

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05678

研究課題名(和文)電子-イオン混合伝導性ポリ硫化炭素ナノシートの創出と全固体電池用正極材への応用

研究課題名(英文) Creation of Nanosheet Materials based on Poly(carbon monosulfide)s having Conduction Ionically and Electronically as a Positive-Electrode Active Material for Lithium-Ion Secondary Battery

研究代表者

金澤 昭彦 (KANAZAWA, Akihiko)

東京都市大学・理工学部・教授

研究者番号：80272714

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン二次電池用の新規な正極材料を目指して、二硫化炭素の電気化学反応および光化学反応から誘導されるポリ硫化炭素を配位子とする有機金属高分子錯体の合成法の確立、シート状縮合多環式共役構造の確認、電子-イオン混合伝導性の実証をとおして、ポリ硫化炭素ナノシート材料が充放電容量および充放電サイクル特性に優れた全固体電池用正極活物質として有望であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案するポリ硫化炭素ナノシート材料は、硫黄と導電性高分子の両性質(酸化還元応答性、電子伝導性)をもつだけでなく、リチウムイオン伝導性も示すことが期待できる。本研究成果により、理論電気容量の点で最有力である硫黄正極が抱える低い化学的安定性、高抵抗(絶縁性)といった難題を克服でき、エネルギー密度および急速充電性に優れた将来世代の硫黄正極リチウムイオン二次電池の開発研究に波及すると予想される。

研究成果の概要(英文)：In this study, nanosheets based on organometallic complexes with π -conjugated poly(carbon monosulfide)s as a ligand, which are derived from carbon disulfides by electrochemical or photochemical techniques, were found to act as a single-phase material showing significant conduction ionically and electronically originated from the polycyclic π -electron system. The poly(carbon monosulfide)-based nanosheet materials have been presented to become a promising candidate as a new class of the positive-electrode active materials for lithium-ion secondary battery.

研究分野：高分子合成化学、機能材料化学

キーワード：二硫化炭素 ポリ硫化炭素 ナノシート 電子-イオン混合伝導性 正極活物質 硫黄正極 リチウムイオン二次電池 全固体電池

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

現在、エネルギー政策の一環として全固体電池に関する研究開発が車載用途を中心として世界中で行われている。全固体電池は Li イオン電池の電解質を液体 (電解液) から固体に代えたものであり、実用化されると液漏れや発火の恐れがなくなり、電池寿命、電池容量、充電時間を大幅に改善できると期待されている。2010 年に国産で世界初の電気自動車量産販売が開始され、累計販売台数はグローバルで 30 万台を超えている。しかしながら、従来の内燃機関車と比較すると、一充電当たりの航続距離が短く (約 400 km (JC08 モード))、充電に長い時間 (急速充電時間: 30 分) を要するため、電池容量の増大や急速充電性の改善が強く求められている。これまでも Li イオン電池の体積エネルギー密度の向上や内部抵抗の低下について改善が進められてきたが、さらなる大幅な改善については理論的にも技術的にも限界が見えてきており、現状の液体電解質を用いた Li イオン電池では市場から要求される航続距離や急速充電性を実現することは非常に困難な状況にある。

そこで、次世代電気自動車向け蓄電池候補の 1 つとして、単体硫黄 S_8 や Li_2S などの硫黄正極を用いた全固体電池が挙げられる。硫黄正極全固体電池は従来の液体電解質を用いた Li イオン電池と比較して、電池システム体積当たりの充放電エネルギー容量を 2 倍以上にすることが理論的に可能で、液体電解質の代わりに Li イオン伝導性が高く、耐熱性の高い固体電解質を適用することにより、電池の内部抵抗を大幅に下げるとともに耐熱性の高い蓄電池にすることが可能である。その上、Li 以外のレアメタルの使用を大幅に削減することができるため、資源偏在による材料供給リスクや材料コストを大幅に低減できるメリットもある。ただし、現状の硫黄正極は電極それ自体の電気抵抗が高いため、全固体電池が潜在的に有する急速充電性が発現できないという欠点があり、現状の Li イオン電池よりも充電に長い時間を要する。これは正極活物質である硫黄が絶縁体であり、電極反応に関与する電子や Li イオンの伝導性を硫黄自体がほとんど有していないことから、充放電に伴う電極反応抵抗が高いことに起因する。これまでに世界中の研究グループによって硫黄正極の低抵抗化が試みられてきたが、顕著な改善をもたらす結果は未だに得られていない。硫黄正極の電極抵抗を大幅に低下できる技術が確立され、急速充電性に優れた硫黄正極全固体電池が実現すれば、従来の内燃機関自動車を凌駕する電気自動車の実現が大きく近づくと考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、汎用有機溶媒である二硫化炭素から誘導される炭素と硫黄が 1:1 の化学量論的組成からなるポリ硫化炭素を基幹材料として、それらの合成検討と物性評価をとおして硫黄 (電池活物質)、カーボン (導電助剤)、Li イオン伝導体 (固体電解質) などの複数の役割を併せもつ電子-イオン混合伝導性ポリ硫化炭素を創出し、全固体電池用正極材としての潜在性能を検証することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究は、次に示す研究計画にしたがって行った。

- (1) ポリ硫化炭素の高効率合成法の確立 (電解重合法の確立)
- (2) ポリ硫化炭素合成における反応条件とキャラクタリゼーションとの相関性 (純度、分子量、構成組成比、材料構造)
- (3) ポリ硫化炭素の基礎物性評価 (電子伝導性、Li イオン伝導性、酸化還元特性)
- (4) 全固体電池の試作 (合剤組成・作製法の最適化検討)
- (5) 試作電池の性能評価 (充放電容量、レート特性、サイクル特性、電極抵抗、急速充電性、温度特性)

4. 研究成果

(1) 自己ドーパ型ポリ硫化炭素の開発

ポリ硫化炭素の電子伝導性の向上および錯形成能に関する知見を得るために、二硫化炭素 (CS_2) の電解重合挙動に及ぼす支持電解質の影響について検討した。まず、第四級アンモニウム塩である過塩素酸テトラブチルアンモニウム (TBAP) を支持電解質に用いた CS_2 単独での電解重合挙動について検討を行った。 CS_2 のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定の結果、 -2.7 V 付近に還元波が観察されたことから CS_2 が還元を受けることを確認した。次いで、二電極定電位法 (4.5 V, 24 h) にて CS_2 の電解重合を行い、反応終了後メタノールを用いた再沈殿にて生成物を回収した。赤外分光法 (IR 測定) の結果、 π 共役構造 (拡張 π 共役系) とジスルフィド結合を有していることから、生成物は一硫化炭素 (CS) をモノマーユニットとする π 共役ポリ硫化炭素と同定された。また、X線光電子分光法 (XPS 測定) により元素組成を調べた結果、電解重合ポリ硫化炭素は N 元素を数% 含んでいることが明らかとなった。これは、支持電解質として用いた TBAP 中のアンモニウムイオンがドーパントとして生成物中に共存することを示唆する。そこで、得られ

た電解重合ポリ硫化炭素の加圧造粒処理した圧粉成形体を調製し、四探針法により電気伝導性を評価したところ、 $\sim 10^{-6}$ S/cm の伝導率を示した。以上の結果から、電解重合によって得られるポリ硫化炭素は、ドーパント添加型の導電性高分子であることが明らかとなった。

電解重合ポリ硫化炭素の熱重量 (TG) 測定の結果、200 \sim 500 $^{\circ}$ C 付近にかけて多段階的な重量減少が観察された。走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて熱処理サンプルの表面構造の観察を行った。低温熱処理サンプルからは、鋭角な粒子形状、積層構造および六角板状 (シート状) 構造が確認できた。また、熱処理温度の上昇に伴い湾曲した粒子形状への変化がみられた。さらに、粉末 X 線回折 (XRD) 測定およびラマン分光分析 (Raman 測定) によりグラファイト状の結晶構造の存在が明らかとなり、自己ドーパ型ポリ硫化炭素がシート状縮合多環式 π 共役系を形成することが示唆された。

(2) ポリ硫化炭素を配位子とする有機遷移金属高分子錯体の開発

前述の結果を踏まえて、ポリ硫化炭素の金属錯体化に関する検討を行った。例えば、酢酸銅 (II) を支持電解質に用いて CS_2 の電解重合を行うと、ポリ硫化炭素のチオラートアニオン ($-\text{S}^-$) が銅イオン (Cu^{2+}) に配位した有機遷移金属高分子錯体が得られることがわかった。四探針法により電気伝導性を調べた結果、銅錯体は前述のアンモニウム錯体より 2 桁高い伝導率 ($\sim 10^{-4}$ S/cm) を示した。また、熱安定性の向上ならびに高次構造 (板状ナノ粒子からなるナノ多孔構造) の形成が確認できた。ポリ硫化炭素の遷移金属錯体化は、電気化学的特性および酸化還元応答性を損なうことなく π 共役系の拡張を実現するのに有効な手段であることが明らかとなった。

(3) ポリ硫化炭素を基盤とする π 共役複素環リチウム錯体の開発

金属錯体化ポリ硫化炭素の構造物性相関に関する検討をとおり、電子-Li イオン混合伝導性材料を実現することを目的とした。まず、リチウム塩支持電解質 (LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ [LiFSI], $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ [LiTFSI]) を用いたポリ硫化炭素の電解合成について検討した。5 種類の異なる対アニオンを有する Li 塩支持電解質を用いて CS_2 の CV 測定を行った結果、全ての支持電解質において -2.5 V 付近に CS_2 由来の還元ピークが観測され、Li 塩支持電解質は CS_2 の還元反応に影響を及ぼさないことがわかった。次に、 CS_2 の電解重合を行い得られた生成物の同定を行った。IR 測定と Raman 測定にて分子構造を評価したところ、生成物はポリ硫化炭素の主鎖骨格由来の構造を有していることがわかった。また、XPS 測定を用いて Li^+ 自己ドーブについて調べたところ、支持電解質のものとは異なる Li のシグナルが観察された。さらに、 ^7Li -NMR 測定を行ったところ、支持電解質の Li とは異なるケミカルシフトが、0.04 ppm ほど高磁場側に観測された。これらの分光学的な測定結果から、得られたポリ硫化炭素には極性構造のリチウムチオラート ($-\text{SLi}$) ユニットが存在していることが明白である。

四探針法により電気伝導度を測定したところ、LiFSI を用いたポリ硫化炭素の伝導度が最も高く $\sim 10^{-4}$ S/cm を示し、それ以外は $\sim 10^{-5}$ S/cm であった。この値は、アンモニウム塩系支持電解質を用いた合成したポリ硫化炭素の値よりも、10 \sim 100 倍高い数値である。 Li^+ のドーブ率が 1 \sim 5% と低いにもかかわらず、高い電気伝導性が観察されたことになる。SEM 観察および XRD 測定による構造評価を行ったところ、ファイバー状の凝集体が見られ、幅 200 nm からなる細かい紐が絡み合ったような多孔質カーボン状構造が確認された。高い電気伝導性および特異的なナノ構造形成は、Li チオラートユニットからなる複素環 π 共役シートのスタッキングに基づくイオン伝導チャネル形成に起因すると考えられる。電気化学インピーダンス分光法 (EIS 測定) の結果は、Li チオラート化ポリ硫化炭素が電子-イオン混合伝導性を示すことを示唆する。

(4) Li イオン高含有率ポリ硫化炭素の新規合成法の開発

これまでに、 CS_2 は第三級ホスフィン (R_3P) と電荷移動錯体を形成し、この錯体に光照射するとホスフィンスルフィド ($\text{R}_3\text{P}=\text{S}$) と CS ラジカルが同時生成することがわかっている。この光化学反応において、CS ラジカルをモノマーとして利用するとポリ硫化炭素をえることができる。本研究では、 CS_2 と相溶しない水溶性トリス(ヒドロキシプロピル)ホスフィン [(PrOH) $_3$ P] を用いた、液液界面での基底状態錯形成挙動について検討し、界面光重合によるポリ硫化炭素の新合成法の確立を目指した。

(PrOH) $_3$ P 水溶液と CS_2 を接触させたところ、二層界面において電荷移動錯体の形成を確認した。また、構成比について化学量論的な手法によって調べた。錯体の会合比率を Job Plot にて評価したところ、(PrOH) $_3$ P : CS_2 = 1:2 錯体を形成することがわかった。次いで、この二層溶液に上層 [(PrOH) $_3$ P 水溶液] から紫外線照射したところ、液液界面が淡黄色から徐々に黒褐色へ変化した。黒色部分を吸収スペクトル測定したところ長波長側に原料にはない新たな吸収ピークが見られた。また、IR 測定の結果も合わせポリ硫化炭素の生成を確認した。以上より、この新しい光重合系の特徴は、 CS_2 自体に光照射することなく錯体のみを選択的に光励起でき効率的に反応を促進できる点である。

液液界面光重合の有効性が明らかとなったので、(PrOH) $_3$ P/ CS_2 二層溶液の上層 [(PrOH) $_3$ P 水溶液] に Li 電解質 (LiPF_6) を溶解させ、先述した同様の条件で光重合を試みた。紫外光照射とともに、透明な CS_2 層が褐色に変化した。反応終了後、 CS_2 層から回収した生成物を IR 測定、Raman 測定、XPS 測定に供した結果、Li 含有ポリ硫化炭素であることがわかった。 Li^+ の含有率は 10 \sim

15%に達し、電解合成系の10倍の値であった。また、SEM観察から、生成物が～100 nm厚の薄膜シートを形成していることが明らかとなった。

(5) ポリ硫化炭素ナノシート材料の全固体リチウムイオン二次電池用正極材への応用

固体電解質系の試作電池については、ポリ硫化炭素 50 wt%、固体電解質 40 wt%、ケッチェンブラック 10 wt%からなる正極合剤を調製し、直径 10 mm の電池を作製した。電池性能評価をとおして、ポリ硫化炭素の全固体電池正極材としての有効性を確認することができた（放電容量 700～1000 mAh/g、サイクル特性 100 回/容量保持率 90%、充放電クーロン効率～100%）。

以上、本研究において電子-イオン混合伝導性を示すポリ硫化炭素ナノシート材料を提案することができた。将来世代の硫黄正極固体電池用の導電性硫黄系活物質として、ポリ硫化炭素は高い潜在性能を秘めていることが明らかとなった。本研究成果により全固体リチウムイオン電池の実用化およびリチウムイオン二次電池の本格普及に向けた開発研究が加速されると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 金澤昭彦	4. 巻 70
2. 論文標題 ポリ硫化炭素を正極材とする高容量リチウムイオン電池の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 化学工業	6. 最初と最後の頁 58-63
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Kuroiwa Takashi, Kawauchi Yuto, Moriyoshi Ryutarō, Shino Hiroki, Suzuki Tatsuhito, Ichikawa Sosaku, Kobayashi Isao, Uemura Kunihiro, Kanazawa Akihiko	4. 巻 624
2. 論文標題 Biocompatible homogeneous particle formation via the self-complexation of chitosan with oleic acid and its application as an encapsulation material for a water-insoluble compound	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 126808 ~ 126808
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.colsurfa.2021.126808	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 KUROIWA Takashi, OKUYAMA Yaeko, KANAZAWA Akihiko	4. 巻 22
2. 論文標題 Improved Stability of the Palm Oil-in-Water Emulsion via the Surface Modification of Droplets with a Chitosan-Casein Complex Layer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japan Journal of Food Engineering	6. 最初と最後の頁 105 ~ 115
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11301/jsfe.21598	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 Kalidason Anchali, Saito Kaori, Nanbu Yuki, Sasaki Hideki, Ohsumi Rina, Kanazawa Akihiko, Kuroiwa Takashi	4. 巻 55
2. 論文標題 Biodegradable Crosslinked Chitosan Gel Microbeads with Controlled Size, Prepared by Membrane Emulsification-External Gelation and Their Application as Reusable Adsorption Materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN	6. 最初と最後の頁 61 ~ 70
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1252/jcej.21we061	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 Takashi Kuroiwa, Miki Ito, Yaeko Okuyama, Kanna Yamashita, and Akihiko Kanazawa	4. 巻 25(20)
2. 論文標題 Protein-Stabilized Palm-Oil-in-Water Emulsification Using Microchannel Array Devices under Controlled Temperature	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 4805-4820
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules25204805	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 金澤昭彦	4. 巻 72
2. 論文標題 高容量二次電池に向けたポリ硫化炭素系正極材の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 硫酸と工業	6. 最初と最後の頁 55-62
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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6件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 船越 伊久哉、黒河内 翔太、金澤 昭彦
2. 発表標題 チオ尿素系金属錯体液晶から誘導される可溶性ナノ金属硫化物半導体の発光特性
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田内 希、金澤 昭彦
2. 発表標題 二硫化炭素の光重合挙動に及ぼす第三級ホスフィンの添加効果
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長 友也、田内 希、金澤 昭彦
2. 発表標題 共役ポリ硫化炭素の材料設計に向けた二硫化炭素の電解重合挙動の検討
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 気羅紗 海和、金澤 昭彦
2. 発表標題 トロボロン誘導体の電解重合により生成する共役系高分子の構造・物性評価
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田 悠香、金澤 昭彦
2. 発表標題 水溶性第3級ホスフィンから誘導される長鎖アルキルホスホニウム塩のカラムナー液晶性とイオン伝導性
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川俣 美月、金澤 昭彦
2. 発表標題 トロボロン金属錯体とトロボロンアルキルエーテル液晶とからなるゲスト-ホスト液晶による一次元分子鎖の自己形成
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 リチウムイオン二次電池用正極活物質	発明者 小野 正樹、光山 知宏、諸岡 正浩、金澤 昭彦	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/FR2019/052388	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 Lithium Ion Secondary Battery Positive Electrode Active Material	発明者 M. Ono, A. Kanazawa, et al.	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、WO 2021/069951 A1	出願年 2021年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 非水電池	発明者 金澤昭彦, 榎田剛平	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特許第6606412号	取得年 2019年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

1)TCU RESEARCH DIRECTORY 2020 https://www.tcu.ac.jp/research_directory/2020/data/HTML5/pc.html#/page/104 2)次世代電池シリーズ(8)Li-S電池の動向-市場編-, Yano E plus(矢野経済研究所)、2019年7月15日(雑誌記事) 3)次世代電池シリーズ(8)Li-S電池の動向-市場編2(プレーヤー編)-, Yano E plus(矢野経済研究所)、2019年9月15日(雑誌記事) 4)電池デバイス応用に向けた導電性ポリマーの電解合成、技術情報協会、2020年3月10日(招待講演)

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