

研究成果報告書

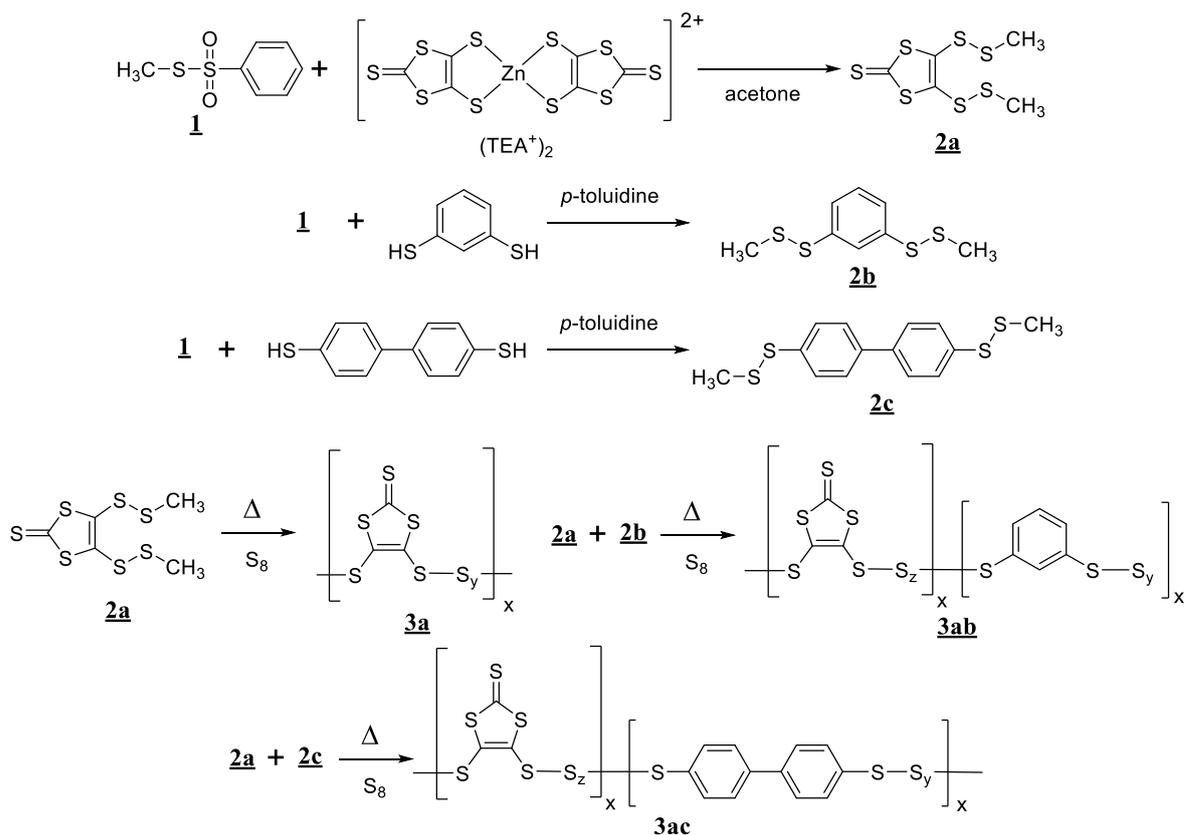
研究題目		有機系正極活物質を用いた全固体電池作製による容量維持率の改善	実施年度 2024年度
代表研究者	所属	米子工業高等専門学校総合工学科化学・バイオ部門	
	氏名	谷藤 尚貴	印
<p>1. 研究の目的・背景</p> <p><目的></p> <p>リチウム二次電池に内蔵させる革新的な正極材料の開発を推進するために、2つのアプローチによって、従来に無い充放電性能を有する正極活物質材料を開発する。具体的には、申請者が開発済みの有機ポリスルフィド系をベースとして、1)正極活物質候補の合成化学的アプローチによって電池業界で最高レベルの容量を有する材料開発するとともに、その合成化学的手法を安価で純度良く供給できるプロセスを完成させる。2) 1)で開発した正極活物質と硫黄化合物系の固体電解質を組み合わせた全固体電池を試作することにより、高容量に加えて高性能を示す二次電池の創製を目指した材料開発を進める。</p> <p><背景></p> <p>現在の生活環境を科学技術によって改善していくために求められる技術の一つに、電池の容量密度の拡張がある。ウェアラブル端末や電気自動車などの移動しながら動作する電子機器が、一般生活で必須となった現在の生活環境において、電池の高容量化・小型化は、各種電子機器の高性能化と並行して改良されることが必要とされる技術であるが、電池内部の電極材料部位については、リチウムイオン電池が市販化されてから30年以上革新的な技術提案は無く、容量を大幅に改善した次世代型蓄電池は出現していない。</p> <p>本課題では、2022年度の中国電力技術研究財団試験研究B採択事業で開発した、リチウム二次電池向けの高容量型正極活物質を導入した全固体電池を作製と動作に成功した成果をもとに、さらなる性能改善を進めることにした。具体的には、有機系電池材料の欠点であった充放電動作による材料劣化を解決するために、従来の蓄電池の電解質を液体から固体へ変更する際の、全固体電池の作製プロセスを見直すことにより、容量維持率の改善を進めた。有機化合物を正極活物質に導入する際に懸念されるのは、充放電に起こる電気化学反応に対して有機物は材料としての耐久性が低いとされてきたが、電解質が固体になることで、材料の劣化が低減できると予想している。次に、有機ポリスルフィドに導入する有機基構造が、二次電池の充放電挙動に与える効果を検証するために、複数の芳香族系有機基を導入した誘導体を合成して、それを導入した全固体電池において充放電試験評価を行った。有機基に芳香族を導入すると、安定してプラトー電位によって、放電が起こることをふまえて、導電助剤のカーボンブラック等との相互作用の改善が予想されるビフェニルや、含硫黄系の複素環である1,3-dithiole-2-thione骨格を導入した有機ポリスルフィドを合成して、それらの示す充放電データを比較することで、有機基の機能について検討することにした。</p>			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

<正極活物質の合成>

本研究課題で使用した有機ポリスルフィドは、自身の先行研究を参考に、チオスルホナートとチオールによる求核置換反応でジスルフィド **2** を合成して、これをモノマーとして、S-S 結合への逆加硫によってポリスルフィド **3** に誘導した。以前の反応条件を適時改良しながら、仕込みで使用するモノマーを複数種類導入したポリスルフィドの合成と、反応のスケールアップに成功した。

Scheme 有機ポリスルフィドの合成



<正極材料の調整>

3a, **3ab**, **3ac** のそれぞれを、15 wt%、導電助剤としてトーカブラック (TB) 35 wt%を秤量して、ボールミルで2時間混合した。さらに、硫化物固体電解質 (Li₃PS₄) 50 wt%を秤量して、容器内に追加した後、再び2時間混合して電池に導入する正極材料とした。

<全固体電池の作製>

硫化物固体電解質 (Li₃PS₄) 80 mg を円筒形 (10 φ) のテフロン製の容器に秤量して仮成型後、上記条件で作製した正極材料 10 mg をセル内に積層させて、再度プレスした。反対側の正極材料の面には、ステンレス箔、Li 箔、In 箔を乗せた。最後に、負極の Li-In 箔を合金化するために、30 °Cの恒温槽で一晩静置させることで評価試験用の全固体電池とした。完成した電池については、事前の基礎特性評価として、電圧測定による短絡の有無と、インピーダンス測定による内部抵抗の数量化することで、電池として正常に起動・評価試験を実施できるかの確認を行い、問題が見られなかったセルを充放電評価試験に用いた。

<充放電評価試験>

作製した全固体電池の評価について、充放電レートを0.05 Cに固定して、放電から評価を開始した。電圧が500 mVまで低下した時点で放電モードから充電モードに切り替えて、充電を開始してから2500 mVまで上昇した時点で充電モードから放電モードに切り替える、これらの操作を繰り返すことによる、本研究における充放電特性評価データを求めた。

<結果と考察>

本課題で合成した **3a**, **3ab**, **3ac** を正極活物質として導入した全固体電池では、初期容量1500 Ah/kg以上の高容量を示し、かつ、30回以上充放電を繰り返した後の容量は、初期容量に対する容量維持率を高く保つ結果を得た（申請書による計画を100%達成する結果である）。これは、充電過程において、正極活物質の有機ポリスルフィドは、材料を構成するジスルフィド結合が開裂して、有機基由来のチオラートと S^2 がを生成して、電解液を使用した電池では、溶出して電極が劣化していたが、固体電解質を使用することによって、その現象は抑制できたと予想している。本課題で、導入した1,3-ジチオール-2-チオン環は、高容量正極活物質を合成するためには、必要な有機骨格であると考えている。本報告では、データの詳細には触れないが、モノマーである **2a**, **2b**, **2c** の加硫で合成可能であり、1,3-ジチオール-2-チオン環を含まない、**3b**, **3c**, **3bc** についても合成を行い、充放電評価試験を行ったところ、それぞれの初期容量は826, 843, 1156 Ah/kgと、1,3-ジチオール-2-チオン環を有する系には及ばない性能であることが明らかとなった。

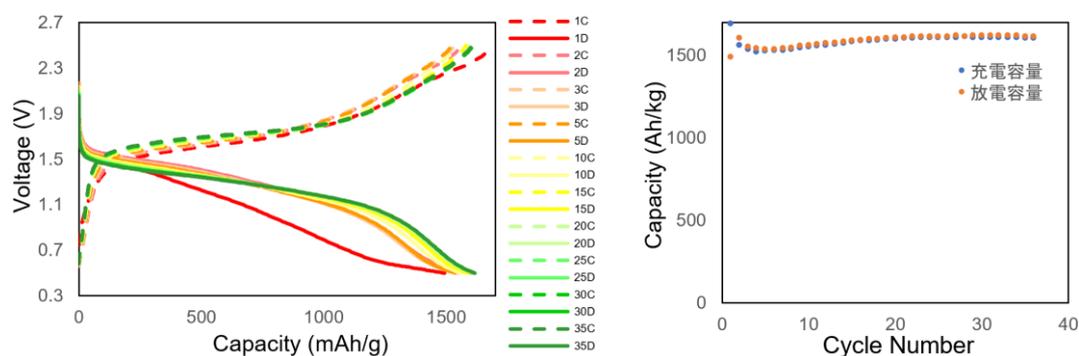


Fig.1 3aの充放電評価試験結果とサイクル特性 (3a:TB: $Li_3PS_4=15:35:50$)

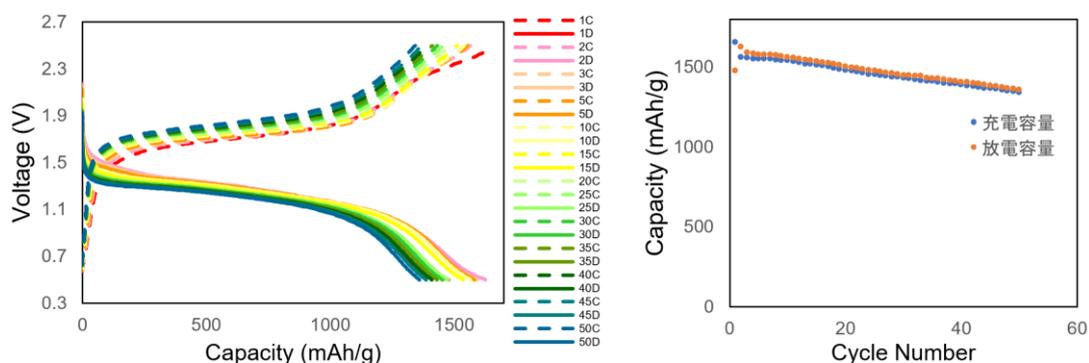


Fig.2 3abの充放電評価試験結果とサイクル特性 (3ab:TB: $Li_3PS_4=15:35:50$)

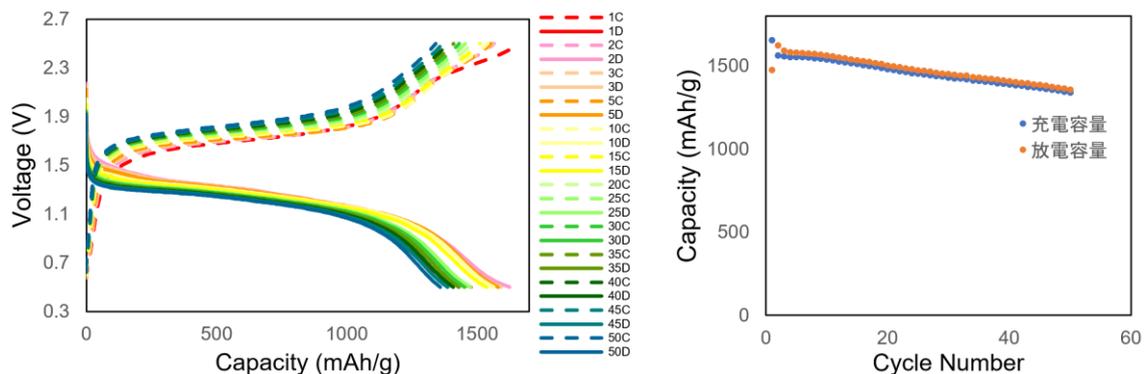


Fig.3 3ac の充放電評価試験結果とサイクル特性 (3ac:TB: Li₃PS₄=15:35:50)

この他に、有機ポリスルフィドに導入する有機基の種類を増やすことにより、有機基が二次電池の充放電性能に影響を与えている事実を確認することができた。3a の充電試験結果に比べると、3ab の評価試験結果では、充電が一定量進むと電圧が急上昇する現象が見られた。これは、モノマーとして仕込んだ 2b のメタフェニレン骨格に由来する、ロック現象が発現したことが予想される。3ac の評価試験結果では、良好な容量維持率が確認された。これは、ビフェニル骨格が導電助剤として添加しているカーボン材料と良好な相互作用を示したことが性能改善に繋がったと考えている。

<まとめ>

本研究課題では、有機基を複数導入した有機ポリスルフィドを合成して、全固体電池に導入した際の充放電評価試験を実施することによって、それぞれの有機基の機能が発現して、全固体電池の性能をチューニングできる可能性を示す知見が得られた。今後も、導入する有機基の種類を増やした網羅的な比較試験を実施することによって、有機構造と充放電性能との相関を明らかにしていく必要がある。この他にも、ロールプレスなどを用いた電極材料を成膜化する際に加圧処理することで、正極材料中の粒子間の接触率を高めて、同一成分における最高性能を引き出した上での評価を行うなど、全固体電池の実用化を視野に入れた実験を進めていきたいと考えている。

申請時の計画に対する達成度合は、作製した二次電池の容量密度および容量維持率において目標を達成したことから、100%と評価した。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

設備備品費（申請時 0 円）

支出額：229,765 円

真空ポンプ消耗部品交換：229,765 円

※研究室備品故障につき購入

消耗品費（申請時 940,000 円）

支出額：688,765 円

実験器具等：463,179 円

合成試薬：157,386 円

分子軌道計算アプリ：68,200 円

旅費（申請時 120,000 円）

支出額：81,480 円

人件費（申請時 240,000 円）

支出額：0 円

間接経費 300,000 円

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究に関する、今後の発展性として、正極活物質の高容量化に関する研究については、本課題開始時に知見として有していた有機ポリスルフィドが有する高容量密度を、さらに、1400-1600Ah/kg レベルまで高める有機基として 1,3-dithiole-2-thione 骨格が見出されており、今後は、この骨格と別の有機基を組み合わせ、両方の有機基の機能発現を期待した材料候補を提案し、正極材料の最適条件を検討していく。目指す機能としては、高容量に加えて、急速充電可能な材料を探索していく。今回良好な性能を示した材料については、共同研究によって、固体 NMR 測定を用いた構造決定を行う予定である。また、硫化物系以外の固体電解質と組み合わせた新しいデータを得ることにより、学术论文投稿を進めていく。

実用化の見込みとして、蓄電池の技術改善速度は、現在の科学技術発展の律速になっていることから、革新的に容量が増えた電池が出現すると、その容量により端末の出力性能を高めることができる。加えて、無充電による長時間使用ができるし、数日間無充電で動作させることも可能になる。災害時に携帯基地局を無充電のまま数日間動作させ続けることが可能になるため、災害時に人を救う確率を高める技術にもなると考えている。これらの社会ニーズに対応する技術として、今後は開発中の電池内部の安全性を詰めていくことで、実用化は十分に期待できる。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

<投稿論文・著書>

1) Takeshi Shimizu, Heng Wang, Katsuhiko Wakamatsu, Shunsuke Ohkata, Naoki Tanifuji, Hirofumi Yoshikawa, Electrochemically Driven Physical Properties of Solid-State Materials: Action Mechanisms and Control Schemes, Dalton Transactions, 53, 16772-16796(2024). DOI: 10.1039/d4dt01532k Selected as Front cover

2) 清水剛志, 井田健太郎, 田中裕真, 野村瑠音, 梶原優月, 谷藤尚貴, 吉川浩史, リチウム硫黄電池に向けた正極材料の開発と特性改善, MATERIAL STAGE, 2025年8月号, 株式会社技術情報協会.

<学会発表>

1) 篠田和希, 野田悠成, 那和洸星, 清水剛志, 山本真理, 加藤敦隆, 高橋雅也, 吉川浩史, 谷藤尚貴, ヨウ素を用いた無溶媒合成反応による全固体電池の正極材料創製と充放電評価, 第27回ヨウ素学会シンポジウム, S30, 2024年9月13日, 優秀ポスター賞

2) 篠田和希, 野村瑠音, 梶原優月, 長谷川日葵, 清水剛志, 谷藤尚貴, 吉川浩史, 山本真理, 加藤敦隆, 高橋雅也, 有機ポリスルフィドを正極活物質として導入した全固体電池の作製と容量維持率の改善, 2024年日本化学会中国四国支部大会 岡山大会, 1PA-32, 2024年11月16日

3) 梶原優月, 長谷川日葵, 清水剛志, 谷藤尚貴, 正極活物質を志向した低分子ジスルフィド化合物の合成と物性, 第14回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム, PSO-14, 2024年12月14日

4) 隅田蓮人, 野村瑠音, 清水剛志, 谷藤尚貴, 有機ポリスルフィドを正極活物質に用いた全固体電池の作製と評価, 第14回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム, PSO-16 2024年12月14日, 優秀ポスター発表賞

5) 梶原優月, 長谷川日葵, 清水剛志, 谷藤尚貴, 1,3-dithiole-2-thione 環を有する有機ポリスルフィド系正極活物質の合成と評価, 第30回高専シンポジウム in Okayama, P-031, 2025年1月18日

6) 長谷川日葵, 梶原優月, 清水剛志, 谷藤尚貴, 1,3-dithiole-2-thione 環を導入したジスルフィド系正極活物質の合成と評価, 第30回高専シンポジウム in Okayama, P-032, 2025年1月18日

7) 野村瑠音, 谷藤尚貴, 清水剛志, ルイス酸系官能基を導入した正極活物質による液系Li二次電池の性能改善の試み, 第30回高専シンポジウム in Okayama, P-033, 2025年1月18日