

令和元年6月17日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H04251

研究課題名(和文)革新的蓄電池の実現に向けたナノ構造・ナノ複合体硫黄系高容量正極材料の創製

研究課題名(英文) Synthesis of nano-structured / nanocomposite sulfur-based high capacity cathode materials

研究代表者

谷口 泉 (Taniguchi, Izumi)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：00217126

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,310,000円

研究成果の概要(和文)：噴霧熱分解法、更には噴霧熱分解法と粉体技術を用いて、金属硫化物の合成条件を探索し、最適な合成条件を明らかにした。また、得られた材料を正極活物質とし、負極に金属リチウムを用いたハーフセルを作製し、その電池特性を明らかにした。さらに、集電体としてカーボンペーパーを用い、交流インピーダンス測定、サイクリックボルタンメトリー測定、充放電サイクル特性、Exsitu X線回折測定を行い、充放電時におけるCu₂Sの結晶構造変化を解析することにより、充放電時の電極上で起きる電気化学反応メカニズムを明らかにした。この他に、バナジウム酸化物の合成およびそのリチウム二次電池特性に就いても検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現状のリチウムイオン二次電池のさらなるエネルギー密度の改善に貢献できると共に、開発されたCu_xSyはリチウム硫黄電池の正極材料としても期待できることから、エネルギー密度を飛躍的に改善できる革新的蓄電池の実現の可能性を明らかにすることが出来た。それらの成果は、最終的に電気自動車やハイブリッド車の世の中への普及を促進させるものであり、低炭素社会の構築に大きく貢献できると期待できる。

研究成果の概要(英文)：We investigated the synthesis conditions of metal sulfides and clarified the optimum synthesis conditions by using spray pyrolysis method and also spray pyrolysis method and powder technology. Moreover, the obtained material was made into the positive electrode active material, the half cell which used metallic lithium for the negative electrode was produced, and the battery characteristic was clarified. Furthermore, using carbon paper as a current collector, AC impedance measurement, cyclic voltammetry measurement, charge / discharge cycle characteristics, Exsitu X-ray diffraction measurement, and analysis of the crystal structure change of Cu₂S during charge / discharge, charge / discharge We clarified the electrochemical reaction mechanism that occurs on the hour electrode. Besides this, the synthesis of vanadium oxide and its lithium secondary battery characteristics were also studied.

研究分野：化学工学

キーワード：リチウムイオン二次電池 リチウム硫黄電池 金属硫化物正極 噴霧熱分解法 エアロゾル ナノ構造材料 ナノ複合体材料 蓄電池

1. 研究開始当初の背景

我が国におけるエネルギー供給の安定化・効率化、地球温暖化問題(CO₂)の解決、さらには低炭素社会の構築において、風力発電や太陽光発電のような再生可能エネルギーの導入や電気自動車等の次世代クリーンカーの開発、普及に取り組むことは極めて重要である。しかしながら、これらの開発、普及においてキーとなっているのが二次電池である。ところで、現状のリチウムイオン二次電池のセル当たりのエネルギー密度は 100 Wh/kg 程度と小さく、再生可能エネルギーやクリーンカーの本格的導入に向けてリチウムイオン二次電池に代わる革新的蓄電池の開発が求められている。特に、電気自動車の実用化を考えた場合、現状のリチウムイオン二次電池では、一回の充電で 100 km 程度しか走行できず、現状の電池の 5 倍以上のエネルギー密度を有する蓄電池の開発が求められている。そこで申請者は、負極材料に SiO_x、正極材料に Li₂S、電解液に非水系電解液を用いた新規な蓄電池系(リチウムイオン硫黄二次電池: **図1参照**)を提案する。この電池系では、最終的にセル当たりのエネルギー密度が現状の 5 倍以上のエネルギー密度を得ることができる。

ところで、リチウムイオン硫黄電池に用いられる正極材料は Li₂S であるが、この材料は電子およびイオン導電性が極めて低く、さらに、大気中に暴露すると水分と反応して硫化水素を発生する危険性もある。これまで、リチウムイオン硫黄二次電池に関する研究は殆ど行われていない。その理由は前述した問題が解決されていない点、さらには、この正極材料に見合う高容量負極材料が最近まで見出されていなかった点にある。それ故、これまで硫黄を正極材料としたリチウム金属硫黄電池に関する研究が多く報告¹⁻⁶⁾されている。このリチウム(金属)硫黄電池¹⁻³⁾においては、負極にリチウム金属、或いはリチウムと他の金属の合金を用いることが想定されているが、安全性の問題から液体の電解液を用いる限り、このような電池の実用化は困難である。さらに、硫黄自体も電子導電性(5 x 10⁻¹⁸ S cm⁻¹)¹⁾およびイオン導電性(10⁻¹⁵ cm² s⁻¹)²⁾が極めて低い。最近、この問題を解決するために、硫黄をメソポーラスカーボンに含浸させる方法⁴⁾や導電性ポリマーと複合化させる方法^{5,6)}が提案されているが、電極内に含まれている硫黄(活物質)の含有量が 50 wt. %程度と少ない。従って、セル当たりのエネルギー密度を考えると、そのようなアプローチは電池の高エネルギー密度化の問題の本質的な解決にはなっていない。

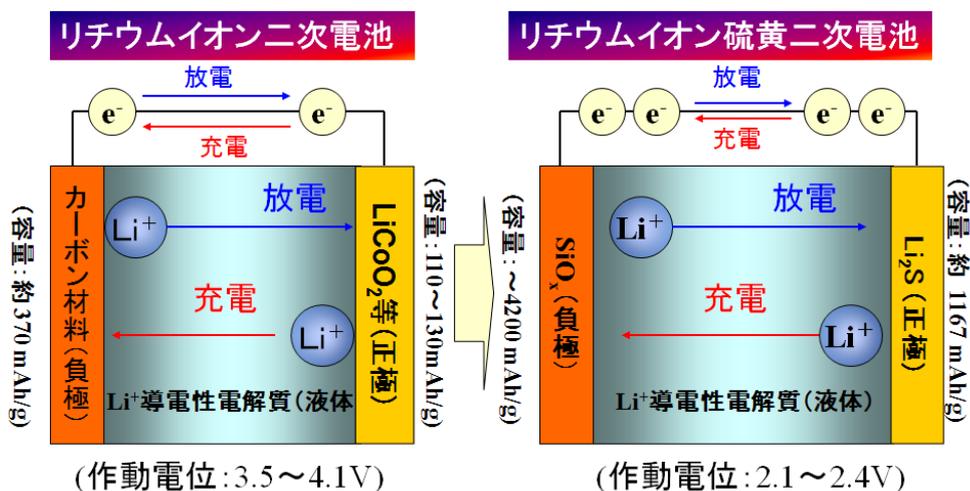


図1 革新的蓄電池の構成

<参考文献>

- 1) M.-K. Song, E. J. Cairns, Y. Zhang, *Nanoscale*, **5**(2013) 2186-2204. (Review article)
- 2) Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.*, **42**(2013) 3018-3032. (Review article)
- 3) P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon, *Nature Mater.*, **11**(2012) 19-29. (Review article)
- 4) D. Li et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**(2013)2208-2213.
- 5) Y. Zhang et al., *J. Mater. Chem. A*, **1** (2013) 295-301.
- 6) Y. Zhang et al., *J. Power Sources*, **208** (2012) 1-8.

2. 研究の目的

本研究では、噴霧熱分解法により遷移金属硫化物(Cu_xS_y)を合成し、その物理特性、および電気化学特性を明らかにする。加えて、研究代表者がこれまでに開発してきた独自の合成手法を用いて、この材料のナノ粒子化および導電性物質とのナノ複合化による、電極材料としての電子およびリチウムイオン導電性、さらには化学的安定性を明らかにする。さらに、他の酸化物系の材料(V_2O_5)についても検討を行う。

3. 研究の方法

本研究は、まず、低温噴霧熱分解法を用いて組成の均一な目的物質の前駆体を合成し、これを3% H_2 + N_2 雰囲気中で焼成することで目的物質である Cu_xS_y を得る。合成された目的物質は、高エネルギー分解能型高速X線検出器を装備したX線回折装置による結晶構造解析、ラマン分光分析、オージェ電子分光分析、FT-IR、SEM、TEMによるその表面および界面の構造解析を行う。また、合成した材料を正極材料として、負極に金属リチウムを用いたハーフセルを作製し、交流インピーダンス測定、サイクリックボルタンメトリー測定、正極の導電率測定、充放電サイクル試験を行うことにより、合成した試料の物理特性および電気化学特性を明らかにする。

前述の検討で明らかとなった最適組成について、低温噴霧熱分解法により目的物質の前駆体を得て、それを、湿式ボールミルを用いてナノスケールまで微細化し、同時に導電性物質と複合化し、焼成することにより、 Cu_xS_y と導電性物質とのナノ構造・ナノ複合体を合成する。さらに、合成した材料の物理特性および電気化学特性の評価を行い、その結果を材料合成にフィードバックさせることで、最終的に、電気化学特性に優れた新規硫黄系正極材料の開発を行う。

4. 研究成果

<平成27年度研究成果>

原料塩として硝酸銅三水合物とチオ尿素を用い、CuとSのモル比の異なる原料を調製し、噴霧熱分解法により Cu_2S の合成を様々な噴霧熱分解温度で行った。さらに、必要に応じて、その後、二次焼成を行った。その結果、噴霧熱分解温度が 400°C ~ 700°C の条件では、目的物質の量論比で調製した原料溶液から Cu_2S が合成できず、Cuと $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ の混合物が得られた。この原因は、合成段階でチオ尿素が Cu^{2+} と反応せずに熱分解してしまうことが原因だと考え、原料溶液に目的物質の量論比よりも過剰のS源(チオ尿素)を溶解させ、 Cu_2S の合成を試みた。その結果、 400°C で噴霧熱分解した試料を 460°C で2時間、焼成することで化学量論組成の Cu_2S の合成に成功した。

そこで、この試料を正極活物質として、負極に金属リチウムを用いたハーフセルを作製し、充放電試験を行った。その結果、0.1Cの充放電速度において、理論容量の99%に相当する335mAh/gの初期放電容量を得ることが出来た。しかしながら、集電体としてAl箔を用いた場合では、30サイクル以降、サイクル劣化が見られた。そこで、集電体として銅箔を用いて、電池性能評価を行ったところ、サイクル特性を改善することが出来た。さらに、この原因を解明するために、充放電後の電極のX線回折を測定し、電極内での電気化学反応の予測を試みた。

また、金属硫化物以外に、多孔質ナノ構造 V_2O_5 の合成も試みた。この合成には、バナジウムの出発原料であるメタバナジン酸アンモニウムを用い、これを蒸留水に溶解させ、噴霧熱分解法により合成を行った。その結果、原料溶液に硝酸アンモニウムを添加することで、50~200nm程度の細孔を有する多孔質ナノ構造 V_2O_5 の合成に成功した。

<平成28年度研究成果>

化学量論組成の Cu_2S (理論容量:337mAh/g)を噴霧熱分解法により合成し、集電体としてカーボンペーパーを用い、交流インピーダンス測定、サイクリックボルタンメトリー測定、充放電サイクル特性の測定を行った。さらに、Ex situ X線回折測定を行い、充放電時における Cu_2S の結晶構造変化を解析することにより、充放電時の電極上で起きる電気化学反応メカニズムを明らかにした。また、集電体として銅箔を用いて、同様な解析を行うことで、 Cu_2S 正極活物質の電気化学特性に対する集電体(銅箔、アルミ箔、およびカーボンペーパー)の影響を明らかにした。

硫化銅正極としてさらに高容量が期待されるCuS(理論容量:560mAh/g)についても、噴霧熱分解法を用いて、原料溶液組成、噴霧熱分解温度および焼成温度を変えて行い、化

学量論組成の CuS が合成できる条件を明らかにした。

また、前年度において合成に成功した球状多孔質ナノ構造 V_2O_5 を用いて、それと硫黄と炭素を遊星ボールミルで混合し、その後水熱合成用の反応器にそれらを充填し、100 から 200°C で加熱することで、硫黄/炭素/球状多孔質ナノ構造 V_2O_5 の複合体正極を合成し、その電池特性についても検討した。その結果、熱処理プロセスで V_2O_5 の細孔内に硫黄が含浸することが明らかとなり、このような硫黄/炭素/球状多孔質ナノ構造 V_2O_5 の複合体正極は、球状多孔質ナノ構造 V_2O_5 を添加していない正極材料と比較して、サイクル特性に優れていることを明らかにした。

<平成 29 年度研究成果>

噴霧熱分解法とその後の焼成操作により、化学量論組成の CuS が得られる合成条件をさらに探索した。その結果、3%水素を含む窒素雰囲気下で、400°C で噴霧熱分解し、その後、同様の雰囲気中で 150°C、1 時間、焼成することで化学量論組成の CuS が合成できることを明らかにした。また、これを正極活物質として、負極に金属リチウムを用いたハーフセルを作製し、合成した材料のリチウム二次電池特性を評価したところ、0.1C の充放電速度において、約 460 mAh/g の初期放電容量が得られることを明らかにした。しかしながら、約 15 サイクル後に、充電時に生成する多硫化物の電解液への溶出によると思われるサイクル特性の悪化が明らかとなった。そこで、この問題を解決するために、正極とセパレータの間にカーボンペーパーを挿入したところ、1C の充放電速度の条件で、200 サイクルまで良好なサイクル特性を得ることができた。さらに、様々なカットオフ電位で充放電し、その後、セルを分解し電極の粉末 X 線回折を測定することで、CuS の電極内での酸化還元反応を解明することも試みた。

<平成 30 年度研究成果>

過去 3 年間の研究で当初の目的をほぼ達成することが出来たので、平成 30 年度は、マイクロ波加熱水熱合成法を用いて硝酸銅とチオ尿素、および硫酸銅とチオ硫酸ナトリウムからの化学量論組成の CuS の合成条件を探索した。

その結果、硝酸銅 0.1 mol/L とチオ尿素 0.2 mol/L を蒸留水に溶解させた原料溶液を、200°C、1 時間、マイクロ波加熱処理を行うことで、目的物質が得られることを明らかにした。また、この材料のリチウム二次電池特性を調べたところ、集電体としてカーボンコート Al 箔を用いた場合、0.1C の条件で理論容量の約 71% に相当する 396 mAh/g の放電容量を得ることが出来た。しかしながら、5 サイクル後の容量が、初期容量の半分程度まで減少し、サイクル特性に問題があることを明らかにした。

硫酸銅とチオ硫酸ナトリウムからの CuS のマイクロ波加熱水熱合成では、硫酸銅 0.1 mol/L とチオ硫酸ナトリウム 0.1 mol/L を蒸留水に溶解させた原料溶液を 150°C で 1 時間、マイクロ波加熱処理を行うことで、目的物質を合成することが出来た。また、この材料のリチウム二次電池特性を調べたところ、集電体としてカーボンコート Al 箔を用いた場合、0.1C の条件で理論容量の約 87% に相当する 486 mAh/g の放電容量を得ることが出来た。さらに、集電体として銅箔を用いた場合、初期容量は 370 mAh/g であったが、良好なサイクル特性を示した。さらに、市販のアセチレンブラックを強酸で表面処理して親水性にし、原料溶液に分散し、最終的に CuS/炭素複合体の合成も試みた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- (1) L. Kong and I. Taniguchi, "Correlation between Porous Structure and Electrochemical Properties of Porous Nanostructured Vanadium Pentoxide Synthesized by Novel Spray Pyrolysis," *J. Power Sources*, **316**, 36-44 (2016). (査読有)
- (2) G. Kalimuldina and I. Taniguchi, "Synthesis and Electrochemical Characterization of Stoichiometric Cu_2S as Cathode Material with High Rate Capability for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Power Sources*, **331**, 258-266 (2016). (査読有)
- (3) G. Kalimuldina and I. Taniguchi, "High Performance Stoichiometric Cu_2S Cathode

- on Carbon Fiber Current Collector for Lithium Batteries,” *Electrochim. Acta*, **224**, 329–336 (2017). (査読有)
- (4) L. Kong and I. Taniguchi, ” Electrochemical Properties of Porous Nanostructured Vanadium Pentoxide as Cathode for Lithium Ion Batteries,” *Mater. Lett.*, **190**, 266–269 (2017). (査読有)
 - (5) G. Kalimuldina and I. Taniguchi, ” Electrochemical Properties of Stoichiometric CuS Coated on Carbon Fiber paper and Cu Foil Current Collectors as Cathode Material for Lithium Batteries,” *J. Mater. Chem. A*, **5**, 6937–6946 (2017). (査読有)
 - (6) G. Kalimuldina and I. Taniguchi, ” Electrochemical Characterization of Non-stoichiometric Cu_2S_x Cathode for Lithium Batteries,” *J. Solid State Electrochem.*, **21**, 3057–3063 (2017). (査読有)
 - (7) L. Kong and I. Taniguchi, ” Synthesis and Characterization of Sulfur/Carbon/Porous Nanostructured V_2O_5 Composite Cathodes for Lithium Sulfur Batteries,” *Advanced Powder Technology*, 1411–1417 (2017). (査読有)

[学会発表] (計 15 件)

- (1) Long Kong, Izumi Taniguchi, Synthesis of Porous V_2O_5 by Spray Pyrolysis and Its Applications for Rechargeable Lithium Battery, 第 56 回電池討論会講演要旨集, 3A26 (2015).
- (2) Long. Kong, Izumi Taniguchi, Spray Pyrolysis Synthesis of Porous V_2O_5 Cathode Material of Rechargeable Lithium Battery, 化学工学会第 80 年会研究発表講演要旨集, B321 (2015).
- (3) G. Kalimuldina and I. Taniguchi, ” Spray Pyrolysis Synthesis of Cu_2S as Cathode Material for Rechargeable Lithium Battery,” 9th Asian Aerosol Conference, Abstract Number B204, Kanazawa, Japan, Jun. 24–27 (2015).
- (4) L. Kong and I. Taniguchi. Synthesis and Characterization of Porous V_2O_5 by Spray Pyrolysis and Its Applications in Rechargeable Lithium Batteries,” 9th Asian Aerosol Conference, Abstract Number B205, Kanazawa, Japan, Jun. 24–27 (2015).
- (5) Gulnur Kalimuldina, Izumi Taniguchi, Synthesis and Characterization of Cu_2S Electrode for Lithium Batteries, 電気化学会第 82 回大会講演要旨集, 3I06 (2015)
- (6) Long Kong, Izumi Taniguchi, Synthesis of Sulfur/Carbon/Porous Nanostructured V_2O_5 Composite Cathode for Lithium Sulfur Batteries, 化学工学会第 48 回秋季大会研究発表講演要旨集, X119 (2016).
- (7) Gulnur Kalimuldina, Izumi Taniguchi, Preparation of CuS by Spray Pyrolysis and its Electrochemical Properties, Proceeding of the 57th Battery Symposium in Japan, Paper Number 2H02, November 29–December 1, Chiba (2016).
- (8) L. Kong and I. Taniguchi, ” Synthesis and Characterization of Sulfur/Carbon/ V_2O_5 Nanocomposite Cathode for Lithium Ion Batteries,” 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit, Paper Number EE4. 3. 31, Phoenix, Arizona, USA, Mar. 20–Apr. 1 (2016).
- (9) L. Kong and I. Taniguchi, ” Physical and Electrochemical Characterizations of Porous Nanostructured V_2O_5 Particles Prepared by Novel Spray Pyrolysis,” 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit, Paper Number EE6. 3. 11, Phoenix, Arizona, USA, Mar. 20–Apr. 1 (2016).
- (10) I. Taniguchi and L. Kong, “Electrochemical Study on Additive Effect of Porous V_2O_5 to Sulfur/Carbon Composite Cathode,” 18th International Meeting on Lithium Batteries, Abstract Number 376, Chicago, Illinois, USA, Jun. 19–24 (2016).
- (11) G. Kalimuldina and I. Taniguchi, “Synthesis of Stoichiometric Cu_2S by Spray Pyrolysis Followed by Heat Treatment and Its Electrochemical Properties,” 18th International Meeting on Lithium Batteries, Abstract Number 481, Chicago, Illinois, USA, Jun. 19–24 (2016).
- (12) G. Kalimuldina and I. Taniguchi, ” Electrochemical Characterization of Cu_2S Cathode Prepared by Spray Pyrolysis with Heat Treatment,” Pacific Rim Meeting

on Electrochemical and Solid-State Science, Abstract Number 61, Honolulu, Hawaii, USA, Oct. 2-7(2016).

- (13) G. Kalimuldina and I. Taniguchi, " Electrochemical Properties of CuS Cathode Material for Lithium Rechargeable Batteries Prepared by Spray Pyrolysis," Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, Abstract Number 69, Honolulu, Hawaii, USA, Oct. 2-7(2016).
- (14) I. Taniguchi and K. Long, " Electrochemical Properties of Porous V₂O₅/Sulfur/Carbon Composite Electrode Prepared Using a Combination of Aerosol and Powder Technologies," Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, Abstract Number 153, Honolulu, Hawaii, USA, Oct. 2-7(2016).
- (15) L. Kong and I. Taniguchi, " Electrochemical Properties of Porous V₂O₅/Sulfur/Carbon Composite Electrode Prepared Using a Combination of Aerosol and Powder Technologies, " ECS transaction, 75, 165-190(2017).

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：なし

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：Kong Long

ローマ字氏名：Kong Long

研究協力者氏名：Kalimuldina Gulnur

ローマ字氏名：Kalimuldina Gulnur

※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。