

アルコールを原料とした有機硫黄系正極材料の電池特性

(産総研*, LIBTEC**) ○竹内友成***, 小島敏勝***, 蔭山博之***, 長井龍**, 太田璋**

Electrochemical properties of sulfur-carbon composite positive electrode materials prepared from primary alcohols

Tomonari Takeuchi***, Toshikatsu Kojima***, Hiroyuki Kageyama***, Ryo Nagai**, and Akira Ohta**

*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Midorigaoka 1-8-31, Ikeda, Osaka, 563-8577 Japan

**Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Center (LIBTEC), Midorigaoka 1-8-31, Ikeda, Osaka, 563-8577 Japan

New sulfur-carbon composite positive electrode materials were synthesized through sulfurizing primary alcohols, and their electrochemical properties were examined. The sulfur contents in the sulfurized alcohol composites (SAC) were more than 60 wt.%, and the Raman spectra exhibited the presence of S-S, C-S, and C-C bonds, and the C-C bonds mainly consisted of sp^3 components. The SAC positive electrode cells showed discharge capacities of more than $500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ in both using liquid electrolyte ($\text{LiPF}_6(\text{EC}+\text{DMC})$) and solid electrolyte ($75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$).

1. 緒言

単体硫黄は約 $1670 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ の高い理論容量を持つため、高容量で安価な次世代蓄電池用正極活物質として有望な材料の一つである。しかしながら、電子伝導性が低く、有機電解液を用いたセルにおいては充放電時に多硫化リチウムとして溶出し顕著なサイクル劣化を引き起こすなどの課題があった。そのため、硫黄を PAN やグラフェン、多孔性カーボンなど、各種炭素材料に担持して導電性を付与するとともに溶出を抑制する試みがなされてきた¹⁻³⁾。今回、我々は直鎖アルコールを原料に用い、硫黄と還元雰囲気下で熱処理することにより新規な硫黄-炭素複合体を作製し、その充放電特性を調べたので報告する。

2. 実験方法

直鎖アルコール ($1-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $n = 4 - 10$) 1g を硫黄粉末 5g に加え、窒素雰囲気下 400°C に加熱後、得られた粗生成物を粉砕し、更に窒素気流下 300°C で未反応の硫黄を除去することにより硫黄-炭素複合体 (sulfurized alcohol composite: SAC) を作製した。得られた SAC は、元素分析、XRD 測定、Raman 測定等を行うとともに、 $1\text{M LiPF}_6(\text{EC}+\text{DMC})$ 電解液を用い、対極金属リチウム、電流密度 $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ で $1.0 - 3.0\text{V}$ の範囲で充放電特性を評価した。併せて、固体電解質 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ を用い、正極材/固体電解質/InLi を積層して加圧成型することにより直径 10mm の全固体ペレット電池を作製し、電流密度 $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) で $0.4 - 3.5\text{V}$ の範囲で充放電特性を評価した。

3. 結果と考察

得られた SAC はいずれも黒色の粉末で、XRD 測定からは明瞭な回折ピークは認められなかった。元素分析の結果、いずれも 60 重量%以上の硫黄を含んでおり、炭素は約 35 重量%、水素は約 0.3 重量%の含有量で、酸素および窒素は検出限界以下であった。Raman 測定からは、アルコール原料に依らずいずれも類似のスペクトルが得られ、 $480, 1250, 1440 \text{ cm}^{-1}$ 近傍に認められるピークから S-S, C-S 及び C-C 結合の存在が示唆された。カーボン由来のピーク (D-, G-バンド) の解析⁴⁾から、C-C 結合は主に sp^3 結合を主体とするものであることが分かり (Fig. 1)、PAN 等を原料とする有機硫黄材料³⁾ (sp^2 結合が主体) とは異なることが明らかとなった。

得られた SAC サンプルの充放電特性については、有機電解液 $\text{LiPF}_6(\text{EC}+\text{DMC})$ を用いた通常のセルおよび固体電解質 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ を用いた全固体電池により評価した。いずれの SAC サンプルも $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上の初期放電容量を示したが、原料アルコールの炭素数 ($n(\text{C})$) に依存し、 $n(\text{C}) = 8 \sim 9$ において比較的高い容量を示すことが分かった。SAC の構造および充放電機構については、現在、S K 吸収端 XAFS 測定等を用いて解析を進めており、結果については当日発表する予定である。

参考文献

- 1) 幸 他, 繊維学会誌, **68**, 179 (2012).
- 2) X. Ji et al., *Nature*, **8**, 500 (2009).
- 3) J. Fanous et al., *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1169 (2013).
- 4) M. M. Doeff et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, A207 (2003).

謝辞 本研究は NEDO 「先進・革新蓄電池材料評価技術開発」委託研究により実施いたしました。関係各位に深く感謝致します。

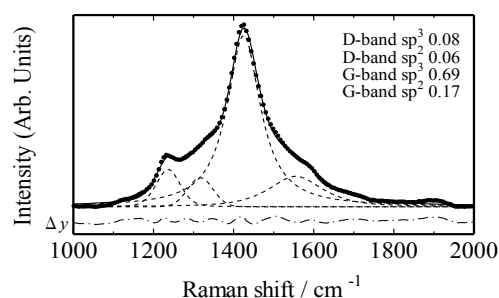


Fig. 1 Raman spectrum of SAC sample prepared from 1-nonanol. The profile was fitted by 4 components according to ref. 4.

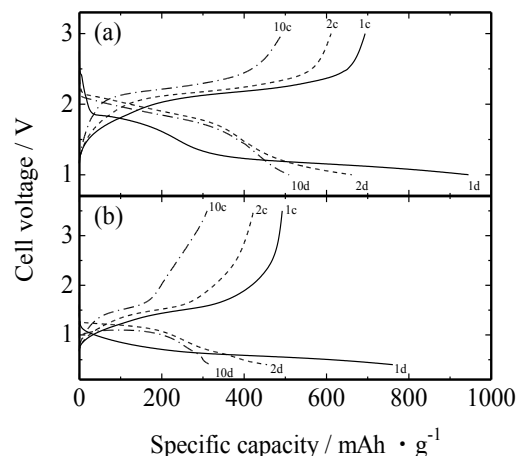


Fig. 2 Discharge and charge curves for the SAC (prepared from 1-nonanol) cells using (a) $\text{LiPF}_6(\text{EC}+\text{DMC})$ and (b) $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ electrolytes.