

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24860075

研究課題名(和文) 放電プラズマプロセスによる次世代二次電池用コンポジット電極の創製

研究課題名(英文) Preparation of composite electrode for next generation secondary batteries by SPS process

研究代表者

作田 敦 (SAKUDA, ATSUSHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・研究員

研究者番号：30635321

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：リチウム-硫黄二次電池の実用化には、カーボン-硫黄複合体の高性能化が必要である。本研究では、通電焼結装置を用いて機能性カーボンの作製を試みた。また、メカニカルミリング法を用いて、電解液または固体電解質を用いる電池用の硫黄-カーボン複合体正極を作製した。長時間のメカニカルミリング処理で作製したカーボン-硫黄複合体は、エーテル系溶媒において、硫黄重量当たり約500 mAh g<sup>-1</sup>容量の充放電を示した。この手法で作製することで、容量は低減するが、硫黄成分の溶出が大幅に低減することが分かった。全固体電池用正極は、硫黄、カーボン、固体電解質に対してメカニカルミリング処理することで作製した。

研究成果の概要(英文)：The development of carbon-sulfur composite is important for lithium-sulfur secondary batteries. In this study, carbons for lithium-sulfur batteries were prepared using SPS apparatus. The carbon-sulfur composite electrodes were prepared by a mechanical milling process. The composite prepared by long time milling shows the reversible capacity of ca. 500 mAh g<sup>-1</sup>. The sulfur component of the composite was hardly soluble into the ether-based electrolyte. The composite electrodes for all-solid-state batteries were prepared by the mechanical milling of the mixture of sulfur, carbon, and solid electrolytes.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：全固体電池 リチウム-硫黄二次電池 固体電解質 通電焼結法

### 1. 研究開始当初の背景

長距離走行可能な電気自動車の実現のために、リチウムイオン二次電池の容量向上が求められている。硫黄正極は、正極材料の中で最大の理論容量を有しており、現在使用されている金属酸化物正極(LiCoO<sub>2</sub>など)の数倍の容量を有する電池が実現する。電解液を用いたリチウム-硫黄二次電池の研究は、ここ数年海外を中心に活発に行われている。電解液を用いた電池では、電解液中に硫黄成分が溶解することで急激な容量劣化を生じてしまうことが問題の一つとされている。一方で、近年の海外の研究では、硫黄成分の電解液への溶解を利用した機構での充放電を行っているものがほとんどである。電解液に硫黄を溶解させない充放電機構を有する硫黄系正極材料の開発は、重要な研究開発項目である。硫黄成分溶出抑制の根本的な解決策として、電解液を用いない全固体リチウム二次電池が期待されている。全固体リチウム二次電池分野は、日本の大学、公的研究機関、企業が世界に先立ち研究しており、日本が世界をリードしている状況にある。すでに、固体電解質のリチウムイオン伝導度は、電解液に匹敵するレベルに到達している。しかし、これまでの報告例では、主に金属酸化物の正極活物質(LiCoO<sub>2</sub>等)が用いられており、高容量化が期待できる硫黄を正極活物質として用いたものは数例のみである。硫黄を正極として用いた全固体電池の実用化に向けては、材料開発に基づく高性能化が必要とされている。

### 2. 研究の目的

通電焼結装置を用いた急速加熱を用いることで、機能性カーボンの作製を試みる。また、メカニカルミリング法を用いることで、電解液を用いたリチウム-硫黄二次電池、固体電解質を用いたリチウム-硫黄二次電池それぞれに合わせた硫黄-カーボン複合体正極を作製する。

### 3. 研究の方法

新材料開発プロセスとして、放電プラズマ焼結装置を用いたカーボン材料の作製に着目した。一般的な熱処理装置では、カーボン材料を合成する際の焼成条件の制御は極めて難しいが、本プロセスにおいては、昇温速度、温度、時間、反応雰囲気は制御可能である。また、電極複合体の作製には、メカニカルミリング法に着目した。硫黄とカーボン、または硫黄と固体電解質の間で、メカノケミカル反応を起こすことにより、新規な物性の発現を期待した。

### 4. 研究成果

#### (1) 通電焼結装置を用いた機能性カーボン材料の合成

原料粉末をカーボン製ダイス中に充填後、30 MPaの加圧下で通電による熱処理を行った。出発原料として、スクロースを用いてカー

ボンを作製した場合、スクロースが融解した上、分解反応で発泡してしまうため、ダイス内での合成が困難であることが分かった。その他の有機ポリマーを用いた際も、融解、発泡が課題になることが分かった。また、分解時に発生するガスによって、カーボン製のダイスにダメージが生じる可能性も示唆された。このため、有機ポリマーを予め熱処理し、部分的に分解させておくことを検討したが、この場合も、多孔性、高導電性、多硫化物の溶出抑制効果など、リチウム-硫黄二次電池用カーボン材料としての機能性の発現には至らなかった。

本研究では、通電焼結装置を用いたアセチレンブラックの高密度化の検討も行った。

アセチレンブラックをダイスに充填し、通電焼結装置を用いて、1000、5分間熱処理を行うことで得られた粉末は、通電処理前の原料粉末と比較して大きく体積が減少しており、タップ密度は、通電処理前の粉末が0.03 g/cm<sup>3</sup>であったものが、通電処理後には、0.15 g/cm<sup>3</sup>となっており、アセチレンブラック粉末の高密度化が確認された。



図1 得られたアセチレンブラック粉末

#### (2) 電解液を用いるリチウム-硫黄二次電池用カーボン-硫黄複合体正極の作製と評価

アセチレンブラックと硫黄を混合し、150 で熱処理または、ボールミル処理することで、カーボン-硫黄複合体を作製した。得られた複合体を用いて、リチウム-硫黄二次電池用電極を作製し、エーテル系溶媒を用いたセルにおいて、電極特性を評価した。図2に、熱処理によって作製したアセチレンブラックと硫黄の複合体を用いた電気化学セルの充放電曲線を示す。溶媒には、1 M LiTFSAを溶解させたエーテル系溶媒(DOL+DME)に0.1 MのLiNO<sub>3</sub>を添加したものをを用いた。容量約1000 mAh g<sup>-1</sup>の可逆な充放電が可能であった。LiNO<sub>3</sub>を添加しない場合は、多硫化物が電解液中に溶解し、レドックスシャトルが生じることで、充電が終了しなかった。LiNO<sub>3</sub>の添加の有無に関わらず、充放電後にセルを解体した際には、電解液が着色しており、電解液への多硫化物の溶出が確認された。

図3には、メカニカルミリング処理を長時間行うことで作製したアセチレンブラック-硫黄複合体を用いて作製した電気化学セ

ルの充放電曲線を示す。硫黄重量当たり約  $500 \text{ mAh g}^{-1}$  の容量を示す複合体が得られていることが分かる。このセルでは、エーテル系溶媒を用いており、かつ、 $\text{LiNO}_3$  を添加していないにも関わらず、高い充放電クーロン効率が確認された。また、充放電試験後に電池を解体した際にも、電解液への硫黄成分の溶出による着色は確認されなかった。さらに、充放電時の電流密度を変化させても、容量は大きく変わらないことから、アセチレンブラックと硫黄が、化学的に反応していることが示唆された。複合体重量当たりの容量は少ないが、電解液を用いるリチウム - 硫黄二次電池の高性能化に対して、重要な知見になる可能性がある。

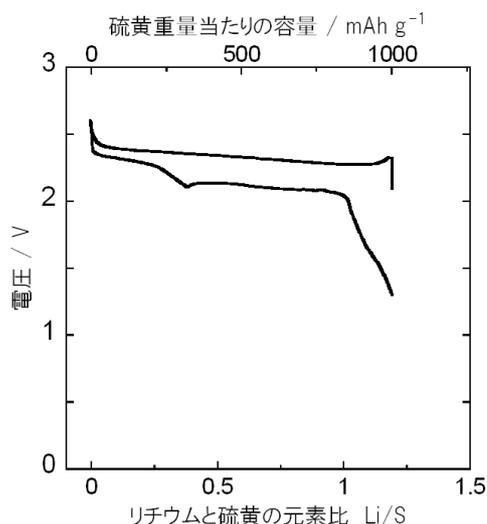


図2 熱処理で作製したアセチレンブラック - 硫黄複合体を用いて作製したセルの充放電曲線(溶媒:1 M LiTFSFSA (DOL+DME)、バインダー: PTFE)

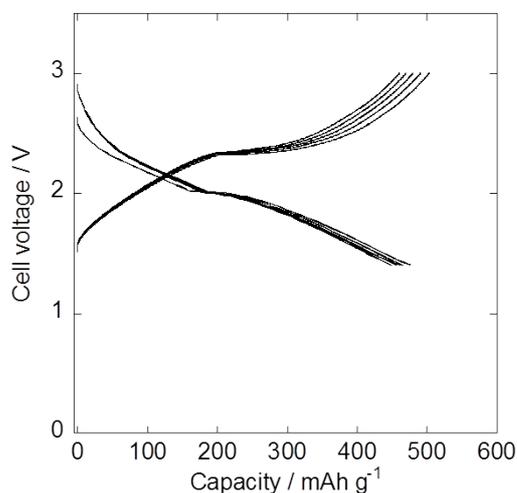


図3 メカニカルミリング処理で作製したアセチレンブラック - 硫黄複合体を用いて作製したセルの充放電曲線(溶媒:1 M LiTFSFSA (DOL+DME)、バインダー-PTFE)

### (3) 全固体電池を用いるリチウム - 硫黄二次電池用カーボン - 硫黄複合体正極の作製

硫化物系固体電解質を用いた全固体セルにおいてカーボン - 硫黄複合体の電極特性を評価するために、硫化物系固体電解質の合成方法の検討を行い、 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$  (mol%)、 $68\text{Li}_2\text{S} \cdot 7\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$  (mol%)、 $52.5\text{Li}_2\text{S} \cdot 17.5\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 30\text{LiI}$  (mol%) ガラスにおいて、それぞれ、室温で  $3 \times 10^{-4}$ 、 $2 \times 10^{-4}$ 、 $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  の導電率を確認した。

図4には、アセチレンブラック、硫黄、固体電解質を 25:25:50 の重量比で混合し、ボールミル処理を行うことで作製した全固体電池用電極複合体を用いた全固体電池の充放電曲線を示す。硫黄重量当たり、約  $1700 \text{ mAh g}^{-1}$  と硫黄の理論容量の充放電が確認された。充放電曲線が電解液系のセルと異なる点や、硫黄の理論容量を超える容量を示す全固体セルが確認されることより、硫黄と固体電解質、または、固体電解質とカーボンが反応して、一部電極活物質化していることが示唆された。

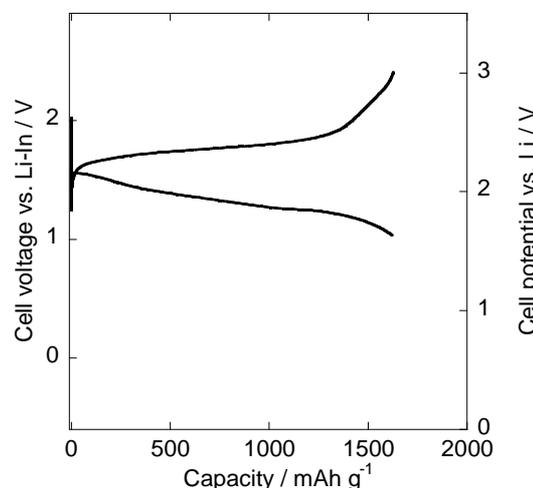


図4 アセチレンブラック - 硫黄 - 固体電解質複合体を用いて作製した全固体リチウム - 硫黄二次電池の充放電曲線(負極:Li-In合金)

図5には、同様の手法で作製した硫化リチウム、アセチレンブラック、固体電解質からなる全固体電池用電極複合体の充放電曲線を示す。硫化リチウムの重量当たり、約  $1600 \text{ mAh g}^{-1}$  の高い可逆容量が得られた。硫化リチウムの理論容量は、 $1166 \text{ mAh g}^{-1}$  であることから、固体電解質が、反応して電極活物質化していることが分かる。この電極複合体は、全固体電池において良好なサイクル性を有することから、固体電解質の一部電極化は、全固体リチウム - 硫黄二次電池の高性能化に有効な手法であると考えられる。

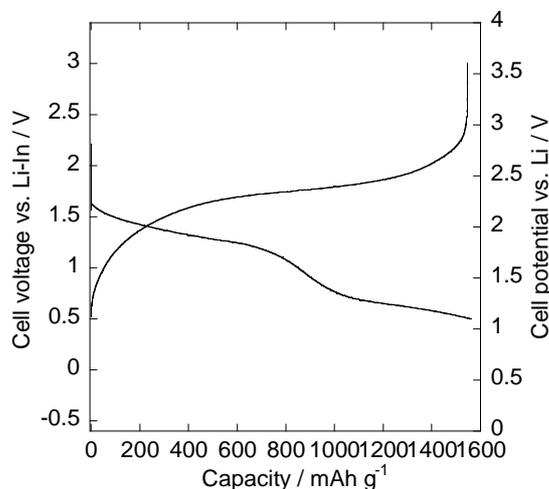


図5 アセチレンブラック - 硫化リチウム - 固体電解質複合体を用いて作製した全固体リチウム - 硫黄二次電池の充放電曲線(負極:Li-In合金)

#### 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2件)

A. Sakuda, N. Taguchi, T. Takeuchi, H. Kobayashi, H. Sakaebe, K. Tatsumi, Z. Ogumi, Composite positive electrode based on amorphous titanium polysulfide for application in all-solid-state lithium secondary batteries, Solid State Ionics, In press (DOI:10.1016/j.ssi.2013.09.044) (査読有)

伊東裕介, 作田 敦, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 高エネルギー密度を有するバルク型全固体リチウム二次電池の開発—硫化物系固体電解質薄膜のバルク型全固体電池への応用—, 化学工業 **64**(1), 49-56 (2014) (査読無)

〔学会発表〕(計2件)

作田 敦, 田口 昇, 竹内 友成, 栄部比夏里, 小林 弘典, 辰巳 国昭, 小久見善八, 多硫化チタン及び多硫化ニオブ系電極材料の作製, 第54回電池討論会(大阪国際会議場 2013.10.7)

作田 敦,  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  の作製と全固体電池への応用, 第3回電気化学研究会(産業技術総合研究所関西センター 2013.12.7)

〔図書〕(計1件)

作田 敦, 栄部 比夏里, 第15章 高エネルギー密度 Li-S 電池の課題と研究開発, リチウムイオン2次電池の革新技術と次世代2次電池の最新技術, 技術教育出版社, 2013年

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

作田 敦 (SAKUDA ATSUSHI)

産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー

研究部門・研究員

研究者番号: 30635321