

補助事業番号 2023M-417

補助事業名 2023年度 革新的容量改善を実現する二次電池用正極材料の開発 補助事業

補助事業者名 米子工業高等専門学校 総合工学科 化学・バイオ部門 谷藤尚貴

1 研究の概要

独自開発した有機ポリスルフィド系の正極活物質を活用した全固体電池を作製して、真に高容量で、充放電を繰り返した際に容量の保持に優れる、次世代二次電池用正極材料を開発した。具体的には、以下のプロセスで研究開発を行い、以下の成果が得られた。1)正極活物質の高容量化:ポリスルフィドをベースとして、容量を業界最大値まで引き上げた性能を有する材料を開発する。2)1)で合成した活物質を使用した、二次電池を作製してその充放電特性を明らかにする。3)正極材料の作りこみ:活物質の含有率を正極全体の割合を上げた。

2 研究の目的と背景

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求められている技術の一つに、電池の容量密度増大がある。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、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。

電池容量を大幅に改善するためには、同一物質あたり化学物質の充放電容量密度を上げていき、体積あたりの電池の容量も高める新規材料の提案が必要である。以前より、現行のリチウムイオン電池における正極材料成分のリチウム遷移金属系無機材料(容量密度:約150 Ah/kg)を有機化合物(300 Ah/kg以上)や硫黄(約1600 Ah/kg)に置き換えることで、理論容量は飛躍的に増大することが予想されるが、実際に電池に導入して性能評価する場合、有機材料は導電性が低く活物質と同容量の導電助剤を添加しなければ電池の動作が起こらず、結果的に電池単位での容量増大は見込めない。そのため、本課題では、リチウム二次電池に内蔵させる革新的な有機系正極材料の開発を推進している。

3 研究内容

(1)正極活物質の高容量化に関する研究(<https://www.yonago-k.ac.jp/material/staff/tanifuji/>)

正極活物質として高容量が期待される、1,3-ジチオール環を骨格に含む有機ポリスルフィドの合成ルートの確立を行った。具体的には、1)チオスルホン酸エステルの合成、2)前駆体ジスルフィドの合成、3)加硫によるポリスルフィドの合成、を進めた。1)-3)の反応は全て、本研究グループで開発した反応であり、全ての反応で、溶媒無使用で反応を進めることで、環境にやさしい反応とした他、3)では反応後に未精製のまま、直接、電池の材料として導入できる様にするなど、実用化に向けたプロセスの開発も行った。

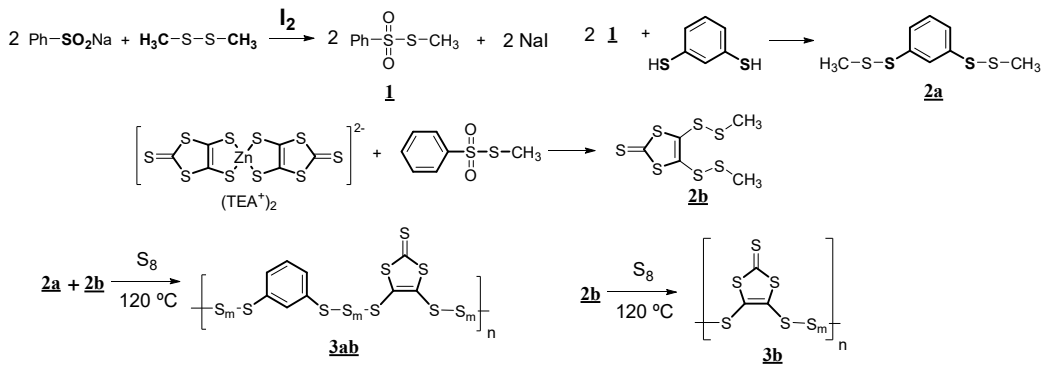


図-1. 有機ポリスルフィド3ab, 3bの合成スキーム

(2) 合成した材料の二次電池性能評価(<https://www.yonago-k.ac.jp/material/staff/tanifuji/>)

1,3-ジチオール環を骨格に含む有機ポリスルフィドは1000Ah/kg以上の容量を示し、従来の正極活物質の6倍以上の容量を示していた材料について今年度は大幅に性能改善することに成功した。具体的には、1600Ah/kgを示す世界最高レベルの超高容量正極活物質が得られることを明らかにした(図-2)。また、1,3-ジチオール環の構造を含んだ有機ポリスルフィドを正極活物質として導入した二次電池は、全ての誘導体で1000Ah/kg以上の容量密度を示すことを明らかにした。

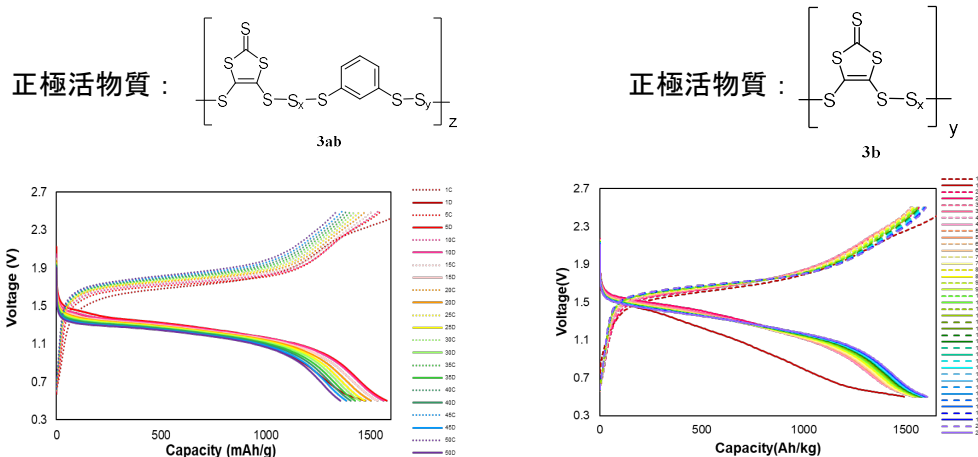


図-2. 合成した有機系活物質を導入した全固体電池の充放電特性評価

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

有機材料は二次電池の正極活物質として使用すると、高い理論容量を示すことが分かっているが、充放電を繰り返すと、容量は速やかに減る材料であるという実験データしかなかったが、本事業における実験実証により、50回充放電を行っても、容量が9割保持された。これは、「二次電池の容量を理論的に高めることはできるが、容量が長持ちしないから役に立たない」とされてきた、有機材料のイメージを覆す知見であり、今後有機ポリスルフィド等を含めて、有機系の正極材料の開発が活性化して、大幅に容量を拡張した二次電池の開発が可能になると考えている。開発された次世代二次電池技術を携帯型電子機器に搭載

することによって、長時間動作または高性能動作を可能にすることで、市民生活を助ける役割を果たすことができる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

今回の研究では、有機合成的なものの作りと、作製した材料に関する性能評価を組み合わせ、研究を推進した。高専の様な未成年学生が大半の学校における卒業研究において、二次電池材料という盛んに競争されている分野において、新しい知見を得ることは簡単ではないと予想していたが、本補助金の活用による、効率良い資材調達と実施体制の工夫によりマンパワー不足を克服することで、前述の成果創出を可能とした。この事業推進を一定の成功に導いた経験は、高専における教育研究を高度化する際の参考になったと言える。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

1)清水剛志, 谷藤尚貴, 吉川浩史, EV用電池の安全性向上、高容量化と劣化抑制技術 (担当:第4章4節有機系材料のナトリウム電池特性), 技術情報協会 2023年11月 (ISBN: 978-4-86104-992-7).

2) 清水剛志, 谷藤尚貴, 吉川浩史, 再生可能エネルギー導入に向けたレドックスフロー電池の開発最前線 (担当: 23章アゾ化合物を活物質としたレドックスフロー電池の特性), シーエムシー出版 2023年6月 (ISBN: 978-4-7813-1742-7)

3)谷藤尚貴, 吉川浩史, 加藤敦隆, 高橋雅也, 山本真理, 特願2023-223748 正極合材及び全固体電池, 2023年12月.

4)Yuta Tsukaguchi, Kazuki Shinoda, Yusei Noda, Yui Hatta, Kentaro Tsubouchi, Naoko Shokura, Fumiya Nakamura, Hiromi Kimura-Suda, Hirofumi Yoshikawa, Takeshi Shimizu, Naoki Tanifuji, Solvent-Free Reaction for Unsymmetrical Organodisulfides with High Purity and Application as Cathode-Active Materials, Materials 17(3) 699(2024).

5)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). Selected as Front cover

6)清水剛志, 井田健太郎, 田中裕真, 隅田蓮人, 谷藤尚貴, 吉川浩史, カーボンナノチューブの表面処理, 分散・複合化技術と産業応用事例 (担当:第6章カーボンナノチューブを利用した電池材料の設計 第3節単層カーボンナノチューブを導電助剤とした新しい正極構造の構築), 技術情報協会 2025年1月 (ISBN: 978-4-86798-059-0)

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

特になし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

特になし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 米子工業高等専門学校(ヨナゴコウギョウコウトウセンモンガッコウ)

住 所: 〒683-8502

鳥取県米子市彦名町4448

担 当 者: 教授 谷藤 尚貴(タニフジ ナオキ)

担 当 部 署: 総合工学科 化学・バイオ部門(ソウゴウコウガッカ カガク・バイオブモン)

E - m a i l: tanifuji@yonago-k.ac.jp

U R L: <https://www.yonago-k.ac.jp/>