

戦略的創造研究推進事業(ALCA)
特別重点技術領域「次世代蓄電池」
研究開発課題名
「次世代高性能リチウム硫黄電池の開発」

終了報告書

研究開発期間 平成25年9月～令和5年3月

研究開発代表者: 渡邊 正義
(横浜国立大学先端科学高等研究院・
特任教授)

○報告書要約 (和文)

研究開発代表研究者: 横浜国立大学 特任教授 渡邊 正義

研究開発課題名: 次世代高性能リチウム硫黄電池の開発

1. 研究開発の目的

脱炭素社会の実現のためには、再生可能エネルギーの最大限の利用が不可欠で、そのためには安価で資源制約がなく高性能かつ安全な蓄電池の開発が求められている。正極活物質に硫黄を用いたリチウム-硫黄(Li-S)電池は、硫黄の蓄電能力が大きく、さらに原油の脱硫などで大量に得られるため、安価で資源制約が無い高性能次世代二次電池として期待されている。しかし、硫黄の放電中間体として生成する多硫化リチウム(Li₂S_x)の電解液への溶出、反応性の極めて高い金属 Li 負極の溶解・析出反応の低可逆性などの問題のため、その性能を引き出せないでいる。本研究では「正極不溶型リチウム硫黄二次電池」の実現を研究目標とした。

2. 研究開発の概要

(1) 内容: 本研究では Li-S 電池を以下の 2 系統に絞り込み、研究を推進した。Li-S 電池実現における分析・解析的課題に関しては、当該グループで課題抽出して検討するとともに、電池グループにフィードバックする体制とした。

① Li | 正極不溶型電解液 | S(分子状) 電池 (目標:エネルギー密度:350 Wh/kg)

本電池に関しては、充電開始型である Li₂S を正極活物質としたアノードレス電池(Cu 集電体を負極とした電池)に関しても、連携先である LIBTEC と共同して研究を進めた。

② Li | 正極不溶型電解液 | S(マイクロ孔封入) 電池(目標:エネルギー密度:350 Wh/kg)

(2) 成果: ①の電池では、正極不溶性に加え Li 負極の可逆性に優れる 2 元系塩を溶解したスルホラン(SL)系濃厚電解液および局所濃厚電解液を用い、硫黄担体にメソポーラス炭素を適用、正極添加剤にチタンブラックを電解液濡れ性向上および放電反応の加速のために加えた塗布電極を用いることで、特性良好な Li-S 電池が実現できる可能性を見出した。作製された Li-S 電池は、>350 Wh/kg のエネルギー密度を示した。Li₂S を正極活物質としたアノードレス電池に関しては、Li₂S/炭素複合体の合成法を確立し、上記電解液を用いることにより、パウチセルで 100 回の充放電を実現した。

②の電池では、マイクロ孔を選択的に有する活性炭を硫黄担体に用い、炭素源と賦活化の検討により、60~70 wt%までの硫黄担持が可能となり、高エネルギー密度化に道を拓いた。作製された Li-S 電池では、>350 Wh/kg のエネルギー密度を実現した。②の電池系は電解液選択の自由度が比較的高く、また 3 次元集電を適用したため、より高レート特性が実現できた。電池の熱安定性に関しては、①②いずれの電池も、正極に由来する発熱は観測されず、Li 極が熔融して正極と接した時のみに発熱が観測され、発火・破裂は観測されなかった。

分析・解析グループでは、正極不溶性、輸送特性、Li 負極反応の可逆性、正極構造の最適化を検討した。正極不溶性に関しては電解液のドナー数の制御が重要で、輸送特性に関しては、高イオン伝導性と高 Li⁺輸率を両立する可能性を検討した。Li 負極反応の可逆性の増大に関しては、Li 塩の溶媒和状態に依存したアニオンの還元電位の上昇を、実験、DFT-MD で確認した。さらに特定アニオンの還元による SEI 形成が SL の分解を抑制し、粒状で緻密な Li の析出が起り可逆性を増大させた。また、硫黄正極に関しては、放電中の正極中の反応不均一性の抑止が重要であることを、X線 CTおよび化学工学的シミュレーションから明らかにした。

(3) 今後の展開: 正極不溶型電解液およびマイクロ孔炭素担持硫黄正極の研究を進めることにより、プロジェクト目標であった 350 Wh/kg のエネルギー密度を 7 Ah の大型セルで実証した。この結果を含め、世界のトップレベルの特性発現を実現できた。今後の課題は、繰返し特性(主に Li 負極問題)とレート特性(電解液・正極問題)であり、この喫緊な解決が必要である。

○Report summary (English)

Principal investigator: Specially Appointed Professor, Masayoshi Watanabe (Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

R & D title: Study of Next Generation High Performance Li-S Battery

1. Purpose of R & D

In order to realize “Zero Emission Society”, utilization of renewable energy at the maximum is essential, which accelerates the research on next generation batteries. Li-S battery is one of the most promising candidates as the next generation battery, because of its high theoretical capacity, cheapness, and availability by desulfurization of crude oil. However, dissolution of the discharge intermediates of sulfur, Li_2S_x , into electrolyte and poor reversibility of lithium anode have been bottlenecks of its practical applications. This study has aimed at developing the cathode-insoluble Li-S batteries.

2. Outline of R & D

(1) Contents: We have focused on the following two Li-S battery systems in this research. At the same time, emerging analytical issues have been properly extracted and the results have been fed back to the battery research groups.

I. Li | Li_2S_x -insoluble electrolyte | S (molecular) Cell System: Target: Energy density = 350 Wh/kg
Regarding this battery system, anode-free S cell (use of a Cu current collector as the anode) has also been developed by using Li_2S cathode in cooperation with LIBTEC.

II. Li | Li_2S_x -insoluble electrolyte | S (encapsulated into micropores of activated-C)

Target: Energy density = 350 Wh/kg

(2) Achievements: Regarding **the cell I**, sulfolane (SL)-based concentrated solutions including binary Li salts are found to be Li_2S_x -insoluble as well as to exhibit excellent lithium anode reversibility. Further, the addition of titanium black as the S-cathode enhanced the wettability toward the electrolyte and also accelerated the mass transport inside the cathode. The resulting Li-S cells exhibited a higher energy density than 350 Wh/kg. $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ composites were precisely synthesized, and the anode-free cells are fabricated, which could repeatedly charge/discharge for 100 times.

As for **the cell II**, C-materials having only micropores (< 2 nm) were properly chosen and suitably activated so as to incorporate 60-70 wt% of S into the micropores, which have enabled high energy density (>350 Wh/kg) Li-S cells. Further, the allowance of the electrolyte section in the cell II could be widened compared with the cell I, which indicates a potential to increase the rate-capability. Regarding the thermal stability, **both cell I and II** exhibited no exotherms originating from the cathode and did only when molten Li contacted with the cathode.

Emerging fundamental issues during the research, such as Li_2S_x solubility and Li^+ -transport property of the electrolytes, the Li-anode reversibility, and the suitable cathode structure, were analytically and computationally studied and fed back to the battery research groups. Control of the donor number of the electrolytes took a definite role for the solubility, and a way to achieve favorable Li^+ -transport property has been explored. Especially, it was found that the structural changes in the Li salt solvation due to the salt concentration increase greatly enhanced the reduction potential of the anion, and a suitable selection of the anion promoted its selective reduction, leading to the formation of inorganic-rich SEI and prohibition of the SL decomposition, which was confirmed by experiments and DFT-MD simulation. Large granular and dense deposits were formed through the SEI, and the deposition/dissolution Coulombic efficiency reached >99 %. For the fabrication of the S-cathode, the escape from inhomogeneous proceeding of discharge reactions from the electrolyte side, which induces the clogging of the cathode due to the expansion of the discharge products, found to be indispensable by X-ray CT and macro-scale simulations.

(3) Future developments: Utilization of the Li_2S_x -insoluble electrolytes and the micro-pore-encapsulated S cathode in this study made it possible to achieve a 7Ah-class pouch cells having an energy density higher than 350 Wh/kg. This performance is located on the upper-bound of Li-S cell performance in the world, where a trade-off relationship is found between the energy density, cell capacity and the cycle number, rate-performance. Urgent issues are improvements of cyclability (mainly Li-anode issue) and rate-capability (mainly electrolyte and cathode issue).