

# 硫黄系二次電池

横浜国立大学 工学研究院

准教授 獨古 薫

横浜国立大学 工学研究院

教授 渡邊 正義

# 従来技術とその問題点

近年、携帯電話端末の普及や、環境問題に対応した電気自動車やハイブリッド電気自動車の研究開発に伴い、高容量の二次電池が要望されている。リチウム二次電池よりさらに高容量の二次電池として、アルカリ金属を負極、硫黄を正極としたアルカリ金属－硫黄電池が注目されている。硫黄は理論容量が $1670\text{mAh/g}$ 程度であり、従来のリチウム二次電池の正極活物質である $\text{LiCoO}_2$  (約 $140\text{mAh/g}$ )より理論容量が10倍程度高いと共に、低コストで資源が豊富であるという利点がある。しかし、下記の問題があり、アルカリ金属－硫黄二次電池は広く利用されるまでには至っていない。

- 電池の充放電時に、硫黄系正極で生成する多硫化物イオン(ポリスルフィド $\text{S}_n^{2-}$ ;  $12 \leq n \leq 8$ )が電解液へ溶出してしまう。
- 電池の充放電時に、電池内部で副反応が生じてクーロン効率(放電容量/充電容量)が低下する。
- 電池の充放電の繰り返しによって、放電容量が大幅に低下し、電池寿命が短い。

# 新技術の特徴・従来技術との比較

- イオン液体(常温溶融塩)や溶融グライムーアルカリ金属塩錯体を、電池の電解質として用いることにより、従来技術の問題点であった多硫化物イオンの電解液への溶出を抑制することに成功。
- 本技術の適用により、従来のアルカリ金属－硫黄二次電池と比較して、下記の点が改善された。
  - 電池の充放電時の副反応が抑制されクーロン効率(放電容量/充電容量)が向上
  - 電池の充放電の繰り返しによる放電容量の低下を抑制
  - 電池の長寿命化
- 本技術の適用により、下記の利点がある。
  - 従来のリチウム二次電池よりも、大容量で高エネルギー密度な電池を製造できる。
  - 低コストで資源が豊富な硫黄を電池の正極として用いることができるため、従来のリチウム二次電池と比較して、電池の製造コストが低減されることが期待される。

# 実証データ① リチウムー硫黄電池

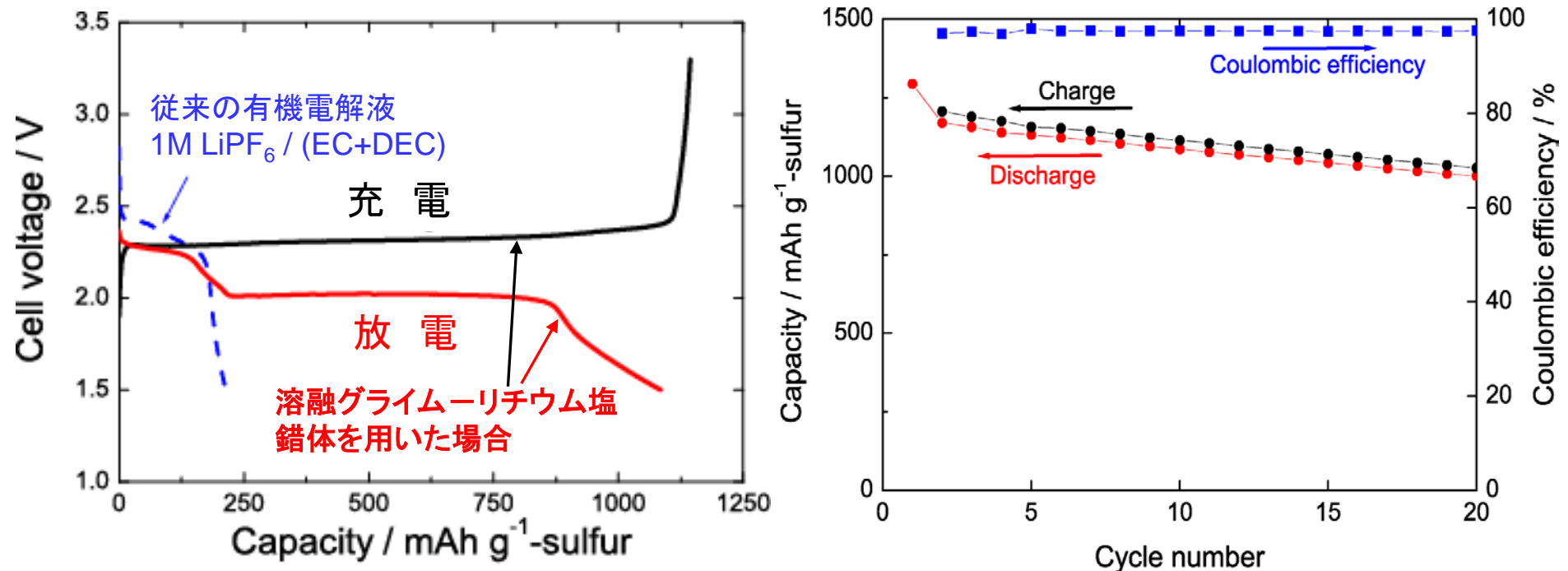
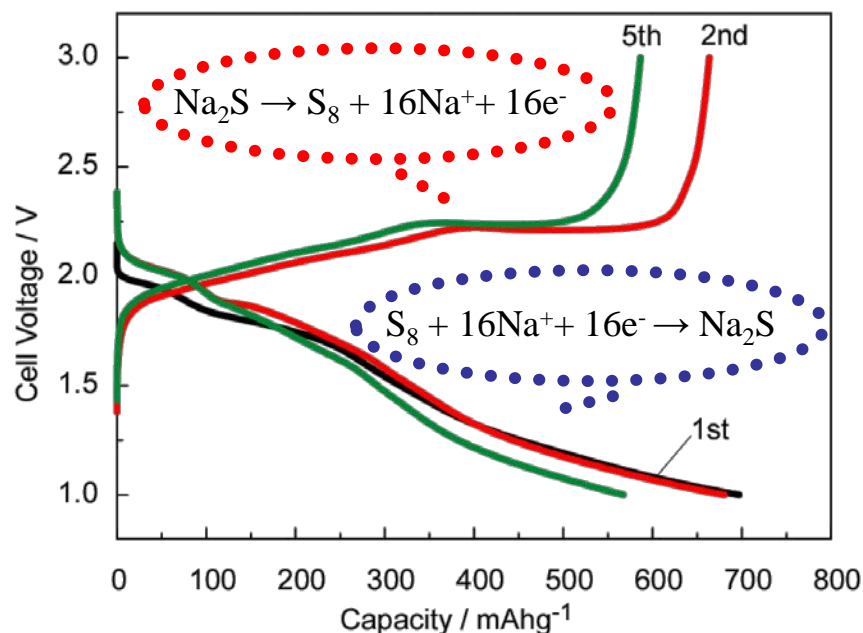


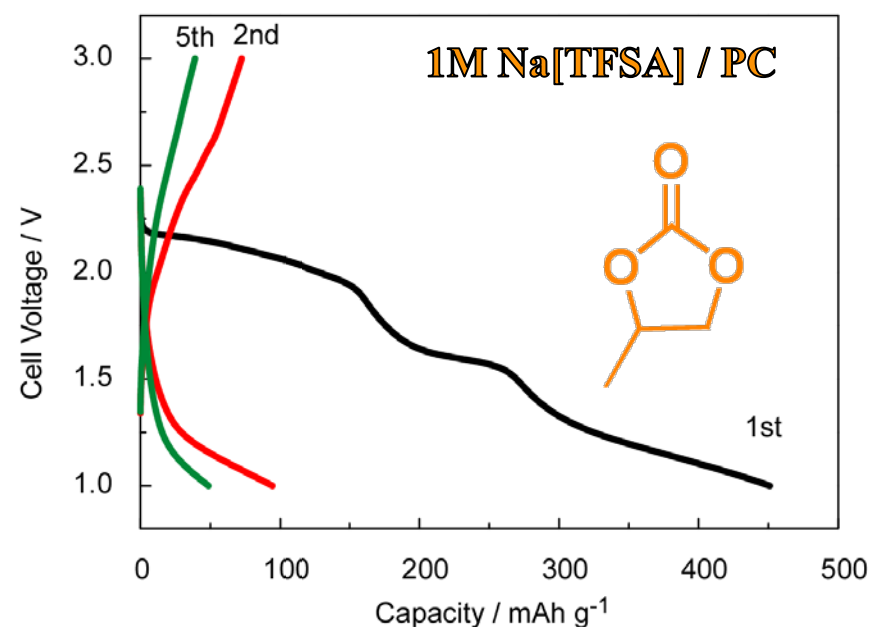
図 (左)リチウムー硫黄電池の定電流充放電曲線. (右)リチウムー硫黄電池の充放電サイクル安定性(容量およびクーロン効率).

- 従来の有機電解液を用いると、リチウムー硫黄電池の放電容量は小さく、充放電を繰り返すことができない。
- 融融グライムーリチウム塩錯体を電解質に用いることにより、1000 mA h g<sup>-1</sup>以上の充放電容量を達成。
- 良好な充放電サイクル安定性と高クーロン効率を達成
- 1000 Ah/kg x 2 V x 0.25 (scale factor) = 500 Wh/kg 電池実現の可能性！！

# 実証データ② ナトリウム-硫黄電池



イオン液体を電解質としても用いたナトリウム-硫黄電池の定電流充放電曲線(30°C).



従来の有機電解液を用いたナトリウム-硫黄電池の定電流充放電曲線(30°C).

- イオン液体を電解質として用いることにより、ナトリウム系二次電池の正極活物質としても、硫黄を用いることができる。(従来の有機電解液を用いるとナトリウム-硫黄電池は充放電できない。)
- イオン液体を電解質として用いることにより、Na-S電池の常温作動が可能になった。
- 従来の固体電解質を用いたNa-S電池の作動温度(300~350°C)と比較して、低温作動が可能。
- ただし、イオン液体を電解質としても用いたナトリウム-硫黄電池の充放電サイクル安定性には課題が残る。

# 想定される用途

- 電気自動車用蓄電デバイス
- 電力貯蔵用蓄電デバイス
- 携帯機器用電池

# 実用化に向けた課題

- リチウムー硫黄二次電池については、充放電サイクル安定性は良好である。しかし、ナトリウムー硫黄二次電池については、充放電サイクル安定性に課題が残る。現在、硫黄正極の作製技術の改善により解決を図っている。
- 現時点では、アルカリ金属負極（金属リチウムおよび金属ナトリウム）を用いてラボスケールの試験を行っている。しかし、金属負極を用いると、充放電時にデンドライト析出が問題となる可能性がある。
- 実用化に向けて、電池の安全性試験なども行う必要がある。

# 企業への期待

- 電池製造技術を有する企業との共同研究を希望。
- 独自の電解質（リチウム塩やナトリウム塩）、およびイオン液体を製造する技術を有する企業との共同研究も歓迎。
- また、硫黄および硫化物の有効利用および電池分野への展開を考えている企業にも、本技術の導入が有効と思われる。



# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : アルカリ金属-硫黄系二次電池
  - 出願番号 : 特願2011-222623(特開2012-109223)
  - 出願人 : 国立大学法人横浜国立大学
  - 発明者 : 渡邊正義、獨古薫、立川直樹、朴俊佑、高嶋絵里子、山内健人
- 
- 発明の名称 : 硫黄系二次電池
  - 出願番号 : 特願2012-061696
  - 出願人 : 国立大学法人横浜国立大学
  - 発明者  
理沙 : 獨古薫、渡邊正義、立川直樹、吉田和生、土屋瑞穂、張本龍司、野澤
- 
- 発明の名称 : アルカリ金属-硫黄系二次電池及び二次電池用電解液
  - 出願番号 : 特願2012-153485
  - 出願人 : 国立大学法人横浜国立大学
  - 発明者  
理沙 : 獨古薫、渡邊正義、立川直樹、吉田和生、土屋瑞穂、張本龍司、野澤

# 産学連携の経歴

- 2007年-2011年 NEDO次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発に採択(代表:渡邊正義)
- 2011年- JST先端的低炭素化技術開発(ALCA)に採択(代表:渡邊正義)
- 2011年- NEDO先導的産業技術創出事業に採択(代表:獨古薫)
- 2012年- NEDO革新型蓄電池先端科学基礎研究事業／革新型蓄電池先端科学基礎研究開発に採択(代表:渡邊正義)
- 電池の電解質や電極材料に関して、企業との共同研究も行っている。

# お問い合わせ先

横浜国立大学

知的財産マネージャー 松本 武

TEL 045-339-4451

FAX 045-339-4457

e-mail [matsumoto.takeshi@ynu.ac.jp](mailto:matsumoto.takeshi@ynu.ac.jp)