

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月13日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04647

研究課題名(和文) 硫黄-有機化合物共重合体の多様化とそのマグネシウム二次電池用正極材料への応用展開

研究課題名(英文) Preparation of sulfur-organic compound copolymers and their application to positive electrode material for magnesium secondary battery

研究代表者

堤 宏守 (Tsutsumi, Hiromori)

山口大学・大学院創成科学研究科・教授

研究者番号：90211383

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：硫黄を八員環モノマーとみなし、これと二重結合を有する有機化合物を共重合させて得られる共重合体に注目し、これらの共重合体を合成した。これらの共重合体の構造を各種分光法により明らかにすると共に、電気化学的特性の評価を行った。これらの共重合体は、その構造中に含まれるポリスルフィド結合の還元、酸化反応に基づく電気化学応答を示した。これらの化合物の酸化還元応答は、含まれるポリスルフィド鎖の長さ依存するほか、共重合に用いた有機化合物の構造にも依存していた。さらに、これらの化合物を正極として用いた二次電池を構築したところ、高容量を示す二次電池系を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

携帯電子機器の発達に伴い高容量を持ちながら軽量の二次電池の必要性が高まっている。この要請に応えうる二次電池系として注目されている硫黄を含む有機化合物を用いた二次電池に関わるものである。特に硫黄と二重結合を有する有機化合物から得られる共重合体は、有機溶媒に可溶で有り、導電剤として用いる炭素材料との混和性が良いなどのメリットを有している。今回得られた共重合体は、いずれもこのようなメリットを有しており、二次電池用正極材料として用いることができることが明らかとなった。これらの共重合体を用いた二次電池を試作したところ、従来の二次電池に比べ、より多くのエネルギーを蓄えることができることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Various copolymers were synthesized by polymerization of sulfur as an eight-membered ring monomer and an organic compound having a double bond. The structures of these copolymers were clarified by various spectroscopic methods, and their electrochemical properties were evaluated. These copolymers showed electrochemical responses based on the reduction and re-oxidation of the polysulfide bond contained in the structure. The redox responses of these compounds depend not only on the length of the polysulfide chain contained but also on the structure of the organic compound used for copolymerization. A secondary battery using these compounds as a positive electrode was constructed and the secondary battery system had a high capacity.

研究分野：機能高分子化学、電気化学

キーワード：硫黄 二次電池 硫黄正極 共重合体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

太陽光や風力由来電力の平準化実現を目指す大型二次電池は、従来の小型二次電池とは異なる材料を用いるなど、新規な材料開発や電池設計が必要となってきた。さらに二次電池の大型化には、電池本体の信頼性や安全性の確保の他に、電力貯蔵反応に用いられる材料の確保やそのコストも大きな課題となっている。

近年、硫黄を電池用正極材料に用いるための各種の検討が、国内外の多くの研究者により行われている。例えば、“sulfur” and “battery”をキーワードとして、Scopus® (Elsevier社データベース)を用いて検索を行うと、約5,500件の研究論文があり、2015年においても既に800件を超える報告がなされている。このように硫黄が二次電池用正極材料として注目されるのは、石油精製の副産物として得られ、安価であることに加え、既存金属酸化物ベース正極材料と比較して約5~10倍の容量を有しているためである。

一方、1989年~90年前半にかけ、硫黄原子を含む有機化合物の一種であるジスルフィド化合物(R-S-S-R)を二次電池用正極材料に用いる研究が行われた。これはジスルフィド結合の還元、再酸化反応を電力貯蔵に利用する二次電池系である。R部分の構造(電子求引性基や電子供与性基、ジスルフィド結合の電子状態に影響を与える官能基導入)の変更により、ジスルフィド結合部位の反応性や酸化還元電位などが制御できる点に注目が集まり、いくつかの化合物について二次電池用正極材料としての可能性について検討が行われたものの、ジスルフィド結合の還元、再酸化反応の反応速度が遅いことから、高速充放電が困難であるという短所により電池用正極材料としての実用化には至らなかった。

### 2. 研究の目的

前項で述べたように、自然エネルギー由来電力が流入する電源の安定化には、高い蓄電能力を有する大型二次電池の存在が不可欠である。この高容量大型二次電池を実現可能な正極材料として硫黄とアルケニル化合物、硫黄とジハロアルカン化合物との共重合により得られる硫黄-有機化合物共重合体に注目し、共重合体を多種類合成、それらの構造を明らかにすると共に、各種物性評価を行う。さらに得られた共重合体の電気化学的評価を行い、酸化還元電位がより貴であり、電位走査に対する酸化還元反応可逆性に優れた共重合体については、これを正極に用いた試験用電池(リチウムあるいは、マグネシウム二次電池)を試作、充放電試験を行い、リチウムあるいは、マグネシウム二次電池用正極材料に適した硫黄-有機化合物共重合体を探索すると共に、目的に適った含硫黄共重合体の合理的合成指針を確立する。

### 3. 研究の方法

本研究の方法は、以下の通りである。

- (1)硫黄-有機化合物共重合体の合成を、硫黄と各種アルケニル化合物やジハロアルカン化合物を用い行うと共に、得られた共重合体の構造を各種分光法等により明らかにする。
- (2)(1)において合成した各共重合体の有機電解液中における電気化学的特性を調査する。これにより電池用正極材料として可能性のある共重合体を選別し、(3)で用いる。
- (3)(2)において選別した共重合体を正極に用いたリチウムあるいはマグネシウム二次電池を試作し、充放電試験を行い、それらの結果に基づいて、正極材料として最適化された共重合体を合成、試験する。

### 4. 研究成果

(1)硫黄-有機化合物共重合体の合成を、硫黄と各種アルケニル化合物やジハロアルカン化合物を用い行うと共に、得られた共重合体の構造を各種分光法により明らかにした。以下では、水酸基を含むアルケニル化合物と硫黄を反応させて得られた共重合体について主に述べる。

共重合体を得るための反応式を図1に示す。硫黄とアルケニル化合物を混合した後、175℃に加熱することで、硫黄の八員環構造が開裂、生成したピラジカルがアルケニル化合物の二重結合と反応することで図1のような反応が起こると考えられ、得られた化合物をNMR、IRなどを用いて分析したところ、図1に示すような共重合体を得られたことが明らかとなった。

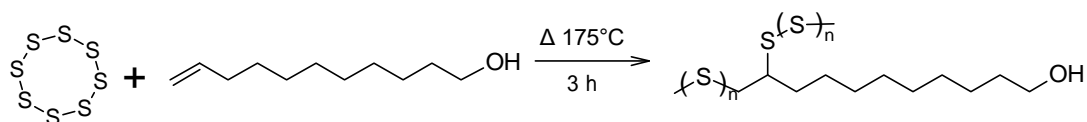


図1 硫黄-有機化合物共重合体の合成経路及び得られた共重合体の構造

なお、共重合体の分子量は、GPC分析により、約2000程度(ポリスチレン換算)であること及び分子量の異なる(ポリスルフィド鎖の長さや組成が異なる)共重合体の混合物であることが明らかとなった。また、硫黄とアルケニル化合物の混合比を種々変化させた共重合体も同様な方法で合成し、構造の確認を行った。

(2) (1)において合成した各共重合体の有機電解液中における電気化学的特性を調査した。これにより電池用正極材料として可能性のある共重合体を選別し、(3)で用いた。

(1)において得られた共重合体を有機溶媒（主にテトラヒドロフラン）に炭素材料（ケッチェンブラック、KB）を混合することで、KBの持つ空孔に、共重合体を内包させた。内包されていることは、透過型電子顕微鏡観察及びEDS分析により明らかとなった（図2）。

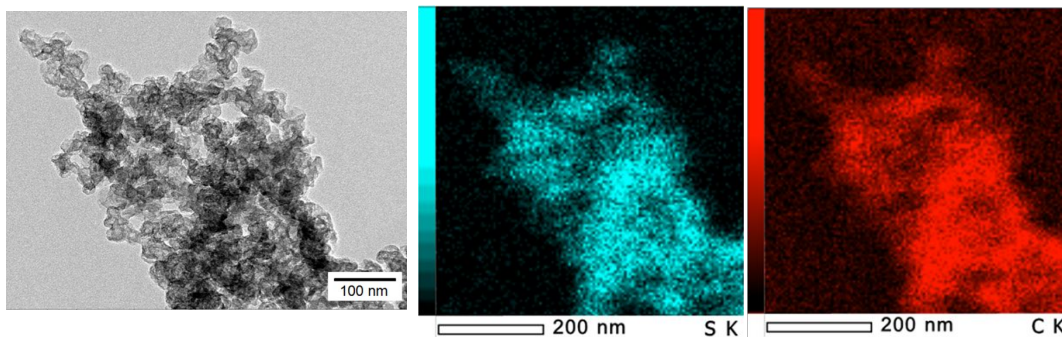


図2 共重合体を内包させたKBのTEM観察結果とEDS分析結果（硫黄（SK）、炭素（CK））

この共重合体を内包させたKBに結着剤（アルギン酸ナトリウム水溶液）を混合、成形後、乾燥させることで、正極シートを作製した。この正極シートを適宜、切り出し、これを電極に用い、電気化学測定を行った。得られた結果を図3に示す。

自然電位から卑な方向に電位走査を行ったところ、複数の還元ピークが確認できた。これは、硫黄の電気化学的還元反応でも観測されている段階的な還元反応に対応しているものと考えられた。また、電位走査を繰り返すと、還元ピークの形状や電位が変化することが観測された。これは、電極内部の共重合体の構造が電位走査により変化することに対応しているものと推測された。

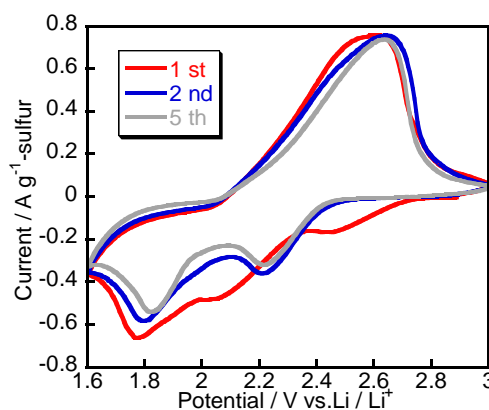


図3 共重合体の電気化学応答の例

(3) (2)において選別した共重合体を正極に用いたリチウム二次電池を試作、充放電試験することで評価を行った。

実施当初は、電解液にマグネシウムイオンを含む有機溶媒（主にトリグリム）、負極にマグネシウム板を用いた二次電池の構築を試みたものの、電池性能がマグネシウム板と電解液の相性に左右されることが多く、今回合成した硫黄を含む共重合体の性能を十分に評価することが困難であった。そこで、比較的動作が安定するリチウムイオンを含む電解液とリチウム箔を負極にそれぞれ用いた二次電池系を構築し、合成した共重合体を用いた正極の性能評価を実施した。

図4に定電流充放電試験の結果を示す。

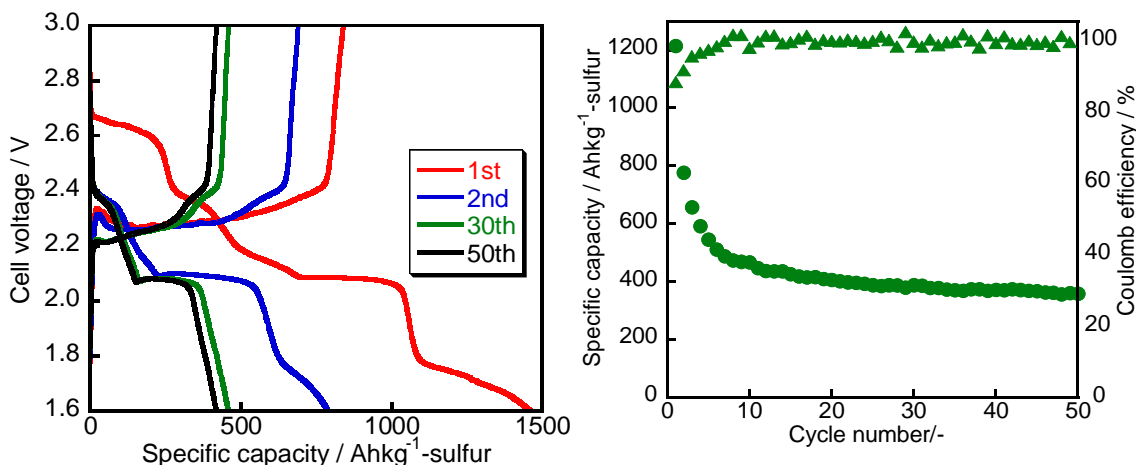


図4 共重合体を用いた二次電池の充放電曲線（左）、充放電サイクルに伴う容量変化（●）、クーロン効率（▲）の変化（右）

充放電容量は、共重合体に含まれる硫黄の重量あたりに換算して示している。第1回目の放電時には、ほぼ硫黄の理論容量 ( $1675 \text{ Ahkg}^{-1}$ ) が得られており、この共重合体中のポリスルフィド結合が電気化学的に活性であると共に、KB との混和性が十分になされており、電極内の共重合体が有効利用されていることを示唆している。50 サイクル後においても、 $400 \text{ Ahkg}^{-1}$  程度の高い放電容量を有していることが明らかとなった。

この共重合体において観測される容量低下を抑制するために、共重合体の持つ末端の水酸基を利用して、ジイソシネート化合物 (hexamethylene diisocyanate, HDI) を用いた共重合体の後架橋を行い、同様の充放電試験を行った。結果を図5に示す。図中、SUDOL(1.0)-HDI で示したものが、この後架橋処理を行った電極を用いた充放電試験の結果である。サイクル回数を重ねたときの容量維持率は、HDI による後架橋処理を行うことで未処理のものに比べて高くなっていることが明らかとなった。

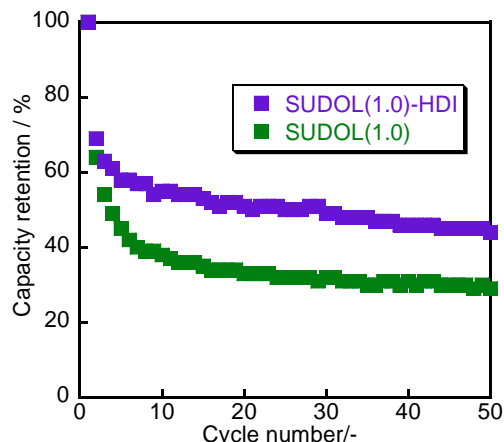


図5 HDIによる後架橋処理を行った電極と未処理電極の容量維持率の比較

以上、硫黄とアルケニル化合物を共重合させることで得られた共重合体の合成、得られた化合物の電気化学的特性、およびこれを正極材料に用いた二次電池の評価について報告した。なお、前述したように、マグネシウム系への展開については、マグネシウム負極の特性改善が必要であり、今後、この点についても検討を行う必要があると考えている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

山吹一大、板岡加成恵、新地崇大、吉本信子、上野和英、堤 宏守、"Soluble sulfur-based copolymers prepared from elemental sulfur and alkenyl alcohol as positive active material for lithium-sulfur batteries", Polymer、査読有、117 巻、2017、pp. 225-230、

〔学会発表〕(計 7 件)

橋本啓太郎、片山 祐、堤 宏守、種々の硫黄鎖長をもつ有機硫黄化合物のリチウム硫黄電池正極材料への応用、第 33 回中国四国地区高分子若手研究会、2018 年

橋本啓太郎、片山 祐、堤 宏守、有機硫黄化合物を正極材料とする Li-S 電池における硫黄鎖長の電池特性への影響、2018 年日本化学会中国四国支部大会、2018 年

上杉 奈菜美、片山 祐、野里 省二、中谷 博之、上野 和英、堤 宏守、層間を有する高分散性エッジ剥離黒鉛への硫黄導入法の検討とその LiS 電池正極としての応用、2018 年電気化学秋季大会、2018 年

久光 惇、上野和英、堤 宏守、階層的な細孔を有する多孔性炭素繊維と硫黄の複合体の調製とその正極材料への応用、第 58 回電池討論会、2017 年

長田浩平、板岡加成恵、山吹一大、上野和英、堤 宏守、多孔質カーボン内包硫黄-有機化合物の調製とその正極材料への応用、第 57 回電池討論会、2016 年 11 月 29 日

利光 惇、上野和英、堤 宏守、階層的な細孔を有する多孔性炭素繊維の調製及びそのリチウム二次電池への応用、第 31 回中国四国地区高分子若手研究会、2016 年

長田浩平、板岡加成恵、山吹一大、上野和英、堤 宏守、長鎖アルキル基を有するアルケニル化合物と硫黄 からなる共重合体の調製とその電気化学的特性評価、第 65 回高分子討論会、2016 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：上野 和英

ローマ字氏名：Ueno Kazuhide

所属研究機関名：横浜国立大学

部局名：大学院工学研究院

職名：特任教員（准教授）

研究者番号（8桁）：30637377

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：児子 英之

ローマ字氏名：Nigo Hideyuki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。