

特集

ALCA-SPRING 次世代蓄電池開発の軌跡

OVERVIEW ■

正極不溶型リチウム-硫黄電池チーム

新概念の電解質で 長年の課題を克服

硫黄は無機酸化物系材料に代わる蓄電池の正極活物質として注目されているが、充放電の過程で反応中間体が電解液に溶出しやすく、クーロン効率の向上は長年の課題だった。これに対し、横浜国立大学先端科学高等研究院の渡邊正義特任教授率いる正極不溶型リチウム-硫黄電池チームは、融点が低くイオンのみからなる「イオン液体」から出発した新概念の電解質を開発して中間体の溶出を抑えることに成功し、高い重量エネルギー密度を有するリチウム硫黄(Li-S)電池を実現した。

渡邊 正義 Watanabe Masayoshi

横浜国立大学 先端科学高等研究院 特任教授
ALCA-SPRING正極不溶型リチウム-硫黄電池チーム・リーダー

理論容量大きく安価な硫黄正極 中間体の電解液溶出がネックに

電気自動車の普及で需要が高まっているリチウムイオン電池(LIB)だが、課題の1つは電池材料の安定的な調達だ。例えばレアメタルのコバルトは近年価格が高騰しており、いずれ供給が追いつかなくなるとも懸念されている。そこで注目されているのが、大量輸入される原油の脱硫過程から得られ、また火山国の日本では比較的豊富に存在する硫黄だ。

単体では1分子が8つの原子からなる環状構造をとり、16個の電子が充放電に関与する。そのため理論容量は、一般的なLIB正極の約10倍にあたる、1672ミリアンペア時毎グラムに達する。こうした利点を生かし、正極に硫黄(S)、負極にリチウム(Li)を用いたのがLi-S電池だ(図1)。

しかし、Liの溶解・析出反応がうまく進まず短絡したり、硫黄は放電によって80パーセントも体積膨張したりと、課題も多い。「中でもLi-S電池の充放電反応の途中で生成する中間体である多硫化リチウム(Li₂S_x)が、電解液に溶出し放電容量やクーロン効率が著し

く低下してしまうのが大きな問題でした」と語るのは、ALCA-SPRING正極不溶型リチウム-硫黄電池チームリーダーを務める横浜国立大学先端科学高等研究院の渡邊正義特任教授だ。

実用レベルの大型パウチセル試作 高い重量エネルギー密度を達成

渡邊さんらは、この問題に2つの側面から臨んだ。1つは反応中間体が溶解しない電解液の開発である。着目したのは、渡邊さんがかねてより研究を進めてきたイオン液体だ。イオンのみで構成され、燃えない、蒸発しにくい、電気を通すといった性質から、水、有機溶媒に次ぐ「第3の液体」とも呼ばれる。しかし、粘度が高く、これまでに電池に必要なレベルの輸送特性を持つものはなかった。

そこで、リチウムイオンに強い親和性を持つ非プロトン性極性溶媒の「グライム」と、Li塩を等モルで混合した「溶媒とイオン液体」を作製した。「比較的良好な輸送特性を持つとともに、イオン性の物質が溶けにくくなる性質があり、Li₂S_xの溶解を抑えられると考えました。また安全性の面からも、燃えにくいイオン液体を使うメリットは大きいですからね」と着想の肝を語る。

これがゲームチェンジャーとなり、その後性能のより優れたスルホラン系電解質を開発。その電解質とチタンブラック添加正極、ビス(フルオロスルフォニル)アミド(FSA)アニオン添加電解液を組み合わせた大型セル

図2 パウチセルのLi-S電池



を試作し、350ワットアワー毎キログラムという高い重量エネルギー密度を達成した(図2)。

もう1つは、正極側からのアプローチだ。硫黄は絶縁体のため、正極に用いるときは導電性のある炭素を混ぜた複合体を用いるが、マイクロ孔だけを持つ炭素を用い、その孔に硫黄を閉じ込めて溶出を防止した。余分な炭素によるエネルギー密度の低下などの問題は残るが、期待は大きい。

これらの開発は、研究に多角的な広がりを見せている。「今後は、繰り返し特性や、どの位速く充放電できるかを表すレート特性などの課題を解決するとともに、高分子を用いたLi-Sポリマー電池や硫化リチウム(Li₂S)を正極に用いた電池などの開発にも積極的に取り組んでいきます」と渡邊さんは展望を語る。

Li₂S正極の電池は、すでに正極物質の動作確認を行っており、技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター(リブテック)との共同研究も進んでいる。Li-S電池は、次世代蓄電池として世界の注目を浴びる可能性を秘めているのだ。

(TEXT:片柳和之、PHOTO:石原秀樹)

図1 Li-S電池の模式図

