

研究成果報告書

研 究 題 目		実 施 年 度
大幅な容量密度改善を実現する有機ポリスルフィド系正極活物質の創製		2020 年度
代 表 研 究 者	所 属	米子工業高等専門学校・物質工学科
	氏 名	谷 藤 尚 貴 印

1. 研究の目的・背景

電池の高性能化の開発にはゴールが無く、より高容量で電池が求められている。しかし、現状の電池材料の仕様については 20 年以上変化が無く、急速な技術革新が求められている。現行の無機系正極活物質では、潜在的な容量密度の限界まで取り出されている状態にあり、今後の大幅な容量増は見込めない。その一方で、有機系活物質は繰り返し充放電時の容量保持率が低い問題から、これまで重要視されてこなかったが、近年急速に開発が進む固体電解質を導入することで、その弱点は克服され、大きな容量密度を備えた電池が創製できる可能性が見えている状況に有る。そこで我々は、次世代電池の正極を担う可能性のある有機系活物質を創製することを研究目的とした材料開発を進めている。

現行の正極：リチウム炭素，負極：リチウム遷移金属系の電池では 600 Wh/kg 付近が限界であるが、本研究課題では正極に有機硫黄化合物を採用することで電池容量の大幅な拡張が可能となり、「数日間無充電で操作できる携帯電子機器」または「従来機器よりも数倍高いパフォーマンスで動作可能な端末」を社会に提供可能になる電池の開発を目指している。

有機及び無機化合物中のジスルフィド結合は S-S 結合間の酸化－還元挙動（図 1）によって電子材料としての機能を示すことは知られており、その電子の授受のし易さはジスルフィド結合につながっている化学種の電池性能によって影響されることが予想されている。H23-24 年度の本研究助成採

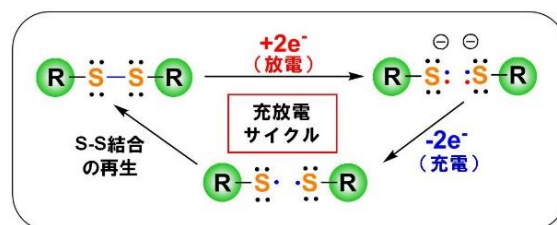


図 1. ジスルフィドの充放電サイクル

択期間において、様々な充放電特性を示す正極活物質を新規合成して、その樹放電挙動を報告した。しかし、申請者のグループ以外による報告以降、有機硫黄化合物系の電池材料開発は展開が十分に進んでいない。この理由としては、有機系活正極物質に関する、充放電操作における繰り返し耐久性が低く、かつ放電時の電圧が 2V 前後となるため、現行のリチウム遷移金属酸化物系の正極材料に置き換わる性能を有していないことが挙げられる。そこで本年度は、ジスルフィド結合を多数有し、理論容量密度が 900~1200Ah/kg と容量の大幅拡張が期待できるポリスルフィド化合物 ($R-S_n-R$) に着目して、有機系正極材料を導入したリチウム二次電池の性能改善を試みることにした。

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）

本研究で着目した有機ポリスルフィドは、我々が先行研究で開発した有機ジスルフィドに加硫する手法を用いて合成を行うことができる。具体的には、有機基にメチルジチオ基 ($\text{CH}_3\text{SS}-$) を反応点として導入した分子を単体硫黄と混合して加熱溶融させると、脱チオメチル基 ($\text{CH}_3\text{S}-$) を伴う加硫生成物として得られる。このジスルフィド結合への加硫反応では、導入する有機基は一つだけと制限されることはなく、加硫時に仕込んだ

メチルジチオ基を有する前駆体の種類だけ導入する有機基の数を増やすことが可能である。そこで今回は、1,3-ジチオール-2-チオン環とビフェニル骨格を組み合わせた有機ポリスルフィド化合物を設計した

(図-2)。

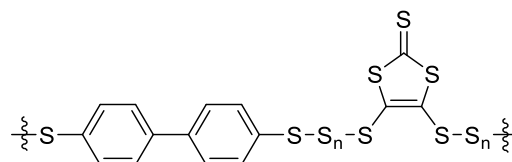


図-2. 正極活物質の構造設計

正極活物質の中でも理論容量が最大の 1675 Ah/kg を示す単体硫黄ではなく、有機基を組み合わせた有機ポリスルフィドを扱っているが、これは導入する有機基によって、正極活物質としたときの充放電挙動に特徴が発現するためである。1,3-ジチオール-2-チオン環は酸化還元活性かつ安定で、4,5 位から硫黄鎖を伸長させたポリスルフィドが容易に合成可能であり、先行研究によって 400 Ah/kg 以上の高い容量密度を示す正極活物質であることが確認されている。また、ビフェニル骨格は広い π 系を有し、平面性を有する骨格であるため、導電性炭素との相互作用を強化して、耐久性の向上につながることが予想される。今回はこの2つの有機基をポリスルフィド鎖でつないだ正極活物質を設計・合成することで、高容量密度と繰り返し耐久性の両方を満たす正極材料の開発を試みた。

正極活物質として用いる有機ポリスルフィド **1** は4ステップで合成した（図-3）。チオスルホン酸エステル **1** は、ヨウ素の昇華性と酸化力を利用して、無溶媒合成することができた。非対称ジ

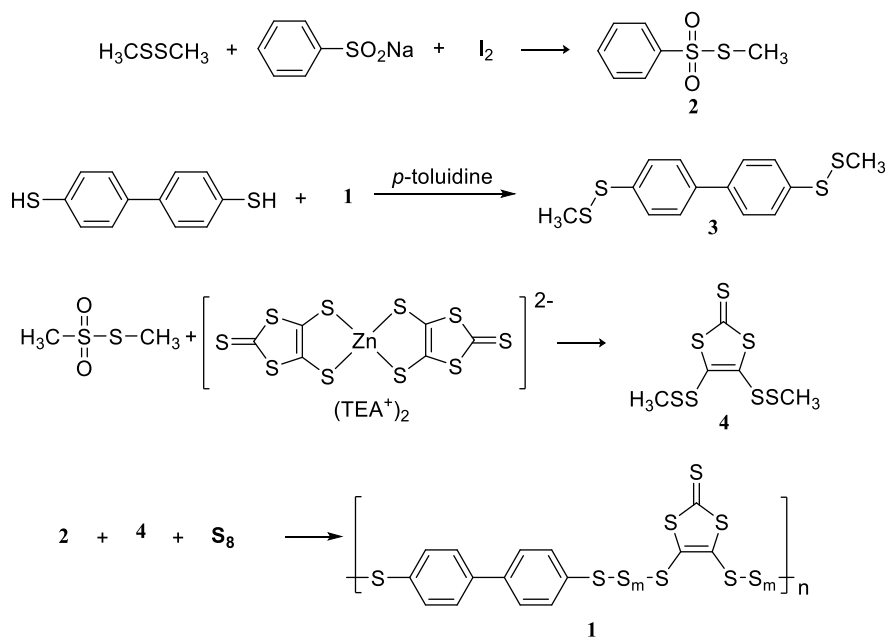


図-3. 有機ポリスルフィドの合成スキーム

チオスルホン酸エステルのみに求核攻撃が行われるようにチオール求核性が調整されるため、スルフィド **2** は、チオールとアニリンが固体同士であっても、めのう乳鉢で混合するだけで相補的な水素結合錯体を形成することが IR スペクトルによって確認されており、この相互作用によって

溶媒和とは異なる反応性制御と無溶媒による合成が可能になっている。DMIT と **1** との反応で得られる 1,3-ジチオール環 **3** と **2** と硫黄を 120℃ 条件下で加硫処理すると目的物の **1** が精製無しに得られ、これを、コイン型リチウム二次電池の正極活物質として導入することで充放電特性評価を行った。

活物質 **1** : CB : PVDF = 30 : 50 : 20 の重量比で混ぜ合わせたものを正極として、負極に金属リチウム、電解液に LiClO₄ を使用したリチウム二次電池を作製した。完成させた電池の充放電特性の評価は、定電流方式を用いて行い、放電を開始してからの電圧が 1.5 V 以下まで低下した点で放電から充電に切り替え、充電開始後に 3.0 V 以上に上昇したときに充電から放電に自動的に切り替わる装置で充放電特性の連続測定を行った。なお、理論容量の計算は以下の式で行った。

$$\text{理論容量 (Ah/kg)} = \frac{n \times F \times 1000}{\text{分子量} \times 3600}$$

(n : 反応電子数, F : ファラデー定数 96485 C/mol)

有機ポリスルフィド **5** を正極活物質としたリチウム二次電池の充放電特性評価を行ったところ、理論容量密度 1044 Ah/kg に対して、1 回目の放電容量密度が 918 Ah/kg となり、従来のリチウムイオン二次電池の活物質として用いられているコバルト酸リチウムが実際の動作する際の容量密度を大きく上回る結果となった (図-4)。これは活物質に導入した 1,3-ジチオール-2-チオン環の強い電子供与性と高い平面性を有する構造によって、正極材料中の活物質が効率良く充放電由来の電気化学反応をしたと考えられる。充放電のサイクルを重ねるごとに容量が低下していく現象が見られたが、これは充放電の繰り返しで導電性炭素と活物質の接触が十分でなくなったことや、活物質が電解液に溶出したことが予想される。

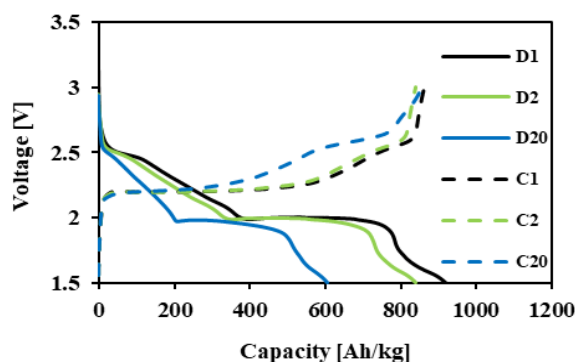


図-4. 有機ポリスルフィド **1** の充放電曲線

申請時の計画に対する達成度合としては、前回採択期間より大幅に容量密度を改善したことと、放電時のプラトー領域が明確に示す材料を開発できた点において、十分な成果が得られたと評価している。しかし、耐久性に関しては全固体電池にする等の電池構造を変える必要が有る。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

消 耗 品 費 （申請時：30 万）

支出額：113, 227 円

実験試薬：4,764 円

実験器具：34,017 円

I-V 測定装置用 PC の買い替え：74,446 円

謝 礼 金 （申請時：20 万）

支出額：295,863 円

1 月～3 月に技術補佐員を雇用，週 20 時間

コロナ感染対策による学生が担当していた実験業務を補助する役割をはたした，

光熱費

支出額：40,910 円

合 計：450,000 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）

有機ポリスルフィドを正極活物質として用いたリチウム二次電池は，平均的な電圧を 2.0 V としてエネルギー密度を見積もると，2000 Wh/kg 前後の高い容量性能を示しており，実用化を進める上でメリットを有する電池材料として提案の参考になる成果が得られたと言える。

今後は，導電性炭素の CB に加えてより比表面積の大きい CNT (carbon nanotube) や CNH (carbon nanohorn) を導入することで，導電性炭素と有機基との接触効率や強度を高まることが期待されるため，それによって活物質の電解液への溶出を防ぐ等の対応をすることで，繰り返し充電時の容量保持率の改善を行うとともに，さらなる高容量密度の充放電動作を実現していく予定である。合成面では，今回有機基と単体硫黄を加硫する際に仕込みの割合をモル比 1:1 で実施した。これは硫黄が過不足なくモノマーに導入される反応比であることが理由であるが，今後はこの比率についても再検討を行い，とくに単体硫黄の割合を増やすことで，電気化学反応点の増加に由来する更なる高容量化と，安価な硫黄の比を高める事による低コスト化を検討していくことで真に実用化できる材料になると考えられる。

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）

<学術誌投稿>

1. 谷藤尚貴「有機ポリスルフィドの新規合成法を基盤とした高容量正極活物質の創製」ケミカルエンジニアリング, pp365-370 (2020)

<学会発表等>

1. 谷藤尚貴, 2000Wh/kg 以上を有する高容量リチウム二次電池を目指した正極活物質の開発, 令和2年度 グリーン・イノベーション研究成果企業化促進フォーラム, 2021 年 1 月.
2. 平井壘, 谷藤尚貴, 容量密度の大幅増を志向した有機系二次電池用正極活物質の合成と機能性評価, 第 26 回高専シンポジウム, 2021 年 1 月.