

研究成果報告書

研 究 題 目		電界紡糸法により調製した極細硫黄繊維からなる正極を用いた高容量二次電池	実 施 年 度
			H22～23 年度
代 表 研 究 者	所 属	国立大学法人 山口大学大学院医学系研究科（工学系）	
	氏 名	堤 宏守 印	
1. 研究の目的・背景			
【研究背景】化石燃料に依存する電気エネルギー供給体制の下では、電力需要量の増加は二酸化炭素などの温室効果ガスの排出量の増加と直接結びついている。従って、化石燃料に依存しない電力供給体制を整備・拡充することが、温室効果ガスの発生抑制及び地球温暖化防止対策には必要である。これには、原子力発電の他、自然エネルギー（太陽光、風力など）に基づく発電、電力供給体制も大きな役割を占めると考えられている。しかしながら、これらの自然エネルギーの有効利用には、電力の安定供給を実現する仕組みが不可欠である。これは自然エネルギーの不安定さに基づいており、この不安定さの解消には、一時的に大量の電力を蓄える仕組みが必要となる。この仕組みの中心的な役割を果たすものが、大型二次電池（蓄電池）である。また、これらの目的に使用される二次電池は、携帯電話やノート型コンピュータに用いられている小型電子機器二次電池とは異なり、極めて大型であり、電力貯蔵反応に関与する物質の量も大量となるため、資源的に余裕があり、価格も安価な物質の利用が不可欠となる。このような目的に用いる物質として、硫黄が候補として考えられているものの、いくつか解決すべき課題があり、本研究では、その解決を試みた。 【研究目的】先述したように、高エネルギー密度で電力貯蔵可能な電池の電極活物質として、硫黄が注目されている。硫黄は、以下に示すような特徴を有している。 (1)極めて高容量の電力貯蔵が可能である。(1675 Ah/kg、金属酸化物正極の約 5 倍から 10 倍) (2)資源量が豊富であり、偏在化していない。(石油精製過程においても大量生成) (3)安価である。((2)とも関連して、コバルト、ニッケル、マンガンよりも安価である。) しかしながら、以下に示すような問題点を抱えており、これを解決する方法について多くの研究が行われている。 (1)硫黄そのものは、絶縁体である。 (2)室温付近では、安定な物質であり、反応性が乏しい。 (3)正極材料に用いた場合には、放電時に生成する還元生成物が電解液に溶出してしまう。 これらの課題を解決可能な方法として、本研究では、以下のような手法を取り入れ、硫黄の正極材料としての可能性について検討した。 (1)熔融電界紡糸法による極細繊維化 → 上記問題点(2)の解決策 (2)極細硫黄繊維表面の導電性化合物による被覆 → 上記問題点(1)～(3)の解決策 (3)極細硫黄繊維による不織布を電極に使用 → 結着剤等を不要化、容量確保			

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）

以下、◆は、申請時の達成目標や計画を示す。

(1) 熔融電界紡糸法による極細硫黄繊維の調製

◆極細繊維化の目標値 1 から $2\mu\text{m}$

硫黄をそのまま熔融させ電界紡糸を行う方法では、硫黄繊維の極細化に限界があった。そこで熔融硫黄の粘性を低下させる添加剤を加えた紡糸液を調製、紡糸を行ったところ、 $5\mu\text{m}$ 程度まで、繊維径を細くすることが可能となった(図1)。

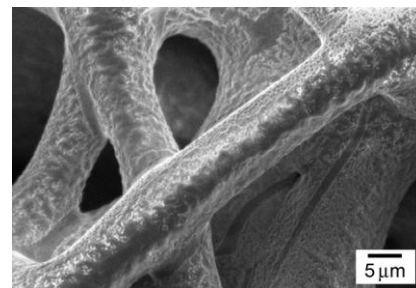


図1 添加剤を加えて紡糸した極細硫黄繊維

(2) 極細硫黄繊維表面への導電性高分子化合物の修飾

◆ポリピロール等による極細硫黄繊維表面の被覆化

1) ポリピロールによる極細硫黄表面の被覆化：

極細硫黄繊維にポリピロールを被覆する方法として、ピロール蒸気と極細硫黄繊維を所定時間さらし、ピロールを繊維表面に吸着させた後、酸化剤であるヨウ素蒸気にさらすことで、ピロールの酸化重合を行った。ポリピロールの生成は、ATR-FTIR 測定により確認した。SEM 観察(図2)から、硫黄繊維の表面が修飾前(図1)に比べ平滑になっており、これからは繊維表面にポリピロール膜が形成されていることが示された。

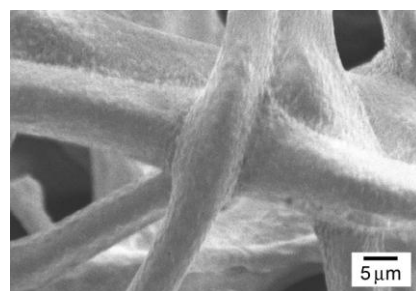


図2 ポリピロールにより表面被覆した極細硫黄繊維

2) 硫化銅による極細硫黄表面の被覆化

この被覆方法は、当初計画には無かったものであるが、検討を行ったところ、以下のような成果が得られた。

極細硫黄繊維を無電解銅めっき浴と同一組成の浴に所定時間浸漬することにより、極細硫黄繊維表面に硫化銅層が形成されることを見いだした(EDS 及び XRD 測定により確認)。処理浴に還元剤(ホルムアルデヒド)を添加しないと繊維表面に何も析出しないことから、浴中の銅イオンが還元され銅として繊維表面に析出した後、繊維表面において硫化銅へと変化することが示唆された。SEM 観察像(図3)より、繊維表面に均一な厚さで硫化銅層が形成されていることが明らかとなった。

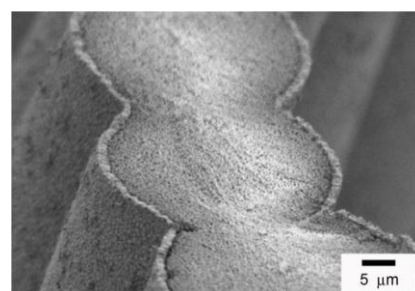


図3 表面を硫化銅により被覆した極細硫黄繊維

(3) 導電性高分子化合物被覆極細硫黄繊維を用いた電極の電気化学測定と解析

◆測定系の確立と測定の実施

当初、検討を行っていた電解液系では、硫黄電極の酸化還元応答が明確に現れなかったため、電解液系を 1,3-ジオキソラン等を含む系へ変更したところ、電気化学応答が明確に現れるように

なったため、以下の電気化学的測定などでは、この電解液を用いた系を中心に検討を行った。

(4) 導電性高分子化合物被覆極細硫黄繊維を用いた電極を用いた金属-硫黄電池の試作と充放電試験の実施

◆充放電用試験セルの構築と充放電評価の実施

前述した方法で調製した各極細硫黄電極を用いて試験セル（ビーカー型セル）を作製し、充放電試験を行った。得られた結果について以下に示す。

1) ポリピロールを表面修飾した極細硫黄繊維からなる正極を用いた試験セルの充放電結果

ポリピロール被覆極細硫黄繊維を正極材料として用いた試作リチウム電池の充放電試験を行った。第1回目の放電曲線及び充電曲線を図4に示す。放電電流密度は、0.05Cとした（硫黄重量基準で計算）。放電容量は、264.8 Ah/kgと硫黄の理論容量（1675Ah/kg）の約1/6程度となった。目標よりは、やや低い値となったものの、通常の金属酸化物正極材料の容量に比べると約1.5倍以上となった。しかしながら、2サイクル目以降の放電容量は低下しており、ポリピロールによる溶出抑制は十分には行われていないことが明らかとなった。

2) 硫化銅を表面修飾した極細硫黄繊維からなる正極を用いた試験セルの充放電結果

硫化銅を表面修飾した極細硫黄繊維を用いた正極を用いた試験セルを同様に作製し、充放電試験を行った。基本的には、ポリピロールを用いて被覆した極細硫黄繊維正極とほぼ同程度の結果となった。充放電試験後の正極をSEMにより観察したところ、中空状の硫化銅が観察されており、充放電に伴う活物質の体積変化には、ある程度追従しているものと思われた。しかしながら、この系においても、硫黄の還元生成物の電解液中への溶出は完全には抑制できなかった。

(5) その他の試み

硫黄を正極材料に用いる際に課題となる還元生成物の溶出を抑制する方法として、ポリマー電解質（真性及びゲル）の導入を取り上げ、これに備えた研究も、本研究の一部として実施した。

特に側鎖に複数のニトリル基を有するポリオキセタン誘導体は、真性ポリマー電解質とした場合においても、比較的高いイオン伝導度を示しており、リチウム-硫黄二次電池系への応用も視野に入れた検討を今後行う予定である。

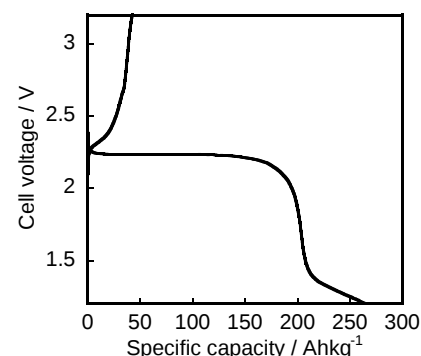


図4 ポリピロール被覆極細硫黄繊維を正極とした試作電池の放電曲線及び充電曲線（電流密度0.05C）（第1サイクル）

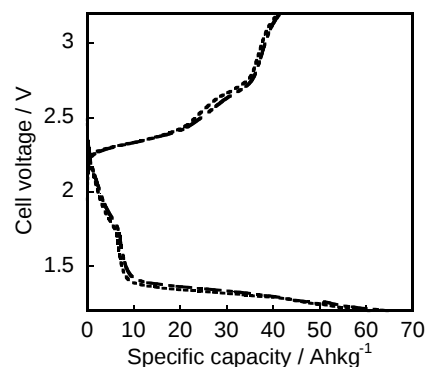


図5 ポリピロール被覆極細硫黄繊維正極試作電池の放電曲線及び充電曲線（電流密度0.05C）（2,3サイクル目）

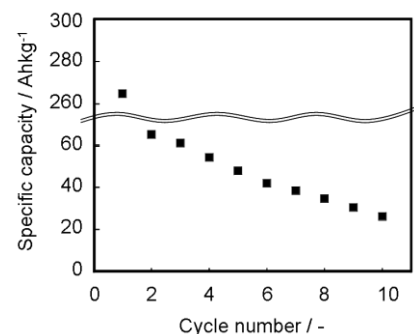


図6 定電流充放電試験における試作電池の放電容量変化

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

ほぼ、申請時の計画通り使用した。なお、研究に必要な装置が故障したため、その修理に経費の一部を使用した。また、不足分については、運営費交付金などにより補填して研究をほぼ、計画通りに遂行することができた。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

以上の研究結果から、今後の見通しなどは、以下のように総括できる。

- (1)硫黄の熔融電界紡糸法による極細繊維化は、硫黄電極の室温付近における反応性改善には寄与することが明らかになった。
- (2)極細硫黄繊維表面を導電性高分子の1つであるポリピロールにより被覆できることが明らかとなった。
- (3) 極細硫黄繊維表面を硫化銅により被覆できることが明らかとなった。
- (4)(2)及び(3)から調製された正極材料を用いたリチウム-硫黄二次電池は、室温下において充放電がある程度可能であった。
- (5)各被覆膜による硫黄の還元生成物の溶出抑制は十分には行うことができなかった。

以上のような結果から、極細硫黄繊維を正極材料に用いることの可能性が示唆されると共に、課題も明らかになった。これらの課題を解決する方法として、有機溶媒を用いない電解質の利用、特にポリマーと電解質塩のみからなる真性ポリマー電解質の適用などにより、この電池系の特性は、さらに向上可能と考えられ、現在、さらなる検討を行っている。

上述の(5)が解決できる電池系が見いだされれば、本研究で検討したリチウム-硫黄二次電池は、実用化を視野に入れた研究がさらに加速されるものと考えられる。

5. 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）

【学術論文】

（掲載済）

(1) H. Tsutsumi, K. Sunada, “Electrospun Micrometer-Sized Sulfur Fibers as an Active Material for Lithium Batteries”, ECS Transactions, 35(33), 49-54 (2011).

(2) R. Shibutani, H. Tsutsumi, “Fire-retardant solid polymer electrolyte films prepared from oxetane derivative with dimethyl phosphate ester group”, Journal of Power Sources, 202, 369-373 (2012).

(3) 鈴木麻美、堤 宏守, “架橋ポリオキセタンをマトリックスとするゲル電解質の調製とその伝導特性評価”, 高分子論文集, 70(1), 10-15 (2013).

【学会発表】

(1) H. Tsutsumi, K. Sunada “Electrospun micrometer-sized sulfur fibers as an active material for secondary batteries”, 219th ECS Meeting, Montreal, QC, Canada, 2011 年 5 月

(2) 砂田和輝、堤 宏守, “熔融電界紡糸法により調製した硫黄/ ポリピロール複合ファイバーの正極材料への応用”, 第 60 回高分子討論会、岡山、2011 年 9 月

(3) 鈴木麻美、堤 宏守, “ニトリル基を側鎖に有する架橋オキセタンポリマーをマトリックスとしたゲル電解質の調製とその特性評価”, 第 60 回高分子討論会、岡山、2011 年 9 月

(4) 中野陽平、堤 宏守, “分岐側鎖末端にニトリル基を有するポリオキセタンをマトリックスとする真性ポリマー電解質の調製とその特性評価”, 第 60 回高分子討論会、岡山、2011 年 9 月

(5) 砂田和輝、堤 宏守, “熔融電界紡糸法による極細硫黄ファイバーの調製とその正極材料への応用”, 第 52 回電池討論会、東京、2011 年 10 月

(6) 鈴木麻美、堤 宏守, “側鎖にニトリル基を含む架橋ポリ(オキセタン)をマトリックスとしたゲル電解質の調製とそのリチウム二次電池への応用”, 第 52 回電池討論会、東京、2011 年 10 月

(7) 中野陽平、堤 宏守, “分岐側鎖末端にニトリル基を有するポリオキセタンを用いた真性ポリマー電解質の調製とその特性評価”, 第 52 回電池討論会、東京、2011 年 10 月

(8) H. Tsutsumi, “Application of Electrospinning Technique to Preparation of Nanometer- or Micrometer-sized Active Materials for Electrochemical Energy Storage”, BIT's 1st Annual World Congress of Nano-S&T 2011, Dalian, China , 2011 年 10 月

(9) 中本大俊、堤 宏守, “硫化銅を表面修飾した極細硫黄ファイバーの調製とその正極材料への応用”, 第 61 回高分子討論会、名古屋、2012 年 9 月

(10) 中野陽平、堤 宏守, “分岐側鎖末端にニトリル基を有するオキセタンポリマーを用

いた真性ポリマー電解質の調製とその特性評価”、第 61 回高分子討論会、名古屋、2012 年 9 月

(11) 中本大俊、堤 宏守、“硫化銅を被覆した極細硫黄ファイバーの調製とその正極材料への応用”、第 53 回電池討論会、福岡、2012 年 11 月

(12) 中野陽平、堤 宏守、“ニトリル基を分岐側鎖末端に有するポリオキセタンを用いた真性ポリマー電解質の調製とその特性評価” 第 53 回電池討論会、福岡、2012 年 11 月

(13) 中本大俊、堤 宏守、“熔融電界紡糸法により調製した硫黄/硫化銅複合ファイバーの正極材料への応用”、第 62 回高分子学会年次大会、京都、2013 年 5 月

(14) 中野陽平、堤 宏守、“分岐側鎖末端にニトリル基を有するポリオキセタンをマトリックスとする真性ポリマー電解質の調製とそのイオン伝導特性” 第 62 回高分子学会年次大会、京都、2013 年 5 月

(15) Y. Nakano, H. Tsutsumi, “IONIC CONDUCTIVE PROPERTIES OF SOLID POLYMER ELECTROLYTE BASED ON POLY(OXETANE) WITH BRANCHED SIDE CHAINS OF TERMINAL NITRILE GROUPS”, The 19th International Conference on Solid State Ionics, Kyoto, 2013 年 6 月

(16) A. Suzuki, H. Tsutsumi, “CROSSLINKED POLY(OXETANE) MATRIX FOR POLYMER ELECTROLYTE CONTAINING LITHIUM IONS” The 19th International Conference on Solid State Ionics, Kyoto, 2013 年 6 月

【その他】

今回得られた結果などを含めた形で、「イノベーションジャパン 2013」(2013 年 8 月末)に出展、展示することとなった。シーズタイトル「硫黄繊維複合体からなる正極及び二次電池」