことを併せて研究目的としている。

3. 研究の方法

(1) 室温で硫黄を機能させるための電極触媒の探査的研究

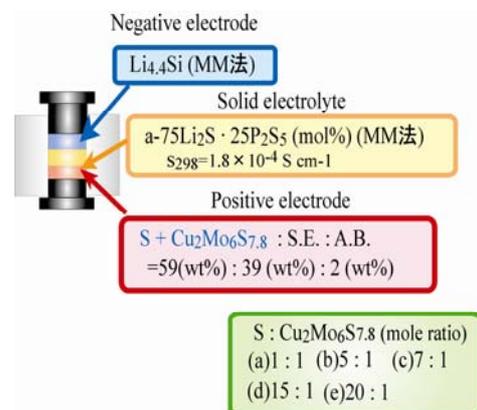


Fig. 1 The schematic diagram of $\text{Li}_{4.4}\text{Si} / \text{a}75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5 / \text{sulfur} + \text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ all-solid-state battery.

硫黄は室温で全く電子伝導性を示さないため、これを正極として機能させるためには適切な電極触媒が必要となる。この電極触媒を探索的に検討した。種々の遷移金属硫化物を候補として、これと硫黄を混合した正極活物質を用いて、Fig.1 に示した全固体型電池を試作し、その充放電特性を評価することにより、検討した。

(2) 硫化銅(CuS)を電極触媒として用いた全固体型硫黄ーリチウム二次電池の試作とその特性

上記(1)の検討により、硫化銅(CuS)が比較的良い電極触媒となりうることを見出したので、これについてさらに検討を行った。この硫黄正極における電気化学反応をさらに解析するため、充電あるいは放電中における電極の状態を X 線回折法を用いて検討した。さらに、ラマン散乱スペクトルも併用した。

(3) 銅シェブレル相を電極触媒とする硫黄ーリチウム二次電池の試作とその特性

さらに、充放電電流密度を向上させるとともに、充放電サイクル特性を改善するため、銅シェブレル相(Cu₂Mo₆S₈)を電極触媒として添加した硫黄正極コンポジットを用いて、硫黄ーリチウム二次電池を構築し、その充放電特性について検討した。さらに、この正極中での電気化学反応に関する知見を得ることを目的として、X 線回折法による検討を行った。

4. 研究成果

(1) 室温で硫黄を機能させるための電極触媒の探索的研究

この研究により、硫化銅、二硫化チタンなどが、有望な電極触媒となりえることを見出した。さらに検討を深めるために、硫化銅(CuS)に焦点を当てて、上記(2)で示した研究を行うこととした。

(2) 硫化銅(CuS)を電極触媒として用いた全固体型硫黄ーリチウム二次電池の試作とその特性

硫化銅(CuS)が比較的良い電極触媒となりうることを見出したので、これについてさらに検討を行った。Fig.2 に正極に硫化銅と硫黄の混合物を用い、固体電解質に a-60Li₂S·40SiS₂(mol%)を用い、さらに負極材料として Li_{4.4}Si 合金を用いた全固体電池の充放電特性を示す。横軸には硫黄 1g 当たりの電気化学容量を示している。これからわかるようにこの電池における硫黄の電気化学容量は 1000mAhg⁻¹ を超えており、非常に大きな容量を示していることがわかる。さらに、この電池は充放電可能であり、1 回目の充放電サイクルでは充電容量が幾分小さくなるもの

の、その後のサイクルでは優れたサイクル効率を示した。

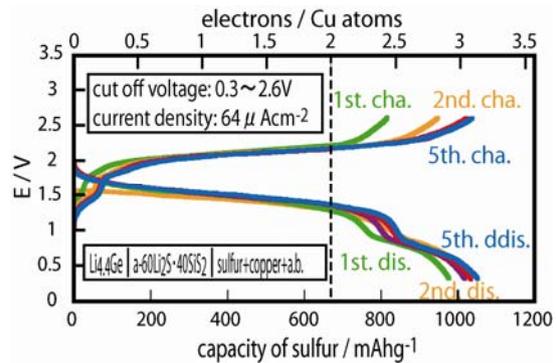


Fig.2 Charge-discharge curves of the all-solid-state sulfur-lithium battery.

(3) 銅シェブレル相を電極触媒とする硫黄ーリチウム二次電池の試作とその特性

電極触媒として機能する物質では、銅イオンが重要な役割を果たしていることが、上記(2)の研究により判明したため、正極コンポジットの中でより効果的に銅イオンを分散し、触媒機能を向上させることを目的として、銅シェブレル相(Cu₂Mo₆S₈)を添加した正極コンポジットを検討した。

この硫黄ーリチウム二次電池の充放電特性を Fig.3 に示す。図の横軸は硫黄と添加したシェブレル相の総重量に対する電気化学容量を記している。シェブレル相の 1 モル当たりの質量が大きいため、横軸に記した電気化学容量でみると、先の CuS を添加した電池と比較して、いくぶん小さな値となっているものの、硫黄の利用効率から判断すると正極コンポジットに含まれる硫黄はほぼ 90% に近い利用効率になっている。また、この電池では、初回の充放電から放電容量と充電容量がほぼ同じ値を示しており、充放電効率が改善されている。

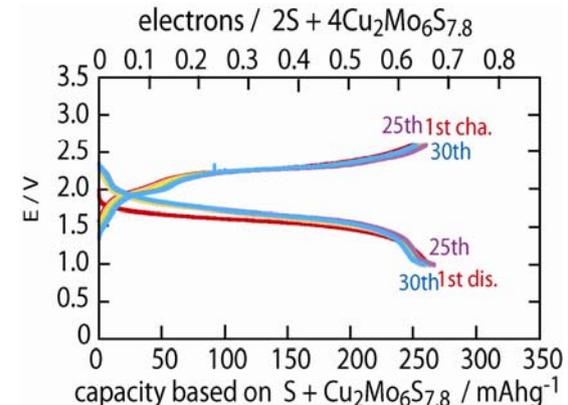


Fig.3 Charge-discharge curves of the all-solid-state sulfur-lithium battery with the S + Cu₂Mo₆S₈ composite.

また、充電容量、放電容量、充放電効率のサイクル特性を Fig.4 に示す。これからわかるように、30 回程度のサイクルにおいても安定した充放電特性を示しており、充放電効率もほぼ 100%の値を維持していることがわかった。

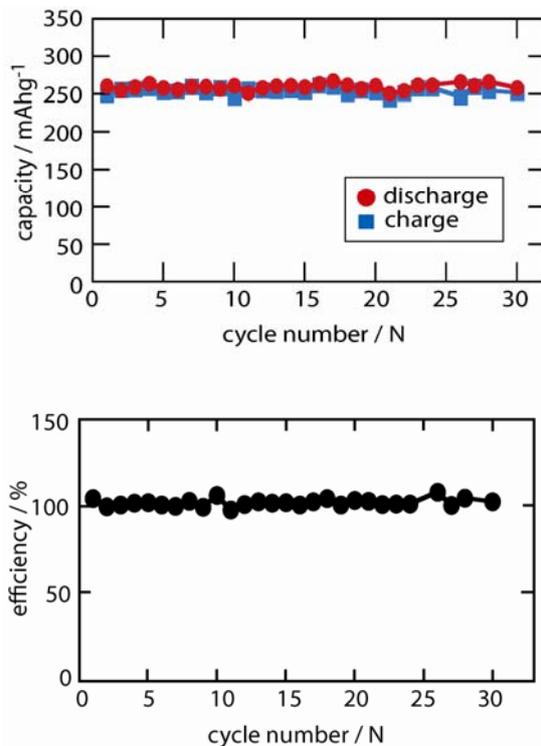


Fig.4 Cycle dependence of the Charge and discharge capacities of the all-solid-state sulfur-lithium battery with the S + Cu₂Mo₆S₈ composite.

これらの結果は、硫黄が室温でリチウムイオン電池の正極材料として機能することを示すものであり、今後の展開が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

- (1) 鳥居祐一・町田信也・重松利彦、「メカニカルミリング法によるマグネシウムイオン伝導性 MgI₂-MgPS₃ 系非晶質体の合成」、粉体粉末冶金協会平成 19 年度春季年会、(平成 19 年 6 月 7 日) 早稲田大学国際会議場。

- (2) 中嶋祥一・町田信也・重松利彦、「LiMS₂(M=Al, Ga, Bi)-Li₄GeS₄ 系非晶質材料のリチウムイオン伝導特性」、粉体粉末冶金協会平成 19 年度春季年会、(平成 19 年 6 月 7 日) 早稲田大学国際会議場。

[図書] (計 3 件)

- (1) 足立吟也 他編、(町田信也 分担執筆)、化学同人、「現代無機材料科学」(2007)、総ページ 219、分担箇所 p105-p113。
- (2) 藤野 茂 他著、(町田信也 分担執筆) 情報機構、「ガラスの加工技術と製品応用」(2009)、総ページ 618、分担箇所 p540-p547。
- (3) 出来成人 他編著、(町田信也 分担執筆)、朝倉書店、「役に立つ化学シリーズ 3 無機化学」(2009)、総ページ 219、分担箇所 p41-p75。

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

なし

○取得状況 (計 0 件)

なし

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

町田 信也 (MACHIDA NOBUYA)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：10190381

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし