

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2022

課題番号：18K04949

研究課題名（和文）遷移金属硫化物の電析およびエネルギーデバイスに向けた構造制御

研究課題名（英文）Electrochemical Deposition and Structural Control of Transition Metal Sulfide for Various Energy Devices

研究代表者

池田 慎吾（IKEDA, Shingo）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主任研究員

研究者番号：60511152

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：簡便で低コストな製造法として電析法により硫化モリブデン薄膜を成膜する手法を新たに確立した。得られた硫化モリブデン薄膜はリチウムイオン電池やナトリウムイオン電池用正極として、現行の正極材料であるコバルト酸リチウムの実効容量を上回る容量特性を示した。特に、リチウムイオン電池用正極としては繰り返し充放電や高速充放電に対する安定性にも優れていた。さらに、硫酸水溶液中における電気分解による水素発生電極触媒としても有用性が示されるなど、本研究課題で作製した硫化モリブデン薄膜は種々のエネルギーデバイスにおける要素部材として応用が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高容量・高機能化が求められるリチウムイオン電池をはじめとする種々のエネルギーデバイスの要素部材への応用を目指し、金属硫化物という新素材に着目した。その製造方法として、通常は用いられない電気化学的な手法を使うことで、新奇な組成、構造、特性を発揮する薄膜を得ることに成功した。新たな手法によって作製された金属硫化物が優れた電池の材料として性能を発揮することを見出した点に学術的意義が認められ、将来的に高性能な電池の開発に応用される可能性がある点で社会的意義も大きいと考えている。

研究成果の概要（英文）： We have investigated a new method for depositing molybdenum sulfide thin films using anodic electrodeposition as a simple and low-cost manufacturing technique. The obtained molybdenum sulfide thin films exhibited capacity characteristics surpassing the effective capacity of current cathode materials, such as lithium cobalt oxide, for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries. In particular, they demonstrated excellent stability in terms of repeated charge-discharge cycles and high-rate charging and discharging for lithium-ion battery cathodes. Furthermore, the molybdenum sulfide thin films produced in this research project have shown utility as hydrogen evolution electrode catalysts through electrolysis in sulfuric acid aqueous solution, indicating their potential application as component materials in various energy devices.

研究分野：主に電気化学的手法を中心とした材料合成、表面処理、表面分析

キーワード：硫化モリブデン リチウムイオン電池 正極材料 電析 エネルギーデバイス 水素製造

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、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化対策の一環として効率的な電気エネルギーの利用や Society 5.0 の実現に向けて電気自動車やドローン、ウェアラブル端末などへの用途展開を目的とし、リチウムイオン二次電池のさらなる高容量化、高エネルギー密度化が求められている。リチウムイオン二次電池の高容量化に向けては、現行の正極材料（コバルト酸リチウムなど）や負極材料（黒鉛）に代わる高容量電極材料が必要である。正極材料としては、硫黄が最大の理論容量を示すことが知られているが、その充放電過程で生成する多硫化リチウムが電解液中に溶解することに起因する低いサイクル安定性の克服が課題とされていた。これに対し、遷移金属硫化物は古くから一次電池の正極材料として実用化された実績を有するなど、比較的高い容量を有するものが多く、充放電機構が主として Li^+ イオンの挿入・脱離反応であることから、サイクル安定性にも優れることが期待される材料として再び注目を集めている。

また、遷移金属硫化物は水の電気分解における水素発生電極触媒としても有用性が見出されるなど種々のエネルギーデバイスの要素部材として期待され始めている。

2. 研究の目的

遷移金属硫化物は、メカニカルミリングなどの手法により硫黄含有量を増大させると、金属硫化物の結晶構造が非晶質化するとともに Li^+ イオン容量が増大する傾向が報告される¹⁾、組成や構造に応じて電極特性が変化するという興味深い性質を示す。遷移金属硫化物の作製方法としては、熱分解法やメカニカルミリングなどが主流であるが、本研究では、エネルギー効率が高く、簡便な製法として電析法による遷移金属硫化物の製膜を目指した。遷移金属硫化物としては硫化モリブデンに着目し、硫化モリブデン皮膜をアノード電析法により 1 ステップで作製する方法²⁾について検討し、析出皮膜の構造や物性に及ぼす電析条件の影響を明らかにすることを目的とした。析出皮膜の物性としては、主としてリチウムイオン二次電池の正極特性を評価し、加えて水素発生電極触媒としての特性についても評価することとした。

3. 研究の方法

アノード電析について、テトラチオモリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$) および硝酸リチウム (LiNO_3) をそれぞれ 0.02 M、0.5 M となるように混合した水溶液を電析浴とした。作用極には FTO ガラス基板または Au スパッタを施した Al 箔を用いた。対極には Pt めっき Ti 板を用い、浴温 50 °C にて一定電流密度 (0.25 mA/cm²) でアノード電析を行った。析出膜の付着量は、電析前後における試料基板の重量変化から算出した。析出膜の組成は波長分散型蛍光 X 線分析および ICP-AES 測定結果から決定した。析出膜の構造はラマン分光測定、XRD、SEM により評価した。

得られた電析膜を作用極（正極）、対極（負極）に Li 箔、電解液に重量比 1:1 で混合した LiTFSA (Lithium-bis-trifluoromethanesulfonylamide) -G4 (Tetraglyme) を用い、超低湿度環境（水分濃度約 10 ppm 以下）のドライチャンバー内で密閉系のハーフセルを作製した。作製した電池は 30 °C の恒温下にて、カットオフ電位 1.5-3.0 V (vs. Li/Li^+)、所定の電流密度で充放電試験を行った。

水素発生電極触媒特性の評価については、同様のアノード電析でグラッシーカーボン上に析出させた硫化モリブデンを作用極とし、硫酸水溶液中で還元方向に電位走査を行った時の還元電流の挙動により評価した。

4. 研究成果

(1) 硫化モリブデンのアノード電析

図1にアノード電析時の通電量と電析電位の関係を示す。通電量の増大に伴い、作用極表面の電位が卑な方向に増大した。これは硫化モリブデンの析出に伴い、作用極表面の抵抗が増大することによるものと考えられる。通電量が 1.0 C/cm^2 を超えると、析出皮膜の剥離が認められる場合があったことから、通電量 0.2 C/cm^2 を電析の標準条件とした。標準条件で電析した試料の外観写真および断面 SEM 像を図2に示す。基板上に平滑で緻密な膜が形成されていることがわかる。膜厚は約 $0.8 \mu\text{m}$ であり、皮膜の平均析出重量が約 $200 \mu\text{g/cm}^2$ であったことから、密度は約 2.5 g/cm^3 と見積もることができる。この値は、二硫化モリブデン (MoS_2 : 5.1 g/cm^3)、三硫化モリブデン (MoS_3 : 3.2 g/cm^3) の密度よりも低い値であることから、析出した皮膜は、これらよりも硫黄含有量が高く、 Li^+ の吸蔵サイトがより大きくなっている可能性が示唆された。波長分散型蛍光 X 線分析、ICP-AES 測定、ラマン分光測定、ならびに XRD 測定を行った結果、通電量 0.2 C/cm^2 で電析した試料は S/Mo 比が約 4 であり、非晶質構造を有することがわかった。以上の結果から、本手法により作製した硫化モリブデン薄膜は、非晶質構造の MoS_4 であることが明らかとなった。アノード電析の条件として、支持電解質の種類、電析電位、電流密度、電析温度などを変化させた結果、電析皮膜が正常に析出する範囲においては、これらの電析条件に対する依存性はほとんどないことが明らかとなった。

(2) リチウムイオン電池正極特性評価

標準条件で作製した硫化モリブデン (MoS_4) 薄膜を正極に用い、CR2032 サイズのコイン型電池を作製して測定した充放電曲線を図3に示す。充放電時の電流密度は、皮膜重量あたり 350 mA (1 サイクル目のみ 70 mA) として充放電を繰り返した。およそ $2 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 付近にプラトーを有する遷移金属硫化物に典型的な充放電曲線が得られている。初期の充放電容量は約 550 mAh/g を示しており、 MoS_4 一分子に対して 4.6 当量の Li^+ イオンが吸蔵・放出されている計算となる。高速充放電特性を評価するために、充放電時の電流密度を、 $350 \sim 7000 \text{ mA/g}$ の範囲で 5 サイクル毎に変化させ、充放電容量を評価した結果 (充放電レート特性) を図4に示す。3500

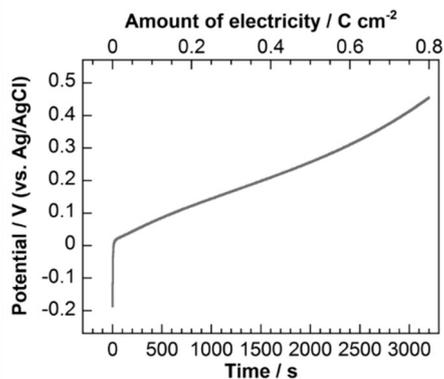


図1 作用極(Au スパッタ Al 箔)の表面電位に及ぼすアノード電析時間の影響

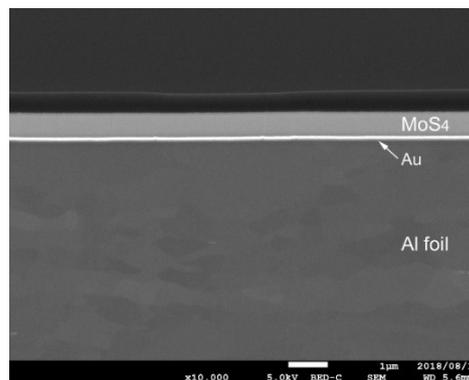
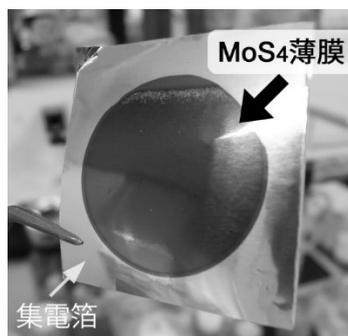


図2 Au スパッタ Al 箔上に析出した硫化モリブデン薄膜の外観写真(上)および CP 加工後断面の反射電子像(下)

mA/gにおいても、初期の容量 (540 mAh/g) の 77%、7000 mA/g の高速充放電においても現行材料の LiCoO₂ の実効容量 (約 150 mAh/g) を上回る容量を示した。レート特性試験に後続して、350 mA/g で 100 サイクル、さらに 700 mA/g で 1000 サイクルの充放電試験を行った結果を図 5 および図 6 に示す。試験開始時の容量に比べて、徐々に充放電容量が低下しているものの、試験終了時において、それぞれ 475 mAh/g、147 mAh/g の容量を維持しており、高容量とサイクル安定性を両立できていることが示された。

(3) 全固体電池における正極特性評価

アノード電析により作製した MoS₄ 薄膜を正極に用い、対極に Li-In 合金、電解質に Li₃PS₄ ガラスセラミックス粉末³⁾の圧粉体を用いた全固体電池における充放電曲線を図 7 に示す。グライム系電解液を用いた液系電池の充放電曲線 (図 3) と比較して、充放電容量は 400 mAh/g 程度まで減少しているが、100 サイクルにわたり安定した充放電曲線が得られた。同じ全固体電池を用いて、充放電レート特性を評価した結果を図 8 に示す。7000 mA/g においても、初期容量 (360 mAh/g) の 60%、14000 mA/g の高速充放電においても 120 mAh/g を上回る容量を発揮した。これらの結果から、作製した MoS₄ 正極は、全固体電池においても高容量とサイクル安定性を両立し、高速充放電特性にも優れた性能を発揮することが明らかとなった。

硫化モリブデンは半導体的性質を示すことが知られており、本手法で作製した MoS₄ 電極も成膜時は高い抵抗を示している。しかしながら、本研究で作製した MoS₄ 正極は厚さ 0.8 μm 程度の薄膜であることから、充放電挙動に対して高い電気抵抗の影響は顕著には見られなかった。また、インピーダンススペクトル測定の結果からは、放電過程における MoS₄ への Li⁺ 挿入に伴い、電極の抵抗が顕著に低下することが明らかとなっており、Li⁺ イオンの挿入に伴って MoS₄ 中の非結合性の d 軌道の電子状

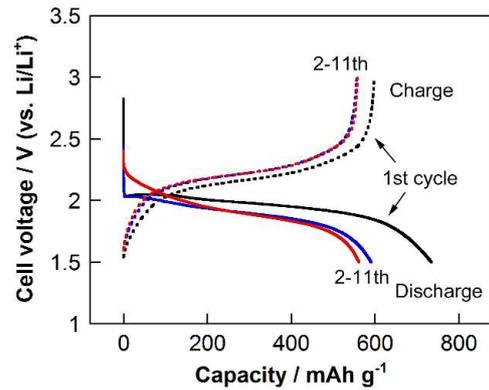


図 3 アノード電析により作製した MoS₄ 正極材料の充放電曲線 (1 サイクル目: 70 mA/g, 2-11 サイクル目: 350 mA/g)

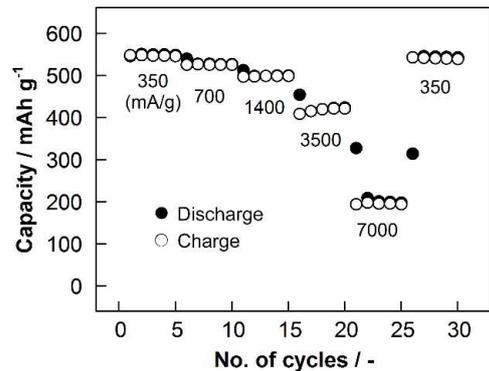


図 4 アノード電析により作製した MoS₄ 正極材料の充放電レート特性 (電流密度: 350-7000 mA/g)

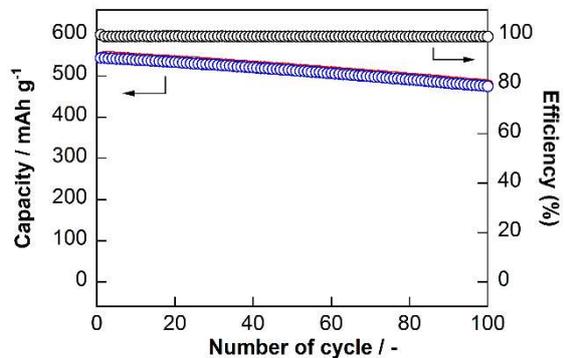


図 5 図 4 の充放電レート試験に後続して実施した充放電サイクル試験結果 (電流密度: 350 mA/g)

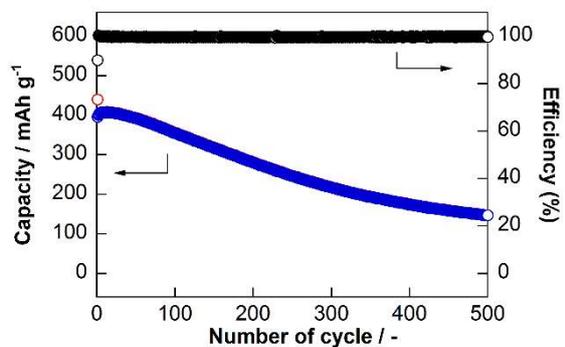


図 6 図 5 の充放電サイクル試験に後続して実施した充放電サイクル試験結果 (電流密度: 700 mA/g)

態が影響を受け、電気伝導性が大きく変化すると考えられる。これらの特長は充放電反応に対して有利に働くと考えられる。

(4) ナトリウムイオン電池正極特性評価

得られた硫化モリブデン皮膜のナトリウムイオン電池正極特性を評価した結果を図9に示す。現行のリチウムイオン電池用正極材料のLiCoO₂の実効容量(約150 mAh/g)を上回る容量を示した。充放電時の電流密度の増大に伴い、充放電容量の低下、充電電位と放電電位の差が増大する傾向が認められたが、電析法により作製した硫化モリブデン薄膜がナトリウムイオン電池用正極としても動作することが新たに示された。

(5) 水素発生電極触媒特性評価

GC電極上にアノード電析法により作製した硫化モリブデン薄膜を用いて、硫酸水溶液中における電気分解による水素発生特性を評価した結果を図10に示す。Pt電極には及ばないまでも、良好な電極触媒特性を発揮することが示された。また、長時間電析すると触媒活性が損なわれることも明らかになったことから、水素発生触媒としては極薄膜の状態が有利であることが示唆された。

本研究課題の遂行により、アノード電析法によって非晶質のMoS₄薄膜を成膜することに成功した。作製したMoS₄薄膜は豊富なLi⁺吸蔵サイトによる電極容量の高さと、インターカレーションによる充放電機構を主体とした構造安定性の高さから、優れた電極特性が発揮されたものと考えられる。今後、薄膜型の全固体電池など、種々のエネルギーデバイスの要素部材としての応用が期待される。本研究課題で得られた成果は、外部に向けて積極的に発信する予定である。

<引用文献>

- 1) A. Sakuda, et al., J. Am. Chem. Soc., 139, 8796 (2017).
- 2) D. Bélanger, et al., J. Electroanal. Chem., 347, 165 (1993).
- 3) F. Mizuno, et al., Adv. Mater., 17, 918 (2005).

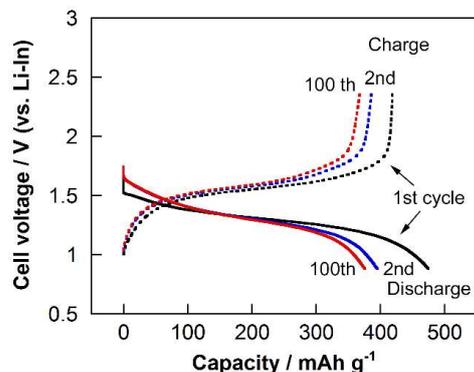


図7 全固体電池におけるMoS₄正極材料の充放電曲線(1サイクル目:70 mA/g, 2-100サイクル目:350 mA/g)

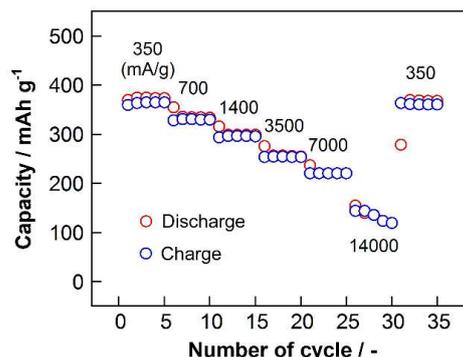


図8 全固体電池におけるMoS₄正極材料の充放電レート特性(電流密度:350-14000 mA/g)

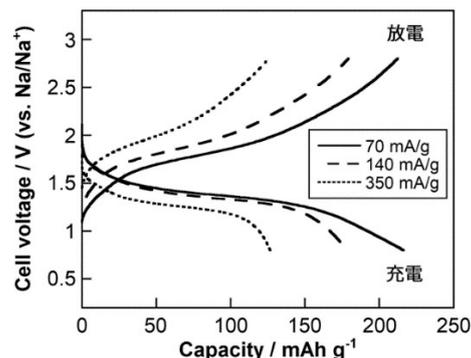


図9 Na⁺イオン電池におけるMoS₄正極材料の充放電曲線(電流密度:70-350 mA/g)

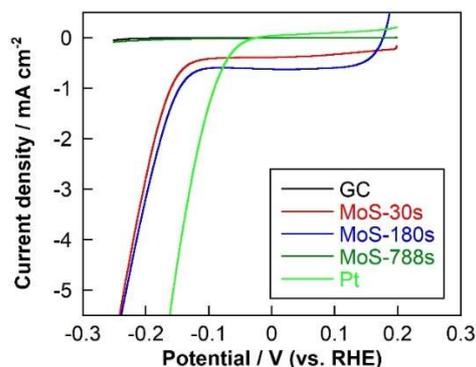


図10 Pt電極、GC電極およびGC電極上に成膜したMoS₄の硫酸水溶液中におけるカソード分極曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 池田慎吾、小林靖之
2. 発表標題 遷移金属硫化物の電析とエネルギーデバイスへの応用
3. 学会等名 2021年関西表面技術シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池田慎吾、小林靖之
2. 発表標題 遷移金属硫化物の電析とエネルギーデバイスへの応用
3. 学会等名 第22回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 池田慎吾、小林靖之、藤原 裕
2. 発表標題 水溶液からの遷移金属硫化物電析とリチウム二次電池への応用
3. 学会等名 2019年関西表面技術シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池田慎吾、小林靖之、西村拓海、星山康洋、藤原 裕
2. 発表標題 高容量とサイクル安定性を両立した非晶質多硫化モリブデン正極の電析
3. 学会等名 表面技術協会第138回講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田慎吾, 小林靖之, 藤原 裕
2. 発表標題 次世代リチウムイオン電池への応用に向けた硫化モリブデン薄膜の電析
3. 学会等名 第20回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田慎吾, 小林靖之, 星山康洋, 藤原 裕
2. 発表標題 電析法により作製した多硫化モリブデン薄膜のリチウム二次電池正極特性
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<ul style="list-style-type: none"> ・令和2年度大阪技術研テクノレポート（広報誌）p.11 ・地方独立行政法人大阪産業技術研究所電子材料研究部表面工学研究室紹介ホームページ https://orist.jp/kenkyu-bu/denshi-zairyo/sat/

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
研究分担者	小林 靖之 (KOBAYASHI Yasuyuki) (00416330)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・総括研究員 (84431)	

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
---------	---------