



2020年3月11日

## 高容量・長寿命な全固体リチウム硫黄二次電池用正極複合体の作製に成功 —リチウムイオン二次電池を凌駕する次世代蓄電池実現の第一歩—

### <概要>

豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系の松田厚範教授、武藤浩行教授、引間和浩助教、Nguyen Huu Huy Phuc 特任助教、松田麗子研究員、前田隆貴氏（博士前期課程）らは、安価で簡便な液相プロセスを利用することで硫黄活物質とカーボンナノファイバー（CNF）の複合体を作製しました。このプロセスで得られる硫黄-CNf 複合体を用いた全固体リチウム硫黄電池は、現行のリチウムイオン二次電池よりも高い放電容量と優れたサイクル安定性を示すため、電気自動車や大型電源用蓄電池などへの応用が期待されます。

### <詳細>

リチウムイオン二次電池はスマートフォンや電気自動車などの電源として幅広く利用されています。また近年、電気自動車の普及に伴い、現行のリチウムイオン二次電池に代わる次世代蓄電池として、高い安全性を有する全固体電池<sup>(\*)</sup>が注目されています。特に、正極活物質としての硫黄は、現行のリチウムイオン二次電池に使用されている正極活物質と比較し、5倍以上の理論エネルギー密度<sup>(\*)</sup>を有するため、硫黄を用いた高エネルギー密度全固体電池の実現が期待されています。しかし、硫黄は絶縁体であるため、導電助剤との複合化による電子伝導パスの形成が必要不可欠です。

そこで、本研究チームは溶液中で均一に複合化できる静電吸着複合法により、硫黄活物質とカーボンナノファイバー（CNF）を複合化させ、正極複合体を作製しました。この硫黄-CNf 複合体と、これまでに液相から合成する手法を確立している  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$  系固体電解質、及び Li 金属負極を用いて全固体リチウム硫黄電池<sup>(\*)</sup>を作製しました。作製した電池は硫黄-CNf 複合体正極の理論容量に匹敵する容量を発現し、充放電サイクルを繰り返した後も高容量を維持しました。

優れた電池特性を示す硫黄-炭素正極複合体を作製するには、硫黄と炭素材料を適切に複合化する必要があります。従来はボールミルなどを用いた機械的な粉碎混合による複合化や、特殊な有機溶媒を用いた比表面積の大きな炭素材料と複合化する手法が提案されてきましたが、硫黄の理論容量とほぼ同等の高容量発現と高いサイクル安定性を示す電池は、ほとんど報告されていませんでした。そこで、安価で簡便かつナノ材料を液相法で均一に複合化できる静電吸着複合法を駆使して硫黄-炭素複合体の作製に取り組みました。今回開発したプロセスで得られる硫黄-炭素複合体には、炭素上に硫黄が薄いシート状で集積していることが確認され、それによって、硫黄が活物質としてフルに利用されていることが推察されました。そして、従来のプロセスに比べて非常に安価で簡便に作製することができます。

## <開発秘話>

この研究で用いた静電吸着法とは、母粒子と吸着させる粒子の表面電荷を高分子電荷電解質で調整することで、両者間に生じる静電相互作用により静電吸着させる手法です。既に様々な組み合わせ（材料種，形状，大きさ）の複合化が可能であることが酸化物材料で実証されています。一般に、硫黄単体の電荷調整<sup>(\*)</sup>は困難ですが、 $\text{Na}_2\text{S}$  と  $\text{S}$  をイオン交換水中で反応させて  $\text{Na}_2\text{S}_3$  を合成し、水溶液中にイオン種として存在させることで電荷調整を施すことに成功し、硫黄-CNF 複合体の開発に繋がりました。すなわち本研究は、基本となる静電吸着法の原理を応用した化学プロセスの構築であり、この点こそが学術的に面白い点になります。

## <今後の展望>

上述してきた正極複合体、及び固体電解質の作製手法は、低コストで量産化に適する手法であり、本手法を用いた高エネルギー密度全固体リチウム硫黄電池が実用化されることで、特に、電気自動車用途、家庭・事業所用途などの大型電源用蓄電池の飛躍的な普及が期待されます。

## <用語解説>

### (\*1) 全固体電池

従来のリチウムイオン二次電池に使用されている有機電解液を固体電解質に置き換えた電池のことを指します。特に全固体電池の中で、硫黄正極とリチウム金属負極を用いた電池を「全固体リチウム硫黄電池」といいます。

### (\*2) エネルギー密度

電池重量あたりに貯めることのできるエネルギーで、単位は  $\text{Wh kg}^{-1}$  で表します。容量と電圧の積で求められます。

### (\*3) 電荷調整

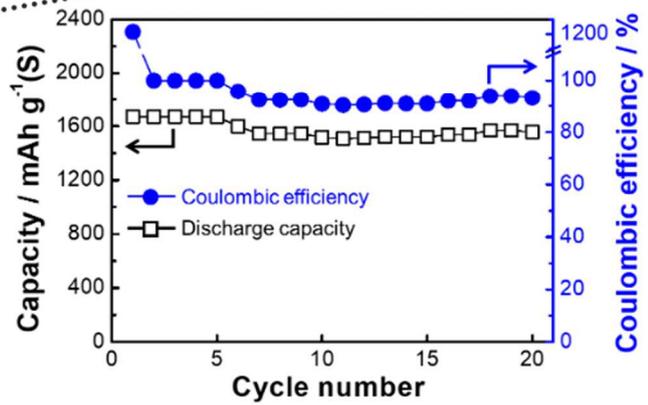
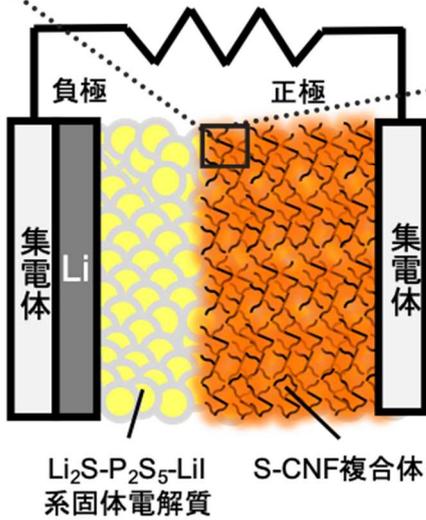
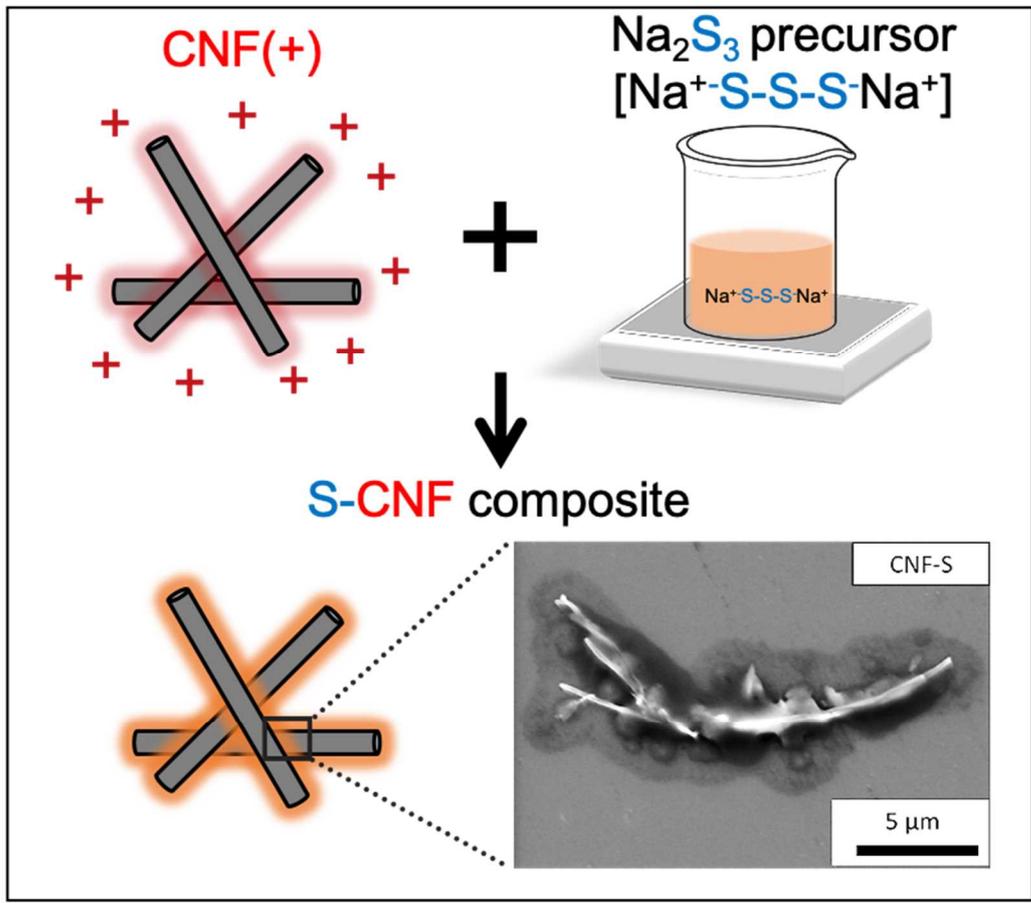
高分子電解質等を用いて、粒子表面の電荷をプラスやマイナスに調整する方法です。

## <論文情報>

Nguyen Huu Huy Phuc, Maeda Takaki, Muto Hiroyuki, Matsuda Reiko, Hikima Kazuhiro, and Matsuda Atsunori, Sulfur-Carbon Nano Fiber Composite Solid Electrolyte for All-Solid-State Li-S Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, **3**, 1569-1573, (2020), DOI: 10.1021/acsaem.9b02062

## 謝辞

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構（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, JPMJAL1301)の支援を受けて行われました。



キャプション：硫黄-炭素複合体のイメージ図と電子顕微鏡写真(上部)、全固体硫黄電池の構成とサイクル特性(下部)