

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：55101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288091

研究課題名(和文)機能性有機硫黄化合物の新規合成による高容量正極活物質材料の作製

研究課題名(英文)Preparation of high capacity positive electrode active material using new synthesis of functional organic sulfur compounds.

研究代表者

谷藤 尚貴 (TANIFUJI, Naoki)

米子工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：80423549

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：ジスルフィド化合物は、2電子酸化還元反応を伴う可逆的結合構築/切断プロセスに従ってエネルギー交換が起こるエネルギー貯蔵材料として注目されている。この酸化還元対は、高容量リチウム二次電池の正極に使用可能である。ジスルフィド化合物の理論容量は、従来の電池材料のそれよりも大きく、これまでに種々のジスルフィド誘導体を電池に適用してきたが、充放電反応中に構造変化や電解質への溶解を示すため、高容量であるがサイクル性能が低かった。本研究では、ジスルフィド活物質の欠点解消のため、陰極中の導電性炭素との相互作用増加が必要であると考え、ジスルフィド化合物の再設計と合成を行い、改善の効果について検証した。

研究成果の概要(英文)：Disulfide compounds have attracted much attention as energy storage material whereby energy exchange occurs according to a reversible bonding construction/cleavage process, accompanied with two-electrons redox reaction. This redox couple can be suitably used for the cathode of high energy density lithium secondary batteries. The theoretical capacity is larger than that of the conventional battery materials. So far, various disulfide materials have been applied to the battery, but the cycle performance is low in spite of high capacities since they show structural changes and dissolution into the electrolyte, depending on an applied potential during electrochemical reaction. To prevent the dissolution of disulfide active materials, it is important to increase the interaction with conductive carbon in the cathode. Here we report syntheses of such disulfide compounds and their battery performances as cathode active materials.

研究分野：有機化学

キーワード：リチウム二次電池 正極活物質 カーボンナノチューブ ジスルフィド 無溶媒反応

1. 研究開始当初の背景

高容量の二次電池材料はスマートグリッド社会の実現や情報通信機器の高性能化に必須であり、高い充放電密度・急速充電能・繰り返し耐久性を兼ね備えた新規材料の開発は、次世代型の高機能携帯型電子機器を開発するために強く求められている。現代社会でスマートホンの利用が一般化するようになってから、予備バッテリーを持ち歩くことが常識化した事実からも分かる様に、現行の二次電池は絶対的に容量が不足している。しかし、今後更なる多機能を盛り込んだ携帯デバイスを市場に登場させるには、容量の問題を解決した次世代型二次電池の創製が必須となる。我々は以前から、二価硫黄間の共有結合であるジスルフィド結合の酸化還元特性が二次電池の正極活物質として動作することに着目した電池材料開発を進めており、有機ジスルフィドを主鎖に有するポリマーにおいて、従来の良好な充放電容量密度を示す材料の開発に成功している¹⁾。我々はこの応用展開として、有機ジスルフィドに対する加硫処理によって、さらに容量密度の高い有機ポリスルフィドの合成を行い、その有機基成分が誘起する機能特性について評価していくことにした。

2. 研究の目的

二次電池の高容量化に向けたアプローチは多数²⁾存在するが、第一に、負極に金属リチウムを使用するだけで、その容量密度は3860 Ah/kg³⁾と大きな期待を持たせることになるが、現状ではその特性に対応できる容量密度の高い正極活物質が十分に開発できていないことから、電池の容量を飛躍的に増大させることは難しい。しかし、硫黄系の化学物質は、単体硫黄の理論容量密度1675 Ah/kg³⁾を最大値として、これまでに報告されてきた無機・有機系の活物質の示す容量密度を大幅に拡張する新規材料の創製が可能であるとされている。

ジスルフィド結合は二価の硫黄間への電子授受に伴う酸化-還元サイクルが起こり(図-1)、それが電池の動作として利用可能であることが知られている⁴⁾。そして、硫黄の8員環を成分とする単体硫黄は全ての化学結合がジスルフィド結合であり、理論を示

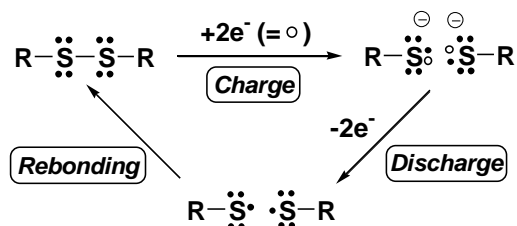


図-1 ジスルフィド結合における充放電メカニズム

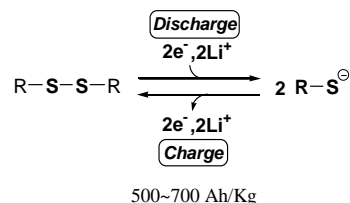
的には全ての硫黄原子が電子の授受部位として動作して、正極材料として最高の容量す。しかし、この成分が負極側からの放電で全ての容量分の電子を受容した場合、正極材料は二次電池としての可逆的な充放電特性は示し難いことが分かっている⁵⁾。さらには、充電過程において活物質の電気化学的な挙動が抵抗値の変化等に現れないことから、過充電などの事故に繋がる危険性が有るため、単体硫黄を電極材料とした電池では、適切な動作を誘導するための制御装置が必要になる。そこで、我々は適切な有機基を導入することにより、高容量かつ過充電等の動作上の危険性が無い、新しい電池材料の作製を試みることにした。

3. 研究の方法

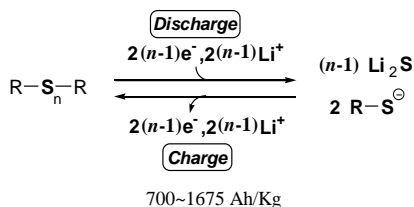
1) 高容量およびロック挙動を示す正極活物質の設計と合成

有機ジスルフィド・ポリスルフィドにおいて正極活物質としての容量密度を高めるためには、材料中のS-S結合の存在比を高めることが必要である。有機基とジスルフィド結合が交互に繰り返される重合体で理論容量密度は500-700 Ah/kg、S-S結合の数を増加させたポリスルフィドでは、それ以上の容量から単体硫黄にせまる容量まで充放電容量の拡張が期待できる(図-2)。有機

Organic Disulfide



Organic polysulfide



Elemental sulfur

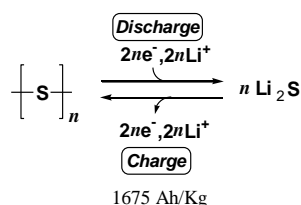


図-2. 各種硫黄系化合物の電気化学反応と理論容量

(上限電圧-下限電圧)の条件で、充電-放電動作に関する評価試験を行った。

芳香族を有機基として有する有機ポリスルフィドの充放電特性を評価した結果(図-6)、1回目の容量密度は500 Ah/kg以上と単体硫黄に似た高い容量密度を示したが、その中で有機基が*o*-二置換ベンゼンの**3a**、*p*-二置換ベンゼン**3c**の場合は充電時に抵抗値の変化が観測されないため、単体硫黄に置き換わる材料にはならないことが確認された。その一方で、ベンゼン環の1,3,5位から硫黄鎖が伸びた構造の**3d**では、530 Ah/kgと高い充放電容量を示しただけでなく、一定の充電動作後に、抵抗値が急激に増大するロック現象が生じて、材料の特性だけで定電流における充放電の繰り返し動作が可能になった。これは、有機基を含む部分構造が充放電材料として機能しただけではなく、電気化学反応における材料の状態変化によって電池内部の通電環境が変化するロック剤としても機能していることを示しており、容量の大きな硫黄を電池材料として積極利用できる特性を付与できる素材となる貴重な知見を得た。このロック現象を誘起する有機基は、加硫時に原料のジスルフィドの比率を下げてもその特性は消失しない。しかし、この現象を生み出す有機構造とそのメカニズムについては現在も明らかになっておらず、現時点では*m*-二置換ベンゼンを有する**3c**でもロック現象が確認されており、ベンゼン環の1,3位で硫黄鎖が伸びた構造ではロックが起こるといふ共通情報が出てきた程度であり、それ以外は未だ探索段階である。それ故に、今後は安価でロック現象を誘起する有機ポリスルフィドの探索と開発を進めていく必要がある。

2) 有機系二次電池材料の耐久性改善に関する設計指針

有機系二次電池材料において実用化の目処が立たない理由は、充放電動作に対する耐久性が無機系の活物質に比べて大き

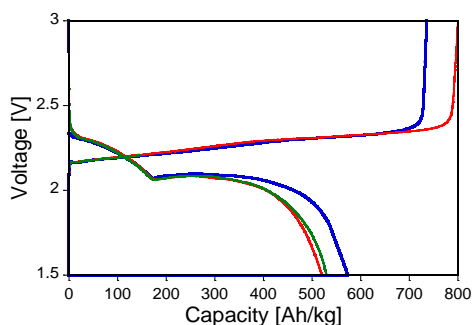


図-6. 有機ポリスルフィドを正極活物質としたリチウム二次電池 (**3d**:KS6:VGCF:PTFE=20:70:5:5) の充放電動作

く劣る点である。耐久性が低くなる主な理由としては、放電時に正極で活物質に起きた電気化学反応で生じた有機アニオンがリチウム塩として電解液中へ溶出する、電解液と反応してしまう、アニオンの化学構造が不安定であること等が挙げられる。これらの問題に対して、広いパイ電子系の分子による強い分子間相互作用でパッキングした固体¹⁰⁾や、活物質として動作する有機基をポリマー側鎖に有する高分子¹¹⁾においては耐久性の問題が解消されており、これらの報告例をヒントに有機材料が現行の無機系の正極活物質程度の耐久性が得られるならば、有機系二次電池材料が実用化される可能性が生まれてくると考えている。

4. 研究成果

有機系活物質が導電性に優れている例は少なく、電池として動作する正極材料とするためには、有機活物質と導電性付与材等を良く混合した正極材料を作製することが必要である。有機系二次電池に用いられる導電性付与材としては、一般的にカーボンブラック等のナノカーボン系導電性炭素材料が知られている。我々は、この炭素材料の構造に着目して、正極活物質の相互作用を改善すると、電解液への溶出に由来する性能低下は抑制できると考えた。ナノカーボンの中でもカーボンナノチューブやグラフェンは分子性化合物との複合化および相互作用に関する研究は九大中島、藤ヶ谷らを中心に多数行われており、ピレン、ビフェニル等の芳香族基とは相互作用することが分かっている。我々は、この知見から、導電性付与材の炭素材料と活物質との相互作用強化によって、活物質の溶解性を制御すると、電池材料の耐久性等が改善できると考えた。具体的には、活物質に導電性付与材として用いるナノカーボンと相互作用の高い有機基を導入することにより、充放電動作が起きても電解液には溶解せずに、活物質の電気化学反応は安定保持されると考えた。

活物質の合成は、先と同様に非対称メチルジスルフィドと単体硫黄の加硫によって行った。ナノカーボンとの相互作用が強い有機基としては、ビフェニルを選択し、4,4'-ビフェニルジチオール**1e**をメチルジスルフィド**2e**に誘導した後に単体硫黄と加硫した。合成条件としては、ロック現象の生じる有機基として先にも述べた、1,3,5-三置換ベンゼン骨格を有するメチルジスルフィド**2d**、または*m*-二置換ベンゼン骨格を有する**2b**を用い、**2b**:**2e**:S₈および**2d**:**2e**:S₈=1:1:2のモル比で加熱混合して反応を

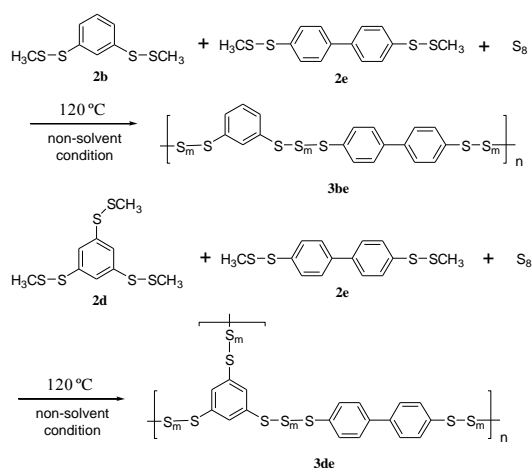


図-7. 二成分の有機基が導入されたポリスルフィドの合成

進めることにより、それぞれ褐色の固形物を得た (図-7)。

耐久性検討に関する試験で使用した電池は、導電性付与材として主成分に CB、副成分に単層 CNT (カーボンナノチューブ、産総研製) を用い、バインダーとして PVDF をそれぞれ重比 30: 50: 20 で秤取り、メノウ乳鉢で十分に混合した。ひき続き、その試料を NMP でペースト化した後に錠剤整形して真空中で加熱乾燥して正極材料とした後、負極を金属リチウム、電解液 (1M LiTFSI DOL/DME(1/1=w/w)) に使用したコイン型電池を作製して、定電流方式で充放電特性を評価した。

1,3,5-三置換ベンゼンを有する加硫体 **3d** を活物質とした場合、先の正極材料の組成において容量は約 190 Ah/kg であったが、活物質中の有機基成分の 50% をビフェニルに変更した **3de** を活物質とした正極材料では、容量は約 220 Ah/kg まで増加した。さらに、導電性付与材を CB100% から CB: CNT=5:1 の割合で CNT を導入した正極材料では、容量が約 280 Ah/kg まで増加した。活物質中の有機基のビフェニル成分が増加すると理論容量密度は減少するにも関わらず、電池の容量が増加した理由は、正極材料を作製した際にビフェニル部位の寄与によって活物質と導電性付与材の炭素成分の相互作用が強まり、有機系活物質と導電成分の接触状態が改善されることで、活物質中の実際に充放電反応が起きている部位が増加したためだと予想している。この傾向は、導電性付与材に比表面積の高い CNT を追加することによってさらに改善されたが、これは CB よりも比表面積の高い CNT が活物質を導電性の高い面で積極させることができたためだと考えている。繰り返し

充放電における耐久性評価では、**3d** と **3de** が、20 回充放電後でも 70% 前後と有機材料としては良好な耐久性を有し、300 回充放電後では 40% 前後の容量であった。その一方で、導電性付与材に CNT を導入した **3de** では、20 回充放電後に約 80%、300 回充放電後でも約 60% 容量を保持しており、CNT は有機ポリスルフィドの耐久性を明確に改善する効果が得られた (図-8)。この結果が得られた理由としては、活物質中の 1,3,5-三置換ベンゼンの有機基により生じるロック現象が放電量とほぼ同じ充電量で起こり、それらが理論容量以下の範囲で繰り返されているため、活物質の電気化学反応において容量低減に繋がる副反応等が起こりにくくなったためだと予想している。それに加えて、導電性付与材に CNT を導入した **3de** では CNT によって活物質との相互作用を増加させることによって、電気化学反応が更起こった際の電解液への溶出は低減して、耐久性の向上に寄与できたと考えている。同様の正極作製条件において活物質を *m*-二置換ベンゼンとビフェニルの **3be** に変した正極材料では、20 回充放電後にほとんど容量が落ちない現象が確認された (図-10) 様に、有機ポリスルフィド系の正極活物質と導電性付与材の検討を行うことによって、実用的な使用頻度に耐えうる有機系正極材料の創製が実現できると予想している。

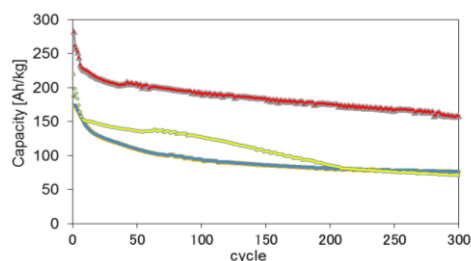


図-8. **3d**, **3de** を正極活物質としたリチウム二次電池の充放電回数と容量の関係 (300 回まで) a) **3d**:CB:PVDF=30:50:20, b) **3de**:CB:PVDF=30:50:20, c) **3de**:CB:CNT:PVDF=30:40:10:20

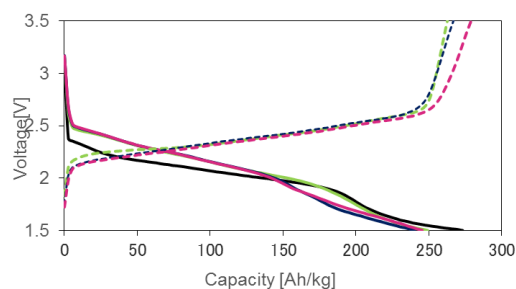


図-9. **3be** を正極活物質としたリチウム二次電池 (**3be**:CB: CNT:PVDF=30:40:10:20) の充放電動作 (20 回)

<引用文献>

- 1) 谷藤尚貴, ケミカルエンジニアリング, 57, 30(2012)
- 2) 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO), NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013 (2015)
- 3) S. S. Zhang, J. Power Sources, 231, 153(2013)
- 4) 例えば, a) M. Liu, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, J. Electro Chem. Soc., 138, 1896(1991), b) Z. S. Chao, Z. Lan, Y. Jinhua, J. Power Sources, 196, 10263(2011)
- 5) a) D. Marmorstein, T. H. Yu, K. A. Striebel, F. R. McLarnon, J. Hou, E. J. Catins, J. Power Sources, 81, 219(2000), b) D. W. Murphy, J. N. Carides, J. Electrochemical Soc., 126, 369(1979)
- 6) 谷藤尚貴, ジスルフィドポリマーの製造方法及びジスルフィドコポリマー, 特開 2012-229329 (2012)
- 7) 谷藤尚貴, 有機ポリスルフィド化合物の製造方法及び有機ポリスルフィド化合物, 特開 2015-54834(2015)
- 8) 例えば, a) L. Field, T. C. Owen, R. R. Crenshaw, A. W. Bryan, J. Am. Chem. Soc., 83, 4414(1961), b) T. Mukaiyama, K. Takahashi, Tetrahedron. Lett., 9, 5907(1968), c) D. A. Armitage, M. J. Clark, C. C. Tso, J. Chem. Soc. Parkin Trans1, 1, 4414(1972)
- 10) Y. Morita, S. Nishida, T. Murata, M. Moriguchi, A. Ueda, M. Satoh, K. Arifuku, K. Sato, T. Takui, Nature Materials, 10, 947(2011)
- 11) T. Nokami, T. Matsuo, Y. Inatomi, N. Hojo, T. Tsukagoshi, H. Yoshizawa, A. Shimizu, H. Kuramoto, K. Komae, H. Tsuyama, J. Yoshida, J. Am. Chem. Soc., 134, 19694 (2012)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

①谷藤尚貴, 吉川浩史, 清水剛志, 新規有機系二次電池材料の開発と電池性能評価, ファインケミカル, 2017年8月号, 印刷中.

〔学会発表〕 (計 1 1 件)

- ①泉拓矢, 谷藤尚貴, 有機硫黄系正極活物質の有機基設計によるロック挙動の誘起と繰り返し耐久性に関する検討, CSJ 化学フェスタ 2016, P6-133.
- ②泉拓矢, 谷藤尚貴, ジスルフィド結合を有する二次電池材料と有機基の相互作用を用いた充放電特性の改善, 2016 ハロゲン利用ミニシンポジウム, P-06.
- ③泉拓矢, 吉川浩史, 谷藤尚貴, 芳香族有機基の検討によるジスルフィド系正極活物質の充放電挙動, 日本化学会中国四国支部大会 2015, 1P69.
- ④坂根すず香, 石水友梨, 谷藤尚貴, 有機硫黄化合物と炭素材料との固相混合挙動の検討と電池特性評価, 日本化学会中国四国支部

大会 2015, 15P46.

- ⑤竹信龍, シヤマラバラスブ라마ニウム, 谷藤尚貴, 吉川浩史, 超分子構造を導入した有機硫黄系活物質の合成と機能評価, 日本化学会中国四国支部大会 2015, 15P70.
- ⑥坂根すず香, 石水友梨, 谷藤尚貴, ジスルフィド結合を有する二次電池材料と有機基の相互作用改善による充放電特性の改善, 2016 ハロゲン利用ミニシンポジウム, P-03.
- ⑦坂根すず香, 石水友梨, 谷藤尚貴, 有機硫黄系正極活物質の性能改善を指向した炭素素材との固相混合挙動検討と二次電池特性, CSJ 化学フェスタ 2015, P3-123.
- ⑧石水友梨, 井田健太郎, 谷藤尚貴ハロゲンによる無溶媒カップリングを起点とした二次電池材料の合成とロック挙動の発現, 2014 ハロゲン利用ミニシンポジウム, P-20.
- ⑨井田健太郎, 石水友梨, 谷藤尚貴, ヨウ素を用いた有機硫黄系材料の合成と二次電池への応用, 第 41 回有機典型元素化学討論会, P-47.
- ⑩石水友梨, 井田健太郎, 七瀬浩希, 谷藤尚貴有機骨格による硫黄系二次電池材料の充放電特性の改良, 日本化学会中国四国支部大会 2014, 1P24.
- ⑪石水友梨, 安部希綱, 谷藤尚貴, 有機硫黄系正極活物質を用いたリチウム二次電池特性の評価により見出されたロック挙動, CSJ 化学フェスタ 2014, P2-091.

〔産業財産権〕

○取得状況 (計 1 件)

名称: 有機ポリスルフィド化合物の製造方法及び有機ポリスルフィド化合物
発明者: 谷藤尚貴
権利者: 独立行政法人国立高等専門学校機構
種類: 特許
番号: 特開 2015-54834
取得年月日: 平成 27 年 3 月 23 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

谷藤 尚貴 (Naoki, TANIFUJI)
米子工業高等専門学校・物質工学科・准教授
研究者番号: 80423549

(2)研究分担者

吉川 浩史 (Hirofumi, YOSHIKAWA)
関西学院大学・理工学部・先進エネルギー
ナノ工学科・准教授
研究者番号: 60397453