

全固体電池の容量拡張を志向した新規有機系正極活物質の創製

米子工業高等専門学校 総合工学科 化学・バイオ部門*

清水 剛志

1. はじめに

近年、再生可能エネルギーの導入拡大や電動モビリティの普及に伴い、高性能な蓄電池技術の重要性が急速に高まっている。特に太陽光発電や風力発電は発電量が天候に左右されるため、電力需給を安定化するためには大容量蓄電池が不可欠である。また、電気自動車やドローンなどの輸送機器においても、航続距離の延長や軽量化を実現するために、より高いエネルギー密度を有する二次電池の開発が求められている。

現在広く実用化されているリチウムイオン電池は、高いエネルギー密度と優れたサイクル寿命を有することから、携帯機器から電気自動車まで幅広く利用されている。しかし、その正極にはコバルトやニッケルなどの希少金属を含む金属酸化物が使用されており、資源制約や価格変動が懸念されている。また、理論容量の観点からも性能向上の余地が限られつつあり、次世代蓄電池材料の探索が活発に行われている。

そのような中、硫黄を利用した正極材料は極めて高い理論容量を有することから大きな注目を集めている。特に有機ポリスルフィドは、複数の硫黄原子から構成される鎖状構造を有しており、多電子酸化還元反応による高容量化が期待できる。さらに、有機分子設計によって構造や電子状態を自在に制御できるという特徴を持つため、新しい高容量正極活物質として有望視されている。

本研究では、有機ポリスルフィドを正極活物質とする全固体電池に着目し、高容量かつ高耐久な蓄電池の実現を目指した（図1）。

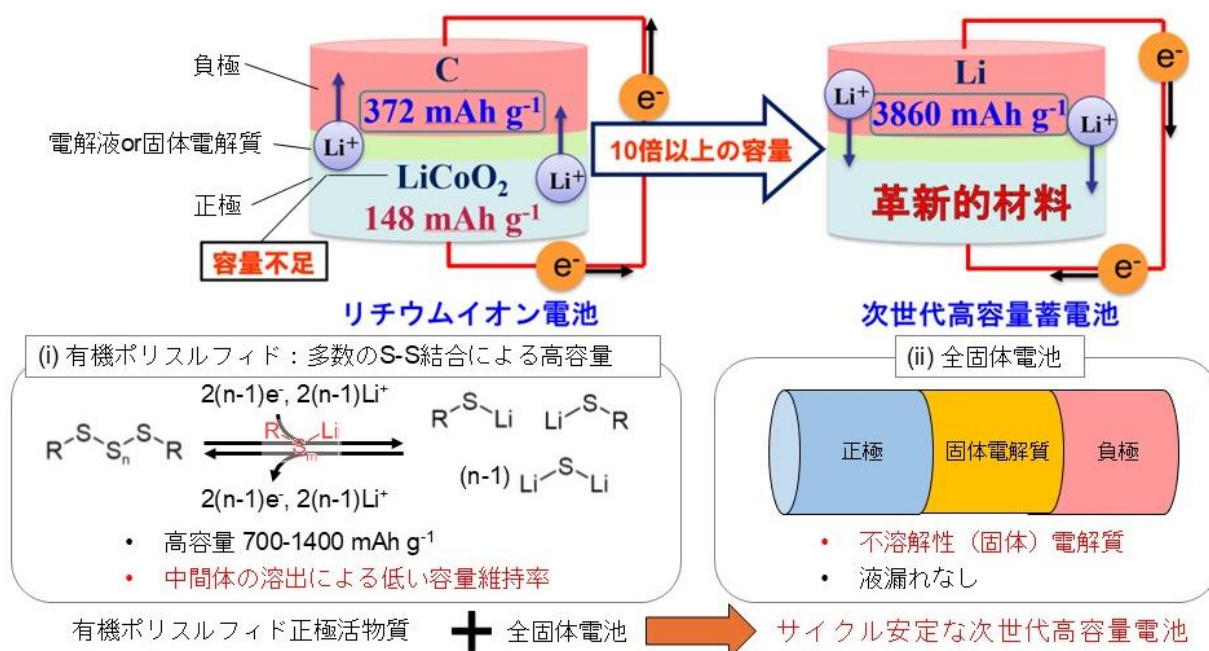


図1. 本研究の概要

2. 硫黄を正極活物質とした電池開発の課題とその解決方法

硫黄系正極材料は、従来の金属酸化物系正極と比較して極めて高い容量を示すことが知られている。特に硫黄－硫黄結合（S-S 結合）は可逆的な開裂と再形成を繰り返すことができるため、多数の電子が関与する酸化還元反応が可能である。この特徴を利用することで、従来のリチウムイオン電池を大きく上回るエネルギー密度が期待されている。

一方で、硫黄系正極材料にはいくつかの課題が存在する。その代表例が、充放電反応中に生成するポリスルフィド種の溶出である。液系電解質を用いた電池では、生成したポリスルフィドが電解液中へ溶解し、正極と負極の間を往復するシャトル反応を引き起こす。この現象は活物質の損失やクーロン効率の低下につながり、サイクル寿命を著しく悪化させる原因となる。

有機ポリスルフィドも同様に高い溶解性を示すため、液系電池ではその高容量を十分に活用できない場合が多い。また、有機分子は一般的に電子伝導性が低く、活物質利用率が低下するという問題も指摘されている。

本研究では、これらの課題を解決するために二つのアプローチを採用した。第一に、電解質を固体化した全固体電池を構築し、活物質および反応生成物の溶出を抑制した。全固体電池では液体電解質が存在しないため、ポリスルフィドの移動を大幅に抑えることが可能であり、容量維持率の向上が期待される。第二に、有機ポリスルフィドの分子設計を行った。具体的には、フェニル基およびビフェニル基による分子量制御に加え、電子伝導性を有する DMIT 骨格を導入した。さらに、異なる有機基を組み合わせることで、容量、反応利用率およびサイクル特性の最適化を試みた。このように、本研究では「全固体化」と「分子設計」を組み合わせることで、有機ポリスルフィド正極の性能向上を目指した。

3. 実験内容

3.1 有機ポリスルフィドの合成

まず、チオールまたは亜鉛錯体を原料としてジスルフィド前駆体を合成した。得られたジスルフィド化合物に単体硫黄を加え、120℃で加熱することにより、有機ポリスルフィド **3a**、**3b**、**3c**、**3ab** および **3ac** を合成した。

得られた有機ポリスルフィドの有機基は、

- **3a**：フェニル基
- **3b**：DMIT 基
- **3c**：ビフェニル基
- **3ab**：フェニル基 + DMIT 基
- **3ac**：ビフェニル基 + DMIT 基

で構成されている（図 2）。

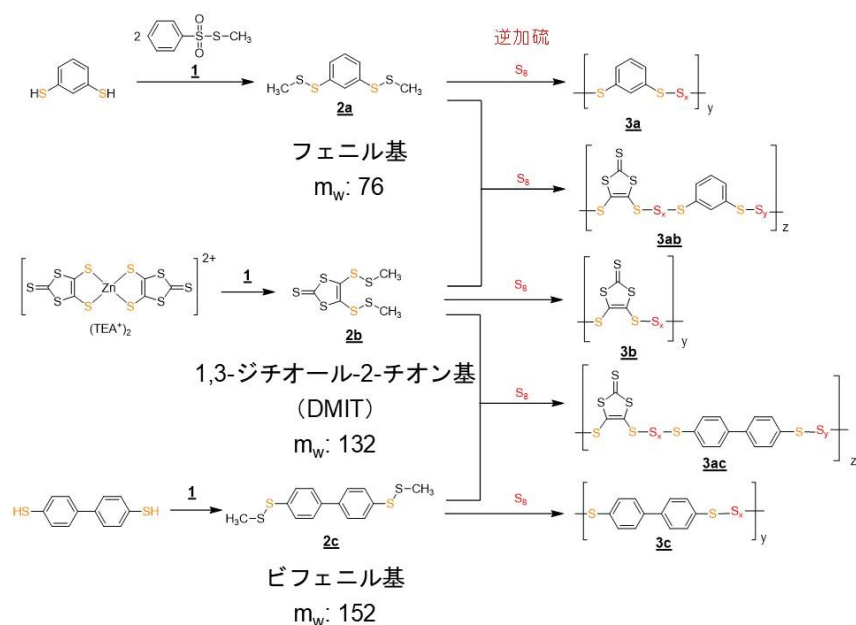


図2. 有機ポリスルフィドの合成スキーム

3.2 全固体電池の作製

全固体電池の正極は、有機ポリスルフィド、導電助剤炭素、および固体電解質を重量比 15:35:50[wt%]で混合し、ボールミル処理によって作製した。その後、固体電解質層上に正極層を積層し、負極として Li-In 合金を配置することで全固体セルを作製した。充放電試験は 30 °Cにおいて実施し、電圧は 2.5-0.5 V、充放電レートは 0.05 C とした (図 3)。



図3. 有機ポリスルフィドの合成スキーム

4. 測定結果

まず単一有機基を有する有機ポリスルフィドについて評価した。**3a**は初期容量 896 mAh g^{-1} を示したが、17 サイクル後には約 750 mAh g^{-1} まで低下した。**3b**は初期容量 1603 mAh g^{-1} を示し、高い容量維持率を示した。**3c**は初期容量 825 mAh g^{-1} を示し、50 サイクル後でも約 760 mAh g^{-1} を維持した。これらの結果から、フェニル基とビフェニル基では分子量増加に伴い容量が低下する傾向が認められた。一方、DMIT 基を導入した場合には電子伝導性の向上により反応利用率およびサイクル特性が改善されることが示唆された。

次に、異なる有機基を組み合わせた有機ポリスルフィドについて評価した。**3ab**は初期容量 1625 mAh g^{-1} 、容量維持率 83 %を示した。**3ac**は初期容量 1480 mAh g^{-1} 、容量維持率 88 %を示した。特に **3ab**は、本研究で検討した材料の中で最も高い容量を示した。得られた結果を既報の有機硫黄系正極材料と比較したところ、本研究で開発した **3ab**は約 1625 mAh g^{-1} という極めて高い容量を示した。また、作動電圧は約 1.5 V であり、高いエネルギー密度が期待できることが明らかとなった (図 4)。これらの結果は、有機ポリスルフィドと全固体電池技術を組み合わせることで、高容量かつ長寿命な次世代蓄電池が実現できる可能性を示している。

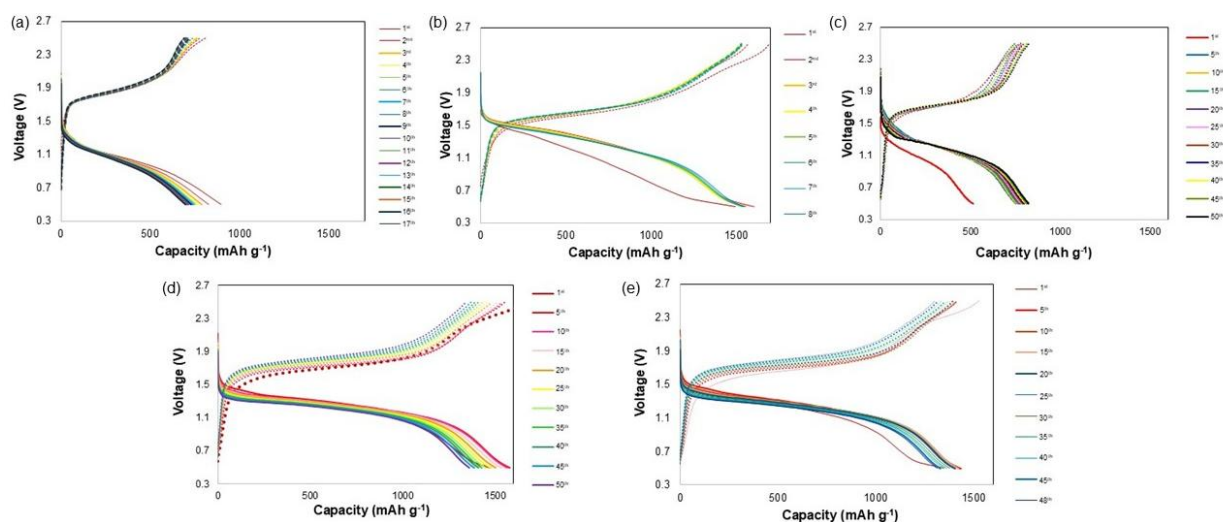


図 4. 有機ポリスルフィドを正極活物質 (a: **2a**, b: **2b**, c: **2c**, d: **3ab**, e: **3ac**) とした全固体電池の電池特性

5. まとめ

本研究では、逆加硫法を用いて複数種類の有機ポリスルフィドを合成し、それらを正極活物質とする全固体電池を作製した。その結果、DMIT 基を含む有機ポリスルフィドが優れた電池特性を示し、特にフェニル基と DMIT 基を組み合わせた **3ab**では 1625 mAh g^{-1} という高容量を達成した。また、全固体化によって有機ポリスルフィドの溶出を抑制でき、高い容量維持率が得られた。

今後は、有機基の組成比や分子構造をさらに最適化し、高容量と高耐久性を両立した実用的な有機硫黄系全固体電池の開発を進める予定である。

謝 辞

本研究は公益財団法人 天野工業技術研究所、2025 年研究助成を受けて実施されました。

参考文献

- 1) 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 and H. Yoshikawa, “Ultra-High-Capacity Lithium Metal Batteries Based on Multi-Electron Redox Reaction of Organopolysulfides including Conductive Organic Moieties,” *Polymers*, vol. 15, pp. 335, 2023.