

# 全固体電池に向けた Liイオン伝導性 分子結晶電解質

静岡大学 理学部 化学科

准教授 守谷 誠

2024年11月28日

# 全固体電池と固体電解質

	現行のLIB (Liイオン電池)	全固体電池
特徴	<b>電解液</b> (有機溶媒 + Li塩)	<b>固体電解質</b> (様々な材料が研究中)
安全性	△ : 可燃性 (発火の危険)	○ : 不燃性あるいは難燃性
電解質の取り扱い	○ : 簡便な操作で電池作製 (溶液プロセス)	△ : 複雑な操作が必要 (粉体プロセス)
コスト	○ : 大量生産	△ : 量産プロセス検討中

固体電解質 : Liイオンを高速拡散させる固体材料

無機系材料 : セラミックス (結晶質)、ガラス (非晶質)

有機系材料 : ポリマー (非晶質)

## 従来技術とその問題点

固体電解質の候補として、セラミックスやガラス、ポリマー等があるが、

- 電解質としての特性（Liイオン伝導性）
- 電池の作りやすさ（界面形成能）

の両立が困難という問題が、全固体電池の実用化に立ちはだかる課題となっている。

# 新技術の特徴・従来技術との比較

- **分子結晶を新たな固体電解質とする**ことにより「**電解質の特性**」と「**電池の作製のしやすさ**」の両立が可能であることを見いだした。
- 分子結晶の可逆的な融解-凝固の相転移挙動を用いることにより、**塗布プロセスによる全固体電池の作製が可能**となった。
- 分子結晶の構成要素（Li塩や分子）の構造を変化させることにより、**電解質の特性を制御することが可能**となった。

# リチウムイオンを高速に拡散させたい

## セラミックス

○電解質の特性  
伝導パス（結晶性）

△電池の作製  
硬い粉体（無機物）

結晶質

## 分子結晶

○電解質の特性  
伝導パス（結晶性）

○電池の作製  
適度な柔軟性（有機物）

無機物

有機物

## ガラス

○電解質の特性  
自由体積（非晶質）

△電池の作製  
硬い粉体（無機物）

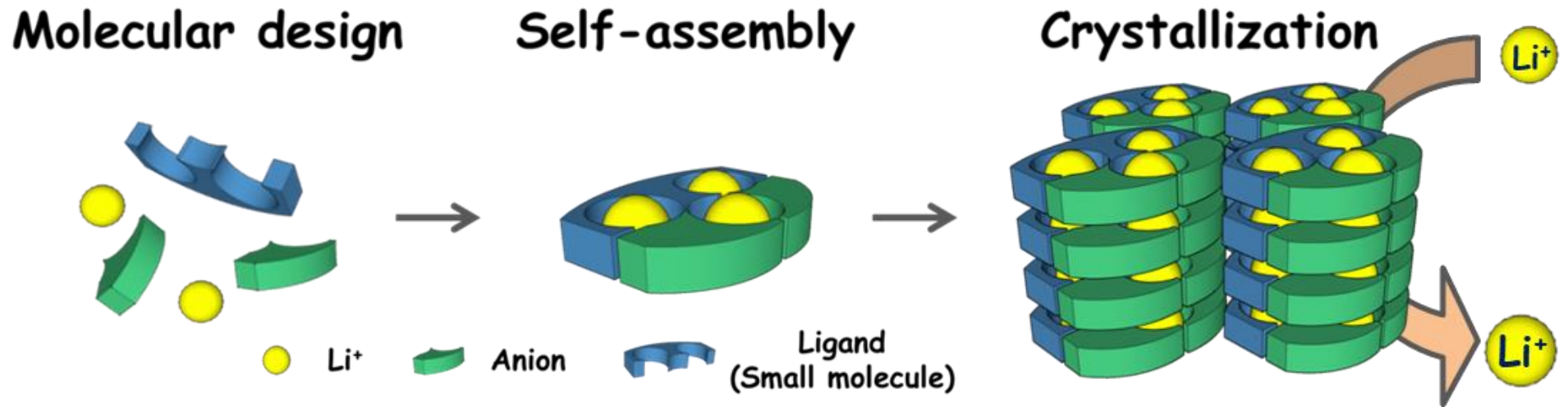
## ポリマー

△電解質の特性  
分子運動（非晶質）

○電池の作製  
適度な柔軟性（有機物）

非晶質

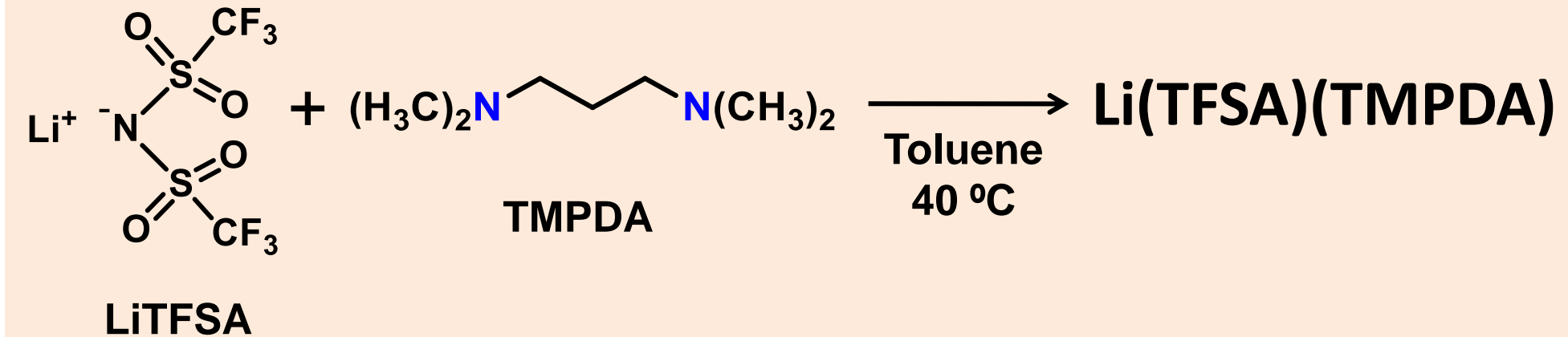
# 我々のコンセプト：分子で伝導パスを構築



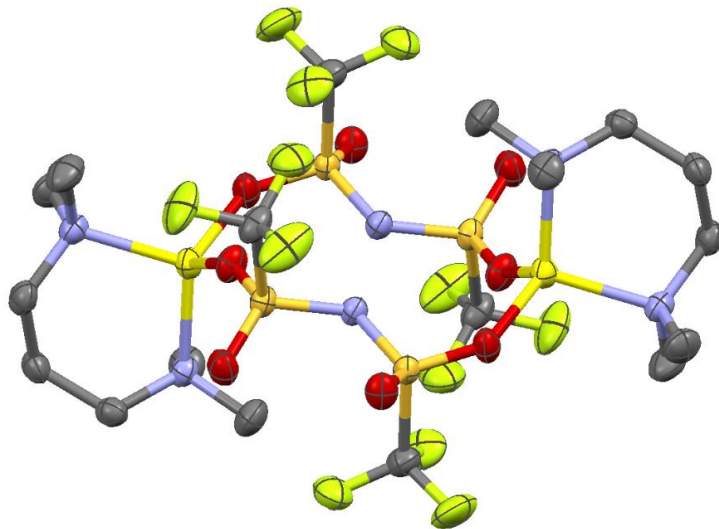
**自己集積化： $\text{Li}^+$ を内包したチャネル構造の構築**

**結晶化：チャネル構造の配列により伝導パス構築**

# LiTFSAとジアミンの分子結晶



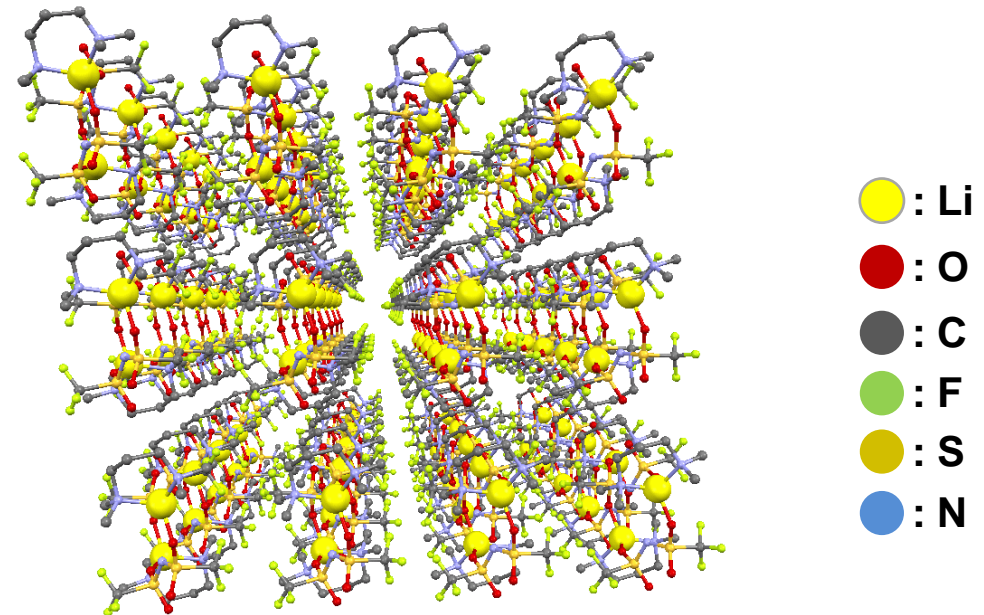
## Li(TFSA)(TMPDA) の結晶構造



*P*-1 (#2)  
 $R_1(2\sigma)$ : 0.0401  
 $wR_2(2\sigma)$ : 0.1046

*CrystEngComm*, 2014, 16, 10512.

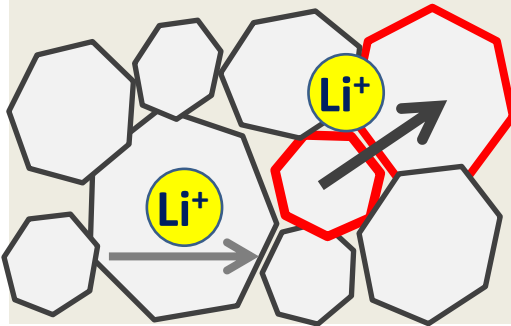
## パッキング図



単結晶X線構造解析で伝導パスに相当する構造を実験的に確認

# 分子結晶電解質の特長

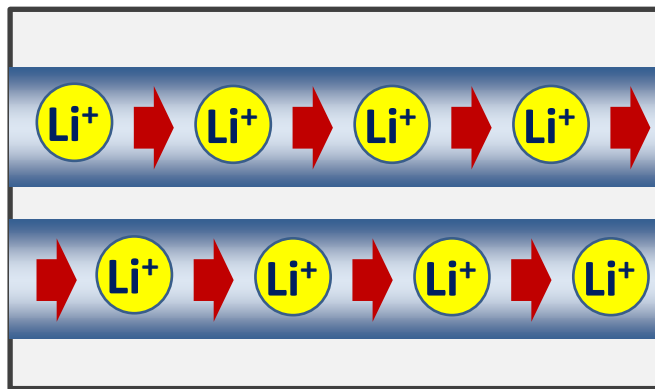
## 粒子界面でのLiイオンの挙動



粒子同士の密着性が高く、  
粒界抵抗が抑制されている

有機物特有の適度な柔軟性が反映された結果

## 粒子内部でのLiイオンの挙動



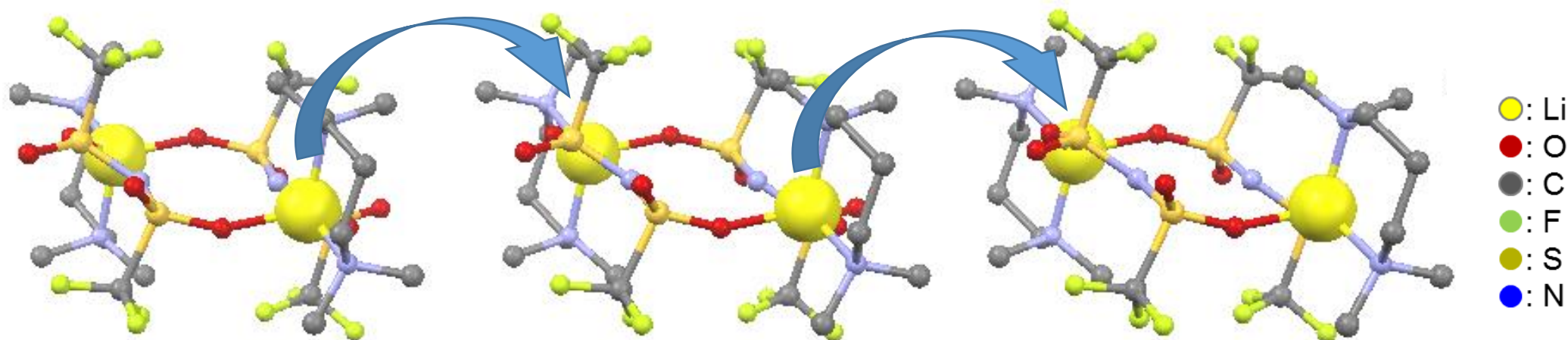
ホッピング機構により、  
選択的なLiイオン伝導が  
進行している。

結晶構造中のLiイオンの規則配列が伝導パスとして機能



# Liイオンを高速に動かすには？

- ① Liイオンのジャンプを短く、 ② 伝導パスを拡げる



Li イオンのジャンプ

Li-O, Li-N  
結合の切断

Li-O, Li-N  
結合の形成

# 伝導パスの構造制御による伝導性向上

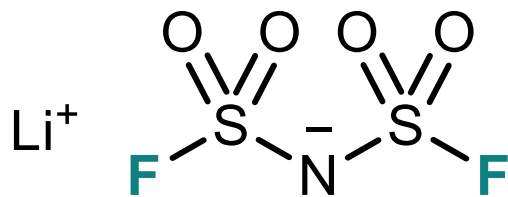
**ジャンプの距離短縮：サイズの小さな分子を利用**

LiTFSAからLiFSA（分子の立体的な特徴に注目）

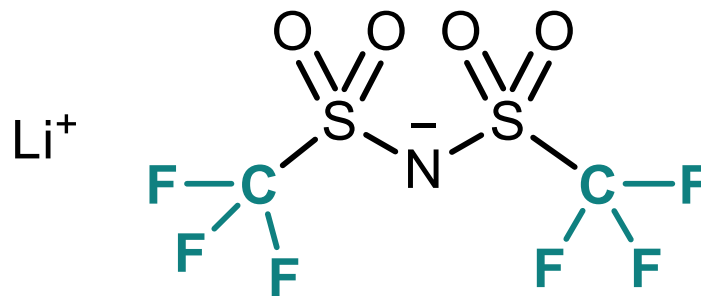
**パスの拡大：HSAB則に注目した官能基の選択**

アミンからニトリル（分子の電子的な特徴に注目）

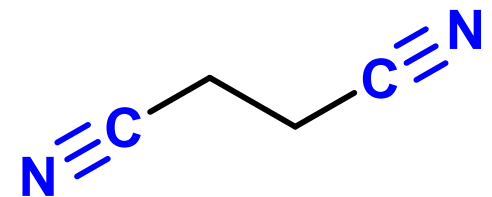
今回の検討で使用した出発原料



LiFSA



LiTFSA



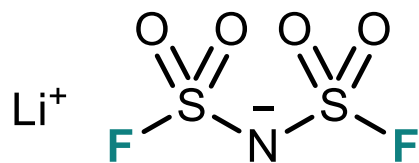
SN

# 分子結晶電解質Li(FSA)(SN)<sub>2</sub>の合成

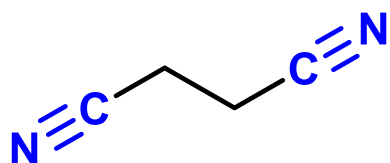
- ・ Ar下でLiFSAとSNをモル比1:2で混合
- ・ 加熱条件下で融解させた後、室温まで冷却



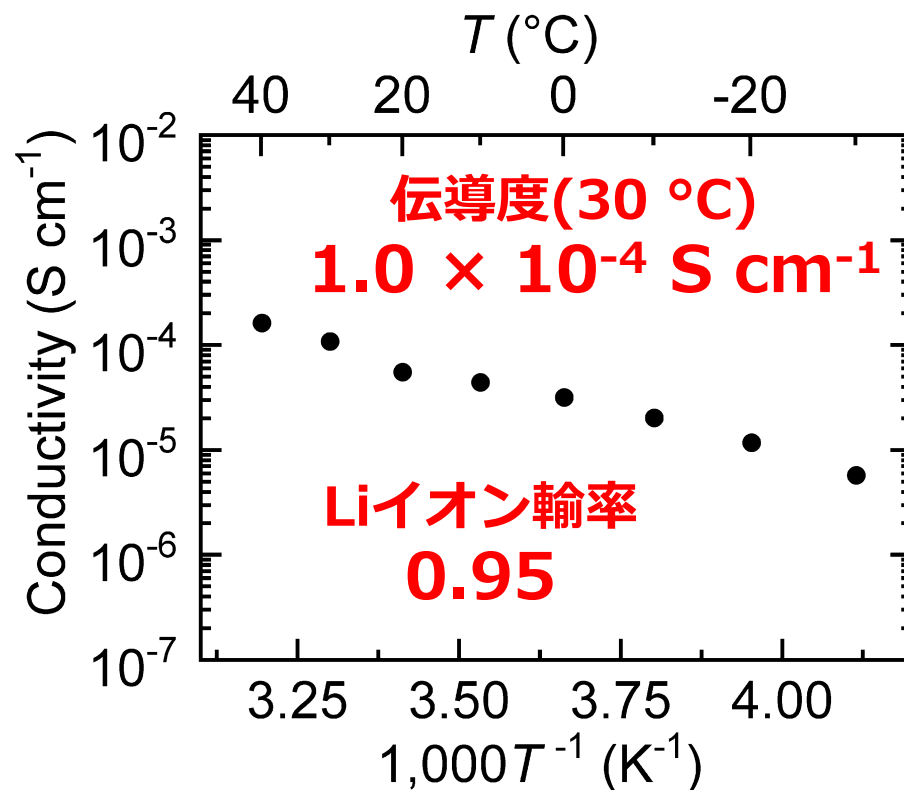
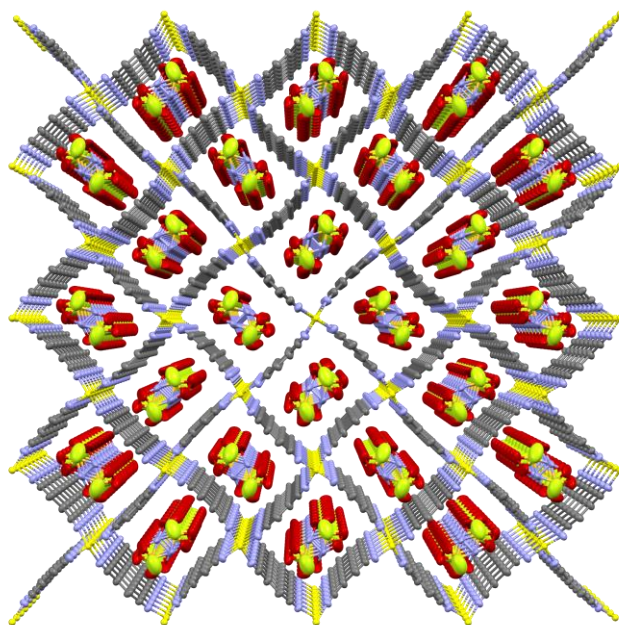
# 分子結晶電解質 : $\text{Li}(\text{FSA})(\text{SN})_2$



**LiFSA**



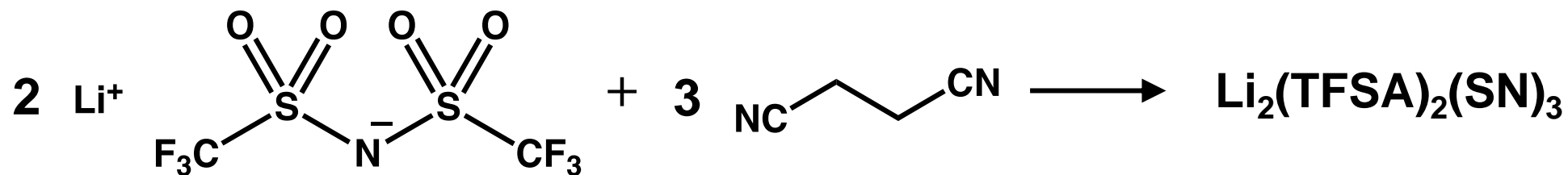
**SN**



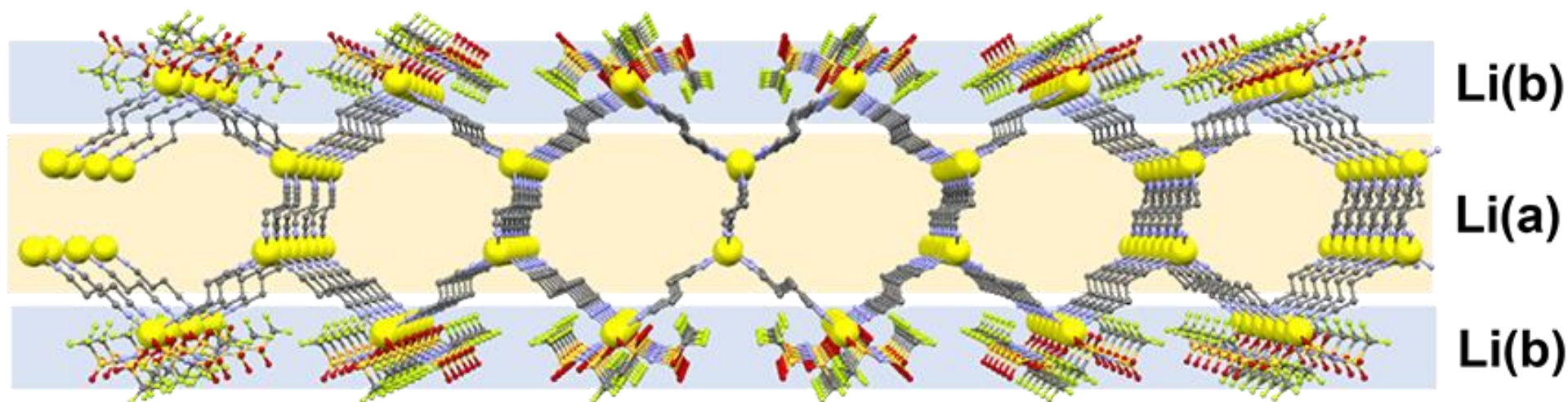
$\text{Li}(\text{FSA})(\text{SN})_2$ の単結晶X線構造解析と伝導度測定の結果

- 有機分子の規則配列を利用した**伝導パスの構築**
- **室温付近で約 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$** という高いイオン伝導性
- **ほぼ選択的なLiイオン伝導性**が発現

# Li塩の変更: $\text{Li}_2(\text{TFSA})_2(\text{SN})_3$



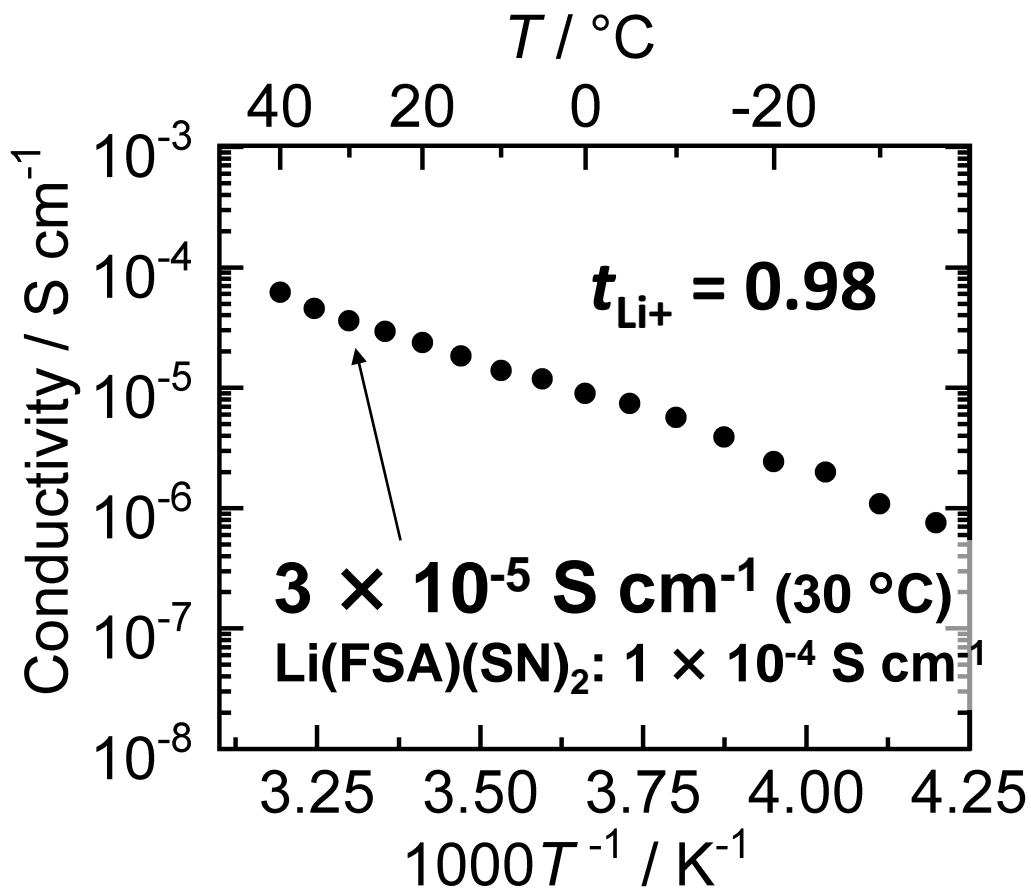
$\text{Li}_2(\text{TFSA})_2(\text{SN})_3$ の単結晶X線構造解析の結果



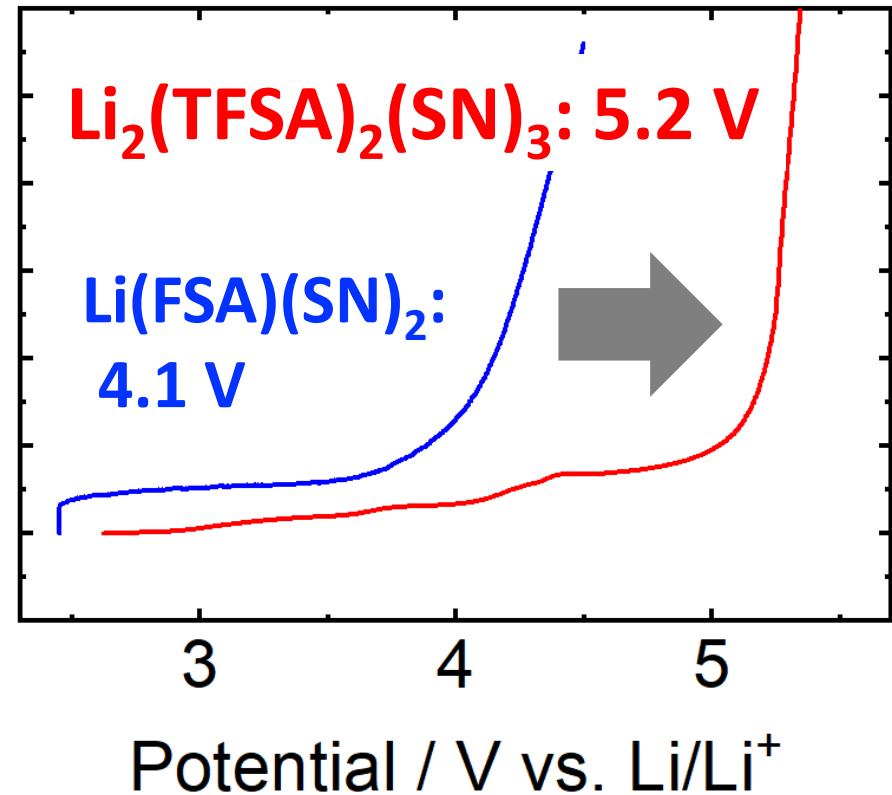
Li(a): ニトリル(-C≡N)のみと相互作用

Li(b): ニトリル(-C≡N)とTFSA (-S=O)の両者と相互作用

# $\text{Li}_2(\text{TFSA})_2(\text{SN})_3$ の電解質特性

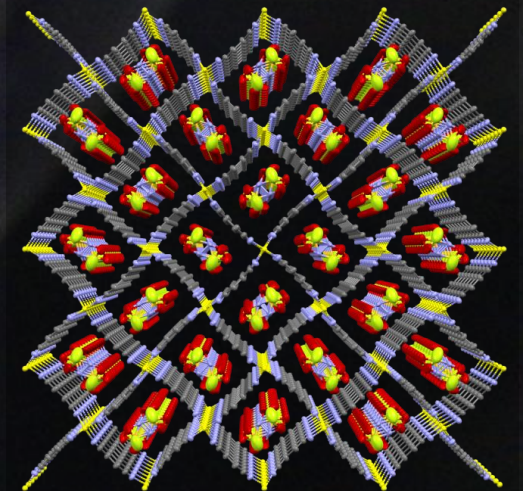
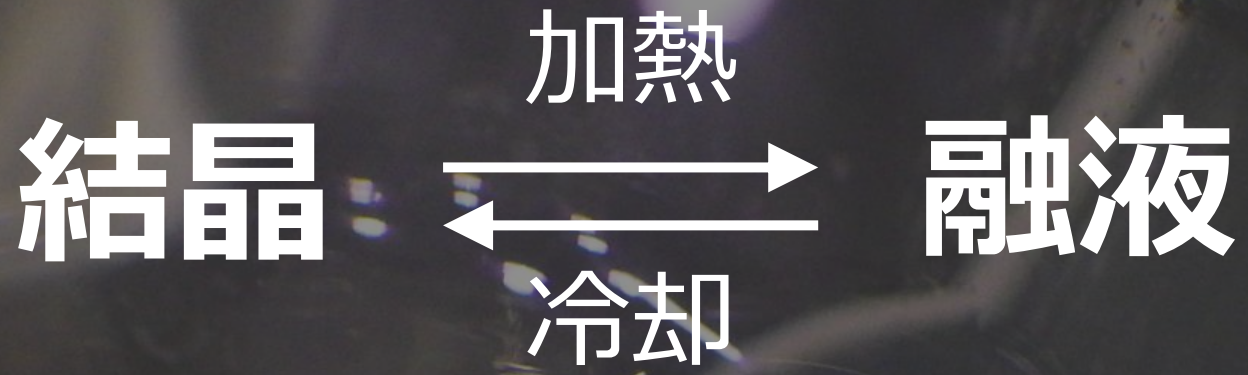


WE: Ti, CE and RE: Li  
 $0.1 \text{ mV sec}^{-1}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

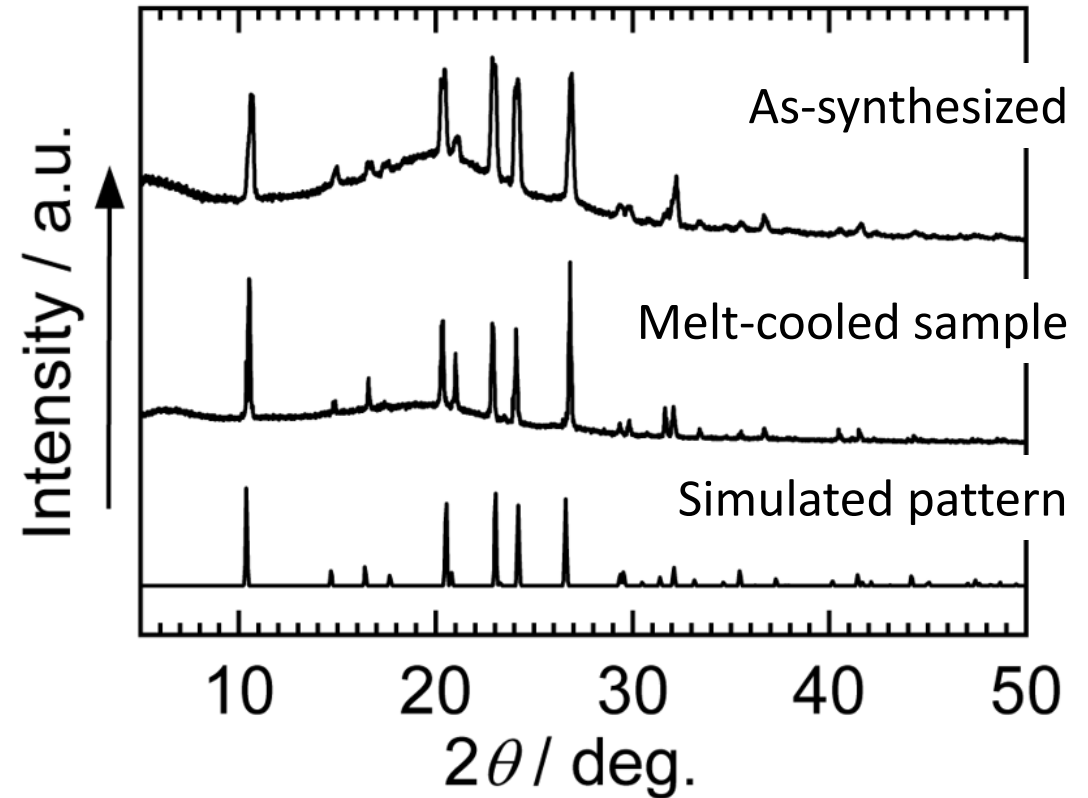
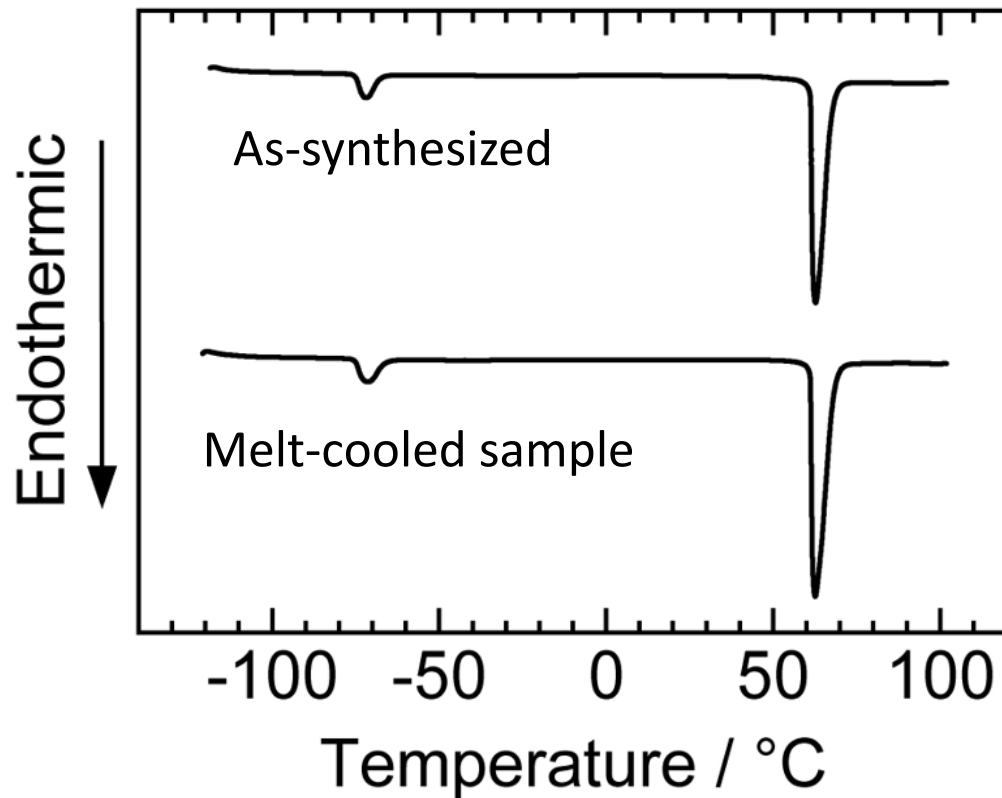


- 比較的高いLiイオン輸率
- 5 V級(vs.  $\text{Li/Li}^+$ )の安定性
- 金属Liに対する安定性

# 分子結晶電解質：融解と凝固



# Li(FSA)(SN)<sub>2</sub>のDSCとXRD

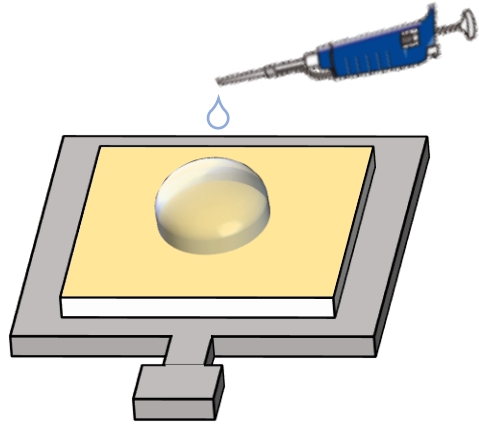


融解前後で変化なし：可逆な相転移

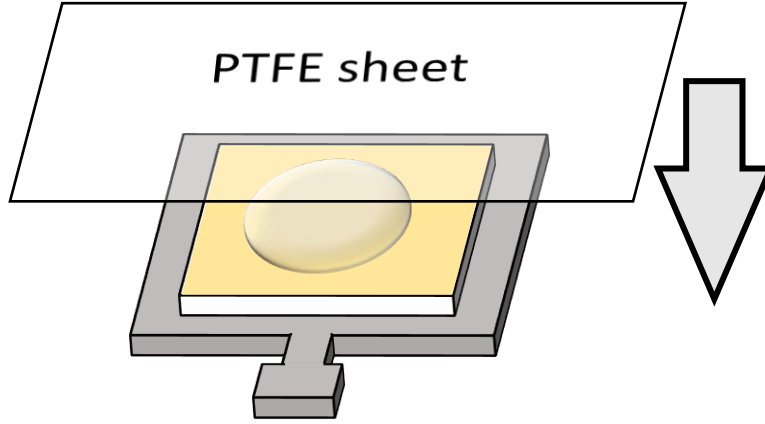


# Li(FSA)(SN)<sub>2</sub>の塗布で作る全固体電池 (共同研究：東大 一杉先生)

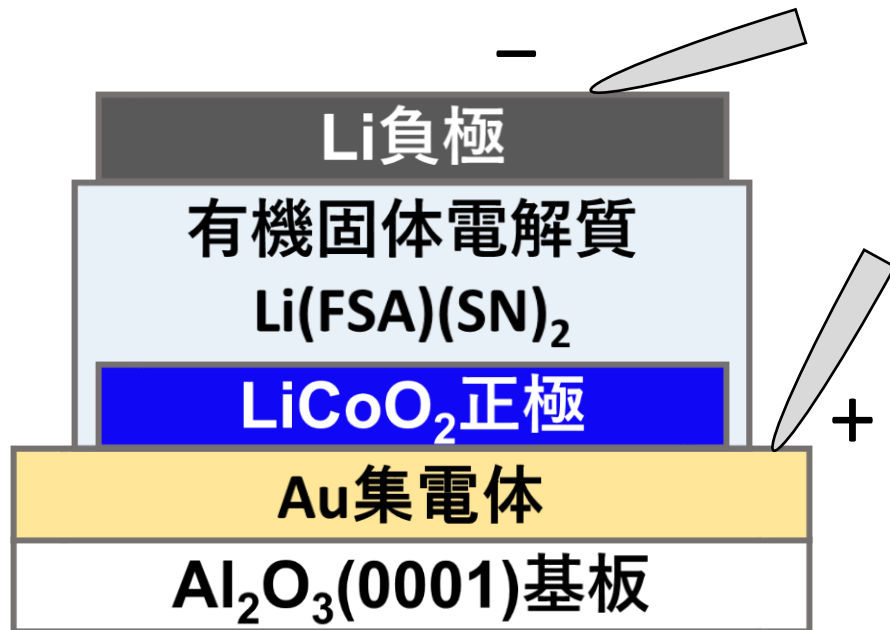
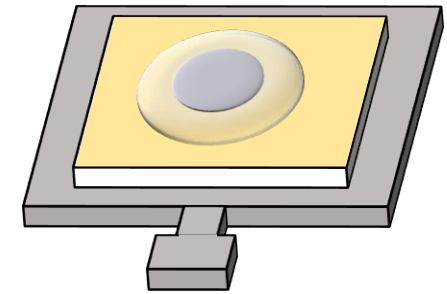
LiCoO<sub>2</sub>/Au上に溶かした電解質を塗布



PTFE sheet

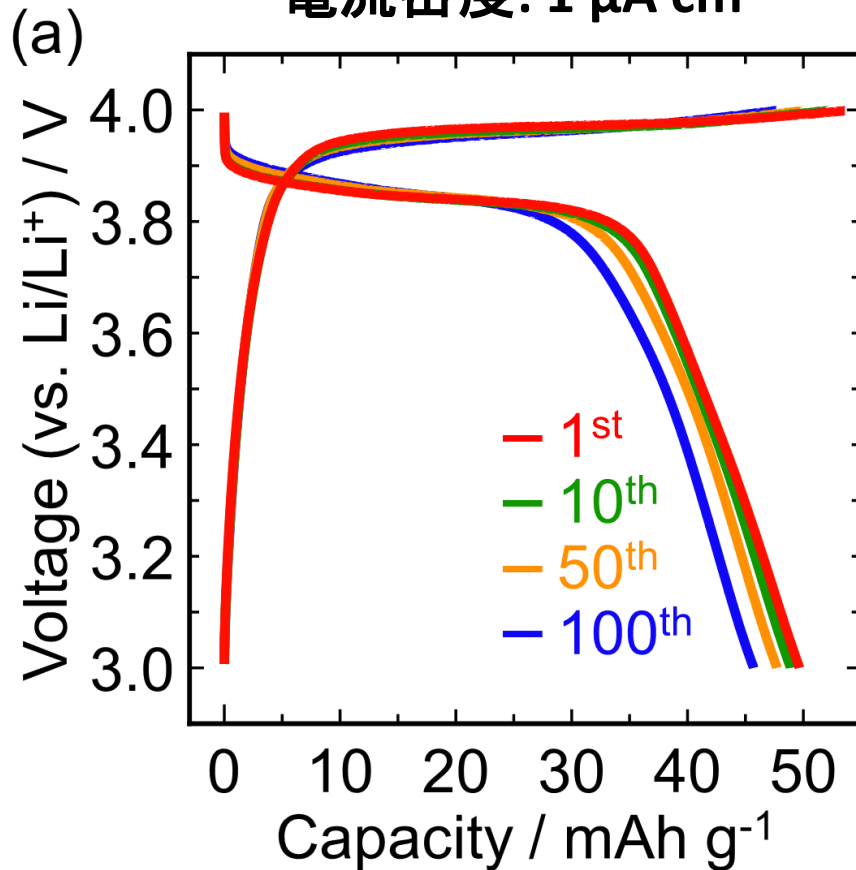


Li箔を乗せてから  
室温まで冷却

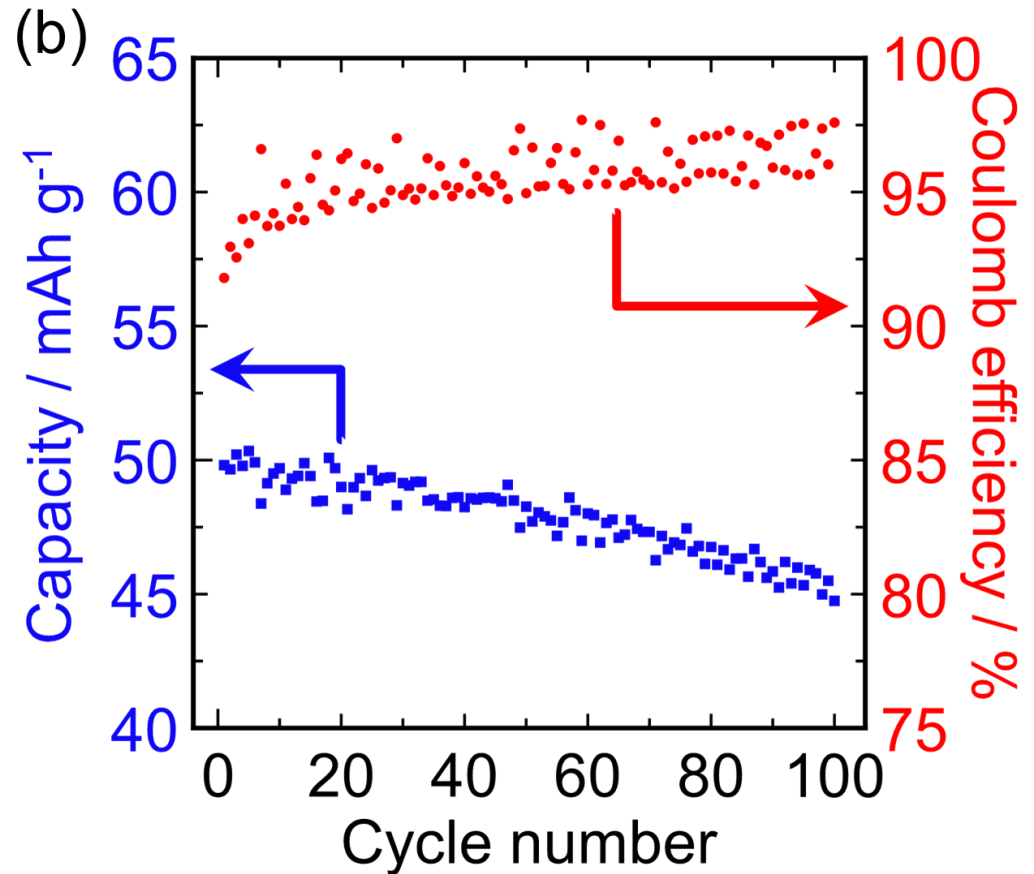


# Li(FSA)(SN)<sub>2</sub>の塗布で作る全固体電池 (共同研究：東大 一杉先生)

## 定電流の充放電試験 電流密度: 1 $\mu\text{A cm}^{-2}$

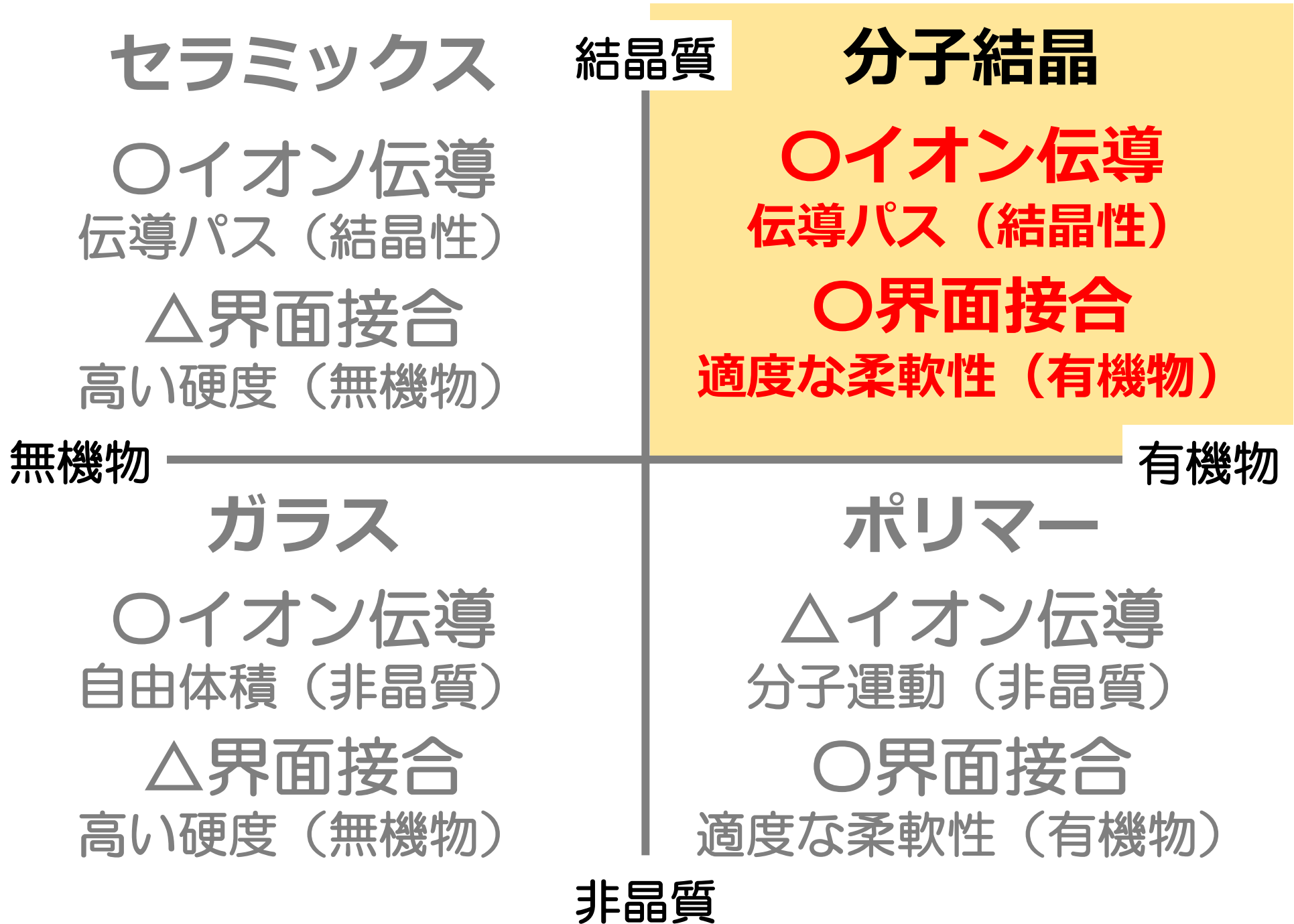


## クーロン効率とサイクル特性



- 100<sup>th</sup> サイクル放電容量が1<sup>st</sup> サイクル放電容量の~90%を維持
- クーロン効率(放電容量/充電容量)は~95%

# 分子結晶：固体電解質の新たな候補



# 新技術の特徴・従来技術との比較

- **分子結晶を新たな固体電解質とする**ことにより「**電解質の特性**」と「**電池の作製のしやすさ**」の両立が可能であることを見いだした。
- 分子結晶の可逆的な融解-凝固の相転移挙動を用いることにより、**塗布プロセスによる全固体電池の作製が可能**となった。
- 分子結晶の構成要素（Li塩や分子）の構造を変化させることにより、**電解質の特性を制御することが可能**となった。

# 想定される用途

全固体電池

固体電解質

添加剤

# 実用化に向けた課題

- 溶液プロセスを用いた全固体電池の作製が可能な分子結晶電解質は開発済み。しかし、**現行の電解液や硫化物系固体電解質と比べると、電解質としての特性には及ばない点がある。**
- **特性向上への材料探索はすでに検討中。**  
(JST CREST「未踏物質探索」にて実施)
- **ニーズの探索という観点**から、分子結晶の特徴を活用した**新たな用途の探索**も実用化に向けた重要な要素になると認識している。

## 企業への期待

- 新物質開発や特性向上にあたる部分は、JST CRESTの支援を受けて実施中。  
**(CREST課題と重複する内容の共同研究はできません。)**
- 分子結晶電解質の社会実装に向け「**分子結晶を使う**」という**観点**から、我々との間で**相乗効果を見込める技術・知見**を有し、実用化に向けた課題に対し、**互いに協力して取り組む企業**との共同研究を希望。

# 企業への貢献、PRポイント

- **分子結晶電解質**は、セラミックス、ガラス、ポリマーなどの**既報材料とは一線を画す特徴**を持つ。
- 既報材料に比べて**歴史が浅く**、国内外を見ても、**研究者の数が極めて限られる**。
- 固体電解質に関する**独自性の高いテーマ**につながりうるという点で、企業に貢献できると考えている。
- 共同研究の前段階として、**開発済の分子結晶電解質を提供することも可能**（成果有体物提供契約の締結）。
- 学術技術指導・コンサルティング等も対応可能。



# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 固体電解質、二次電池及びキャパシタ
- 出願番号 : 特願2020-036871  
特願2024-078265
- 出願人 : 静岡大学
- 発明者 : 守谷誠

# 産学連携の経歴

- 2009年-2010年 JST シーズ発掘試験
- 2011年-2014年 JST さきがけ「新物質科学と元素戦略」
- 2020年-2023年 JST A-STEP 産学協同（育成型）
- 2022年-2028年 JST CREST「未踏物質探索」
- この間、複数の民間企業と産学連携活動を実施  
（共同研究、成果有体物提供、学術技術指導）

# お問い合わせ先



イノベーション社会連携推進機構

TEL: 054-238-4630

e-mail: [sangakucd@adb.shizuoka.ac.jp](mailto:sangakucd@adb.shizuoka.ac.jp)