

次世代蓄電池技術研究開発

—リチウム硫黄電池の開発—

栗原英紀*¹ 稲本将史*²

Development of Next-Generation-Battery

—Development of Lithium-Sulfur Battery—

KURIHARA Hideki*¹, INAMOTO Masashi*²

抄録

硫黄正極は高容量で安価であるため、リチウム硫黄電池は高性能次世代電池として検討されている。しかし、硫黄正極は充放電によりポリスルフィドアニオンが溶解し、負極と反応してサイクルが劣化する課題がある。本研究では、負極にバナジウム酸化物被膜を形成することにより課題解決を試みた。容量は理論容量の1/3程度であるが、安定してサイクルする結果が得られた。負極被膜形成により硫黄正極の課題が解決できる可能性を見出した。

キーワード：リチウム硫黄電池，硫黄正極，シャトル効果，バナジウム酸化物

1 はじめに

電動車両の普及や自然エネルギー利用システムの進展により、蓄電池の高性能化が求められている。こうした背景の中、近年、高容量が期待される電池材料として、硫黄が注目されている。硫黄は一般的な正極材料 (LiCoO₂) の約6倍の理論容量を有する。また、資源的にも豊富で、今後の蓄電池の普及に対しても十分な生産量が期待される数少ない材料である。さらに、石油精製時に副生成物として産出されるため、コスト面でも有利である。金属リチウム負極と硫黄正極とからなるリチウム硫黄電池は、高性能次世代電池として検討されている。

しかしながら、硫黄正極には、次の問題がある。硫黄正極が電池動作するとポリスルフィドアニオンが生成し、電解液に溶出する。これが負極と反応し、容量が低下する (シャトル効果)。この解

決策として、硫黄を多孔性のカーボンなどに包含する方法¹⁻²⁾やポリスルフィドアニオンが溶解しない電解液を用いる方法³⁻⁵⁾、セパレータにより負極との接触を抑制する方法⁶⁾などが提案されている。しかし、実用には至っていない。

本研究では、負極側をコーティングすることによりシャトル効果の解決を試みた。コーティング剤としては、負極の低電位でも安定していること、高分子化すること等の条件からバナジウム酸化物を検討した。我々は、バナジウム酸化物をマグネシウム蓄電池正極材料として利用することを検討してきた。本研究開発は、これらの知見を活用した。

2 実験方法

2.1 負極への被膜形成

負極へのバナジウム酸化物被膜の形成は、以下の正負極および電解液で電池を構成して、低電流密度 (150 μ Acm⁻²) で充放電することにより行っ

*¹ 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当*² 化学技術担当

た。正極は硫黄、アセチレンブラックおよびポリフッ化ビニリデンを重量比 8:1:1 で混合し、N-チロピロリドンを添加したスラリーをカーボンペーパーに塗工して作製した。負極には金属リチウムを用いた。電解液は一般的なリチウムイオン電池用電解液 (1M LiPF₆ EC-DMC (3:7) キンダ化学) に所定量のバナジン酸リチウム (LiVO₃、高純度化学研究所) を溶解し作製した。電池セルにはフラットセル (宝泉) を用いた。

2.2 充放電試験

2.1で構成した電池に対して、負極被膜形成後、充放電試験 (TOSCAT3000、東洋システム) を行った。25°Cで150mAhg⁻¹ : 0.2C (5時間で充放電) のレートで充放電を繰り返した。

3 結果及び考察

充放電試験の結果を図1に示した。容量600mAhg⁻¹で安定して充放電サイクルする結果が得られた。これは、負極のバナジウム酸化物被膜により正極で生成したポリスルフィドイオンと負極との反応が抑制されたことを示唆している。すなわち、課題であったシャトル効果が抑制されたことを示している。ここで、LiVO₃は、オルトバナジン酸イオン (VO₄⁻) が線状に重合したポリマーとして存在する (メタバナジン酸イオン)。したがって、負極被膜はこのポリマーによって形成されと考えられる。このため、ポリスルフィドイオンのアタックに対して安定したと推測される。

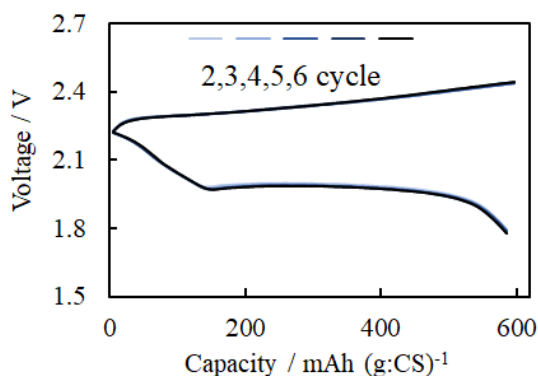


図1 バナジウム酸化物被膜を形成したリチウム硫黄電池の充放電曲線

本実験におけるリチウム硫黄電池は、電圧2V、正極容量600mAhg⁻¹であり、一般的なリチウムイオン電池の電圧3.7V、正極容量150mAhg⁻¹を超えるエネルギー密度が期待される。

4 課題

4.1 正極集電箔に金属箔を適用

本実験では、正極集電箔にカーボンペーパーを用いたが、溶接ができないため、電池セル化が難しい。このため、アルミ箔等の金属箔の適用が望まれる。しかしながら、本実験系ではポリスルフィドアニオンの生成が抑制されないため、金属箔が腐食する可能性がある。そこで、ポリスルフィドアニオンの溶出が抑制された正極が望まれる。

4.2 さらに高容量化

硫黄の理論容量は1672mAhg⁻¹であるが、本実験では、600mAhg⁻¹しか利用できていない。硫黄の理論値に近い容量を引き出せる正極の適用が望まれる。

5 まとめ

金属リチウム負極、硫黄正極、及び、バナジン酸リチウムを添加した電解液によりリチウム硫黄電池を構成し、定電流で充放電することにより電負極にバナジウム酸化物被膜を形成した。バナジウム酸化物被膜により硫黄正極の課題であるシャトル効果が抑制される結果が得られた。

参考文献

- 1) L. Sun et al., *ACS Nano*, **10**, 1300 (2016).
- 2) C. Yan et al., *J. Power Sources*, **327**, 212 (2016).
- 3) 都築誠二ら, *電気化学*, **82**, 1079 (2014).
- 4) 豊田自動車, 特開2014-197472.
- 5) Y. Ishino, et al., *Energy Tech.*, **7**, 197 (2019).
- 6) スリーダム, WO2016/047360.