

## 高容量および長寿命を兼ね備えたリチウム-硫黄二次電池用正極の開発に成功 -リチウムイオン電池を凌駕する次世代型蓄電池の実現に期待-

公立大学法人大阪府立大学大学院 (学長 : 辻 洋) 工学研究科 辰巳砂 昌弘 教授、林 晃敏 教授、博士研究員 計 賢らは、JST 戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発・特別重点技術領域「次世代蓄電池」(ALCA-SPRING)の一環として、次世代型蓄電デバイスであるリチウム-硫黄二次電池の実現に向けて、硫化リチウムベースの固溶体<sup>注1)</sup>と硫化物固体電解質<sup>注2)</sup>を組み合わせた正極を開発し、正極の容量および寿命を飛躍的に改善させることに成功しました。

### ■ 研究のポイント ■

- ・リチウム-硫黄二次電池の正極材料として硫化リチウムベース固溶体、電解質として硫化物固体電解質を組み合わせた正極を開発
- ・硫化リチウムベース固溶体を用いた正極は、硫化リチウム単体を用いたときよりも2倍以上大きな容量を示し、可逆に作動
- ・2000回充放電を繰り返しても劣化はなく、安定に作動

リチウム-硫黄二次電池は、従来のリチウムイオン電池と比較して、高い理論エネルギー密度<sup>注3)</sup>を有することから、次世代型の蓄電デバイスとして注目されています。しかし電極反応時、中間反応生成物である多硫化リチウムが有機電解液に溶出するため、**電池容量が劣化するという問題**がありました。さらに、Li<sup>+</sup>イオン貯蔵材料の硫化リチウム(Li<sub>2</sub>S)自身が絶縁体であるため、可逆容量が小さく、従来のリチウムイオン電池を凌駕するリチウム-硫黄二次電池の構築には**Li<sub>2</sub>S 正極材料の高容量化**が必要とされています。本研究では、多硫化リチウムの溶出を抜本的に防ぐとともに、Li<sub>2</sub>Sの高容量化を目的として、**硫化物固体電解質と、Li<sub>2</sub>S ベースの固溶体**を組み合わせた正極を開発しました。その正極は**Li<sub>2</sub>Sの理論容量とほぼ同等の1100 mAh g<sup>-1</sup>以上の可逆容量**を示し、充放電繰り返し試験では、**2000サイクルの間、容量劣化が観測されず、長寿命化を実現**しました。リチウム-硫黄二次電池は世界中で研究開発が激化していますが、実用化にはまだ至っていません。本研究で得られた成果は、これまで報告されているLi<sub>2</sub>S正極の中で最も高い容量と優れたサイクル寿命を達成しており、リチウム-硫黄二次電池実現の可能性を世界に先駆けて示すものです。リチウム-硫黄二次電池の実用化が実現すれば、より高容量かつ長寿命なポータブル電子機器や家庭用分散型電源、非常用電源の開発に大きく貢献することになります。

なお、本研究成果は、Advanced Sustainable Systems 誌にて、ドイツ時間 2017年5月24日に掲載されます。

### 【本研究に関するお問い合わせ】

公立大学法人大阪府立大学大学院工学研究科  
教授 辰巳砂 昌弘 TEL: 072-254-9331 E-mail: tatsu@chem.osakafu-u.ac.jp

### 【JST 事業に関するお問い合わせ】

国立研究開発法人科学技術振興機構 環境エネルギー研究開発推進部 ALCA グループ  
江森 正憲 TEL:03-3512-3543 E-mail : alca@jst.go.jp

## 1. 研究背景

リチウムイオン電池は、ポータブル電子機器や電気自動車の電源、家庭用分散型電源、非常用電源として幅広く利用されています。今後、低炭素型社会の実現に向けて、現在のリチウムイオン電池と比較して、高い理論エネルギー密度を有する電池開発が目標とされています。しかしながら蓄電容量は理論限界に達しており、従来のリチウムイオン電池を凌駕する次世代型蓄電池の開発が急務とされています。

二次電池は、正極、負極、電解液から構成されており、電池の理論エネルギー密度は、正極および負極材料によって主に支配されています。電極が軽量のリチウム(Li)と硫黄(S)から構成されているリチウム-硫黄二次電池は、従来のリチウムイオン電池の5倍以上の高い理論エネルギー密度を有することから、世界中で研究開発競争が激化しています。しかしながら克服すべきさまざまな課題があり、実用化には至っていません。

克服すべき課題の1つに、正極のSにLiが挿入する反応(放電)または硫化リチウム(Li<sub>2</sub>S)からLiが脱離する反応(充電)時に、反応中間体の多硫化リチウム(Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>)が、正極から有機電解液に溶出することによって電池容量が劣化するという問題があります(図1左)。さらに**正極のSやLi<sub>2</sub>Sは絶縁体であるため、これらが有する大きな理論容量を実質的に利用することが困難であり**、高容量化が必要とされています。リチウム-硫黄電池の実現に向け、短い電池寿命や小さい容量を解決するために、さまざまな改善方法が検討されていますが、繰り返し充放電が1000サイクル以上で高容量を示すLi<sub>2</sub>S正極はこれまで報告されていませんでした。

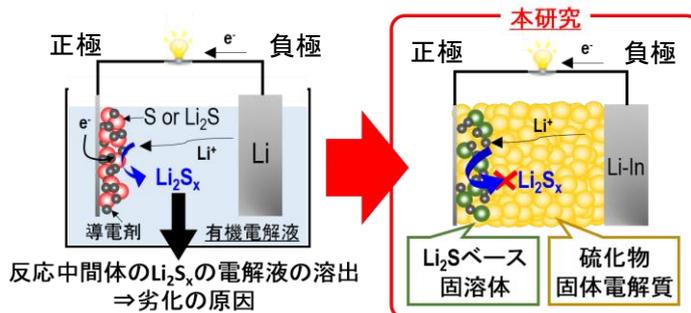


図1 正極、負極、有機電解液から構成された従来のリチウム-硫黄電池(左図)とLi<sub>2</sub>Sベース固溶体と硫化物固体電解質を組み合わせた正極を評価した全固体電池(右図)

## 2. 研究内容と成果

Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>の溶出を抜本的に防ぐことに加えて、実質的に利用できる容量を増大させるために、本研究では電解質として硫化物固体電解質と、Li<sub>2</sub>Sベースの固溶体を組み合わせた正極を開発しました(図1右)。この正極は、これまで報告されているLi<sub>2</sub>S正極の中で最も高い容量と優れた寿命を示しました。

本研究のキーマテリアルは、従来のLi<sub>2</sub>S単体と比較して、高容量を示すLi<sub>2</sub>Sベース固溶体です。これまでサイクル特性を改善するために、硫化物固体電解質が利用されており、比較的高いサイクル特性を有することが報告されてきました。利用できる容量を増大させるためにカーボンとの複合化、硫化リチウムの微粒化などさまざまな方法が検討されてきましたが、理論容量に対して最大でも70%程度の容量しか取り出せていませんでした。そこで本研究では、容量向上に向けた新たなアプローチとして、小さい容量の原因が、Li<sub>2</sub>Sの低いイオン伝導性であると考えて、Li<sub>2</sub>Sとハロゲン化リチウム(LiCl, LiBr, LiI)から構成されるLi<sub>2</sub>Sベース固溶体を作製し、Li<sub>2</sub>S自身の高イオン伝導化を検討しました。

### 作製した $\text{Li}_2\text{S}$ ベース固溶体の特性評価

図 2 にそれぞれの試料の X 線回折(XRD)パターン、格子定数およびイオン伝導度の組成依存性を示します。XRD パターンより、 $\text{Li}_2\text{S}$  に帰属されるピークのみが観察されており、ハロゲン化リチウムのピークが消失していることがわかりました。 $(100-x)\text{Li}_2\text{S}\cdot x\text{LiI}$  において、 $x=25$  の組成では  $\text{LiI}$  のピークが観察されており、 $x \leq 20$  の組成領域で  $\text{Li}_2\text{S}$  ベース固溶体の生成を確認しました。また作製した試料の格子定数は、ハロゲン化リチウムの置換に伴って連続的に変化していることから、 $\text{Li}_2\text{S}$  を母相とする固溶体が生成していると考えられます。またハロゲン化物アニオンの導入によって、 $\text{Li}_2\text{S}$  自身のイオン伝導度が最大 2 桁以上増大し、室温で  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  以上のイオン伝導度を示しました。

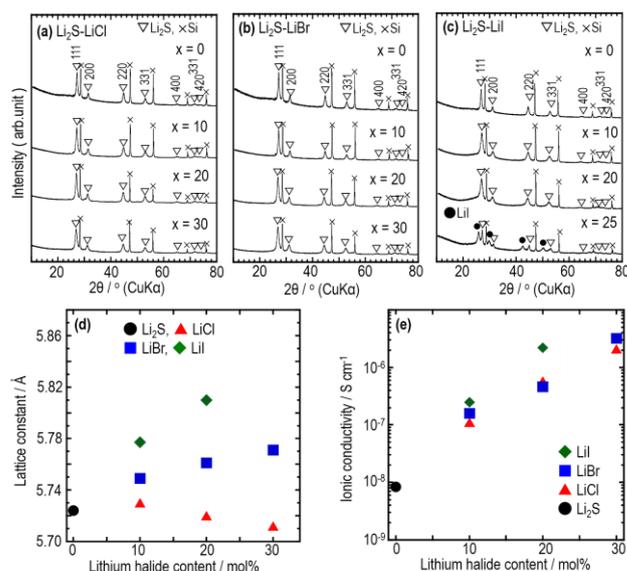


図 2 作製した  $\text{Li}_2\text{S}$  ベース固溶体 $(100-x)\text{Li}_2\text{S}\cdot x\text{LiX}$ ( $X=\text{Cl, Br, I}$ )の XRD パターン(a-c)、格子定数(d)およびイオン伝導度(e)の組成依存性

### $\text{Li}_2\text{S}$ ベース固溶体正極の充放電特性

固溶体の中で、高い伝導度を示した  $\text{Li}_2\text{S-LiCl}$ ,  $\text{Li}_2\text{S-LiBr}$ ,  $\text{Li}_2\text{S-LiI}$  固溶体と固体電解質を組み合わせた正極を全固体電池へ適用して充放電特性を調べました。その結果、 $\text{Li}_2\text{S-LiI}$  固溶体の可逆容量が最も大きく、この容量( $\text{Li}_2\text{S}$  重量あたりの)は  $\text{Li}_2\text{S}$  単体を用いた際のそれと比較して 2 倍以上であり、 $\text{Li}_2\text{S}$  の理論容量と同等の容量で作動することがわかりました(図 3)。

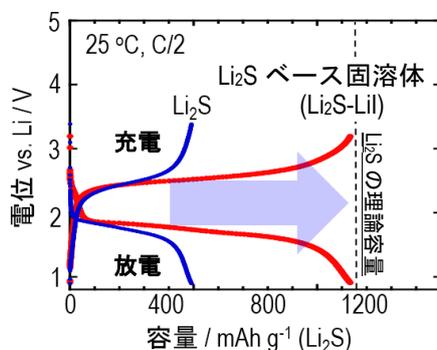


図 3  $\text{Li}_2\text{S}$  または  $\text{Li}_2\text{S}$  ベース固溶体( $\text{Li}_2\text{S-LiI}$ )を正極に用いた全固体電池の充放電曲線

### Li<sub>2</sub>S ベース固溶体と硫化物固体電解質を組み合わせた正極の充放電特性

Li<sub>2</sub>S ベース固溶体(Li<sub>2</sub>S-LiI)と硫化物固体電解質を組み合わせた正極の長期繰り返し充放電試験(2000 サイクル)を行いました。その結果を図 4 に示しています。比較としてこれまで報告されている Li<sub>2</sub>S 正極を用いた電池の 1000 サイクル以上での容量変化も示します。これまで報告されている Li<sub>2</sub>S 正極は、1000-1500 サイクル後に初期容量の僅か 30-60 %しか維持しておらず、徐々に劣化することがわかります。一方で Li<sub>2</sub>S ベース固溶体と固体電解質を利用した正極は 2000 サイクル間容量劣化せず、飛躍的に寿命が向上することを明らかにしました。

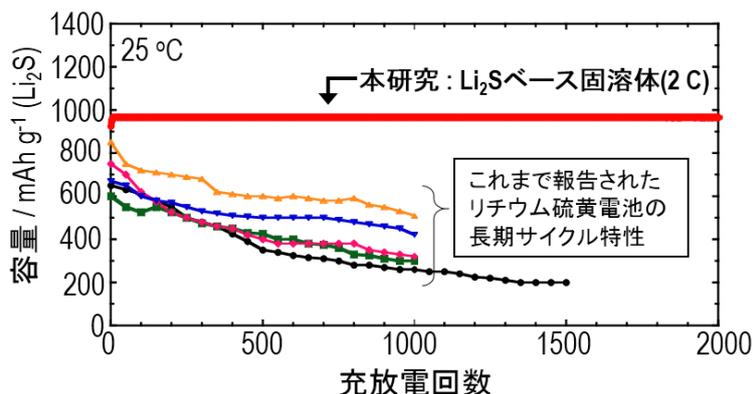


図 4 Li<sub>2</sub>S ベース固溶体からなる正極を用いた全固体電池と、これまでに報告されている有機電解液を用いたリチウム硫黄電池の長期サイクル特性

### 3. 今後の展開

電池の重量エネルギー密度(Wh kg<sup>-1</sup>)は、今回示した正極の重量だけでなく、電解質層や負極層の重量を含めた電池の総重量でエネルギー(Wh)を規格化することで決定されます。今後は実質的に利用できる電池のエネルギー密度を増大させるために、正極層の厚膜化、軽量化を目的とした固体電解質層の薄膜の作製、高エネルギー密度の負極材料を開発し、それらを組み合わせることによって、従来のリチウムイオン電池よりも 2 倍のエネルギー密度を有する全固体リチウム-硫黄二次電池の構築を目指します。

### 4. 研究助成資金等

本研究は、JST 先端的低炭素化技術開発・特別重点技術領域「次世代蓄電池」(ALCA-SPRING) および日本学術振興会 特別研究員奨励費の支援を受けて行われました。

### 5. 発表雑誌

論文 : Li<sub>2</sub>S-Based Solid Solutions as Positive Electrodes with Full Utilization and Super-Long Cycle Life in All-Solid-State Li/S Batteries

著者 : Takashi Hakari, Akitoshi Hayashi, Masahiro Tatsumisago

所属 : 大阪府立大学大学院工学研究科

掲載誌: Advanced Sustainable Systems

Web 速報版公表日時 : 2017 年 5 月 24 日

### 6. 用語説明

注 1) 固溶体

2 種類以上の固体が均一に混じり合うことで生成する固体のこと。導入されたイオンが、結晶の構造中の別のイオンと直接位置を交換することで形成される。本研究ではハロゲン化物イオンが、Li<sub>2</sub>S 結晶中の硫化物イオンと一部置換することによって固溶体が得られている。

注 2) 硫化物固体電解質

固体中を特定のイオン、ここではリチウムイオンが高速に伝導する材料を固体電解質という。

固体電解質を大別すると酸化物系と硫化物系がある。硫化物系固体電解質は、酸化物系電解質と比較して、イオン伝導度が高く、室温加圧のみで粒界抵抗を低減できるなど、全固体電池へ応用するうえで多くのメリットをもっている。

注 3) 理論エネルギー密度

電極材料 1kg あたりのエネルギーWh のこと。単位は  $\text{Wh kg}^{-1}$ 。リチウム-硫黄電池を作製した場合、理論エネルギー密度は最大で  $2300 \text{ Wh kg}^{-1}$  となる。LiCoO<sub>2</sub> を正極、グラファイトを負極とした現行のリチウムイオン二次電池の理論エネルギー密度は約  $580 \text{ Wh kg}^{-1}$  であり、リチウム-硫黄電池は、現行のリチウムイオン二次電池の約 4 倍のエネルギー密度を有する。