硫黄系電池の現状と可能性　～金属多硫化物を例に～

（産業技術総合研究所）○倉谷 健太郎

Current status and possibility of sulfide-based batteries ~Metal polysulfides as examples~

(*Research Institute of Electrochemical Energy, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) ○Kentaro Kuratani

To develop the secondary batteries with higher energy density than lithium-ion batteries, sulfur-based materials which exhibit high charge/discharge capacity have attracted much attention. However, sulfur itself is an insulator, so that, large amount of carbon materials is required to prepare the electrodes with enough electron conductivity. Simultaneously, lithium polysulfide, which is an intermediate product, dissolves in the electrolyte during charging and discharging.

We have suggested the application of metal polysulfides and developed various kinds of metal polysulfides such as Li_8FeS_5 and TiS_4 to overcome these problems. These materials showed more than 600 mAh/g of charge/discharge capacity around 2 V (vs. Li^+/Li). UV-Vis measurement also unveiled that the dissolution of polysulfides was successfully suppressed. Moreover, we have found that it is possible to assemble the cells exceeding 500 Wh/kg of gravimetric energy density with using 20 Ah-class pouch-cells in NEDO RISING2 Pj.

More recently, we developed metal polysulfides with high lithium contents and applied to sulfide-based all-solid-state batteries as positive electrode active materials in NEDO SOLiD-EV Pj. The full-cells constructed by these metal polysulfides and silicon achieved more than 800 Wh/L of volumetric energy density.

In this presentation, we will discuss the current status and possibility of sulfur-based batteries by using metal polysulfides as examples.

Keywords : Metal Polysulfides; High Energy Density; Dissolution; Cycle Properties; Electron/Ion Pass in the Electrode

リチウムイオン電池を超える高エネルギー密度を有する二次電池の実現に向けて、高容量を有する硫黄系材料が注目されている。しかしながら、硫黄自体絶縁性が高いため、十分な電子伝導度を有する電極作製のために多量の炭素材料を必要とすると同時に、中間生成物である多硫化リチウムが充放電中に電解液中へ溶解するといった課題がある。

我々は、硫黄と遷移金属を化学的に複合化させることで多硫化リチウム溶出の抑制さらには電子伝導性の付与も可能ではないかと考え、Li_8FeS_5[1)]や TiS_4[2)]といった遷移金属多硫化物を多く提案してきた。実際に TiS_4 および TiS_2/S の複合体をそれぞれ 1 M LiTFSA/DOL:DME (50:50 in vol.%)電解液中で充放電させた後の電解液に対し UV-Vis 測定を施したところ、図 1 にある通り TiS_2/S の複合体においては溶解した多硫化物に起因する吸収ピークがみられるのに対し、TiS_4ではこのような吸収はほとんど見られず硫黄成分の溶解が抑制されているのがわかる。さらにこれら金属多硫化物は 2V 領域で 600 mAh/g を超える高容量を有しており、NEDO RISING2 において 20Ah 級ラ

© The Chemical Society of Japan

ミネートセルで 500 Wh/kg を超える電池が構築可能であることを見出してきた [3]。

最近では、NEDO SOLiD-EV においてリチウム含有量を増加させた金属多硫化物を新たに提案 [4]するとともに硫化物系全固体電池の正極材料として適用し、Si 負極と組み合わせたフルセルにおいて 60℃作動下で 800 Wh/L を超えるエネルギー密度も実証している(図 2 参照)[5]。同時に、固体電池中における充放電機構解明 [6]や発熱挙動の把握 [7]などにも取り組んでいる。

本講演では、硫黄系電池の現状と今後の可能性について、これら金属多硫化物を例にとり議論したい。

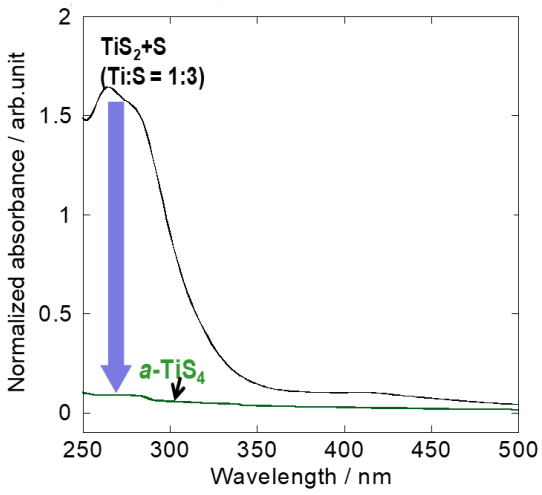

図 1 TiS_4 および TiS_2/S を充放電させた電解液の UV-Vis スペクトル

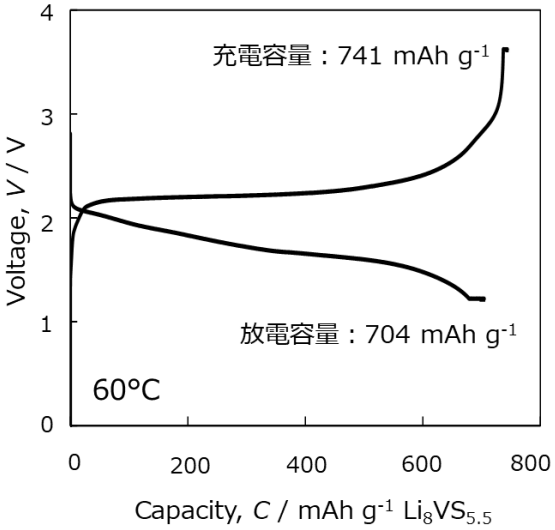

図 2 硫化物系全固体電池における $Li_8VS_{5.5}$/Si フルセルの充放電曲線

本研究は NEDO「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2, P16001)」ならびに「先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第 2 期)(SOLiD-EV, JPNP18003)」の委託を受けて実施された。関係各位に深く感謝する。

1) T. Takeuchi, H. Kageyama, K. Nakanishi, M. Ogawa, T. Ohta, A. Sakuda, H. Sakaebe, H. Kobayashi, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A1745.
2) A. Sakuda, N. Taguchi, T. Takeuchi, H. Kobayashi, H. Sakaebe, K. Tatsumi, Z. Ogumi, *Electrochem. Comm.* **2013**, *31* 71.
3) 「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発」事後評価事業原簿(公開版) (2021)
4) M. Otoyama, T. Takeuchi, N. Taguchi, K. Kuratani, H. Sakaebe, *ECS Advances* submitted
5) 鰐渕、佐野、川本、乙山、竹内、倉谷、栄部　第 63 回電池討論会要旨集 2E10 (2022)
6) 乙山、竹内、橘田、石田、田口、鰐渕、佐野、川本、倉谷、栄部　第 63 回電池討論会要旨集 2E11 (2022)
7) 栄部、乙山、倉谷、鰐渕、佐野、川本　第 63 回電池討論会要旨集 2E12 (2022)

© The Chemical Society of Japan