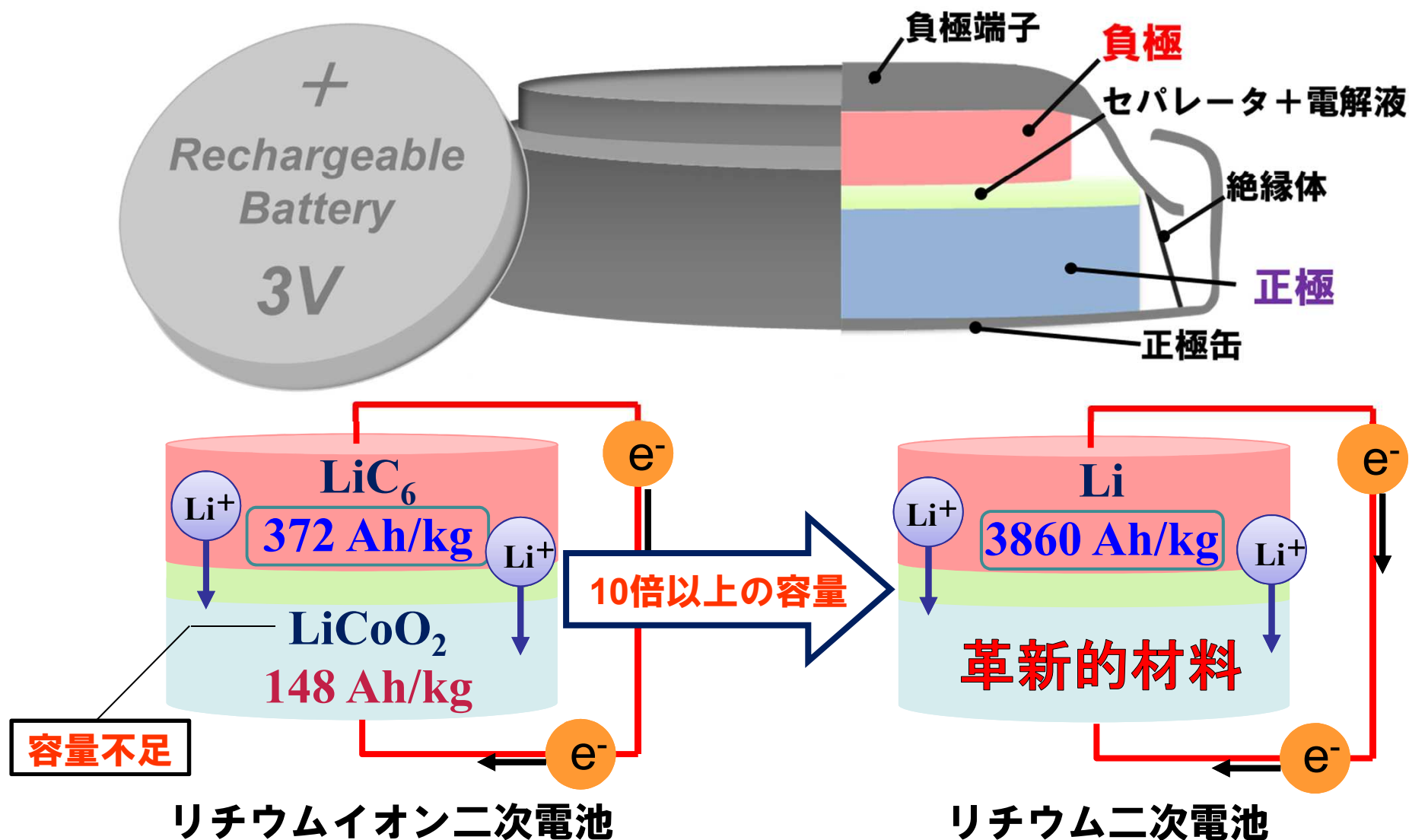


有機ポリスルフィドの新規合成法を基盤 とした高容量密度正極活物質の創製

米子工業高等専門学校 物質工学科
准教授 谷藤 尚貴

どのような電池を開発するのか

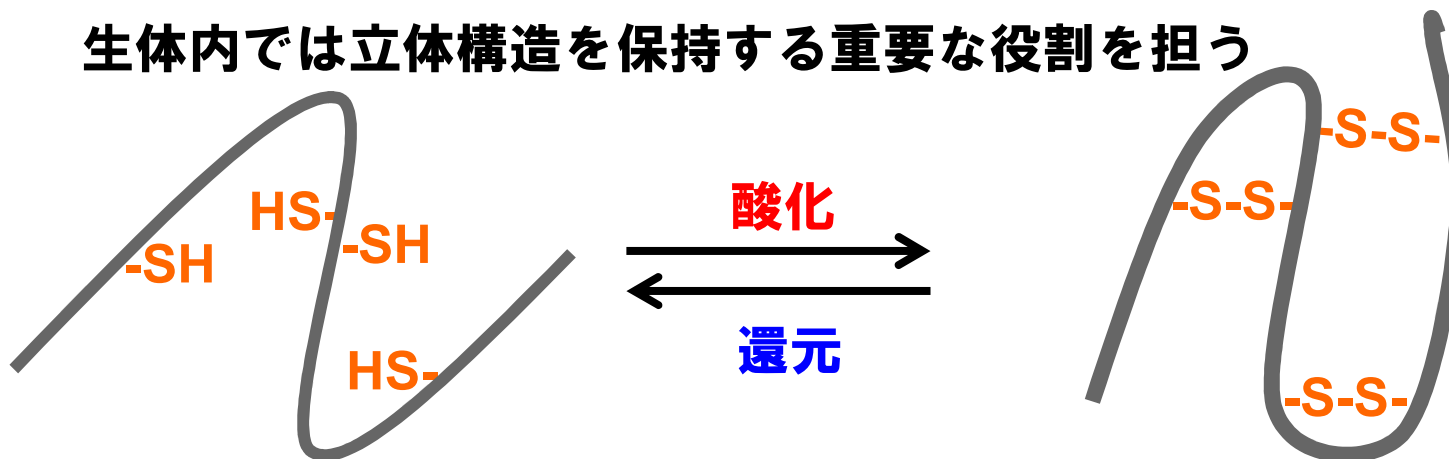


電池材料の改善には正極活物質の開発が鍵となる

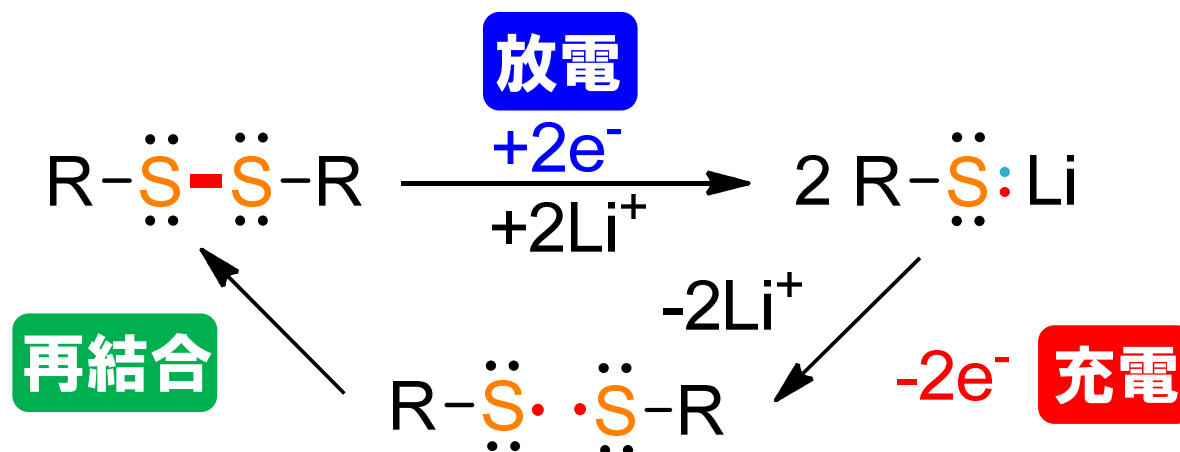
本研究室で取り扱っている正極材料

ジスルフィド (R-S-S-R)

生体内では立体構造を保持する重要な役割を担う

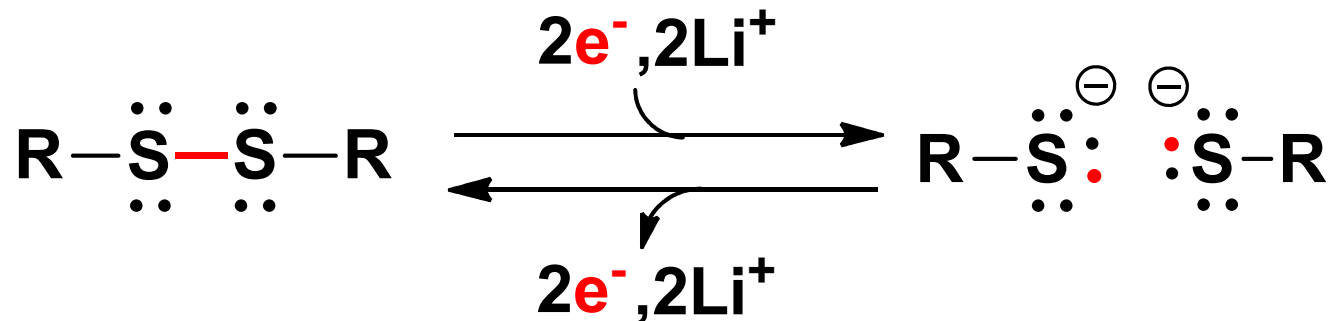


ジスルフィドが示す電池材料としての挙動



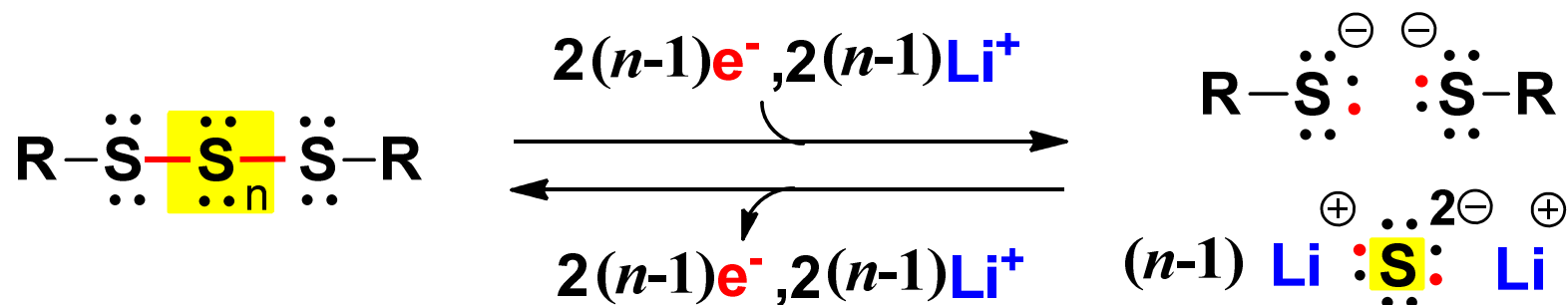
ジスルフィド結合は二次電池の正極活物質として利用可能

① 有機ジスルフィド：S原子1つあたり1個の電子を出し入れ



$$\text{理論容量 [Ah/kg]} = \frac{\text{反応電子数} \times 96495 \times 1000}{\text{分子量} \times 3600} = 500 \sim 700 \text{ Ah/kg}$$

② 有機ポリスルフィド：S原子1つあたり2個の電子を出し入れ

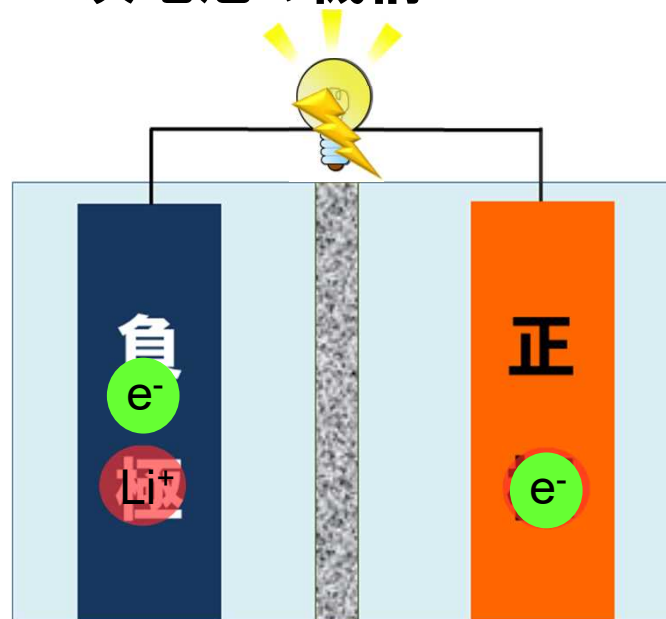


理論容量：900～1200 Ah/kg

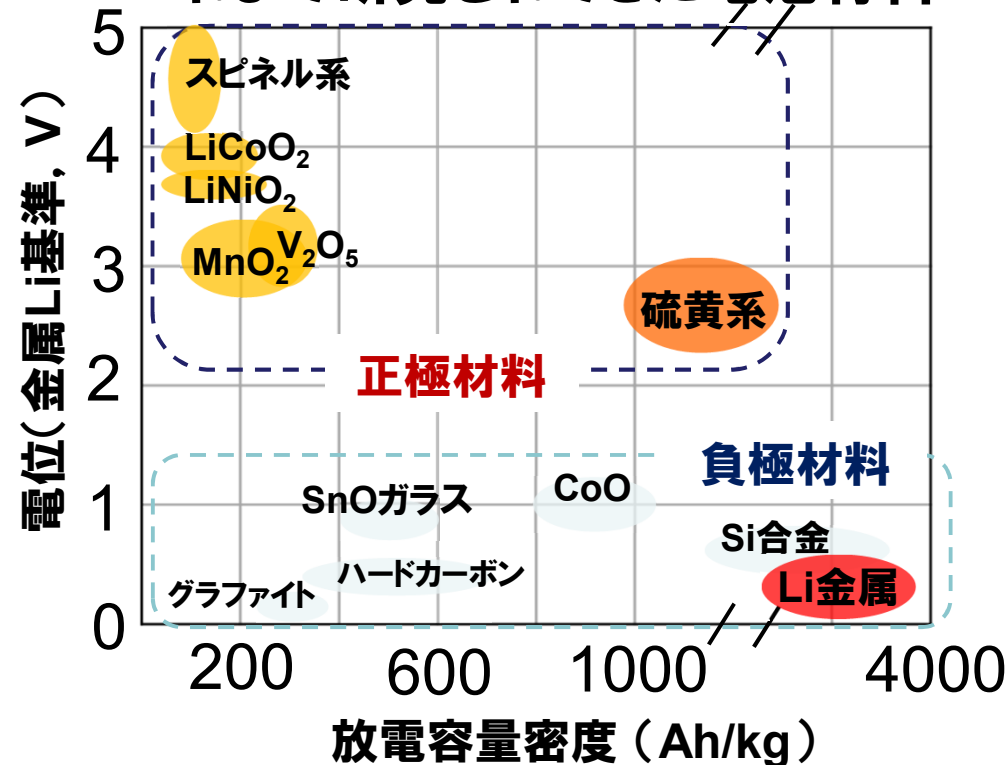
従来電池の正極活物質（LiCoO₂）の理論容量：274 Ah/kg

二次電池について

<二次電池の機構>



<これまで研究されてきた電池材料>

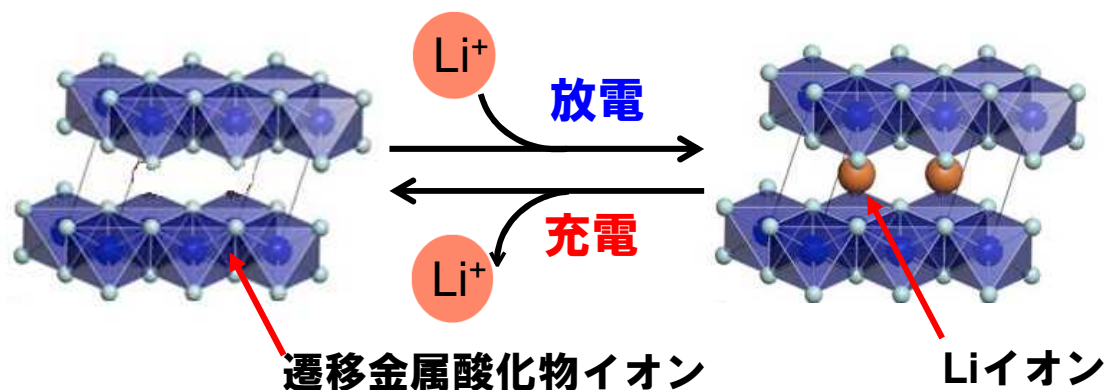


<市販されている二次電池材料>

	Ni-Cd二次電池	Ni-MH 二次電池	Li ion 二次電池
正極材料	$Ni(OH)_2$ 290 Ah/kg	$Ni(OH)_2$ 290 Ah/kg	$LiCoO_2$ 148 Ah/kg
負極材料	$Cd(OH)_2$ 366 Ah/kg	$LaNi_5$ 372 Ah/kg	LiC_6 372 Ah/kg

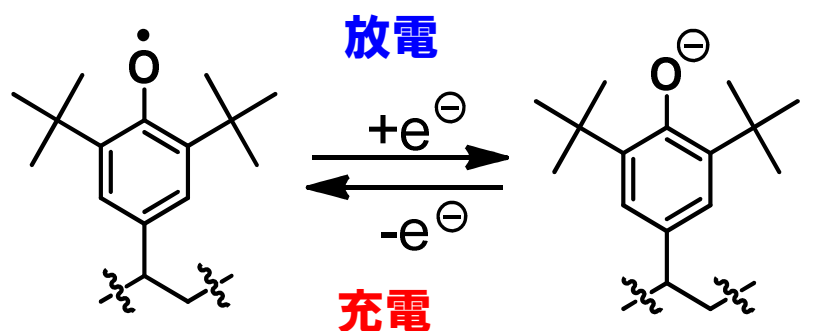
正極活物質について

無機系活物質 (Li遷移金属酸化物)



- ・ 繰り返し耐久性に優れる
- ・ 既に普及している
- ・ 容量が低い
- ・ 高価

有機系活物質 (有機ラジカル分子など)



(早大 西出宏之ら)

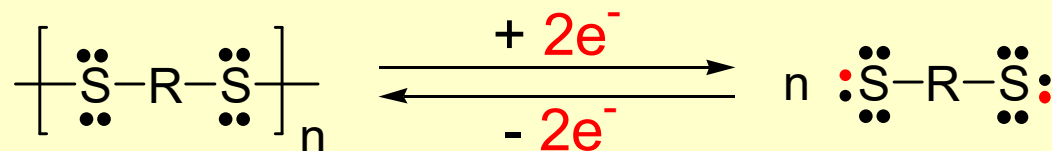
- ・ 高容量の材料が開発可能
- ・ 柔軟性を有する
- ・ 安価
- ・ 繰り返し耐久性で劣る



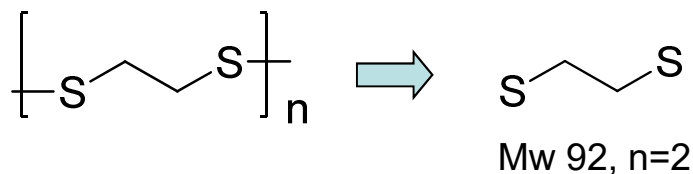
有機系活物質は次世代に求められた性質を兼ね備えている

ジスルフィドポリマーの理論容量密度

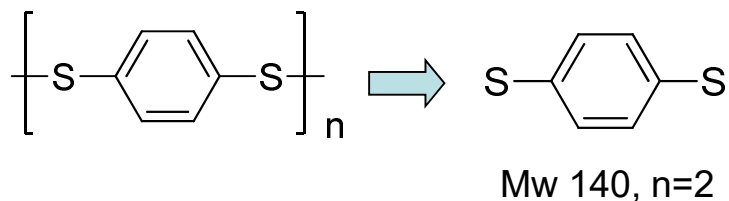
$$\text{理論容量密度 (Ahkg}^{-1}\text{)} = 1000 \cdot \text{反応電子数}(n) \cdot 96495 / 3600 \cdot \text{分子量(Mw)}$$



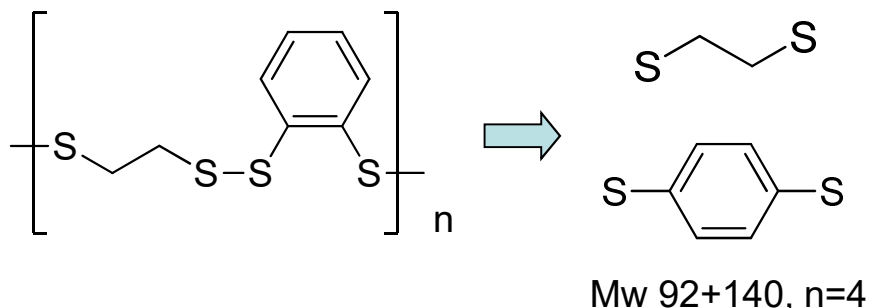
モノマー当たり
2電子入ると換算



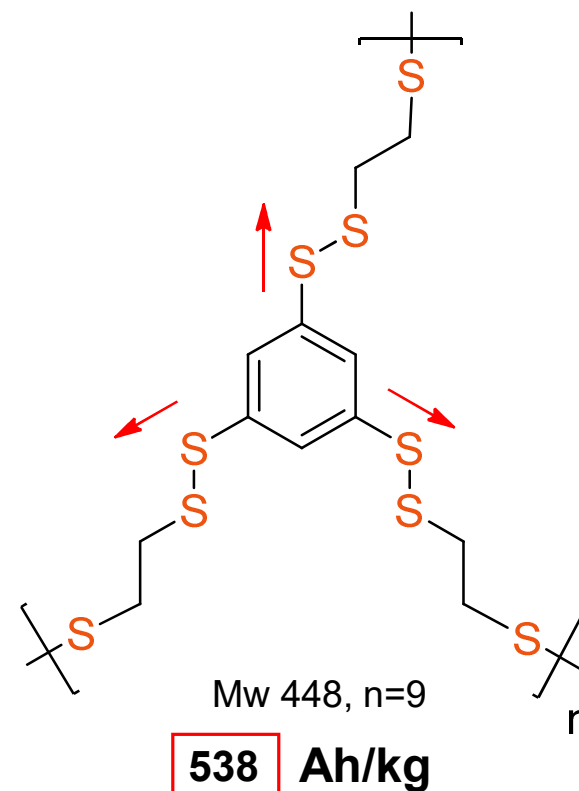
583 Ah/kg



383 Ah/kg



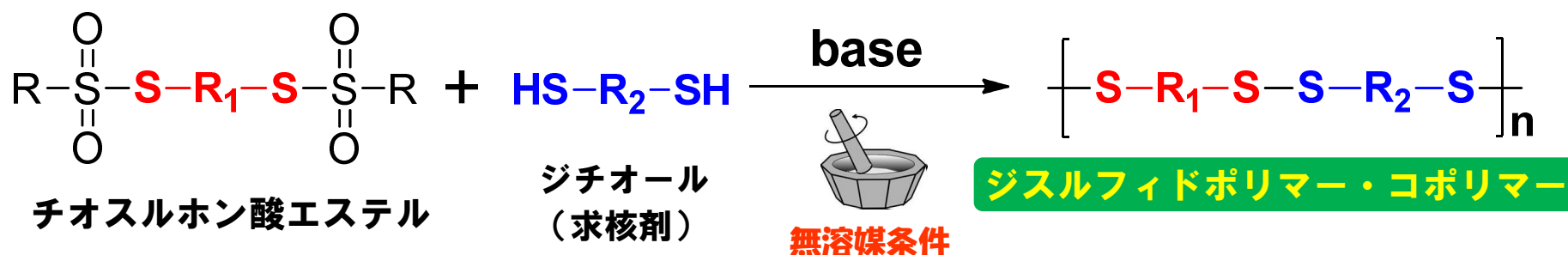
462 Ah/kg



① 無溶媒カップリングチオスルホン酸エステルの合成



② 無溶媒求核置換反応によるジスルフィドの合成



③ ジスルフィド結合への加硫



1. 無溶媒合成による有機硫黄化合物の合成

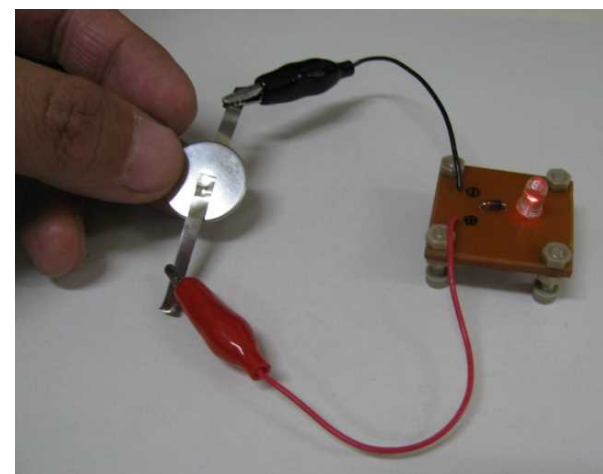
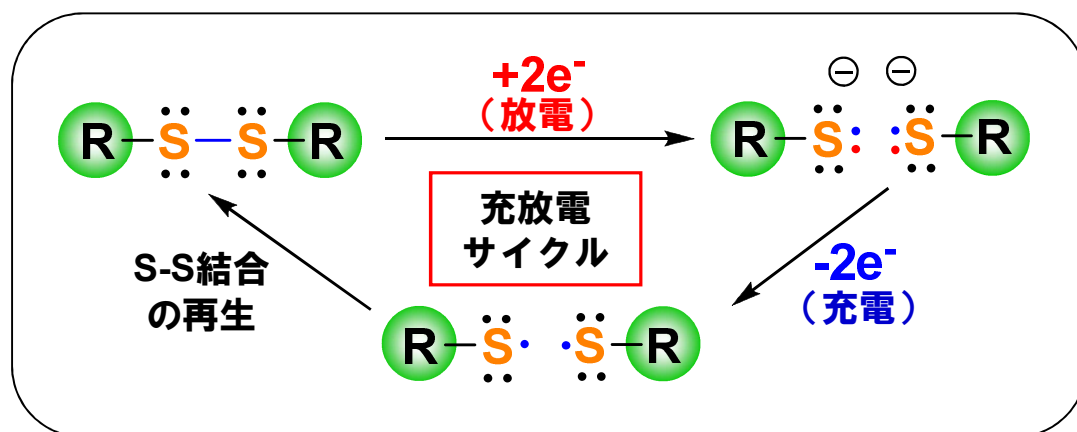
(a)ジスルフィド

(b)チオスルホン酸エステル

2. ジスルフィドへの加硫反応

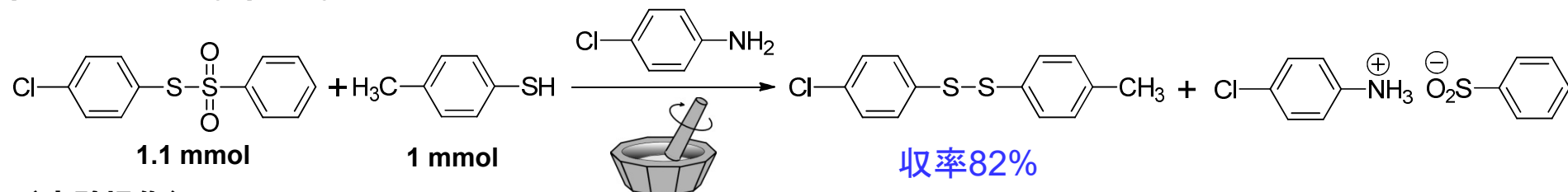
3. 2を正極活物質として用いたリチウム二次電池の評価実験

(充放電特性、耐久性、プラトー電位等)



非対称ジスルフィドの無溶媒合成: 谷藤のノウハウ

p-Chlorophenyl *p*-Tolyl disulfide



(実験操作)

- ① *p*-Chlorophenylbenzenethiosulfonateと*p*-Toluenethiolを*p*-Chloroaniline存在下, めのう乳鉢で1分間すり合わせた
- ② 反応混合物をヘキサン/ジクロロメタンで抽出した溶液をシュートシリカゲルカラムでろ過

(機器分析データ)

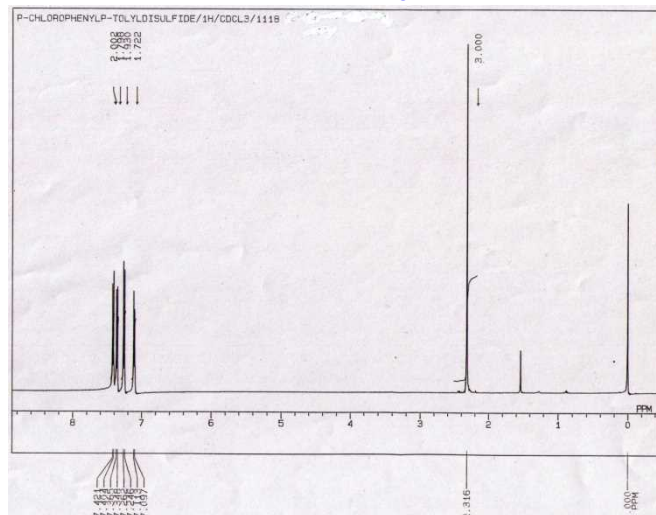
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.41(d, 2H, $J=8.5$ Hz), 7.35(d, 2H, $J=8.5$ Hz), 7.10(d, 2H, $J=8.5$ Hz), 2.32(s, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ = 137.91, 135.93, 133.26, 133.20, 129.94, 129.25, 129.16, 128.75, 21.07

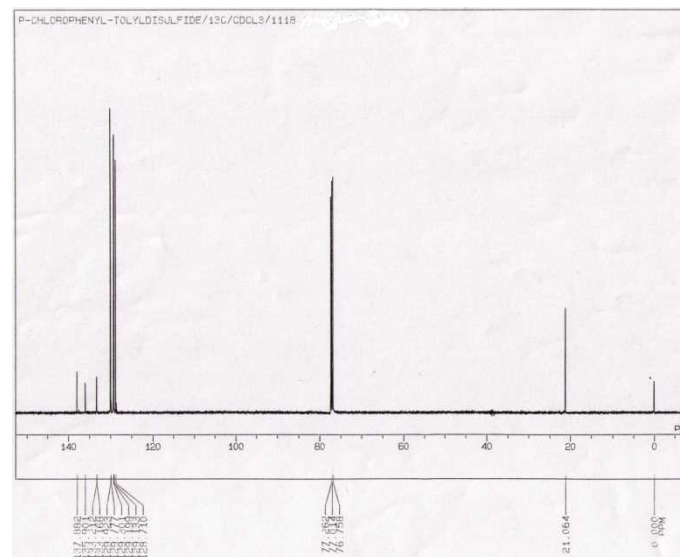
IR: $\nu_{\text{C-S}}$ 694.46(w), $\nu_{\text{C-S}}$ 488.005(s)

Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClS}_2$: C, 58.52; H, 4.16 Found: C, 58.24; H, 4.20

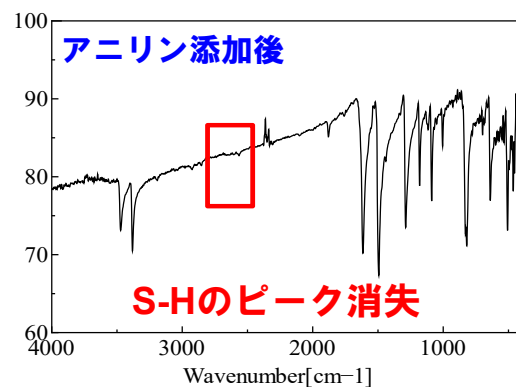
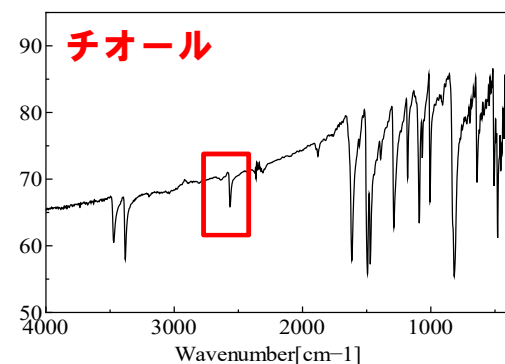
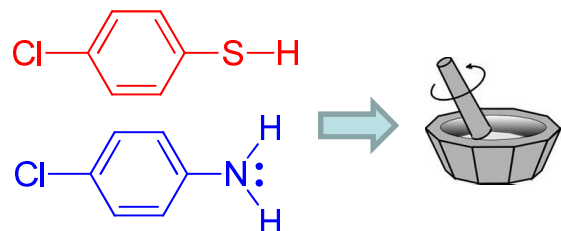
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)



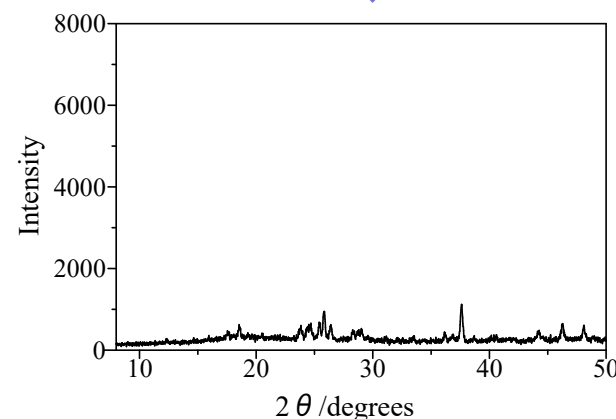
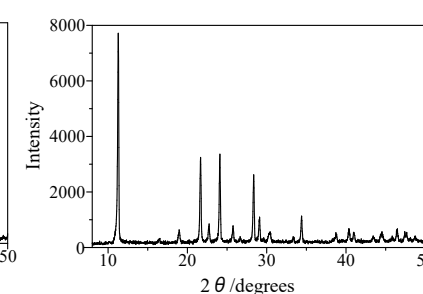
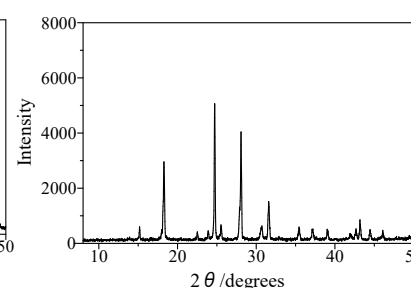
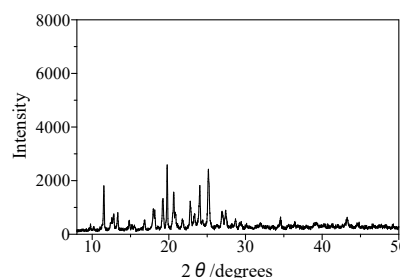
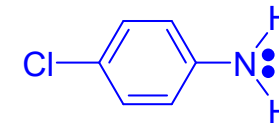
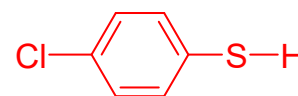
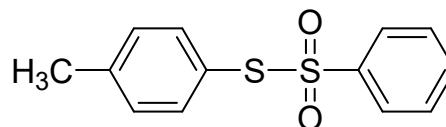
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3)



IRスペクトル

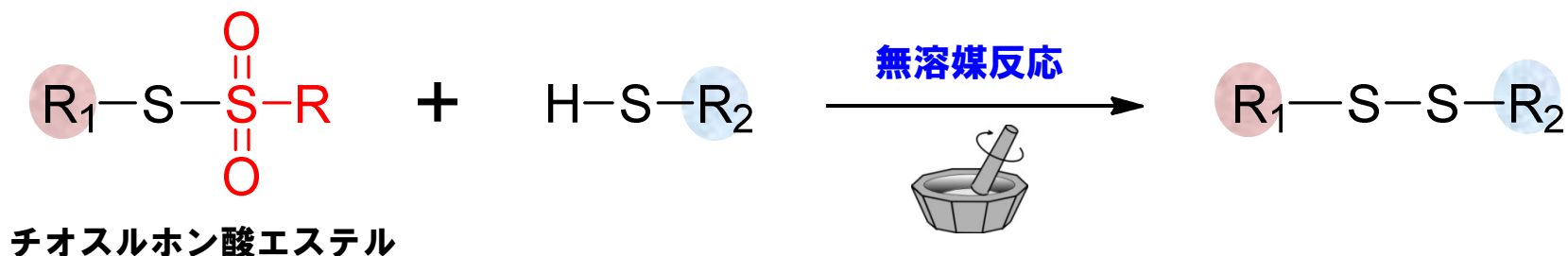


粉末X線回折パターン



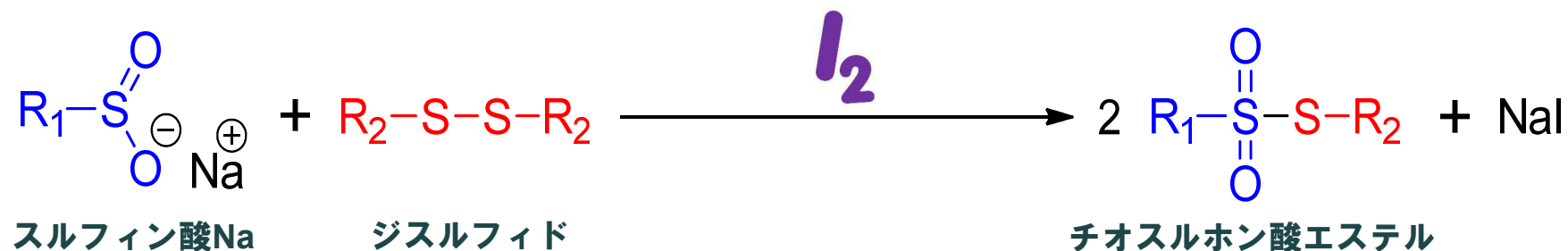
チオスルホン酸エステル, チオール, アニリンが同時に存在する必要がある

チオスルホン酸エステルの無溶媒合成

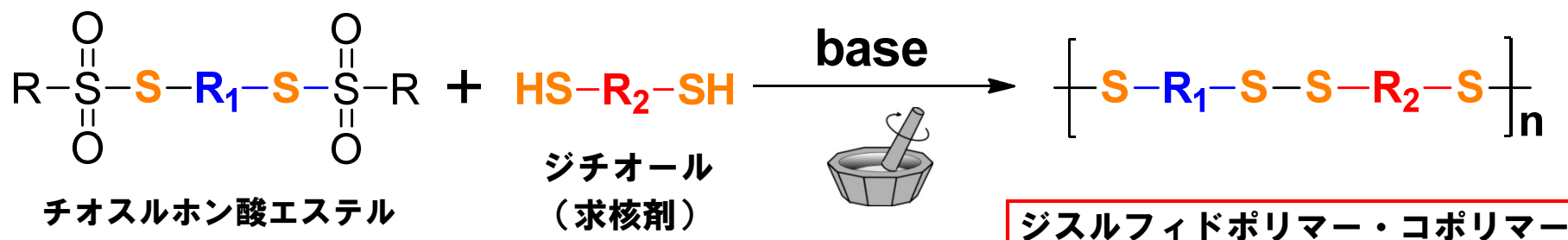


原料合成

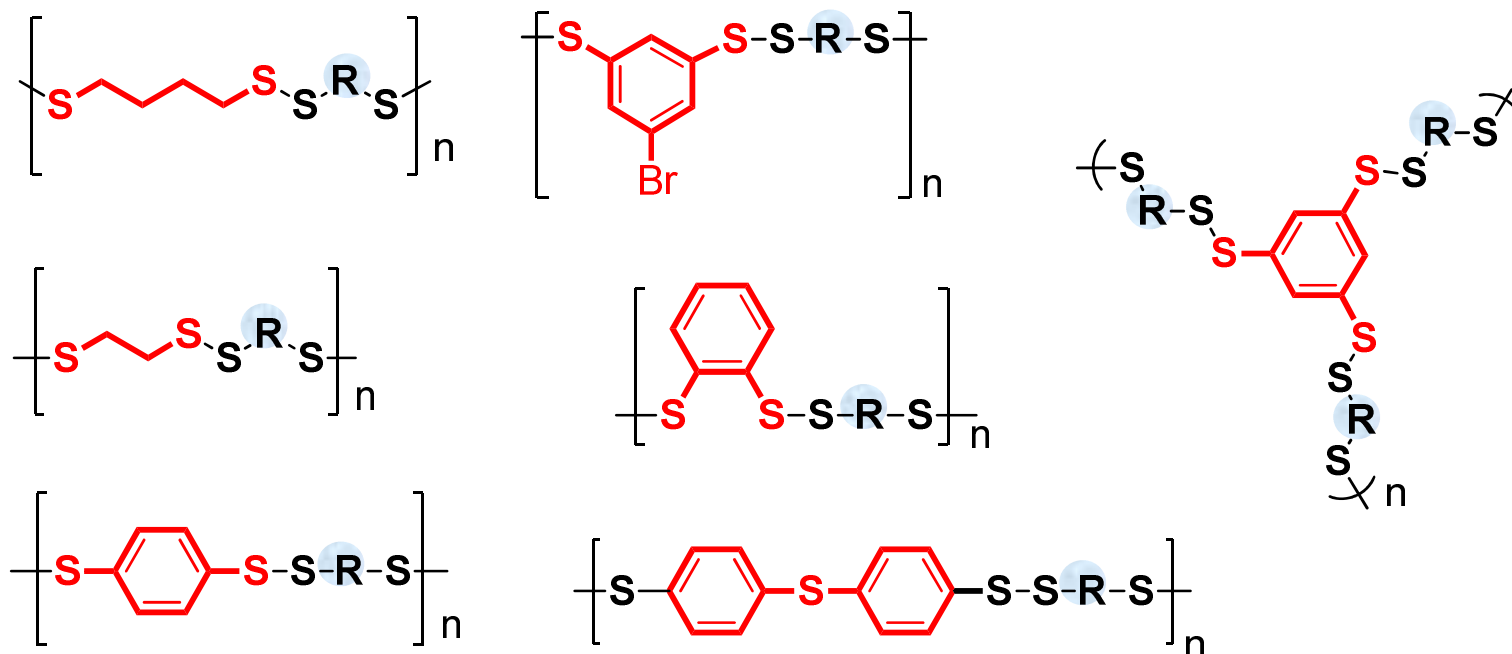
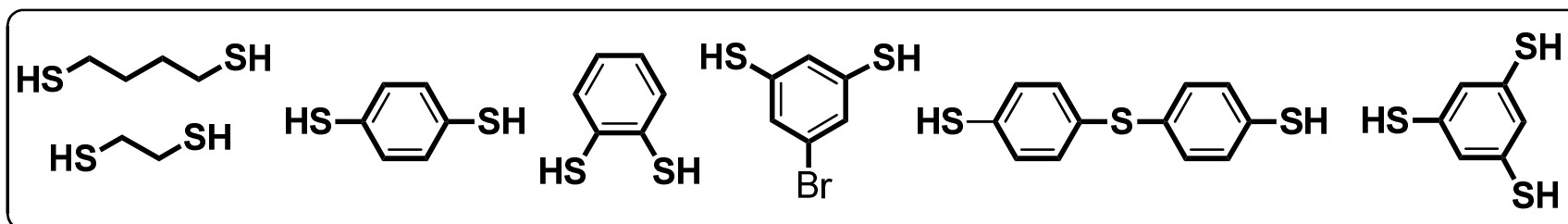
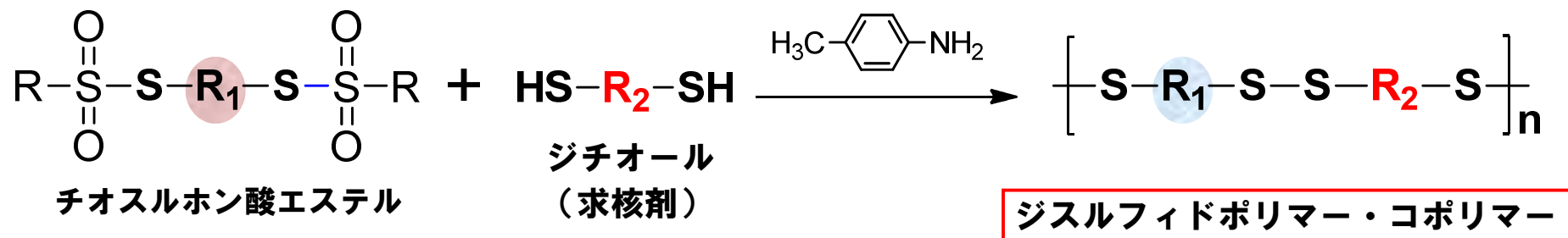
(TANIFUJI et al., *Synthesis*, 2002)



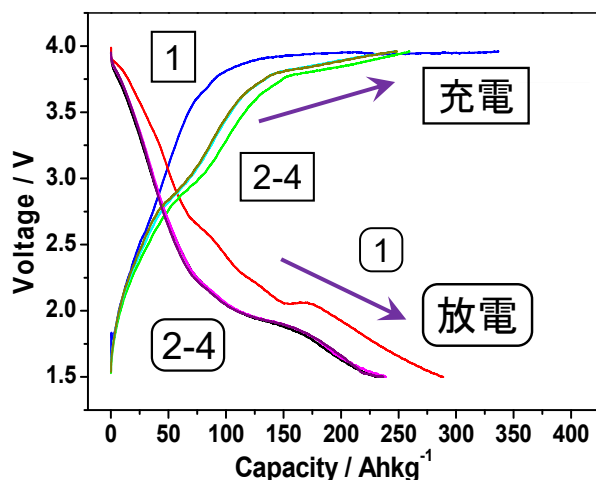
応用



ジスルフィドポリマーの合成

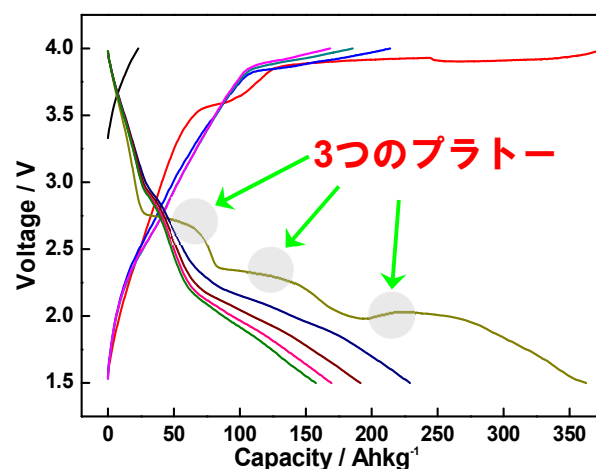
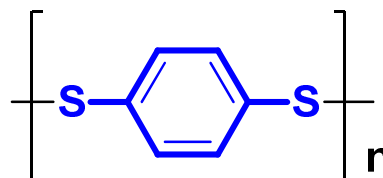


充放電特性：有機構造で放電特性が変化する（2011年の知見）



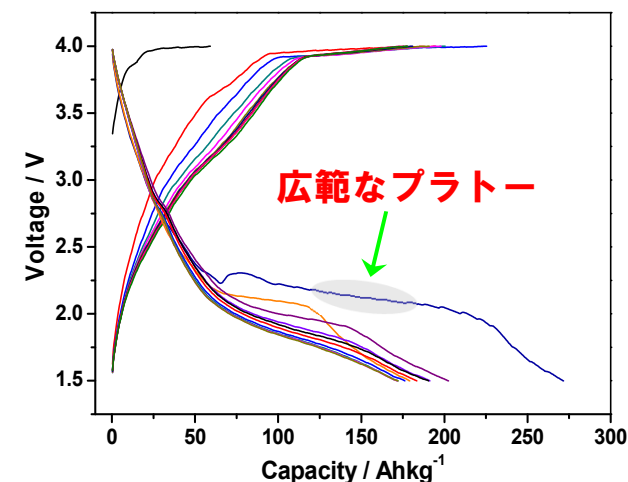
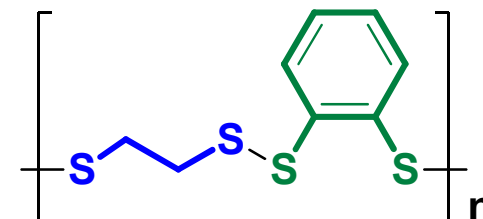
- ・ プラトー：観測されない
- ・ 放電容量：280 Ah/kg(1回目)
↓ 4 cycles
240 Ah/kg(85%)

くり返し耐久性：良好



- ・ プラトー：3ヶ所
- ・ 放電容量：360 Ah/kg(1回目)
↓ 5 cycles
160 Ah/kg(44%)

くり返し耐久性：やや悪い



- ・ プラトー：1ヶ所で長い領域
- ・ 放電容量：270 Ah/kg(1回目)
↓ 5 cycles
180 Ah/kg(67%)

今後の諸検討で改善可能

※従来の活物質(LiCoO₂)：148 Ah/kg

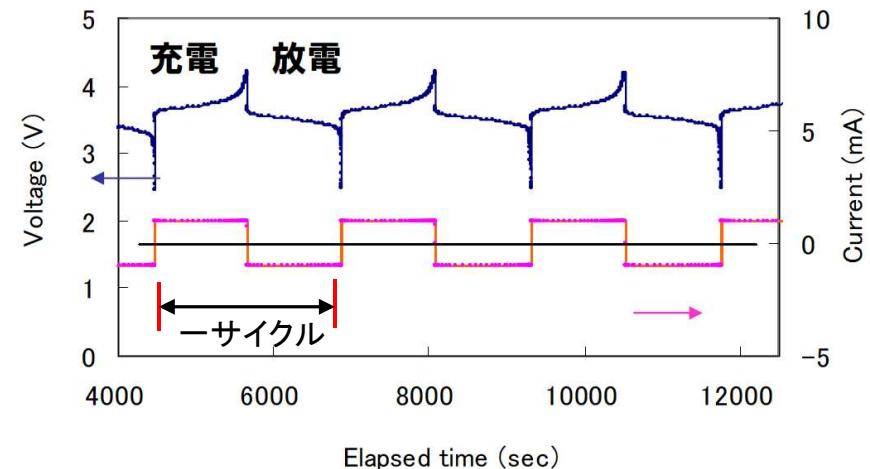
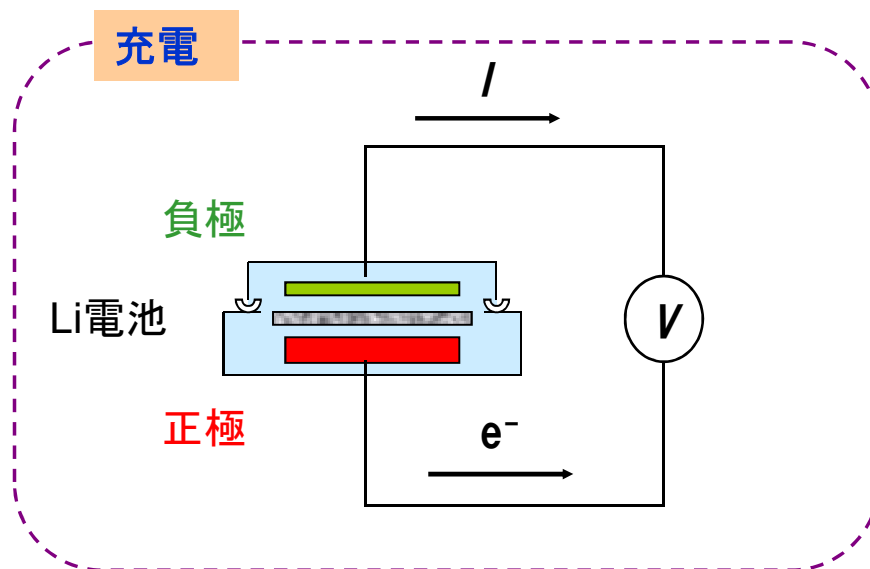
電池特性の測定方法と容量計算

充放電試験

電流を一定に保ちながら電圧を測定
(電流特性)



充電もしくは放電容量



所定の電圧に達したら停止。

例えば、2.5 V ~ 4.2Vでの容量を測定。

$$\text{容量(Capacity)} = \frac{\text{電流}(I) \text{ A} \times \text{放電(充電)にかかる時間}(t) \text{ h}}{\text{正極活物質の重量 kg}}$$

$\text{A} \cdot \text{h/kg}$



充放電曲線

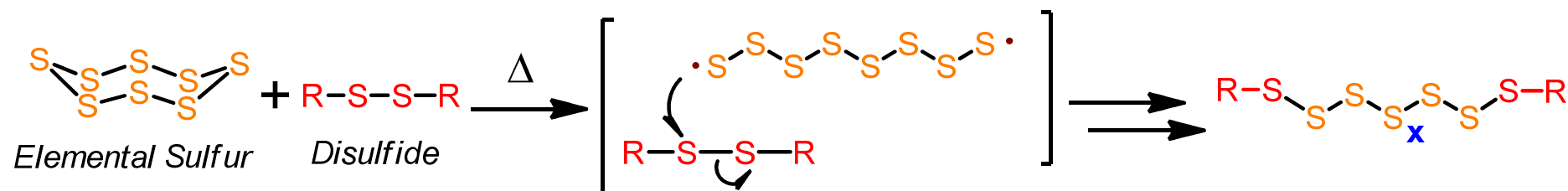
縦軸: 電圧

横軸: 容量

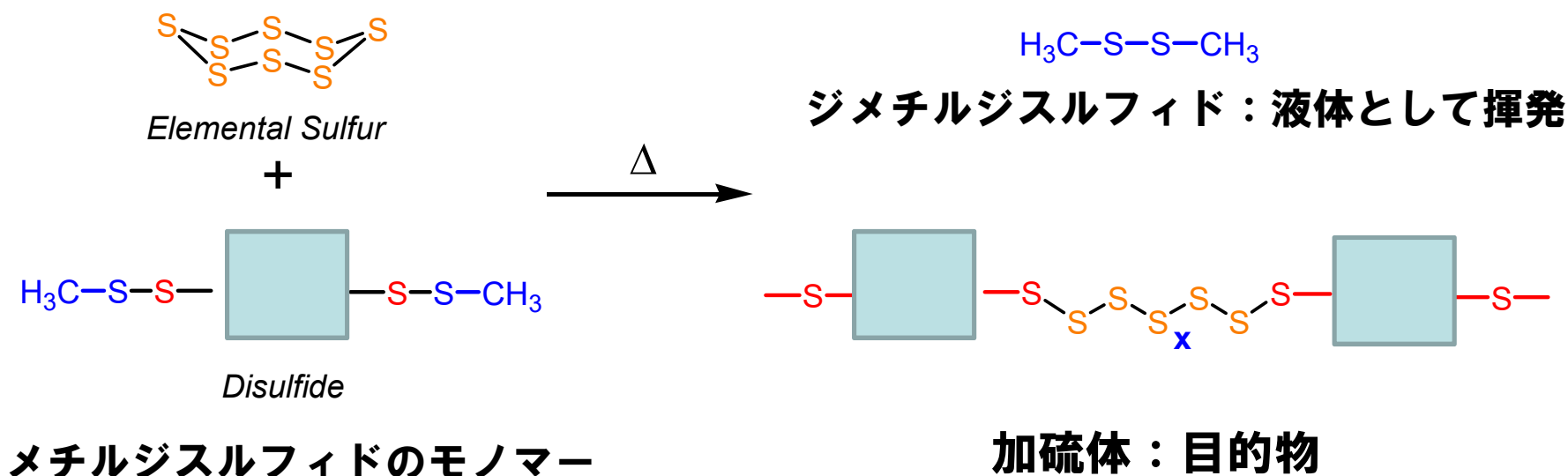
ジスルフィド結合への加硫による容量密度増大

反応のメカニズム

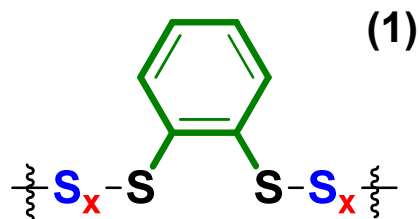
ゴム（オレフィン）への加硫等は既知だがジスルフィドへは新規（特願済）



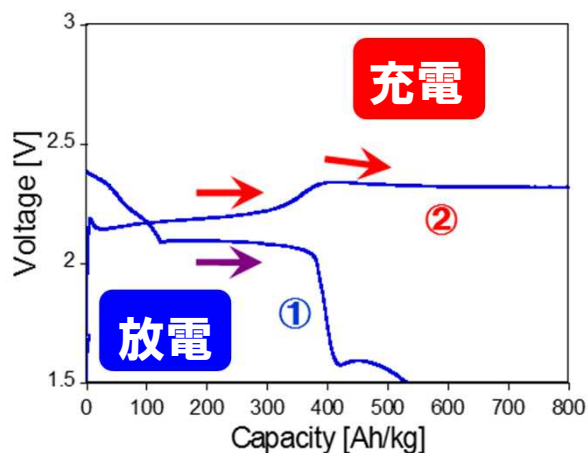
分子設計したモノマーによる加硫体化合物の合成



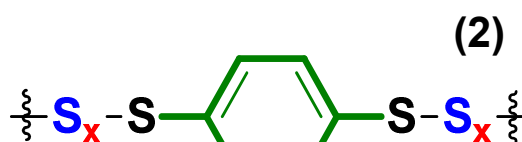
加硫化合物の充放電評価(2013年)



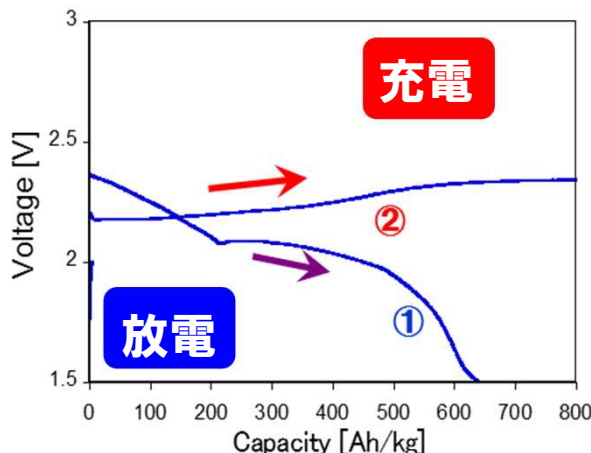
Voltage: 1.5-3 V
Cathode: 20% active material (polysulfide 1)
70% KS6, 5% VGCF, 5% PTFE
Anode: Li metal
Electrolyte: 1M LiTFSI DOL/DME(1/1=w/w)



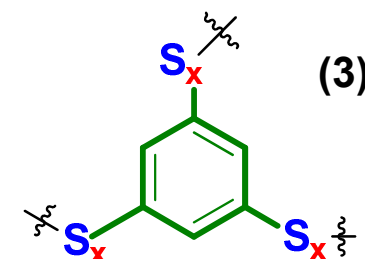
放電容量: 532 Ah/kg



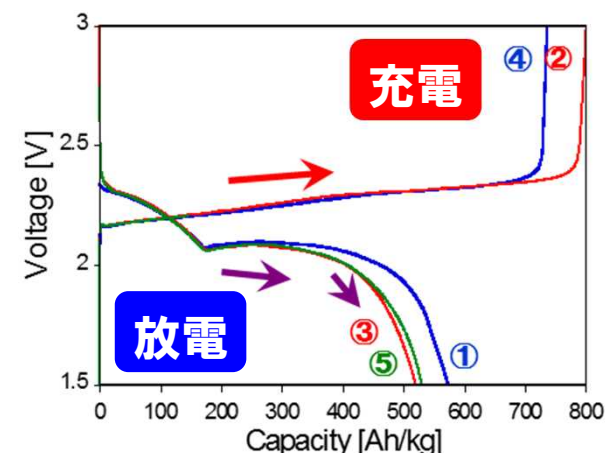
Voltage: 1.5-3 V
Cathode: 20% active material (polysulfide 2)
70% KS6, 5% VGCF, 5% PTFE
Anode: Li metal
Electrolyte: 1M LiTFSI DOL/DME(1/1=w/w)



641 Ah/kg



Voltage: 1.5-3 V
Cathode: 20% active material (polysulfide 3)
70% KS6, 5% VGCF, 5% PTFE
Anode: Li metal
Electrolyte: 1M LiTFSI DOL/DME(1/1=w/w)



573 Ah/kg

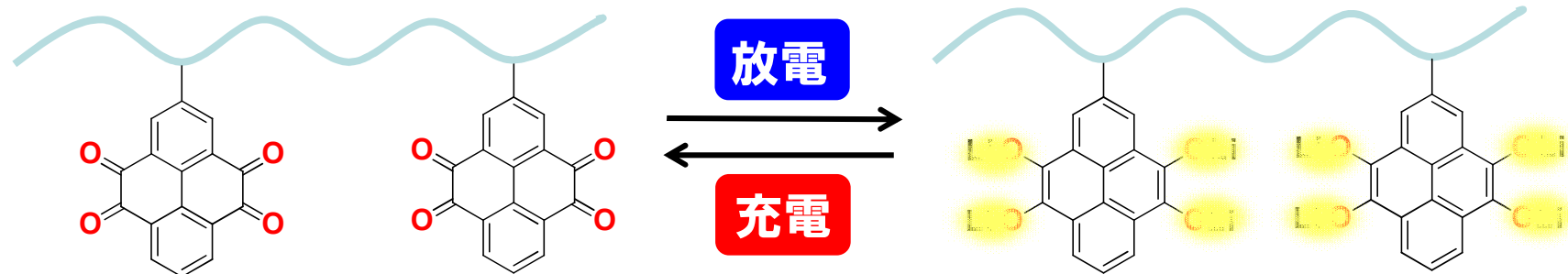
<充放電を制御できていない>

<ロック挙動を誘起>

硫黄由来の高容量化と過充電が制御できる材料を見出した

現在進行中のプロジェクトについて

活物質を側鎖に用いたポリマー (京大 吉田潤一ら. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012)



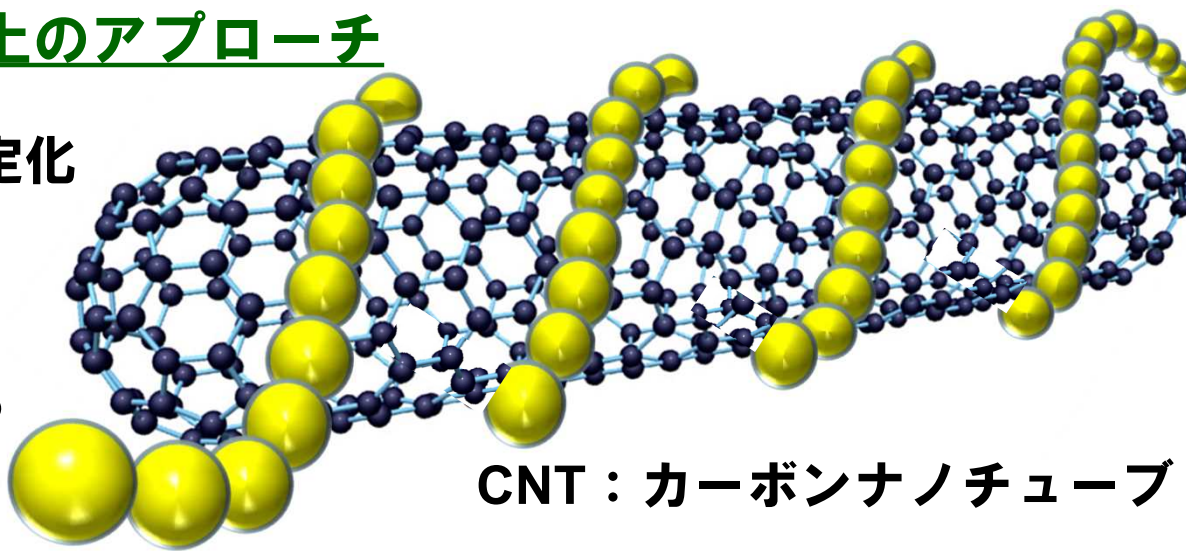
繰り返し耐久性が良好

主鎖と側鎖の関係に注目して・・・

本研究における耐久性向上のアプローチ

分子間力による電極への固定化

電解液への溶出を抑える

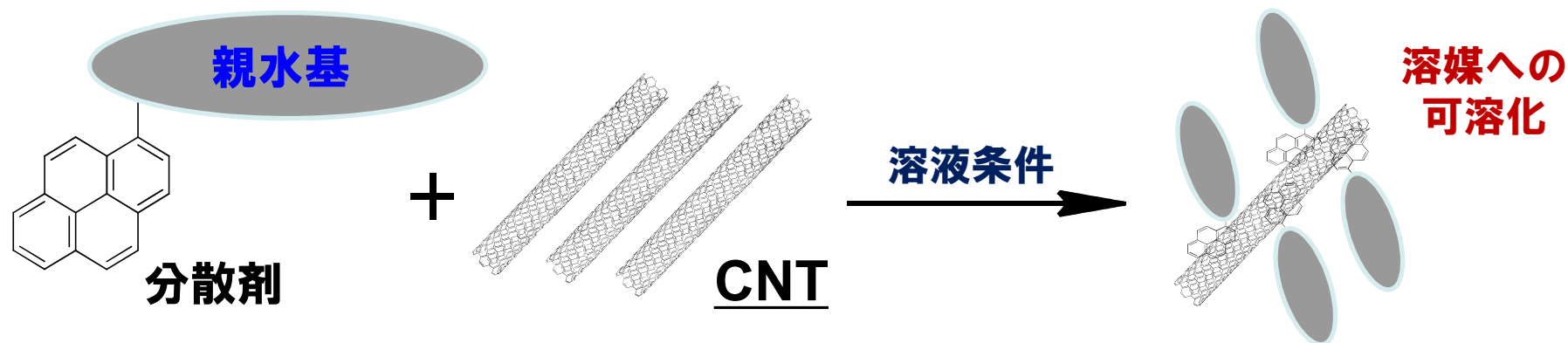


CNT：カーボンナノチューブ

CNTとパイ系骨格の分子間相互作用により活物質の電解液への溶出を抑制

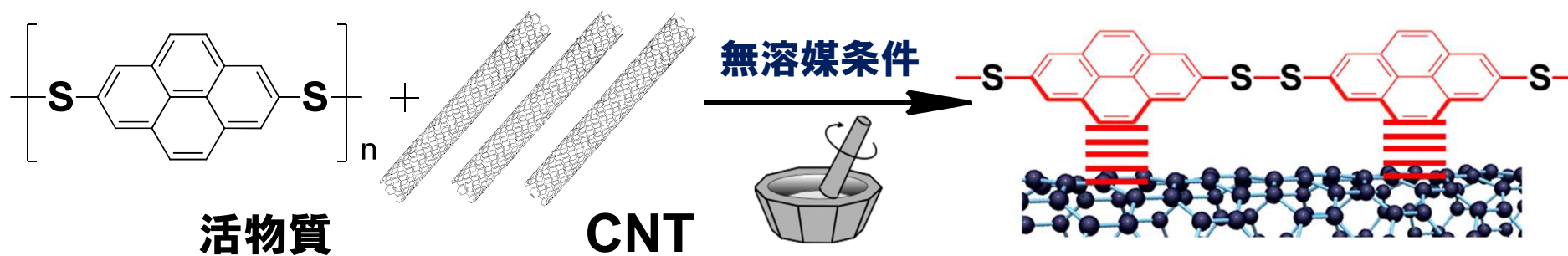
この研究着想のきっかけについて

従来のCNTと分散剤による溶液混合法 (九大 中嶋直敏ら Chem. Lett., 2002)



CNTを分散させることで可溶化して化学的に利用しやすくすることを目的とする

本研究での固相混合法



固相混合のみで相互作用を誘起し電極材料として応用を目指す

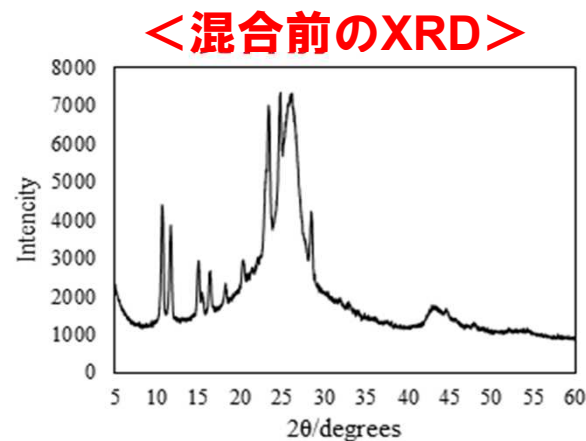
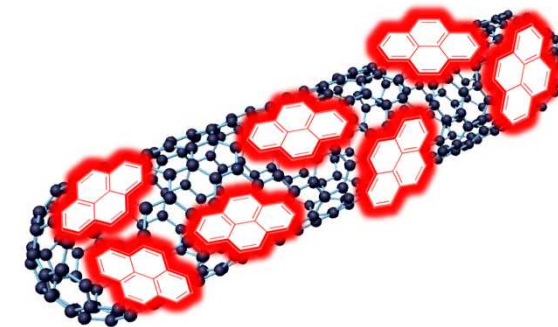
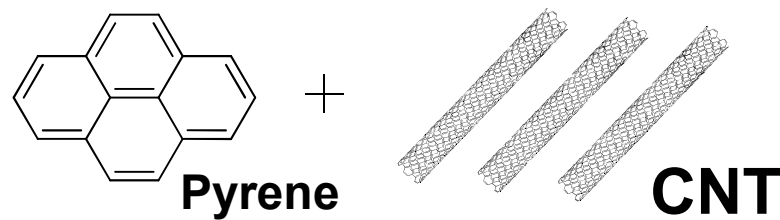
基礎実験：分子の付着は起こるのか？

電池の導電素材としてCNTを使用すると…

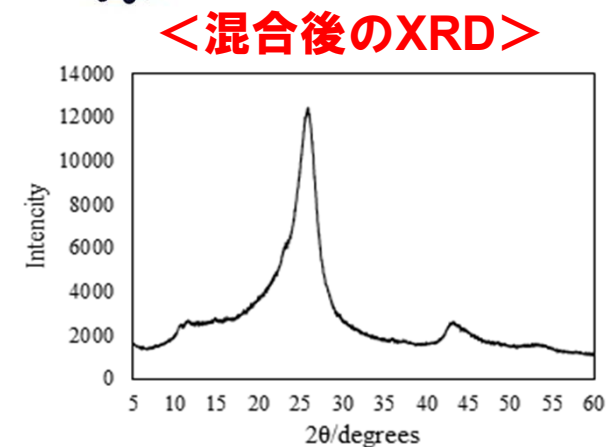
- ➡ 電極材料中において活物質比率を増やせる
- ➡ 活物質が電解質へ溶解する傾向を抑制できる



予備試験:有機分子とCNTの複合化

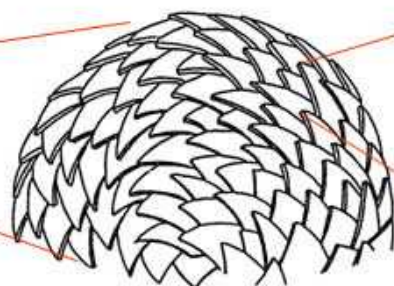
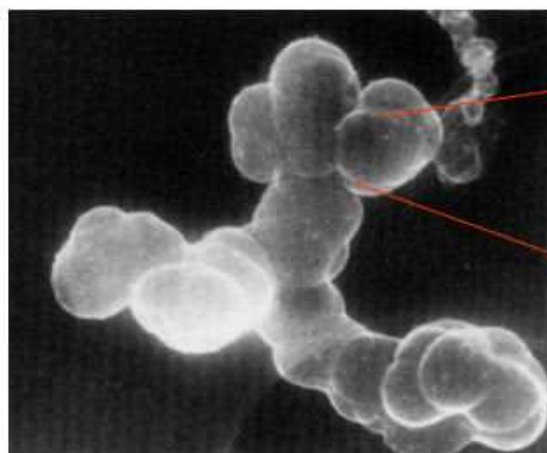


90分間
固相混合

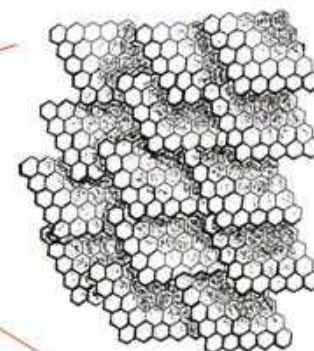


CNTとピレンの混合によりピレンの結晶構造に由来するピークが消失

カーボンブラック

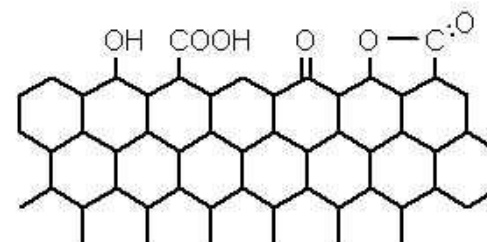


カーボンブラック粒子の
表面モデル

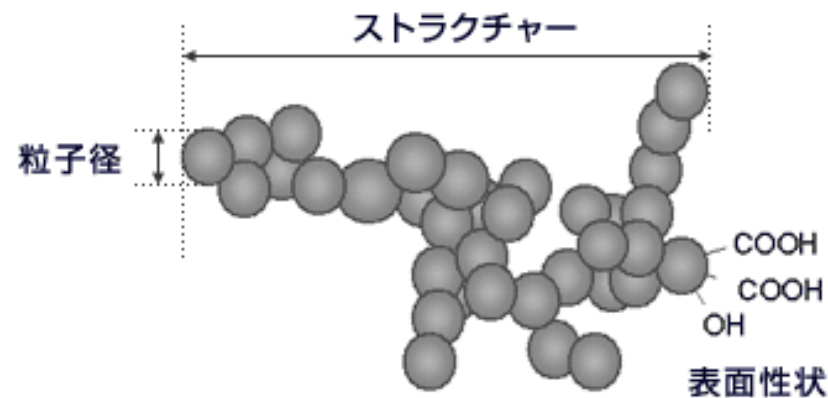
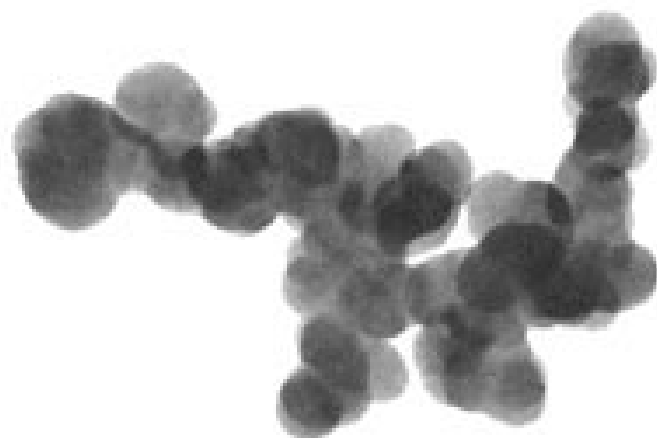


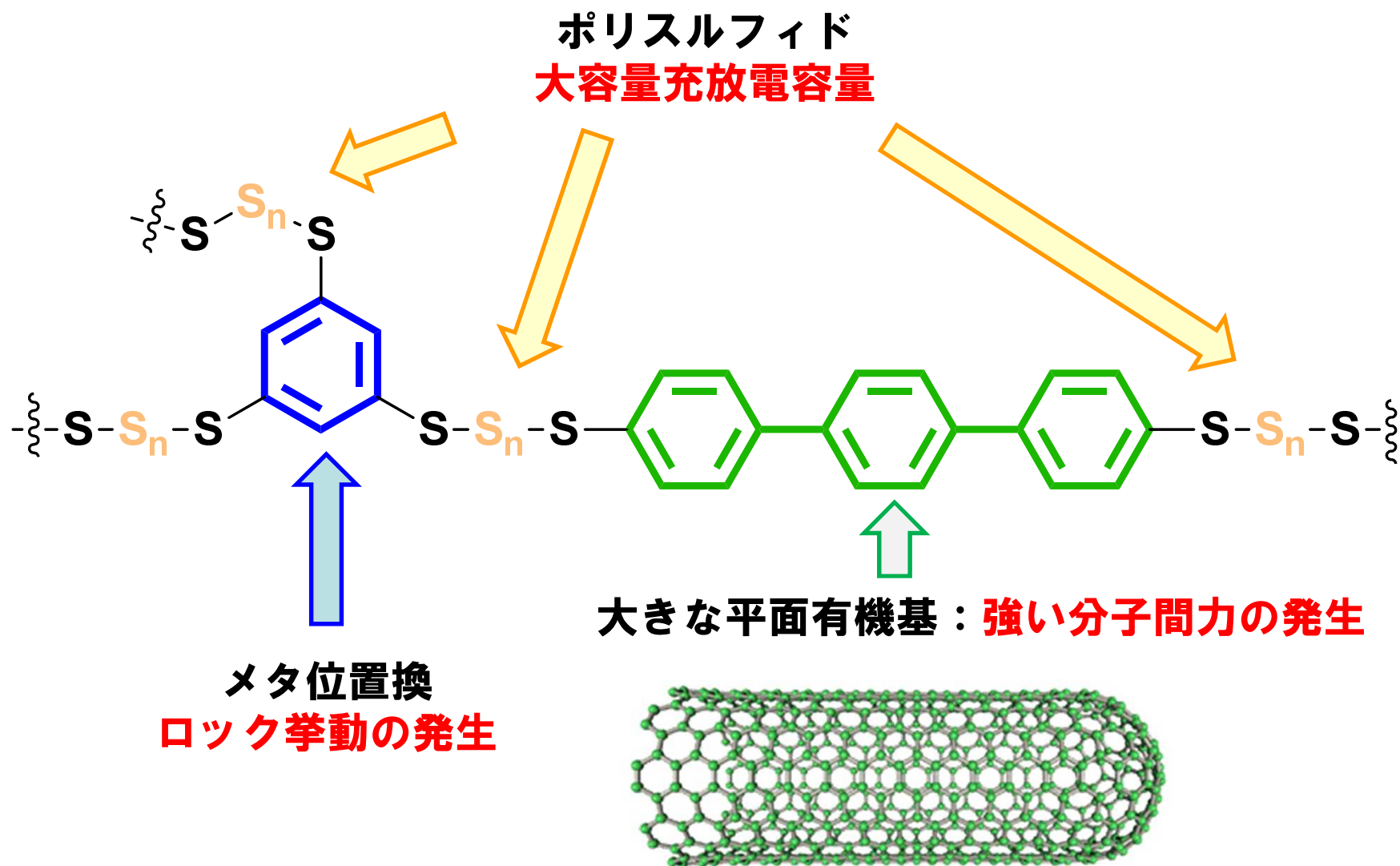
カーボンブラックの
外表面モデル

アグリゲート(一次凝集体): 最小構成単位
微球状の基本粒子同志が融着し連鎖状ないし
不規則な鎖状に枝分かれた凝集形態



カーボンブラック表面官能基の概略図

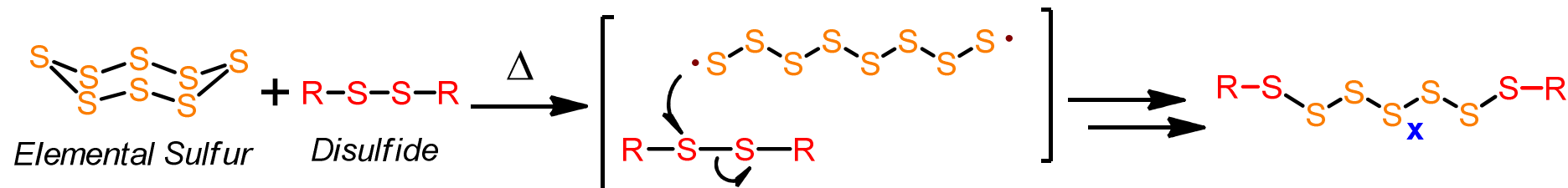




＜実用化を目指すには＞

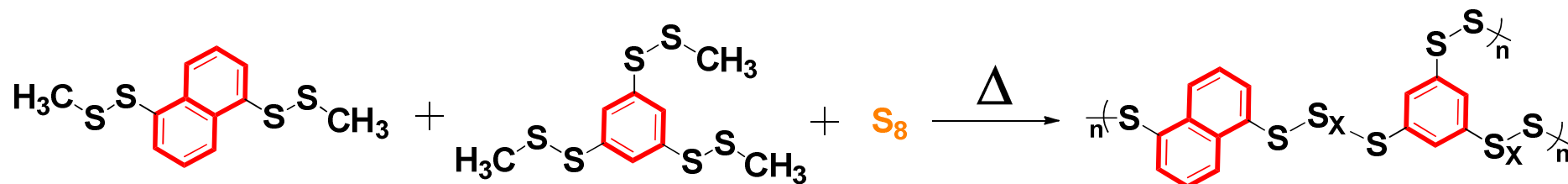
安価であること（硫黄を増やす）・溶媒を使わない・精製しない

ジスルフィドへの加硫反応

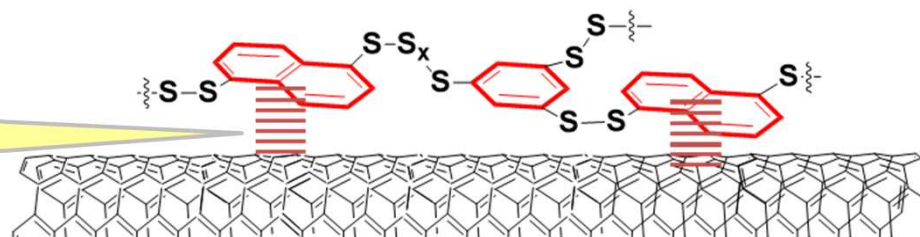


コポリマーの合成反応 → 複数モノマーを混合加熱で導入可

広いパイ系の有機基+ロックを誘起する有機基を導入したコポリマー
→ 繰り返し耐久性と充電時の過充電の防止能を兼ね備えた材料が期待できる

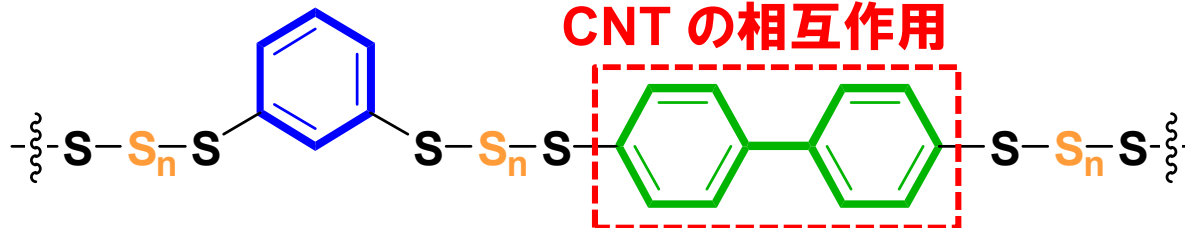


コポリマーを用いる事で
さらに実用性の高い材料を創製



有機ポリスルフィドをコポリマーにする事で機能を複合化できる

CNT の相互作用



Voltage: 1.5-3.95V

Cathode: 30% active material

45% Carbon Black

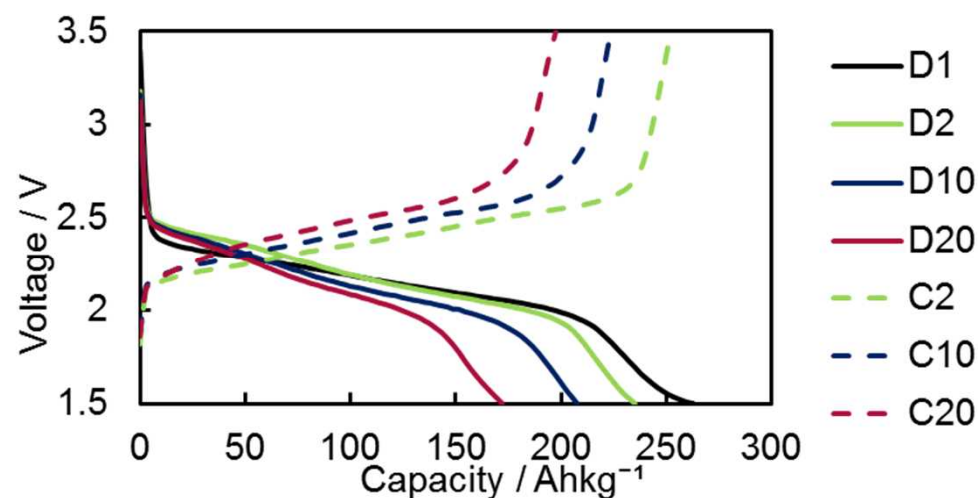
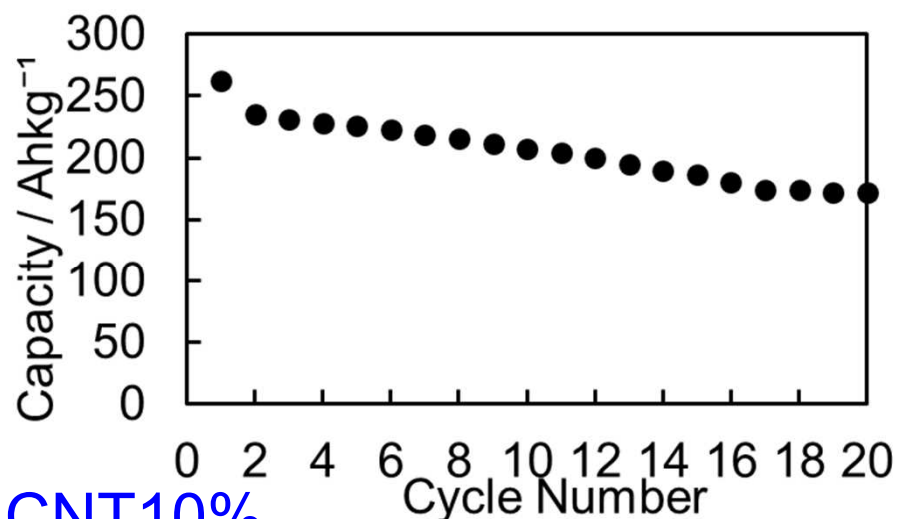
5% CNT

20% PVDF

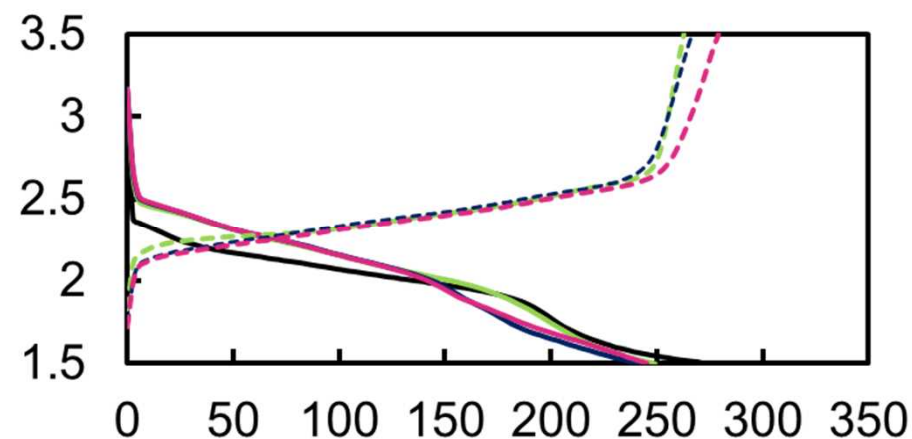
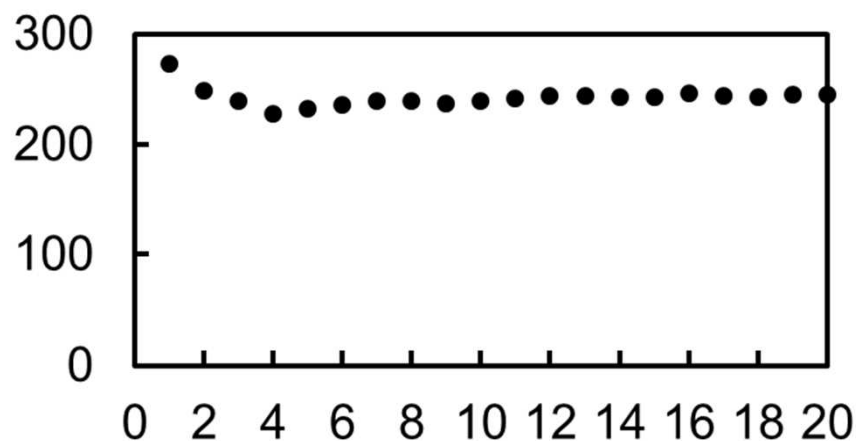
Anode: Li metal

Electrolyte: LiPF₆

CBのみ

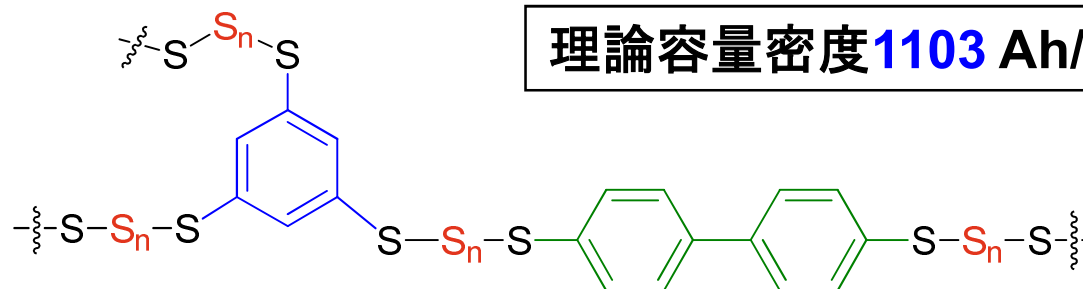


CNT10%



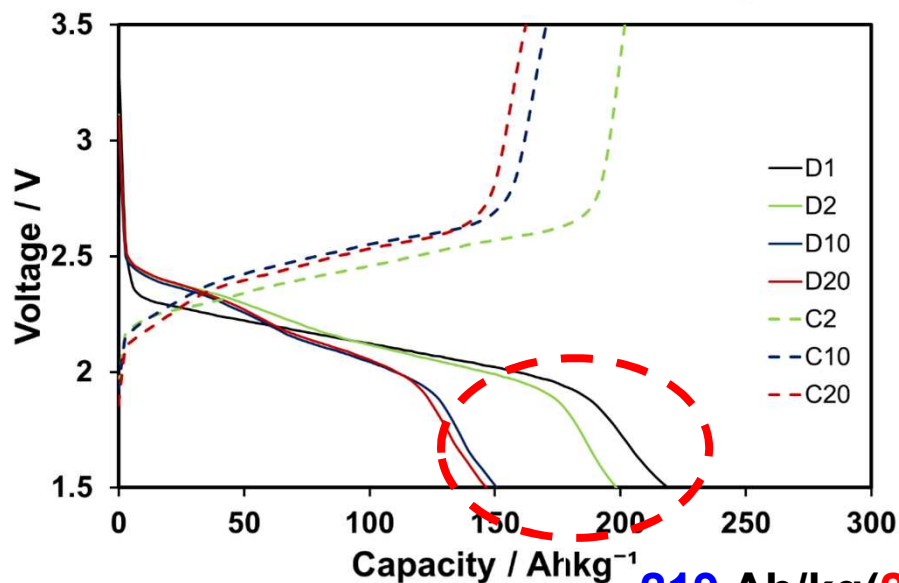
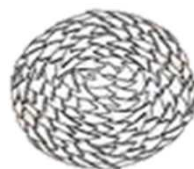
成果 1 : 導電助剤別の容量密度変化

正極活物質
として扱った
加硫生成物



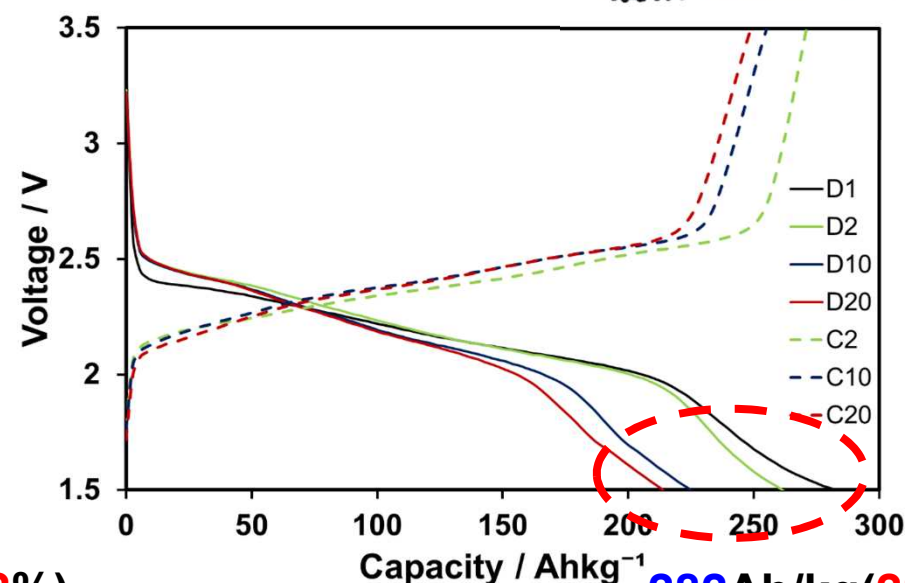
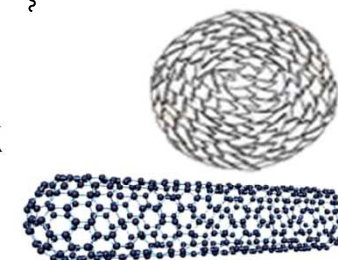
理論容量密度 **1103 Ah/kg**

50% Carbon Black



219 Ah/kg(22%)

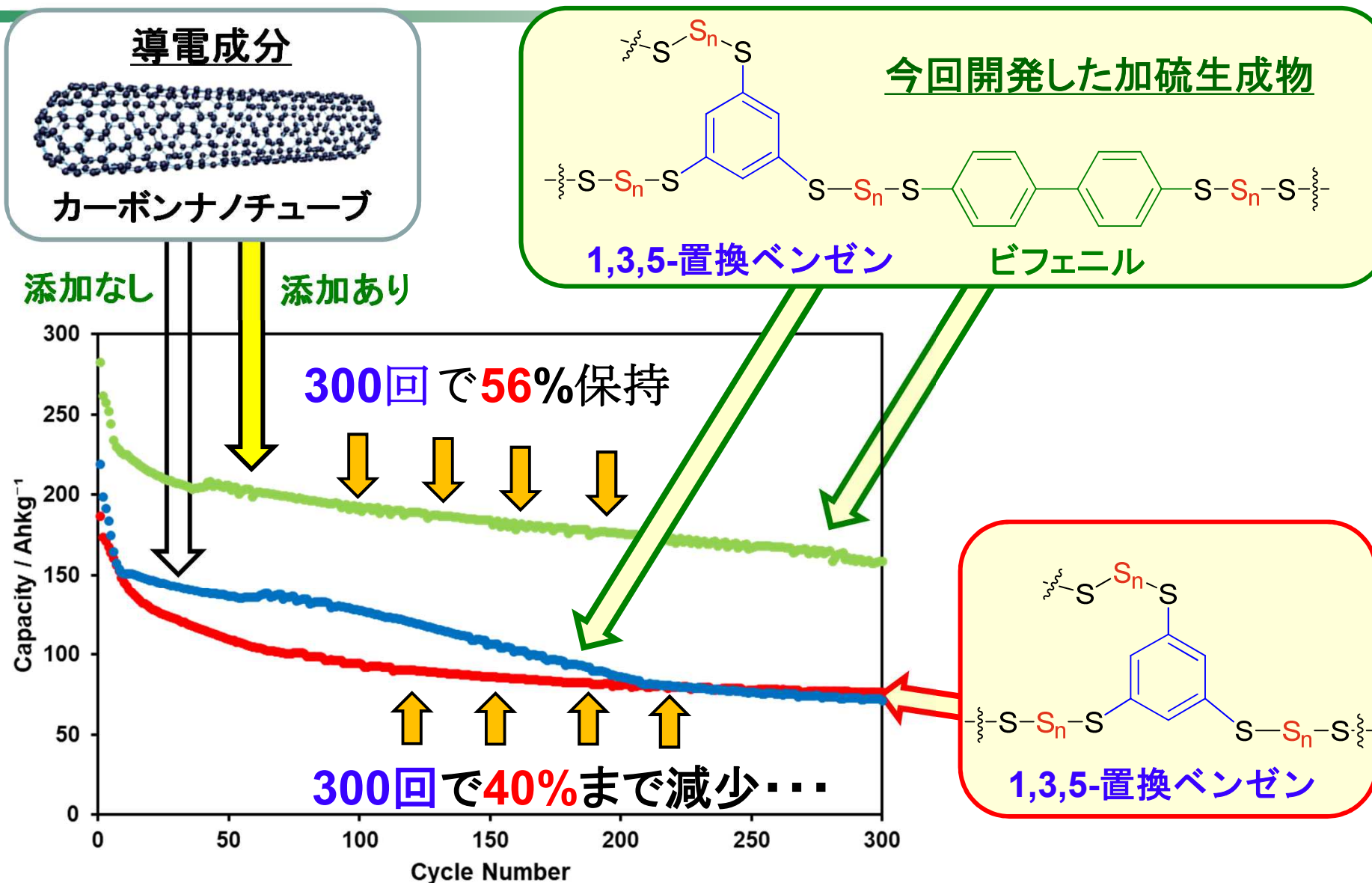
40% Carbon Black
10% SW-CNT



282 Ah/kg(28%)

CNTの導入によって容量密度は増加傾向を示す

成果 2 : 相互作用別の容量保持傾向の違い



正極材料成分を分子間力で固定することで耐久性改善に成功

発明の名称 有機ポリスルフィド化合物の製造方法

公開番号 特開2015-054834(P2015-54834A)

特許番号 特許第6241918号

出願人 独立行政法人国立高等専門学校機構

発明者 谷藤 尚貴

連絡先: 米子工業高等専門学校 企画・社会連携係

電話: 0859-24-5007(直通)