

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：32644

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15324

研究課題名（和文）マイクロ波合成法とクレイ型電池構造を用いた大容量次世代Li₂S電池

研究課題名（英文）Clay-type next generation lithium sulfide battery using microwave synthesis

研究代表者

松前 義治（Matsumae, Yoshiharu）

東海大学・工学部・講師

研究者番号：80835869

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：硫化リチウムは、従来のリチウムイオン電池の10倍以上となる高い理論容量を有し、レアメタルである遷移金属も含まないため、大量生産可能なグリーンエネルギー蓄電デバイスとして期待されている。しかし、従来の合成法は危険性が高くまた高コストであり、さらに充放電時の体積膨張に伴う電池構造の破壊も課題であった。本研究では、マイクロ波を用いることで低コスト・安全・迅速な合成法を開発することに成功し、さらに電池構造破壊を低減可能なクレイ型電池へ適用することで、硫化リチウムを用いた電池の可能性を示すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エネルギー消費量が毎年増加し、その大半が化石燃料による火力発電によって賄われている昨今、地球温暖化進行の抑制のためにも新エネルギー源へのシフトが必須である。天候や環境に左右されやすいグリーンエネルギーの利用には、大容量を蓄電でき、大量生産も可能なデバイスが不可欠である。資源的に豊富で枯渇の心配が無く、また安価に合成可能な本手法が開発できたことは、グリーンエネルギーへの転換に向けて1つの可能性を示したことに他ならない。また、マイクロ波合成法やクレイ型電池構造の有用性を示せたことで、他の物質合成や他の電池構成への応用も期待できる。

研究成果の概要（英文）：Lithium sulfide is expected to be a green energy storage device that can be mass-produced because it has a high theoretical capacity, more than 10 times that of conventional lithium-ion batteries, and does not contain transition metals, which are rare metals. However, conventional synthesis methods are hazardous and costly, and the destruction of the battery structure due to volume expansion during charge-discharge process has also been an issue. In this study, we succeeded in developing a low-cost, safe, and rapid synthesis method using microwaves and applied it to a clay-type battery that can reduce the destruction of the battery structure, thereby demonstrating the potential of lithium sulfide-based batteries.

研究分野：電気化学

キーワード：次世代二次電池 マイクロ波合成 クレイ型電池 硫黄電池 硫化リチウム グリーンエネルギー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我々が利用するエネルギーの大半は化石燃料による火力発電によって賄われており、それに伴う大量の CO₂ 排出が地球温暖化進行の一因となっているため、新エネルギー源へのシフトが必須である。近年、再生可能エネルギーの利用が増加しつつあるが、天候や環境に左右されやすい風力や太陽光を安定な電力供給源とするには、一時的に大容量を蓄電できるデバイスが不可欠である。そのため、資源的に豊富で安価であり、大容量が期待できる硫黄系電池が期待されている。

従来のリチウムイオン電池 (LIB) に比べて、硫黄系電池は約 10 倍の理論容量を有し、環境毒性やコストの高い遷移金属 (レアメタル) を使わない。さらに硫黄元素は資源的に豊富で極めて安価であるため、大容量を有する次世代二次電池として期待されている。しかし、硫黄系電池に利用するリチウム金属が、発火の危険性が極めて高く利用が困難なため、硫黄系電池は実用化に至っていない。また硫黄系電池では、充放電過程での 1.8 倍もの体積膨張が電池構造を破壊するため、長期間での運用が難しいという問題点もあった。

硫黄系電池の一種である Li₂S 電池では、リチウム金属の使用を回避可能である。しかし、Li₂S は硫黄に比べて 1 万倍高価であり、また Li₂S の合成には温度や雰囲気の高精密制御が必要で、水素ガス利用に伴う危険性や毒性ガス発生による環境負荷の問題もあった。すなわち、簡便・安全で低コストな新規 Li₂S 合成法が求められている。マイクロ波を用いた合成法は、簡便・安全で低コストであることが知られており、有機化合物などの合成に利用されているが、無機材料のマイクロ波合成に関する知見は少なく、硫黄系電池材料についての報告はほとんど無い。

LIB などではバインダーと呼ばれる高分子の糊で電極を固定化しているが、体積膨張の大きい硫黄系電池では、充放電を繰り返すたびに電池構造が破壊されていくため、長期運用に適していない。また、従来の電池作製プロセスでは、材料粉末の混合・有機溶媒によるスラリー化・金属集電体への塗布・乾燥・電解液への浸漬を経るため、煩雑で多量の電力を必要とし、高環境負荷な有機溶媒を使う必要がある。このような方法は量産性にも欠けるため、様々な原材料の組み合わせや合成条件の詳細検討が実験室レベルではそもそも容易ではなく、Li₂S 電池の性能決定因子もよくわかっていないことが多い現状である。各物質と電解液を直接粘土 (クレイ) 状に混合して塗布するだけのクレイ型構造は、マンガン乾電池などに古くから利用されているが、高電圧を有するリチウム系電池への適用例はほとんどない。

そこで本研究では、マイクロ波を用いた簡便・安全で低コスト・低環境負荷な Li₂S 合成法の開発と、簡便で低コスト・低環境負荷が期待できるクレイ型構造の Li₂S 電池への適用を目指した。また、これら 2 つのアプローチにより、Li₂S 電池の性能決定因子を模索し産業化可能性について調べた。

2. 研究の目的

本研究では、以下の 3 つの項目を目的とした。

マイクロ波による短時間・安全で低コスト・低環境負荷な Li₂S 合成法の開発

簡便で低コスト・低環境負荷なクレイ型 Li₂S 電池の作製プロセス確立

Li₂S 電池の性能決定因子解明

では、Li₂SO₄ や Li₂CO₃ などの安価なリチウム塩を原料に、マイクロ波による Li₂S 合成法を新規開発する。マイクロ波合成を利用した硫黄系電池関連の報告は存在せず、原材料の低コスト化と安全性も確保できれば、産業的将来性の高い Li₂S 電池となる。マイクロ波合成法では試料内部から一様に直接反応が進むため従来法と比較して短時間・均一に合成でき、その工程は極めて効率的で容易に工業的展開がはかれる。

では、電極作製プロセスの簡易化・低コスト化・低環境負荷化を目指す。従来の電池作製プロセスでは、材料粉末の混合・有機溶媒によるスラリー化・金属集電体への塗布・乾燥・電解液への浸漬を経るため、煩雑で多量の電力を必要とし、高環境負荷な有機溶媒を使う。そこで、各物質と電解液を直接粘土 (クレイ) 状に混合して塗布するだけの簡便で低コスト・低環境負荷なクレイ型電池構造を導入する。前例無きクレイ型 Li₂S 電池の作製プロセスにおけるコストや安全性、環境影響性も考慮し、持続可能社会に最適な新型 Li₂S 電池を模索する。

では、原材料や合成条件を変更し、合成後の Li₂S と電池性能を分析・評価することで、Li₂S 電池の性能決定因子を調査する。により迅速で簡便な Li₂S 電池作製が可能となれば、僅かな原材料や反応条件の違いが電池性能に及ぼす影響を簡便に検討可能となる。得られる研究結果は様々な電気化学デバイスへ応用できるため電気化学関連分野への強い波及効果が期待でき、高い学術的価値を有する。

3. 研究の方法

< Li₂S 合成 >

Li₂SO₄ や Li₂CO₃ などの安価なリチウム塩を原料として用い、原料が硫黄元素を含まない場合は S₈ も添加した。従来法である電気炉焼成では、混合した原料を環状電気炉に入れ、400 ~ 1000

で 0.5 ~ 4 h 加熱することで Li_2S を合成した。家庭用電子レンジ (PMB-T176-5-B、IRIS OHYAMA) およびマイクロ波合成装置 ($\mu\text{ReactorEX}$ 、四国計測) を用いてマイクロ波合成を行った。マイクロ波を吸収し発熱する特性を有する炭素材料を熱源として加え、マイクロ波を照射することで Li_2S を合成した。炭素材料には、アセチレンブラック (AB、デンカ) やケッチェンブラック (KB、ライオン) などを用いた。家庭用電子レンジでは 500 W、マイクロ波照射装置では 200~1000 W、1~30 min で合成した。得られた試料は Ar 雰囲気下で取り扱った。

< 合成した試料の分析 >

合成した Li_2S に対し、XRD 測定 (D8 DISCOVER、BRUKER)、SEM 観察 (S-4800、日立ハイテクノロジーズ) などを行った。

< 電池作製と電気化学的評価 >

G4 (Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether) と $\text{Li}[\text{TfSA}]$ (Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) をモル比 1 : 1 で混合することで溶媒とイオン液体 $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TfSA}]$ を調製し、電解液として利用した。マイクロ波合成によって得られた Li_2S に対して炭素材料を添加し、 Li_2S /炭素複合体とした。Ar 雰囲気下のグローブボックス内でメノウ乳鉢を用いて Li_2S /炭素複合体と電解液 $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TfSA}]$ を混合して泥 (クレイ) 状にし、集電体であるカーボンペーパーに塗布することでクレイ型正極とした。作製したクレイ型正極をコインセル (CR2032) に入れ、 $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TfSA}]$ を滴下した後、セパレータを被せてさらに $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TfSA}]$ を滴下した。その後、負極として金属リチウムを入れて密封した。市販の Li_2S でも同様の手順でクレイ型電池を作製した。定電流充放電試験 (HJ-SD8、北斗電工) では、初期サイクルのカットオフ電圧を 1.0~4.7 V、2 サイクル目以降を 1.0~3.5 V とした。サイクリックボルタンメトリーやインピーダンス測定も行った。

4. 研究成果

< Li_2S のマイクロ波合成 >

家庭用電子レンジにより 10 分以内での Li_2S のマイクロ波合成に成功したが、照射強度や照射時間が不安定なため、不純物が生成するなど安定な合成が不可能だった。そこで、マイクロ波の出力や照射時間を精密に制御可能なマイクロ波合成装置を導入し、照射の強度・時間・方法を検討したところ、再現性の高い安定した合成が可能になった。また、種々の安価な Li 塩から Li_2S をマイクロ波合成して XRD 測定を行ったところ、原料によらず安定して Li_2S を合成可能であった (図 1)。マイクロ波を吸収し発熱する炭素材料についても検討した結果、種々の炭素材料を用いて合成可能であることも見出した。合成原料の選択肢の広さは、産業的な将来性を考えると極めて重要である。電気炉焼成による合成では Ar 雰囲気下でないと Li_2S が合成できなかったが、マイクロ波合成では大気下でも合成が可能であることを見出した。電気炉焼成では長時間の合成が必要であり、生成した Li_2S が大気中の水分子と反応し、硫化水素ガスとして揮発してしまうためだと考えられた。一方マイクロ波合成では反応が短時間であるため大気下でも Li_2S が得られたと考えられた。大気下で合成できることはさらなる低コスト化を意味している。また、リチウム塩ではなくカリウム塩を使って、K-S 用電池正極材料である硫化カリウムを同様の方法で合成できることも明らかにした。資源的に豊富なカリウムはリチウムの代替となる電池材料であり、本研究結果はカリウム系材料にも応用可能だとわかった。

< クレイ型正極の硫黄系電池への適用 >

クレイ型正極の充放電試験を行った結果、硫黄を使ったクレイ型正極は、従来型正極より高い放電容量を示した。硫黄系電池では硫黄種の絶縁性ゆえに正極内硫黄量を増加させるのが容易ではないが、クレイ型電池では従来型に比べて 15% 多くの硫黄を担持できることも分かった。インピーダンス測定を行ったところ、クレイ型正極では電極の抵抗が大幅に減少していた (図 2)。等価回路を用いて分析したところ、集電体の抵抗、正極表面における硫黄種の酸化還元反応に伴う電荷移動抵抗、正極内部のイオン拡散由来の抵抗が大きく減少していることが示唆された。これらは、3 次元集電体と特定の構造を持たないクレイ型構造の組み合わせに起因すると考えられる。正極作製時に添加する炭素材料についても検討した結果、粒子状であり多孔性を有する KB と、直鎖

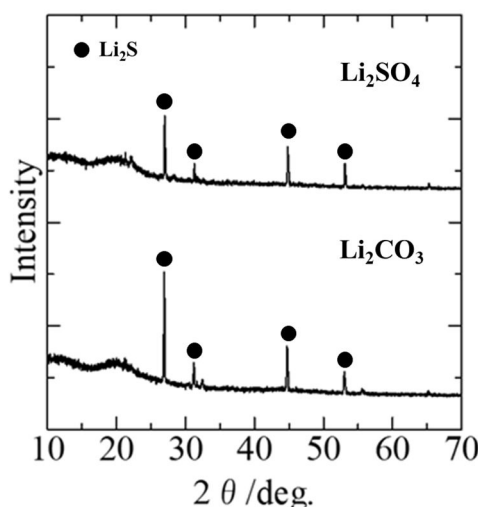


図 1 異なる原料から合成した Li_2S の XRD 測定結果

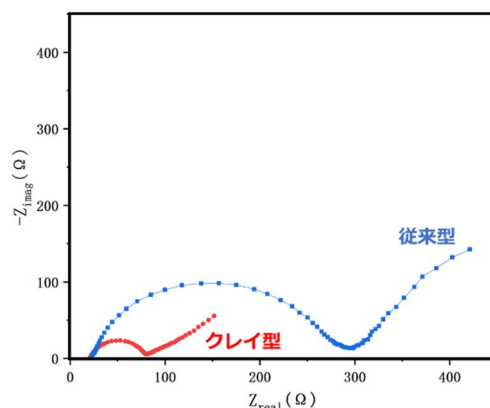


図 2 インピーダンス測定結果

状構造を有するカーボンナノチューブ (CNT) を併用したときに最も高い電池性能 (高容量、低過電圧) を示すことがわかった (図 3)。多孔性 KB が硫黄種の担持を、直鎖状 CNT が 3 次元の電子伝導ネットワークの形成をそれぞれ担ったためだと考えられるが、インピーダンス測定などによる更なる解析が今後必要である。

マイクロ波合成した Li_2S にクレイ型正極を適用した電池でも、十分な電池性能を示すことがわかった (図 4)。また、市販の Li_2S に比べて同等以上の電池性能を示した。これは、マイクロ波合成時に生成した Li_2S と原料である炭素が高温で複合化し、本来絶縁性である硫化リチウムに効率的に導電性が付与されたためだと考えられる。

以上の結果から、マイクロ波を用いることで低コスト・安全・迅速な合成法を開発することに成功し、さらに電池構造破壊を低減可能なクレイ型電池へ適用することで、 Li_2S を用いた電池の可能性を示すことに成功した。資源的に豊富で枯渇の心配が無く、また安価に合成可能な本手法が開発できたことは、グリーンエネルギーへの転換に向けて 1 つの可能性を示したことに他ならない。また、マイクロ波合成法やクレイ型電池構造の有用性を示せたことで、他の物質合成や他の電池構成への応用も期待できる。

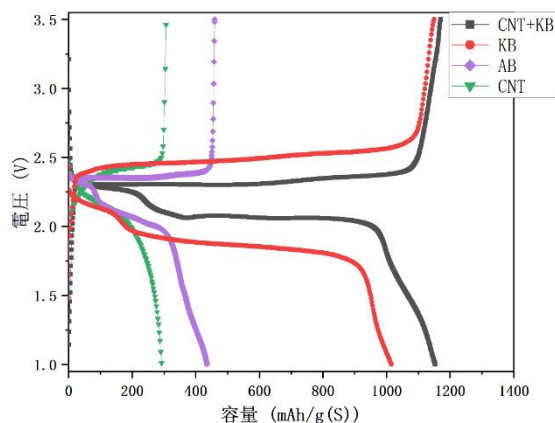


図 3 各炭素を用いた硫黄系クレイ型電池の充放電試験結果

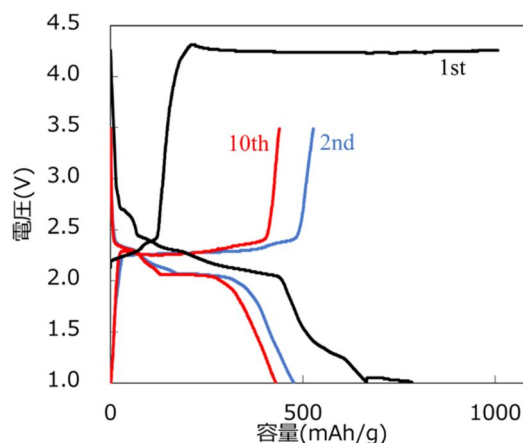


図 4 Li_2CO_3 を原料として合成した Li_2S を用いたクレイ型電池の充放電試験結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小村 芳秋
2. 発表標題 マイクロ波を用いたLi ₂ Sの短時間・低コスト合成とクレイ型リチウム硫黄電池への適用
3. 学会等名 電気化学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 毛利 将国
2. 発表標題 逆オパール炭素を利用したリチウム硫黄電池の作製
3. 学会等名 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第14回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小村 芳秋
2. 発表標題 マイクロ波を利用したリチウム硫黄電池用Li ₂ Sの短時間合成
3. 学会等名 第15回セラミックフェスタin神奈川
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------