

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550212

研究課題名(和文) レドックス機能をもつ有機イオウ導電性ポリマーの創製とリチウム電池正極材への応用

研究課題名(英文) Development of Conductive Polythienes as a Redox Active Compound and Their Applications to Cathode Active Materials for Lithium-Ion Rechargeable Battery

研究代表者

金澤 昭彦 (KANAZAWA, Akihiko)

東京都市大学・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) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン蓄電デバイス用の新規な正極材料を目指して、ポリチエン(イオウ系共役ポリマー)の光化学的および電気化学的合成法の確立、分子構造と諸物性との相関性の検討、電子伝導性の実証、電池反応機構の解明を行い、ポリチエンが充放電容量および充放電サイクル特性に優れる新規な正極活物質として非常に有望であることが確認できた。

研究成果の概要(英文)：In the present research, a novel class of electric conducting materials with a redox activity have been prepared from carbon disulfides by photochemical and electrochemical techniques, which are p-conjugated polymers (i.g., polythiene) with stoichiometric composition of CS. The polythiene compounds have been presented to become a promising candidate as a new class of the cathode active materials for lithium-ion rechargeable battery.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：有機電子材料・素子 有機電極活物質 レドックス導電性高分子 ポリチエン リチウムイオン電池

### 1. 研究開始当初の背景

現在、自動車等の輸送機器業界、家電機器業界、モバイル機器業界を中心に、より高性能な二次電池開発が切望されている。中でも、蓄電能力が高く、材料選択の幅が広いリチウムイオン電池においては、高エネルギー密度化に関する研究が精力的に進められている。

リチウムイオン電池の正極活物質には、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) が主に用いられているが、高容量化・高エネルギー密度化は理論的に限界にきており、新しい正極材料が望まれている。このような中、硫黄系化合物 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{S}_8$ ) は次世代の高容量材料として期待されている。例えば、硫黄  $\text{S}_8$  の理論エネルギー密度は  $4,350\text{Wh/kg}$  であり、 $\text{LiCoO}_2$  ( $570\text{Wh/kg}$ ) の約 8 倍である。しかしながら、硫黄  $\text{S}_8$  には分解劣化、絶縁性、電池反応の遅さ等の問題がある。そのため、既存材料に硫黄  $\text{S}_8$  を混合し、高容量化を図るものが現在の開発の主流となっているが、電解液への S 溶出、電子伝導性の欠如、水との反応による  $\text{H}_2\text{S}$  生成、など硫黄  $\text{S}_8$  に起因する根本的な問題は解決できていない。

そこで本研究では、硫黄  $\text{S}_8$  の特性を保持しつつ、硫黄含有率が 72.7% と極めて高く、レドックス機能と導電性を示す新規な有機イオウ系ポリマー(ポリチエン)を設計合成し、構造解析・諸物性を評価するとともに、リチウムイオン電池用の正極材への応用について検討した。

### 2. 研究の目的

前述のとおり、本研究では二硫化炭素 ( $\text{CS}_2$ ) を原料として新規な有機イオウ系ポリマー(ポリチエン)を創製し、リチウムイオン電池用の正極材として応用することを目的とした。研究の検討課題としては、1) 高効率なポリチエン合成法(光化学重合、電気化学重合)を開発確立すること、2) 分子構造、熱物性や導電性、電気化学的特性を明らかにすること、3) リチウム電池正極材としての応用可能性を示すこと、4) 電池反応機構について検討すること、を計画した。

### 3. 研究の方法

本研究は、次に示す研究計画に基づいて行った。まず、 $\text{CS}_2$  とトリ-*n*-ブチルホスフィン ( $n\text{-Bu}_3\text{P}$ ) とから生成するリンイリド ( $n\text{-Bu}_3\text{P}^+\text{-CS}_2^-$ ) を光重合することによって得られるポリチエン (CS ポリマー) の分子構造を、種々の分析法を用いて決定する。次いで、熱物性、電気伝導性、酸化還元電位などの諸物性を詳細に調べる。ポリチエンをリチウムイオン電池の正極材に用いて充放電容量を測定し、エネルギー密度と分子構造の相関を調べる。電気化学測定、分光電気化学測定、電子スピン共鳴測定を用いて電池反応機構を調べる。ポリチエンの高効率合成を目指して、リンイリド ( $n\text{-Bu}_3\text{P}^+\text{-CS}_2^-$ ) の酸

化還元重合を確立する。

### 4. 研究成果

(1) ポリチエン(イオウ系共役ポリマー)の合成法の開発

ポリチエンは、二硫化炭素 ( $\text{CS}_2$ ) とトリ-*n*-ブチルホスフィン ( $n\text{-Bu}_3\text{P}$ ) とから形成される赤色のリンイリド誘導体 ( $n\text{-Bu}_3\text{P}^+\text{-CS}_2^-$  錯体) を出発原料として合成できることが明らかとなった。光化学反応および電解酸化反応を用いることによって、 $n\text{-Bu}_3\text{P}^+\text{-CS}_2^-$  錯体から CS が脱離すると共にホスフィン sulfid ( $n\text{-Bu}_3\text{P}=\text{S}$ ) が生成する。反応過程で生成する中間体 CS が反応性モノマーとして作用することによりポリチエンが生成することがわかった。しかしながら、 $n\text{-Bu}_3\text{P}^+\text{-CS}_2^-$  錯体は反応液中では平衡状態にあるため、反応系中にフリーの  $\text{CS}_2$  が共存し、 $\text{CS}_2$  単体の光分解および電気化学分解を完全に抑制することができなかった。結果として、ポリチエン中に微量な分解生成物、副生成物が混入し、これがポリチエンの熱的性質や電気化学的性質の低下を招いていたことが明らかとなった。

(2) 高純度ポリチエンの開発

前述の  $n\text{-Bu}_3\text{P}$  とは異なる置換基をもつ第三級ホスフィンを用いて、 $\text{CS}_2$  との錯形成挙動ならびに  $\text{CS}_2$  の光重合挙動に及ぼすホスフィンの影響について検討した。まず、 $\text{CS}_2$  とホスフィンとの錯形成について、特筆すべきはトリ-*t*-ブチルホスフィン ( $t\text{-Bu}_3\text{P}$ ) が高い塩基性をもつにも拘わらず  $\text{CS}_2$  と錯形成しないことである。嵩高い置換基により P 原子周りの立体障害が大きいため、 $\text{CS}_2$  と錯形成しないと考えられる。トリフェニルホスフィン ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) も  $\text{CS}_2$  と錯形成せず、これは低い塩基性に基づくと容易に理解できる。以上の結果を踏まえて、 $t\text{-Bu}_3\text{P}$  存在下における  $\text{CS}_2$  の光重合について検討した。 $t\text{-Bu}_3\text{P}$  と  $\text{CS}_2$  を等モル混合した溶液に高圧水銀灯の 366 nm の輝線を照射したところ、照射時間とともに反応液は黒色に変化し、黒色の反応生成物を得ることができた。生成物を同定した結果、ポリチエンであることを確認した。この新規な光重合法の従来法との相違点は、 $\text{CS}_2$  のみが選択的に光励起されるので、単一の反応経路から副反応を伴わず、化学組成が均質なポリチエンが生成することである。

電解重合法によるポリチエンの合成に関しても、 $n\text{-Bu}_3\text{P}^+\text{-CS}_2^-$  錯体ではなく、 $\text{CS}_2$  を出発原料に用いることにした。まず、 $\text{CS}_2$  単体のサイクリックボルタンメトリー測定を行った。その結果、-3V 付近に明確な還元波が観測された。次いで、定電位法による電解還元重合を試みた。反応経過にしたがって白金作用電極の表面近傍から茶褐色のもや状生成物が観測され、次第に反応液が無色から褐色へと変化した。この生成物は現時点で完全に同定されていないが、 $\text{CS}_2$  の還元種(ラジカルアニオン)が未反応の  $\text{CS}_2$  の炭素原子を求核

攻撃し、これが連鎖的に起こることによって生じる CS<sub>2</sub> ポリマーであると推察される。続いて、CS<sub>2</sub> と錯形成しない Ph<sub>3</sub>P を反応系中に共存させ、CS<sub>2</sub> の電解還元反応挙動を検討した。Ph<sub>3</sub>P 存在下における CS<sub>2</sub> の電解還元重合を行った。その結果、反応前は無色であった溶液が反応開始直後には黒褐色へと変化し、黒色の沈殿生成物が得られた。同定の結果、黒色沈殿物はポリチエンであることが確認された。共存 Ph<sub>3</sub>P は硫黄引き抜き反応を引き起こすので、CS<sub>2</sub> ポリマーを CS ポリマー、すなわちポリチエンへ効率的に変換したと予想できる。

新合成法によって、ポリチエンの熱的安定性を大幅に改善することができた。従来法によるポリチエンの熱分解温度が約 150 であるのに対して、新合成法によるそれは 500 以上にも達した。

### (3) ポリチエン(イオウ系共役ポリマー)の電気伝導性の実証

ポリチエンは典型的な導電性ポリマーであるポリアセチレンの水素原子を硫黄原子に置換した分子骨格を有する。共役ポリマー主鎖にヘテロ原子が結合しているため、ラジカル性の消失により環境安定性に優れた酸化状態を示すことが期待できる。

ポリチエンが電子伝導性を有すれば導電助剤と複合化することなく、ポリチエン単体で電極を構成することが可能となり、正極の比容量の増大によって電池の高エネルギー密度化が達成できる。これまで固体ポリチエンの電子伝導性は実測できていなかった。そこでまず、ポリチエンの測定用サンプルを作製した。粉末を圧縮成形することによって高硬度のポリチエンタブレットを得た。これは、ポリチエンのジスルフィド結合が反応性部位として作用することを示唆する。次いで、このサンプルを用いて四探針法により電気伝導性を評価した結果、ポリチエンは電子伝導性(電気伝導度  $1.5 \times 10^{-4}$  S/cm 以上)を有することが明らかとなった。

### (4) リチウムイオン電池用の正極材への応用に向けた電池反応機構に関する検討

ポリチエンの電池反応は、分子内あるいは分子間ジスルフィド(S-S)結合の酸化還元反応に基づく当初予測していた。充放電容量の改善を目指し、まず電池反応機構に関する検討を行った。固体ポリチエンサンプルを用いて電子スピン(EPR)共鳴測定を行ったところ、硫黄単体(S<sub>8</sub>)と同様にSラジカルが検出され、電池反応はS-S結合に起因することが示唆された。また、観察されたEPRシグナルは空気や溶媒(プロピレンカーボネートPCなど)共存電解質(LiClO<sub>4</sub>など)に対しても安定であり、ポリチエン活物質が実用材料として有望であることが確認できた。

### (5) ポリチエンのリチウムイオン電池用正

### 極材としての性能評価

正極材にはポリチエン/ケッチェンブラック導電助材/テフロン PTFE を用い、負極材にはリチウム箔を用いて、12mm のコイン型セルにて評価を行った。その結果、諸条件を調整することによって、正極材単位重量当たり 1,200 mAh/g の実効容量が確認された。これは、広く一般に用いられている正極活物質であるコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)と比較すると、実効容量で約 9.3 倍、体積エネルギー密度で約 2.3 倍である。

以上、ポリチエン(イオウ系共役ポリマー)の新規な合成法(光重合法および電解重合法)を開発し、これにより耐熱性(熱分解温度 500 以上)や機械的性質など物理化学的に安定なポリチエン材料の合成法を確立することができた。また、ポリチエンの電子伝導性を実証するとともに、電池反応機構に関する知見を得た。これらの結果を踏まえて、ポリチエンをリチウムイオン電池の正極材へ応用した結果、優れた充放電特性を示すことが明らかとなった。今後、ポリチエンの実用材料への適用を考えると、特に充放電サイクルの繰り返し耐久性の向上に取り組む必要がある。性能劣化に対する根本原因(ポリチエンの電気化学的分解機構など)を究明することによって、材料特性の向上が期待される。

### 5. 主な発表論文等

#### [雑誌論文](計3件)

マグネタイト微粒子を包含した磁性寒天ゲルを担体とする再利用可能な固定化キトサナーゼの調製

中川 裕太、黒岩 崇、荻田 涼、高柳 龍一、金澤 昭彦

キチン・キトサン研究, 20(1), 44-48 (2014). 査読有

Formulation of Novel Lipid-Based Materials via Molecular Assembly in Phospholipid/Cholesterol/Water System.

T. Kuroiwa, T. Saitou, and A. Kanazawa *Asian International Symposium -Materials Chemistry-*, 92(3), 863, (2012). 査読有

Study on Antibacterial Dental Resin Using

Tri-n-butyl(4-vinylbenzyl)phosphonium Chloride.

S. Kurata, N. Hamada, A. Kanazawa, and T. Endo

*Dent. Mater. J.*, 30, 960-966 (2011). 査読有

#### [学会発表](計55件)

Effect of Type of Emulsifiers on the Encapsulation Efficiency of

Hydrophilic Compounds into Lipid Vesicles Prepared Using Multiple Emulsions as Template Materials.  
K. Horikoshi, T. Kuroiwa, S. Ichikawa, and A. Kanazawa  
12th International Hydrocolloids Conference, 12, P29, Taipei (Taiwan) (2014.5).

Preparation of Uniformly Sized Gelatin Microspheres with Polysaccharide Multilayer Coatings and Their Controlled Release Properties.  
T. Kuroiwa, D. Makino, T. Fujii, I. Kobayashi, K. Uemura, and A. Kanazawa  
12th International Hydrocolloids Conference, 12, P52, Taipei (Taiwan) (2014.5).

Immobilization and Stabilization of Chitosanase Using a Magnetic Composite Gel Consisting of Agar and Magnetite Nanoparticles.  
Y. Nakagawa, R. Ogita, T. Kuroiwa, and A. Kanazawa  
10th Asia-Pacific Chitin & Chitosan Symposium, 19(2), 291, Yonago (Japan) (2013.10).

Preparation of Uniformly Sized Chitosan Microspheres by Using Microchannel Emulsification and Cross-Linking Treatment and Their Adsorption Properties for Dye Separation.  
T. Kuroiwa, H. Takada, I. Kobayashi, K. Uemura, and A. Kanazawa  
10th Asia-Pacific Chitin & Chitosan Symposium, 19(2), 254, Yonago (Japan) (2013.10).

Preparation of Phospholipid-Based Giant Liquid Crystalline Aggregates and Their Optical Properties.  
T. Kuroiwa, T. Saitou, and A. Kanazawa  
NEXT Symposium: "Membranome" for "Bio-Inspired Chemical Engineering", 21, Osaka (Japan) (2013.9).

第三級ホスフィン-二硫化炭素錯体のラジカル反応性を利用した新規重合開始剤の開発  
田中 優守 小沼 祐己 間野 成彬 金澤 昭彦  
第 62 回高分子討論会, 金沢 (金沢大学角間キャンパス), 3Pb028 (2013.9.13).

第三級ホスフィン/二硫化炭素二成分混合系における硫化炭素ポリマーの光化学的合成  
間野 成彬 小沼 祐己 田中 優守 金澤 昭彦  
第 62 回高分子討論会, 金沢 (金沢大学角間キャンパス), 2Pd038 (2013.9.12).

二硫化炭素-トリアルキルホスフィン錯体を基盤とする含硫黄炭素材料の合成と電気的性含硫黄炭素材料の合成と電気的性

質  
金田 僚平, 小沼 祐己, 金澤 昭彦  
第 62 回高分子討論会, 金沢 (金沢大学角間キャンパス), 1Pb040 (2013.9.11).

新構造単位をもつ導電性ポリマーの開発  
金澤 昭彦  
近畿大学分子工学研究所講演会 (招待講演), 福岡 (近畿大学分子工学研究所) (2012.9.24).

トリ-tert-ブチルホスフィン存在下における二硫化炭素の光重合挙動  
間野 成彬, 小沼 祐己, 金澤 昭彦  
第 61 回高分子討論会, 名古屋 (名古屋工業大学), 3Pb030 (2012.9.21).

電池材料開発に向けた導電性ポリマーの新展開  
金澤 昭彦  
第 7 回相模ケイ素フォーラム (招待講演), 神奈川 (相模中央化学研究所) (2012.8.31).

トリ-tert-ブチルホスフィン存在下における二硫化炭素の光重合挙動  
間野 成彬, 小沼 祐己, 金澤 昭彦  
第 7 回相模ケイ素フォーラム (招待講演), 神奈川 (相模中央化学研究所), P14 (2012.8.31).

二硫化炭素-トリアルキルホスフィン電荷移動錯体を用いるポリチエン薄膜の電気化学的合成と物性評価  
土屋 遼, 小沼 祐己, 金澤 昭彦  
第 60 回高分子討論会, 岡山 (岡山大学津島キャンパス), 2Pb086 (2011.9.28).

液晶性ポリマー電解質によるマルチモード刺激応答型アイオノマーの開発  
金澤 昭彦  
2011 年度 (第 24 回) アイオノマーシンポジウム (招待講演), 東京 (山形大学東京サテライト) (2011.9.20).

#### 〔産業財産権〕

取得状況 (計 1 件)  
名称: 抗菌砂、およびそれを利用した砂場施工方法、ならびに砂りサイクル方法  
発明者: 伊藤吉美, 金澤昭彦  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特許第 5189065 号  
取得年月日: 2014 年 2 月 1 日  
国内外の別: 国内

#### 〔その他〕

報道関連: リチウムイオン二次電池の大容量化を可能にする導電性ポリマーの研究開発、フジサンケイビジネスアイ (2014.6.4)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

金澤 昭彦 (KANAZAWA, Akihiko)  
東京都市大学・工学部・教授  
研究者番号: 80272714