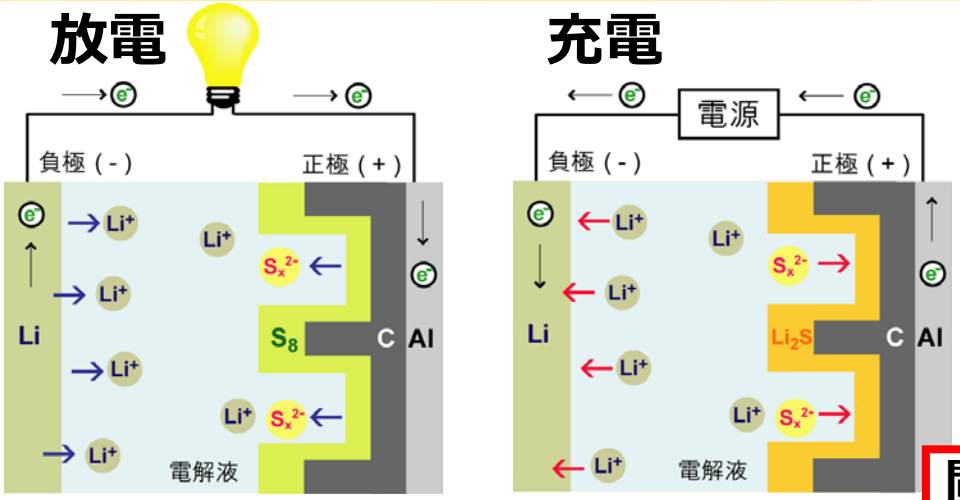
科学技術振興機構　新技術説明会
2020年12月3日（オンライン）

従来の電池容量を凌駕するリチウム硫黄電池の開発及び全固体電池化への挑戦

工学院大学 先進工学部 環境化学科
准教授　関 志朗

Battery & Electrochemistry Lab.

大容量の次世代蓄電池：Li-S電池



正極: $S_8 + 16Li^+ + 16e^- \rightleftarrows 8Li_2S$

負極: $Li \rightleftarrows Li^+ + e^-$

全反応： $S_8 + 16Li \rightleftarrows 8Li_2S$

○理論容量

1672 mA h g^{-1}

現行のリチウム二次電池の正極材料 $LiCoO_2$ (137 mA h g^{-1}) の約10倍

○安価

石油精製の副産物として多量に得られるため資源制約が少ない

問題点

×低い電子伝導性

×遅い電極反応速度

×反応中間体Li_2S_x（$2 \leq x \leq 8$）の溶出

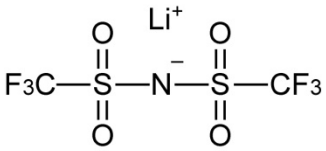
溶媒和イオン液体（エーテル溶媒とLiTFSAの等モル混合物）

CH_3-O-(CH_2-O)n-CH_3

Glyme

錯カチオンを形成 → 弱配位性

→ Li_2S_xの溶出を抑制する

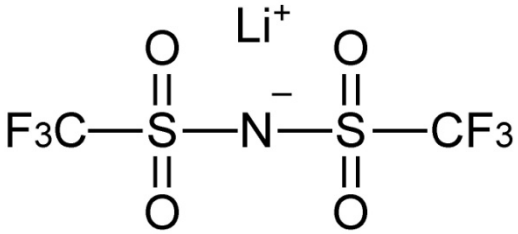


LiTFSA

次世代型革新蓄電池の実現に向けて

$CH_3\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}O)_n\text{-}CH_3$

Glyme



LiTFSA

⇒低分子エーテル（グライム）/リチウム塩錯体電解質の難燃性・難揮発性、正極との安定性などを確認（**溶媒和イオン液体**）

【特徴】

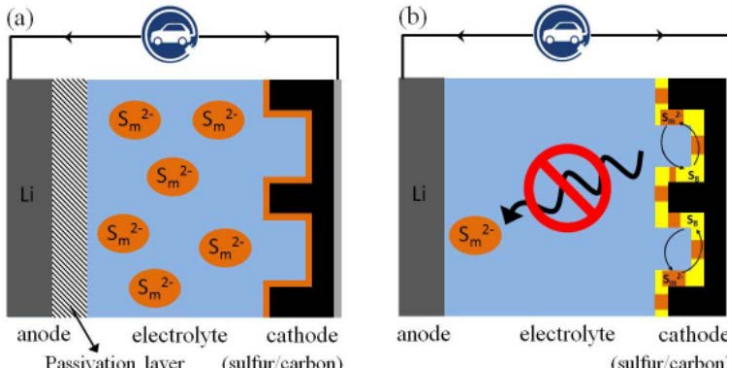
- エーテル酸素-リチウム間の強い相互作用による熱安定性、電気化学耐性の向上
- 汎用的エーテルとリチウム塩を等モルで混合するだけの容易な調製方法
- 弱いルイス酸性/塩基性に起因する、S系正極適用時の溶解抑制

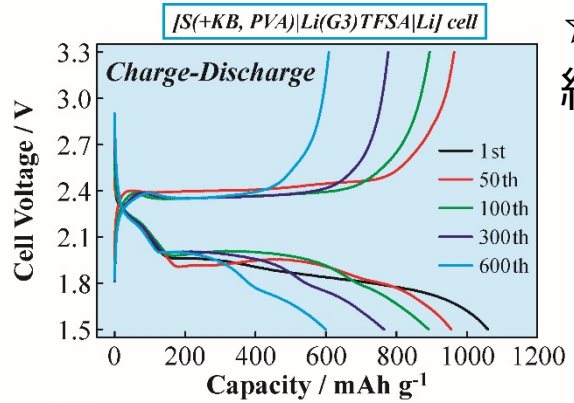
安価・高容量を両立できる革新的「Li-S電池」への適用可能性 !!

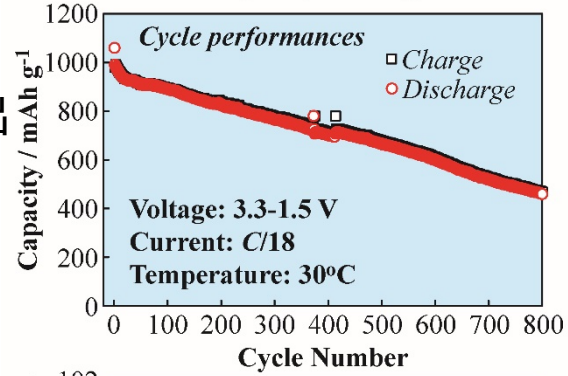
科学技術振興機構（JST）・先端的低炭素技術開発（ALCA）からの委託事業の一部として実施

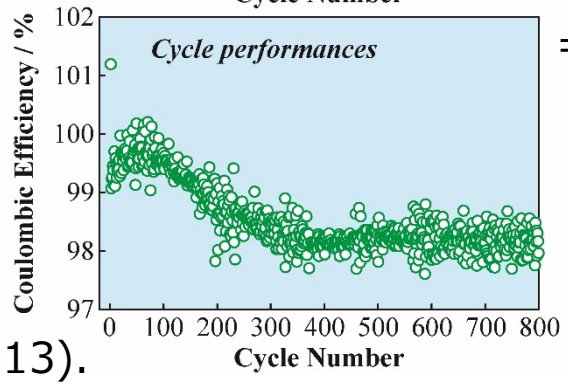
K. Yoshida, S. Seki *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc*, **133**, 13121 (2011).

溶媒和イオン液体を用いた次世代型Li-S電池









【性能を改善する世界の研究動向】

(a) 世界の主流：反応中間体の要出は制御できない。負極表面に不動態形成

(b) 本研究：ゲームチェンジ→中間体を溶かさないイオン液体電解質を開発

☆初期容量：
約1000 mAhg^{-1}

- 既存正極系より極めて高い
- 600サイクル経過の後も、600 mAh g^{-1}程度の高い容量維持を示した**（世界最高）**

☆クーロン効率も高く（常に98 %以上）、副反応・レドックスシャトルの懸念も少ない

⇒溶媒和イオン液体を用いることによる次世代型の革新的Li-S電池の実現可能性

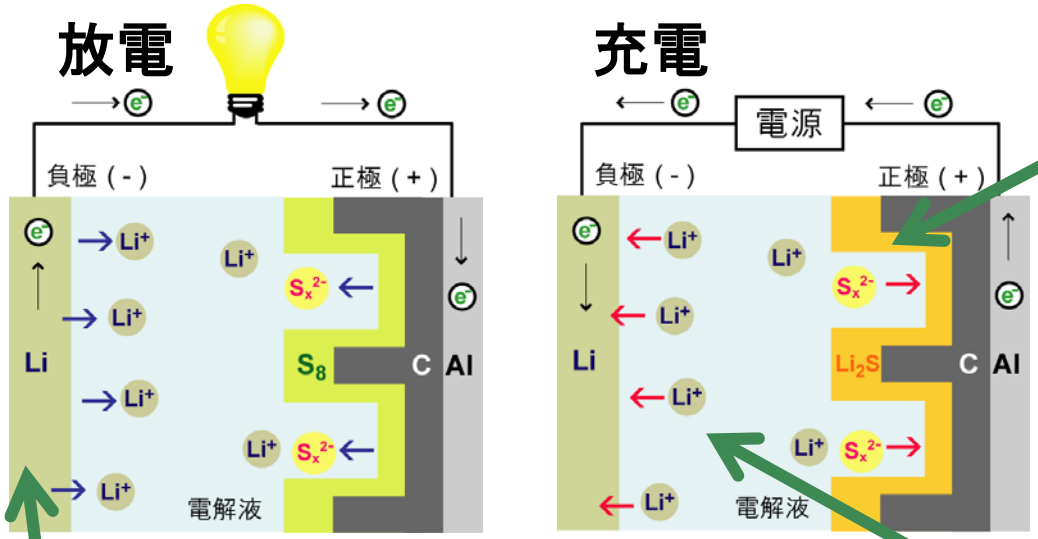
国立研究開発法人 科学技術振興機構 Japan Science and Technology Agency

ALCA Change the game with technologies!

ALCA SPRING Specially Promoted Research for Innovative Next Generation Batteries

K. Dokko, S. Seki *et. al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1304 (2013).

開発の狙い：信頼・耐久・安全→分析



Cathode: $S_8 + 16Li^+ + 16e^- \rightleftarrows 8Li_2S$

Anode: $Li \rightleftarrows Li^+ + e^-$

全反応： $S_8 + 16Li \rightleftarrows 8Li_2S$

②負極：

・正極厚膜化に対応する高電流密度通電時にも安定な負極の実現（負極の懸念が無い状態での正極の検討）

①正極：

・実用に資する（5 mg cm^{-2}/sulfur）厚膜条件での安定作動

・長期作動を考えた際の劣化主因の1つとなる、多硫化リチウムの電解質への溶解量の定量分析

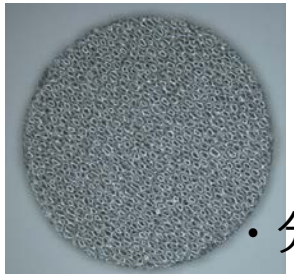
③電解質：

・溶媒/塩/希釈剤の関係の詳細理解

・多硫化リチウムの物理的溶解制御の試み

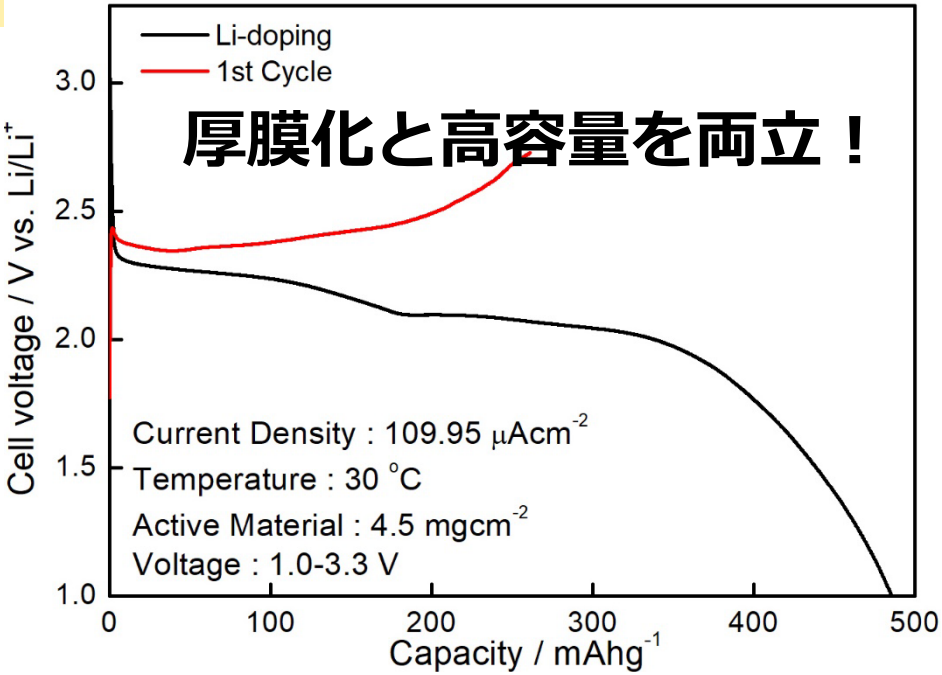
①正極：厚膜化の試み

三次元網目状Al集電体
（住友電工製）



- 分子状S_8
- ケッチェンブラック
- 電解液[$Li(SL)_2$]TFSA]

電解質にもゲルを採用

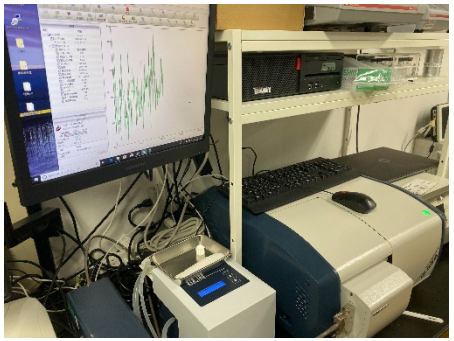


電解液を用いた電池と比較して、第二プラトーが明確に確認でき、発現容量が大きい。

ゲル電解質を採用したことにより、レドックスシャトルが抑制されたと推察される。

①正極：正極劣化主因Li_2S_xの定量

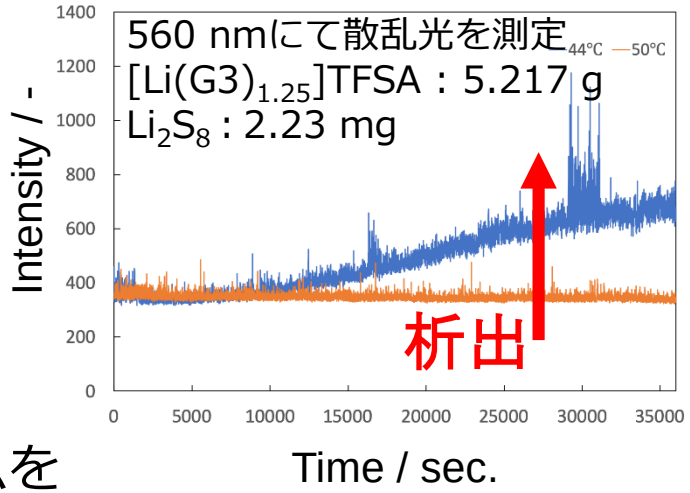
分光蛍光光度計：FP-8300（日本分光）
測定温度（可変）：-10～110℃
攪拌：測定中は800rpmで攪拌
散乱光：560 nm（励起波長、蛍光波長）



電解質：
溶媒和イオン液体([$Li(G3)_{1.25}$]TFSA)　又は
スルホラン（SL）電解質（SL：LiTFSA=4:1）

多硫化リチウム：Li_2S_8、Li_2S_4、Li_2S_2
(それぞれS_8:Li_2S=7:8、3:8、1:8に調製)

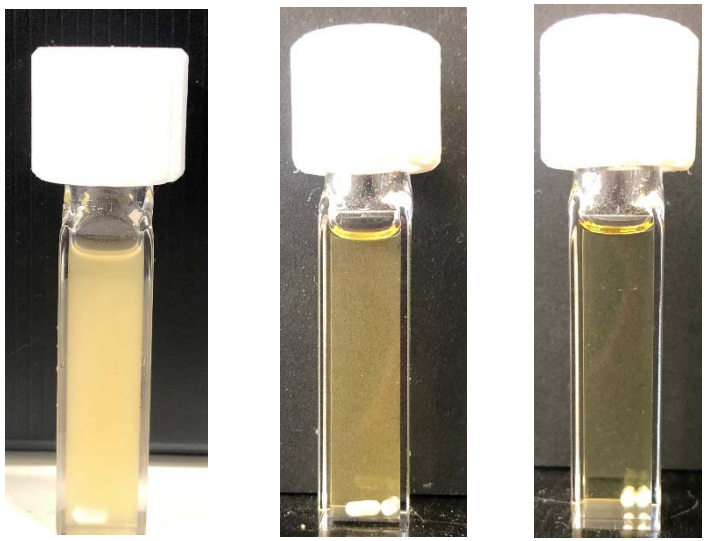
グローブボックス内にて調製、多硫化リチウムを電解質に微量添加、密閉可能な蛍光セルに封入し、散乱光の測定を行った。



散乱光の時間変化測定

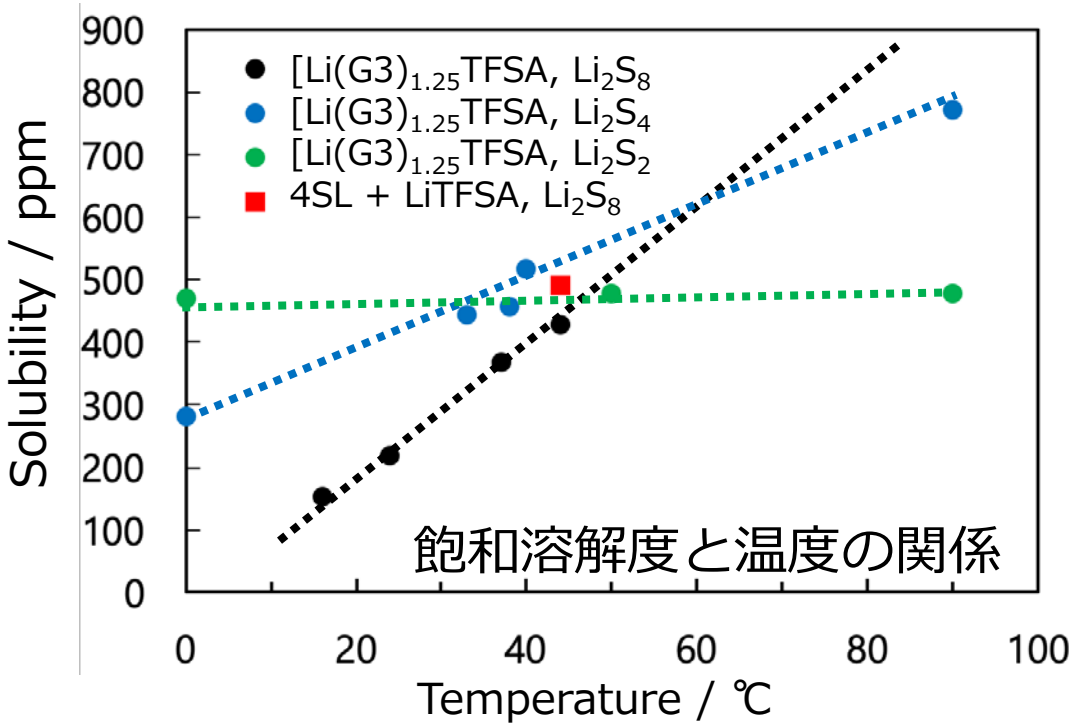
Li_2S_xの析出温度を精密に測定可能に!!

①正極：Li_2S_x溶解量と電解質の関係



0℃　40℃　90℃

Li_2S_x は低温で析出

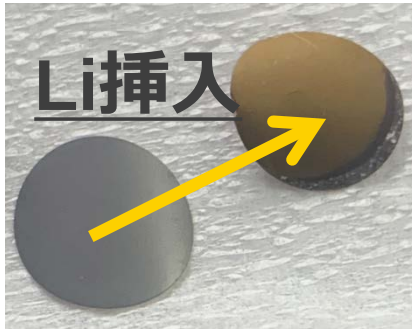


- [Li(G3)$_{1.25}$TFSA]に対するLi_2S_8の溶解度は温度に対し、直線的に増加
→高温域での不均化反応の可能性（Li_2S_4やLi_2S_2等の存在?）
※*Arrhenius*則には従わない⇒高温特性は比較的良好な可能性を示唆
- 硫黄の還元進行(Li_2S_8→Li_2S_4→Li_2S_2)につれ、溶解度の温度依存性が低下
→高温では放電時、1stプラトー(S_8がLi_2S_8へ還元)の劣化加速が推察
→Li-S電池の劣化因子に関わるLi_2S_x組成は温度により変化

②負極：Li負極の影響を受けないセル

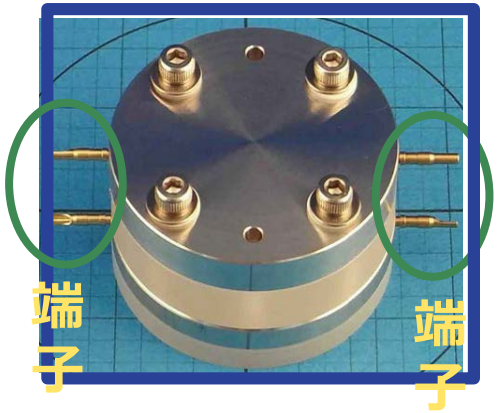
高電流密度の充放電後のセパレータ表面

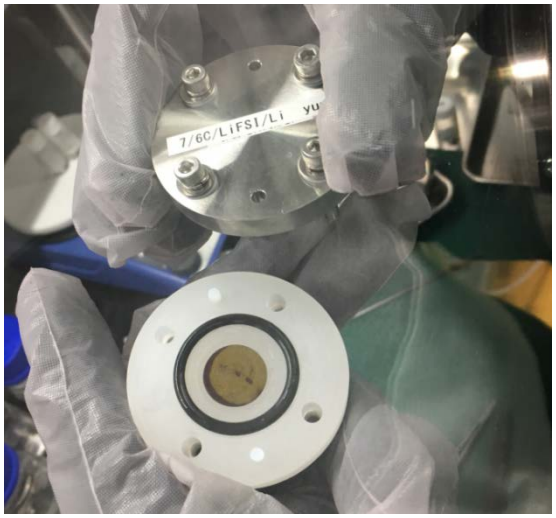
安定負極の提案
（LiドープC_6）



約20 mg/cm^2 !!

分解可能型セル

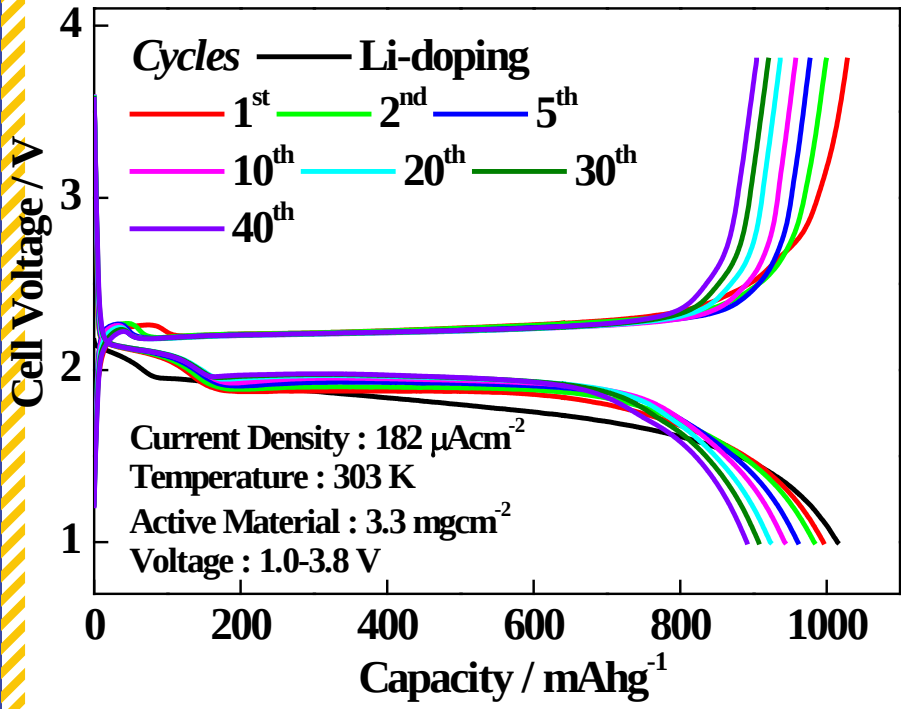


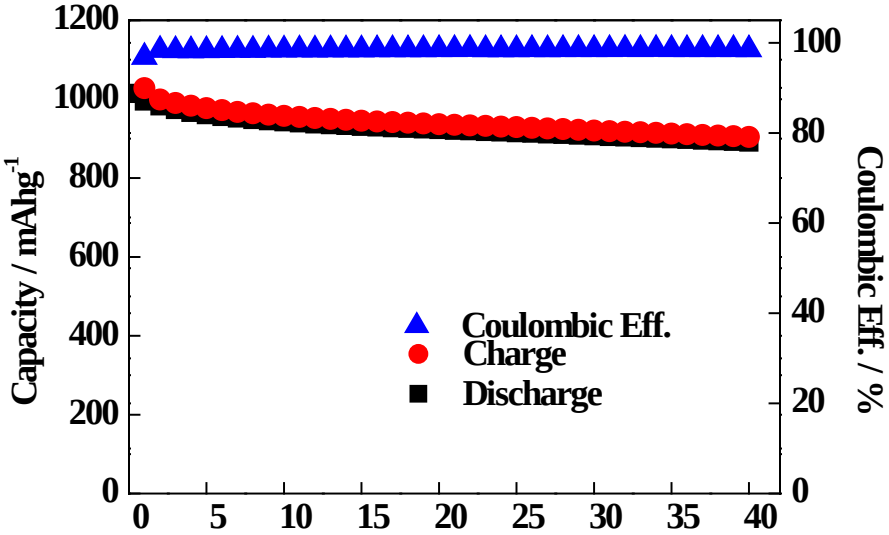


グローブボックス内での分解作業の様子

・グラファイト・LTO電極にLiを電気化学挿入した後、これをグローブボックス内で分解し取り出すことが出来る

②負極：LiC_6負極を用いた厚膜S_8セル





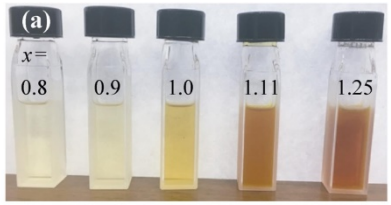
・厚膜S_8正極を用いているにも関わらず、初期容量：約1,000 mAh g^{-1}、クーロン効率は常に99%以上を示し、極めて高い性能を示した。
⇒従来Li金属負極系と比較して、高いクーロン効率

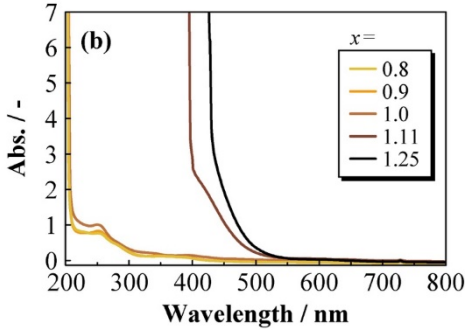
現状得られているサイクル特性は従来のLi-S電池を超える容量維持率・クーロン効率となる可能性！

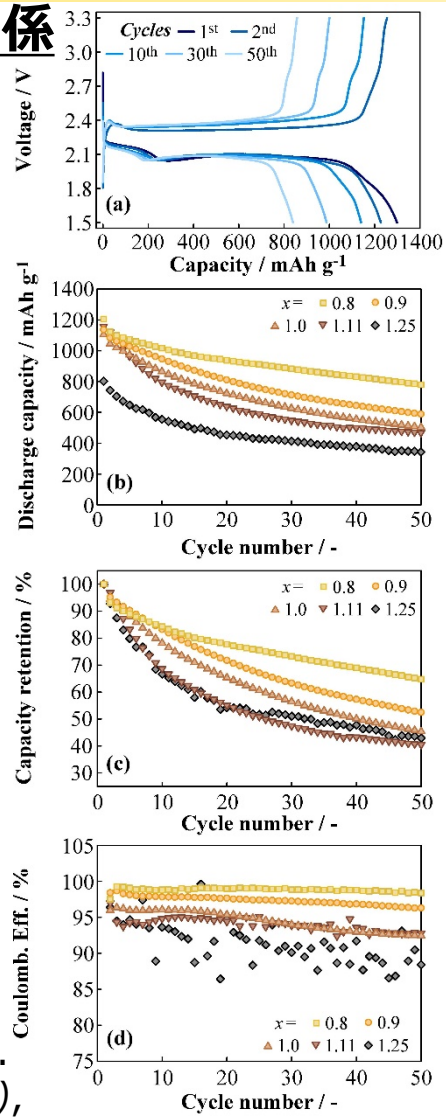
③電解質：溶媒/塩/希釈剤の関係

電解質：溶媒/塩の関係

([Li(G3)$_x$]TFSA)





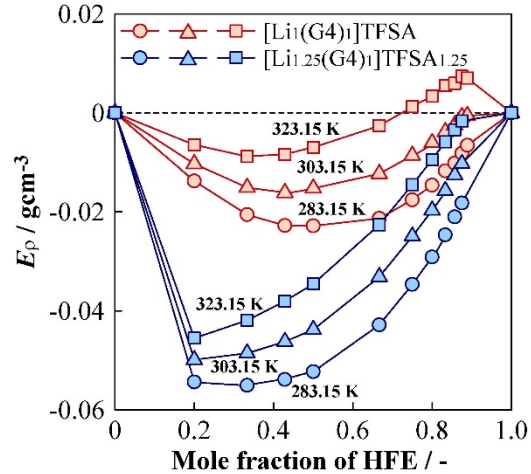


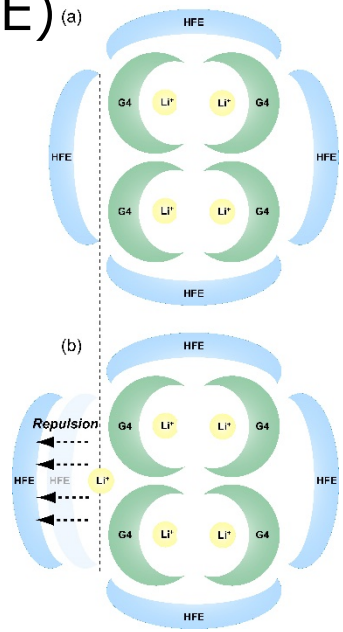
・溶媒/塩組成の変化により、Li_2S_xの溶解度変化、Li-S電池特性の改善を確認

Y. Ishino, M. Watanabe, S. Seki他, *Ener. Tech. (Wiley)*, 1900197 (2019).

電解質：溶媒/塩/希釈剤の関係

([Li(G3)$_x$]TFSA+HFE)



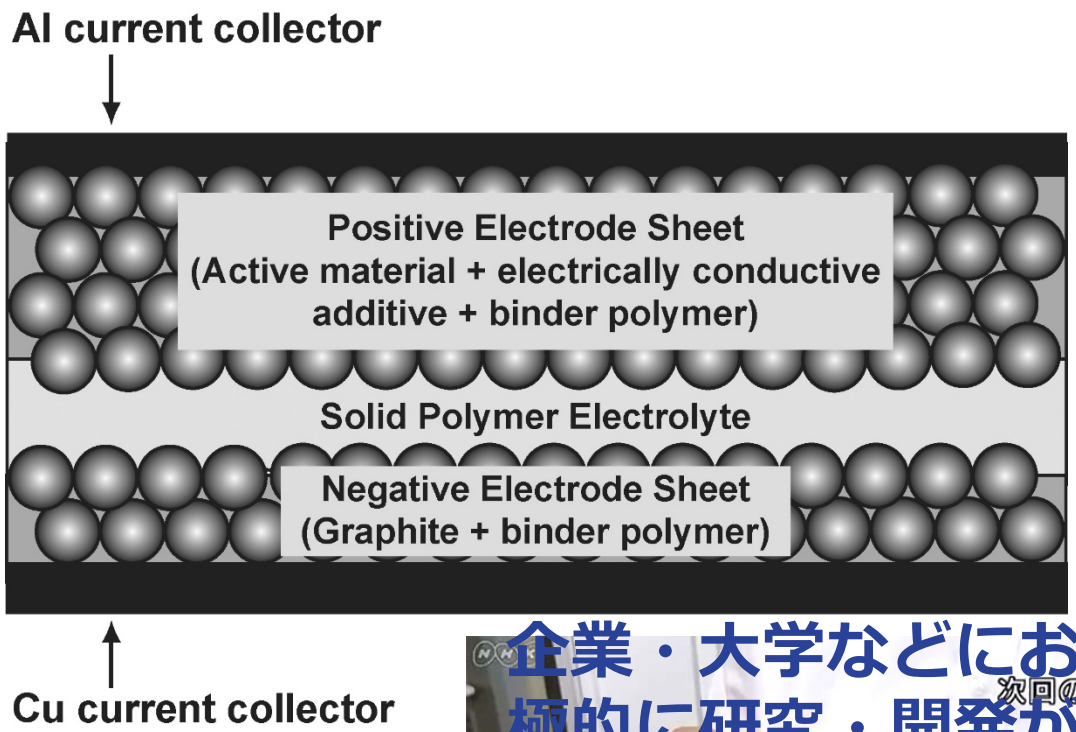


HFE添加

・密度の過剰量：負
→反発の相互作用
（微視的な相分離）
※溶媒和ILの構造を崩さない原因

K. Takahashi, M. Watanabe, S. Seki他, *RSC Adv.*, **9**, 24922 (2019).

③全固体電池への期待



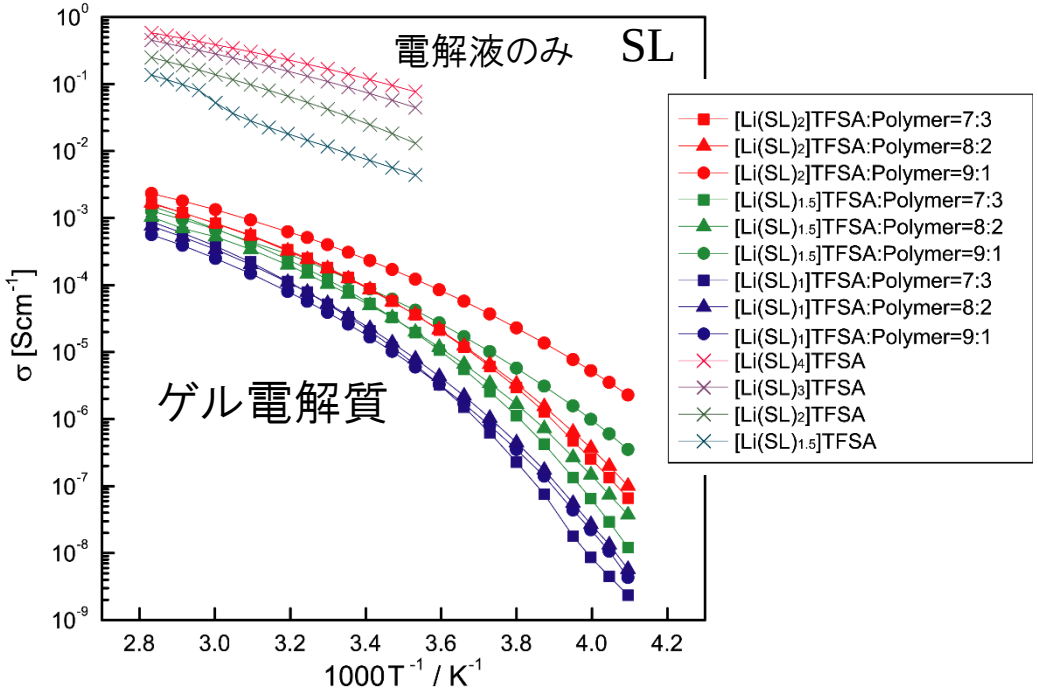
企業・大学などにおいて、全固体電池は積極的に研究・開発が進められている。

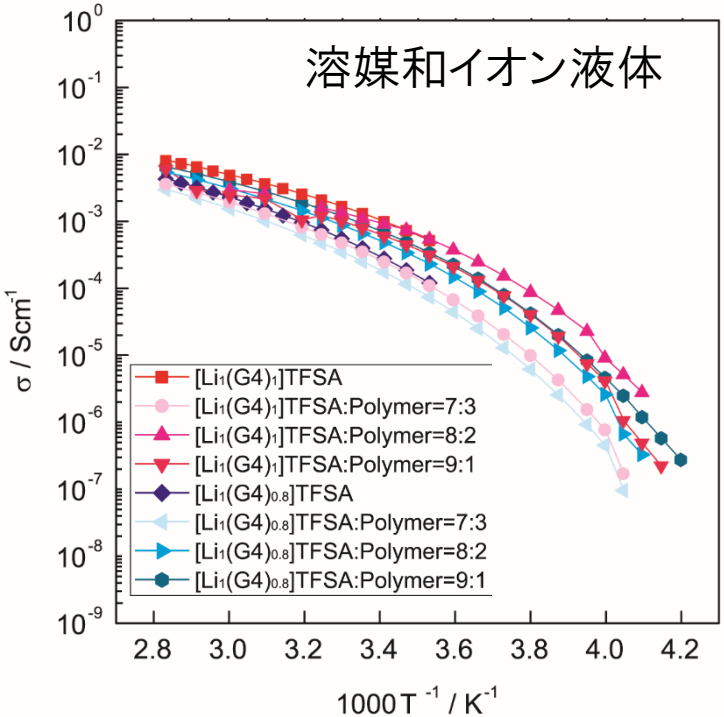
③電解質：ゲル化による物理的抑制

スルホラン電解液および溶媒和イオン液体を
高分子ホストの導入によるゲル電解質によって
Li_2S_x溶出を物理的/化学的に抑制

作製したゲル電解質

イオン伝導度　測定条件　周波数：200 kHz～10 mHz
印加電圧：100 mV　温度範囲：80℃ ～ -41℃ (降温)





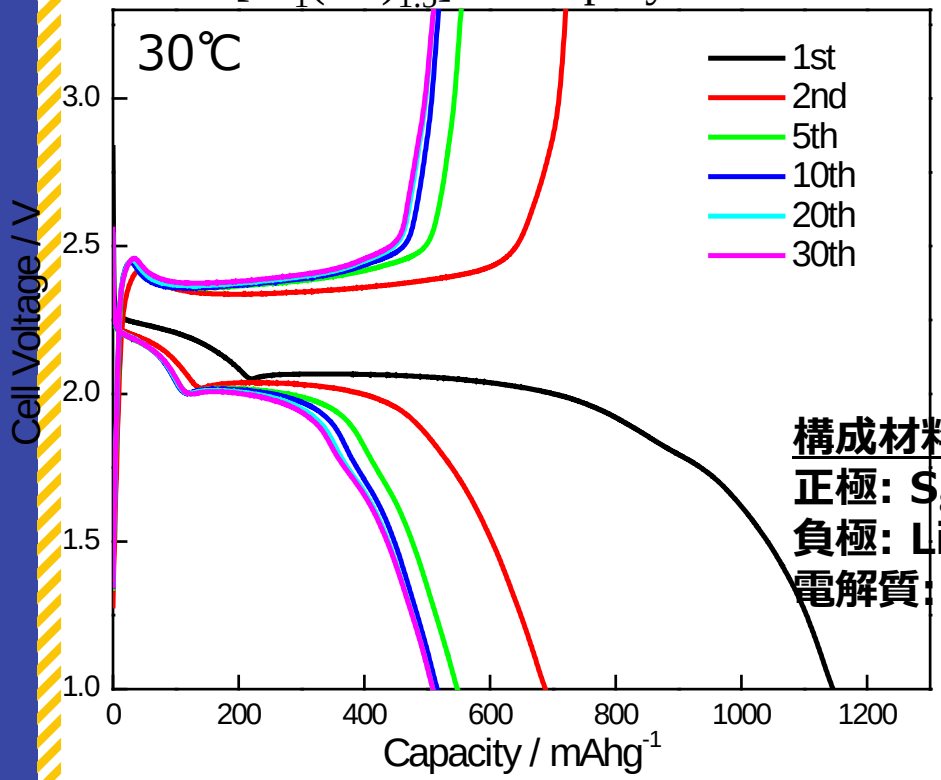
同一高分子を用いても、溶媒によって伝導が大きく異なる

③電解質：ゲル化による高効率化（物理的抑制）

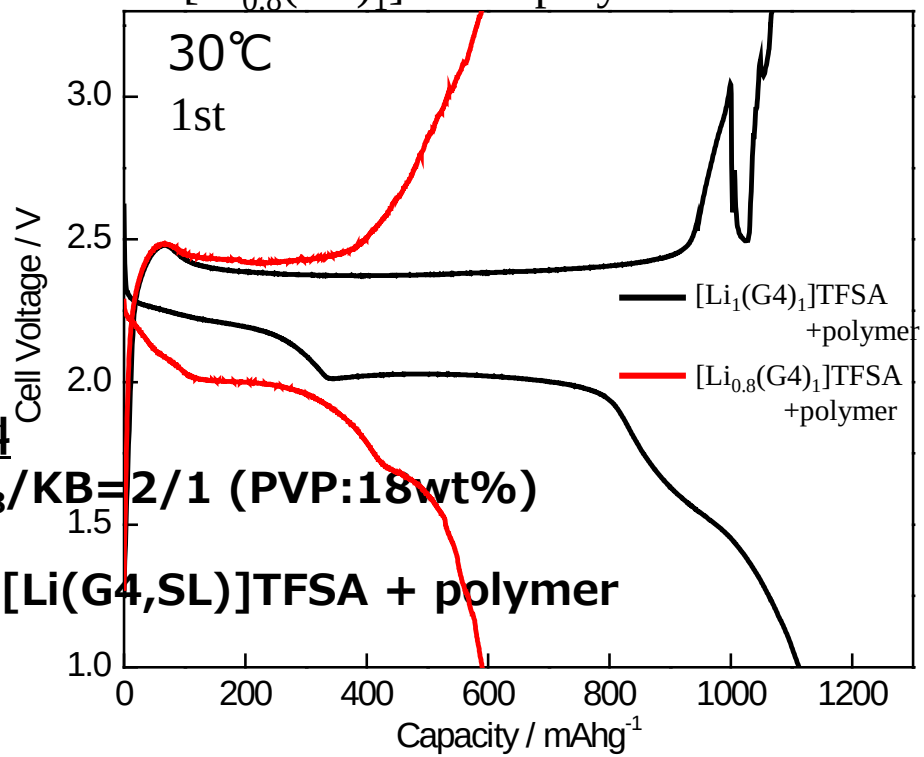
測定条件

電圧範囲　：3.3~1.0 V　　Cレート　：C/18　　S担持量　：0.53～0.8 mg/cm²

$[Li_1(SL)_{1.5}]$TFSA:polymer=8:2



$[Li_{0.8}(G4)_1]$TFSA:polymer=8:2



構成材料

正極: S_8/KB=2/1 (PVP:18wt%)

負極: Li

電解質: [Li(G4,SL)]TFSA + polymer

・$[Li_1(SL)_{1.5}]$TFSA:polymer=8:2は液系電解質を用いた電池と同程度の容量を示し、**30サイクルで99.7%**と極めて高いクーロン効率を確認した。

・**多硫化リチウムの物理的/化学的な溶解抑制**が可能となり、Li-S電池の長寿命化が期待。

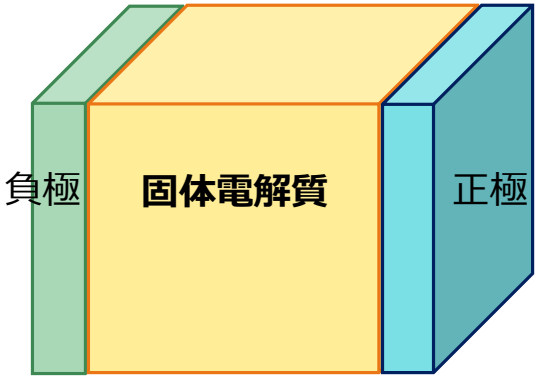
背景-全固体型電池-

全固体二次電池

☹通常は可燃性の有機溶媒を電解質に使用している
☺電解質を難燃性の固体とし、安全性を向上させる

テスラ製EVの発火事故
（2018年5月，フロリダ州）

難燃性・難揮発性な固体電解質の
使用による安全性の向上



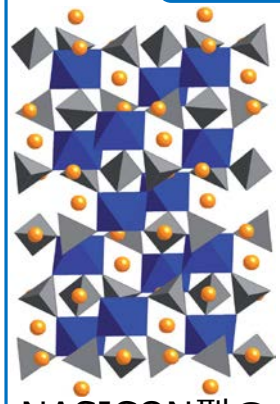
全固体型二次電池に適した固体電解質が求められる

求められる性能

- ✓ 高い伝導性
- ✓ 電極 / 電解質界面の電気化学的安定性
- ✓ 大型化時の自立性

背景-固体電解質-

無機固体電解質

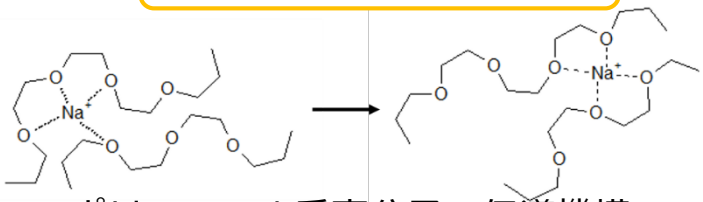


NASICON型の結晶構造

V. Palomares, *et.al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 5884–5901.

- 研究例が多い
- 結晶格子内の空孔や欠陥によりカチオンが輸送される
- 基本的に粒界を有する

高分子固体電解質



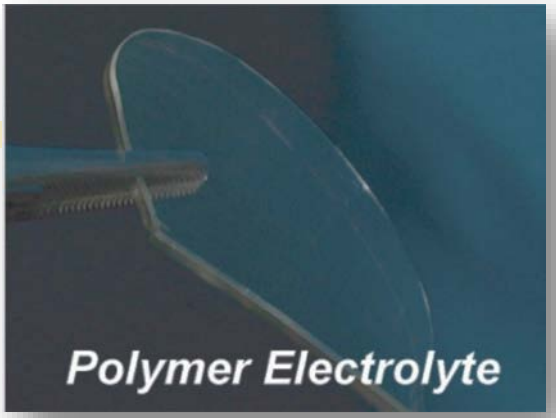
ポリエーテル系高分子の伝導機構

- 導電性高分子にアルカリ金属塩を溶解させたもの
- エーテル鎖のセグメント運動でカチオンが輸送される

	無機固体電解質	高分子固体電解質
イオン伝導率(室温)	10^{-3}~10^{-4} Scm^{-1}	10^{-5} Scm^{-1}
電極/電解質界面の安定性	比較的低い	比較的高い
大型時の自立性	割れやすい	柔軟性を有する

複相化させることで双方の利点を活かした複相固体電解質を作製し，全固体型二次電池への適用を目指す

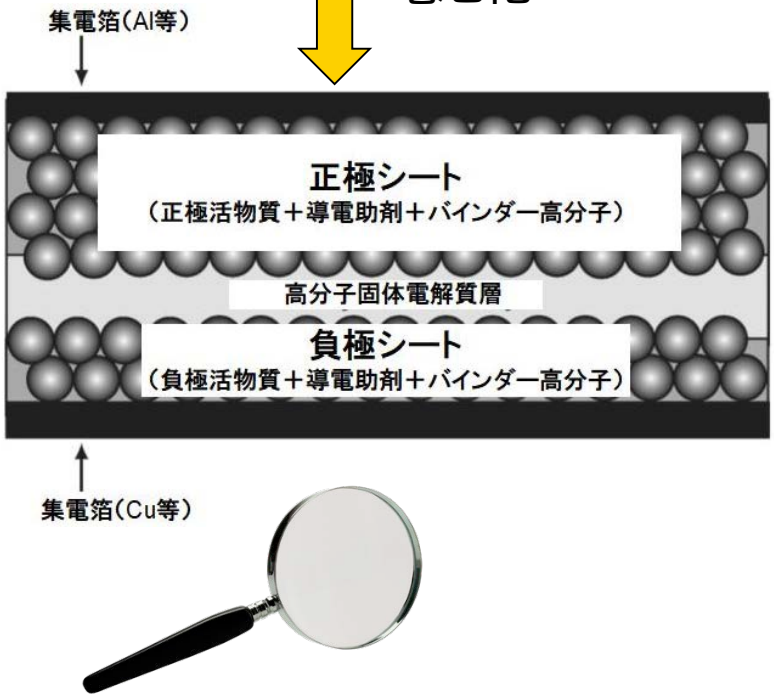
研究開発の技術的ポイント



- 電解質層に高分子固体電解質（及び内部に無機電解質を充填）を用いる。

【メリット】
→加工成型性に優れ、柔軟性も高く大型電池への適用に有利。
※多くの全固体電池は硫化物・酸化物などの無機系電解質を主としている。

電池化



高分子固体電解質を用いた全固体電池

- [正極シート|高分子電解質|負極シート]の貼り合わせ構造からなる電池。

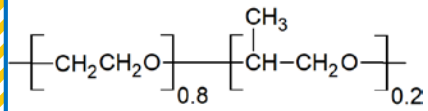
【メリット】
→高分子自身に接着性を有するため、簡単な貼り合わせ工程で電池を構築できる（界面形成が容易）。
→特別な加圧などを要せず、電池の充放電が可能。
→大型化の際には、平板型電池のみではなく、巻回型セルの作製が可能。

無機型とは異なる電池系構築の期待！

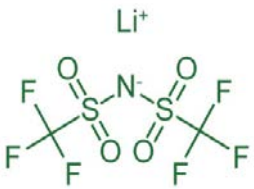
複相電解質の合成方法

使用材料

ポリエーテル系高分子

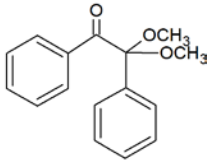


Li塩



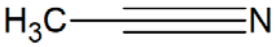
$LiN(SO_2CF_3)_2$

光開始重合剤



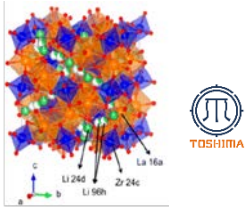
2, 2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon(DMPA)

分散溶媒



Acetnitrile (AN)

無機固体電解質



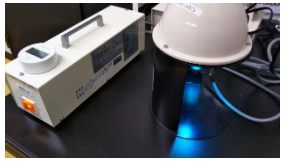
$Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO)

作製方法

＊0~300wt%まで複相化

グローブボックス内での作業

→ AN乾燥 → キャスト → UV照射 → 複相固体電解質膜 (厚み：100 or 500 mm)



評価方法

材料表面	熱物性	分子結合・相互作用	イオン伝導率・輸率
SEM，EDX	DSC	FT-IR	ACインピーダンス

全固体電池に求められること

安全性

大型化

無機電解質のみ・・・

高分子の強み

薄膜化可能・柔軟性/成形性の高いフィルム

全固体電池の今後の展開について

次世代自動車用蓄電池としての適用はもとより、消防法上の制約を極めて受けにくく、住宅や都市部における変電所併設はもとより、家庭用・産業用の新しい蓄電形態としての導入が期待できる。既実用化の郊外型電力貯蔵用蓄電池についても、床面積制限の撤廃や縦空間への積み上げが可能となり、更なる蓄電池の大容量化が期待できる。

（適用先として、例えば）

- 自動車用途
- 定置用途

の2つが主と考える。

現在の二次電池の市場規模：2,000億円弱 ⇨ 2025年の予測：約8,000億円、と予測

現在の電解質のコスト：全体の25%（電解液+セパレータ）とすると、これを半分以下にできる可能性

- 高い安全性
（スペースメリットも創出）
- 薄膜化による資源制約の懸念払拭
（低コスト化にも寄与）

が期待できる、革新的な蓄電池実現！

Youtubeにて研究室紹介

研究室ホームページ
http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~wwb1064

本技術に関する知的財産権

発明の名称：

固体電解質形成用組成物、高分子固体電解質、固体電解質形成用組成物の製造方法、高分子固体電解質の製造方法及び全固体電池

出願番号　：特願2017-232870
公開番号　：特開2019-102301
出願人　　：学校法人工学院大学
発明者　　：関 志朗、加藤 優輝

お問い合わせ先

工学院大学
学長事業推進本部　研究推進室　産学連携担当

TEL　03-3340-0829

FAX　03-3342-5304

E-mail　sangaku@sc.kogakuin.ac.jp