

研究成果報告書

研 究 題 目		ナトリウム硫黄電池の室温動作を目的としたニトロ化有機ポリスルフィドの開発	実 施 年 度
			2025 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	清水剛志	

1. 研究の目的・背景

近年、リチウムイオン電池 (LIB、可逆容量: 約 150 mAh g^{-1}) の原材料価格の高騰や高まりつつあるエネルギー需要を背景に、ポストリチウムイオン電池の開発が重要課題の一つとなっている。とりわけ、ナトリウム硫黄 (Na-S) 電池は、硫黄 (S_8 , 理論容量 1675 mAh g^{-1}) と安価なナトリウム金属をそれぞれ正極と負極の活物質とした蓄電池であり、理論的には現行 LIB の 10 倍の高容量を示す次世代電池として注目されてきた。しかし、放電時において正極から多硫化ナトリウム Na_2S_x

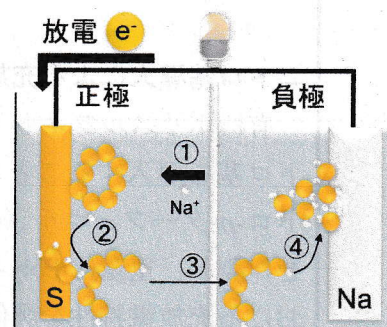


図1. Na-S電池の劣化機構

($4 \leq x \leq 8$) が電解液へ溶出する（シャトル効果）ため、電解液を使用した Na-S 電池は低い容量維持率を示す（図1）。そのため従来の Na-S 電池には β アルミナ固体電解質が使われてきたが、そのナトリウムイオン伝導は約 300°C 以上の高温で発現するため、Na-S 電池の用途は非常に限られていた。さらに、単体硫黄の低い動作電圧（ 1.8 V 程度）と低い電子伝導性のため、Na-S 電池の理論エネルギー密度は 780 Wh kg^{-1} 程度に留まり、硫黄の高容量を十分に活かしていない。このように、室温 Na-S 電池の開発には、 Na_2S_x のシャトル効果を抑制するだけでなく、単体硫黄由来の電気化学特性を改善する必要がある。

本研究では、ニトロ化環状 π 共役分子と長い硫黄鎖が連結したさまざまな有機ポリスルフィドの合成と Na-S 電池の正極活物質としての特性評価を目的とする。 $-\text{NO}_2$ は極性置換基であり、多硫化物 S_x^{2-} との双極子-双極子相互作用によって高い容量維持率を示すことが報告されてきた (J. Sun *et al.*, *Small*, **2021**, *17*, 2007242.). また、酸化還元活性 (T. Shimizu

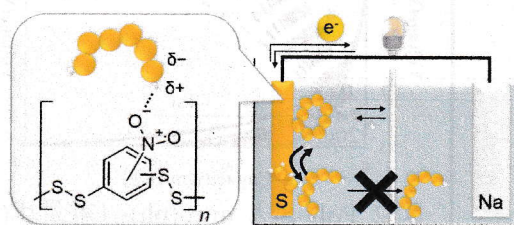


図2. 本研究のねらい

et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, e202206093.) と電子求引性も示すため、容量と電圧を同時に引き上げることでエネルギー密度の改善も期待できる。また、 $-\text{NO}_2$ を硫黄に組み込む手段として、本研究では有機ポリスルフィドの合成（逆加硫）に着目した。有機ポリスルフィドは、溶融した多量の硫黄鎖に少量の有機基を加えることで得られる物質群であり、リチウム硫黄 (Li-S) 電池の有望な正極活物質として使われてきた (Z. Pan *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **2022**, *12*, 2103483.). 本研究では、ニトロ化した有機基を用いた逆加硫によって有機ポリスルフィドを合成することで、 $-\text{NO}_2$ を含む有機ポリスルフィドの電池特性の開拓および高い容量維持率とエネルギー密度を示す室温 Na-S 電池の開発に貢献できると予想される（図2）。

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）

ニトロ化有機ポリスルフィドの合成

有機ポリスルフィドの前駆体に対するニトロ化を試みたところ、反応は速やかに進行して基質の消失は確認されたが、目的物は確認されなかった。具体的には、トルエンを有機層として目的物の抽出を試みたが、生成物は水層に残存した。この結果は、基質のニトロ化だけでなく、ニトロ化に用いる硝酸/硫酸によってジスルフィド (S-S) 結合が酸化され、水溶性のスルホ基がされたことを意味する。なお、穏やかなニトロ化試薬である硝酸アセチル条件でも反応を試みたが、混酸条件と同じ結果となった。

ニトロ基導入による充放電挙動への影響

有機ポリスルフィド (Poly-S) の分子内に直接ニトロ基を導入することができなかったため、4-ニトロ-*p*-ターフェニル (nitro(ph)₃) を添加した正極

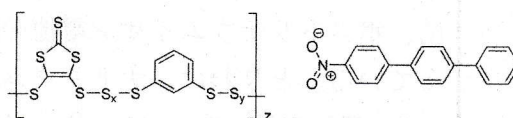


図 1. Poly-S と nitro(ph)₃ の分子構造.

を作製し、重量比 Poly-S: nitro(ph)₃=1:1, 4:1, 9:1 における充放電特性を評価した。重量比 1:1 では、有機ポリスルフィドの S-S 結合由来である 2 段階プラトーの放電曲線は観測されなかった (図 2(a))。一方、有機ポリスルフィドの重量比を増やしたところ (図 2(b), (c))、硫黄系の放電カーブの特徴である 2 段階のプラトーが観測された。この結果から、ニトロ基が存在している条件でも有機ポリスルフィドが正常に充放電動作することを確認した。しかし、伝導性の低い nitro(ph)₃ を正極材料として用いたために、正極内の粒界抵抗が非常に高くなり、S-S 結合の酸化還元反応が十分に進行しなかったことが示唆された。

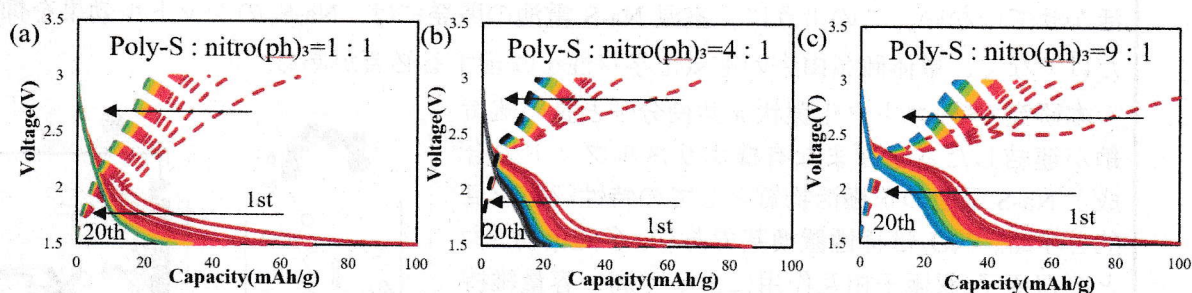


図 2. Poly-S と nitro(ph)₃ (重量比(a) 1:1 (b) 4:1 (c) 9:1) の正極を用いた蓄電池の充放電曲線.

3. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究により、ニトロ化合物が共存する系でも有機ポリスルフィドは S-S 結合の酸化還元反応を示すことが示唆された。一方で、伝導性の低い nitro(ph)₃ を正極材料としたために、正極内の粒界抵抗が非常に高くなり、S-S 結合の酸化還元反応が十分に進行しなかったと考えられる。今後はより穏やかな条件で有機ポリスルフィドへのニトロ化を行い、容量を改善するとともに、ニトロ基によるサイクル特性の改善について再検討する。ニトロ化合物を使う必要がなくなることで、有機ポリスルフィド間が近くなるために電子伝導性が改善されるとともに、よりニトロ基が硫黄鎖を捕捉しやすくなると考えられる。

4. 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. T. Shimizu, K. Wakamatsu, S. Ohkata, M. Kajiwara, N. Tanifuji, H. Yoshikawa, High-Capacity Calcium-Ion Battery Based on Efficient Calcination into the Two-Dimensional Structure of a Cu₃(2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene)₂ Cathode, KRIS, Online, 25th, August, 2025, Poster

原著論文

1. K. Wakamatsu, Y. Yamaguchi, S. Furuno, H. Oshima, N. Kobayashi, T. Shimizu, H. Wang, H. Yoshikawa*, Triazine-Based Hydrogen-Bonded Organic Frameworks as Cathode-Active Materials in Lithium- and Sodium-Ion Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2025**, 8, 12019-12027

書籍

1. 清水 剛志, 梶原 優月, 谷藤 尚貴, 大方 俊介, 若松 勝洋, 吉川 浩史「第4章 電池、エネルギー、触媒への応用技術（第3節 金属有機構造体を正極活物質として用いたカルシウムイオン電池の開発）」、『金属有機構造体(MOF)の合成、高機能化と応用技術～多様な合成手法、形状・サイズ制御、新機能・用途開発～』, 技術情報協会, pp.1-8, 2025年10月末日発刊予定
2. 清水 剛志, 井田 健太郎, 谷藤 尚貴, 吉川 浩史「特集1 車載電池に向けた新しい電極, 電解質の開発（第4章 電池、エネルギー、触媒への応用技術 第3節 金属有機構造体を正極活物質として用いたカルシウムイオン電池の開発）」、『MATERIAL STAGE』, 技術情報協会, pp. 1-7, 2025年8月10日発刊