

研究成果報告書

研 究 題 目		全固体二次電池創製を志向した電池材料開発	実 施 年 度
			2022 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
1. 研究の目的・背景 <目的> 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・高性能の二次電池材料の創製を目指していく。 <背景> 現在の生活環境を科学技術によって劇的に改善していくためには、二次電池の容量を可能な限り増加させる材料の開発が必須である。携帯端末や電気自動車などの電気で動作する機器が生活で必須となっている環境において、電池の高容量化と小型化は各種機器の高性能化と並行して改善されるべき技術であるが、電池内部の材料部分については30年以上革新的な技術導入は無く、容量が大幅改善された高性能電池は出現していない。しかし、ウェアラブル端末が日常生活では必須となっている現在、内蔵されている電池の技術改善速度は現在の科学技術発展の律速にもなっており、革新的な高容量電池の出現は社会に強く求められている。 本課題では、2020年度の本財団試験研究Bにおいて開発した、リチウム二次電池向けの高容量型正極活物質を、全固体電池へ導入した際にも良好な充放電動作を示すかについて明らかにしていくことにした。二次電池材料を開発する分野において、有機系の正極活物質は使用時の耐久性について問題がある点で、これまで注目度は大きくなかった。そのため、二次電池材料の研究は無機材料をベースとした改良が行われている状況であるが、本申請グループでは、近年開発が進んでいる固体電解質と申請者が開発した有機材料の融合による全固体電池の作製によって、有機系材料が有する問題を克服できると着想するに至り、有機系正極活物質の合成プロセスの改良と、それを導入した全固体電池の試作を行うことで、従来よりも優れた充放電特性が得られると予想した。			

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）

1) 正極活物質の合成プロセスの改良

我々が研究対象としてきた正極活物質である有機ポリスルフィド化合物は、独自開発した反応によって合成される。具体的には、(i)チオスルホン酸エステル **1** の合成¹⁾, (ii)**1** を基質として用いたジスルフィド形成反応による前駆体 **2** の合成²⁾, (iii)ジスルフィドへの加硫反応³⁾によって正極活物質として使用する有機ポリスルフィド **3** が得られる。先行研究では、実用化を目指した材料合成手順を確立するために、(ii)の反応では、溶媒を使用しない条件で反応を進行させて、ほぼ定量的に目的物が得られる合成手順の最適化に成功している。(iii)の反応では、溶媒を使用しない条件で反応を進行させた上で、生成物は精製操作無しに電池の材料として導入し、充放電動作させることを可能にしており、この反応を大量スケールで実施することも可能にした。本研究期間では、(i)の反応ステップにおいて、スケールアップさせた上で、収率を向上させる改良試験を試みた。過去の知見は、ジスルフィドを 1mmol 用いたスケールでの合成反応における反応時間および収率に関する結果が調査されただけであったが、ジスルフィドの反応スケールを 20mmol まで高めて検討すると、ジクロロメタンを溶媒として基質を反応させた際には 5 回実施した際の平均収率 69% (54-86%) である一方で、溶媒を使用せずに基質のジスルフィド、スルフィン酸ナトリウム、ヨウ素を直接反応させた際には、同じく 5 回実施した際の平均収率は 91% (87-97%) となり、収率のムラが少なく高収率で目的物が得られることが分かった。溶液中での反応において収率のムラが生じる理由は、この反応が基質の事前乾燥によるコンディションに影響を受けやすいことが分かった。しかし、無溶媒条件においては、基質の完全な脱水を必要とせずとも基質のジスルフィドを 80mmol まで上げた反応においても収率は 90%以上を保持する結果を得た。今後は、反応後の精製操作（分液処理）を省略する等の簡略化を行い、有機ポリスルフィド合成の全ステップにおける簡便操作で、キロレベルの量産化が可能なプロセスまで改良を進めていく。

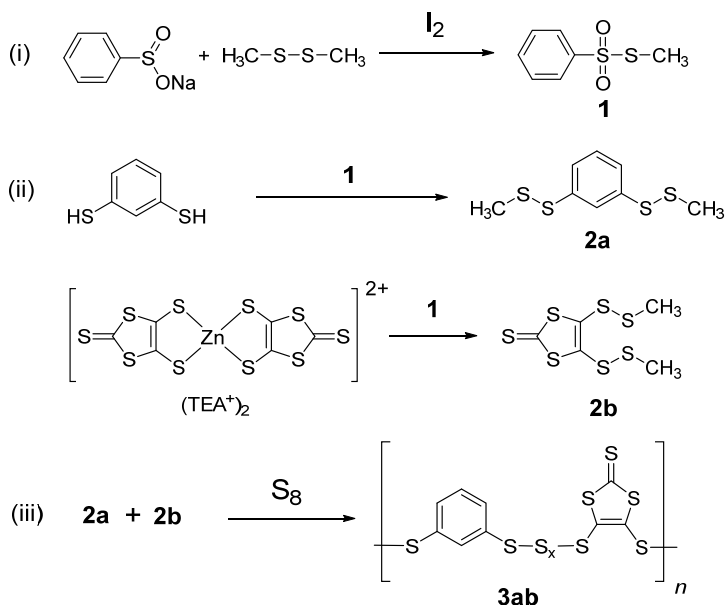


図-1. 有機ポリスルフィドの合成スキーム

2) 全固体セルの試作と充放電評価

1)で合成した有機ポリスルフィド **3ab** を正極活物質として導入した全固体電池の試作と、その電池に関する充放電評価試験を行った。試験用のセルの構成のうち、正極については、**3ab**（活物質）/ Li₃PS₄（固体電解質）/ 導電助剤（VGCF）= 20/50/30 となるように、各試料

を混合して正極材料とした。混合の手順としては、有機ポリスルフィド（正極活物質）と VGCF（導電助剤）を自動乳鉢で 8 時間処理した混合物へ、グローブボックス内で Li_3PS_4 を添加して乳鉢を用いて 20 分手動ですりつぶし、これを正極合材とした。次に、PET 製の円筒状の容器へ 120mg の Li_3PS_4 を導入後に軽くプレスをして成型した層の上に、正極合材を乗せた後に 42Mpa で成形した後に、正極合材と接していない側の固体電解質の面へ円形ポンチで切り抜いた Li 箔と In 箔を乗せて全固体セルを完成させた。充放電評価試験は電圧値：2500 mV- 0 mV、電流値：25 mA g^{-1} （放電からスタート）、10 サイクルの充放電測定を行った。作製したセルでは、1 回目の放電容量が 835mAh/g と高い値を示した後に、2 回目で 490mAh/g と急減した後は、緩やかに容量を減少させながら充放電動作が確認された（図-2）。この評価試験では、固体電解質と活物質・固体電解質の混合プロセスが手作業であるため、この操作をボールミル内で行うことで実施することで、試料の粉碎および混合効率が上がったところ、1 回目の放電容量は 1566mAh/g まで高まった（図-3）。これは、ミリング処理で活物質の粒子と固体電解質粒子の接触面の状態が改善され、活物質が本来有する充放電性能を引き出すことができたと考えられる。その一方で、1 サイクル以降の容量低下が生じる現象は改善されなかった。この理由としては、使用したサンプルの調製時に活物質と導電助剤の混合を外気環境で実施したため、試料中には水分と酸素が含まれており、これらが正極材料の充放電動作の際に起こる化学反応以外の副反応を生じることにより、安定した高容量動作を保持することができなかったことが予想される。以上の結果をふまえて、今後は正極材料の混合手法、副反応等の容量低下の起きにくい正極活物質の開発を進めていく予定である。

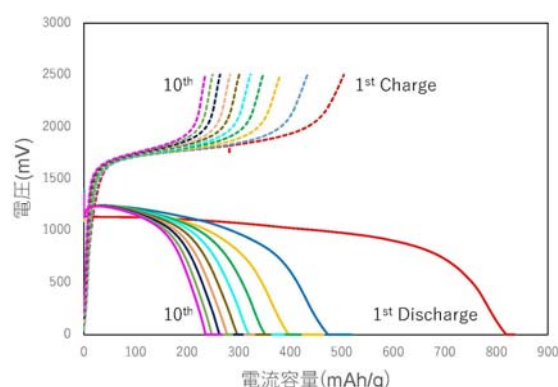


図-2. 全固体セル（正極：3ab / Li_3PS_4 / VGCF, 負極：Li/In）の充放電評価試験結果 ※三菱ケミカル株式会社 Science & Innovation Center の御支援を得た。

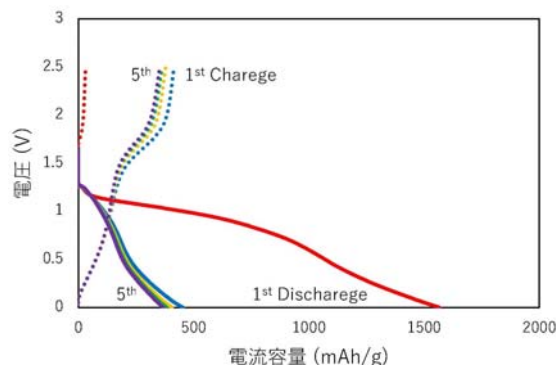


図-3. 正極材料をミリング処理で作製した際の充放電評価試験結果（材料組成は図-2と同様）

<参考文献>

- 1) K. Fujiki, N. Tanifuji, et al., *Synthesis*, 2002, 343-348(2002)
- 2) T. Shimizu, N. Tanifuji, et al., *Polymers*, 15, 335(2023)

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 120,000 円）

支出額：110,730 円

真空ポンプ消耗部品交換：45,390 円

実験ガラス器具：65,340 円

消 耗 品 費 （申請時 250,000 円）

支出額：167,694 円

有機溶媒：51,941 円

有機合成用実験試薬：115,753 円

旅 費 （申請時 80,000 円）

支出額：114,166 円

その他 （申請時 50,000 円）

支出額：57,410 円

光熱費：40,910 円

他大学測定機器使用料：16,500 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）

本報告で扱っている有機ポリスルフィドは、加硫時に仕込む前駆体 2 の有機基の検討により、さらに放電容量を高める事例を作り出すことが可能である。既に液系の電解質においては、有機ポリスルフィドを正極活物質として導入することで最大で 1400mAhg^{-1} 以上の高い放電容量を示すセルの試作に成功している。そのため、今後全固体セルを組み立てる際には、使用する試料中の水分および酸素を低減させるプロセスでセルの作製作業を進めることと、粉末状の活物質と固体電解質の粒子間の接触効率を改善していく。 Li_3PS_4 は硫黄アニオン部分がイオン伝導サイトとして作用するとともに、活物質である有機ポリスルフィドの硫黄鎖との反応性も良好であり、化学結合を形成して複合化することが期待できることから、その化学的作用による正極材料全体の改質も可能であると考えている。さらに、電池の作りこみ手法の改善によって、急速充電可能で容量の大きな二次電池の完成を目指していく。

我々の扱う有機系活物質の強みは、国内で自給が可能な硫黄が材料のベースになっており、レアメタルフリーで正極材料が完成できる点である。有機基部分の原料製造コストを下げることであれば、国内で安定生産可能な電池として生産が可能になると考えている。

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）

学会発表

1. K. Wakamatsu, S. Furuno, Y. Yamaguchi, R. Matsushima, T. Shimizu, N. Tanifuji, H. Yoshikawa, Electron Storage Performance of Metal–Organic Frameworks Based on Tetrathiafulvalene–Tetrabenzoate as Cathode Active Materials in Lithium- and Sodium-Ion Batteries
ACS Applied Energy Materials, in press(2023) DOI <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c03537>
2. T. Shimizu, N. Tanifuji, K. Nishio, Y. Tanaka, Y. Tsukaguchi, K. Tsubouchi, F. Nakamura, N. Shokura, M. Noguchi, H. Fujimori, H. Kimura-Suda, Y. Date, K. Aoki, H. Yoshikawa, Ultra-High-Capacity Lithium Metal Batteries Based on Multi-Electron Redox Reaction of Organopolysulfides including Conductive Organic Moieties
Polymers, 15, 335(2023) DOI <https://doi.org/10.3390/polym15020335>
3. T. Shimizu, N. Tanifuji, H. Yoshikawa,
Azo Compounds as Active Materials of Energy Storage Systems,
Angewandte Chemie International Edition, 61, 36, e202206093(2022) DOI <https://doi.org/10.1002/anie.202206093>
4. 二次電池の材料に関する最新技術開発（2 章第 8 節酸化還元活性な金属イオンと有機配位子からなる金属有機構造体を正極活物質とする蓄電池の開発），技術情報協会
清水剛志，谷藤尚貴，吉川浩史，pp.66-74（2022 年 6 月）

学会発表

1. Application of μ -Nitrido-Bridged Heterodimers Composed of Metallophthalocyanine and Metalloporphyrin as Cathode Active Materials for Rechargeable Batteries,
T. Shimizu, N. Tanifuji, H. Yoshikawa, Y. Yamada, KRIS2023, 2023 年 3 月 2 日
2. Syntheses, Physical Properties and Battery Performance of Organopolysulfides via Inverse Vulcanization using Disulfide Bonds
N. Tanifuji, T. Shimizu, Y. Tanaka, Y. Date, K. Aoki, M. Noguchi, H. Fujimori, H. Yoshikawa, KRIS2023, 2023 年 3 月 2 日