

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15689

研究課題名(和文) 導電性高分子被覆した高エネルギー密度有機硫黄正極に関する研究

研究課題名(英文) Study of high energy density organosulphur cathodes coated with conductive polymers

研究代表者

加藤 南 (Kato, Minami)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究員

研究者番号：50783643

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：高電圧作動が期待できるアニオン移動型有機硫黄正極材料の探索と、導電性高分子材料の利用による有機活物質を含む電極の充放電中の容量劣化と電極あたりの低容量密度という課題解決を試みた。本研究では、金属リチウム対極に対し4Vの放電プラトーを示す有機正極材料を見出した。更に、PEDOT:PSSとD-ソルビトールを導電性添加剤またはセパレータのコーティング剤として使用することで、純電極重量あたりの高容量化を実現し、サイクル寿命が改善されることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機二次電池は資源的制約が少なく、軽元素で構成される多電子酸化還元系の有機化合物を利用することにより軽量かつ高容量な電池の構築が期待される。しかし、有機二次電池の実現には、繰り返し充放電による容量劣化、電極中の活物質の配合率が低いという課題の解決が必要であった。本研究では、導電性高分子材料で被覆したセパレータの利用により有機電極の容量劣化が抑制できること、導電性高分子バインダーを用いることで、有機電極のエネルギー密度を現在の無機電極に匹敵するほど高めることができることを証明した。本研究の成果は、導電性高分子材料の利用が有機二次電池実現のための新たな突破口となることを示唆している。

研究成果の概要(英文)：We searched for an anion-transfer type organosulfur cathode material that can be expected to operate at high voltage, and tried to solve the problems of capacity degradation during charging and discharging of electrodes containing organic active materials and low capacity density per electrode by using conductive polymer materials. In this study, we found an organic cathode material that showed a discharge plateau of 4 V against a lithium metal counter electrode. It was found that the use of conductive polymer composite, (PEDOT:PSS) with D-sorbitol, as conductive additive or coating agent resulted in higher capacity per net electrode weight and improved cycle life.

研究分野：有機化学

キーワード：導電性高分子 導電性バインダー 有機正極 二次電池

### 1. 研究開始当初の背景

現在リチウムイオン電池は正極に安定的な供給に課題のあるコバルトを利用しているものが多く、材料のコバルトフリー化が求められている。この状況に即し、正極材料の代替の一つとして多電子酸化還元可能な低分子有機化合物が注目されている。現在、有機正極材料研究の主流はカチオン移動型であるが電子構造上、現行正極材料に匹敵する電圧(3.5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li)で作動させることは困難である。しかし、電子供与型の分子であれば、4 V vs. Li<sup>+</sup>/Li 以上の高電圧で作動させることが可能であり、高エネルギー密度化や電荷担体としてアニオンを利用することで高速充放電が期待できる。一方、現行リチウム負極との組み合わせでは電解液の量に容量が依存するため、小型化や電池全体としての高エネルギー密度化に不利であったが、比較的低電位で酸化還元挙動を示すピオロゲン誘導体をスペーサーの挿入などにより酸化還元電位をチューニングすることにより、チタン酸化物(LTO)を負極とするリチウムイオン二次電池と同程度の電位で作動する(電圧:~2.5 V)、高速充放電、高安全性の有機二次電池が実現可能である。しかし有機材料を利用した二次電池の実現のためには、①繰り返し充放電(サイクル試験)による容量劣化、②活物質の配合率が低い(正極は活物質、導電助剤、結着材で構成されている)という課題の解決が強く求められていた。

### 2. 研究の目的

高エネルギー密度なアニオン移動型二次電池の構築を目指し、本研究では、アニオン移動型の電極活物質の提案と有機二次電池の2つの課題解決を目的とした。正極活物質、負極活物質として適する有機化合物をそれぞれ探索、置換基導入などによる酸化還元電位のチューニングを行うとともに、有機活物質に適した電極構成材料や容量劣化抑制方法を見出す。

### 3. 研究の方法

本研究では、導電性高分子を利用してサイクル特性の改善と電極あたりの高容量化を図ると共に、アニオン移動型の活物質(正極、負極)の探索を行った。研究は次のように進めた。

#### (1) 導電性高分子 PEDOT:PSS に D-sorbitol を添加した材料(s-PED)による電極あたりの高容量化とサイクル特性の改善

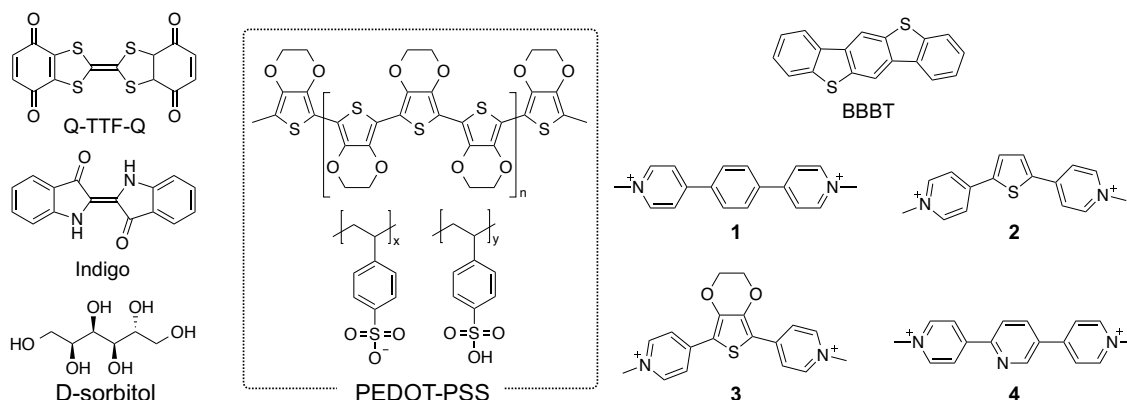
活物質として Q-TTF-Q または indigo を用いた。活物質と助剤(PEDOT:PSS と D-sorbitol)を質量比でおよそ 8:2 となるように混合し、Al 箔に塗工・乾燥させたものを電極として用いた。1.3wt%PEDOT:PSS 分散液、D-sorbitol を 250:1 で混合し、ガラスフィルターの片面に 300 μL 塗布し乾燥させたものをセパレーター(セパレータ[P])として用いた。作製した電極を作用極、セパレーターの導電性高分子膜側を作用極表面と接するように挿入し、金属 Li を対極としてセルを構成した。2.5 M の [LiTFSI]/PC を電解液として用いた。充放電試験は、計測器センターの BLS シリーズを用いて行った。

#### (2) Benzo[1,2-b:4,5-b']bis[b]benzothiophene(BBBT)の合成と電気化学的特性評価

BBBT を合成し、電気化学的評価を行った。BBBT、アセチレンブラック(AB)、PTFE を質量比 40:50:10 で混合し Al メッシュに圧着した電極を作成し、Li 金属を対極としてセルを構成し充放電試験を行った。

#### (3) Viologen 誘導体の合成と電気化学的特性評価

フェニレン、チオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェン、ピリジン環をスペーサーとしたピオロゲン誘導体(1-4)を合成し、各スペーサーが酸化還元挙動に与える影響を評価した。ピオロゲン誘導体、AB、PTFE を質量比 40:50:10 で混合し Al メッシュに圧着した電極を作成し、Li 金属を対極としてセルを構成し充放電試験を行った。



#### 4. 研究成果

(1) 導電性高分子 PEDOT:PSS に D-sorbitol を添加した材料(s-PED)の導電性バインダーまたはセパレーター塗工材としての評価

Q-TTF-Q、PEDOT:PSS、D-sorbitol を質量比 78:20:2 で混合した電極[Q-PEDOT 電極]、対極として Li 金属、2.5 M の [LiTFSI]/PC を電解液として用い、ガラスフィルターを PEDOT:PSS 水分散溶液で処理し、乾燥させたものをセパレーター[P]としたコインセルを作製し、充放電挙動を調べた。性能比較のため Q-TTF-Q、AB、および PVdF を質量比 80:10:10 で混合して作製し Al 箔に塗工したものを準備した [Q-AB 電極]。金属 Li を対極とし、セルを構成した。2.5 M の Li[TFSI]/PC を電解液として用いた。電流密度 20 mA/g、電圧範囲 1.3~4.3 V 放電スタートとして充放電試験を行った。セパレーター[P]を使用した場合の [Q-PEDOT 電極]/Li セルと [Q-AB 電極]/Li セルの 2 サイクル目の充放電曲線、セパレーターとしてガラスフィルターまたはセパレーター[P]を用いたセルの 20 サイクル目までのサイクル特性を図 1、2 に示す。セパレーター[P]を使用した [Q-PEDOT 電極]/Li セルの 2 サイクル目の放電容量は 266

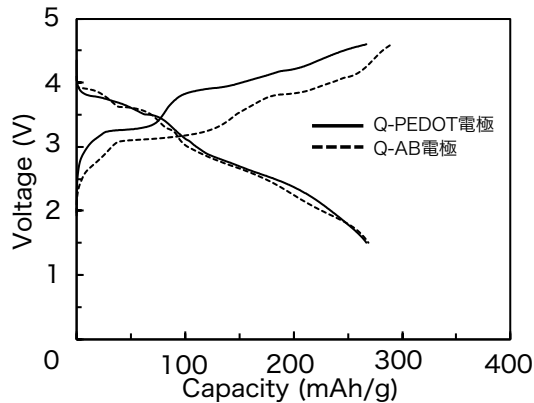


図1. [Q-PEDOT電極]/Liセルと[Q-AB電極]/Liセルの充放電曲線

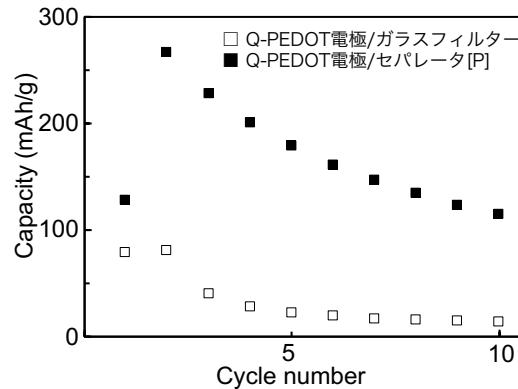


図2. [Q-PEDOT電極]/Liセルのサイクル特性

mAh/g、[Q-AB 電極]/Li セルでは 268 mAh/g であった。S-PED を導電助剤として用いた電極が従来組成の電極と同等の容量を示すことがわかった。セパレーター[P]の使用により、初期容量が改善され、繰り返し充放電による容量劣化を抑制する一定の効果が見られた。

更に、導電性バインダー[s-PED]の導電助剤およびバインダーとしての性能を調べた。活物質として indigo を用いた。Indigo、PEDOT:PSS、D-sorbitol を質量比 79:18:3 で混合した電極[indigo/PEDOT 電極]表面のイメージを図 3 に示す。比較として D-sorbitol なしの電極(indigo、PEDOT:PSS の質量比 8:2)を作製した。また電極中の活物質の増加に伴う初回放電容量の変化を図 4 に示す。比較として、AB を導電助剤、PTFE をバインダーとして用いた電極[indigo/AB 電極]の活物質の増加に伴う初回放電容量の変化も評価した。

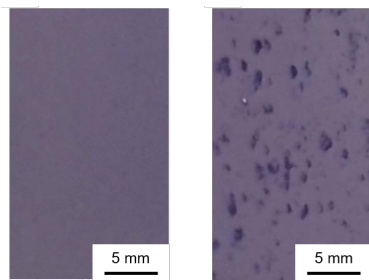


図3. D-sorbitol添加した電極(左)、添加なし電極(右)

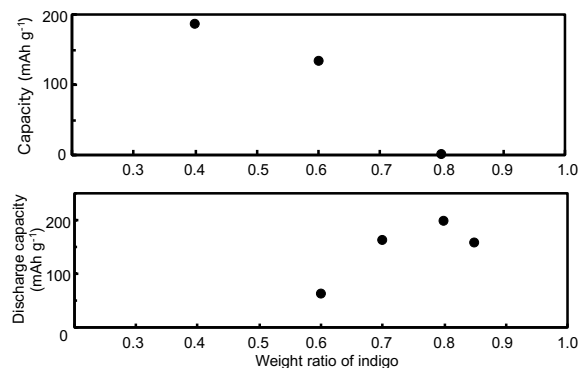


図4. indigo/AB電極(上)、indigo/PEDOT電極(下)の活物質割合と放電容量

D-sorbitol を添加した電極と添加していない電極の表面を比較すると、添加により電極の集電箔からの脱落が抑制されることがわかった。導電助剤として AB を使用した場合、電極中の活物質割合が増加するにつれ放電容量が低下した。一方、導電性バインダー[s-PED]を使用した場合、活物質配合率が 80%の時、最大となった。本研究期間では、この原因を明らかにできなかったが、PEDOT/PSS が過剰に含まれる場合、活物質の粒子を覆って Li<sup>+</sup>伝導を阻害するのではないかと推測した。同様の現象は、電子伝導性の低い LiFePO<sub>4</sub> の電子伝導性を補うためのカーボンコーティングに関して報告されている。カーボンコーティングは電子伝導性の向上には有効であるが、カーボン膜が厚すぎると、Li イオンの移動が妨げられる。炭素膜と同様に、PEDOT/PSS バインダーも、電極中に多量に存在するとイオン伝導を疎外する可能性がある。

本研究では、導電性高分子 PEDOT:PSS への D-sorbitol の添加は s-PED のバインダーとしての性能を向上させ、電極の電子伝導とイオン伝導のバランスをとるために、有機電極中の PEDOT/PSS をおよそ 20wt% にすることが最適という結果が得られた。

## (2) BBT の電気化学的挙動と正極活物質としての評価

BBBT を 3 工程、総収率 24% で合成した。電解液 ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  TBAPF<sub>6</sub> in CH<sub>3</sub>CN) に BBT を溶解させ、サイクリックボルタンメトリーにより BBT の酸化還元挙動を調べたところ、(図 5) 2 段階の 2 電子酸化還元系であることがわかった。BBBT の正極活物質としての評価を行うため、BBBT、AB、PTFE を質量比 4:5:1 で混合した電極を作用極、対極として Li 箔、2.5 M LiPF<sub>6</sub>/EC:DEC (1:5 vol%) を電解液として用いたコインセルを作製した。図 6 に充放電曲線を示す。

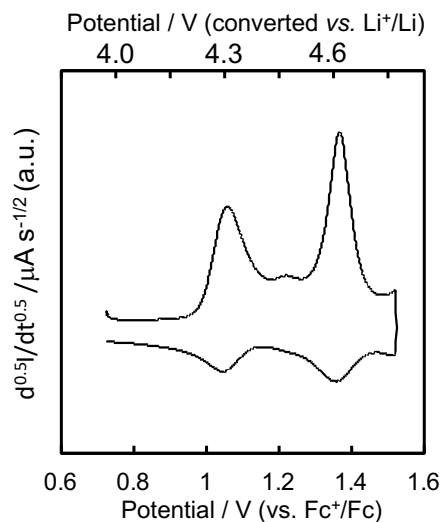


図5. BBT の CV

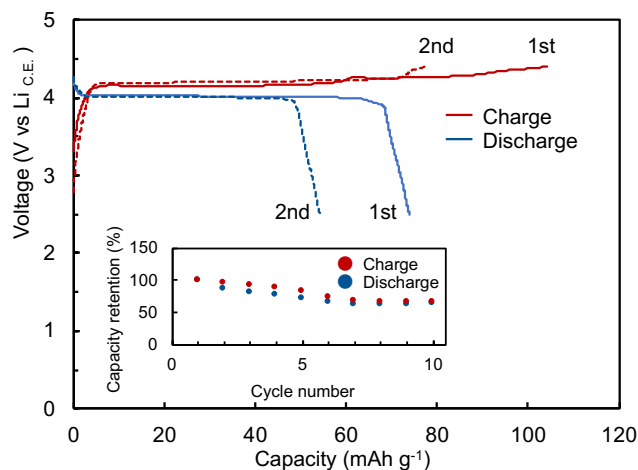


図6. BBT/Li セルの充放電曲線

初回の放電容量は 73 mAh/g であり、4.0 V vs. Li に明確な放電プラトーが観測されが、2 電子目の酸化還元に相当するプラトーは観測されず、2 電子分の容量は得られなかった。繰り返し充放電に伴い容量は減少し、活物質の電解液への溶出と考えられた。今後は BBT に適した電解液の探索を行うとともに、置換基挿入やオリゴマー化により溶出抑制や酸化還元電位の調整をし、高エネルギー密度なアニオン移動型正極材料の合成を目指す。

## (3) Viologen 誘導体の合成と電気化学的特性評価

化合物 1-4 を 2 工程、総収率 49-74 % で得た。芳香族環で拡張したビオロゲン誘導体の負極活物質としての性能評価のため、1-4 を 40% 含む電極を用いたコインセルを作製した。1 とスペーサーで拡張していない 1,1'-di-*n*-octyl-4,4'-bipyridinium (DOBP) の負極活物質としての性能を比較したところ、1 の酸化プラトーは DOBP よりも 0.5V 程度低い電位で観測された(図 7)。更に、セパレーターとしてセパレータ[P]を使用することにより、サイクル特性が改善することがわかった(図 8)。今後、(1)-(3)を組み合わせ、高性能なアニオン移動型有機二次電池の創製に向け研究を進めていく予定である。

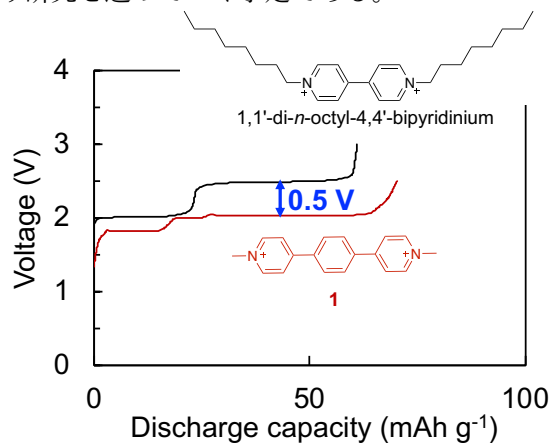


図7. 1/Li セルの充電曲線

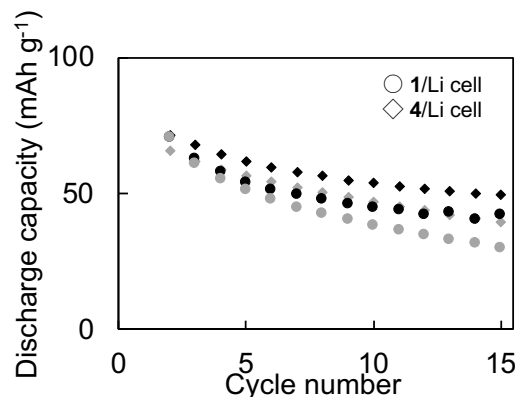


図8. 1/Liセルと4/Liセルのサイクル特性 (黒: セパレータ[P], 灰: ガラスフィルター)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kato Minami, Sano Hikaru, Kiyobayashi Tetsu, Takeichi Nobuhiko, Yao Masaru	4. 巻 5
2. 論文標題 Improvement of the Battery Performance of Indigo, an Organic Electrode Material, Using PEDOT/PSS with d-Sorbitol	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 18565 ~ 18572
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c00313	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kato Minami, Sano Hikaru	4. 巻 0
2. 論文標題 Benzo[1,2-b:4,5-b ]bis[b]benzothiophene as High Voltage Cathode Material for Lithium-Ion Battery	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 0
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210205	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kato Minami, Sano Hikaru, Kiyobayashi Tetsu, Takeichi Nobuhiko, Yao Masaru	4. 巻 9
2. 論文標題 Conductive polymer binder and separator for high energy density lithium organic battery	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MRS Communications	6. 最初と最後の頁 979 ~ 984
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/mrc.2019.111	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kato Minami, Sano Hikaru, Kiyobayashi Tetsu, Yao Masaru	4. 巻 13
2. 論文標題 Viologen Derivatives Extended with Aromatic Rings Acting as Negative Electrode Materials for Use in Rechargeable Molecular Ion Batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 2379 ~ 2385
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.201903541	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 MRS
2. 発表標題 A Benzoquinone-Tetrathiafulvalene-Benzoquinone Triad as Cathode Active Material for Alkali-Ion Batteries
3. 学会等名 mrs（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 第60回電池討論会
2. 発表標題 糖アルコールを添加した導電性高分子 PEDOT:PSS による有機電極合材あたりの 高容量化
3. 学会等名 電池化学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 第100回日本化学会春年会
2. 発表標題 Extended Viologen derivatives as anode materials for Molecular Ion Battery
3. 学会等名 日本化学会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 二次電池用バインダー組成物、二次電池用スラリー組成物、二次電池用セパレータ、二次電池用電極及び二次電池	発明者 加藤南, 清林哲, 佐野光, 竹市信彦, 八尾勝	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-043969	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------