

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630437

研究課題名(和文) イオン液体含有疑似固体電解質を利用した全固体型多価イオン金属二次電池の開発

研究課題名(英文) Development of all-solid-state multivalent-ion batteries using quasi-solid-state electrolytes containing room-temperature ionic liquid

研究代表者

宇根本 篤 (Unemoto, Atsushi)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・講師

研究者番号：10551525

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、次世代電池のひとつとして期待されている全固体多価イオン金属二次電池への応用を目指し、従来の液系よりも安全であり、取り扱いの簡便な固体電解質の開発を目的とした。(1)イオン液体とヒュームドシリカナノ粒子からなる疑似固体電解質と(2)錯体水素化物固体電解質を開発した。これに加えて、高エネルギー密度化に必要な不可欠である硫黄正極と、導電助剤である炭素材料の複合化手法を開発した。モデルとして金属リチウム負極を使用する全固体リチウム硫黄電池を試作しその電池特性を評価したところ、高エネルギー密度で良好な繰り返し特性が得られた。今後は、マグネシウムイオン伝導体を探索し、デバイス化を目指す。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to develop solid-state electrolytes that ensure safety and are easy to handle compared to the conventional liquid electrolytes for application into all-solid-state multivalent-ion batteries. The solid-state electrolytes developed are (1) quasi-solid-state electrolyte comprised of room-temperature ionic liquid and fumed silica nanoparticles, and (2) complex hydrides. In addition to these, we also have developed a technique for preparation of elemental sulfur and carbon conductive additives. As model systems, we assembled all-solid-state lithium-sulfur batteries, and their performances were evaluated. They had high energy density and allows for repeated operations of charge and discharge. We will further explore the materials that has high magnesium-ion conductivities, and incorporate them into solid-state devices in future studies.

研究分野：固体電気化学

キーワード：イオン液体 疑似固体電解質 無機固体電解質 錯体水素化物 多価イオン電池 硫黄正極 金属負極
高エネルギー密度

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化やエネルギーセキュリティなどの社会問題や、電力自由化といった社会構造の変化を背景に、蓄電技術へ寄せられる期待は増す一方である。リチウムイオン電池は他の蓄電デバイスと比較して高いエネルギー密度と出力密度を有しており、携帯電話やパソコンといった小型用途から、一部自動車やスマートグリッド用電源といった大型用途まで幅広く利用されている。電池デバイスの更なる小型化、軽量化が求められているが、従来の液体電解質を利用するリチウムイオン電池の構成では、その到達できるエネルギー密度の設計限界に到達しつつあるとされており、既存の技術の延長線上にない、新しいコンセプトの蓄電デバイスが求められている。

2. 研究の目的

本研究では、次世代電池の候補のうち、固体電解質と金属電極を適用した、全固体型多価イオン金属電池に注目した。電池の繰り返し動作を実現するためには、高いイオン伝導率を有し、電極材料とのスムーズな電荷移動を促すことができる電解質材料の開発が必要不可欠である。このような固体電解質として、「イオン液体とフュームドシリカナノ粒子からなる疑似固体電解質」と、従来の酸化物や硫化物とは異なり、第3の固体電解質群として注目をされている「錯体水素化物固体電解質」に着目した。従来の研究開発の延長線上にない、新しいコンセプトの固体電解質の探索とその電池への実装に挑戦した。このような固体電解質の蓄電池への適用可能性を検討するため、高容量型正極である硫黄と、金属リチウム負極を使用した電池構成を採用した。

3. 研究の方法

(1) 硫黄と炭素複合体の作製

硫黄正極は理論容量 1672 mAh g^{-1} と、 LiCoO_2 や LiFePO_4 といった既存の正極材料と比較すると 10 倍ほど大きい。しかしながら、硫黄は絶縁体であるために電極活性が低く電極反応抵抗が大きい。このため、スムーズな電池反応を促すための、導電助剤である炭素材料との界面構築が極めて重要となる[1]。ここでは、活性炭であり、比表面積が $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の Maxsorb® と硫黄を、重量比が 1:4 となるよう混合し、硫黄の融点以上である 428 K において熱処理し、複合化する方法(以下、方法1)[1]と、Maxsorb® に加えて電子導電性の高い Ketjen Black (以下、KB) の混合導電助剤と硫黄を、それぞれ重量比 1:1:2 となるよう秤量し、メカニカルミリング法により複合化する方法(以下、方法2)の2種類を検討した。

(2) 疑似固体電解質の作製

粒子径が 7 nm である市販のフュームドシ

リカナノ粒子と、リチウムイオン伝導性付与のためにリチウム塩であるリチウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド(以下、Li-TFSA)を溶解したイオン液体を使用した。イオン液体溶媒には、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド(以下、EMI-TFSA)、*N,N*-ジエチル-*N*-メチル-*N*-(2-メトキシエチル)アンモニウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド(以下、DEME-TFSA)および、*N*-メチル-*N*-プロピルピペリジリニウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド(以下、PP13-TFSA)を使用した。これらを、イオン液体の体積分割が 80-90 %となるよう取り分け、メタノール中で攪拌し、グローブボックス内で乾燥させることにより、疑似固体電解質粉末を得た。これに、PTFE を 5wt%となるよう秤量して混合することにより、厚みが 30 と 200 μm のシートを得た。作製した疑似固体電解質について、イオン伝導率と拡散係数測定を行った。定電流モードにて、電池の繰り返し特性を評価した。電池評価温度は 308 K とした。

(3) 全固体電池

疑似固体電解質を使用した全固体リチウム硫黄電池では、方法1により作製した硫黄と炭素の複合正極を使用した。この混合粉末と疑似固体電解質、PTFE が重量比 65:35:10 となるよう混合し、シート状に加工して正極層とした。正極層の重量は 2 mg であった。電解質には、3 種類のイオン液体溶媒を使用し、厚みが 30 μm と 200 μm の計 6 種類について検討した。金属リチウム箔をディスク状に切り取り、負極として使用した。

錯体水素化物固体電解質を使用した電池では、市販の LiBH_4 粉末を固体電解質として使用した。硫黄と炭素の複合正極は方法2により作製したものを使用した。これと LiBH_4 粉末を重量比 1:1 となるよう、混合して正極層として使用した。固体電解質粉末 20 mg を金型へ移動して 60 MPa で加圧した。この後、正極層粉末を、固体電解質が封入された金型へ移動し、240 MPa で加圧することにより、正極層と電解質層の2層からなる緻密体を得た。金属リチウム箔をディスク状に切り取り、正極層とは反対側へ配置し、負極として使用した。電池評価温度は 393 K とした。

4. 研究成果

(1) 疑似固体電解質を使用した全固体リチウム硫黄電池

本研究で作製した疑似固体電解質粉末は、体積分率が 80-90%と、その大部分が液体でありながら、白色の粉末状であった。イオン液体は酸化物表面と強く相互作用する[2,3]。ここでは、重量あたりの表面積が大きいナノ粒子と複合化したことにより、その大部分が液体でありながら固体のように振る舞う固体電解質が得られた。一方、イオン伝導経路

はフュームドシリカナノ粒子表面の液相である。このため、固体のように取り扱える一方、液体並みの高速イオン伝導を実現する固体電解質となる。実際に、本研究では3種類のイオン液体溶媒について検討したが、いずれにおいてもバルクと比較して若干のイオン伝導率と拡散係数の1桁程度の低下が見られたものの、依然として液体並みの高い値であった。

本研究で作製した、イオン液体溶媒および厚みの異なる6種類のうち、DEME-TFSAを溶媒とし、厚みが30 μmである義固体電解質を使用した全固体リチウム硫黄電池が最も高い容量と優れた繰り返し特性を有していた。この電池は、少なくとも45回の繰り返し動作に対して硫黄正極あたり容量690 mAh g⁻¹以上と高容量を実現した。このことから、本研究で開発した疑似固体電解質は金属電極を使用する電池へ適用するのに妥当であることがわかった。一方、初回放電容量に対する45回目の放電容量維持率は65%であった。今後は、繰り返し特性に優れた全固体電池を開発するため、この劣化の要因について詳細に検討する必要がある。

この他、硫黄と炭素複合正極についての電極反応過程の検討、導電助剤とする炭素材料や微細構造について方法1での複合化手法の最適化、疑似固体電解質の直流応答や電気化学的安定性についての詳細についての検討を行った。加えて、LiCoO₂やLiFePO₄といった従来型正極を適用した構成の電池についても特性評価を行い、電解質としての特性を広く検討した。

(2) 錯体水素化物固体電解質を使用した全固体リチウム硫黄電池

錯体水素化物固体電解質は、高い塑性変形能を有している。このため、室温での一軸加圧のみで、相対密度がほぼ100%の固体電解質緻密体や、電極活物質と電解質粒子が密着した界面を導入することができ、これにより界面抵抗の小さい電池が期待できる。一方、LiBH₄固体電解質は、電池の動作温度である393 Kにおいて、 2×10^{-3} S cm⁻¹以上の高いリチウムイオン伝導率を有している。また、錯体水素化物は、還元にも使用されるように高い還元力を有している。このため、最も碑な電位を有する金属リチウム電極に対して還元分解せず、リチウムの可逆的な溶解と析出を促す界面を形成する[4]。本研究で作製した全固体リチウム硫黄電池は、硫黄正極あたりの放電容量700 mAh g⁻¹以上と高い値で、少なくとも45回繰り返し動作した。

この他、導電助剤とする炭素材料や微細構造について方法2での複合化手法を最適化した。また、TiS₂正極をモデルとし、LiBH₄との界面において、全固体電池の繰り返し動作を促す界面形成に関して実験と計算の両面から検討した。

本研究課題では、全固体多価イオン金属電池への実装が可能な固体電解質の開発を目的とした。ここで扱った疑似固体電解質、ならびに無機固体電解質である錯体水素化物を使用した全固体リチウム硫黄電池はいずれも、金属リチウム負極を使用する電池構成で、高容量で繰り返し動作することがわかった。今後は、これら固体電解質のコンセプトに基づき、多価イオンであるマグネシウムをキャリアとする固体電解質を探索し、全固体多価イオン金属電池の開発へ展開する予定である。

<引用文献>

- [1] X. Ji, T. K. Lee, L. F. Nazar, Nat. Mater. 8 (2009) 500-506.
- [2] M. Mezger, H. Schroder, H. Reichert, S. Schramm, J. S. Okasinski, S. Schoder, V. Honkimaki, M. Deutsch, B. Ocko, J. Ralston, M. Rohwerder, M. Stratmann, H. Dosch, Science 322 (2008) 424-428.
- [3] K. Ueno, M. Kasuya, M. Watanabe, M. Mizukami, K. Kurihara, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 4066-4071.
- [4] M. Matsuyo, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Maekawa, H. Takamura, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 224103.

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計4件)

Atsushi Unemoto, Syun Yasaku, Genki Nogami, Masaru Tazawa, Mitsugu Taniguchi, Motoaki Matsuo, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, Development of bulk-type all-solid-state lithium-sulfur battery using LiBH₄ electrolyte, Applied Physics Letters(査読有), Vol. 105, 2014, 083901.

DOI: 10.1063/1.4893666

Atsushi Unemoto, Motoaki Matsuo, Shin-ichi Orimo, Complex hydrides for electrochemical energy storage, Advanced Functional Materials(査読有), Vol. 24, 2014, 2267-2279.

DOI: 10.1002/adfm.201303147.

Atsushi Unemoto, Yoshiyuki Gambe, Daiki Komatsu, Itaru Honma, Development of high capacity all-solid-state lithium battery using quasi-solid-state electrolyte containing tetraglyme-Li-TFSA equimolar complexes, Solid State Ionics (査読有), Vol. 262, 2014, 765-768.

DOI: 10.1006/j.ssi.2013.09.043

Atsushi Unemoto, Hideyuki Ogawa, Yoshiyuki Gambe, Itaru Honma, Development of lithium-sulfur

batteries using room temperature ionic liquid-based quasi-solid-state electrolytes, *Electrochimica Acta* (査読有), Vol. 125, 2014, 386-394.
DOI: 10.1016/j.electacta.2014.01.105

〔学会発表〕(計 13 件)

Atsushi Unemoto, Motoaki Matsuo, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, Complex hydrides as solid-state electrolytes for rechargeable batteries, 化学工学会第 80 年会 (国際シンポジウム), Mar. 19-21, 2015, Tokyo, Japan.

宇根本 篤, 松尾元彰, 折茂慎一, 錯体水素化合物固体電解質を利用した次世代型全固体蓄電池の開発, 金属材料研究所第 128 回講演会, 2014 年 11 月 28 日, 仙台.

宇根本 篤, 松尾元彰, 池庄司民夫, 折茂慎一, 錯体水素化合物固体電解質を利用した次世代全固体リチウム電池の開発, 日本金属学会水素化合物に関わる次世代学術・応用展開研究会第 1 回研究会, 2014 年 10 月 22 日, 仙台.

Atsushi Unemoto, Motoaki Matsuo, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, Complex hydrides for all-solid-state energy devices, Second International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM2014), Oct. 24-29, 2014, Haikou, China.

Atsushi Unemoto, Motoaki Matsuo, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, Complex hydrides for all-solid-state rechargeable battery electrolytes, Eleventh International Conference on Flow Dynamics, Oct. 8-10, 2014, Sendai, Japan.

宇根本 篤, 矢作駿, 野上玄器, 田沢勝, 谷口貢, 松尾元彰, 池庄司民夫, 折茂慎一, 錯体水素化合物固体電解質を用いた高エネルギー密度型バルク全固体 Li-S 電池の開発, 2014 年電気化学会秋季大会, 2014 年 9 月 27 日~28 日, 北海道.

宇根本 篤, 矢作駿, 野上玄器, 田沢勝, 谷口貢, 松尾元彰, 池庄司民夫, 折茂慎一, 錯体水素化合物固体電解質を用いた高エネルギー密度型バルク全固体リチウム-硫黄電池の開発, 日本金属学会 2014 年秋期講演大会 2014 年 9 月 24 日~26 日, 名古屋.

Atsushi Unemoto, Complex hydrides for electrochemical energy storage, AIMR Tohoku University & NCTU Joint Workshop on Fusion of Mathematics, Nano-Materials, and Nano-Devices, Sep. 22-23, 2014, Hsinchu, Taiwan.

Atsushi Unemoto, Syun Yasaku, Motoaki Matsuo, Genki Nogami, Masaru Tazawa, Mitsugu Taniguchi, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, Advanced research on

complex hydrides for electrochemical energy storage, 1st International Symposium on Energy Challenges & Mechanics, Jul. 8-10, 2014, Aberdeen, UK.

Atsushi Unemoto, Motoaki Matsuo, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, Complex hydride electrolytes for all-solid-state rechargeable battery, Tohoku University & GREEN Joint Symposium (The 8th GREEN Symposium), Jun. 2-3, 2014, Tsukuba, Japan.

Atsushi Unemoto, Daiki Komatsu, takahiro Matsuo, Hideyuki Ogawa, Yoshiyuki Gambe, Itaru Honma, Development of room temperature ionic liquid based quasi-solid-state electrolyte and its application to all-solid-state lithium rechargeable battery, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sep. 28-30, 2013, Sendai, Japan.

Hideyuki Ogawa, Yoshiyuki Gambe, Atsushi Unemoto, Itaru Honma, Development of all-solid-state lithium-sulfur battery using room temperature ionic liquid based quasi-solid-state electrolytes, 19th International Conference on Solid State Ionics, Jun. 2-7, 2013, Kyoto, Japan.

Takahiro Matsuo, Atsushi Unemoto, Hideyuki Ogawa, Yoshiyuki Gambe, Itaru Honma, Quasi-solid-state glyme-Li-salt equimolar complex electrolyte for battery application, 19th International Conference on Solid State Ionics, Jun. 2-7, 2013, Kyoto, Japan.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

特になし.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇根本 篤 (UNEMOTO, Atsushi)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・講師

研究者番号: 10551525