

低炭素社会の実現に向けた
技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく
イノベーション政策立案のための提案書

技術開発編

**リチウム / 硫黄二次電池を実現させるための
硫黄 / 炭素複合材料の設計**

平成 30 年 2 月

Sulfur/Carbon Composite Electrodes for Lithium-Sulfur Batteries

Strategy for Technology Development

Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action
toward Low Carbon Societies

国立研究開発法人科学技術振興機構
低炭素社会戦略センター

LCS-FY2017-PP-04

概要

従来のリチウムイオン電池で用いられるリチウムを含む酸化物などの正極材料は、蓄電容量が限られている。そこで、高いエネルギー密度を持つ二次電池を実現するために、硫黄正極が注目されている。硫黄正極の理論蓄電容量は 1,672mAh/g となり、従来の正極の理論容量の 6 倍以上である。しかし、その実用化に向けては、低い電導性、反応中間生成物の溶出など、多くの課題を解決しなければならない。本提案では、これらの課題解決が期待される硫黄/炭素複合電極の調査を行い、材料開発の指針を示した。

Summary

Application of the conventional lithium ion battery (LIB) for energy storage has been limited by its low specific energy density due to the low cathode capacity. As a promising cathode for achieving next-generation batteries with high energy density, sulfur is known to have a theoretical specific capacity as high as 1,672 mAh/g, as much as six times that of electrodes currently in use. However, there still remain many problems to be solved such as the low electrical conductivity, dissolution of the reaction intermediates and the large volume change in charge/discharge. In this proposal, sulfur/carbon composite electrodes developed for lithium-sulfur batteries were reviewed to reveal a direction for electrode material development.

目次

概要

1. 緒言	1
2. リチウム硫黄電池の原理と正極の課題	1
3. 硫黄/炭素複合電極の研究動向	2
4. 今後の展望	4
5. 政策立案のための提案	4
参考文献	5

1. 緒言

リチウムイオン電池は、これまで 10 年以上、携帯電話やパソコンなどの民生用蓄電池として広く使われてきた。しかし、環境問題を改善するエネルギー技術として、自動車への応用や、太陽電池などの自然エネルギーの貯蔵デバイスへの応用のためには、エネルギー密度の向上、コストの低減などの課題が残されている。その中で、次世代型蓄電池として期待されるデバイスの中で、リチウム硫黄二次電池が挙げられている。リチウムイオン電池の蓄電容量が理論限界に達している中で、その 6~7 倍以上の高い理論エネルギー密度を有するリチウム硫黄電池の研究開発が注目されている。硫黄正極の理論蓄電容量は 1,672mAh/g となり、従来の正極の理論容量の 6 倍以上である。その一方、リチウム硫黄電池にも、低い電導性、反応中間生成物の溶出、充放電に伴う体積変化など、克服しなければならない多くの課題がある。国のプロジェクトでも、「全固体電池」や「正極不溶型リチウム-硫黄電池」等の実用化に向けた基礎・基盤研究を推進するものが数多く見られる。リチウム硫黄電池の研究開発における、負極での Li 金属デンドライトの形成などの安全性の問題から、固体電解質のイオン電導性や安定性、正極での硫黄の電導性や安定性など様々な問題の中で、本稿では正極での硫黄の電導性や安定性を克服するための研究として、硫黄と炭素材料の複合電極に焦点を当て、その研究開発動向をまとめ、これからの展望を述べることを目的とする。

2. リチウム硫黄電池の原理と正極の課題

図 1 に現行のリチウムイオン電池とリチウム硫黄電池の原理や課題を示す。

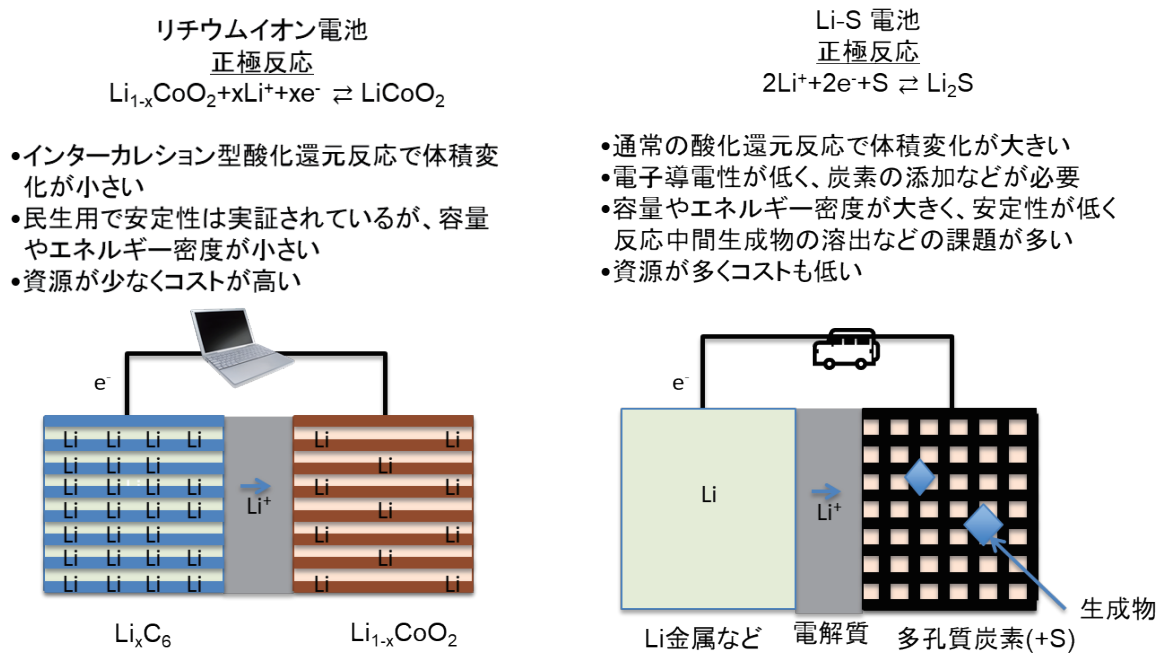


図 1 現行のリチウムイオン電池とリチウム硫黄電池の原理や課題の比較

リチウム硫黄電池は、正極、負極、電解液から構成されており、電池の理論エネルギー密度 E は、両電極の電極容量密度 (C_a および C_c) と電池電圧 ($V_c - V_a$) の積を、電極容量密度の和で割ったもので計算される ($E = C_a C_c (V_c - V_a) / (C_a + C_c)$)。軽量なリチウム (Li) と硫黄 (S) から構成されているリチウム硫黄二次電池は、従来のリチウムイオン電池の 6~7 倍の高い理論エネルギー密度

を有する。しかし、克服すべき課題が数多くあり、その中でも正極の S が Li^+ と反応（放電）をし、硫化リチウム (Li_2S) を生成する過程において、反応中間生成物である多硫化リチウム (Li_2S_x ($x=4,6,8$)) が有機電解液に溶出するという問題が、正極の容量の大きさや安定性を左右する。また、S や Li_2S は絶縁体であるため、反応に必要な電子やイオンの引き渡しが困難であり、炭素などの材料による伝導ネットワークの形成が不可欠である。これらの問題を解決するために、電解質の固体化（ポリマー系、酸化物系、硫化物系など）、硫黄電極の固溶体化 ($\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}$ など)、硫黄電極の複合化、すなわち、硫黄電極を電気伝導性の高い多孔質材料で囲み、反応中間生成物の流出や拡散を妨げると同時に電子やイオンの伝導ネットワークを確保するなど、様々な研究がなされている。

3. 硫黄/炭素複合電極の研究動向

硫黄/炭素複合電極は、硫黄の電気伝導性の低さを改善するだけではなく、反応中間生成物の溶出を抑える効果も期待されている。これまでの研究から nm オーダーの細孔構造を持つ炭素に硫黄を担持すると、溶出反応が抑制され、サイクル特性が向上すると報告されてきた。また、これらの反応中間生成物の拡散を抑制できる官能基の導入が、容量の向上につながることも考えられる。つまり、硫黄/炭素複合正極の理想的な構造として、適当な細孔を持つ薄い炭素シェルで硫黄を被覆し、少量の炭素で電子や電解質のネットワークを構築するものが考えられる。近年、カーボンナノチューブ (CNT) やグラフェンを用いた研究が多く報告されており、本稿ではいくつかの例を表 1 にまとめる。これらの報告により、硫黄と炭素との複合効果として、電気伝導性の向上だけではなく、反応中間生成物を捕え、流出による自己放電を防げる効果が認められている。CNT の場合は様々な直径（数ナノ～数十ナノ）のものがあり、硫黄が閉じ込められる場合の Li^+ との反応が興味深い、現状ではチューブ内への担持ができていない。一方で、グラフェンやその他の多孔質炭素は、構造の制御が困難だと思われるが、炭素を少量に抑えることが可能であり、硫黄の担持量も多く、その結果容量密度も高い。

表 1 硫黄/炭素複合正極の材料、作製方法および性能評価

材 料		作製方法	性能評価
CNT 1	S-MWCNT ¹⁾ 文献[1]	MWCNT→酸化・真空濾過 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{HCl}$) →硫黄溶液析出	100 サイクルの平均 : 852 (1C), 716 (2C), 648 (3C) Wh kg^{-1}
CNT 2	S-CNT 文献[2]	MWCNT→酸処理 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$)→濾過→熔融硫黄に浸漬	900～520mAh g^{-1} (0.1C～2C)
CNT 3	S-MWCNT 文献[3]	MWCNT→硫黄に浸漬、VACNT ²⁾ と混ぜる	995mAh g^{-1} at 0.05C
CNT 4	S-PCNT ³⁾ 文献[4]	CNT→空気で酸化(550℃)→硫黄溶液(エタノールと水)に浸す	硫黄 50%→1,077～847mAh g^{-1} 硫黄 60%→1,088～745mAh g^{-1} 硫黄 70%→912～655mAh g^{-1} (0.4C～5C)

¹⁾ S-MWCNT, Sulfur-multi-wall CNT.

²⁾ VACNT, Vertically aligned CNT.

³⁾ S-PCNT, Sulfur-porous CNT.

表 1 硫黄/炭素複合正極の材料、作製方法および性能評価（続き）

材 料		作製方法	性能評価
CNT 5	S-SACNT ⁴⁾ 文献[5]	SACNT→硫黄溶液（溶剤エタノール）に浸漬	硫黄 50% 1,088mAh g ⁻¹ at 1C
CNT 6	S/N-CNT ⁵⁾ 文献[6]	N-CNT→硫黄懸濁液と混ぜる→真空濾過	1,267mAh g ⁻¹ at 0.2C 807mAh g ⁻¹ at 0.2C (100 th サイクル)
CNT 7	S/DPAN ⁶⁾ /MWCNT 文献[7]	MWCNT と S/PAN 混ぜる→真空濾過でバッキーペーパーに作製	1,457mAh g ⁻¹ (2 nd サイクル), 1,250mAh g ⁻¹ (260 サイクル後), at 0.2C
Graphene 1	GS ⁷⁾ /S 文献[8]	グラフェン→Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O/HCl に分散→真空濾過	600mAh g ⁻¹ at 0.1C 402mAh g ⁻¹ at 0.1C (100 サイクル後)
Graphene 2	GO ⁸⁾ -S 文献[9]	酸化グラフェン→Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O/HCl に分散→成膜	1,302mAh g ⁻¹ (初期), 978mAh g ⁻¹ (200 サイクル後), at 0.1C
Graphene 3	GO-S 文献[10]	酸化グラフェン→Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O/HCl に分散→凍結乾燥	740mAh g ⁻¹ , 580mAh g ⁻¹ (500 サイクル後), at 0.9C
Graphene 4	GO-S 文献[11]	酸化グラフェン→硫黄ナノ粒子と混ぜる→凍結乾燥→プレス	1,317mAh g ⁻¹ at 2 nd サイクル 889mAh g ⁻¹ at 200 th サイクル
Porous Carbon 1	LRC/S Lotus root-like multichannel carbon 文献[12]	PAN/PS ⁹⁾ ペーパー→炭化→硫黄パウダーと加熱→EFG ¹⁰⁾ 溶液に浸漬	1,215mAh g ⁻¹ , 950mAh g ⁻¹ (200 サイクル後)
Porous Carbon 2	Sulfur encapsulated graphene-modified mesoporous carbon nanofiber (S/G/NPCF ¹¹⁾)文献[13]	硫黄を SiO ₂ /G/NPCF に充填	558mAh g ⁻¹ at 5C, 427mAh g ⁻¹ at 5C (500 サイクル後)
Porous Carbon 3	Nano Li ₂ S on carbon paper 文献[14]	Li ₂ S/ chitosan(CTS)溶液をペーパーにドロップする。加熱(100℃)、炭化(600℃)、高温(820℃)によって作製	820mAh g ⁻¹ at 0.1C, 430mAh g ⁻¹ at 0.1C (100 サイクル後)
Porous Carbon 4	S/Carbonized bacterial cellulose (CBC) 文献[15]	炭化された BC を用いて S/CS ₂ 溶液に浸漬することによって作製	976mAh g ⁻¹ , 620mAh g ⁻¹ (300 サイクル後)

⁴⁾ S-SACNT, Sulfur-superaligned CNT.

⁵⁾ N-CNT, Nitrogen-doped CNT.

⁶⁾ DPAN, Dehydrogenated polyacrylonitrile.

⁷⁾ GS, Graphene sheets.

⁸⁾ GO, Graphene oxide.

⁹⁾ PS, Polystyrene.

¹⁰⁾ EFG, Ethylenediamine-functionalized reduced graphene oxide.

¹¹⁾ NPCF, Graphitized nitrogen-doped mesoporous carbon nanofiber.

これらの既往研究[1]-[15]に報告された複合電極中の硫黄含有量(wt%)と電極容量をまとめた結果を、図 2 に示す。最高は 80%程度の硫黄担持で硫黄の容量が 1,000mAh/g を超えているが、電極容量に換算すると 1,000mAh⁻¹ 弱となり、耐久性の検討もまだ十分なされていない。

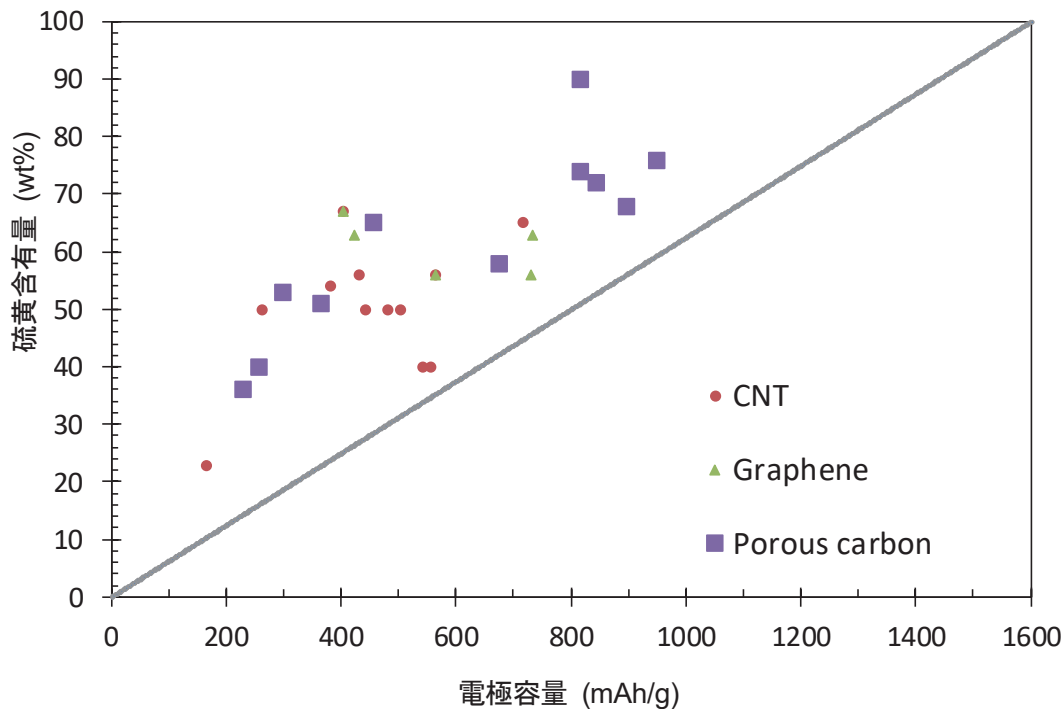


図 2 複合電極中の硫黄含有量(wt%)と電極容量のまとめ[1]-[15]

4. 今後の展望

以上、硫黄/炭素複合化電極の動向を踏まえて、硫黄/炭素複合正極の理想的な構造として、適当な細孔を持つ薄い炭素シェルで硫黄を被覆し、少量の炭素で電子や電解質のネットワークを構築する構造が考えられる。大容量かつ安定性の高い電極の実現には、構造を制御した炭素を用いて、基礎的な現象を理解した上で、化学工学的な解析によって最適化をする必要がある。そのために、反応中間生成物の流出を抑えられる細孔や官能基の検討、カーボンナノチューブやグラフェンなどの炭素層の欠陥や細孔を制御するプロセスの開発、硫黄の組成を高めるために、炭素と硫黄の相互作用を強くする官能基や欠陥構造の導入、またその複合プロセスの検討が重要であると考えられる。

5. 政策立案のための提案

本稿では硫黄/炭素複合正極の研究開発に着目し、調査を行った。その結果、現状では大容量の実現を中心に、ナノ構造を持つカーボンナノチューブやグラフェン、テンプレートで作製したメソポラスカーボンなどとの複合化に関する研究が多数あり、その目的は電子電導性の向上のみならず、反応中間生成物の流出を抑える狙いもある。今後、リチウム硫黄電池を普及させるためには、以下のように、硫黄と炭素の相互作用の強化、複合電極の構造の最適化、長期安定性についてさらなる研究開発が必要であると考えられる。

■硫黄と炭素の相互作用の強化

硫黄の利用率の向上及び大容量化をするためには、硫黄含有率が高く、かつ分散性のよい電極を作る必要があり、多くの硫黄を担持するためには、硫黄と炭素の相互作用を強くすることが重要である。例えば、炭素に酸素官能基や欠陥などを導入する場合の硫黄担持率、分散性に関する研究が重要である。

■複合電極の構造の最適化

放電時の硫黄とリチウムの反応中間生成物の溶出・流出を抑制するために、細孔を制御した構造を用いた検討が必要である。反応中間生成物の流出を抑えられる細孔や官能基の検討、カーボンナノチューブやグラフェンなどの炭素層の欠陥や細孔制御プロセスの開発などが挙げられる。特にカーボンナノチューブのチューブ内に硫黄を充填する場合には、壁に細孔の形成が不可欠である。つまり、硫黄/炭素複合正極の理想的な構造として、適当な細孔を持つ薄い炭素シェルで硫黄を被覆し、少量の炭素で電子や電解質のネットワークを実現させるために、炭素の構造制御の研究が重要である。

■長期安定性

現状では初期容量を大容量化する研究がほとんどであり、安定性についての検討がまだ少ない。安定性を保つ構造の検討が重要であり、体積の変化を考慮し、最適な空隙を確保した上での電子伝導パスの確保や反応中間生成物の流出の制御に向けて、総合的な構造の最適化を行う必要がある。

参考文献

- [1] Y.-S. Su, Y. Fu, and A. Manthiram, "Self-weaving sulfur-carbon composite cathodes for high rate lithium-sulfur batteries," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol.14, no. 42, p.14495, 2012.
- [2] K. Jin, X. Zhou, L. Zhang, X. Xin, G. Wang, and Z. Liu, "Sulfur/carbon nanotube composite film as a flexible cathode for lithium-sulfur batteries," *J. Phys. Chem. C*, vol.117, no.41, pp.21112–21119, 2013.
- [3] Z. Yuan et al., "Hierarchical free-standing carbon-nanotube paper electrodes with ultrahigh sulfur-loading for lithium-sulfur batteries," *Adv. Funct. Mater.*, vol.24, no.39, pp.6105-6112, 2014.
- [4] L. Sun et al., "Sulfur embedded in a mesoporous carbon nanotube network as a binder-free electrode for high-performance lithium-sulfur batteries," *ACS Nano*, vol.10, no.1, pp.1300-1308, 2016.
- [5] L. Sun et al., "Sulfur nanocrystals confined in carbon nanotube network as a binder-free electrode for high-performance lithium sulfur batteries," *Nano Lett.*, vol.14, no.7, pp.4044-4049, 2014.
- [6] Y. Zhao et al., "A Free-Standing Sulfur/Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Electrode for High-Performance Lithium/Sulfur Batteries," *Nanoscale Res. Lett.*, vol.10, no.1, p.450, 2015.
- [7] A. Mentbayeva et al., "High performance freestanding composite cathode for lithium-sulfur batteries," *Electrochim. Acta*, vol.217, pp.242-248, 2016.
- [8] J. Jin et al., "Flexible self-supporting graphene-sulfur paper for lithium sulfur batteries," *RSC Adv.*, vol.3, no.8, p.2558, 2013.
- [9] J. Cao et al., "A Flexible Nanostructured Paper of a Reduced Graphene Oxide-Sulfur Composite for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries with Unconventional Configurations," *Adv. Mater.*, vol.28, no.43, pp.9629-9636, 2016.
- [10] C. Lin et al., "A facile synthesis of three dimensional graphene sponge composited with sulfur nanoparticles for flexible Li-S cathodes," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol.18, no.32, pp.22146-22153,

2016.

- [11] C. Wang, X. Wang, Y. Wang, J. Chen, H. Zhou, and Y. Huang, “Macroporous free-standing nano-sulfur/reduced graphene oxide paper as stable cathode for lithium-sulfur battery,” *Nano Energy*, vol.11, pp.678-686, 2015.
- [12] Z. Li, J. T. Zhang, Y. M. Chen, J. Li, and X. W. (David) Lou, “Pie-like electrode design for high-energy density lithium-sulfur batteries,” *Nat. Commun.*, vol.6, p.8850, 2015.
- [13] X. Song et al., “A high strength, free-standing cathode constructed by regulating graphitization and the pore structure in nitrogen-doped carbon nanofibers for flexible lithium-sulfur batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol.5, no.15, pp.6832-6839, 2017.
- [14] D. H. Wang et al., “Conversion from Li_2SO_4 to $\text{Li}_2\text{S}@C$ on carbon paper matrix: A novel integrated cathode for lithium-sulfur batteries,” *J. Power Sources*, vol.331, pp.475-480, 2016.
- [15] Y. Huang et al., “Flexible cathodes and multifunctional interlayers based on carbonized bacterial cellulose for high-performance lithium-sulfur batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol.3, no.20, pp.10910-10918, 2015.

低炭素社会の実現に向けた
技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく
イノベーション政策立案のための提案書

技術開発編

リチウム / 硫黄二次電池を実現させるための
硫黄 / 炭素複合材料の設計

平成 30 年 2 月

Sulfur/Carbon Composite Electrodes for Lithium-Sulfur Batteries
Strategy for Technology Development,
Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action
toward Low Carbon Societies,
Center for Low Carbon Society Strategy,
Japan Science and Technology Agency,
2018.2

国立研究開発法人科学技術振興機構 低炭素社会戦略センター

本提案書に関するお問い合わせ先

- 提案内容について・・・低炭素社会戦略センター 特任研究員 脇 慶子 (Keiko WAKI)
- 低炭素社会戦略センターの取り組みについて・・・低炭素社会戦略センター 企画運営室

〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 サイエンスプラザ4 階
TEL : 03-6272-9270 FAX : 03-6272-9273 E-mail : lcs@jst.go.jp
<https://www.jst.go.jp/lcs/>

© 2018 JST/LCS

許可無く複写・複製することを禁じます。
引用を行う際は、必ず出典を記述願います。
