

錯体水素化物の次世代全固体電池への実装： 高エネルギー密度化のための基礎的検討

宇根本 篤*

1. はじめに

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を有しており、携帯用途や自動車など幅広い分野において応用が展開されている。携帯機器の消費電力の劇的な上昇、移動体航続距離の長距離化、再生可能エネルギーの有効利用などの要請を背景に、蓄電デバイス技術にかかる期待は高まる一方である。とりわけ、蓄電デバイスの重要な技術課題が、そのエネルギー密度の向上である。これを達成するためには、既存のデバイスコンセプトの延長線上にない、新しい電池の開発が強く望まれている。この候補のひとつが全固体リチウム硫黄電池である⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

硫黄とリチウムは、以下の電気化学反応により放充電が進行する。



右への反応は放電を、左への反応は充電をそれぞれ表す。反応電位は 2.2 V (*vs.* Li/Li⁺) と、従来のリチウムイオン電池で使用されている LiCoO₂ (3.9 V *vs.* Li/Li⁺⁽⁴⁾) や LiFePO₄ (3.4 V *vs.* Li/Li⁺⁽⁵⁾) と比較すると低いものの、Li_xS₂ の *x* が 0 から 2 まで変化した場合、比容量(硫黄重量あたりの容量)は 1672 mAh g⁻¹ と既存の正極の 130–170 mAh g⁻¹ と比較すると 10 倍程度高い。このため、エネルギー密度を飛躍的に向上できる可能性がある⁽¹⁾⁻⁽³⁾。また、固体電解質を使用することにより、電池素子を電池パック内で多積層したバイポーラ構造化といった柔軟なデバイス設計が可能になる⁽⁶⁾。これによって、使用部材を減らすことができるため、結果としてエネルギー密度向上に寄与する。

硫黄とリチウムの反応生成物であるリチウム多硫化物(リチウムポリスルフィド)は有機溶媒へ可溶である⁽⁷⁾⁽⁸⁾。したがって、電解質として有機電解液を使用する既存の電池系に適用した場合、このリチウムポリスルフィドが電解質へ溶出する活物質の損失や負極の腐食などを引き起こし、電池の安定動作を阻害する⁽⁷⁾⁽⁸⁾。このため、繰り返し動作が可能な電解質の探索⁽³⁾や、電極の表面修飾法の開発⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾がすすめられている。これらの手法のうち、電解質を液体から固体に置き換えることで硫黄正極の溶出を防ぐのもひとつの手段である⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。高エネルギー密度化の観点から、硫黄正極と金属リチウム負極の併用が望ましい。しかしながら、金属リチウム負極に対して安定であり、電池動作に必要な 10⁻³ S cm⁻¹ 以上の高いリチウムイオン伝導率を有する固体電解質はごく一部である⁽¹³⁾。したがって、これまで広く検討がすすめられてきた酸化物や硫化物とは異なるイオン伝導メカニズム、電気化学的・熱力学的安定性を持ち、電池用固体電解質としての取り扱いが容易である、新しい固体電解質群の開拓が望まれている。

筆者らのグループではこれまで、水素をその結晶構造内に高濃度で含む材料である「錯体水素化物」がもつ、エネルギー材料としての高い機能性に先駆けて着目し、一連の材料の基礎物性評価や新規材料の開発に取り組んできた⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁷⁾。錯体水素化物は一般に、 $M(M'H_n)$ で表すことができる。 M は Li⁺ や Na⁺, Mg²⁺ といった金属カチオンを、 $(M'H_n)$ は [BH₄]⁻ や [NH₂]⁻, [AlH₄]⁻, [AlH₆]³⁻ といった錯イオンをそれぞれ表す。錯イオンでは、B や N, Al といった中心元素と水素が強く共有結合しており、これと金属カチオンがイオン結合して結晶を形成している。

* 東北大学原子分子材料科学高等研究機構(WPI-AIMR) (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1), (現) 株式会社日立製作所 Complex Hydride Electrolytes for All-solid-state Lithium Rechargeable Batteries; Atsushi Unemoto (WPI-Advanced Institute for Materials Research (WPI-AIMR), Tohoku University, Sendai. *Current affiliation: Research and Development Group, Hitachi Ltd., Hitachi)

Keywords: complex hydride, solid-state electrolyte, lithium-sulfur battery, all-solid-state battery

2017年2月6日受理[doi:10.2320/materia.56.354]

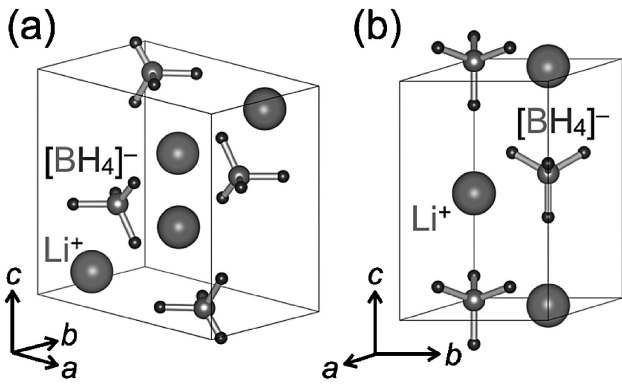


図1 LiBH_4 の結晶構造：(a)低温相 (S.G.: $Pnma$) および (b)高温相 (S.G.: $P6_3mc$)⁽¹⁸⁾. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA より許可を得て転載 (2014)⁽¹⁵⁾.

代表的な錯体水素化物である水素化ホウ素リチウム LiBH_4 は、室温では斜方晶(図1(a))をとるが、昇温に伴って 390 K 付近で六方晶(図1(b))へ構造相転移する⁽¹⁸⁾。2007 年に、Matsuo らによって、この高温相(六方晶)が $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を上回る高いリチウムイオン伝導率を有することを見出して以来⁽¹⁹⁾、これまでにさまざまな組成の錯体水素化物系リチウムイオン伝導体やナトリウムイオン伝導体⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾、マグネシウムイオン伝導体⁽²⁰⁾が開発されてきた。錯体水素化物固体電解質の電池応用には、以下の利点がある⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾。

- (1) 軽量である。構成元素に軽元素を選ぶことができる。このため、代表的な重量密度が 1 g cm^{-3} と、従来の酸化物や硫化物固体電解質と比較して小さい。
- (2) 金属電極が適用できる。錯体水素化物固体電解質は還元力が強いので、卑な酸化還元電位を有する高活性な金属リチウム電極や金属ナトリウム電極に対して安定である。
- (3) 高電位動作可能な電池が作製できる。適切な電極と電解質界面を設計することにより、 LiCoO_2 などの 4 V 級正極が適用できる。
- (4) 熱的安定性に優れる。結晶構造中の水素は中心元素との強い共有結合により安定化されており、例えば LiBH_4 は 150°C といった高温でも熱分解しない。
- (5) 加工性に優れる。錯体水素化物は“ロウ”のように柔らかいため、室温での一軸加圧のみで電池が作製できる。

最近では、 LiBH_4 固体電解質、金属リチウム負極を使用した全固体リチウムイオン電池への実装例⁽¹⁵⁾⁽²¹⁾⁻⁽²⁸⁾や、電池の繰り返し動作を促す、電極と電解質の安定界面形成過程についての報告がなされる⁽²⁵⁾など、錯体水素化物固体電解質を利用した蓄電デバイスの研究開発が加速されており、注目度が高まっている。

本稿では、これらの報告のうち、著者らのグループでの研究開発の取り組みのひとつである、高エネルギー密度型全固

体リチウム硫黄電池に関する最近の研究開発の取り組みについて述べる。

2. 高エネルギー密度型全固体リチウム硫黄電池の開発

LiBH_4 は種々の化学プロセスにおいて還元剤として用いられるように還元力が強い。このため、最も卑な電位を有する金属リチウムと安定な界面を形成することができる。一方、 LiCoO_2 といった 4 V 級の高電位正極と組み合わせた電池構成では、充電中に LiCoO_2 と LiBH_4 が反応して繰り返し電池動作を阻害することが報告されている⁽²¹⁾⁽²²⁾。この課題に対しては、例えば LiNbO_3 といった固体電解質を nm オーダーでコーティングして直接接触を避けることにより、繰り返し動作が可能となることが報告されている⁽²¹⁾⁽²²⁾。この知見を手掛かりに、筆者らのグループでは、比較的反応電位の低い TiS_2 正極 ($\sim 2.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ ⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾) の適用を着想した。 LiBH_4 固体電解質を併用する本電池構成では、 TiS_2 正極と LiBH_4 固体電解質界面が安定化され、既報のような表面コーティングを施すことなく、少なくとも 300 回の繰り返し電池動作が可能であることを報告した。この安定界面形成メカニズムについての検討は既報を参考にされたい⁽²⁵⁾。

硫黄正極の平均放電電位は $2.2 \text{ V vs. Li/Li}^+$ ⁽¹⁾⁻⁽³⁾ と低いので、 LiBH_4 固体電解質と金属リチウム負極を組み合わせることにより、電池の高エネルギー密度化が達成可能であると考えた。硫黄は絶縁体であるため、電極活性が極めて低い。この課題を解決するためには、不足している電子導電率を補うための適切な炭素材料の選定、およびこの導電助剤と硫黄を均一に複合化する手法が必要である⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。これを実現する方法として、メカニカルミリングによる硫黄と炭素複合体の作製を試みた。ボールと容器との高速回転による衝突で資料の粉砕を繰り返して微粒子化する一方、硫黄と炭素が均一に混合されることにより、両者が相互に高分散されることで、硫黄と炭素の高密度界面が導入された複合体が得られると期待した。導電助剤にはケッチェンブラックと活性炭 (Maxsorb[®]) を利用した。前者は電子導電率が高く、後者は比表面積が大きな材料である。これらの混合導電助剤と硫黄をメカニカルミリング処理することにより、効率的に硫黄と導電助剤の界面量を増やし、電子導電率が補えると考えた。

作製した全固体リチウム硫黄電池の写真を図2に示した。硫黄を含み、厚みのある正極層であっても、硫黄正極との電池反応を促して高容量化するため、硫黄と炭素の複合体と固体電解質 LiBH_4 の粉末を混合して接触面積を増やしている。このような正極層と固体電解質 LiBH_4 の粉末を、室温で一軸加圧して二層からなるディスクを得たのち、正極層の反対側に金属リチウム負極を配置することで単セルとした。

正極層断面の電解放射型走査電子顕微鏡像と、硫黄と炭素の分布をそれぞれ図3に示した。メカニカルミリング処理した硫黄と炭素の複合体では、単一の硫黄-炭素複合粒子内部で両者のシグナルが均一に得られた。このことは、メカニカルミリング処理によって得られた複合体が、硫黄と炭素それ

それが数10から数100マイクロメートルオーダーの粒子からなる出発原料の単純な混合物になっているのではなく、両成分がナノメートルスケールで均一に高分散しており、これによって接触界面が高密度で導入されていることを示している。このような高密度接触界面が複合体粉末表面へ露出しており、後に変形しやすいLiBH₄と混合、加圧することによ

り強固に密着した、電荷移動を促す界面が形成されていることがわかった。このような界面が、厚みのある正極層内部で三次元的に拡がっており、この結果として、電池反応のスムーズな進行を促すものと期待される。

全固体リチウム硫黄電池の放電プロファイルを図4(a)に示した。硫黄正極あたりの初回放電容量は1140 mAh g⁻¹と、およそ70%の高い硫黄利用率が実現できた。また、20回目の放電容量も800 mAh g⁻¹を超えており、繰り返し放電充電に対して安定に動作することがわかった。45回目の放電時、放電プロファイルから見積もったエネルギー密度は、硫黄正極あたり1400 Wh kg⁻¹を超えていた。この値は、従来の電池で使用されている正極活物質と比較すると2~3倍程度の高い値である。

0.5C (~2.5 mA cm⁻²)で高速放電を行っても、放電容量とエネルギー密度はそれぞれ630 mAh g⁻¹と1110 Wh kg⁻¹と依然、高い値であった(図4(b))。このような高い値が達成できたのは、正極層内部において、硫黄と炭素の複合体粒子とLiBH₄固体電解質の間で良好な電荷移動界面が形成できたこと、金属リチウム負極が使用できたことが要因である。

Maekawaらは、LiBH₄とハロゲン化リチウム(LiI, LiBrおよびLiCl)からなる固溶体では、LiBH₄高温相が低温領域でも安定化されることを報告している⁽³¹⁾。なかでも、比較的酸化安定性に優れることが期待されるLiBH₄-LiCl系固体電解質では、相転移温度が373 K付近まで低下して5 × 10⁻⁴ S cm⁻¹程度のリチウムイオン伝導率を示す⁽³¹⁾⁽³²⁾。この固体電解質を使用することにより、373 K, 0.03Cにおいて、硫黄あたりの放電容量1377 mAh g⁻¹と高容量(エネルギー密度は2650 Wh kg⁻¹)を達成することができた⁽²⁷⁾。

以上のように、高いリチウムイオン伝導率を有し、金属リチウム負極や硫黄-炭素複合体正極と電気化学的に安定な界面を形成し、また、室温での加圧だけで電解質の緻密体や硫黄-炭素複合体と密着した界面が導入可能なほどに塑性変形性に優れる錯体水素化物固体電解質を使用することにより、既存の材料系では実現しにくかった構成での電池が開発できた。

硫黄-炭素/LiBH₄正極 | LiBH₄固体電解質

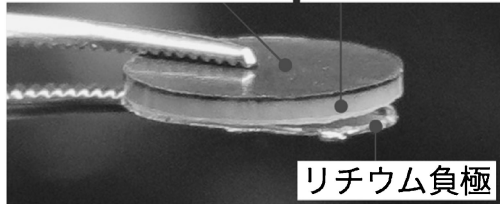


図2 作製したバルク型全固体リチウム硫黄電池の写真。セル構成を明確にするため、リチウム負極の一部を意図的にはく離している。AIP Publishing LLC より、許可を得て転載(2014)⁽²⁶⁾。

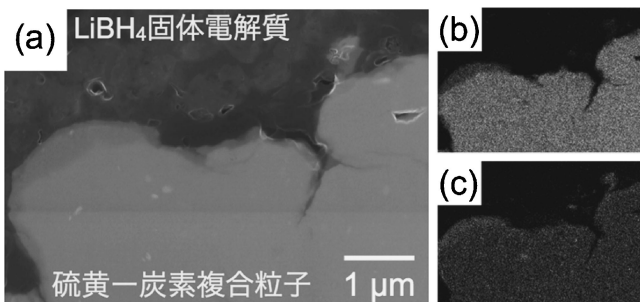


図3 正極層断面の(a)電解放射型走査電子顕微鏡像と、(b)硫黄および(c)炭素の元素分布。(b)および(c)からは、単一の硫黄-炭素複合粒子内部で両者のシグナルが均一に得られた。このことは、硫黄と炭素の両成分が均一に高分散しており、これによって接触界面が高密度で導入されていることを示唆している。AIP Publishing LLC より、許可を得て転載(2014)⁽²⁶⁾。

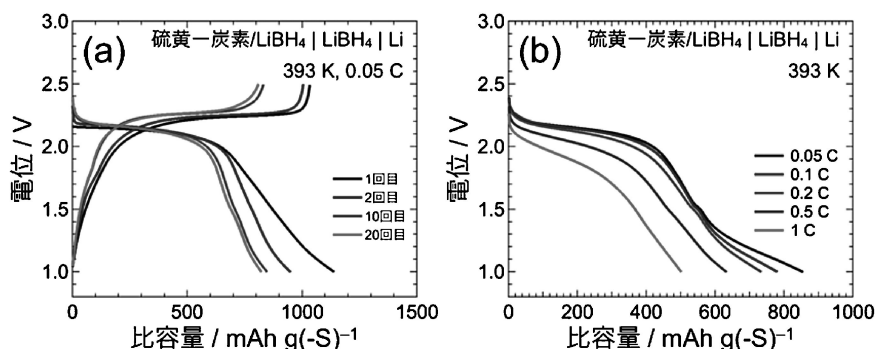


図4 バルク型全固体リチウム硫黄電池の放電プロファイル。(a) 393 Kにて0.05 C(理論容量1672 mAh g⁻¹を基準とし、満充電に20時間要する電流値に相当)にて評価した。本電池構成での0.05 Cは電流密度250 μA cm⁻²である。(b) 393 Kにて0.05-0.1 Cで放電した。充電は常に0.05 Cで行った。AIP Publishing LLC より、許可を得て転載(2014)⁽²⁶⁾。

