

硫化物系無機固体電解質を用いた
高エネルギー密度型全固体リチウム-硫黄電池の構築

甲南大学 審査学位論文

博士 (理学)

木下 俊二

2015年3月

目次

第1章 序論.....	1
1.1 全固体リチウム電池の研究目的.....	1
1.2 高いLi ⁺ イオン導電性を有する固体電解質の開発.....	3
1.3 高容量を有する正極活物質材料の全固体電池への適用.....	6
1.4 硫化物系固体電解質に適した負極材料探索への取り組み.....	9
1.5 本論文の研究概要.....	9
・参考文献.....	17
第2章 高Li ⁺ イオン導電特性を有する硫化物系無機固体電解質の作製とそのイオン伝導特性	20
2.1 ホットプレスを施した75Li ₂ S・5P ₂ S ₃ ・20P ₂ S ₅ (mol%)ガラスのリチウムイオン導電特性....	20
2.1.1 緒言.....	20
2.1.2 実験方法.....	21
2.1.3 結果及び考察.....	23
2.1.4 まとめ.....	29
・参考文献.....	33
2.2 75Li ₂ S・5P ₂ S ₃ ・20P ₂ S ₅ (mol%)ガラスセラミックスの作製とそのリチウムイオン導電特性.	34
2.2.1 緒言.....	34
2.2.2 実験方法.....	35
2.2.3 結果および考察.....	37
2.2.4 まとめ.....	46
・参考文献.....	47
第3章 銅シェブレル相(Cu ₂ Mo ₆ S _{7.8})と硫黄の混合物を正極活物質として用いたリチウム-硫黄全固体電池の特性.....	49
3.1 緒言.....	49
3.2 実験方法.....	50
3.3 結果と考察.....	53
3.4 まとめ.....	71
・参考文献.....	73

第4章 硫黄-VGCF複合体を正極として用いた全固体リチウム-硫黄電池の特性.....	75
4.1 緒言.....	75
4.2 実験方法.....	76
4.3 結果および考察.....	79
4.4 まとめ.....	89
・参考文献.....	92
第5章 硫黄-VGCF正極複合体へのイオン性液体の添加効果.....	93
5.1 緒言.....	93
5.2 実験方法.....	94
5.3 結果および考察.....	98
5.4 まとめ.....	113
・参考文献.....	115
第6章 硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウム電池への炭素材料の適用.....	116
6.1 緒言.....	116
6.2 実験方法.....	117
6.3 結果および考察.....	119
6.4. まとめ.....	133
・参考文献.....	135
第7章 総括.....	136
謝辞.....	140
論文リスト.....	141

第1章 序論

1.1 全固体リチウム電池の研究目的

省エネルギーの促進や石油代替・環境負荷の低減などの目的から、電気エネルギーを貯蔵し、そのエネルギーを高効率に変換できる蓄電分野への期待が高まっている。このため、高いエネルギー密度が達成できる蓄電デバイスの研究が急務となっている。これら蓄電デバイスの中でも、リチウムイオン二次電池は、他の蓄電池（鉛蓄電池、ニッケル水素電池など）と比較してエネルギー密度が高く、携帯機器、電気自動車ならびに家庭用蓄電池など、小型から大型まで幅広い用途で応用が進められている[1-8]。

Fig. 1-1 に各種蓄電池のエネルギー密度を示す[7]。図中、縦軸は各デバイスの単位体積当たりのエネルギー密度を示し、横軸は単位質量当たりのエネルギー密度を示している。図に示したように、蓄電池は、単位質量ならびに単位体積当たりのエネルギー密度が大きくなるにつれ、コンパクト、且つ軽量となる。リチウムイオン二次電池の体積エネルギー密度は、およそ $200\sim 400 \text{ WhL}^{-1}$ であり、Ni-Cd 電池 ($100\sim 200 \text{ WhL}^{-1}$)、Ni-MH 電池 ($100\sim 300 \text{ WhL}^{-1}$) のおよそ 2~4 倍となる。このように、リチウムイオン二次電池は、小型・軽量化が可能な高エネルギー密度を有する蓄電デバイスとして注目されている。

既存のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、セパレータおよび可燃性の有機系電解質溶液から構成されている。この構成の電池においては、前述のような高いエネルギー密度が得られるものの、電解質に可燃性の有機溶媒を用いているため、電池内部の温度上昇に伴い熱暴走を起し、発火・破裂につながる可能性がある。現行のリチウムイオン二次電池の構成で、さらなる高エネルギー密度化を図ることは、電池の危険性がより一層高まることが懸念される。特に、電気自動車（EV）用途の蓄電池においては、現行品と比べ、安全性はもろること、蓄電池のさらなる小型化・軽量化ならびに高寿命化が要求されることとなる。このため、高い安全性を確保しつつ、高エネルギー密度化が実現できる新しいコンセプトの蓄電池が求められている。

近年、高エネルギー密度を達成し、かつ安全性の高い次世代型の蓄電デバイスの候補として、全固体型のリチウム二次電池の研究が進められている[8-10]。この全固体電池は、従来、キャリア (Li^+) の輸送媒体としてリチウム塩を溶解した有機系電解質溶液が用いられてきた部分を不燃性の無機系固体電解質に置き換えた電池である。無機系固体電解質は不燃性物質であるため、従来の電解質溶液を用いた電池における安全面などの課題を抜本的に解決するとともに、そのエネルギー密度は現行のリチウムイオン二次電池の 2~5 倍まで高めることが可能である[8]。全固体電池に用いられる無機系固体電解質は基本的にキャリアである Li^+ イオンのみが電気化学反応に寄与することから、従来の有機系電解液を用いた電池のような電気化学反応に伴う副反応が生じ難い。このような全固体電池は、耐久性においても、現行のリチウムイオン二次電池と比べ寿命を格段に向上させることが可能と考えられ、電気自動車などへの応用が期待されている。

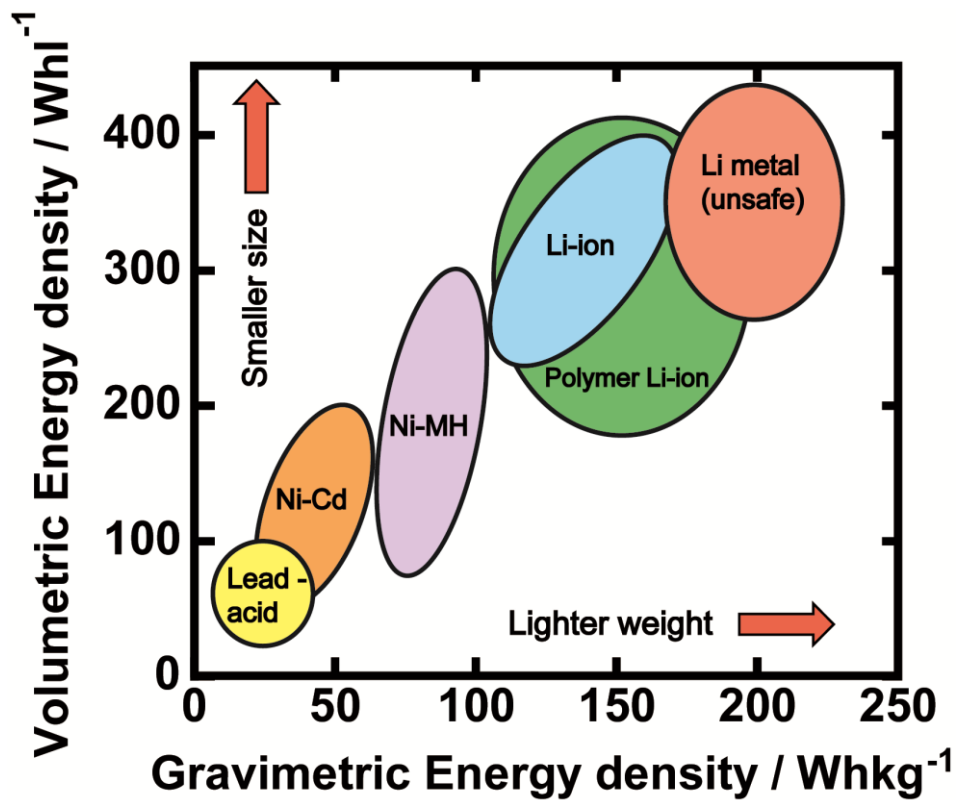


Fig. 1-1 Comparison of volumetric and gravimetric energy densities of various rechargeable batteries. This is a diagram that was drawn in reference to “J. –M. Tarascon, et al., Nature, **414** (2001) 359” .

全固体電池は、一般的に薄膜型とバルク型に大別される。薄膜型全固体電池とは、気相法を用いて正極、負極、電解質の薄膜を積層することで作製されており、電極－電解質間において良好な固体－固体界面を形成させることが可能である。この薄膜電池は、既に実用化されており、数千～数万サイクルの充放電においても容量劣化が生じないことが報告されている[11-12]。

一方、バルク型全固体電池は、Fig. 1-2 に示すように、固体電解質、正極および負極の微粒子粉末を積層することで作製される。バルク型全固体電池の特徴は、電池に用いる電極活物質の種類、ならびに電極活物質の充填量をコントロールすることで、幅広い用途の電池を設計することが可能な点である。すなわち、大きな電気化学容量を有する電極活物質を適用し、さらに電池への電極活物質の充填量を増やすことで、より高いエネルギー密度を有する電池の構築が期待できる。このため、全固体電池に適した大きな電気化学容量を有する電極活物質の探索と開発が求められている。

また、バルク型の全固体電池において、電極活物質の充填量を増加させた場合、その電極層は必然的に厚くなり、数十～数百 μm におよぶことになる。このような、電極層が厚い電池系では、電極内部のイオン輸送を補う必要があり、電極活物質と固体電解質とを混合した合剤が電極として用いられ、電気化学的な反応場が電極活物質と固体電解質との固体－固体界面となる。これらのことを考慮すると、バルク型全固体電池において、充填した電極活物質を効率良く利用し、高容量を得るためには、電極活物質粒子と固体電解質粒子との間でスムーズな電気化学反応が行える反応場を構築することが重要となる。すなわち、電極層内部における活物質粒子と固体電解質粒子との固体－固体界面の抵抗を小さくすることが必要と考えられる。

本論文においては、本節で述べてきた高エネルギー密度を有するバルク型全固体電池を構築するために重要となるポイントに着目し、以下の検討を行った。

- ①高い Li^+ イオン導電性を有する固体電解質の開発
- ②大きな電気化学容量を有する電極活物質材料の探索
- ③良好な電極－固体電解質界面の構築

1.2 高い Li^+ イオン導電性を有する固体電解質の開発

全固体リチウム電池の性能を向上させる上で、重要となる構成材料の一つが固体電解質の開発である。全固体電池に用いる固体電解質に求められる性能として、広い温度範囲で、高い Li^+ イオン導電性を示し、かつ広い電圧範囲において電気化学的に安定であることが挙げられる。特に、固体電解質の導電率の高さは、電極内において良好な活物質－固体電解質界面を構築する上で重要なファクターであると考えられる。

これまで報告されている無機系固体電解質の電気導電率の一覧を Table1-1 に示す。無機系固体電解質の種類には、大きく分けて酸化物系と硫化物系がある。

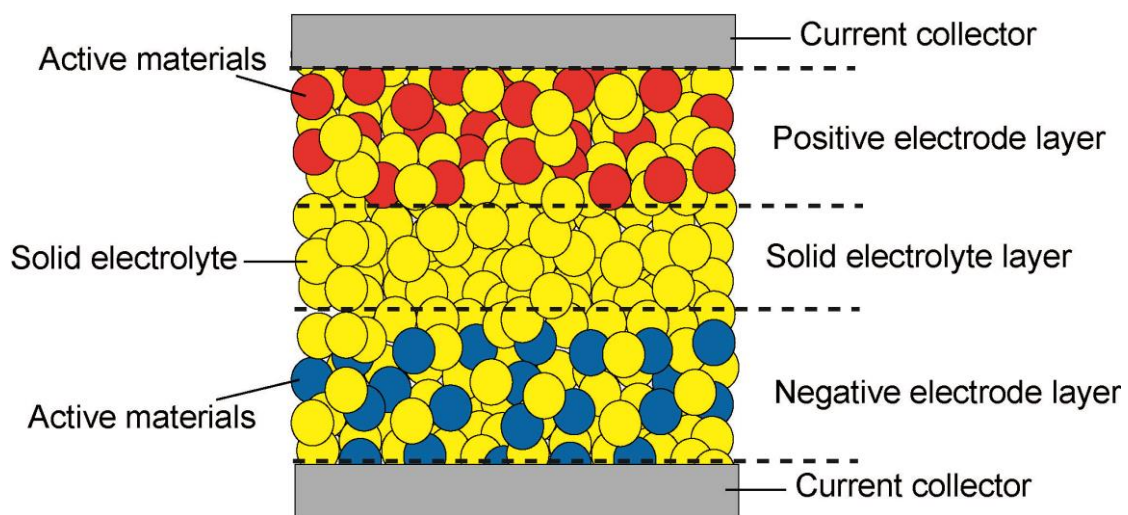


Fig. 1-2 A schematic diagram of bulk type all-solid-state lithium battery.

Table 1-1 Electrical conductivity of various type inorganic solid electrolytes.

Inorganic solid electrolyte							
Oxide				Sulfide			
System	ion conductivity [Scm ⁻¹]	phase	reference	System	ion conductivity [Scm ⁻¹]	phase	reference
Li _{0.34} La _{0.51} TiO _{2.94}	1.4 × 10 ⁻³ (27 °C)	Crystalline	[13]	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂	1.2 × 10 ⁻² (25 °C)	Crystalline	[18]
Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	7.0 × 10 ⁻⁴ (25 °C)	Crystalline	[14]	Li _{3.25} Ge _{0.25} P _{0.75} S ₄	2.2 × 10 ⁻³ (25 °C)	Crystalline	[20]
Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	3.0 × 10 ⁻⁴ (25 °C)	Crystalline	[15]	44LiI•30Li ₂ S•26B ₂ S ₃	1.7 × 10 ⁻³ (25 °C)	Glass	[31]
Li _{1.07} Al _{0.69} Ti _{1.46} (PO ₄) ₃	1.3 × 10 ⁻³ (25 °C)	Glass-Ceramics	[16]	LiPO ₃ •63Li ₂ S•36SiS ₂	1.5 × 10 ⁻³ (25 °C)	Glass	[29]
Li _{1.5} Al _{0.5} Ge _{1.5} (PO ₄) ₃	4.0 × 10 ⁻³ (27 °C)	Glass-Ceramics	[17]	75Li ₂ S•25P ₂ S ₅	2.0 × 10 ⁻⁴ (25 °C)	Glass	[23, 24]
				Li ₇ P ₃ S ₁₁	3.0 × 10 ⁻³ (25 °C)	Glass-Ceramics	[25, 27]

酸化物系固体電解質においては、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ や $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ などが $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ の高い Li^+ イオン導電率を示すことが報告されている[13-17]。しかし、酸化物系固体電解質の場合は、固体電解質の粒子同士を移動する際の抵抗が極めて高く、その固体電解質粉末を圧粉成形した固体電解質層においては、 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ のイオン導電率から期待される値と比べると桁違いに低い導電率を示す。このような圧粉成型体で見られる粒界抵抗は、熱処理を行い、焼結することで低減することが可能となるが、高温での焼結工程が必要となるため、電池の作製工程が煩雑になる。また、高温熱処理の際に、電極材料と固体電解質が反応することで、十分な電池特性が得られない場合が多い。

一方、硫化物系固体電解質は、酸化物系固体電解質と比べ、キャリアである Li^+ イオンの電荷を補償する対アニオンの分極率が高いことから、 Li^+ イオン伝導には有利である。近年、室温で $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ という電解質溶液に匹敵する高い Li^+ イオン導電性を有する硫化物系固体電解質が広く研究されており、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) ガラスから作製される $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックス、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 系ガラス、 $\text{LiPO}_3\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 系ガラスなどが報告されている[18-33]。

硫化物系固体電解質の特徴は、固体電解質粉末を圧粉成形した試料、すなわち粒界抵抗を含んだ場合においても 10^{-3} Scm^{-1} 以上の高い導電率を示すことである。このような、粒界抵抗を含んだ状態で 10^{-3} Scm^{-1} 以上の高い導電率を示す材料は、バルク型全固体電池に用いる固体電解質としては有望である。

しかし、これら固体電解質材料は、優れた導電率を示すものの、その一方で広い電圧範囲において、電気化学的な安定性が得られないといった課題がある。例えば、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 等のヨウ化リチウムを含んだ系においては、金属 Li に対して、+ 2.8 V の電位でヨウ化リチウムの分解が生じるため、用いる電極活物質が必然的に金属 Li に対して + 2.8 V 以下で作動する材料に限定されてしまう。また、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶や $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスは、低電圧領域における安定性が低いことから、黒鉛やシリコン等の作動電位の低い負極材料の適用が困難となる。高いエネルギー密度を有する全固体電池を構築するためには、 10^{-3} Scm^{-1} 以上の導電率を有し、かつ広い電圧範囲で電気化学的に安定な固体電解質の開発が求められる。

本研究では、広い電圧範囲で電気化学的に安定であり、かつ 10^{-3} Scm^{-1} レベルの Li^+ イオン導電性を有する固体電解質を作製することを目的とし、1) 硫化物系固体電解質ガラスの軟化融着による粒界抵抗の低減、2) 硫化物系固体電解質ガラスの結晶化（ガラスセラミックス）による Li^+ イオン導電率の向上を検討した。

1.3 高容量を有する正極活物質材料の全固体電池への適用

電池のエネルギー密度を向上させる手段として、電池に用いる電極活物質の充填量の増加が挙げられるが、その他に、大きな電気化学容量を有する電極活物質の適用が求められる。すなわち、電極活物質自身の電気化学容量が大きい場合、少ない充填量で高いエネルギー密度を有する電池を作製できる可能性が広がる。そのため、全固体電池に適用が可能であり、

かつ大きな電気化学容量を有する電極活物質の探索は、極めて重要な課題といえる。

Fig1-3 に、参考のため、現在リチウムイオン二次電池の正極活物質として検討されている材料群の電気化学容量とその平均作動電圧との関係を示す。この図は、NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013 (Battery RM2013) で開示されている「リチウム二次電池の正極材料の技術マップ」を参考にしている[8]。図の縦軸には、活物質の金属リチウムに対する平均作動電圧を示し、図の横軸には、正極活物質 1 g 当たりの電気化学容量を示している。図に示すように、リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、多くの酸化物系材料が検討されている。

現在、市販されているリチウム二次電池の正極活物質には、図中の層状酸化物系(LiMO₂)と表される LiCoO₂、LiNi_xCo_{1-x}O₂、LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂などのいわゆる 4V 級材料と呼ばれている酸化物材料が用いられている。これら材料は、金属 Li に対して 3.6~3.8 V の高い作動電位を示すものの、実際に利用されている電気化学容量は、100~200 mAhg⁻¹程度にとどまっている。このような活物質を用いた電池の場合、電極内における活物質の充填量を増やすことで電気化学容量の増加を図る必要がある。

一方、硫黄は、平均作動電圧が金属 Li に対して 2.5 V 程度と幾分低いものの、理論容量が 1675 mAhg⁻¹と大きく、実測値としても 900 mAhg⁻¹の大きな電気化学容量を示す。この値は、層状岩塩型酸化物と比べ、5~10 倍の電気化学容量を有する[34, 35]。硫黄をリチウム二次電池の活物質として使用し、その理論容量を引き出すことが可能となれば、高いエネルギー密度を有する次世代型のリチウム二次電池を構築することができる。

しかしながら、電解質溶液を用いた電池で硫黄を電極活物質として用いた場合、充放電を繰り返すと、急速に電気化学容量が低下することが知られている。これは、充放電時に Li と S が反応して生成する Li₂S_x (リチウムポリサルファイド) が電解質溶液へ溶解するために引き起こされる。すなわち、溶解した Li₂S_x が電解質溶液中を拡散し、対極である負極側において電気化学反応に寄与し、充放電反応を阻害するため、急激な充放電容量の劣化が引き起こされる[36-44]。このために、電解質溶液を用いた電池においては、硫黄を電極活物質として用いることが困難とされてきた。

近年、電解質溶液の代わりに無機系固体電解質を用いた全固体リチウム電池の電極活物質に硫黄を用いることが検討されている[41-52]。全固体電池に用いられる無機系固体電解質は、まさに固体であるため、放電時に生成する Li₂S_x が電解質中に溶解することがない。このことは、硫黄がリチウムイオン二次電池の電極活物質として良好な特性を示す可能性を示唆している。

一方、硫黄そのものは電子伝導性が非常に低いため、硫黄をリチウムイオン二次電池の活物質材料として用いる場合、硫黄電極合剤への電子伝導性の付与が必要となる。これまで、硫黄をリチウム電池の活物質として機能させるために、硫黄に炭素材料や金属材料を混合し、電子伝導性を付与する検討が行われてきた[45-61]。

バルク型全固体型電池の電極においては、活物質、固体電解質および電子伝導性材料を混

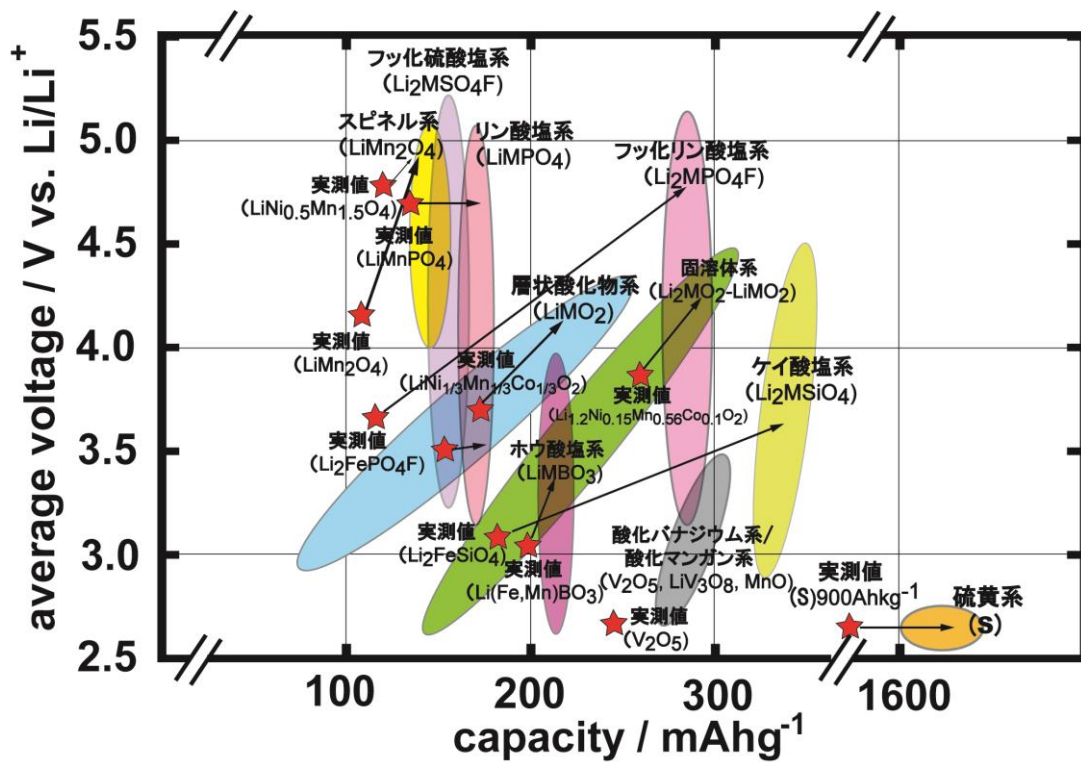


Fig. 1-3 Voltage versus capacity for positive electrode materials of lithium ion batteries. This is a diagram that was drawn in reference to “NEDO Battery Road Map 2013” .

合した合剤を用いる。全固体電池において活物質を高効率で利用するには、電極合剤中における電極活物質および固体電解質粒子の混合均一性や粒子同士の接触性をいかに高めるかが重要なポイントとなる。

本研究では、前述のような観点から、硫黄の利用効率を高めることを目的とし、1) 電子伝導性と触媒機能の付与、2) 機械的加工力を利用した均一な電極合剤の作製、3) 液体成分添加による電極複合体の均一性ならびに活物質-固体電解質界面の接触性向上について検討を行った。

1.4 硫化物系固体電解質に適した負極材料探索への取り組み

全固体電池のエネルギー密度を向上させるにあたり、硫化物系固体電解質に適した負極材料の検討も重要である。特に、電池の作動電圧は、正極電位と負極電位との差分となるため、可能な限り低い電位で作動する負極材料を適用することが重要となる。しかしながら、1.2節でも述べたように、硫化物系固体電解質は、低い電圧領域で電気化学的に不安定な材料が多い。このため一般的な電解質溶液を用いた電池で検討されてきた比較的低い作動電圧を有する黒鉛やシリコン負極の全固体電池への適用については、ほとんど検討されてこなかった。このような、低い作動電圧を有する負極材料の全固体電池への適用とその充放電メカニズムを明らかにすることは、全固体電池の高エネルギー密度化に向けた重要な取り組みである。

本研究では、このような視点から、黒鉛系材料を全固体電池用の電極活物質として用いるための基礎的な知見を得ることを目的として検討を行った。

1.5 本論文の研究概要

本論文は、7章から構成されており、高いエネルギー密度を有するバルク型全固体リチウム電池を構築するために必要となる固体電解質、正極活物質、負極活物質の性能向上への取り組みについての成果をまとめたものである。

第1章は、本論文の研究背景と目的および研究概要を述べた。

第2章では、高いLi⁺イオン導電性を有し、かつ広い電圧範囲において電気化学的に安定な固体電解質の作製を行った。近年、メカニカルミリング法により作製したLi₂S-P₂S₃-P₂S₅系ガラスが広い電圧範囲において電気化学的に安定であり、かつ比較的高いLi⁺イオン導電性を示すことが報告されている[62, 63]。

メカニカルミリング法（以下MM法と略す）は、試料に機械的加工力を加えることで化学反応を促進させる方法であり、合金系材料やイオン導電性ガラスなどの作製に応用されている手法である[64-66]。MM処理は、Fig. 1-4に示すように容器の中にメディア（粉碎用ボール）とともに原料粉末を充填し、遊星型ボールミル装置を用いて行う。この遊星型ボールミルは、反応容器の自転と公転の回転方向が逆向きとなるため、容器内に充填されたメディアにより、試料に対し強い加工力が加わる。そのため、装置の回転数を調製することで、前述のようなイオン導電性材料などの新規材料の作製以外にも、粉末試料の混合や粒子の粉碎などの様々

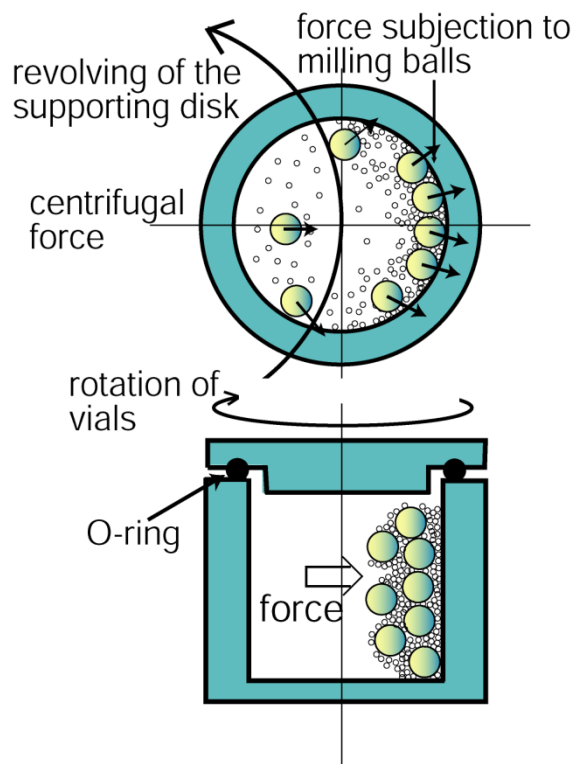


Fig. 1-4 A schematic diagram of a planetary ball mill.

な用途に用いられている手法である。

前述の MM 法を用いて作製した $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスの中でも、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)組成のガラスは、 $6.2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ の比較的高い Li^+ イオン導電性を示す。本章では、この $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスをベースとした固体電解質のさらなるイオン導電性の向上を検討した。

2.1 節では、この $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスの Li^+ イオン導電性のさらなる向上を目的とし、ガラス圧粉体をガラス転移温度付近で熱処理することにより、粒子同士を軟化融着させ、粒子界面に存在する抵抗を減少させることを試みた。

全固体電池のエネルギー密度を向上させるための課題として、電解質層の Li^+ イオン導電性の向上はもちろんのこと、電池の電解質層をいかに薄層化できるかが鍵となる。これは、バルク型全固体電池を構築した際の電解質層の抵抗が、層の厚さに比例するためである。しかしながら、固体電解質はサブミクロンオーダーの粒子で構成された粉末試料であるため、その粉末試料を押し固めるのみでは、電解質層を薄くした場合、作製した電解質層内に空隙ができ易くなり、電池の短絡が懸念される。そのため、固体電解質粒子を軟化融着させ、粒子間の空隙を低減させる技術は、高いエネルギー密度を有する全固体電池を構築する上で重要な技術と考えられる。このような観点から、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスの軟化融着を行った結果、固体電解質のガラス転移温度より幾分高い温度である 483 K で、200 MPa の圧力でホットプレスを施すことにより、298 K における伝導度が $1.5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ を示し、圧粉成形体の伝導度 ($\sigma_{298\text{K}} = 6.2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$) に対し、イオン伝導度が 2 倍以上向上することを見出した。

2.2 節では、 Li^+ イオン導電率のさらなる向上を目的とし、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスを結晶化させたガラスセラミックスの検討を行った。

1.1 節で述べたように、バルク型全固体リチウム電池においては、電解質層の他に、電極層内にも Li^+ イオンの導電経路として固体電解質粉末を用いる。すなわち、電極層内においては、活物質と固体電解質が粉末状態で混合されることとなるため、ここで用いられる固体電解質は粒界抵抗を含んだ状態で高い Li^+ イオン導電性を有する材料であることが望ましい。そこで、電気化学的安定性が高く、かつ高い Li^+ イオン導電性を有する $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスを用いたガラスセラミックスの作製を試みた。その結果、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスを 523 K で熱処理することにより、新規なガラスセラミックスを作製することに成功した。さらに得られた $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスセラミックスは、 $2.0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ の高いイオン導電率を有し、かつ電気化学的にも安定な固体電解質であることを見出した。

本論文の 3 章～5 章では、全固体リチウム電池の正極活物質として、高い理論容量を有する硫黄の適用を検討した。ここでは、硫黄に電子伝導性を付与するとともに、電極合剤中における活物質－固体電解質界面を向上させることで、全固体リチウム電池において、硫黄を高効率で機能させることを研究の主目的とした。

第 3 章では、硫黄を全固体リチウム電池の活物質として機能させるための電極触媒として

銅シェブレル相 ($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$) の適用を試み、さらにその反応メカニズムについて検討した。

シェブレル相とは、共有結合性を有するクラスター硫化物であり、 $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$ [M: 金属] で表され、金属 M の部分が、Cu、Ni、Pb、Ag など構成される化合物である。一般的なシェブレル相の構造を Fig. 1-5 に示す。銅シェブレル相は、 S_8 が作る立方体の面心位置に Mo が位置する Mo_6S_8 クラスターを基本骨格とし、この Mo_6S_8 クラスターが三方晶的にわずかに歪んだ単純立方格子を構成する。また、8 個の Mo_6S_8 クラスターにより構成される立方体には大きな空隙が存在し、この空隙に銅イオンが位置するとともに、菱面体の 3 つの軸方向にイオン伝導のためのチャンネルが形成されている。また、Cu は原子半径が小さいため、このチャンネルに存在する種々の隙間に入るため、化学組成を $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$ と表した際、X の値が 1 ~ 4 の組成範囲の固溶体として、銅シェブレル相が形成される。また、銅シェブレル相は、通常の圧力条件下において、幾分硫黄が欠損した構造が安定であり、 $y=0.2$ の化学組成、すなわち $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ が安定相として知られている[67-73]。

この銅シェブレル相は、高い電子伝導性を有する Li^+ イオンインターカレーション化合物であり、 Li^+ 挿入に伴い銅シェブレル相から金属銅が析出する反応が進行する。そのため、充放電反応が進行した場合においても、電極合剤中の電子伝導性は高い状態で保たれる。ここでは、銅と硫黄の反応性が高いことに着目し、放電反応に伴いシェブレル相から銅が吐き出されるメカニズムを利用することで、硫黄を全固体電池の電極活物質として機能させることを試みた。このような観点から、銅シェブレル相と硫黄の混合物を正極活物質とした全固体リチウム電池を作製した結果、 $200\sim 480 \text{ mAhg}^{-1}$ の高い放電容量が得られることを見出した。

第 4 章では、硫黄への電子伝導性付与材料として VGCF (気相成長炭素繊維) を用いた硫黄-VGCF 複合体の全固体リチウム電池への適用を検討した。

VGCF (気相成長炭素繊維) の SEM 画像を Fig. 1-5 に示す。VGCF は、長さが $15 \mu\text{m}$ 、直径が 150 nm の繊維状の結晶性カーボンであり、高い電気伝導性を有している。このようなアスペクト比の高い繊維状炭素材料の適用は、アセチレンブラックなどの球状ナノカーボンと比べ、電極内においてもファイバー同士が接触し易くなるため、少量の添加で電極内に高い電子伝導性パスを形成できる特徴を有する[74]。

ここでは、硫黄-VGCF 電極複合体の作製法として、試料に機械的加工力を加えるメカニカルミリング法(MM 法)を適用した。MM 法を用いることで、硫黄-VGCF-固体電解質複合体の微粒子化と各粒子間における接触面積の増大を図った。得られた硫黄-VGCF-固体電解質複合体を正極とした全固体電池を作製した結果、 1300 mAhg^{-1} の高い可逆容量を示すことを見出した。この検討により、複合体粉末の粒子径および複合体中における硫黄、VGCF ならびに固体電解質の混合均一性がリチウム-硫黄電の高容量発現に寄与していることを明らかにした。

第 5 章では、硫黄-VGCF-固体電解質複合体中における活物質-固体電解質界面の接触性の向上を目的とし、MM 法を用いて作製した硫黄-VGCF 複合体へのイオン性液体の添加を検討した。その結果、イオン性液体を $0.2\sim 2.0 \text{ wt}\%$ の範囲で添加した硫黄-VGCF-固体

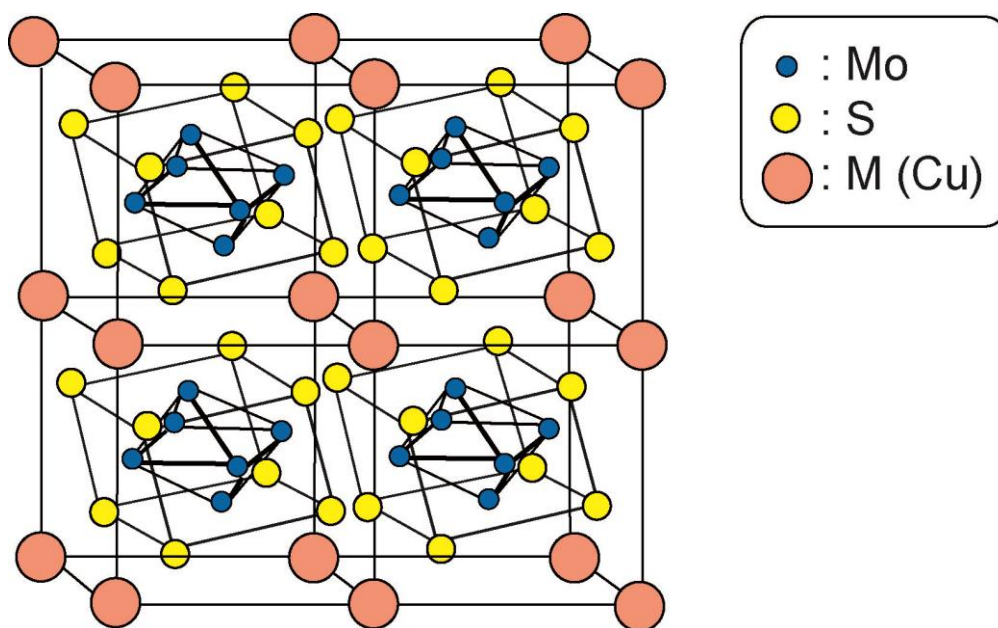


Fig. 1-4 Crystal structure of Chevrel phase compounds MMo_6S_8 . This is a diagram that was drawn in reference to “E. Gocke et al., Mat. Res. Bull., 27 (1992) 1217” .

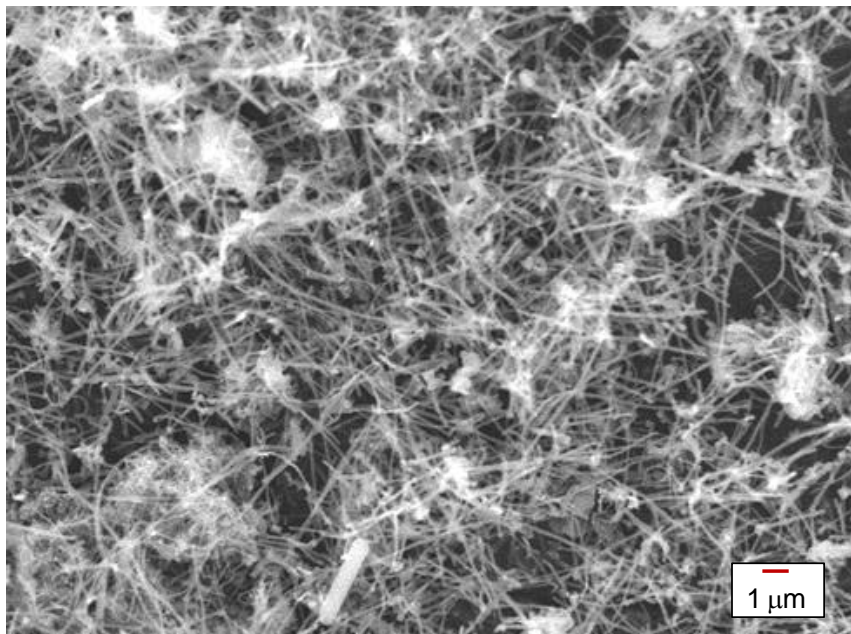


Fig. 1-5 SEM image of Vapor grown carbon fiber (VGCF).

電解質複合体を電極として用いた電池で、 1200 mAhg^{-1} 以上の可逆容量を示した。また、イオン性液体を含む電極複合体の形態観察を行った結果、イオン性液体を含まないものと比べ、高密度な複合体が得られていることが明らかとなった。硫黄-VGCF複合体へのイオン性液体の添加は、電極複合体を構成している材料粒子における接触性の向上効果が得られ、大きな可逆容量を発現することを見出した。

第6章では、電気化学的な安定性が高い $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質と黒鉛系負極材料を組み合わせた全固体リチウム電池を作製し、その充放電特性および充放電に伴う黒鉛材料の構造変化を検討した。負極材料としては、従来の電解質溶液を用いた電池で一般的に使用されているメソカーボンマイクロビーズ (MCMB 6-28) を取り上げた[75-81]。

メソカーボンマイクロビーズ (MCMB) とは、直径が $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の球状黒鉛材料であり、その形状から負極合剤中で稠密な充填構造を取り易く、電極を高密度化できるという特徴を有する材料である。Fig. 1-6にBrooksらにより提案されているメソフェーズカーボンの構造を示す[71]。MCMBは、多環芳香族の平面分子が互いに積層された球状粒子であり、黒鉛結晶のベール面に比べてエッジ面が表面に露出している割合が高く、全方向からスムーズにリチウムイオンを挿入あるいは引き抜くことが可能であり、充放電効率が高いなどの特徴を有することが知られている[82]。

このMCMB 6-28を作用極とした全固体リチウム電池を作製した結果、初期充電容量が 332 mAhg^{-1} 、放電容量が 284 mAhg^{-1} を示し、従来の電解質溶液を用いた電池と遜色無い充放電特性を示した。MCMBを作用極とした全固体電池の充放電過程についてRaman散乱スペクトル測定を行った結果、充放電反応に伴う黒鉛結晶の六角格子内振動(Gバンド)および黒鉛結晶内の乱層・空隙・粒界といった結晶の不完全性による振動(Dバンド)の変化から、MCMB中への Li^+ イオンの挿入量が $0.13 < x < 0.91$ の化学組成範囲において、 Li^+ イオンは黒鉛のグラフェン層間に挿入され、かつこの組成範囲において、MCMB中へのリチウムイオンの挿入・引き抜き反応が可逆的に進行することがわかった。このように、電気化学的安定性の高い固体電解質と組み合わせることで、黒鉛系材料が全固体電池の負極活物質として機能することを明らかにした。

第7章では、本論文で得られた結論の総括を行った。

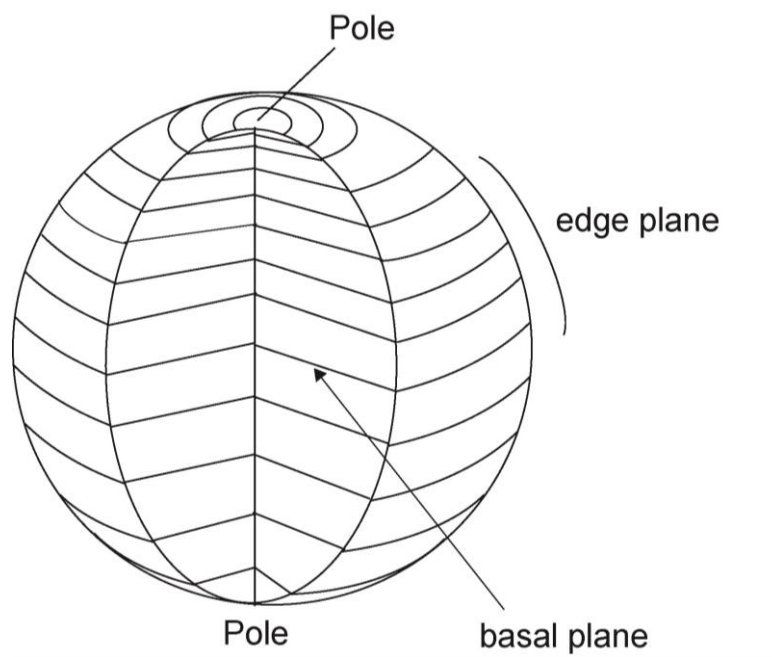


Fig. 1-6 A schematic diagram of mesophase spherule (Brooks- Tayler model). This is a diagram that was drawn in reference to “J. D. Brooks et al., Carbon **3** (1965) 185” .

• 参考文献

- [1] P. G. Bruce, S. T. Freunberger, L. J. Hardwick, and J. -M. Tarascon, *Nat. Mater.*, **11** (2012) 19.
- [2] C. Daniel and J. O. Besenhard eds., "Handbook of Battery Materials 2nd," Wiley-VCH Verlag & KGaA, Germany (2012).
- [3] R. D. Rauh, K. M. Abraham, G. F. Pearson, J. K. Surprenant, and S. B. Brummer, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 523.
- [4] B. L. Ellis, K. T. Lee, and L. F. Nazar, *Chem. Mater.*, **22** (2012) 691.
- [5] Y. V. Mikhaylik and J. R. Akridge, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A1969.
- [6] E. Peled, A. Gorenshtein, M. Segal, and Y. Sternberg, *J. Power Sources*, **26** (1989) 269.
- [7] J. -M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414** (2001) 359.
- [8] NEDO 二次電池技術ロードマップ 2013 (Battery RM2013).
- [9] T. Minami, *Solid State Ionics for Batteries*, Springer-Verlag, Tokyo, 2005.
- [10] 辰巳砂昌弘, "全固体電池開発の最前線"シーエムシー出版, 2011.
- [11] X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, Jr., and F. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A742.
- [12] N. Kuwata, N. Iwagami, Y. Tanji, Y. Matsuda, and J. Kawamura, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) A521.
- [13] Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, and M. Wakihara, *Solid State Commun.*, **86** (1993) 689.
- [14] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 590.
- [15] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, *Angew. Chim.*, **46** (2007) 7778.
- [16] J. Fu, *Solid State Ionics*, **96** (1997) 195.
- [17] B. Chowdari, G. Rao, and G. Lee, **136** (2000) 1067.
- [18] N. Kamaya, H. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, and A. Mitsui, *Nat. Mater.*, **10** (2011) 682.
- [19] M. Murayama, N. Sonoyama, A. Yamada, and R. Kanno, *Solid State Ionics*, **170** (2004) 173.
- [20] R. Kanno and M. Murayama, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A742.
- [21] R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto, and M. Irie, *Solid State Ionics*, **130** (2000) 97.
- [22] K. Homma, M. Yonemura, T. Kobayashi, M. Nagao, H. Hirayama, and R. Kanno, *Solid State Ionics*, **182** (2011) 53.
- [23] A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, and M. Tatsumisago, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (2001) 477.
- [24] A. Hayashi, S. Hama, T. Minami, and M. Tatsumisago, *Electrochem. Commun.*, **5** (2003) 111.
- [25] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8** (2005) A603.
- [26] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 2721.
- [27] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, *Adv. Mater.* **7** (2005) 134.

- [28] K. Minami, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118** (2010) 305.
- [29] N. Aotani, K. Iwamoto, K. Takada, and S. Kondo, *Solid State Ionics*, **68** (1994) 35.
- [30] R. Mercier, J. -P. Malugani, B. Fahys, and G. Robert, *Solid State Ionics*, **5** (1981) 663.
- [31] M. Ménétrier, C. Estournès, A. Levasseur, and K. J. Rao, *Solid State Ionics*, **53** (1992) 1208.
- [32] H. Wada, M. Menetrier, A. Levasseur, and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **18** (1983) 189.
- [33] H. Wada, M. Menetrier, A. Levasseur, and P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, **116** (1999) 35.
- [34] D. Peramunage and S. Licht, *Science*, **261** (1993) 1029.
- [35] X. Ji and L. F. Nazar, *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 9821.
- [36] R. D. Rauh, K. M. Abraham, G.F. Pearson, J. K. Surprenant, and S. B. Brummer, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 523.
- [37] B. L. Ellis, K. T. Lee, and L. F. Nazar, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 691.
- [38] S. -E. Chen, J. -H. Cho, K. -S. Ko, C. -W. Kwon, D. -R. Chang, H. -T. Kim, and S. -W. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) A1437.
- [39] J. Shim, K. A. Striebel, and E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) A1321.
- [40] H. Yamin and E. E. Peled, *J. Power Sources*, **9** (1983) 281.
- [41] H. Yamin, A. Gorenshtein, J. Penciner, Y. Sternberg, and E. E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 1045.
- [42] S. Risse, S. Angioletti-Uberti, J. Dzubiella, and M. Ballauff, *J. Power Sources*, **267** (2014) 648.
- [43] M. R. Busche, P. A. delhelm, H. Sommer, H. Schneider, K. Leitner, and J. Janek, *J. Power Sources*, **259** (2014) 289.
- [44] Y. Mikhaylik and J. Akridge, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A1969.
- [45] M. Nagao, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 6055.
- [46] M. Nagao, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Energy Technol.*, **1** (2013) 186.
- [47] M. Agostini, Y. Aihara, T. Yamada, B. Scrosati, J. Hassoun, *Solid State Ionics*, **244** (2013) 48.
- [48] S. Kinoshita, K. Okuda, N. Machida, M. Naito, and T. Shigematsu, *Solid State Ionics*, **256** (2014) 97.
- [49] S. Kinoshita, K. Okuda, N. Machida, and T. Shigematsu, *J. Power Sources*, **269** (2014) 727.
- [50] N. Machida and T. Shigematsu, *Chem. Lett.*, **33** (2004) 376.
- [51] N. Machida, K. Kobayashi, Y. Nishikawa, and T. Shigematsu, *Solid State Ionics*, **175** (2004) 247.
- [52] A. Hayashi, T. Ohtomo, F. Mizuno, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, *Electrochem. Commun.*, **5** (2003) 701.
- [53] A. Hayashi, R. Ohtsubo, M. Nagao, and M. Tatsumisago, *J. Mater. Sci.*, **45** (2010) 377.
- [54] M. Nagao, Y. Imade, H. Narisawa, T. Kobayashi, R. Watanabe, T. Yokoi, T. Tatsumi, and R. Kanno, *J. Power Sources*, **222** (2013) 237.
- [55] M. Nagao, Y. Imade, H. Narisawa, R. Watanabe, T. Yokoi, T. Tatsumi, and R. Kanno, *J. Power Sources*, **243** (2013) 60.

- [56] T. Kobayashi, Y. Imade, D. Shishihara, K. Homma, M. Nagao, R. Watanabe, T. Yokoi, A. Yamada, R. Kanno, and T. Tatsumi. *J. Power Sources*, **182** (2008) 621.
- [57] X. L. Ji, K. T. Lee, and L. F. Nazar, *Nature Mater.*, **8** (2009) 500.
- [58] H. L. Wang, Y. Yang, Y. Y Liang, J. T. Robinson, Y. G. Li, A. Jackson, Y. Cui, and H. J. Dai, *Nano Lett.* **11** (2011) 2644.
- [59] N. Jayaprakash, J. Shen, S.S. Moganty, A. Corona, and L.A. Archer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 5904.
- [60] B. Zhang, C. Lai, Z. Zhou, and X. P. Gao, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 3708.
- [61] M. Hagen, P. Fanz, and J. Tübke, *J. Power Sources*, **264** (2014) 30.
- [62] N. Machida, H. Yamamoto, and T. Shigematsu, *Chem. Lett.*, **33** (2004) 30.
- [63] N. Machida, H. Yamamoto, S. Asano, and T. Shigematsu, *Solid State Ionics*, **176** (2005) 473.
- [64] J. S. Benjamin, *Matal. Trans.*, **1** (1970) 2943.
- [65] C.C. Koch, O. B. Cain, C. G. Mckamey, and J. O. Scarbrough, *Apply. Phys. Lett.*, **43** (1983) 1017.
- [66] R. B. Schwarz and W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **51** (1983) 415.
- [67] E. Gocke, C. Fischer, and R. Schöllhorn, *Mat. Res. Bull.*, **27** (1992) 1217.
- [68] S. Yamamoto, K. Matsui, M. Wakihara, and M. Taniguchi, *Mat. Res. Bull.*, **18** (1983) 1311.
- [69] T. Uchida, K. Watanabe, M. Wakihara, and M. Taniguchi, *Chem. Lett.*, **14** (1985) 1095.
- [70] M. Wakihara, T. Uchida, T. Morishita, H. Wakamatsu, and M. Taniguchi, *J. Power Sources*, **20** (1987) 199.
- [71] W. R. Mckinnon and J. R. Dahn, *J. Solid State Chem.*, **3** (1971) 515.
- [72] R. Schollhorn, M. Kumpers, and J. O. Besenhard, *Mat. Res. Bull.*, **12** (1977) 781.
- [73] Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, and O. Yamamoto, *Mat. Res. Bull.*, **20** (1985) 71.
- [74] T. Kato, K. Kusakabe, and S. Morooka, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11** (1992) 674.
- [75] D. Guerard, A. Herold, *Carbon*, **13** (1975) 337.
- [76] J. O. Besenhard, *Carbon*, **14** (1976) 111.
- [77] R. Yazami and Ph. Touzain, *J. Power Sources*, **9** (1983) 365.
- [78] J. R. MacCallum, J. S. McKechnie, and C. A. Vicent, *Mat. Res. Bull.*, **18** (1983) 743.
- [79] M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, T. Mitate, S. Nakajima, M. Yoshida, Y. Yoshimoto, T. Suzuki, and H. Wada, *J. Power Sources*, **26** (1989) 545.
- [80] R. Kanno, Y. Takeda, T. Ichikawa, K. Nakanishi, and O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **26** (1989) 535.
- [81] H. Fujimoto, *Tanso*, **241** (2010) 10.
- [82] J. D. Brooks and H. Taylor, *Carbon* **3** (1965) 185

第2章 高Li⁺イオン導電特性を有する硫化物系無機固体電解質の作製とそのイオン伝導特性

2.1 ホットプレスを施した 75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅ (mol%)ガラスのリチウムイオン導電特性

2.1.1 緒言

蓄電池の大型化・高エネルギー密度化に向けて、革新的な蓄電池の開発が求められている中、全固体リチウム電池が注目を集めている。1章でも述べたように、固体電解質は、全固体リチウム電池の性能を向上させるための重要な構成材料の1つである。バルク型全固体電池用の固体電解質に求められる性能としては、以下の3つが挙げられる。

- ①高いLi⁺イオン導電率
- ②広い電圧範囲における電気化学的安定性
- ③固体電解質の薄層化

本節では、電解質層の導電率の向上および固体電解質の薄膜を作製するために必要となる固体電解質層の密度向上について検討した結果について述べる。現行の電解質溶液を用いた電池においては、正極と負極との間を隔てるセパレータとして30 μm以下のポリエチレン製微多孔膜が使われている[1, 2]。一方、バルク型の全固体電池は、基本的に正極、負極および固体電解質の粉末試料を積層し、圧縮成形して作製される。このような作製方法の場合、電解質層が数百 μmレベルの厚さとなり、電池のエネルギー密度向上の弊害となる。そのため、全固体電池の電解質層は、少なくとも30 μm以下の厚さに加工することが求められる。

粉末試料を数十 μmレベルに薄層化する技術としては、塗布法やスクリーン印刷等の手法で作製することが可能であると考えられる[1, 3]。しかし、このような手法を用いて見かけの厚みが30 μm以下の電解質層が得られたとしても、次に問題となるのが電解質層に存在するであろう空隙である。固体電解質層は、数 μm~数十 μmレベルの粒子から構成されるため、積層された電解質層内には、必然的に空隙が生じることになる。薄層化した電解質層に多量の空隙を含む場合、充放電に伴う電極活物質の膨張・収縮に伴い正極・負極が接触し易くなり、その結果電池の内部短絡を引き起こす原因となる。そのため、より薄い固体電解質層を得るためには、高密度な電解質層を作製する必要がある。

近年、ガラス系固体電解質粉末を軟化融着させることで、その圧縮成形体から空隙(粒界)を消失させつつ、導電率を向上させる研究がされている[4-9]。Kitauraらにより、Li₂S-P₂S₅系ガラスの80Li₂S·20P₂S₅ (mol%)組成物を210 °Cで4時間加圧することで、成形体中から粒界が減少するとともに、その導電率が2倍以上増加することが報告されている[9]。このような、電解質層内の粒界(空隙)を消失させるとともに、電解質層の導電率を増加させる手法は、全固体電池の高エネルギー密度化に適した技術と考えられる。しかし、Kitauraらにより報告

されている $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) ガラスの導電率は、ホットプレスを施した試料でも、 10^{-4} Scm^{-1} レベルであるため、さらに高い導電率を有する材料が望ましい。

近年、Machida らにより、 $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスが広い電圧範囲において電気化学的に安定であり、かつ比較的高い Li^+ イオン導電性を示すことが報告されている。これら組成物の中でも、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) のガラスが $6.2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ を示すことが報告されている[10, 11]。このような、粒界抵抗を含んだ状態で高い導電率を示す固体電解質にホットプレスを施すことで、さらなる導電率の向上が期待できる。

本研究では、低抵抗、かつ薄い固体電解質層を得るための基本技術として、固体電解質ガラスの圧粉体をガラス転移温度付近で熱処理することにより、粒子同士を融着させ、粒子界面に存在する抵抗を減少させることを試みた。ここでは、特にホットプレスを施すときのプレス圧、温度、プレス時間などの条件を変化させ、このホットプレス条件がイオン導電特性に及ぼす影響を検討した。

2.1.2 実験方法

$75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) 組成のガラス粉末はメカニカルミリング法により作製した。出発原料として Li_2S (日本化学社製、99%)、 P_2S_3 (Aldrich 社製、98%)、 P_2S_5 (Aldrich 社製、99%) を用い、SUS-316 製のポットにジルコニアボール (10 mm ϕ 7 個、3 mm ϕ 10 個) と共に O-ring を用いて密閉し、このポットを遊星型ボールミル (Fritch 社製、P-7) にセットした後、回転数 380 rpm の条件で、30 h 処理することによりガラス粉末を得た[11]。このとき、試料の温度上昇を避けるために、10 分間のミリングと 5 分間の休止を繰り返した。

得られたガラス粉末について、Rigaku 社製 DSC8230 を用いて、昇温速度 20 Kmin^{-1} で示差熱分析を行った。ホットプレス条件を最適化するための実験として、切削性セラミックス (フェローテックセラミックス社製、ホトパール II) 製の直径 6 mm ϕ のダイと、SUS-316 製のパンチからなるプレス型に、得られたガラス粉末 60 mg (試料厚み 2 mm) を仕込み、圧力 100 MPa で仮成型した後、ホットプレスを施した。ホットプレスに用いた装置の概略図を Fig.2-1-1 に示す。プレス型の上下にヒーターブロックを設置し、試料への熱伝達は SUS-316 製のパンチを通して行っている。また、絶縁板を介して油圧プレス機から圧力がプレス型のパンチにかかる仕組みである。ホットプレスは、プレス圧力範囲 100 ~ 350 MPa、昇温速度 5 ~ 40 Kmin^{-1} 、処理温度 450 ~ 503 K、保持時間 1 ~ 4 h の範囲で条件を変化させて行った。これらの処理はすべてアルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。

イオン伝導特性の評価は、2 つの方法を用いて行った。まず、ホットプレス条件を検討するための実験として、絶縁性の切削性セラミックスのダイを用いてホットプレスを施し、SUS-316 製のパンチをそのまま電極として用いた。電極に SUS-316 を用いた試料について、プレジジョン LCR メーター (Agilent 社製 E4980A) を用いて、20 Hz~2 MHz の周波数領域で交流インピーダンスを測定し、複素インピーダンス解析によりイオン導電率を見積もった。測定温度はグローブボックス内の温度 (16~20 $^{\circ}\text{C}$) で行っている。

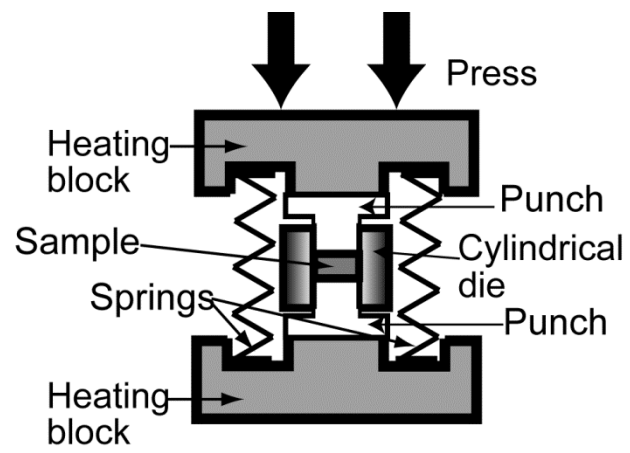


Fig.2-1-1 A schematic diagram of hot-press apparatus.

このようにして見積もった最適なホットプレス条件で、金属ダイカスト製のプレス型を用いてホットプレスを施した。得られた試料をプレス型から取り出し、この試料にカーボンペーストを用いて電極を形成した。この試料について、周波数範囲 20 Hz~2 MHz でプレジジョン LCR メーター (Agilent 社製 E4980A) を用いて交流インピーダンスを測定し、複素インピーダンス解析により、イオン導電率を算出した。このとき、室温から 380 K の範囲で測定温度を変化させてイオン導電率を測定し、その温度依存性を検討した。これらの測定は精製カラムを通じたアルゴンガスを流しながら行っている。

2.1.3 結果及び考察

メカニカルミリング法により作製した $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)組成のガラス粉末の熱分析結果を Fig.2-1-2 に示す。図中、縦軸上向きは発熱を示し、下向きは吸熱を示す。図からわかるように、このガラス粉末は 453 K 付近にガラス転移を示し、538 K と 592 K にピークトップを持つ 2 つの発熱ピークを示している。これらの発熱ピークは、ガラスの結晶化によるものであると考えられる。また、538 K にピークトップを持つ発熱ピークは 510 K 付近から裾を引き始めており、この温度付近から結晶化が始まっている可能性がある。この熱分析結果より、ホットプレスの熱処理温度としてガラス転移温度近傍である 450~503 K の温度付近を検討することとした。

メカニカルミリング法により合成した $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)組成のガラス粉末を 200 MPa の圧力でコールドプレスした圧粉体を SUS-316 製のパンチを用いて、グローブボックス内の温度(約 17 °C)でイオン導電率を測定したところ、 $2\times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ の値を示した。この値は、先に報告されている $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)組成のガラス粉末のイオン伝導度と比較すると幾分低い値である¹³⁾。これは測定の際に用いている電極に一因があると考えられる。一般に報告されているように、電極にカーボンペーストや金属インジウムを用いた場合には、密着性の高い電極-試料界面が得られるが、SUS-316 などの金属を押し付けただけの電極の場合には、界面における密着性が悪くなる。そのため、SUS-316 を電極として測定した場合は、得られるイオン導電率の値が幾分小さくなる。しかしながら、SUS-316 電極を用いた同一の方法で評価することで、試料をホットプレスしたときの相対的な比較は可能であると考へ、本報告ではホットプレスの条件を検討する際には、SUS-316 電極を用いた方法で比較した。

ホットプレスの保持時間を 1 h、昇温速度を 40 Kmin^{-1} と一定とし、熱処理温度を変化させてホットプレスを施した試料について、グローブボックス内の温度 (16~20 °C) でのイオン伝導度 σ_{RT} を熱処理温度依存性として Fig.2-1-3 に示す。図中、プレス圧を 200 MPa とした試料の値を◇で示し、プレス圧を 100 MPa あるいは 350 MPa とした試料の値を△ならびに○で示した。また、この測定においては SUS-316 製の電極を用いている。プレス圧を 200 MPa と一定にした場合、熱処理温度が上昇するに従って、グローブボックス内温度におけるイオン導電率 σ_{RT} も増大し、熱処理温度を 483 K とした場合に、 σ_{RT} が $1.3\times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ という非常に高

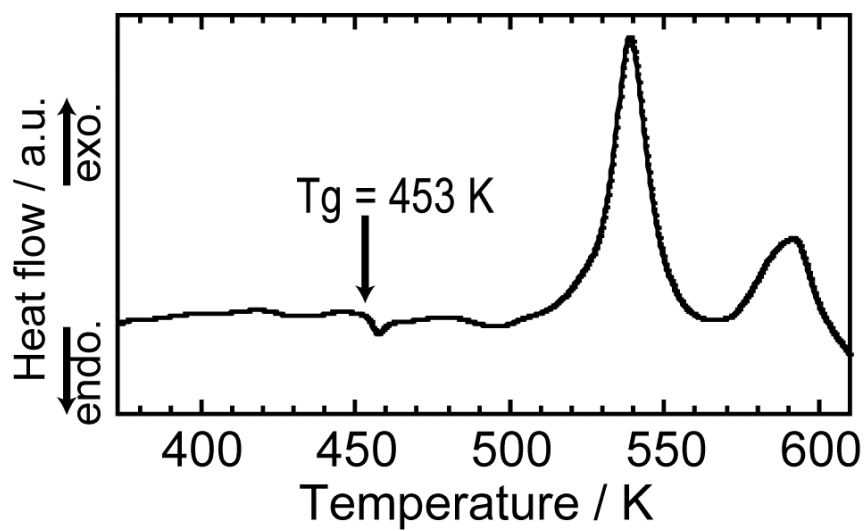


Fig.2-1-2 A DSC curve of $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) glassy powders prepared by the mechanical milling process. Heating rate of the DSC measurements was 20 Kmin^{-1} .

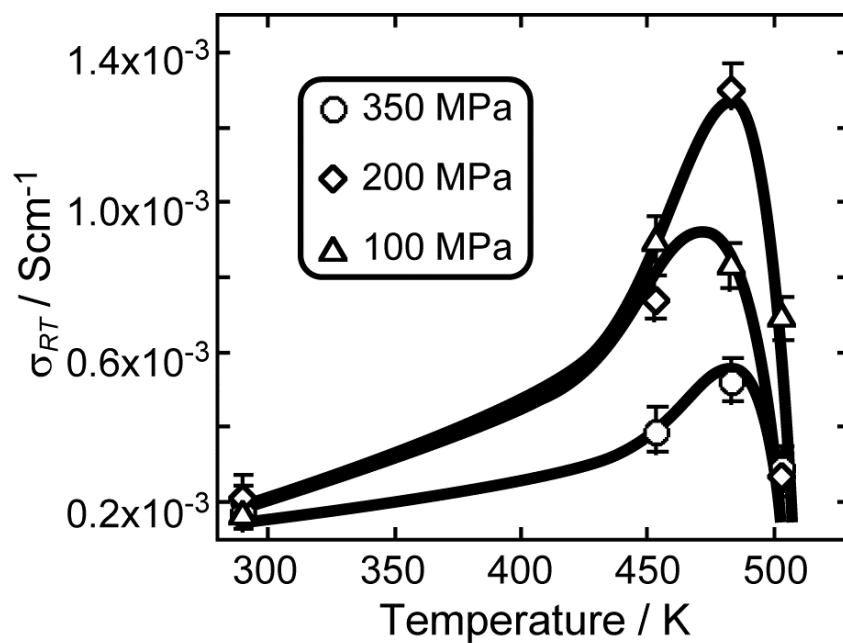


Fig.2-1-3 Heating temperature dependence of room-temperature conductivity of the $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 5\text{P}_2\text{S}_3 \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) pellets hot-pressed at a constant pressure; \circ :350 MPa, \diamond :200 MPa, and \triangle :100 MPa.

い値を示すことがわかった。一方、熱処理温度を上昇させて 503 K とした場合、イオン導電率の値は減少した。プレス圧を 100 MPa あるいは 350 MPa に変化させて同様の実験を行ったが、この場合も 450 から 483 K 付近で熱処理した試料においてイオン導電性の向上が観測され、熱処理温度を 503 K まで上げるとイオン導電率はいずれの場合も低下した。

いずれのプレス圧においても 483 K 付近でホットプレスすることによりイオン導電率の改善がみられたが、これは先に示したようにガラス転移温度が 453 K であることを考慮すると、ガラス転移温度以上の温度でホットプレスしたことにより、ガラス粉末が軟化し、試料中の空孔が減少するとともに、粒子同士の界面が減少したためであると考えられる。

また、503 K でホットプレスを施した試料ではイオン導電率が低下していたが、この原因を検討するために、それぞれの試料について X 線回折測定を行った。その結果を Fig.2-1-4 に示す。プレス圧を 200 MPa あるいは 100 MPa とし、483 K ならびに 503 K でホットプレスを施した試料の X 線回折図を示している。また、ホットプレスを施す前のガラス粉末の X 線回折図も参考のためにあわせて図中に示した。これら回折パターンからわかるように、いずれのプレス圧においても、483 K でホットプレスを施した試料では、ハローパターンのみを示した。一方、503 K でホットプレスを施した試料では、●印で示した Li_2S 結晶に帰属できる回折線が観測された。これら結果から、503 K でホットプレスを施した試料では、 Li_2S 結晶が析出したために、リチウムイオン導電率の低下が引き起こされたものと考えられる。以上のことから、ホットプレス温度として 483 K が最も適当であると判断した。

さらに、ホットプレス圧を 200 MPa、ホットプレス温度を 483 K と一定とし、プレス時間を変化させて試料の作製を試みた。しかし、プレス時間を 5 h 以上にした場合、試料中に幾分かの Li_2S 結晶が析出し、イオン導電率が低下する傾向が見られたため、最適プレス時間を 1 h として、以下の実験を進めた。

ホットプレスを行う際の試料の昇温速度を変化させたときに、そのイオン伝導性に与える影響を検討した。ホットプレス圧力を 200 MPa または 100 MPa とし、到達温度を 483 K、到達温度に達してからの保持時間を 1 h と一定とし、昇温速度を $5 \sim 40 \text{ Kmin}^{-1}$ の範囲で変化させたときのグローブボックス内温度におけるイオン導電率を Fig.2-1-5 に示す。図中、◇印はホットプレス圧力を 200 MPa とした場合のグローブボックス内温度におけるイオン導電率、△印は 100 MPa とした時のイオン導電率を示している。いずれのホットプレス圧においても、昇温速度を増加させるとともに、イオン導電率は減少する傾向を示した。

今回のホットプレスでは、プレス型の上下にヒーターを設置して過熱しており、上下のヒーターからプレス型のパンチを通して試料に熱が供給される。このため、昇温速度を大きくするとペレット状に成形されている試料の内部の温度に比べ、パンチに接触しているペレット表面の温度が高くなる傾向がある。このように試料内部の温度と試料表面温度が異なると、試料内部の温度がガラス軟化温度に達する前に試料表面の温度が上がり、表面のみが軟化融着を起こすことになる。このため、試料内部の気体が抜けきらない状態で表面が密になり、気泡などを抱えた状態の試料となるために、昇温速度を大きくするとイオン伝導度が減少す

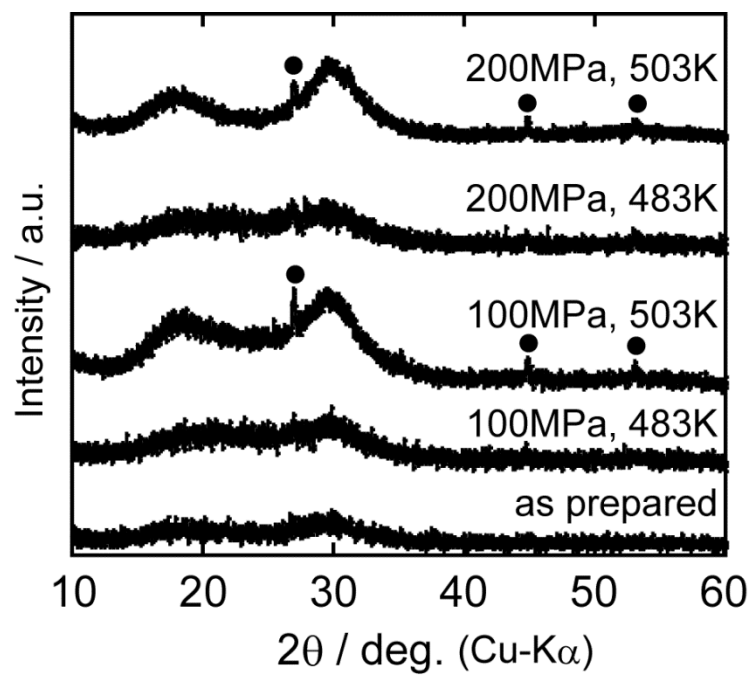


Fig.2-1-4 X-ray diffraction patterns of the pellets hot-pressed at various conditions. Diffraction lines of crystalline Li_2S were indicated by closed circles in the figure.

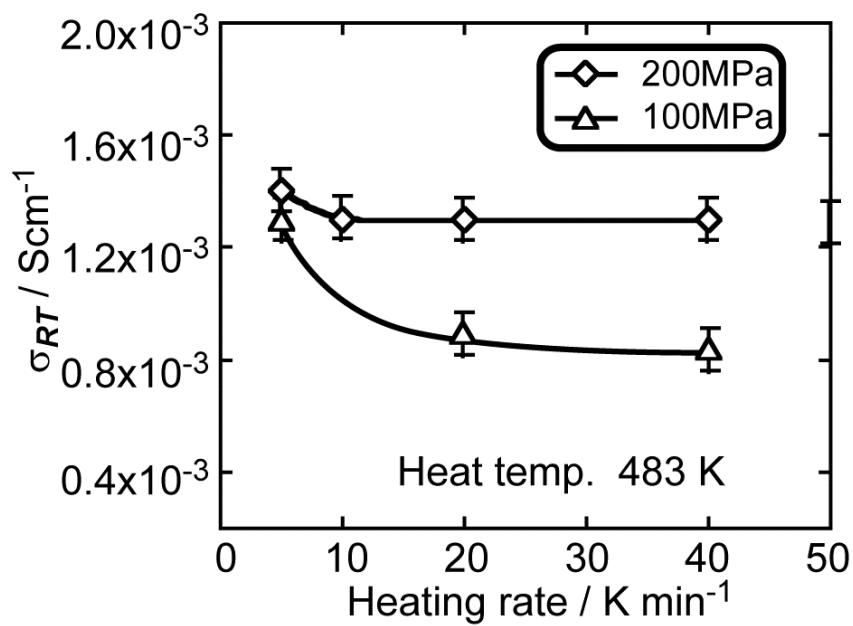


Fig.2-1-5 Heating-rate dependence of room-temperature conductivity of the 75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅ (mol%) pellets hot-pressed at a constant pressure;◇:200 MPa and △:100 MPa.

るものと考えられる。すなわち、試料温度をゆっくりと上げてゆくことで、試料内部と表面の温度差をできるだけ小さくし、試料全体が同時に軟化融着することが重要であると考えられる。

Fig.2-1-6 に試料を破断した際の破断面の実体顕微鏡写真を示す。Fig.2-1-6(a)は、200 MPaの圧力でコールドプレスした試料であり、Fig.2-1-6(b)はプレス圧 200 MPa、到達温度を 483 K、昇温速度を 5 Kmin⁻¹、保持時間を 1 h の条件で、ホットプレスした試料の写真を示している。コールドプレスしただけの試料 (Fig.2-1-6(a)) では、粒界が大きく残存しており、その粒界で破断しているため、粒子が残っている様子がわかる。ホットプレスした試料の外観は褐色透明になっており、その破断面 (Fig.2-1-6(b)) は、ガラスに特有の貝殻割れが起きている様子がわかる。

以上のことから、ホットプレス圧 200 MPa、昇温速度 5 Kmin⁻¹、到達ホットプレス温度 483 K、保持時間を 1 h が最適なホットプレス条件であることがわかった。この条件で、金属ダイカストのプレス型を用いて、ホットプレスを行った試料のイオン伝導度の温度依存性を検討した。イオン導電率の測定には、試料の両面にカーボンペーストを用いて電極を形成し、精製したアルゴン気流中、290~380 K の温度領域で、交流インピーダンスを測定した。このようにして測定したイオン導電率の温度依存性を Fig.2-1-7 に示す。図中、○印はホットプレスを施した試料の導電率を示しており、また同じプレス圧でコールドプレスをした試料の伝導度を比較のために◇印で示した。それぞれの値は、 $\sigma \cdot T = A \cdot \exp(-Ea/RT)$ で表わされるいわゆるアレニウス式をよく満足している。図から明らかのように、ホットプレスした試料はコールドプレスした試料と比較して、2 倍程度高いイオン伝導度を示している。ホットプレス試料について、アレニウス式から求めた 298 K におけるイオン導電率は $1.5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ であり、イオン伝導の活性化エネルギーは 33 kJmol⁻¹ である。この導電率は、コールドプレスをした試料の値 ($\sigma_{298\text{K}} = 6.1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, $Ea = 38 \text{ kJmol}^{-1}$) と比較して、298 K における導電率で 2 倍以上向上がみられ、活性化エネルギーは約 5 kJmol⁻¹ 低くなっている。このようなりチウムイオン伝導特性の向上は、ホットプレスによりガラス粒子が軟化融着することにより、ガラス粒子の粒界が減少したためにもたらされたものと考えられる。

2.1.4 まとめ

遊星型ボールミルを用いて作製した 75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅ (mol%) ガラスにホットプレスを施し、そのイオン伝導性に与える影響を検討した。その結果、次の知見を得た。

- (1) メカニカルリング法を用いて作製した 75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅ (mol%) ガラスの熱分析結果より、そのガラス転移温度は 453 K 付近であることが明らかになった。
- (2) ガラス転移温度 453 K よりも幾分高い 483 K でホットプレスを施すことにより、試料のイオン導電率は増加したが、より高い温度である 503 K でホットプレスをした試料ではイオン導電率が低下した。これは、503 K で処理した試料中に Li₂S 結晶が析出したた

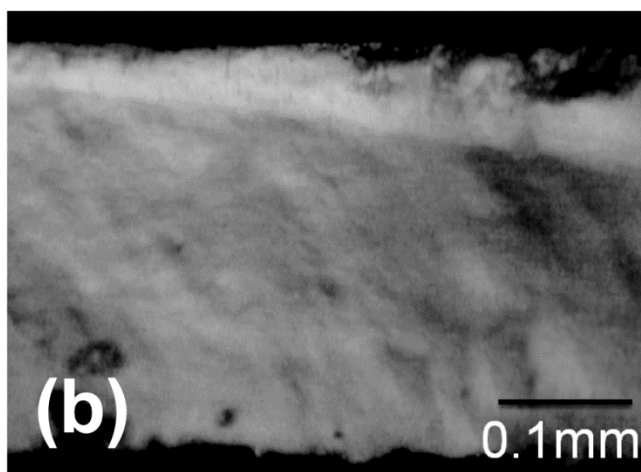
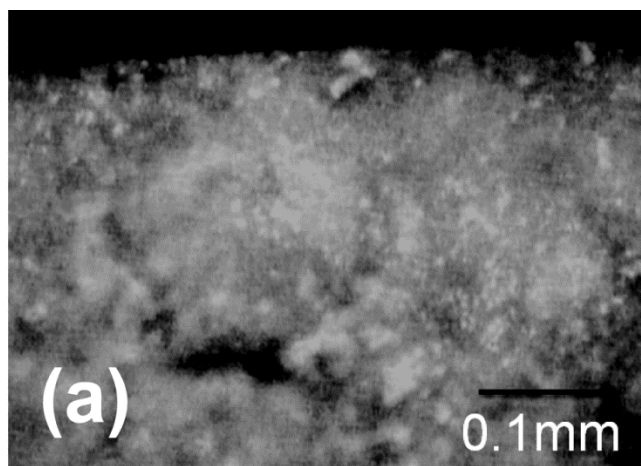


Fig.2-1-6 Optical microscope images of cross-sections of (a) the pellet cold-pressed under 200 MPa and (b) the pellet hot-pressed under the conditions: pressure 200 MPa, heat temperature 483 K, heating rate 5 Kmin⁻¹, heating time 1h.

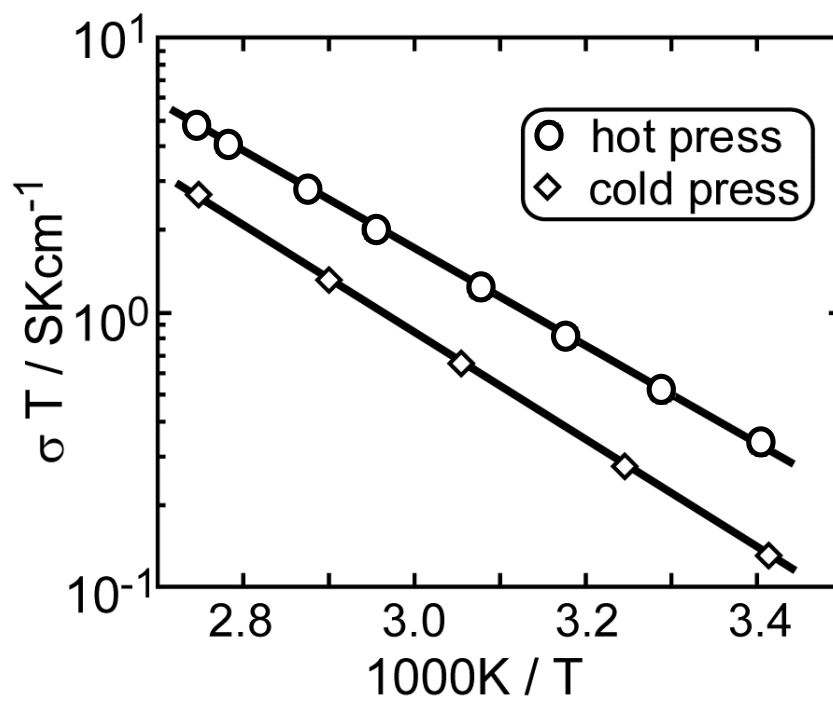


Fig.2-1-7 Temperature dependence of ion conductivity of the glassy pellet hot-pressed under the conditions: pressure 200 MPa, heat temperature 483 K, heating rate 5 Kmin⁻¹, heating time 1h. The conductivity of the pellet cold-pressed at 200 MPa was also shown by diamond symbols for comparison.

めであると考えられる。また、プレス圧が 200 MPa の場合に最も高いイオン導電率を示した。

- (3) ホットプレスの際の昇温速度を 5~40 Kmin⁻¹ の範囲で変化させ、これがイオン伝導特に与える影響について検討した。その結果、昇温速度が 5 Kmin⁻¹ と遅い場合に最も優れた特性が得られた。これは、今回用いたホットプレス装置における熱の伝達が、プレス用パンチを通じて行われるため、昇温速度が速い場合には試料内部と表面で温度差が大きくなり表面が先に軟化融着されるため、気泡等が試料内部に取り残されるためであると推定された。これより、試料内部と表面の温度差が少なくなるようにホットプレスを施すことが重要であることが明らかになった。
- (4) ホットプレス圧 200 MPa、昇温速度 5 Kmin⁻¹、到達ホットプレス温度 483 K、保持時間を 1 h が最適なホットプレス条件であることがわかった。
- (5) 上記の条件でホットプレスを施した試料のイオン伝導特性は、298 K における導電率が $1.5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 、活性化エネルギーは 33 kJmol⁻¹ であった。これは、コールドプレスを施した試料の導電率 ($\sigma_{298\text{K}} = 6.1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, $E_a = 38 \text{ kJmol}^{-1}$) と比較して、2 倍程度イオン導電率が向上した。

以上の結果から、ホットプレスは、そのプレス圧、熱処理条件を最適化することにより、固体電解質層の空隙を減少させ、かつ導電率を 2 倍以上高めることが可能である。この技術は、今後、全固体電池の電解質層を薄層化するための有効な技術であると考えられる。

• 参考文献

- [1] 竹原善一郎, “高密度リチウム二次電池” 株式会社テクノシステム (1998).
- [2] 小久見善八, “リチウム二次電池” 株式会社オーム社 (2008).
- [3] 山口由岐夫, “分散・塗布・乾燥の基礎と応用” 株式会社テクノシステム (2014).
- [4] J. Wolfenstine, J. Sakamoto, and J. L. Allen, *J. Mater. Sci.*, **47** (2012) 4428.
- [5] E. Rangasamy, J. Wolfenstine, and J. Sakamoto, *Solid State Ionics*, **206** (2012) 28.
- [6] J. Wolfenstine, E. Rangasamy, and J. Sakamoto, *J. Power Sources*, **208** (2012) 193.
- [7] A. Hayashi, D. Furusawa, Y. Takahashi, K. Minami, and M. Tatsumisago, *Eur. J. Glass Sci. Techno. B*, **54** (2013) 109.
- [8] A. Sakuda, A. Hayashi, Y. Takigawa, K. Higashi, and M. Tatsumisago, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **121** (2013) 946.
- [9] H. Kitamura, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, and M. Tatsumisago, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 118.
- [10] N. Machida, H. Yamamoto, and T. Shigematsu, *Chem. Lett.*, **33** (2004) 30.
- [11] N. Machida, H. Yamamoto, S. Asano, and T. Shigematsu, *Solid State Ionics*, **176** (2005) 473.

2.2 75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスの作製とそのリチウムイオン導電特性

2.2.1 緒言

固体電解質の性能向上は、全固体リチウム電池の高エネルギー密度化に向けた重要な研究課題の1つである。全固体電池に用いる固体電解質には、高いLi⁺イオン導電率ならびに電気化学的安定性を有することが求められる。

本論文の2.1節では、75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅ (mol%)ガラスにホットプレスを施し、固体電解質粒子同士を軟化融着させることで、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ の高いLi⁺イオン導電率が得られることを報告した。この手法は、全固体電池を構成する固体電解質層の導電率を向上させ、かつ薄く作製するために有効な手段であることを述べた。

全固体リチウム電池に用いる固体電解質の重要な役割の1つとして、電極層内における内部抵抗の低減が挙げられる。全固体電池の電極には活物質と固体電解質とを混合した合剤を用いる[1-11]。そのため、電極合剤中のイオン導電パスを担う固体電解質には、粒界抵抗を含んだ状態で高い導電率を示すものが求められる。

近年、高いLi⁺イオン導電率を示す硫化物系固体電解質が数多く報告されている[12-21]。中でも、Kamayaらにより報告された、Li₁₀GeP₂S₁₂結晶が $1.2 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ の高い導電率を示す[12]。また、Kannoらにより、Li₃PS₄-Li₄GeS₄系固溶体 (thio-LISICON) が報告されており、その組成物であるLi_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄結晶が $2.2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ の高い導電率を示すことが報告されている[13-16]。

また、ガラス固体電解質を熱処理することで得られるガラスセラミックスが 10^{-3} Scm^{-1} 以上の高い値を示すため注目されている。Hayashiらは、高い導電率を有する固体電解質材料として、80Li₂S·20P₂S₅ (mol%)、70Li₂S·30P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスを報告している[17-21]。これらガラスセラミックスは、80Li₂S·20P₂S₅ (mol%)、70Li₂S·30P₂S₅ (mol%)のガラスを、それぞれ513 Kおよび623 Kで熱処理することで得られる。80Li₂S·20P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスでは、thio-LISICON 類似結晶相が析出し、その結果 $1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ の高い導電率を示す。また、70Li₂S·30P₂S₅ (mol%)のガラスセラミックスについては、熱力学的に準安定なLi₇P₃S₁₁結晶相が析出し、 $3 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ の高い導電率を示す。これら結果より、ガラス固体電解質を熱処理して得られるガラスセラミックスは、高い導電率を有する新しい固体電解質材料となる可能性がある。

しかし、先に示した固体電解質は、高い導電率を示すものの、広い電圧範囲で電気化学的な安定性が低いといった課題がある。例えば、Li₇P₃S₁₁結晶相は、PS₄³⁻とP₂S₇⁴⁻構造で構成されている。このP₂S₇⁴⁻構造は熱力学的に不安定な構造であり、450 °C以上の温度でP₂S₆⁴⁻とSに分解することがMercierらにより報告されている[22]。そのため、P₂S₇⁴⁻構造は、室温において電気化学的に不安定であると考えられる。

近年、Machidaらにより、Li₂S-P₂S₃、Li₂S-P₂S₃-P₂S₅をベースとしたガラス固体電解質が報告されている[23, 24]。これら材料は、全固体リチウム電池の固体電解質として優れた電気学

的特性を示すことが明らかとなっている。中でも、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスが $25\text{ }^\circ\text{C}$ において、 $6.2\times 10^{-4}\text{ Scm}^{-1}$ の高い Li^+ イオン導電性を示す。この $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスは、基本的に PS_4^{3-} と $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ 構造単位から構成されており、広い電圧範囲で電気化学的に安定であることが報告されている。 $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスのような、室温における導電率が比較的高く、かつ電気化学的な安定性が高いガラスをベースとしたガラスセラミックスを作製することで、高性能な固体電解質が得られる可能性がある。

本研究では、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot x\text{P}_2\text{S}_3\cdot (25-x)\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) ($0 < x < 10$) の組成範囲でガラスセラミックスを作製することを試み、得られた試料の Li^+ イオン導電特性について検討した。

2.2.2 実験方法

2.2.2.1 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスセラミックスの作製

ガラスセラミックスを作製するための前駆体として、メカニカルミリング法を用いて $75\text{Li}_2\text{S}\cdot x\text{P}_2\text{S}_3\cdot (25-x)\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスを作製した。この試料は、 P_2S_3 置換量を $x=0\sim 10$ mol% の組成範囲で作製している。

出発原料に Li_2S (日本化学工業社製、99%)、 P_2S_5 (Aldrich社製、99%)、 P_2S_3 (Aldrich社製、98%) を目的の組成比となるよう秤量した後、アルミナ乳鉢で混合した。この混合物をステンレス製 (SUS-316製) ポット中にジルコニアボール (10 mm ϕ 7個、3 mm ϕ 10個) とともに O-リングを用いて密閉した。本実験では、出発原料の全量を 1.5 g とした。このポットを遊星型ボールミル装置 (Fritch社製、P-7) にセットし、回転数 380 rpm、35 時間ミリング処理することで前駆体として用いるガラス粉末を作製した。得られた試料のガラス転移温度 (T_g) および結晶化温度 (T_c) は、示差走査熱量測定 (Rigaku社製、Thermoplus2) により測定した。熱分析は、昇温速度 10 Kmin^{-1} で行った。

次に、熱分析の結果を元に、作製した前駆体である固体電解質ガラスを $523\sim 563\text{ K}$ の温度範囲で 2 時間熱処理し結晶化させることで、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot x\text{P}_2\text{S}_3\cdot (25-x)\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスセラミックスを作製した。

得られたガラスセラミックスは、X線回折測定 (Rigaku社製、Multiflex) により同定した。X線回折測定は、ベリリウム窓を有する気密試料台に試料を固定し、アルゴンガスとともに密閉して行った。また、ガラスセラミックス中の構造単位を同定するため、Raman 散乱スペクトル測定を行った。測定用の試料は、石英製の光学ガラス窓を有する気密試料台に試料を封入し、行った。Raman 散乱スペクトル測定には、日本分光社製 NRS-3000 を使い、半導体レーザーの 532 nm 線を用いて行った。

2.2.2.2 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot x\text{P}_2\text{S}_3\cdot (25-x)\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスセラミックスの特性評価

作製した $75\text{Li}_2\text{S}\cdot x\text{P}_2\text{S}_3\cdot (25-x)\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスセラミックスの全電気伝導度を交流インピーダンス法により測定した。作製したガラスセラミックス粉末を 380 MPa で加圧し、直径 10 mm ϕ 、厚み 1 mm の円筒状に成型し、これに直径 6 mm ϕ のインジウム箔を圧着して電極

を形成し、導電率測定用の試料とした。この試料について、プリシジョン LCR メーター(Agilent 社製、E4980A)を用いて、周波数範囲を 2 MHz~20 Hz、温度範囲を 290 K から 308 K、乾燥アルゴン雰囲気中で交流インピーダンスを測定した。また、測定したインピーダンスから複素インピーダンス解析を用いて、試料の全電気導電率を算出した。

サイクリックボルタンメトリーにより、試料の電気化学反応に伴うリチウムイオンの析出、溶解反応に対する可逆性ならびに電位窓を検討した。サイクリックボルタンメトリーには、対極および参照極に金属リチウム、作用極には SUS-316 を用いた。作製した試料を直径 10 mm ϕ 、厚さ 2 mm に加圧成型した後、片側に金属リチウムを圧着し、もう一方の片側に SUS-316 板を圧着し、それぞれの電極を形成した。このように作製したセルについて、-0.1 ~5.0 V の範囲で、走査速度 10 mVsec⁻¹ でポテンショスタット（北斗電工社製、HSV-100）を用いて測定を行った。

2.2.2.3 75Li₂S·xP₂S₃·(25-x)P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスを用いた全固体リチウム電池の作製

得られた 75Li₂S·xP₂S₃·(25-x)P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスを固体電解質として用いた全固体リチウム電池を試作した。試験用セルの正極には、LiTi₂P₃O₁₂ がコーティングされた LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ を活物質として用いた。この活物質と固体電解質、ならびに導電性材料としてアセチレンブラックを 59 : 39 : 2 (wt%)の割合で混合した合剤を正極として用いた。いくつかの実験により、全固体電池では、LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}等の 4V 級酸化物正極材料と硫化物系固体電解質との界面に高抵抗層が観測されている。このような正極活物質に Li₄Ti₅O₁₂、Li₂SiO₃、Li₂ZrO₃、および LiTi₂P₃O₁₂ などのリチウムイオン伝導性酸化物のコーティングが、電極内における活物質粒子と固体電解質粒子との界面抵抗を低減する有効な手段として報告されている[8, 10, 11, 25]。負極には、メカニカルミリング法により作製した Li_{4.4}Si 準安定相合金を使用した[26, 27]。

全固体リチウム電池の試験用セルには、ポリエチレン製のダイおよび SUS-316 製のパンチを用いている。全固体電池の作製は、正極として用いる合剤を直径 6 mm ϕ の円形状に加圧成型した。その後、内径 10 mm ϕ のポリエチレン製ダイの中に固体電解質とともに 380 MPa で加圧した。次に、負極である Li_{4.4}Si を固体電解質で隔てた対極側に充填し、100 MPa で加圧した。電池作製の全ての操作は、Ar 雰囲気中のグローブボックス内で行った。また、電極リードには、電池作製に用いた SUS-316 製のパンチを使用した。このように作製した電池について、電流密度 0.1 mAcm⁻²、打ち切り電圧 2.5~4.3 V、25 °C 条件のもと、定電流充放電測定により評価した。充放電測定には、Nagano 社製、BTS-2004H を用いた。

2.2.3 結果および考察

2.2.3.1 75Li₂S·xP₂S₃·(25-x)P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスの電気伝導度特性

75Li₂S·xP₂S₃·(25-x)P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスを作製するための前駆体ガラスを、 x の値が 0~10 mol%の組成範囲で作製した。前駆体ガラスは、メカニカルミリング法を用いて作製した[24]。この組成物は、MM 処理を室温で 35 時間施すことで x の値が 0~5 mol%の組成範囲でガラスを得ることができる[24]。一方、 x の値が 6.25 mol%以上の試料では、原料である Li₂S 結晶が残存することを確認している。75Li₂S·xP₂S₃·(25-x)P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスは、前駆体であるガラスを 523~563 K の温度範囲で 2 時間熱処理することで作製した。

Fig. 2-2-1 に 75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅ (mol%)組成の前駆体ガラス、ならびにこの前駆体ガラスを 523 K で 2 時間熱処理して得られたガラスセラミックスについて電気伝導度の温度依存性を示す。図中、縦軸には伝導度 σ と絶対温度 T との積を対数値で示し、横軸には絶対温度 T の逆数を 1000 倍したものを示している。また、図中、●印は非晶質体の伝導度を示し、○印はガラスセラミックスの伝導度を示した。各点は、 $\sigma \cdot T = A \cdot \exp(-E_a / R \cdot T)$ で表されるいわゆるアレニウスプロットを良く満足していることがわかる。アレニウス式より、両試料の 298 K における導電率 (σ_{298K}) および活性化エネルギー (E_a) を算出した。その結果、75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅(mol%)ガラスセラミックスの 298 K における導電率は $\sigma_{298K} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 、活性化エネルギーは $E_a = 32 \text{ kJmol}^{-1}$ であった。一方、75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅ (mol%)ガラスの 298 K における導電率は、 $\sigma_{298K} = 6.2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ であり、活性化エネルギーが $E_a = 35 \text{ kJmol}^{-1}$ であった。この結果から、非晶質体を結晶化することで、導電率が前駆体であるガラスの導電率と比べ、3~4 倍増加することがわかった。

次に、75Li₂S·xP₂S₃·(25-x)P₂S₅ (mol%)の $x = 0 \sim 10$ の組成範囲についてガラスセラミックスを作製し、その化学組成に対する導電率の変化を検討した。Fig. 2-2-2 に、作製したガラスセラミックスの 298 K における導電率および活性化エネルギーの組成依存性を示す。図中、○印と●印は、それぞれ 298 K における導電率と活性化エネルギーを示している。また、図中、左の縦軸は、298 K における導電率、右の縦軸には活性化エネルギーを示した。図の横軸には、 x で示した P₂S₃ の添加量を示している。試料中の x の値 (P₂S₃ 量) が 0~5 mol%の組成範囲で導電率が増加し、その後 x の値の増加に伴い試料の導電率は減少した。この系においては、 $x = 5$ mol%の試料、すなわち 75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅ (mol%)の組成物で最も高い導電率を示し、その値は $2.0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ であった。一方、これら試料の活性化エネルギーは、 x の値が 0~5 mol%の組成範囲で減少し、 $x = 5$ mol%の試料で最も低い値を示した。

これまでの結果より、75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスは、室温で 10^{-3} Scm^{-1} を超える高い導電率を示すことが明らかになった。この値は、先に報告されている Li₂S-P₂S₅系ガラスセラミックスである Li₇P₃S₁₁ 結晶、80Li₂S·20P₂S₅ (mol%)と比べ、遜色無い導電率といえる。

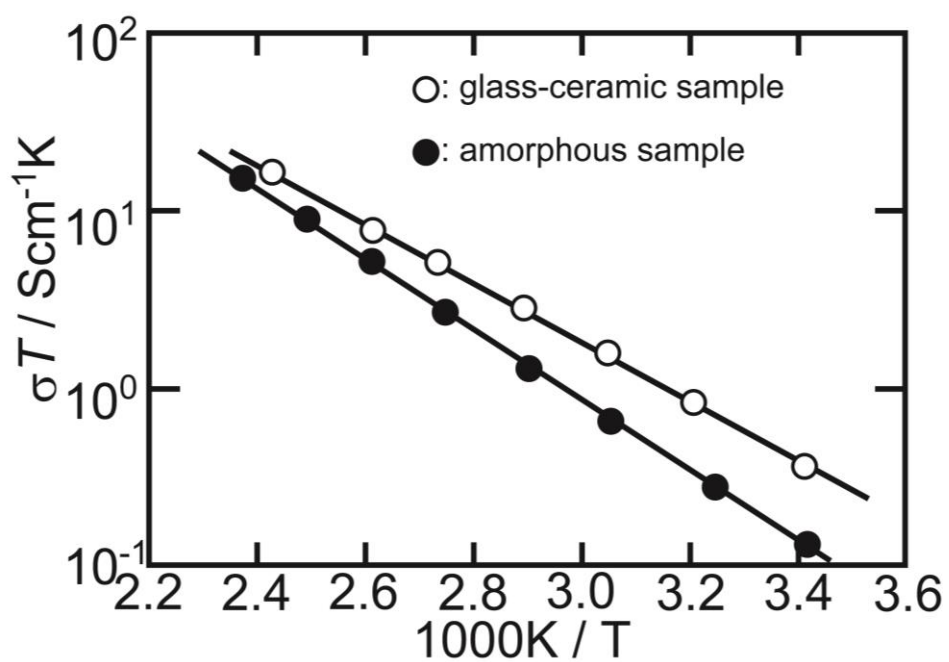


Fig. 2-2-1 Temperature dependence of the ac conductivity of amorphous precursor (closed circles) and glass-ceramic (open circles) heat-treated at 523 K for 2 h of the composition $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%).

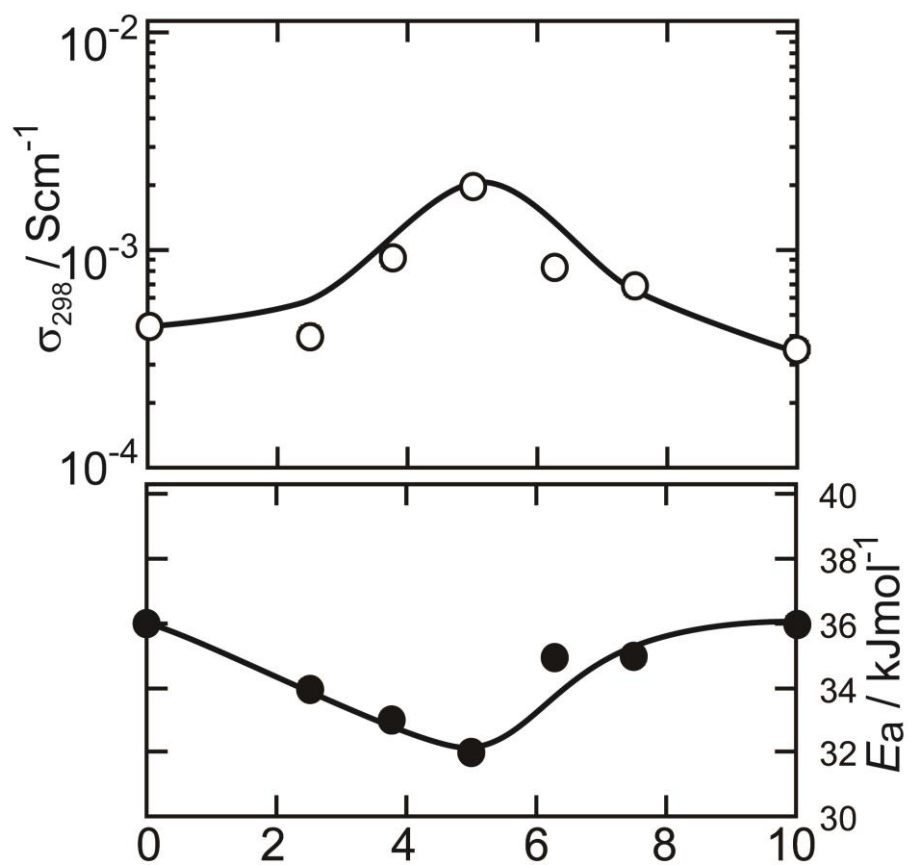


Fig. 2-2-2 Composition dependences of conductivity at 298 K, σ_{298K} , and activation energy for conduction, E_a , of the $75Li_2S \cdot xP_2S_3 \cdot (25-x)P_2S_5$ (mol%) glass-ceramic samples.

2.2.3.2 75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックス中の析出した結晶相の同定

2.2.3.1 節で、75Li₂S·xP₂S₃·(25-x)P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスの中でも、最も高い導電率を示した 75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスの構造について検討した。Fig. 2-2-3 (b) に 75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスの X 線回折パターンを示す。図中、ガラスセラミックスの回折線に○印を記した。参考のため、Fig. 2-2-3(a)には、前駆体であるガラスの X 線回折パターンを示している。また、Fig. 2-2-3(c)、(d)および(e)には、それぞれ Li₃PS₄ 結晶、Li₇P₃S₁₁ 結晶相、80Li₂S·20P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスの回折パターンを示した。Fig. 2-2-3(e)の 80Li₂S·20P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスについては、●印で記した Li₂S 結晶ならびに▽印を記した thio-LISICON region II 類似結晶相が観測された。

Thio-LISICON 結晶相は、Li_{4-y}Ge_{1-y}P_yS₄ の化学組成で表記され、region I (0 < y < 0.6)、region II (0.6 < y < 0.8)、region III (0.8 < y < 1.0)の 3 種類の組成領域で異なるカチオン配列の結晶が得られることが報告されている[14]。

X 線回折パターンより、今回得られた 75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスは、(c)~(e)に示した Li₂S-P₂S₅ 系のいずれの結晶相とも一致しないことがわかった。この結果から、75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスは、高い導電率を有する新しい結晶相であることが明らかとなった。

次に、得られたガラスセラミックス中に含まれるリン元素を中心とした構造単位を明らかにするために Raman 散乱スペクトル測定を行った。Fig. 2-2-4(b)に 75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスの Raman スペクトルを示す。参考のため、Fig. 2-2-4(a)には、熱処理前の非晶質体、Fig. 2-2-4(c)~(e)には Li₂S-P₂S₅ 系の(c)Li₃PS₄ 結晶、(d)Li₄P₂S₇ ガラス、(e)Li₄P₂S₆ 結晶の Raman スペクトルを示している。

Li₃PS₄ 結晶は、単量体である PS₄³⁻構造単位で構成されており、そのピークが 418 cm⁻¹に観測される[28, 29]。Li₄P₂S₇ ガラスでは、PS₄ が架橋硫黄を介して形成される 2 量体の P₂S₇⁴⁻構造単位で構成されており、P-S-P 結合と PS₄ 伸縮振動に帰属されるピークが 409 cm⁻¹に観測される[30]。そして Li₄P₂S₆ 結晶では、3 つの非架橋硫黄を有する PS₃²⁻と P-P 結合から成る P₂S₆⁴⁻構造単位に帰属されるピークが 387 cm⁻¹にそれぞれ観測された[22]。これらの結果を元に、得られたガラスセラミックス中に存在する構造単位を検討した。

Fig. 2-2-4(a)、(b)の Raman スペクトルより、75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅ (mol%)の非晶質体ならびにガラスセラミックスは、どちらの試料も 418 cm⁻¹と 383 cm⁻¹に帰属されるピークが観測された。これら Raman バンドは、それぞれ PS₄³⁻、P₂S₆⁴⁻構造単位に帰属される。これらの結果は、非晶質体および熱処理されたガラスセラミックスともに PS₄³⁻と P₂S₆⁴⁻の構造単位から構成されており、熱処理による局所構造の変化が起こっていないことを示唆している。

Hayashi らにより、高い導電率を示す 80Li₂S·20P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスは、PS₄³⁻構造単位のみから構成されていることが報告されている[21]。また、Li₇P₃S₁₁ 結晶は、PS₄³⁻と P₂S₇⁴⁻構造単位のみから構成されていることが報告されている[18]。

今回得られた新たな 75Li₂S·5P₂S₃·20P₂S₅ (mol%)ガラスセラミックスは、PS₄³⁻と P₂S₆⁴⁻構造単

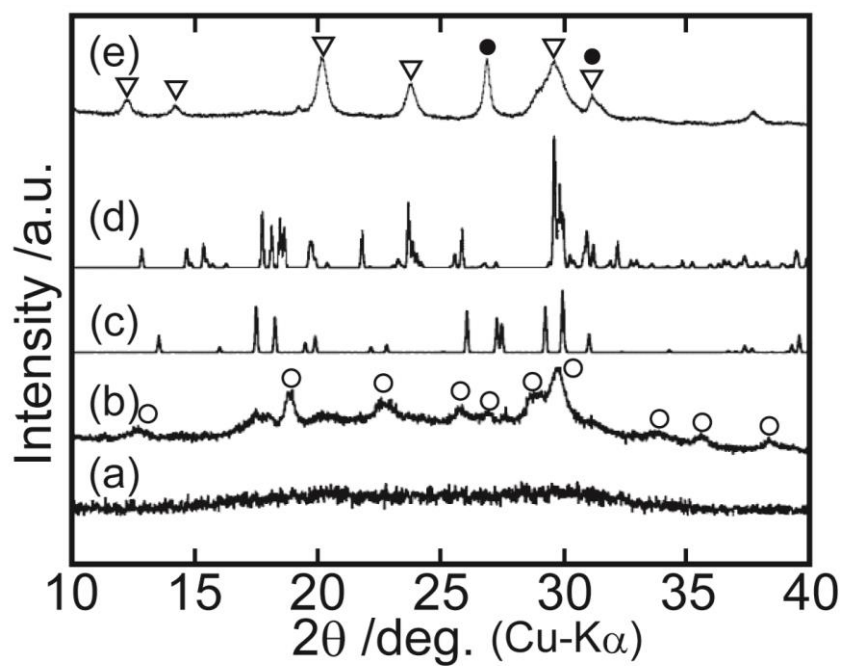


Fig. 2-2-3 X-ray diffraction patterns of (a) the amorphous precursor and (b) the heat-treated glass-ceramic samples of the composition $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%). The X-ray diffraction patterns of (c) Li_3PS_4 crystal, (d) $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ crystal, and (e) $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ glass-ceramic in which thio-LISICON phase II has been precipitated are also shown in the figure for comparison.

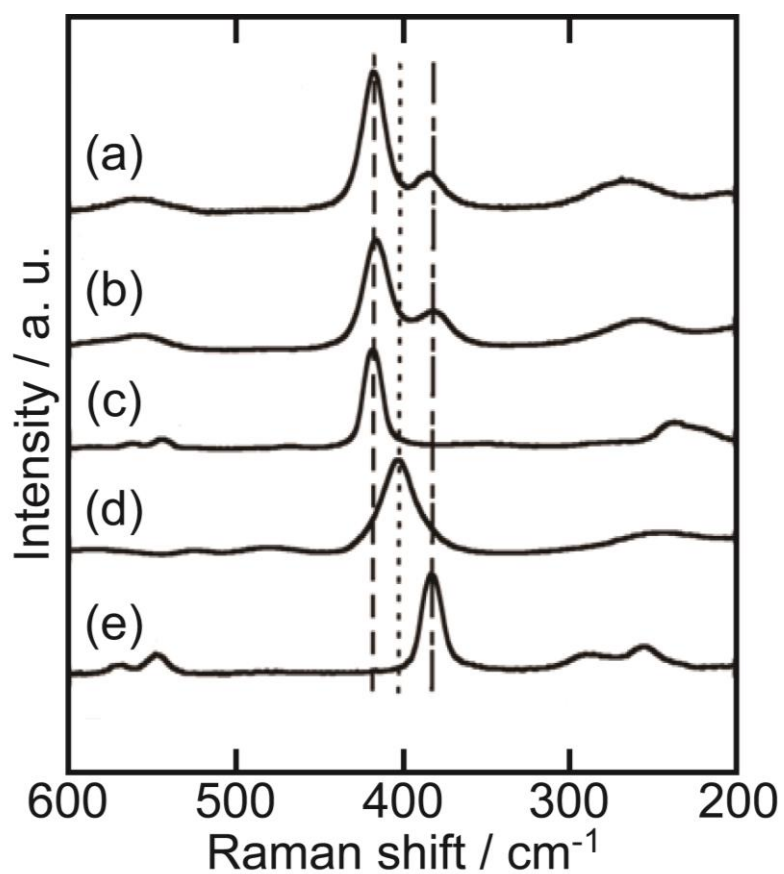


Fig. 2-2-4 Raman spectra of (a) the amorphous precursor and (b) the heat-treated glass-ceramic sample of the composition $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%). Raman spectra of (c) Li_3PS_4 crystal, (d) $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ glass, and (e) $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ crystal are also shown here for identification of thio-phosphate structural units.

位から構成されており、これまで報告されている $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) ガラスセラミックスならびに $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶相とは異なる結晶相であることが明らかとなった。

2.2.3.3 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) ガラスセラミックスの電気化学的特性

得られた $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) ガラスセラミックスの電気化学的安定性を検討するため、サイクリックボルタンメトリーを行った。測定用試料は、ガラスセラミック粉末を加圧成型した試料の片側に金属リチウム箔を圧着し、対極ならびに参照極とし、その反対側に SUS-316 を取り付け作用極とした。

Fig. 2-2-5 に、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) ガラスセラミックスのサイクリックボルタモグラムを示す。測定セルの自然電位は 2.2 V であり、この電位からカソード側に -0.1 V vs. Li/Li^+ まで掃引し、その後、アノード側へ 5.0 V vs. Li/Li^+ まで掃引した。Fig. 5-2-5 のボルタモグラムより、カソード側に掃引した際、0 V より卑な電位でリチウムの析出反応 ($\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$) に相当するカソード電流が流れ、アノード側に掃引した際に、先に析出した金属リチウムの溶解反応 ($\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$) が 0 V より貴な電位で起こり、約 0.2 V 付近で析出した金属リチウムの溶解反応が終了した。その後、電流はほぼ流れなくなり、5.0 V まで掃引しても副反応に基づく酸化・還元電流は観測されなかった。この結果は、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) ガラスセラミックスが -0.1 V ~ 5.0 V の電圧領域で電気化学的に安定であり、広い電位窓を有することを示唆している。

次に、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) ガラスセラミックスを固体電解質として用いた全固体リチウム電池を試作した。試作した全固体電池の電極材料には、正極には活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、固体電解質および導電剤としてアセチレンブラックを 59 : 39 : 2 (wt%) で混合した合剤を用い、負極には $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 準安定相合金を用いた。この電池を、電流密度 0.1 mAcm^{-2} 、打ち切り電圧 2.5 ~ 4.3 V、25 °C 条件のもと、定電流充放電測定により評価した。

Fig. 2-2-6 に試作した全固体電池の充放電曲線を示す。図中、縦軸には電池電圧を示し、横軸には正極合剤中の活物質 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) 1 g 当たり電気化学容量を示す。この全固体電池の初期充電容量は、 183 mAhg^{-1} 、放電容量が 147 mAhg^{-1} を示し、初期効率は 80 % であった。また、この電池は 2 サイクル目以降も安定した充放電容量ならびに充放電効率を示し、10 サイクル充放電を繰り返しても 143 mAhg^{-1} の充放電容量を維持し、かつ充放電効率もほぼ 100 % であった。これらの結果から、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) ガラスセラミックスは、全固体リチウム電池用の固体電解質として優れた電気化学的特性を有することが明らかとなった。

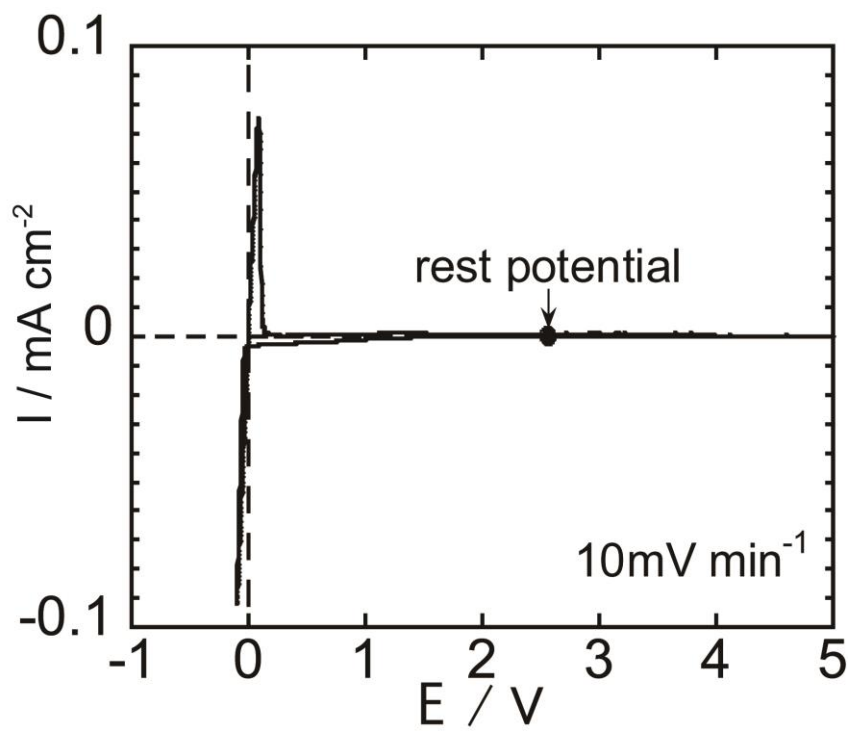


Fig. 2-2-5 Cyclic voltammogram of the $75\text{Li}_2\text{S} \cdot x\text{P}_2\text{S}_3 \cdot (25-x)\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) glass-ceramic samples.

The voltammetry was performed at room temperature with a scanning rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$.

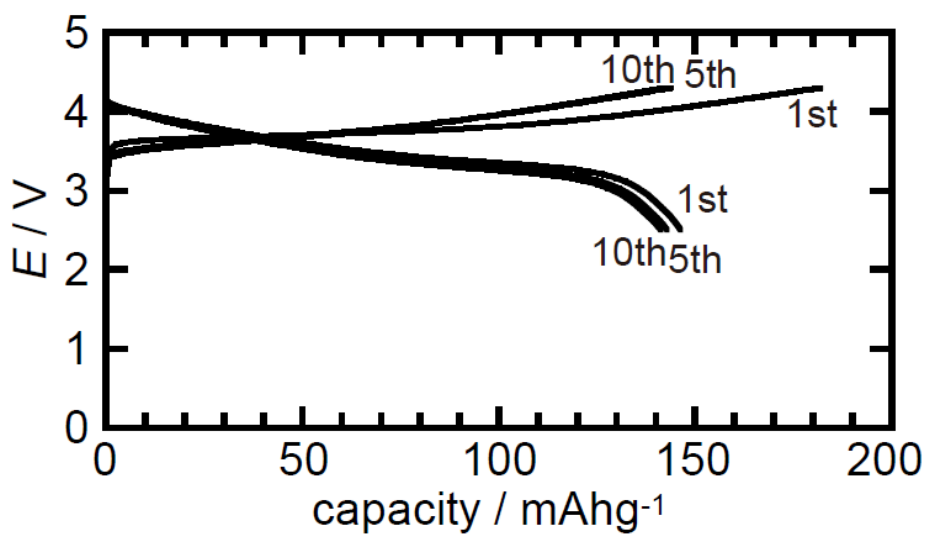


Fig.2-2-6 Charge-discharge curves of the cell $\text{Li}_{4.4}\text{Si} \mid 75\text{Li}_2\text{S} \cdot x\text{P}_2\text{S}_3 \cdot (25-x)\text{P}_2\text{S}_5$ glass-ceramic $\mid \text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ at 25 °C. The current density of the charge-discharge measurements was 0.1 mAcm^{-2} (0.09 C in C-rate). The abscissa is the capacity that was calculated on the base of the weight of the positive electrode material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.

2.2.4 まとめ

メカニカルミリング法を用いて作製した $75\text{Li}_2\text{S}\cdot x\text{P}_2\text{S}_3\cdot(25-x)\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)非晶質体を熱処理し、結晶化させたガラスセラミックスを作製し、その Li^+ イオン導電率を検討した。また、得られたガラスセラミックスを固体電解質として用いた全固体リチウム電池を試作した。評価用の全固体リチウム電池の正極には、 $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ がコーティングされた $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、固体電解質およびアセチレンブラックを 59 : 39 : 2 (wt%)の質量比で混合した合剤を用い、負極には $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 準安定相合金を用いた。これら評価した結果より、以下に示す知見を得た。

- (1) 今回作製した $75\text{Li}_2\text{S}\cdot x\text{P}_2\text{S}_3\cdot(25-x)\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)組成物より得られたガラスセラミックスの中では、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)非晶質体を 523 K で熱処理したガラスセラミックスが 25 °C において最も高い導電率を示し、その値は $2.0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ であった。この値は、前駆体である非晶質体の導電率 ($6.2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$) と比べ、約 3 倍であった。
- (2) Raman 散乱スペクトル測定の結果より、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot x\text{P}_2\text{S}_3\cdot(25-x)\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスセラミックスの構造は、前駆体である非晶質体と同様に電気化学的に安定と考えられる PS_4^{3-} と $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ 構造単位のみで構成されていることが明らかとなった。
- (3) $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスセラミックスの電気化学的安定性を評価するため、サイクリックボルタンメトリーを行ったところ、-0.1~5.0 V の広い電圧範囲で安定な電解質であることがわかった。
- (4) $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスセラミックスを固体電解質として用いた全固体リチウム電池を試作したところ、初期充電容量が 183 mAhg^{-1} 、放電容量が 147 mAhg^{-1} であった。その後、充放電サイクルを繰り返した結果、ほぼ電気化学容量の劣化は見られず、 143 mAhg^{-1} の高容量を維持していた。

本研究の結果から、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)非晶質体から得られるガラスセラミックスは、 10^{-3} Scm^{-1} 以上の高い Li^+ イオン導電率を示し、かつ広い電圧範囲においても電気化学的に安定であることが明らかになった。このガラスセラミックスを全固体電池の固体電解質として適用することで、電極内における活物質と固体電解質粒子間におけるイオン導電性が向上し、電池の高性能化が期待できる。

・参考文献

- [1] 作田敦、林晃敏、辰巳砂昌弘、“科学と工業” **85** (2011) 391.
- [2] T. Minami, “Solid State Ionics for Batteries”, Springer-Verlag, Tokyo (2005).
- [3] K. Takada, K. Iwamoto, and S. Kondo, Solid State Ionics, **86-88** (1996) 877.
- [4] N. Machida, H. Maeda, H. Peng, and T. Shigematsu, J. Electrochem. Soc., **149** (2002) A688.
- [5] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, Adv. Mater., **17** (2005) 918.
- [6] N. Ohta, K. Takada, I. Sakaguchi, L. Zhang, R. Ma, K. Fukuda, M. Okada, and T. Sasaki, Electrochem. Comm., **9** (2007) 1486.
- [7] N. Ohta, K. Takada, L.-Q. Zhang, R.-Z. Ma, M. Osada, and T. Sasaki, Adv. Mater., **18** (2006) 2226.
- [8] K. Takada, N. Ohta, L. Zhang, K. Fukuda, I. Sakaguchi, R. Ma, M. Osada, and T. Sasaki, Solid State Ionics, **179** (2008) 1333.
- [9] A. Sakuda, H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, Electrochem. Solid-State Lett., **11** (2008) A1.
- [10] A. Sakuda, H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, J. Electrochem. Soc., **156** (2009) A27.
- [11] N. Machida, J. Kashiwagi, M. Naito, and T. Shigematsu, Solid State Ionics, **225** (2012) 354.
- [12] N. Kamiya, H. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, and A. Mitsui, Nature Materials, **10** (2011) 682.
- [13] M. Murayama, N. Sonoyama, A. Yamada, and R. Kanno, Solid State Ionics, **170** (2004) 173.
- [14] R. Kanno and M. Murayama, J. Electrochem. Soc., **148** (2001) A742.
- [15] R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto, and M. Irie, Solid State Ionics, **130** (2000) 97.
- [16] K. Homma, M. Yonemura, T. Kobayashi, M. Nagao, H. Hirayama, and R. Kanno, Solid State Ionics, **182** (2011) 53.
- [17] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, Electrochem. Solid-State Lett., **8** (2005) A603.
- [18] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, Solid State Ionics, **177** (2006) 2721.
- [19] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, Adv. Matter., **7** (2005) 134.
- [20] K. Minami, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, J. Ceram. Soc. Jpn., **118** (2010) 305.
- [21] H. Yamane, M. Shibata, Y. Shimane, T. Junke, Y. Seino, S. Adams, K. Minami, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, Solid State Ionics, **178** (2007) 1163.
- [22] R. Mercier, P.G. Malugani, B. Fahys, J. Douglade, and G. Robert, J. Solid State Chem., **43** (1982) 151.
- [23] N. Machida, H. Yamamoto, and T. Shigematsu, Chem. Lett., **33** (2004) 30.
- [24] N. Machida, H. Yamamoto, S. Asano, and T. Shigematsu, Solid State Ionics, **176** (2005) 473.
- [25] T. Uehara, N. Machida, M. Naito, T. Shigematsu, In Electrochemical Properties of all-solid-state cells with the $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ -coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, Abstracts of Spring Meeting of the Japan Society of

Powder and Powder Metallurgy, Tokyo, Japan, May 27-29, 2013; Japan Society of Powder and Powder Metallurgy; p.208.

- [26] Y. Hashimoto, N. Machida, and T. Shigematsu, *Solid State Ionics*, **175** (2004) 177.
- [27] R. Tamori, N. Machida, and T. Shigematsu, *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metall.*, **48** (2001) 267.
- [28] M. Tachez, J.P. Malugani, R. Mercier, and G. Robert, *Solid State Ionics*, **14** (1984) 181.
- [29] R. Mercier, J.P. Malugani, B. Fahys, and G. Robert, *Acta Cryst.*, **B38** (1982) 1887.
- [30] R. Mercier, J.P. Malugani, B. Fahys, and G. Robert, *Solid State Ionics*, **5** (1981) 663.

第3章 銅シェブレル相 ($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$) と硫黄の混合物を正極活物質として用いたリチウム-硫黄全固体電池の特性

3.1 緒言

近年、電気自動車や家庭用蓄電等の用途に向けた高エネルギー密度を有する蓄電デバイスとして、リチウムイオン二次電池が注目されている[1, 2]。現在、市販されているリチウムイオン二次電池の正極活物質には、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ などの層状岩塩型酸化物が用いられている。しかし、これら材料の電気化学容量は、 $150\sim 200\text{ mAhg}^{-1}$ にとどまっている。リチウムイオン二次電池のエネルギー密度をさらに向上させるために、さらに高い電気化学容量を有する電極活物質の開発が望まれている。

一方、リチウム-硫黄電池 (Li-S) は、正極活物質として用いる硫黄の理論容量が 1672 mAhg^{-1} と大きいことから、高いエネルギー密度を実現できる可能性を秘めた次世代型リチウムイオン二次電池として注目される[3-12]。しかしながら、電解質溶液を用いた電池の正極活物質として硫黄を使用した場合、充放電を繰り返すと、急速に電気化学容量が低下することが知られている。これは、放電時に Li と S が反応して生成する Li_2S_x (リチウムポリサルファイド) が電解質溶液中へ溶解するために引き起こされると考えられている。すなわち、溶解した Li_2S_x が電解質溶液中を拡散し、対極である負極側において電気化学反応に寄与し、充電反応を阻害するため、急激な充放電容量の劣化が引き起こされる[5-12]。

近年、リチウムイオン二次電池の電解質溶液を無機系固体電解質に置き換えた全固体リチウム-硫黄電池が報告された[13-24]。硫黄を全固体リチウム電池の正極材料に用いた場合、放電時に生成する Li_2S_x は固体電解質中に溶解することがない。このため、固体電解質を用いた全固体電池では、硫黄が良好な電極材料として機能することが期待される。

一方、硫黄は電子伝導性が乏しい物質であるため、炭素材料や金属材料と複合化し、電子伝導性を付与することが試みられてきた[13-28]。Machida らは、硫黄を正極活物質として機能させる触媒として、高い電子伝導性を有するとともに、硫黄との反応性が高い金属銅や硫化銅 (CuS) の適用を試みた。その結果、硫黄と金属銅の混合物を正極活物質に用いた全固体リチウム-硫黄電池において、添加した金属銅が硫黄と反応し、硫化銅 (CuS) を生成すること、さらに生成した CuS が活物質として機能することで、 1000 mAhg^{-1} 以上の高い電気化学容量が得られることを報告した[18, 19]。この場合、放電反応中に生成する還元された銅が未反応の硫黄と反応することで、銅は硫黄を電極活物質として機能させるための触媒として働いていることを報告している[18, 19]。

一方、高い電子伝導性を示す銅化合物として、銅シェブレル相 ($\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$) が知られている。銅シェブレル相は、 S_8 が作る立方体の面心位置に Mo が位置する Mo_6S_8 クラスタを基本骨格とし、この Mo_6S_8 クラスタが三方晶的にわずかに歪んだ単純立方格子を構成する。また、8 個の Mo_6S_8 クラスタにより構成される立方体には大きな空隙が存在し、この空隙は、菱面体の3つの軸方向にチャンネルを形成している。また、Cu は原子半径が小さく、このチャンネルに存在する種々の隙間に位置することが可能である。このため、化学組成を $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$

と表した際、X の値が 1~4 の組成範囲で固溶体を得られる。また、銅シェブレ相は、通常の圧力条件下においては、硫黄が幾分欠損した構造が安定であり、 $y=0.2$ の化学組成、すなわち $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ が安定相として知られている[29-35]。

銅シェブレ相($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$)は、電解質溶液を用いた電池において正極活物質として機能することが Takeda らにより報告された[35]。この銅シェブレ相を用いた電池では、放電過程において、その構造中に Li^+ イオンが挿入されるとともに、金属銅が析出する反応が進行する。

前述のように、銅シェブレ相は、高い電子伝導性を有し、かつ電解質溶液を用いた電池において正極活物質として機能することから、全固体リチウム電池の正極活物質への応用が検討された[36-38]。Nagao らは、作用極に銅シェブレ相($\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$)、対極にインジウム-リチウム合金を用いた全固体リチウム電池について報告した。彼らは、この電池を $120\text{ }^\circ\text{C}$ という高温で作動させた場合、 12.8 mAcm^{-2} (20 C) の高い電流密度においても $1.8\text{ V}\sim 0.5\text{ V}$ の電圧範囲で約 200 mAhg^{-1} の放電容量を示すこと、また良好な充放電サイクル特性を示すことを報告している[37]。

我々は、銅シェブレ相の高い電子伝導性、ならびに放電反応に伴う金属銅の析出反応に注目した。放電反応時に銅シェブレ相から吐き出され、電極中に析出する金属銅は、単体の硫黄を正極活物質として機能させるための触媒として利用することが可能であると考えられる。すなわち、銅シェブレ相と単体硫黄の混合物を正極活物質として利用した場合、銅シェブレ相の高い電子伝導性を活かした電極複合体が得られるとともに、単体硫黄の持つ大きな電気化学容量を有効に利用できる可能性がある。

本研究では、銅シェブレ相と単体硫黄の混合物を正極活物質として用いた全固体リチウム-硫黄電池を試作し、充放電過程における反応メカニズムを検討するとともに銅シェブレ相から供給される銅の触媒効果について考察した。

3.2 実験方法

3.2.1 銅シェブレ相($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$)の合成

全固体リチウム-硫黄電池の正極活物質として、銅シェブレ相($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$)と単体硫黄の混合粉末を用いた。銅シェブレ相($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$)の合成は、出発原料として、銅粉末(和光純薬工業株式会社製、99.9%)、モリブデン粉末(和光純薬工業社製、99.9%)、硫黄粉末(和光純薬工業社製、99.9%)を用いた。これら原料を全量 3 g になるよう、銅粉末 0.40 g、モリブデン粉末 1.81 g、硫黄粉末 0.787 g ($\text{Cu} : \text{Mo} : \text{S}=2.0 : 6.0 : 7.8\text{ mole ratio}$)を秤量し、メノウ乳鉢で混合した。得られた混合物を直径 10 mmφ の円形状に加圧成形した後、石英管に入れ真空脱気した後、封止した。真空封入した試料を 873 K で 24 時間熱処理した後、1273 K で 72 時間熱処理することで、銅シェブレ相($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$)を合成した。得られた銅シェブレ相は、X 線回折測定により同定した。X 線回折測定には、リガク社製 RINT-2000 を使い、X 線源として $\text{Cu-K}\alpha$ 線(50 kV、200 mA)を使用した。

3.2.2 銅シェブレ相と単体硫黄との混合正極活物質の作製

正極活物質として用いる銅シェブレ相($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$)と単体硫黄の混合正極活物質は、先に合成した銅シェブレ相($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$)と硫黄粉末(和光純薬工業社製、99.9%)を種々のモル比で秤量した後、メノウ乳鉢で混合して作製した。このとき、銅シェブレ相と単体硫黄のモル比は、シェブレ相を1としたとき、単体硫黄を1、5、7、15、および20の割合とした。作製した混合物は、X線回折測定により同定した。この混合物を全固体リチウム電池の正極活物質として用いた。

3.2.3 電気化学的特性と充放電メカニズムの検討

全固体電池の固体電解質には、メカニカルミリング法により作製した Li_3PS_4 非晶質体 ($\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$)を用いた。この Li_3PS_4 非晶質体は、室温で $2.0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ のリチウムイオン伝導性を示す[39, 40]。作用極として、銅シェブレ相のみを正極活物質として用いた場合、あるいは銅シェブレ相と単体硫黄の混合物を正極活物質として用いた場合について検討した。これらの活物質と硫化物系固体電解質($\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$)ならびに電子伝導性材料としてアセチレンブラックを 59 : 39 : 2 (wt%)の割合で混合した正極合剤を作用極として使用した。対極には、メカニカルミリング法により作製した $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 準安定相合金を使用した[41, 42]。

作製した全固体リチウム電池の概略図を Fig. 3-1 に示す。ここで、試験電池には、ポリエチレン製のダイと SUS-316 製のパンチを用いた。全固体電池の作製手順は以下に示す通りである。内径 10 mmφのポリエチレン製のダイの中に固体電解質($\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$)を入れ、直径 10 mmφの SUS-316 製のパンチを用いて 250 MPa で加圧した。固体電解質の単位面積当たりの充填量は 50 mgcm^{-2} である。さらに、複合化した正極合剤、ならびに、負極材料として用いるリチウムシリサイド合金($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$)を Fig. 1 に示したように、固体電解質で隔てたポリエチレン製のダイの中に仕込み、それぞれ 200 MPa で加圧した。ここで、正極合剤ならびに負極材料の単位面積当たりの充填量は、それぞれ 9.7 mgcm^{-2} ならびに 31.8 mgcm^{-2} である。電池作製の操作は全て Ar ガス雰囲気中のグローブボックス内で行った。また、SUS-316 製のパンチをそのまま電極リードとして用いた。このようにして作製した電池について、電流密度 $64 \mu\text{Acm}^{-2}$ ($11 \text{ mAg}^{-1} : 0.03 \text{ C} \sim 0.07 \text{ C}$)、打ち切り電圧 0.3 ~ 2.6 V、25 °C の条件下で、定電流充放電測定を行った。充放電測定には、北斗電工社製 HJR-110mSM6 を用いた。

この全固体電池について、充放電反応のメカニズムを検討するために、種々の放電および充電深度で反応を停止させた全固体試験電池を準備し、これから取り出した正極合剤について X線回折測定を行った。X線回折測定は、電池から取り出した正極合剤を、ベリリウム窓を有する気密試料台に固定し、アルゴンガスとともに密閉して行った。

また、正極合剤について、その放電前後における形態変化を検討するため、走査型電子顕微鏡(日本電子株式会社, JSM-6340F)による観察を行った。観察条件として加速電圧 2.0 kV、エミッション電流 12 μA を用いた。

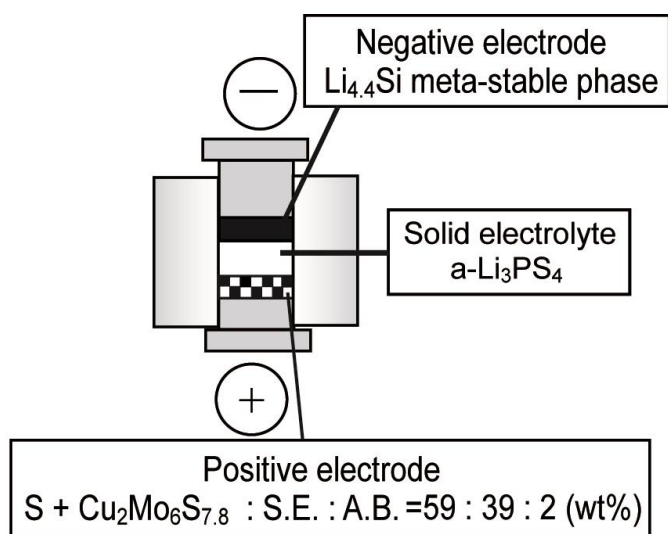
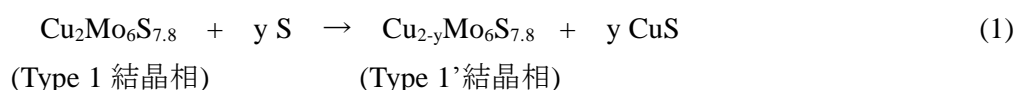


Fig. 3-1 A schematic diagram of an all-solid-state test cell with a positive electrode composite containing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and sulfur.

3.3 結果と考察

3.3.1 銅シェブレル相と単体硫黄との混合物中に生成した相の同定

合成した銅シェブレル相(Cu₂Mo₆S_{7.8})および硫黄単体と銅シェブレル相の混合正極活物質について、X線回折測定による結晶相の同定を行った。銅シェブレル相のX線回折パターンをFig. 3-2 (a)に示す。また、銅シェブレル相と単体硫黄を1:7のモル比で混合した試料のX線回折図をFig. 3-2 (c)に示した。Fig. 3-2 (b)には、参考のために、単体硫黄(斜方晶)のX線回折パターンを示している。図中の○印は銅シェブレル相のType 1相に帰属される回折線を示し、▼印は単体硫黄(斜方晶)に帰属される回折線を示している。これより、今回合成した銅シェブレル相はType 1に帰属にできることがわかる。一方、合成した銅シェブレル相(Type 1相)に単体硫黄を混合した試料(Fig. 3-2 (c))では、合成直後の銅シェブレル相と比べ、構造が幾分変化した銅シェブレル相(Type 1')と単体硫黄の回折線に加えて、◆印を付した硫化銅(CuS)に帰属される回折線が観測された。このType 1'相の回折線には◎印を付してFig. 3-2(c)に示している。この結果より、銅シェブレル相(Type 1)は単体硫黄(斜方晶)と混合されると、銅シェブレル相から銅イオンが掃き出され、銅シェブレル相Type 1'(Cu_{2-y}Mo₆S_{7.8})へと結晶構造が変化していることがわかる。さらに、このような銅シェブレル相の構造変化が起こるとともに、シェブレル相から掃き出された銅イオンが混合物中の単体硫黄と反応し、硫化銅(CuS)が生成されたと考えられる。すなわち、単体硫黄と銅シェブレル相を、単に乳鉢で混合することにより、電気化学反応が関与することなく、(1)式で表される反応が進行した。このように、正極活物質として用いる混合物は、銅シェブレル相(Type 1'結晶相)、硫化銅結晶、および単体硫黄で構成されていることになる。



3.3.2 銅シェブレル相と単体硫黄との混合物を正極活物質として用いた電池の初期充放電特性

銅シェブレル相と単体硫黄との混合物を正極とした全固体リチウム-硫黄電池を試作し、その初期充放電特性について検討した。Fig. 3-3 に試作した電池の初期充放電曲線を示す。ここでは、銅シェブレル相 1 mol に対し、単体硫黄を 1 ~ 20 mol の範囲で混合割合を変化させた混合正極活物質を用いた。Table 3-1 に作製した正極合剤に混合されている単体硫黄、銅シェブレル相、アセチレンブラック、固体電解質の質量割合を示す。ここで、Fig. 3-3 (b)は銅シェブレル相 1 mol に対し、単体硫黄を 1 mol 混合したものをを用いた電池の初期充放電曲線であり、Fig. 3-3 (c) ~ (f)は、それぞれ、硫黄を(c) 5 mol、(d) 7 mol、(e) 15 mol、ならびに(f) 20 mol の割合で混合した正極活物質を用いた全固体電池の初期充放電曲線である。また、比較のために、銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた電池の充放電曲線を Fig. 3-3 (a)として示した。図中、縦軸は電池電圧を示しており、横軸には正極活物質として用いた混合物 1 g

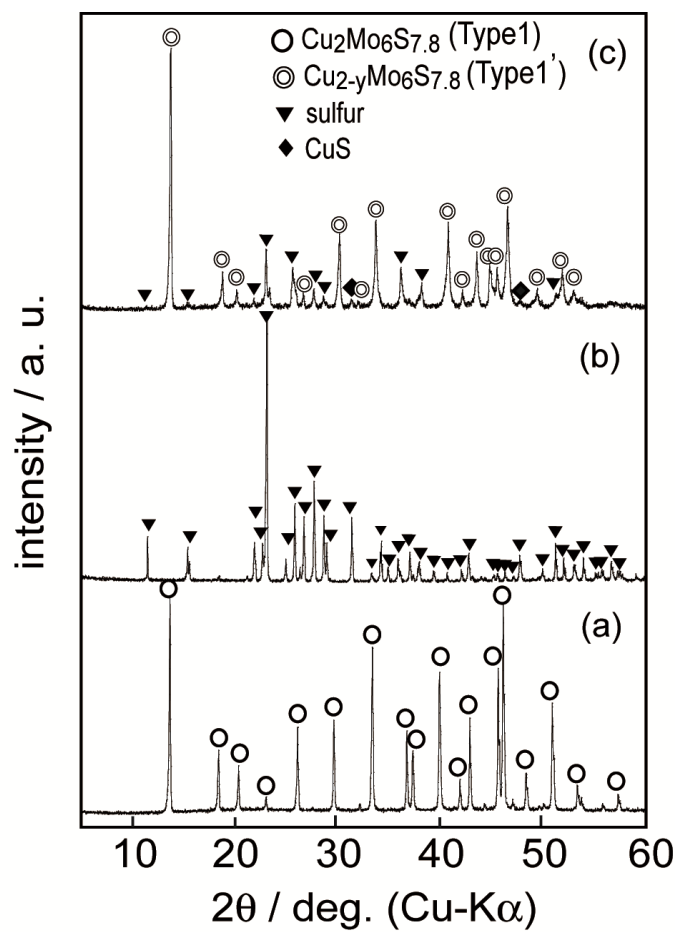


Fig. 3-2 XRD patterns; (a) $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$, (b) sulfur, and (c) mixture of $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and sulfur in the mole fraction of 1 : 7.

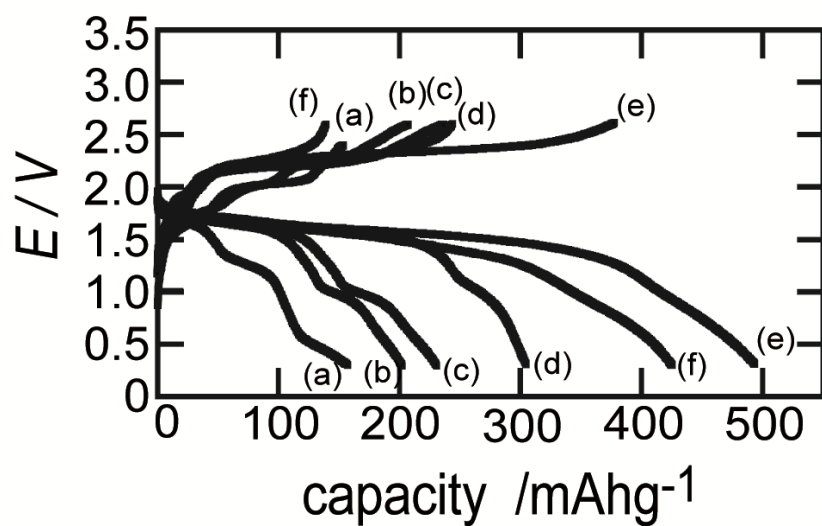


Fig. 3-3 The first discharge-charge cycle curves of the all-solid-state cells with positive electrode composites containing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and sulfur in various mole ratios; (a) without sulfur, (b) $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8} : \text{S} = 1 : 1$, (c) = 1 : 5, (d) = 1 : 7, (e) = 1 : 15 and (f) = 1 : 20.

Table 3-1 The component fractions (wt%) of the positive-electrode composites of sulfur, $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$, acetylene black and a- Li_3PS_4 .

$\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8} : \text{S}$	$\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$	sulfur	acetylene black	solid electrolyte(a- Li_3PS_4)
[mole ratio]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]
without sulfur	59.0	0	2.0	39.0
1 : 1	57.0	2.0	2.0	39.0
1 : 5	50.5	8.5	2.0	39.0
1 : 7	47.7	11.3	2.0	39.0
1 : 15	39.2	19.8	2.0	39.0
1 : 20	35.3	23.7	2.0	39.0

当たりの電気化学容量を示した。すなわち、(a)は試験電池に充填した銅シェブレル相 1 g 当たりの電気化学容量を、(b) ~ (f)については、それぞれの試験電池に充填した銅シェブレル相と単体硫黄の混合物 1 g 当たりの電気化学容量を示している。また、電池の試験条件は、 $64 \mu\text{Acm}^{-2}$ (11 mAg^{-1})の定電流条件とし、打ち切り電圧を 0.3 ~ 2.6 V に設定している。

銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた場合、初期放電容量として 157 mAhg^{-1} 、初期充電容量として 153 mAhg^{-1} の値を示した。この銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた全固体電池(Fig. 3-3 (a))と比べ、銅シェブレル相と単体硫黄の混合物を正極活物質として用いた全固体電池では、その混合割合に拘わらず、全ての電池において初期放電容量が増加した。この結果は、銅シェブレル相と単体硫黄の混合正極活物においては、混合物中の単体硫黄が正極活物質として充放電反応に寄与していることを示している。

銅シェブレル相 1 mol に対し、単体硫黄を(b) 1 mol、(c) 5 mol、(d) 7 mol、(e) 15 mol、(f) 20 mol の割合で混合した試料を正極活物質として用いた電池の初期充放電容量を Table 3-2 に示す。銅シェブレル相と単体硫黄との混合物を正極活物質として用いた場合、銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた電池と比べて、全ての電池において初期放電容量が増加していた。特に、銅シェブレル相 1 mol に対し、単体硫黄を 15 mol の割合で混合したものでは、初期放電容量が 494 mAhg^{-1} 、初期充電容量が 376 mAhg^{-1} と最も大きな値を示した。この充放電容量は、銅シェブレル相のみを用いた電池と比べ、2 倍以上の値である。

一方、銅シェブレル相 1 mol に対し、単体硫黄 20 mol の割合で混合した場合、初期放電容量が 420 mAhg^{-1} 、初期充電容量が 154 mAhg^{-1} となり、充放電容量が低下した。Table 3-1 に示すように、混合物中の硫黄含有量を増加させた場合、混合物中の銅シェブレル相の相対的な含有量は減少することとなる。このため、銅シェブレル相と単体硫黄の混合割合が 1 : 20 である混合正極活物質を用いた全固体電池では、混合物中の硫黄を正極活物質として十分に機能させるために必要となる銅シェブレル相の量が不足し、放電容量が減少したものと考えられる。

このことは、今回作製した混合正極活物質において、銅シェブレル相の存在が単体硫黄を活物質として機能させるための触媒として働いていることを示唆している。

3.3.3 充放電メカニズム

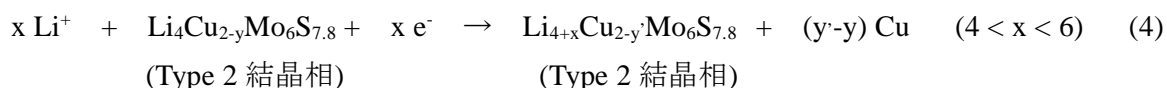
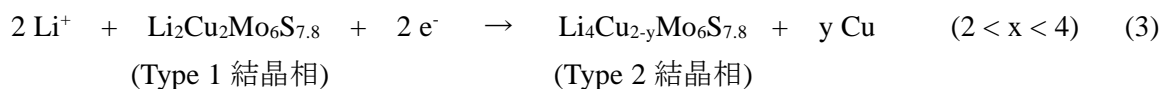
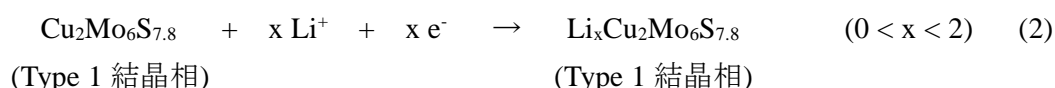
3.3.3.1 銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた全固体電池の充放電メカニズム

3.3.1 節および 3.3.2 節で、銅シェブレル相が単体硫黄を全固体電池の正極活物質として機能させる触媒として働くことを示した。ここでは、その反応メカニズムを考える基礎として、銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた全固体電池の充放電メカニズムについて検討した。

電解質溶液を用いた電池の正極活物質として銅シェブレル相を用いた場合、銅シェブレル相の放電反応は、(1) ~ (3)式に示す 3 段階で進行することが Takeda らにより報告されている [32]。

Table 3-2 The first discharge and charge capacities of the all-solid-state lithium-sulfur test cells with the composites. The composites contained sulfur and $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ in various mole ratios; (a) without sulfur, (b) $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8} : \text{S} = 1 : 1$, (c) $= 1 : 5$, (d) $= 1 : 7$, (e) $= 1 : 15$, and (f) $= 1 : 20$

$\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8} : \text{S}$ [mole ratio]	discharge capacity [mAhg ⁻¹]	charge capacity [mAhg ⁻¹]
(a) without sulfur	157	153
(b) 1 : 1	199	209
(c) 1 : 5	230	236
(d) 1 : 7	305	244
(e) 1 : 15	494	376
(f) 1 : 20	420	154



電解質溶液を用いた電池では、放電反応が進行するとともに、銅シェブレル相中に Li^+ イオンが挿入され、銅シェブレル相の格子が幾分伸張した結晶相となる。銅シェブレル相中への Li^+ イオンの挿入量が $0 \sim 2.0 \text{ mol}$ の領域においては、銅シェブレル相は合成直後の構造(Type 1 相)を保持したまま反応が進み、このときの金属リチウムに対する電池電圧は 1.7 V 付近を示す((2)式)。放電反応がさらに進行し、 Li^+ イオンの挿入量が $2.0 \sim 4.0 \text{ mol}$ の領域となると、結晶相が Type 1 から Type 2 へと変化するとともに、金属銅が析出し始める。この反応は、金属リチウムに対し 1.5 V 付近の電池電圧で進行する((3)式)。 Li^+ イオン挿入量が $4.0 \sim 6.0 \text{ mol}$ の領域では、金属リチウムに対し 1.0 V 近傍で放電反応が進み、銅シェブレル相(Type 2 相)中へ Li^+ イオンがさらに挿入されるとともに金属銅がさらに析出する反応が進行する((4)式)。

銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた場合、全固体電池においても、電解質溶液を用いた電池と同様のメカニズムで放電反応が進行していると予想される。このことを確認するため、銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた全固体電池の放電および充電途中で試験電池を分解し、取り出した電極について X 線回折測定を行った。

Fig. 3-4 に銅シェブレル相 ($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$) のみを正極として用いた全固体電池について、放電および充電における種々の反応深度で試験電池を分解し、その電極について X 線回折測定を行った結果を示す。Fig. 3-4 (a)に、この全固体電池の充放電曲線を示し、Fig. 3-4 (b)には充放電曲線上に記した ㉑ ~ ㉕の各点において電気化学反応を停止し、試験電池から取り出した電極についての X 線回折測定を行った結果を示している。

㉑点は、電気化学反応が全く進行していない状態の試料であり、全ての回折線は銅シェブレル相 Type 1 結晶相(○印)に帰属できる。その後、㉒点(約 1.5 V)まで放電反応を進行させた試料では、Type 1 相に帰属される回折線がわずかに残存しているものの、大部分のシェブレル相が Type 2 相(●印)に変化するとともに、金属銅(□印)に帰属される回折線がわずかに観測された。㉓点(約 1.2 V)まで放電した試料では、銅シェブレル相に帰属される全ての回折線が Type 2 相に変化するとともに、金属銅に帰属される回折線の強度が強くなった。さらに放電末である㉔点(0.3 V)の試料においては、銅シェブレル相の Type 2 相が観測されるとともに、㉑点と比べて金属銅の回折線強度が高くなっていることが観測された。

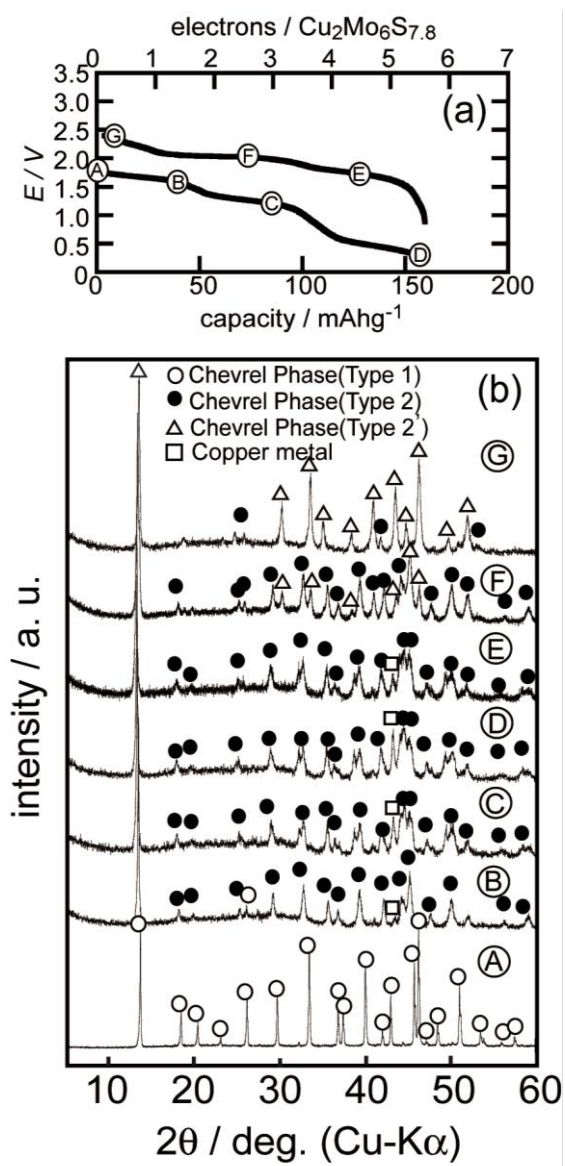


Fig. 3-4(a) The first discharge-charge curve of the test cell with the $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ electrode.
 (b) The XRD patterns of the $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ electrode that has been discharged and/or charged up to the points (A) to (G) on the discharge-charge curve shown in the Fig. 3-4(a).

これら放電深度の異なる ㉑~㉔点の X 線回折パターンの変化から、銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた全固体電池においても、Takeda らが報告している電解質溶液を用いた電池とほぼ同様のメカニズム、すなわち(2)~(4)式で示した反応式に従って放電反応が進行しているものと考えられる。

次に充電過程について考える。㉕点(約 1.7 V)まで充電した試料では、銅シェブレル相は Type 2 相の構造を維持し、金属銅の回折線強度が減少していた。さらに充電を進めた㉖点(約 2.0 V)において、Type 2 の銅シェブレル相($\text{Li}_{(4+x)}\text{Cu}_{(2-y)}\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$)と△印で示した新たな結晶相が観測された。また、金属銅に帰属される回折線の強度はさらに低下している。この△印で示した新しい回折線は、銅シェブレル相の Type 2' 相に帰属できる。㉗点まで充電した試料では、主に Type 2' に帰属される銅シェブレル相とわずかに残存する Type 2 相に帰属される回折線が観測された。

これら充電深度の異なる㉕~㉗点の X 線回折パターンの結果から、充電反応に伴い、銅シェブレル相の Type 2 相から Li^+ イオンが引き抜かれる反応において、シェブレル相は元の Type 1 相に戻ることなく、新たな Type 2' 相へと変化することがわかった。これは、放電反応において析出した金属銅がシェブレル相内に完全に戻らないためと考えられる。銅シェブレル相のみを正極活物質とした全固体電池においては、2 サイクル目以降、シェブレル相の Type 2' と Type 2 の結晶相の間で Li^+ イオンの挿入・脱離が繰り返され、充放電反応が進行していた。

3.3.3.2 銅シェブレル相と単体硫黄との混合物を活物質として用いた全固体電池における充放電メカニズム

銅シェブレル相($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ 相)と単体硫黄との混合物を正極活物質とした全固体電池の充放電メカニズムについて検討した。ここでは、代表的な例として、銅シェブレル相 1 mol に対し、単体硫黄を 7 mol の割合で混合した正極活物質について検討した。この正極活物質を用いた全固体電池は、初期放電容量が 305 mAhg^{-1} 、初期充電容量が 244 mAhg^{-1} であり、本検討で作製した電池の中で、比較的大きな充放電容量を示すとともに、高い初期充放電効率を示したため、この混合正極活物質を取り上げることにした。

Fig. 3-5 に、この混合正極活物質($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8} : \text{S} = 1 : 7$ in mole ratio)を用いた全固体電池について、種々の放電および充電深度で試験電池を分解し、X 線回折測定を行った結果を示す。Fig. 3-5(a) に全固体電池の初期充放電曲線を示し、Fig. 3-5 (b) には充放電曲線上に記した㉑~㉕点(放電過程)、および㉖~㉗点(充電過程)において電気化学反応を停止し、試験電池から取り出した電極について測定した X 線回折パターンを示す。

図中の㉑点は、放電反応を開始する前の電極であり、すなわち銅シェブレル相と単体硫黄を乳鉢で混合しただけのものに対応している。この電極の X 線回折パターンは、Fig. 3-2 において考察したものと同様であり、◎印で示した銅シェブレル相の Type 1' 結晶相($\text{Cu}_{2-y}\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$)、▼印で示した単体硫黄(斜方晶)、ならびに◆印で示した硫化銅(CuS)に帰属さ

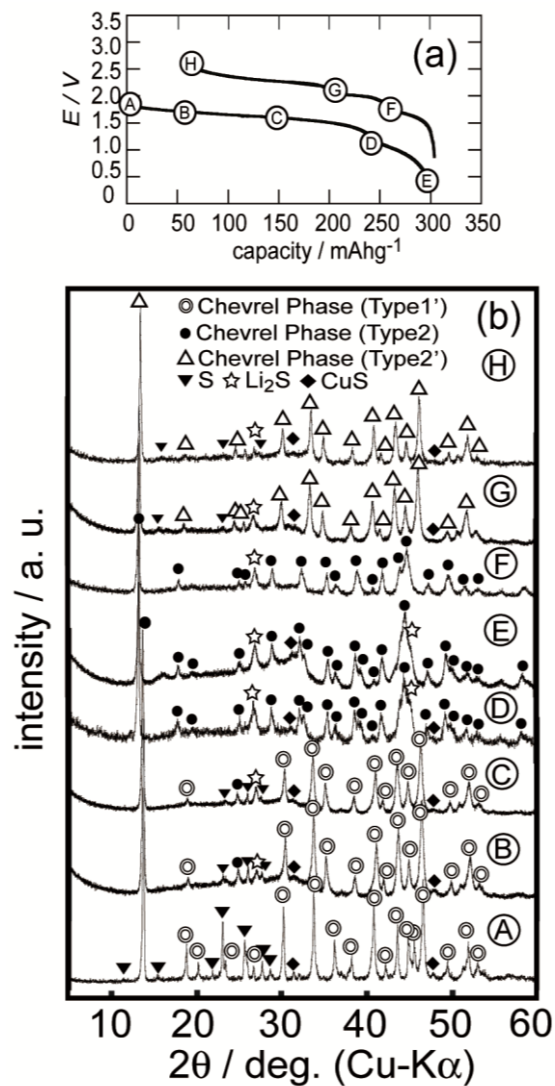


Fig. 3-5(a) The first discharge-charge curve of the test cell with the composite electrode containing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and S in the mole ratio of 1 : 7.

(b) The XRD patterns of the composite electrode that has been discharged and/or charged up to the points (A) to (G) on the discharge-charge curve shown in the Fig. 3-5(a).

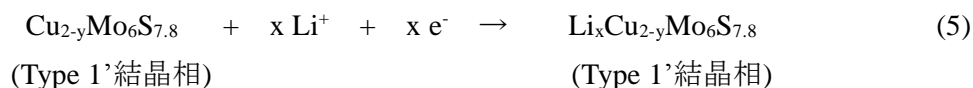
れる回折線が観測される。

次に 1.7 V 付近のプラトー領域に対応する㉑点の試料では、銅シェブレル相(Type 1' 結晶相)、単体硫黄、硫化銅の回折線に加えて、新たに硫化リチウム(☆印)の回折線が観測された。また、この㉑点における回折図では、放電前である㉒点の試料と比べ、単体硫黄の回折線強度が減少していた。銅シェブレル相については、30° ~ 50° 領域の回折ピークが若干シフトしているが、基本的には Type 1' の構造を維持している。

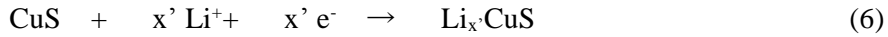
1.5 V 付近のプラトー領域に対応する㉓点の試料では、単体硫黄の回折線強度がさらに減少するとともに、硫化リチウムの回折線の強度が強くなっている。銅シェブレル相については、㉑点の回折図と比べ、大きな変化は見られず、Type 1' 結晶相を維持している。さらに放電深度の深い㉔点(1.0 V 付近)の試料においては、単体硫黄に帰属される回折線は完全に消失し、硫化リチウムに帰属される回折線強度がさらに強くなった。また、㉔点で観測された銅シェブレル相の回折線は、㉒ ~ ㉓点の Type 1' 相とは異なる結晶相に変化していた。3.3.3.1 節で検討した銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた全固体電池の充放電メカニズムと併せて考えると、この新たに生成した結晶相は、 $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ ($2.0 < X < 6.0$) に対応する銅シェブレルの Type 2 結晶相(●印)であると推定できる。放電末に対応する㉕点(0.3 V)の試料では、硫化リチウム(☆印)と銅シェブレルの Type 2 相(●印)、ならびに硫化銅(◆印)の回折線が観測されるが、金属銅に帰属される回折線は現れていない。また、㉕点における硫化銅に帰属される回折線強度を㉒ ~ ㉔点における回折パターンと比較すると、硫化銅の回折線強度が低下していることがわかる。

放電過程に対応する㉒ ~ ㉕点の X 線回折測定の結果から、銅シェブレル相と単体硫黄との混合物を正極活物質として用いた全固体電池では、Type 1' の銅シェブレル相($\text{Cu}_{2-y}\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ 相)、銅シェブレル相から掃き出された銅イオンと単体硫黄とが反応して生成した硫化銅 (CuS)、ならびに未反応状態の単体硫黄(S)の 3 つが活物質として放電反応に寄与している。ここで、これらの反応への寄与は 2 つの反応機構に大別できる。すなわち、主に銅シェブレル相が関与している反応機構と主に硫化銅が関与する反応機構の 2 つである。それぞれの反応機構は、次のように整理できる。

まず、主に銅シェブレル相が関与する反応機構では、1.8 ~ 1.5 V のプラトー領域において、(5)式に示すように、Type 1' の銅シェブレル相へ Li^+ イオンが挿入される反応が進行する。



一方、硫化銅が主に関与する反応機構については、次のように考えている。我々は先に、硫化銅と単体硫黄との電極複合体を用いた全固体電池において、この 1.8~1.5 V 領域における放電反応が (6)式および(7)式の 2 段階で進行することを報告した[17]。



すなわち、(6)式で示したように、硫化銅と Li^+ イオンが電気化学的に反応し、 $\text{Li}_{x'}\text{CuS}$ が生成され、ここで生成した $\text{Li}_{x'}\text{CuS}$ が単体硫黄と(7)式で示したように反応することで、硫化銅と硫化リチウムを生成する。(7)式で示した反応は電気化学的な反応ではないが、単体硫黄を硫化銅へと変化させる反応であり、この反応により生成する硫化銅は、(6)式に示した電気化学反応に寄与することが可能である。このように、硫化銅を介して、間接的に単体硫黄が活物質として機能する。

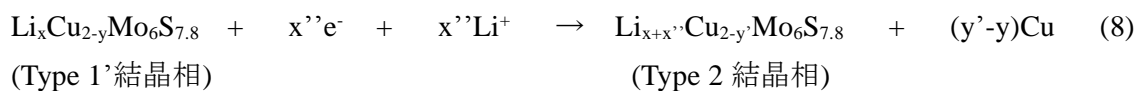
これらの反応を踏まえて、銅シェブレル相と単体硫黄との混合物を活物質とする場合について考えると、以下のように考察できる。

まず、銅シェブレル相と単体硫黄とを混合するだけで、3.3.1 節で述べたように、(1)式に従って、Type 1'の銅シェブレル相($\text{Cu}_{2-y}\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ 相)と硫化銅(CuS)が生成する。

電池電圧が 1.8 ~ 1.5 V の領域において、(5)式に示したように Type 1'の銅シェブレル相中へ Li^+ イオンが挿入される反応が進行するとともに、(6)式に示したように混合物中に生成している硫化銅が Li^+ イオンと電気化学的に反応し、 $\text{Li}_{x'}\text{CuS}$ を形成すると考えられる。この $\text{Li}_{x'}\text{CuS}$ は混合正極活物質中に未反応で残存している単体硫黄と(7)式に示したように反応し、硫化リチウム(Li_2S)が析出するとともに、再び硫化銅(CuS)を生成する。Fig. 3-5 (b)に示した X 線回折測定の結果は、1.8 ~ 1.5 V 領域における放電過程において、(6)式ならびに(7)式で示した反応が協奏的に進行していると考えられる。

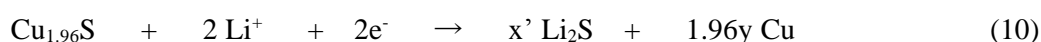
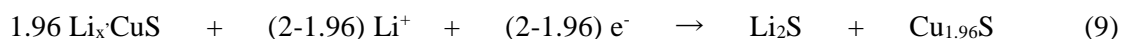
このように、電池電圧が 1.8 ~ 1.5 V の領域において、(5)式に記した銅シェブレル相が主に関与する機構と(6) ~ (7)式に記した硫化銅が主に関与する機構が、協奏的に反応に寄与しているものと考えられる。

さらに、電池電圧が 1.0 ~ 0.3 V の領域においても、銅シェブレル相が関与する反応機構と硫化銅が関与する反応機構が働いていると考えられる。すなわち、銅シェブレル相が関与する反応機構についてみてみると、㊠および㊡点における X 線回折測定の結果より、Type 1'相が Type 2 相に変化していることから、(8)式に示すように Type 1'結晶相に Li^+ イオンがさらに挿入されるとともに、金属銅を析出する反応が進行していると考えられる。



また、硫化銅が関与する反応機構については、Fig. 3-5(b)に示した X 線回折測定の結果からは、回折線の重なりが多いため、詳細に検討することが困難であった。しかしながら、我々

は先に、単体硫黄と硫化銅との電極複合体を用いた全固体電池について検討を行っている[17]。これによると、この 1.0 ~ 0.3 V 領域における放電反応において、以下に示す (9)式および (10)式の反応が進行していることがわかっている[17]。今回得られた、銅シェブレル相と単体硫黄との混合物を正極活物質とした全固体電池の放電曲線の形状や作動電圧から考えると、本検討の全固体電池においても以下に示す(9)式ならびに(10)式の反応が生じていると推定できる。



このように銅シェブレル相と硫黄の混合正極活物質の放電反応においては、銅シェブレル相が主に関与する反応機構と硫化銅が主に関与する反応機構の2つの反応機構が協奏的に寄与しており、電池電圧が 1.8 ~ 1.5 V のプラトー領域において、銅シェブレル相が主に関与する反応機構として(5)式に対応する反応が、また硫化銅が主に関与する反応機構として(6)式と(7)式に示した反応が進行していると考えられる。さらに電池電圧が 1.0 ~ 0.3 V のプラトー領域においては、銅シェブレル相が関与する反応機構として(8)式に示した反応が、また硫化銅が関与する反応機構として、(9)式と(10)式に示した反応が協奏的に寄与していると考えられる。

次に、Fig. 3-5 (b)の㊦~ ㊨で示した充電過程について考察する。充電過程である㊦~ ㊨点の X 線回折結果をみると、㊦点の試料では銅シェブレル相の Type 2 相(●印)、硫化銅(◆印)、硫化リチウム(☆印)の回折線が観測されている。さらに充電反応が進行した㊧点においては、銅シェブレル相に帰属できる回折線が大きく変化しており、シェブレル相の構造が変化していることがわかる。さらに、硫化リチウムの回折線強度が減少しているとともに、単体硫黄に帰属される回折線がわずかに観測されている。ここで、㊧点において観測された銅シェブレル相の構造変化について考えると、新しく析出したシェブレル相は、3.3.3.1 節の Fig. 3-4 (b)で示した銅シェブレル相のみを正極とした全固体電池において㊧点で観測された X 線回折パターンとほぼ同じであることがわかる。この結果から、㊧点における銅シェブレル相の構造は、Type 2'相(△印)に帰属できると考えられる。また、充電末の㊨点では、硫化リチウムに帰属できる回折線がほぼ消失しており、銅シェブレル相の Type 2'相(△印)が支配的に観測された。また、これに加えて、単体硫黄(▼印)および硫化銅(◆印)に帰属される回折線も現れている。

このような Fig. 3-5 (b)の㊦ ~ ㊨点における X 線回折パターンの変化より、充電反応においては、基本的に (5) ~ (8) 式の逆反応が進行しているものと考えられる。ただし、銅シェブレル相の構造が放電開始前の㊦点の状態(Type 1'結晶相)に戻らず、Type 2'相に変化しているのは、銅シェブレル相のみを正極とした電池で観測された場合と同様に、放電反応によりシェ

ブレル相から掃き出された銅イオンが、充電過程においてシェブレル相の構造中に完全には戻っていないためと考えられる。

銅シェブレル相と単体硫黄の混合物を正極活物質とした全固体電池の2サイクル目以降における充放電反応は、 Li^+ の挿入・脱離に伴い、銅シェブレル相の Type 2'相と Type 2相との間の構造変化が繰り返されるとともに、(6)式、(7)式、(9)式ならびに(10)式に示した反応が硫化銅と単体硫黄との間で進行するものと考えられる。ここでの銅シェブレル Type 2'相と Type 2相との間の変化は、銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた場合と同様である。

次に、放電反応に伴う電極の形態変化を検討するため、放電前後の電極について SEM 観察を行った。観察用試料には、単体硫黄 1 mol に対し銅シェブレル相を 7 mol 混合した試料を正極活物質として用い、固体電解質に $\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 、電子伝導性材料にはアセチレンブラックを用いた正極合剤を作製し、この合剤を 200 MPa の圧力でペレット状に成形し、これを放電前の観察用試料とした。放電後の試料については、同様の試料を正極とした全固体電池を作製し、0.3 V まで放電した電極を観察用の試料として用いた。

Fig. 3-6 に銅シェブレル相と単体硫黄との混合物、ならびに銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた全固体電池について、放電前後における電極表面の SEM 画像を示した。Fig. 6 (a)には、銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた放電前の電極、(b)は同じ電池の放電後における電極の SEM 画像である。この銅シェブレル相のみを正極活物質に用いた場合、放電前後において電極表面の形態に、ほぼ変化が見られなかった。

一方、Fig. 3-6(c)に銅シェブレル相と単体硫黄との混合物を正極活物質として用いた電池の放電前の電極の SEM 画像、(d)には、この電池の放電後における電極の SEM 画像を示す。この銅シェブレル相と単体硫黄の混合正極活物質を用いた電池では、放電後の電極表面に、針状結晶が析出していることがわかる。この針状結晶は放電前の電極では観測されておらず、また、Fig. 3-5 で示した X 線回折測定の結果と併せて考えると、この針状結晶は放電反応により析出した硫化リチウム結晶(Li_2S)であると考えられる。このような、SEM 観察の結果は、銅シェブレル相と単体硫黄との混合物を正極とした電池において、先に述べたように、銅シェブレル相が主に関与する反応機構と硫化銅が主に関与する反応機構の2つが協奏的に寄与して放電反応が進行していることを支持している。

以上のように、銅シェブレル相と硫黄の混合正極活物質の充放電反応においては、主に銅シェブレル相が関与する反応と主に硫化銅が関与する反応の2つの反応機構が協奏的に寄与していると考えられる。また、硫化銅が関与する反応機構が生じる原因は、硫黄と銅シェブレル相を混合する際、ならびに銅シェブレル相中に Li^+ イオンが挿入される反応が進行する際に、銅シェブレル相から銅が吐き出されるためであると考えられる。このことから、単体硫黄を全固体リチウム-硫黄電池の正極活物質として機能させるための触媒として、銅シェブレル相が機能していると考えられる。

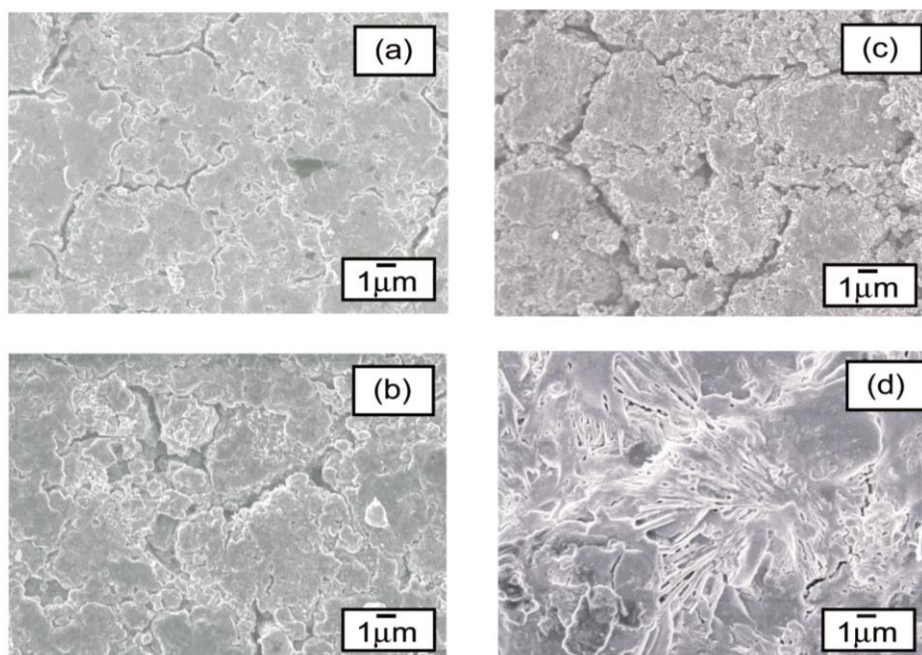


Fig. 3-6 SEM images of composite electrodes containing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and S: (a) $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ electrode before discharge, (b) $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ electrode after discharge to 0.3 V, (c) the composite electrode containing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and S in the mole ratio 1:7 before discharge, (d) the composite electrode containing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and S in the mole ratio 1:7 after discharge to 0.3 V.

3.3.4 充放電サイクル特性

銅シェブレル相と単体硫黄をモル比 1:7 の割合で混合したものを正極活物質とした全固体電池について充放電を繰り返し行い、サイクル特性について検討した。この試験電池は、電流密度を $64\mu\text{Acm}^{-2}$ ($11\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、約 0.05C)、充放電打ち切り電圧を 2.6 ~ 1.0 V として評価を行った。このときの充放電曲線を Fig. 3-7 に示す。図の縦軸には電池電圧、下の横軸には銅シェブレル相と単体硫黄との混合物 1 g 当たりの電気化学容量を示している。さらに、上の横軸には、この試験電池において、充放電反応に寄与した電子の割合を示している。すなわち、単体硫黄および銅シェブレル相と理論的に反応可能な電子数に対して、実際に反応した電子の割合を算出したものである。ここでは、単体硫黄では硫黄 1 mol に対して最大で 2 mol の電子と反応することが可能であり、また銅シェブレル相($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ 相)においては、打ち切り電圧を考慮すると、銅シェブレル相 1 mol に対して最大で 4 mol の電子と反応することが可能であるとして、理論値を算出した。また、参考として、混合物中の銅シェブレル相のみが充放電反応に寄与していると仮定した場合に、混合正極活物質の全量に対して 1 mol の銅シェブレル相と反応できる電子の割合を破線で示した。すなわち、混合正極活物質中の単体硫黄が全く充放電反応に寄与せず、銅シェブレル相のみが活物質として働いた場合に反応できる電子数を示している。

今回作製した全固体電池は、1 回目の放電で 261mAhg^{-1} の電気化学容量を示し、充電容量で約 250mAhg^{-1} の値を示した。このように、1 回目の充放電において不可逆容量がほとんど見られず、優れた充放電特性を示した。また、この全固体電池では、充放電反応に寄与した電子の割合が理論値に対して 7 割近い値を示していることから、この混合物は、活物質としての利用率が高いことがわかる。この全固体リチウム-硫黄電池は、2 サイクル目以降も電気化学容量がほとんど劣化することなく充放電反応が進行している。

この全固体リチウム-硫黄電池の充放電サイクルに伴う充放電容量の変化を Fig. 3-8(a) に示す。図の縦軸には、銅シェブレル相と単体硫黄の混合物 1 g 当たりの電気化学容量を示しており、図中に放電容量を○印、充電容量を●印で記した。1 回目の充放電において約 250mAhg^{-1} の電気化学容量が得られており、その後 30 回の充放電繰り返しを行った場合においても、ほとんど容量劣化が見られず、ほぼ一定の電気化学容量を維持していた。

この全固体リチウム-硫黄電池の充放電容量から算出した充放電効率を Fig. 3-8 (b) に示す。この電池は、1 サイクル目から、ほぼ 100 % の充放電効率を示しており、その後、30 回の充放電を繰り返した場合でも、ほぼ 100 % の値で推移した。

以上のように、銅シェブレル相と単体硫黄の混合物は、全固体リチウム-硫黄電池の正極活物質として、単位重量当たりの電気化学容量が銅シェブレル相の 2 倍以上の値を示すとともに、比較的安定した充放電サイクル特性を示すことが明らかとなった。

従来のカーボネート系やエーテル系の電解質溶液を用いたリチウム-硫黄電池の場合、数回の充放電サイクルで容量維持率が 50% 以下まで低下する[2]。この充放電サイクルに伴う容量劣化は、放電時に硫黄と Li^+ イオンが反応することにより生成するリチウムポリサルファイ

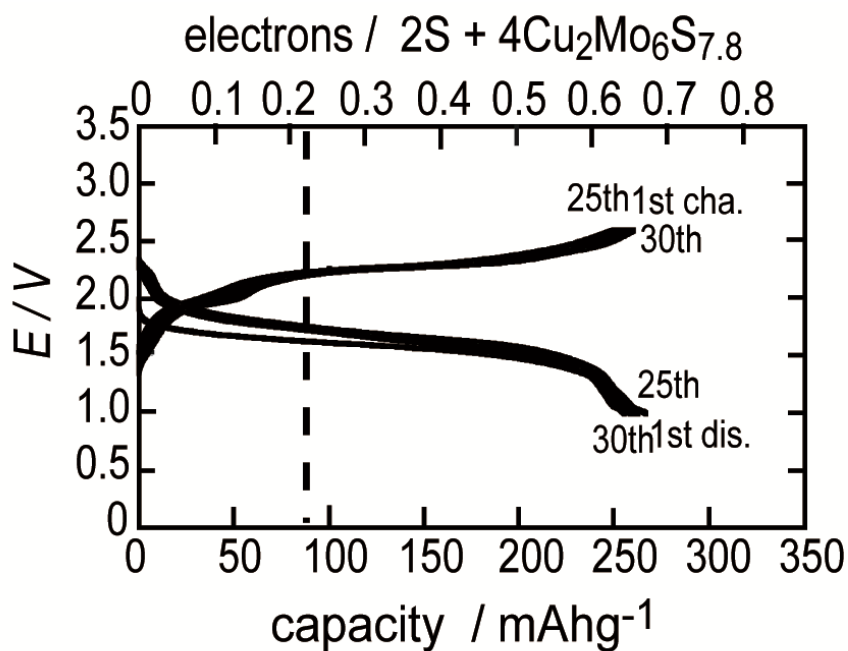


Fig. 3-7 The discharge-charge cycle curves of the all-solid-state test cells with the composite electrode containing $Cu_2Mo_6S_{7.8}$ and S in the mole ratio 1:7. The discharge-charge cycle test was carried out under a constant current density of $64 \mu A cm^{-2}$ with the cut-off voltage range of 2.6 to 1.0 V at 25 °C.

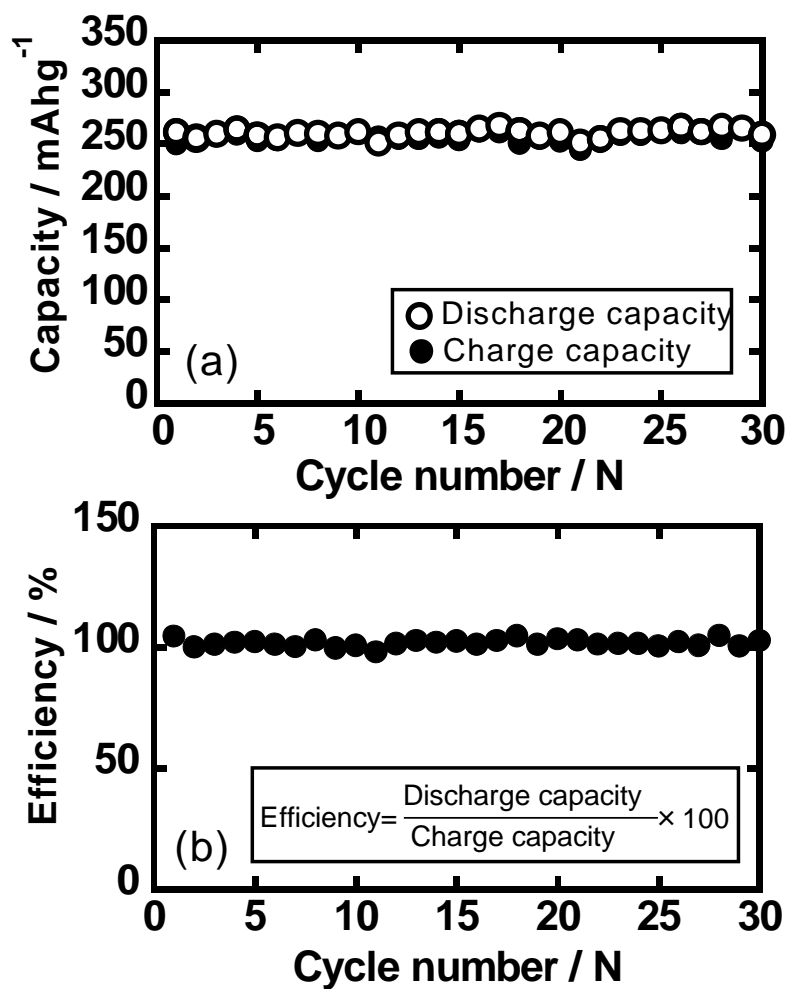


Fig. 3-8 (a) The cycle dependences of the discharge and charge capacities of the test cell with the composite electrode containing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and S in the mole ratio 1:7. The discharge-charge cycle test was carried out under a constant current density of $64 \mu\text{Acm}^{-2}$ with the cut-off voltage range of 2.6 to 1.0 V at 25 °C.

(b) The cycle dependence of the discharge-charge efficiency of the test cell with the composite electrode containing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and S in the mole ratio 1:7.

ドが電解質溶液に溶解することに起因している。このことを考え併せると、本検討における銅シェブレル相と単体硫黄の混合物を用いた全固体リチウム-硫黄電池は、カーボネート系やエーテル系の一般的な電解質溶液を用いたリチウム-硫黄電池と比べて、安定した充放電特性が得られている。このように、全固体リチウム-硫黄電池においては、電解質溶液の代わりに固体電解質を用いているため、放電過程で生成する Li_2S_x の溶解が生じないこと、ならびに銅シェブレル相が高い電子伝導性を保持しているため、安定したサイクル特性が得られたものと考えられる。

3.4 まとめ

単体硫黄を全固体型リチウム-硫黄電池の正極活物質として機能させるために、銅シェブレル相($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$)から吐き出される銅を触媒として用いた全固体リチウム-硫黄電池の特性について検討した。評価用の全固体リチウム-硫黄電池の正極には、銅シェブレル相と単体硫黄を種々のモル比で混合したものを混合正極活物質とし、これに固体電解質($\text{a-Li}_3\text{PS}_4$)と電子伝導性材料としてアセチレンブラックを混合した合剤を用いた。また、負極には $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 準安定相合金を用いた。本検討の全固体試験電池に用いた混合正極活物質は、銅シェブレル相 1 mol に対して、単体硫黄を 1 mol、5 mol、7 mol、15 mol および 20 mol の割合で混合したものである。これら混合正極活物質を用いた全固体電池を評価した結果、以下に示す知見が得られた。

- (1) 銅シェブレル相と単体硫黄との混合正極活物質を用いた全固体リチウム-硫黄電池は、銅シェブレル相のみを正極とした電池と比べ、銅シェブレル相と単体硫黄との混合割合に係わらず、初期放電容量が増加した。これら試験電池の中でも、銅シェブレル相 1 mol に対し、単体硫黄を 15 mol 混合した試料が最も大きな充放電容量を示し、その値は、初期放電容量が 494 mAhg^{-1} 、充電容量が 376 mAhg^{-1} であった。
- (2) 銅シェブレル相($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$)のみを正極活物質として用いた全固体リチウム-硫黄電池の放電過程について検討したところ、銅シェブレル相に Li^+ イオンが挿入される電気化学反応に伴い、銅シェブレル相の構造が Type 1 から Type 2 結晶相へ変化するとともに、金属銅が析出することがわかった。この結果から、銅シェブレル相を正極活物質として用いた全固体電池においても、Takeda らにより報告されている電解質溶液を用いた電池[35]と、ほぼ同様のメカニズムで反応が進行することが確認された。また、Type 2 結晶相から Li^+ イオンを引き抜いた際には、Type 1 相へは戻らず Type 2' 相を生成することが明らかになった。
- (3) 銅シェブレル相と単体硫黄との混合正極活物質において、乳鉢による混合のみを行うことで銅シェブレル相から銅イオンが掃き出され、掃き出された銅イオンと混合物中の単体硫黄が反応し、硫化銅が生成するとともに銅シェブレル相が合成直後の Type 1 結晶相から Type 1' 結晶相へと変化することが明らかになった。
- (4) この混合正極活物質を用いた全固体リチウム-硫黄電池の充放電反応について、種々の放

電深度、充電深度における試験電極について、X線回折測定を行ったところ、銅シェブレル相へのLi⁺挿入反応、ならびに硫化銅とLi⁺イオンとの反応の2種類の反応が協奏的に起こっていることが示唆された。この反応が繰り返し起こることで、銅シェブレル相と単体硫黄との混合物を正極活物質として用いた全固体リチウム-硫黄電池において、高い充放電容量が得られたものと考えられる。

- (5) 銅シェブレル相 1 mol に対し、単体硫黄を 7 mol の割合で混合した試料を正極活物質として用いた全固体電池について充放電サイクル特性を検討した。この電池は、初期放電容量として 261 mAhg⁻¹、初期充電容量として 250 mAhg⁻¹を示した。その後 30 サイクル充放電を繰り返し行った場合でも、容量が劣化することなく安定した充放電特性を示し、2 サイクル目以降、充放電効率がほぼ 100 %を示した。

本研究の結果から、銅シェブレル相と単体硫黄の混合正極活物質は、全固体リチウム電池用の活物質として機能し、また 30 回程度までのサイクル試験の結果ではあるが安定した充放電特性を示すことが明らかになった。この電池の充放電速度、ならびに長期のサイクル安定性については、今後継続した検討が必要であるものの、硫黄を高効率で利用できる可能性を示したことで、今後、全固体リチウム電池の正極活物質としての応用が期待できる。

• 参考文献

- [1] J. K. Park, Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries, Wiley-VCH Verlag & KGaA, Germany, 2012.
- [2] C. Daniel and J. O. Besenhard (Eds.), Handbook of Battery Materials, second ed., Wiley-VCH Verlag & KGaA, Germany, 2011.
- [3] D. Peramunage and S. Licht, Science, **261** (1993) 1029.
- [4] X. L. Ji and L. F. Nazar, J. Mater. Chem., **20** (2010) 9821.
- [5] R. D. Rauh, K. M. Abraham, G.F. Pearson, J. K. Surprenant, and S. B. Brummer, J. Electrochem. Soc., **126** (1979) 523.
- [6] B. L. Ellis, K. T. Lee, and L. F. Nazar, Chem. Mater., **22** (2010) 691.
- [7] S. -E. Chen, J. -H. Cho, K. -S. Ko, C. -W. Kwon, D. -R. Chang, H. -T. Kim, and S. -W. Kim, J. Electrochem. Soc., **149** (2002) A1437.
- [8] J. Shim, K. A. Striebel, and E. J. Cairns, J. Electrochem. Soc., **149** (2002) A1321.
- [9] H. Yamin and E. E. Peled, J. Power Sources, **9** (1983) 281.
- [10] H. Yamin, A. Gorenshtein, J. Penciner, Y. Sternberg, and E. Peled, J. Electrochem. Soc., **135** (1988) 1045.
- [11] S. Risse, S. Angioletti-Uberti, J. Dzubiella, and M. Ballauff, J. Power Sources, **267** (2014) 648.
- [12] Y. Mikhaylik and J. Akridge, J. Electrochem. Soc., **151** (2004) A1969.
- [13] M. Nagao, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, Electrochim. Acta, **56** (2011) 6055.
- [14] M. Nagao, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, Energy Technol., **1** (2013) 186.
- [15] M. Agostini, Y. Aihara, T. Yamada, B. Scrosati, and J. Hassoun, Solid State Ionics, **244** (2013) 48.
- [16] S. Kinoshita, K. Okuda, N. Machida, M. Naito, and T. Shigematsu, Solid State Ionics, **256** (2014) 97.
- [17] S. Kinoshita, K. Okuda, N. Machida, and T. Shigematsu, J. Power Sources, **269** (2014) 727.
- [18] N. Machida, and T. Shigematsu, Chem. Lett., **33** (2004) 376.
- [19] N. Machida, K. Kobayashi, Y. Nishikawa, and T. Shigematsu, Solid State Ionics, **175** (2004) 247.
- [20] A. Hayashi, T. Ohtomo, F. Mizuno, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, Electrochem. Commun., **5** (2003) 701.
- [21] A. Hayashi, R. Ohtsubo, M. Nagao, and M. Tatsumisago, J. Mater. Sci., **45** (2010) 377.
- [22] M. Nagao, Y. Imade, H. Narisawa, T. Kobayashi, R. Watanabe, T. Yokoi, T. Tatsumi, and R. Kanno, J. Power Sources, **222** (2013) 237.
- [23] M. Nagao, Y. Imade, H. Narisawa, R. Watanabe, T. Yokoi, T. Tatsumi, and R. Kanno, J. Power Sources, **243** (2013) 60.
- [24] T. Kobayashi, Y. Imade, D. Shishihara, K. Homma, M. Nagao, R. Watanabe, T. Yokoi, A. Yamada, R. Kanno, and T. Tatsumi, J. Power Sources, **182** (2008) 621.

- [25] X. L. Ji, K. T. Lee, and L. F. Nazar, *Nature Mater.*, **8** (2009) 500.
- [26] H. L. Wang, Y. Yang, Y. Y Liang, J. T. Robinson, Y. G. Li, A. Jackson, Y. Cui, and H. J. Dai, *Nano Lett.* **11** (2011) 2644.
- [27] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, and L. A. Archer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 5904.
- [28] B. Zhang, C. Lai, Z. Zhou, and X. P. Gao, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 3708.
- [29] E. Gocke, C. Fischer, and R. Schöllhorn, *Mat. Res. Bull.*, **27** (1992) 1217.
- [30] S. Yamamoto, K. Matsui, M. Wakihara, and M. Taniguchi, *Mat. Res. Bull.*, **18** (1983) 1311.
- [31] T. Uchida, K. Watanabe, M. Wakihara, and M. Taniguchi, *Chem. Lett.*, **14** (1985) 1095.
- [32] M. Wakihara, T. Uchida, T. Morishita, H. Wakamatsu, and M. Taniguchi, *J. Power Sources*, **20** (1987) 199.
- [33] W. R. Mckinnon and J. R. Dahn, *J. Solid State Chem.*, **3** (1971) 515.
- [34] R. Schollhorn, M. Kumpers, and J. O. Besenhard, *Mat. Res. Bull.*, **12** (1977) 781.
- [35] Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, and O. Yamamoto, *Mat. Res. Bull.*, **20** (1985) 71.
- [36] M. Nagao, H. Kitaura, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, **189** (2009) 672.
- [37] M. Nagao, H. Kitaura, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (2013) A819.
- [38] R. Kanno, M. Murayama, T. Inada, T. Kobayashi, K. Sakamoto, N. Sonoyama, A. Yamada, and S. Kondo, *Solid-State Lett.*, **7** (2004) A455.
- [39] A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, and M. Tatsumisago, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (2001) 477.
- [40] A. Hayashi, S. Hama, T. Minami, and M. Tatsumisago, *Electrochem. Commun.*, **5** (2003) 111.
- [41] Y. Hashimoto, N. Machida, and T. Shigematsu, *Solid State Ionics*, **175** (2004) 177.
- [42] R. Tamori, N. Machida, and T. Shigematsu, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **48** (2001) 267.

第4章 硫黄-VGCF複合体を正極として用いた全固体リチウム-硫黄電池の特性

4.1 緒言

硫黄は、 1675 mAhg^{-1} の高い理論容量を有することから、高エネルギー密度を有する全固体リチウム電池を構築するための魅力的な電極活物質として研究が進められている[1-14]。しかし、硫黄は材料自身の電子伝導性の低さから、電池の電極活物質として用いた場合、大きな電気化学容量を得ることが困難とされてきた。このため、全固体リチウム電池の電極活物質として硫黄を適用し、エネルギー密度を向上させるためには、活物質である硫黄の利用率を大幅に増加させる必要がある。

本論文の3章では、電子伝導性の高い銅シェブレル相 ($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$) と単体硫黄との混合物を正極として用いた全固体電池で、 $200\sim 500 \text{ mAhg}^{-1}$ の高い電気化学容量が得られることを示した。この混合電極を用いた全固体電池の場合、銅シェブレル相ならびに単体硫黄の両方が活物質として働き、その利用率は7割と高い値を示した。この結果から、銅シェブレル相のように電子伝導性が高く、かつ単体硫黄との反応性の高い化合物と混合することで、単体硫黄が全固体電池の活物質として効果的に機能することを明らかにした。

全固体電池の電極は、活物質、電子伝導性材料ならびに固体電解質がいずれも固体で構成されているため、電気化学反応は電極-固体電解質界面で進行する。そのため、全固体リチウム電池において、活物質の利用率を向上させるためには、電極内における活物質、電子伝導性材料ならびに固体電解質との間でスムーズな電気化学反応が行える反応場を構築することが求められる。すなわち、前記3種類の材料が均一に混合された電極複合体を作製することが望ましいと考えられる。

近年、Nagaoらにより、電子伝導性材料にアセチレンブラック (A.B.) を用いた硫黄-A.B.複合体を用いた全固体リチウム-硫黄電池の電気化学的特性について報告されている[4, 5]。この報告では、乳鉢混合またはメカニカルミリング法 (MM 法) を用いて、混合状態の異なる2種類の硫黄-A. B.複合体を作製し、その充放電特性について検討している。その結果、乳鉢混合で作製した複合体電極を用いた電池では、可逆容量が 100 mAhg^{-1} 以下しか得られていないが、MM法で作製した電極複合体を用いた場合、約 1400 mAhg^{-1} の大きな電気化学容量を示すことを報告している[4]。この結果から、全固体リチウム-硫黄電池の電気化学的特性は、電極複合体の活物質、電子導電性材料、ならびに固体電解質の混合状態に強く依存していることがわかる。また、MM法は電極内における活物質・電子伝導性材料ならびに固体電解質の均一性を高める手法として、有効な手段であることを示唆している。しかしながら、硫黄複合体の作製条件と電気化学的特性の関係については、まだ詳細な議論がされていない。

電池を高エネルギー密度化するための重要な検討項目の一つとして、電極内における活物質比率の増加が挙げられる。電極内の活物質比率を増加させるためには、少量の電子伝導性材料の添加で、電極内における電子伝導性パスを確保する必要がある。

リチウム二次電池用電極の一般的な電子伝導性材料として、アセチレンブラック (A.B.)

やケッチェンブラック (K.B.) 等の球状ナノカーボン材料の適用が検討されてきた[1-15]。これら球状ナノカーボン材料は、一次粒子径が数十 nm の粒子であり、かつ大きな比表面積を有する材料である。これらの材料を電極活物質の粒子間に均一に分散させることで、電極内で優れた電子伝導パスが形成される。しかし、これら球状ナノカーボンを用いた場合、電極内の電子伝導性を確保するためには、カーボン材料の添加量を多くする必要がある。近年、少量の添加で電極内の電子伝導性を高めることが可能な電子伝導性材料として、カーボンナノファイバーが注目されている。その 1 つである気相法炭素繊維 (VGCF) は、長さが 15 μm 、直径が 150 nm の繊維状の結晶性カーボンである。このようなアスペクト比の高い繊維状炭素材料の適用は、アセチレンブラックなどの球状ナノカーボンと比べ、電極内においてもファイバー同士が接触し易くなるため、少量の添加で電極内に高い電子伝導性パスを形成することができる[16]。このように、電極への少量添加で高い導電性パスを確保できる材料は、全固体電池の高エネルギー密度化の観点からも、適した材料と考えられる。

本研究では、MM 法を用いて硫黄-VGCF 複合体を作製するとともに、その作製条件の最適化を試みた。また、得られた硫黄-VGCF 複合体を用いた全固体リチウム-硫黄電池を作製し、その電気化学的特性について検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 硫黄 - VGCF - SE 複合体の作製

硫黄-VGCF 複合体電極は、メカニカルミリング法 (MM 法) を用いて作製した。Fig. 4-1 に硫黄-VGCF 複合体の作製手順を示す。本検討で用いる電極複合体粉末の作製は、Fig. 4-1 に示すように MM 処理を 2 段階に分けている。まず、Step-A は、硫黄と VGCF とを混合する工程であり、硫黄-VGCF 複合体と固体電解質 (以下、SE と略す) とを混合する工程を Step-B と表記している。本実験で SE として用いる Li_3PS_4 非晶質体は、出発原料の Li_2S (日本化学社製、99%) と P_2S_5 (Aldrich、98%) を 75 : 25 のモル比で秤量し、メノウ乳鉢で混合した後、35 時間 MM 処理することにより作製した[17, 18]。

Step-A では、出発原料として単体硫黄 (和光純薬工業社製、99.9%) と VGCF (昭和電工社製) とを 75 : 25 の質量比となるよう秤量した後、メノウ乳鉢で混合した。得られた混合物を Ar 雰囲気下で、SUS-316 製のポットにジルコニアボール (10 mm ϕ 7 個、3 mm ϕ 10 個) とともに O-ring を用いて密閉した。このポットを遊星型ボールミルにセットし、回転数 380 rpm の条件で、3~70 時間 MM 処理することで、硫黄-VGCF 複合体を作製した。この Step-A で得られた硫黄-VGCF 複合体を中間複合体とした。

Step-B では、Step-A で得られた中間複合体 (硫黄-VGCF 複合体) と固体電解質 ($\text{a-Li}_3\text{PS}_4$) とを 40 : 60 の質量比となるよう秤量した後、メノウ乳鉢で混合した。この混合物を再び SUS-316 製ポットにジルコニアボール (10 mm ϕ 7 個、3 mm ϕ 10 個) とともに密閉し、3~40 時間 MM 処理を行った。このように 2 段階の MM 処理により得られた硫黄-VGCF-SE 複合体を全固体電池の正極として用いた。この電極複合体の単体硫黄、VGCF および固体電解

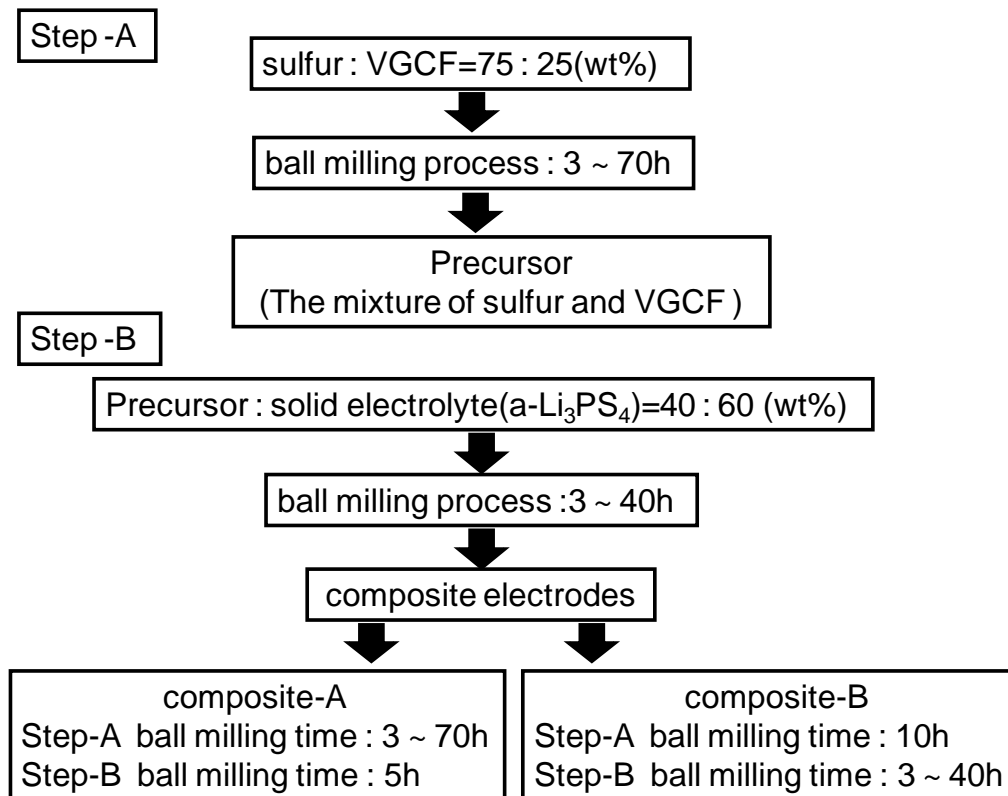


Fig. 4-1 Schematic diagram of preparation process of sulfur-VGCF composites.

質 ($\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$) の最終的な質量比は 30 : 10 : 60 である。

前述した、Step-A と Step-B の手順において、各 Step における MM 時間をそれぞれ変化させることで、2 種類の硫黄-VGCF-SE 複合体を作製した。まず、複合体-A は、中間複合体 (硫黄-VGCF 複合体) を作製する Step-A の MM 時間を 3 時間~70 時間の範囲で変化させ、中間複合体と SE ($\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$) を MM 処理する Step-B の工程を 5 時間に固定し、作製した。一方、複合体-B は、Step-A の MM 時間を 10 時間に固定し、Step-B の MM 時間を 3~40 時間の範囲で変化させて作製した。得られた複合体-A ならびに-B は、X 線回折測定により複合体中の結晶相を同定した。X 線回折測定には、リガク社製 MultiFlex を用い、X 線源として Cu-K α 線 (40 kV、40 mA) を使用した。また、これら MM 時間の増加に伴う電極複合体について、粒子形態の変化を検討した。粒子形態の観察は、走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社、JSM-6340F) を用いて、加速電圧 5.0 kV、エミッション電流 12 μA の条件で行った。

4.2.2 硫黄-VGCF-SE 複合体を正極とした全固体電池の電気化学的特性

全固体電池は、正極、負極および固体電解質の粉末試料を加圧成形して作製した。この全固体電池の固体電解質層には、MM 法で作製した Li_3PS_4 非晶質体 ($\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$) を用いた。正極として、4.2.1 節で作製した硫黄-VGCF-SE 複合体 (30 : 10 : 60 (wt%)) を使用した。負極には、MM 法により作製した $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 準安定相合金を使用した[19, 20]。

全固体電池用のセルは、ポリエチレン製のダイ (内径 10 mm ϕ) と SUS-316 製のパンチ (直径 10 mm ϕ) を用いている。

全固体電池の作製は、まず正極として用いる電極複合体粉末を 6 mm ϕ の円形状に加圧成型した。その後、内径 10 mm ϕ のポリエチレン製のダイの中に固体電解質($\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$)を充填し、均一に馴染らした後、電極複合体粉末の成型体をダイの中心に配置し、固体電解質層とともに 380 MPa で加圧した。次に、負極材料であるリチウムシリサイド合金($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$)を固体電解質で隔てた対極側に充填し、100 MPa で加圧した。この電池に用いた構成材料の単位面積当たりの充填量は、固体電解質が 76.0 mgcm^{-2} 、正極合剤ならびに負極材料が、それぞれ 14.2 mgcm^{-2} ならびに 19.1 mgcm^{-2} である。電池作製の全ての操作は、Ar ガス雰囲気中のグローブボックス内で行った。また、このとき電池の作製に用いた SUS-316 製のパンチをそのまま電極リードとして用いた。このようにして作製した電池について、電流密度 0.1 mAcm^{-2} 、打ち切り電池 0.9~2.6 V、25 $^{\circ}\text{C}$ の条件下で、定電流充放電を行った。充放電測定には、Nagano 社製 BTS-2004H を用いた。

4.3 結果および考察

4.3.1 硫黄-VGCF-SE 複合体の作製

Step-A において種々の MM 時間で作製した中間複合体(硫黄-VGCF 複合体)について、その MM 時間の増加に伴う複合体中の硫黄と VGCF の変化を X 線回折測定により確認した。これら X 線回折パターンを Fig. 4-2 (a)～(e) に示す。図中、(a)～(e)は MM 処理を、それぞれ(a) 5 時間、(b) 10 時間、(c) 20 時間、(d) 40 時間、(e) 70 時間行った中間複合体の X 線回折パターンを示している。図中の●印は、単体硫黄(斜方晶)の回折線を示している。図中(a)～(e)の全ての試料において、●印で示した単体硫黄(斜方晶)に帰属される回折線が観測された。Fig. 4-2 に示した X 線回折パターンの変化から、MM 時間の増加に伴い中間複合体中の単体硫黄の回折強度が減少するとともに、半価幅がブロードになっていることがわかる。この結果は、MM 時間の増加とともに、複合体中における硫黄の結晶性が低下、ならびに結晶子サイズが減少していることを示唆している。

次に、Step-A で作製した中間複合体の粒子形態の変化を検討するため、種々の MM 時間で作製した中間複合体について SEM 観察を行った。これら SEM 画像を Fig. 4-3(b)～(c)に示す。参考のため、Fig. 4-3(a)には、電子伝導性材料として用いた VGCF の SEM 画像を示した。用いた VGCF は、アスペクト比がおおよそ 100 (繊維直径：約 150 nm、長さ：約 15 μm) であった。Fig.4-3(b)には、MM 処理 5 時間で作製した中間複合体を示し、(c) 10 時間、(d) 70 時間のものを示す。

MM 処理を 5 時間施した中間複合体では、硫黄粒子が 5～15 μm で得られており、幾分繊維の長さが短くなった VGCF が、これら硫黄粒子の表面を覆うように分散していた。MM 処理を 10 時間施した試料では、MM 処理 5 時間の試料と比べ、硫黄粒子が粉砕され粒径が 1～10 μm と小さくなり、MM 時間の増加に伴う硫黄の微粒子化が進行していた。一方、MM 時間の最も長い 70 時間の試料では、MM 処理 5 時間ならびに 10 時間の試料に対し、異なる粒子形態を示した。この中間複合体粉末においては、粒子表面が滑らかになっており、その粒子径がいずれも 15 μm 以上の粗大粒子に変化していた。これら SEM 画像と X 線回折測定の結果を併せて考えると、MM 処理 10 時間付近までは硫黄が粉砕され、硫黄の微粒子化が進む。しかし、MM 処理を長時間に行うと、複合体粒子の粉砕とともに、粒子同士で凝集が起り二次凝集体を生成しているものと考えられる。SEM 観察の結果より、中間複合体は、MM 時間の増加に伴い微粒子化が進み、MM 処理 10 時間付近で最も小さい粒子が得られることがわかった。

次に、Step-A で作製した中間複合体と SE (a-Li₃PS₄) を MM 処理することで、最終的な電極複合体(硫黄-VGCF-SE 複合体)を作製した。Fig. 4-4 に硫黄-VGCF-SE 複合体の MM 時間に伴う X 線回折パターンの変化を示す。種々の MM 時間で作製した硫黄-VGCF-SE 複合体の X 線回折パターンを Fig. 4-4(c)～(g)に示す。また、図中には参考のために、出発原料である中間複合体 (Step-A : MM10 時間) および固体電解質 (a-Li₃PS₄) の X 線回折パターンを Fig. 4-4(a)および(b)に示した。図中●印は、単体硫黄(斜方晶)の回折線を示し

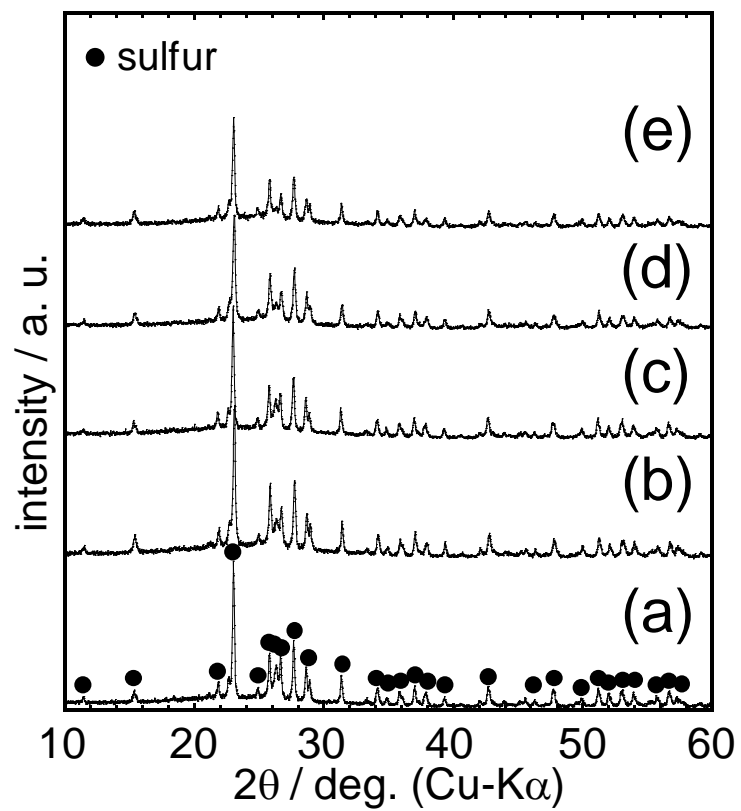


Fig. 4-2 XRD patterns of the precursors ball-milled for various times; (a) MM 5 h, (b) MM 10 h, (c) MM 20 h, (d) MM 40 h, and (e) MM 70 h.

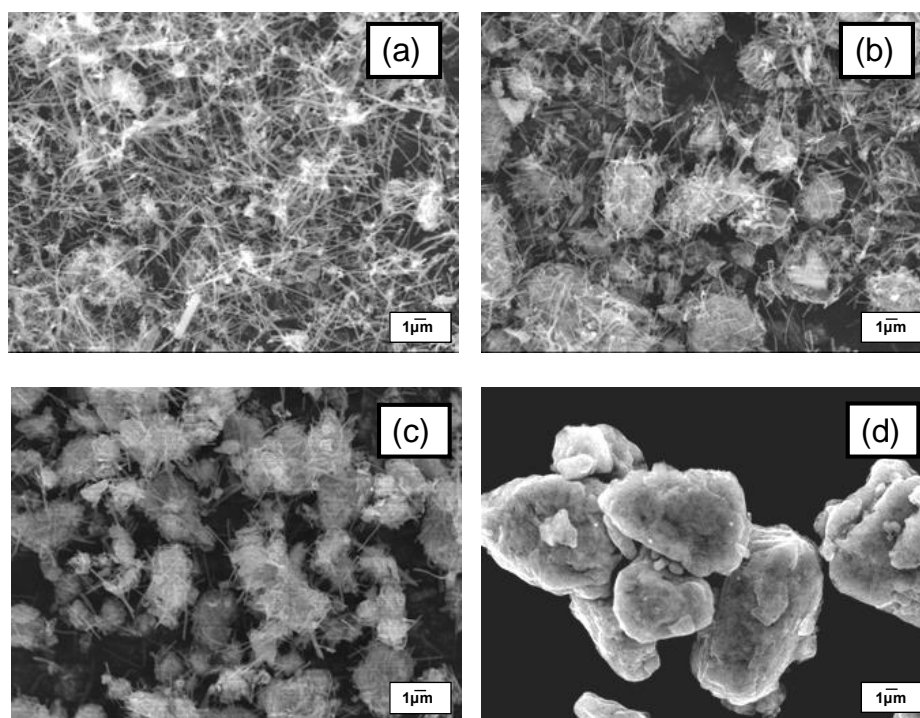


Fig. 4-3 SEM images of (a) VGCF and precursors obtained by Step-A with various milling times; (b) MM 5 h, (c) MM 10 h, and (d) MM 70 h.

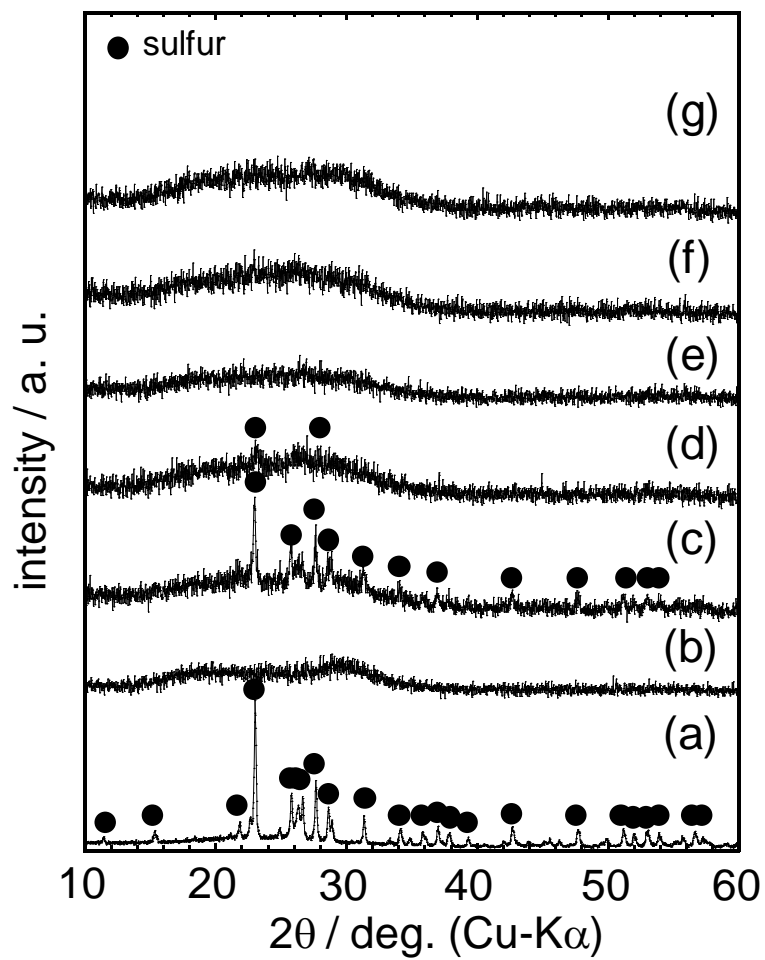


Fig. 4-4 The XRD patterns of the sulfur-VGCF-solid electrolyte composites obtained by Step-B with the various milling times; (c) 0 h, (d) 3 h, (e) 5 h, (f) 10 h and (g) 20 h.

The XRD patterns of (a) the precursor prepared by Step-A with a milling time of 10 h and of (b) solid electrolyte (amorphous Li_3PS_4) are also shown in the figure for composition.

ている。

また、Fig. 4-4(b)の固体電解質は、ハローパターンを示し、非晶質である。出発原料をメノウ乳鉢で混合した試料の X 線回折図(c)では、単体硫黄 (●印) に帰属される回折線が観測された。MM 処理を 3 時間施した(d)の電極複合体では、非晶質特有のハローパターンを示すものの、わずかに硫黄 (●印) に帰属される回折線が観測された。その後、MM 処理を(e) 5 時間、(f) 10 時間、(g) 20 時間施した試料では、単体硫黄 (●印) に帰属される回折線が消失し、完全に非晶質化した。この結果より、複合体中に含まれる単体硫黄は、固体電解質(a-Li₃PS₄)と MM 処理することで、結晶から非晶質体へと変化することが明らかとなった。

4.3.2 硫黄-VGCF-SE 複合体を正極とした全固体電池の充放電特性

種々の MM 時間で作製した硫黄-VGCF-SE 複合体を正極とした全固体リチウム-硫黄電池を試作し、その充放電特性について検討した。ここでは、硫黄と VGCF を混合し、中間複合体を作製する Step-A、中間複合体と固体電解質(SE)を混合し、電極複合体を作製する Step-B の MM 時間をそれぞれ変化させることで、全固体電池の充放電特性を向上させるための複合電極の混合条件を抽出することを目的とした。ここでは、Step-A の MM 時間を変化させ、Step-B の MM 時間を固定して作製した試料を複合体-A とし、逆に Step-A の MM 時間を固定し、Step-B の MM 時間を変化させて作製した試料を複合体-B と呼ぶこととする。

まず、Step-A の MM 時間が全固体電池の充放電特性に与える影響について検討した。Fig. 4-5 (a)~(c)に複合体-A を正極として用いた全固体電池の初期充放電曲線を示す。この複合体 A は、Step-A における MM 処理を(a) 3 時間、(b) 10 時間、(c) 70 時間と変化させた中間複合体を作製し、その後、Step-B の MM 処理を 5 時間行い、作製した電極複合体である。図中、縦軸は電池電圧を示し、横軸にはそれぞれの電池に充填した複合体-A に含まれる硫黄の質量当たりの電気化学容量を示している。電池の試験条件は、0.1 mAcm⁻² (24 mA_{Ag}⁻¹) の定電流充放電測定とし、打ち切り電圧を 0.9~2.6 V で行った。

Step-A の MM 処理を 3 時間施した複合体-A を正極として用いた全固体電池は、初期放電容量が 580 mAhg⁻¹、充電容量として 550 mAhg⁻¹ の値を示した。また、Step-A の MM 処理を 10 時間ならびに 70 時間とした複合体-A を用いた電池の初期放電容量は、それぞれ 650 mAhg⁻¹ ならびに 580 mAhg⁻¹ であった。これら複合体-A の中では、MM 処理を 10 時間施した電極複合体を用いた電池が他の 2 種類と比べ、わずかに高い電気化学容量を示した。しかし、複合体-A を用いた電池における活物質利用率は、理論容量 (1675 mAhg⁻¹) に対し、いずれも 35~39 % と低いものであった。この結果より、Step-A の MM 時間は、全固体電池の充放電特性向上への寄与は少ないものと考えられる。

次に、Step-B の MM 時間が全固体電池の充放電特性に与える影響について検討した。ここで全固体電池の正極として用いる複合体-B とは、Step-A の MM 処理を 10 時間に固定し、Step-B の MM 処理を(a) 3 時間、(b) 20 時間、(c) 40 時間施して作製した電極複合体を指して

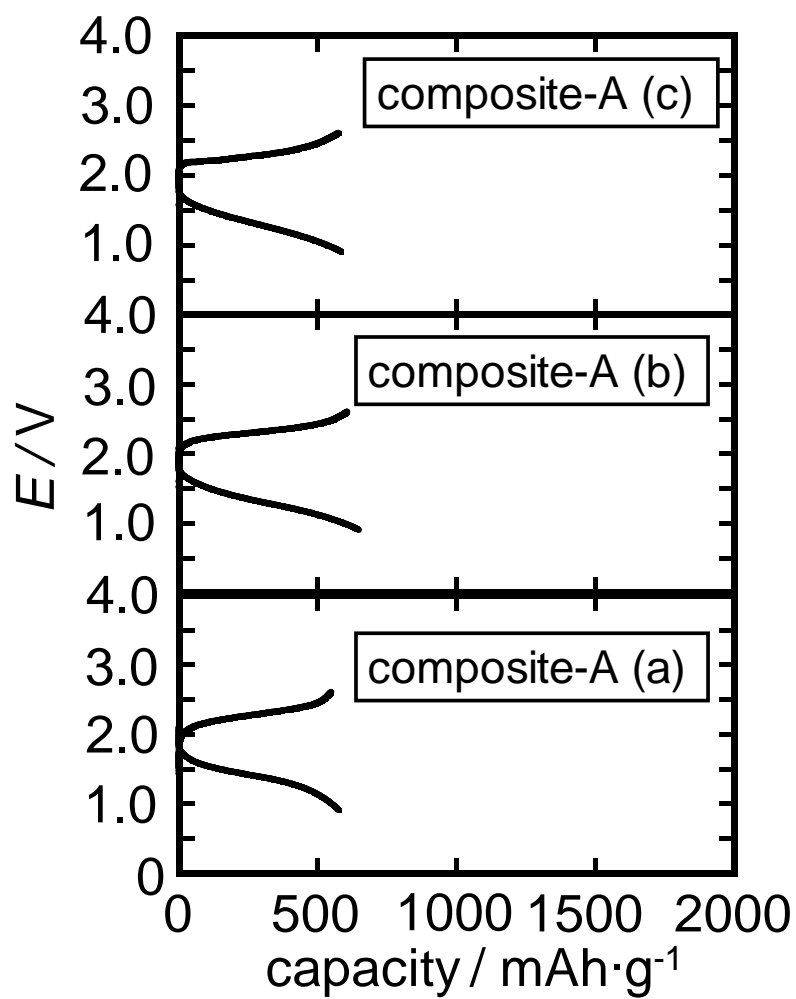


Fig. 4-5 The first discharge-charge cycle curves of the all-solid-state cell with the composite-A that were prepared with the various milling times; (a) 3 h, (b) 10 h and (c) 70 h in the Step-A. (See the text in detail.)

いる。本検討における Step-A の MM 時間は、活物質である硫黄が最も小粒子径で得られた 10 時間に固定した。

Fig. 4-6 にその初期充放電曲線を示す。図中、縦軸は電池電圧を示し、横軸にはそれぞれの電池に充填した複合体-B に含まれる硫黄 1 g 当たりの電気化学容量を示している。複合体-B を正極として用いた全固体電池では、前述の複合体-A を用いた電池とは異なり、MM 処理時間の増加とともに初期充放電容量が増加した。MM 処理を 3 時間施した複合体-B の初期放電容量は 460 mAhg^{-1} であるのに対して、MM 処理時間を 20 時間および 40 時間施した複合体-B の初期放電容量は、それぞれ 1333 mAhg^{-1} および 1310 mAhg^{-1} を示しており、3 時間処理のものと比較すると、初期放電容量が約 3 倍増加した。これらの複合体-B を用いた電池の放電容量は、活物質の理論容量 (1675 mAhg^{-1}) のうち約 80 % を利用できている。

次に、Fig. 4-7 に Step-B における MM 時間に対する全固体電池の初期放電容量の変化を示す。複合体-B を用いた電池の放電容量は、Step-B の MM 時間が 3~20 時間の領域で大幅に増加していることがわかる。MM 処理が 20 時間の試料を用いた電池で、放電容量がおよそ 1300 mAhg^{-1} を示し、その後ほぼ一定値を示した。この結果は、中間複合体（硫黄-VGCF 複合体）と固体電解質 ($\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$) を混合する MM 処理時間 (Step-B) が、全固体電池の充放電特性向上への影響が大きいことを示唆している。

Step-B は、固体電解質と中間複合体（硫黄-VGCF 複合体）とを MM 処理する工程である。今回、Step-B の MM 処理で放電容量が増加したのは、固体電解質粒子と硫黄粒子との接触が改善されたためと考えている。全固体電池の電気化学反応は、固体電解質粒子と電極活物質粒子との固体-固体界面で進行する。そのため、全固体電池で優れた充放電特性を得るためには、固体電解質粒子と電極活物質粒子との十分な接触が必要となる。今回、複合体-B を用いた全固体電池において、優れた充放電特性が得られたのは、MM 処理 20 時間以上で複合体中の各構成材料同士が十分な接触面積を確保できたためと考えられる。

4.3.3 充放電サイクル特性

Step-A を 10 時間、Step-B を 40 時間 MM 処理して作製した硫黄-VGCF-SE 複合体を正極とした全固体電池について充放電繰り返しを行い、サイクル特性について検討した。このとき、試験電池の充放電打ち切り電圧を $2.6\sim 1.0 \text{ V}$ とした。これは、電池としての実用的な側面を考慮し、 1.0 V 以上の起電力が得られる電圧領域に限定するためである。その充放電曲線を Fig. 4-8 に示す。図の縦軸には電池電圧を示し、横軸には複合電極中の単体硫黄の質量当たりの電気化学容量を示している。

今回作製した全固体電池は、1 回目の放電で 1320 mAhg^{-1} の電気化学容量を示し、充電容量で 1270 mAhg^{-1} の値を示した。1 回目の充放電からほぼ不可逆容量が見られず、優れた充放電特性を示した。また、この電池の電気化学容量は、理論値 (1675 mAhg^{-1}) に対し 7 割以上の値を示しており、活物質である硫黄の利用率が高いことがわかる。この全固体リチウム-硫黄電池は、2 サイクル目以降も容量劣化することなく電気化学反応が進行している。

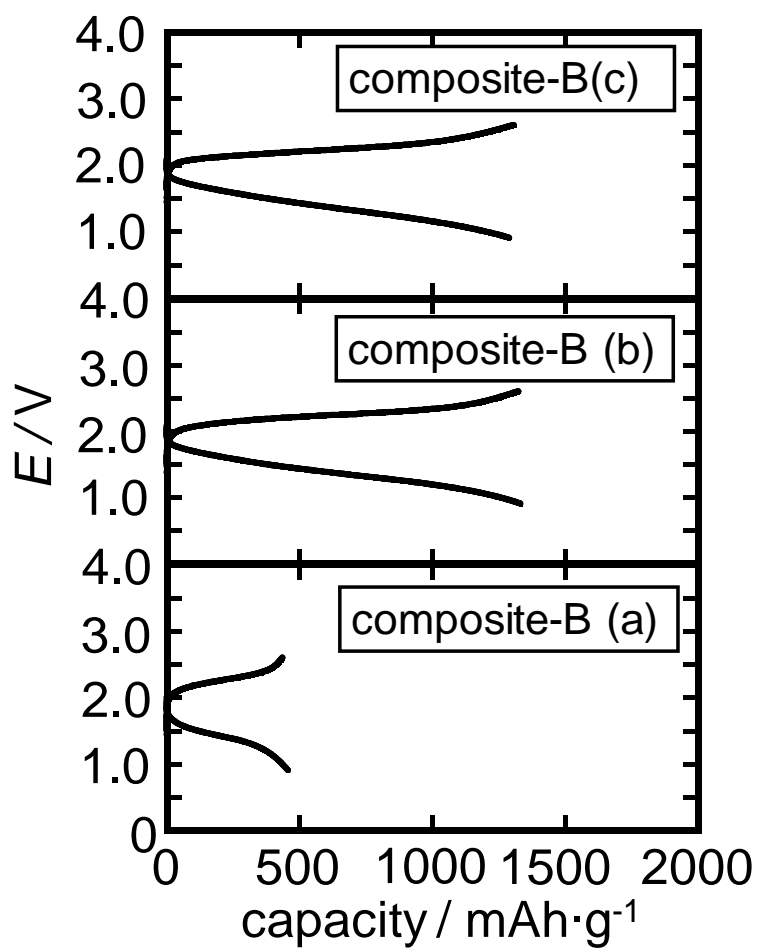


Fig. 4-6 The first discharge-charge cycle curves of the all-solid-state cells with the composite-B that were prepared with the various milling times; (a) 3 h, (b) 20 h and (c) 40 h in the Step-B. (See the text in detail.)

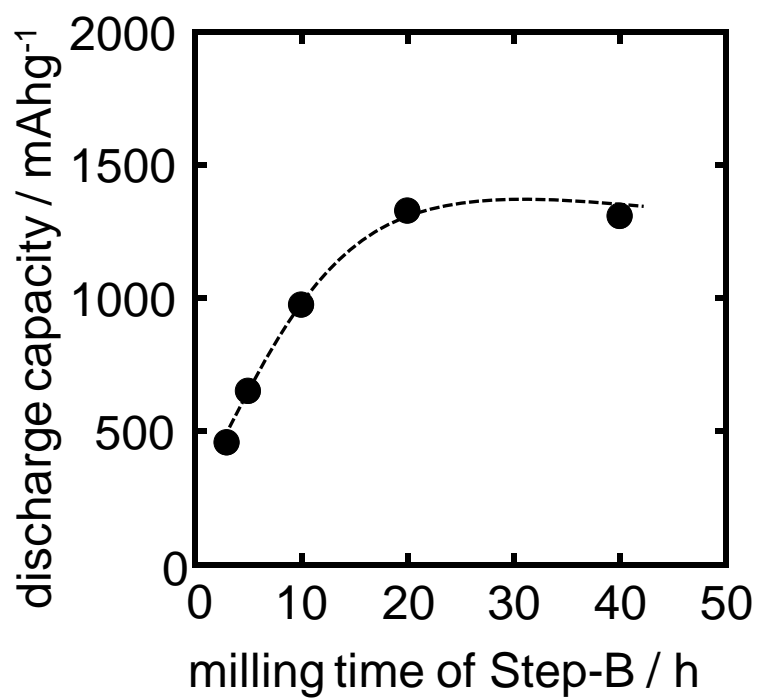


Fig. 4-7 The relation between the first discharge capacity and the milling time in Step-B of the composite-B.

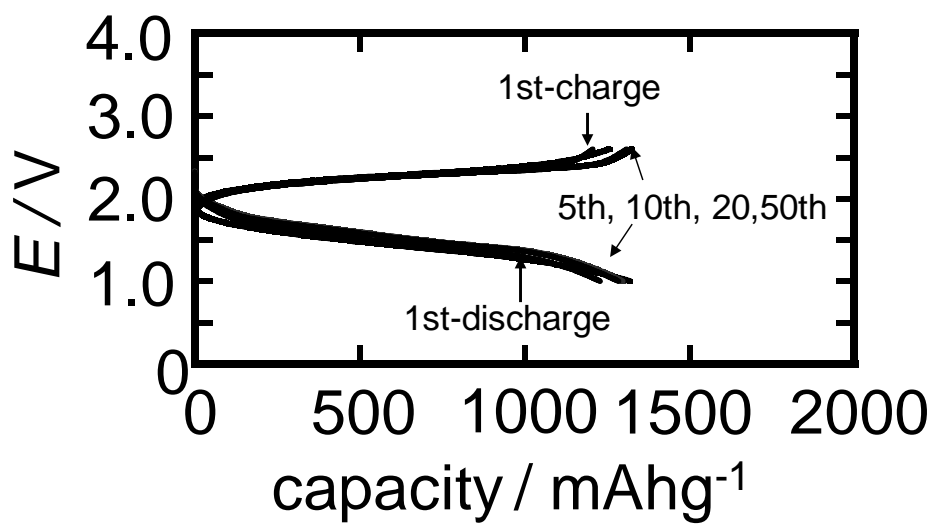


Fig.4-8 The discharge-charge cycle curves of the all-solid-state cells with the composite-B that was prepared with the milling time of 10 h for the Step-A and the time of 40 h for the Step-B.

Fig. 4-9 に、この全固体リチウム-硫黄電池の充放電サイクルに伴う放電容量の変化ならびに充放電効率を示す。図中、右の縦軸には、●印で記した複合体中に含まれる単体硫黄の質量から算出した放電容量を示し、左の縦軸には、◆印で記したこの電池の充放電容量から算出した充放電効率を示した。1 回目の充放電においても約 1300 mAhg^{-1} の電気化学容量が得られており、その後 50 サイクル充放電を繰り返した場合でも、 1200 mAhg^{-1} の値を維持していた。このときの充放電効率は、2 サイクル目以降ほぼ 100 % で推移した。

以上のように、活物質である硫黄の微粒子化、ならびに硫黄と固体電解質 ($\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$) との固体-固体界面の接触性を向上させることで、全固体リチウム-硫黄電池で優れた充放電特性を示すことが明らかとなった。

4.4 まとめ

電極複合体中における単体硫黄、VGCF、および固体電解質の均一性を高め、活物質である硫黄の利用率を向上させることを目的とし、電極複合体の作製に MM 法適用した。本章の検討では、単体硫黄と電子伝導性材料 (VGCF) を混合する Step-A、ならびに硫黄-VGCF 複合体と固体電解質とを混合する Step-B の 2 段階に分け、MM 処理を施すことで、複合体作製条件を検討した。評価用の全固体リチウム-硫黄電池の正極には、種々の MM 条件で作製した硫黄-VGCF-SE 複合体を用いた。また、負極には $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 準安定相合金を用いた。これら複合体電極を用いた全固体電池について評価した結果、以下に示す知見が得られた。

- (1) 硫黄と VGCF とを混合する工程 (Step-A) で中間複合体 (硫黄-VGCF 複合体) を作製した。中間複合体は、MM 処理 5~10 時間の領域で微粒子化が進み、MM 処理 10 時間で $1\sim 10 \mu\text{m}$ の比較的小粒子径の試料が作製できることがわかった。一方、MM 処理が 10 時間以上の場合、一度粉砕された硫黄粒子が再凝集し $15 \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子となる。この結果から、硫黄粒子を微細化するには、Step-A の MM 時間は 10 時間前後が最適であることが明らかとなった。
- (2) 硫黄-VGCF-SE 電極複合体については、中間複合体と固体電解質 ($\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$) を 5 時間以上 MM 処理することで、単体硫黄に帰属される回折線は消失し、完全に非晶質化することが明らかとなった。
- (3) 複合体-A を用いた電池では、大幅な放電容量の増加は見られず、MM 時間 3~70 時間で 600 mAhg^{-1} 前後の値であった。一方、複合体-B を用いた電池では、MM 時間 3~20 時間の領域で初期放電容量が大幅に増加し、MM 処理 20 時間以上の電極複合体を用いた電池で 1300 mAhg^{-1} の値を示した。これらの結果より、Step-B の MM 処理を 20 時間以上行うことで、電極複合体中において活物質粒子、VGCF ならびに固体電解質粒子が均一に混合され、各材料の粒子間で十分な接触が確保されたものと考えられる。
- (4) 複合体-B (Step-A : 10 時間、Step-B : 40 時間) を正極とした全固体電池について充放電サイクル特性を検討した。この電池は、初期放電容量で 1320 mAhg^{-1} 、充電容

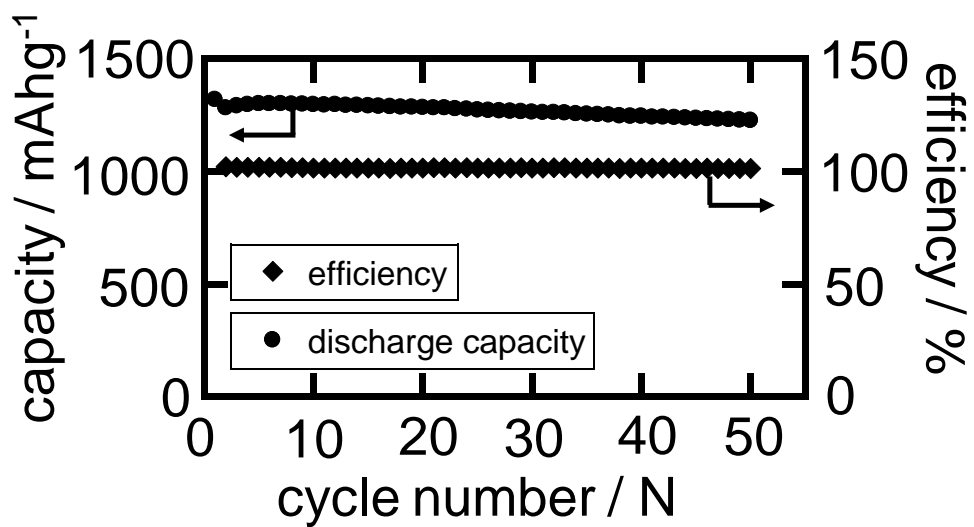


Fig. 4-9 The cycle dependences of the discharge capacity and the coulombic efficiency of the all-solid-state cell with the composite-B that was prepared with the milling time of 10 h for the Step-A and the time of 40 h for the Step-B. The discharge-charge cycle test was carried out under a constant current density of 0.1 mAcm^{-2} with the cut-off voltage range of 2.6 to 1.0 V.

量で 1260 mAhg^{-1} を示した。その後 50 サイクル充放電を繰り返し行った場合でも、 1230 mAhg^{-1} の高い充放電容量を維持し、2 サイクル目以降、充放電効率がほぼ 100 % を示した。

本研究の結果より、硫黄-VGCF-SE 電極複合体を正極として用いた全固体電池で良好な電気化学的特性を得るには、電極複合体中の単体硫黄と固体電解質とが均一に混合されていることが重要な因子であることが明らかとなった。今後、硫黄-VGCF-SE 電極複合体の作製条件を、より最適化することで、全固体リチウム-硫黄電池のさらなる高容量化が期待できる。

• 参考文献

- [1] T. Takeuchi, H. Kageyama, K. Nakanishi, M. Tabuchi, H. Sakaeda, T. Ohta, H. Senoh, T. Sakai, and K. Tatsumi, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) A1196.
- [2] T. Takeuchi, H. Sakaeda, H. Kageyama, H. Senoh, T. Sakai, and K. Tatsumi, *J. Power Sources* **195** (2010) 2928.
- [3] T. Kobayashi, Y. Imade, D. Shishihara, K. Homma, M. Nagao, R. Watanabe, T. Yokoi, A. Yamada, R. Kanno, and T. Tatsumi, *J. Power Sources* **182** (2008) 621.
- [4] M. Nagao, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 6055.
- [5] M. Nagao, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Energy Technol.*, **1** (2013) 186.
- [6] M. Agostini, Y. Aihara, T. Yamada, B. Scrosati, and J. Hassoun, *Solid State Ionics*, **244** (2013) 48.
- [7] S. Kinoshita, K. Okuda, N. Machida, M. Naito, and T. Shigematsu, *Solid State Ionics*, **256** (2014) 97.
- [8] S. Kinoshita, K. Okuda, N. Machida, and T. Shigematsu, *J. Power Sources*, **269** (2014) 727.
- [9] A. Hayashi, T. Ohtomo, F. Mizuno, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, *Electrochem. Commun.*, **5** (2003) 701.
- [10] A. Hayashi, R. Ohtsubo, M. Nagao, and M. Tatsumisago, *J. Mater. Sci.*, **45** (2010) 377.
- [11] M. Nagao, Y. Imade, H. Narisawa, T. Kobayashi, R. Watanabe, T. Yokoi, T. Tatsumi, and R. Kanno, *J. Power Sources*, **222** (2013) 237.
- [12] M. Nagao, Y. Imade, H. Narisawa, R. Watanabe, T. Yokoi, T. Tatsumi, and R. Kanno, *J. Power Sources*, **243** (2013) 60.
- [13] T. Kobayashi, Y. Imade, D. Shishihara, K. Homma, M. Nagao, R. Watanabe, T. Yokoi, A. Yamada, R. Kanno, and T. Tatsumi, *J. Power Sources*, **182** (2008) 621.
- [14] H. Nagata and Y. Chikusa, *J. Power Sources*, **263** (2014) 141.
- [15] H. Nagata and Y. Chikusa, *J. Power Sources*, **264** (2014) 206.
- [16] T. Kato, K. Kusakabe, and S. Morooka, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11** (1992) 674.
- [17] A. Hayashi, H. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 477.
- [18] A. Hayashi, S. Hama, T. Minami, and M. Tatsumisago, *Electrochem. Comm.* **5** (2003) 111.
- [19] Y. Hashimoto, N. Machida, and T. Shigematsu, *Solid State Ionics*, **175** (2004) 177.
- [20] R. Tamori, N. Machida, and T. Shigematsu, *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metall.*, **48** (2001) 267.

第5章 硫黄-VGCF 正極複合体へのイオン性液体の添加効果

5.1 緒言

全固体リチウム-硫黄電池は、活物質として用いる硫黄の理論容量が 1675 mAhg^{-1} と大きいことから、高エネルギー密度を有する次世代型リチウム二次電池として期待されている。しかし、リチウム-硫黄電池で高いエネルギー密度を達成するには、硫黄の利用率をいかに向上させるかが重要になる。

本論文の4章では、全固体電池における硫黄の利用率を向上させる取り組みとして、活物質、電子伝導性材料および固体電解質から構成される電極複合体の作製に、メカニカルミリング法 (MM 法) を適用し、均一な硫黄-VGCF-固体電解質(Li_3PS_4)複合体を得ることを試みた。その結果、MM 法を用いて作製した電極複合体を正極としたリチウム-硫黄電池で、 1300 mAhg^{-1} 以上の大きな電気化学容量を示した。この検討より、硫黄-VGCF-SE 電極複合体を正極として用いた全固体電池の性能は、特に電極複合体中の硫黄と固体電解質 ($\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$) の均一性が影響していることを明らかにした。

本章では、全固体電池における単体硫黄の利用率向上を目的とし、硫黄-VGCF-SE 電極複合体の混合均一性ならびに活物質と固体電解質の粒子同士の接触性の向上について検討した結果について述べる。

近年、電極複合体中の均一性を向上させる試みとして、Nagao らは、硫黄とアセチレンブラックの複合体の作製に $155 \text{ }^\circ\text{C}$ の高温環境下での MM 処理を適用することで、 1000 mAhg^{-1} の高容量を示すことを報告した[1]。一方、この電極複合体の MM 処理を室温で行った場合、 500 mAhg^{-1} の容量しか示さないことから、電極複合体中における単体硫黄、カーボン材料および固体電解質の均一な分散、ならびに各材料同士の接触性が全固体リチウム-硫黄電池の性能向上のための重要な因子であることを明らかにした。

硫黄-VGCF-SE 電極複合体中の硫黄、電子伝導性材料および固体電解質の均一性や粒子同士の接触性を向上させるための有効な手法の1つとして、液体成分の添加が効果的であると考えた。全固体電池に用いる電極は、粉末試料を加圧成型して作製する。そのため、粉末試料に少量の液体成分を添加することは、電極複合体中の粒子同士の接触性を高めるとともに、電極層の成型・加工性の向上が期待できる。しかし、全固体電池用の電極には、活物質と電子伝導性材料以外に、固体電解質を混合している。そのため、全固体電池用の電極複合体に添加する液体には、固体電解質を分解しない材料である必要がある。また、全固体電池の利点として、不燃性の無機系固体電解質を用いるため、高い安全性を確保できることが挙げられている。そのため、安全性を損なわないためにも、難燃性の液体を選定することが望ましい。

イオン性液体は、室温で液体状態を示す常温溶融塩であり、不燃性、高極性、蒸気圧が低い等の物理的性質を有している[2-5]。近年、イオン性液体はリチウム二次電池の電解質として検討されている[6-12]。Jun-Woo らにより、Li [TFSA]-[DEME][TFSA] (lithium bis-(trifluoromethane-sulfonyl) amide-*N,N*-diethylsulfonyl)-amide) を電解質として用いたリチウム-

硫黄電池の特性について報告されている[13]。このリチウム-硫黄電池は、 800 mAhg^{-1} の大きな電気化学容量を示し、かつ優れた充放電サイクル特性を示している。このような、物理的・化学的性質を有する材料は、硫黄-VGCF-SE 複合体の添加剤として適していると考えられる。

本研究では、硫黄-VGCF-SE 複合体へのイオン性液体の添加を試み、得られた電極複合体を用いた全固体リチウム-硫黄電池の電気化学的特性について検討した。

5.2 実験方法

5.2.1 硫黄電極複合体へのイオン性液体の添加

硫黄-VGCF-SE 複合体に添加するイオン性液体として、以下に示す 5 種類のイミダゾリウム塩（東京化成工業社製、99%）を用いた。

- 1-ethyl-3methyl-imidazolium-bis(trifluoromethane-sulfonyl)imide ([EMI][TFSI])
- 1-ethyl-3methyl-imidazolium-tetrafluoro-borate ([EMI][BF₄])
- 1-butyl-3methyl-imidazoliumbis(trifluoromethane-sulfonyl)imide ([BMI][TFSI])
- 1-butyl-3methyl-imidazolium-tetrafluoro-borate ([BMI][BF₄])
- 1-butyl-3methyl-imidazolium iodide ([BMI][I])。

Fig. 5-1 に硫黄、VGCF、固体電解質 ($\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$) とイオン性液体から構成された複合体粉末の作製プロセスを示す。まず、硫黄と VGCF（気相法炭素繊維）をメカニカルミリング処理（MM 処理）することにより、硫黄-VGCF 複合体を作製した。単体硫黄（和光純薬工業社製、99.9%）と VGCF（昭和電工社製）を 75 : 25 の質量比で、全量 1 g となるよう秤量し、メノウ乳鉢で混合した。得られた混合物をアルゴン雰囲気中で、SUS - 316 製のポットにジルコニアボール（10 mm ϕ 7 個、3 mm ϕ 10 個）と共に O-ring を用いて密閉した。このポットを遊星型ボールミル（Fritch 社製、P-7）にセットし、回転数 380 rpm の条件で、10 時間 MM 処理を施すことで、硫黄-VGCF 複合体粉末を作製した[14]。このとき、ポット内の試料温度の上昇を避けるため、10 分間のミリングと 5 分間の休止を繰り返した。

次に、得られた硫黄-VGCF 複合体に各種イオン性液体（IL）を添加した。作製した硫黄-VGCF-IL（イオン性液体）複合体に、所定量のイオン性液体（IL）を秤量した後、30 mL の脱水アセトン中に溶解し、硫黄-VGCF 複合体と混合した。この混合物を超音波照射下で 30 分分散させた後、分散媒であるアセトンを、40 °C 環境下でロータリーエバポレーターを用いて減圧除去し、単体硫黄、VGCF、ならびにイオン性液体から構成される複合体（以下、硫黄-VGCF-IL 複合体と記す）を得た。本実験では、この得られた硫黄-VGCF-IL 複合体を中間複合体とした。

得られた中間複合体と固体電解質 ($\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$) とを 40 : 60 の質量比となるよう秤量した後、メノウ乳鉢で混合した。得られた混合物をアルゴン雰囲気中で、SUS-316 製のポットにジルコニアボール（10 mm ϕ 7 個、3 mm ϕ 10 個）と共に O-ring を用いて密閉した。このポットを遊星型ボールミルにセットし、回転数 380 rpm の条件で、10 時間処理することで、最終的な

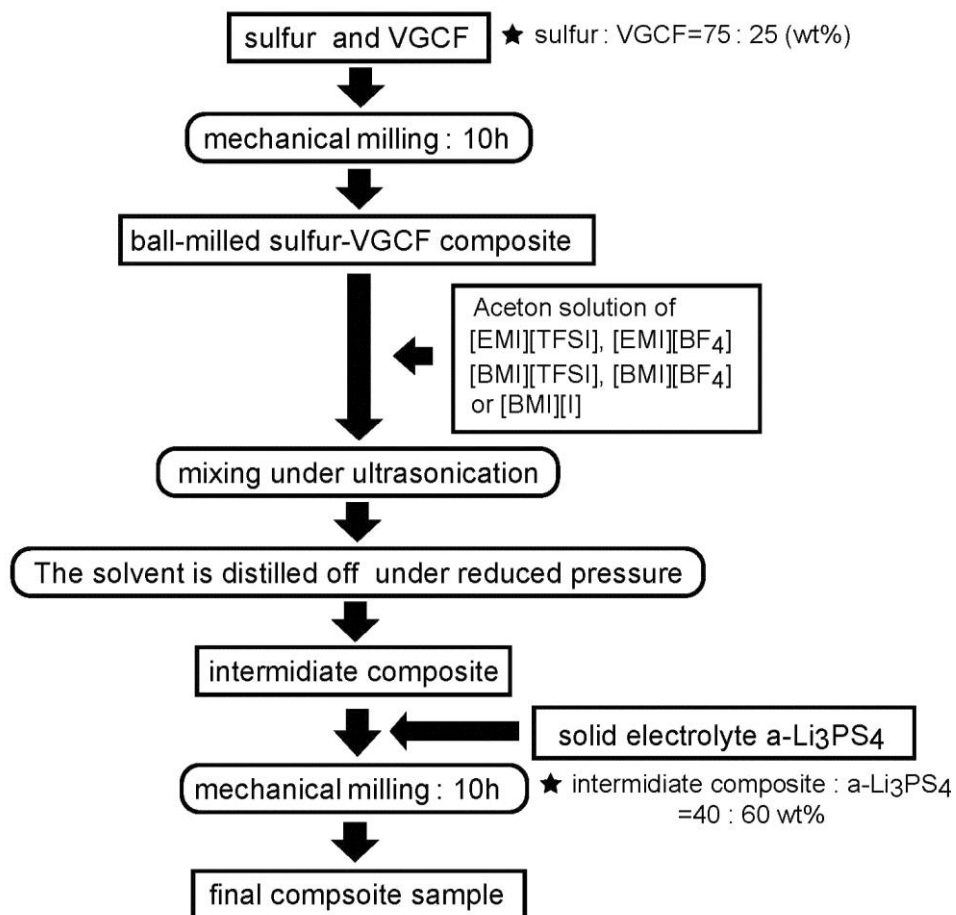


Fig. 5-1 A schematic diagram of the preparation procedure of the composites composed of sulfur, VGCF, ionic liquids, and amorphous Li_3PS_4 .

Table 5-1 The weight ratios of sulfur, VGCF, solid electrolyte and ionic liquid of the obtained final composites.

<u>Ionic liquid contents</u>	<u>sulfur</u>	<u>VGCF</u>	<u>ionic liquid</u>	<u>solid electrolyte</u>	<u>Total</u>
[wt%]	[mgcm ⁻²]	[mgcm ⁻²]	[mgcm ⁻²]	[mgcm ⁻²]	[mgcm ⁻²]
0	4.246	1.415	0	8.493	14.154
0.2	4.225	1.408	0.028	8.493	14.154
0.4	4.204	1.401	0.057	8.493	14.154
1.2	4.119	1.373	0.170	8.493	14.154
2.0	4.034	1.345	0.283	8.493	14.154
2.8	3.949	1.316	0.396	8.493	14.154
4.0	3.822	1.274	0.566	8.493	14.154

硫黄-VGCF-IL-SE 複合体を作製した。Table 5-1 に最終生成物として得られた電極複合体中のイオン性液体、硫黄、VGCF、固体電解質の質量比を示した。また、作製した電極複合体粉末について、イオン性液体による粒子の形態変化を検討するため、走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社、JSM-6340F）を用いて、加速電圧 5.0 kV、エミッション電流 12 μ A の条件で観察を行った。

5.2.2 電気化学的特性の評価

全固体電池の固体電解質 (SE) には、MM 法により作製した Li_3PS_4 非晶質体(a- Li_3PS_4)を用いた。この Li_3PS_4 非晶質体は、室温で $2.0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ の Li^+ イオン導電性を示す[15, 16]。作用極として、イオン性液体を含まない硫黄-VGCF-SE (a- Li_3PS_4) 複合体を用いた場合、あるいはイオン性液体を含んだ硫黄-VGCF-SE-IL 複合体を用いた場合について検討した。対極には、MM 法により作製した $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 準安定相合金を使用した[17, 18]。

全固体電池の作製は、まず正極として用いる電極複合体粉末を 6 mm ϕ の円形状に加圧成型した。その後、内径 10 mm ϕ のポリエチレン製のダイの中に固体電解質(a- Li_3PS_4)を充填し、均一に馴染ませた後、電極複合体粉末の成型体をダイの中心に配置し、固体電解質層とともに 380 MPa で加圧した。次に、負極材料であるリチウムシリサイド合金($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$)を固体電解質で隔てた対極側に充填し、100 MPa で加圧した。ここでの固体電解質、正極として用いた電極合剤ならびに負極の単位面積当たりの充填量は、それぞれ 76.0 mgcm^{-2} 、 14.3 mgcm^{-2} ならびに 19.1 mgcm^{-2} である。電池作製の全ての操作は、Ar ガス雰囲気中のグローブボックス内で行った。また、このとき電池の作製に用いた SUS-316 製のパンチをそのまま電極リードとして用いた。このようにして作製した電池について、電流密度 0.1 mAcm^{-2} 、打ち切り電圧 1.0~2.6 V、25 $^{\circ}\text{C}$ または 50 $^{\circ}\text{C}$ の条件下で、定電流充放電を行った。充放電測定には、Nagano 社製 BTS-2004H を用いた。これらの操作は、全て Ar ガス雰囲気中のグローブボックス内で行った。また、このとき試験電池の作製に用いた SUS-316 製のパンチをそのまま電極リードとして用いた。このようにして作製した電池について、電流密度 0.1 mAcm^{-2} 、打ち切り電圧 1.0~2.6 V、25 $^{\circ}\text{C}$ または 50 $^{\circ}\text{C}$ の条件下で、定電流充放電測定法により検討した。充放電測定には、ナガノ社製、BTS-2004H を用いた。

また、全固体電池を充放電させた際に、充放電サイクルの増加に伴う電池内部抵抗の変化を検討するため、インピーダンス測定を行った。インピーダンス測定には、ソーラトロン社製のポテンショガルバナスタット (1287 型) および周波数応答アナライザー (1255B 型) を用いた。インピーダンス測定に用いる電池は、50 $^{\circ}\text{C}$ 環境下において 2.6 V まで充電した状態とした。この電池について、50 $^{\circ}\text{C}$ 環境下で周波数 5 MHz~0.01 Hz の範囲で測定した。

5.3 結果および考察

5.3.1 硫黄-VGCF-IL 複合体の作製

イオン性液体を添加した硫黄-VGCF-IL 中間複合体は、見掛け上乾燥した粉末として得られた。得られた中間複合体粉末は、ペレット状に加圧成型することが可能であり、加圧成型時にペレットからイオン性液体が滲み出すことは無かった。Fig. 5-2(b)に、[EMI][TFSI]を 5.0 wt% 添加した中間複合体粉末（硫黄-VGCF-IL 複合体）ならびに成型体の写真を示す（[EMI][TFSI]添加量は、硫黄、VGCF、固体電解質、イオン性液体で構成される最終的な電極複合体で換算した場合、2.0 wt%となる）。比較として、[EMI][TFSI]を添加する前の中間複合体（硫黄-VGCF 複合体）の写真を Fig. 5-2(a)に示した。Fig. 5-2(a)および(b)に示した写真からわかるように、[EMI][TFSI]添加の有無による中間複合体粉末の外観に違いは見られなかった。

次に、硫黄-VGCF 複合体への[EMI][TFSI]の添加量について検討した。[EMI][TFSI]添加量が 0.2~10 wt%の複合体については、いずれも粉末として得られ、ペレット状に成型することが可能であった。一方、[EMI][TFSI]を 15 wt%以上添加量した中間複合体では、その外観がスラリー状へと変化し、粉末試料として取り扱うことが困難であった。これらの結果から、本検討における硫黄-VGCF 複合体粉末へのイオン性液体添加量は 10 wt%（最終的に得られる複合電極換算で 2.0 wt%）を上限とした。

全固体電池の正極として用いる電極複合体は、前述の中間複合体（硫黄-VGCF-IL 複合体）と固体電解質である Li_3PS_4 非晶質体を 40 : 60 の質量比で混合し、MM 処理を 10 時間施して作製した。Fig. 5-3 に得られた電極複合体粉末の SEM 画像を示す。Fig. 5-3 (a)および(b)に、[EMI][TFSI]を含まない電極複合体粉末の SEM 画像を示した。[EMI][TFSI]を含まない電極複合体粉末は、約 300 nm の微粒子が凝集した 1~5 μm の二次粒子で構成されていた。この複合体粉末においては、凝集粒子内に多数の小さな空隙を有していた。

一方、Fig. 5-3 (c)および(d)は、[EMI][TFSI]を 0.4 wt%（中間複合体換算で 2.0 wt%）添加した電極複合体粉末の SEM 画像を示している。この[EMI][TFSI]を 0.4 wt% 添加した複合体粉末は、2~5 μm 比較的大きな粒子が観測された。この複合体粒子には Fig. 5-3(b)の[EMI][TFSI]を含まない複合体粒子に見られた小さな空隙が大幅に減少し、滑らかな表面を有する粒子が得られていた。このような粒子形態を有する複合体は、その凝集した粒子内において硫黄粒子、VGCF、ならびに固体電解質粒子が均一に分散され、かつ各粒子同士の接触面積が増加しているものと考えられる。また、[EMI][TFSI]添加量が異なる 0.2~2.0 wt%の複合体においても、この[EMI][TFSI]が 0.4 wt% 添加したものと、ほぼ同様の粒子サイズならびに空隙の少ない滑らかな表面を有する複合体粒子が得られていた。

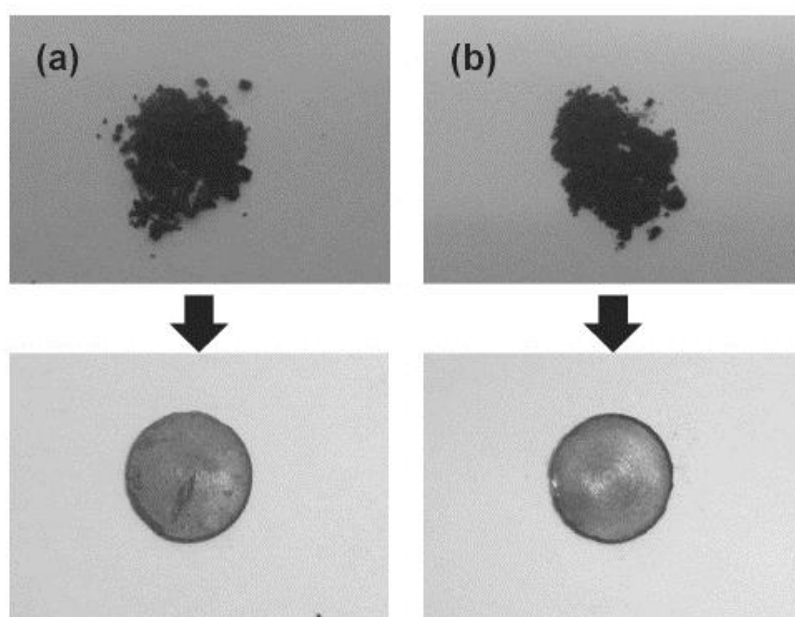


Fig. 5-2 The photographs of the intermediate composite powders and of the pellets obtained from the composites powders, (a) without [EMI][TFSI] and (b) with 5.0 wt% [EMI][TFSI]. (For the sample the [EMI][TFSI] mass fraction to the total weight of the final composite composed of sulfur, VGCF, [EMI][TFSI] and Li_3PS_4 is 2.0 wt%.)

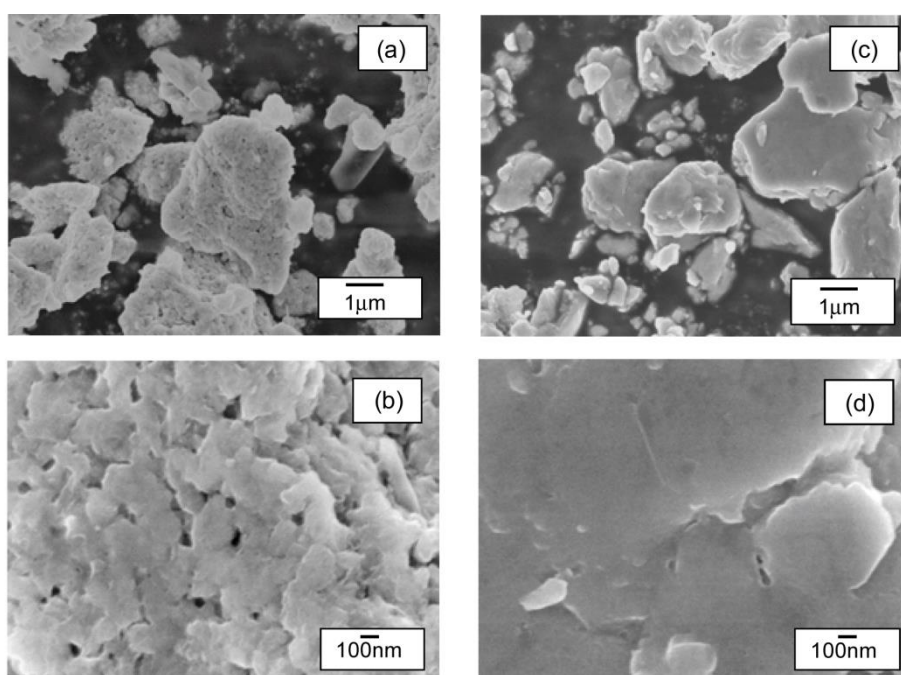


Fig.5-3 SEM images of the sulfur-VGCF-solid electrolyte composites with and without [EMI][TFSI]: (a) and (b) are the images of the composites without [EMI][TFSI]. (c) and (d) are the images of the composites with 0.4 wt% [EMI][TFSI].

5.3.2 硫黄-VGCF-IL-SE 電極複合体を正極として用いた全固体電池の 25°Cにおける電気化学的特性

5.3.2.1 イオン性液体の種類に関する検討

本節では、まず全固体リチウム-硫黄電池の正極として用いる電極複合体に添加することで、効果的に高い電気化学容量を得ることができるイオン性液体の選定を行った。本検討では、電極複合体に添加するイオン性液体として、[EMI][TFSI]、[EMI][BF₄]、[BMI][TFSI]、

[BMI][BF₄]、[BMI][I]を選択した。ここで用いる電極複合体とは、中間複合体（硫黄-VGCF-IL）と固体電解質（a-Li₃PS₄）を 40 : 60 の質量比で混合したものである。

種々のイオン性液体を 0.2 wt% 添加した硫黄-VGCF-IL-SE 複合体を正極とした全固体リチウム-硫黄電池を試作し、その充放電特性について検討した。Fig. 5-4 にその初期充放電曲線を示す。ここでは、図中、Fig. 5-4(b)は硫黄-VGCF-IL-SE 複合体中に[EMI][TFSI]が 0.2 wt% 含まれた試料を用いた電池の初期充放電曲線であり、Fig. 5-4(c)~(f)は、それぞれ、(c) [EMI][BF₄]、(d) [BMI][TFSI]、(e) [BMI][BF₄]、ならびに(f) [BMI][I]を 0.2 wt% 添加した電極複合体を用いた全固体電池の初期充放電曲線である。また、比較のために、イオン性液体を含まない電極複合体を用いた全固体電池の初期充放電曲線を Fig. 5-4 (a)に示した。図中、縦軸は電池電圧を示しており、横軸には電極複合体中に含まれる硫黄 1g 当たりの電気化学容量を示している。また、試験電池の条件は、0.1 mAcm⁻² (24mA g⁻¹)の定電流充放電測定とし、打ち切り電圧を 1.0~2.6 V に設定している。

イオン性液体を含まない電極複合体を用いた電池の初期充放電容量は、放電容量として 950 mAhg⁻¹、充電容量として 906 mAhg⁻¹の値を示した。このイオン性液体を含まない複合体を用いた全固体電池(Fig. 5-4(a))と比べ、イオン性液体を添加した複合体を正極として用いた全固体電池では、イオン性液体の種類に拘らず、全ての電池において初期放電容量が増加していた。この結果は、電極複合体へのイオン性液体添加により、複合体中の活物質である硫黄の利用率が向上していることを示唆している。さらに、(b) [EMI][TFSI]、(c) [EMI][BF₄]、(d) [BMI][TFSI]、(e) [BMI][BF₄]、ならびに(f) [BMI][I]を 0.2 wt% 添加した複合体を正極とした電池の初期充放電容量をまとめたものを Table 5-2 に示す。イオン性液体を 0.2wt% 添加した複合体を用いた場合、イオン性液体を含まない複合体を用いた電池と比べ、全ての電池において初期充放電容量が増加していることがわかる。特に、[EMI][TFSI]を 0.2 wt% 添加した電極複合体を正極とした電池では、初期放電容量が 1270 mAhg⁻¹、充電容量が 1200 mAhg⁻¹と最も大きな値を示した。この充放電容量は、イオン性液体を含まない電極複合体を用いた電池と比べ、30 % 以上高い値であった。

硫黄、VGCF、固体電解質から構成される複合体にイオン性液体を添加した場合、Fig. 5-3 の SEM 画像に示したように、空隙の少ない高密度な粒子が得られる。すなわち、硫黄、VGCF ならびに固体電解質の粒子同士の接触性が極めて高い電極複合体が得られていると考えられ

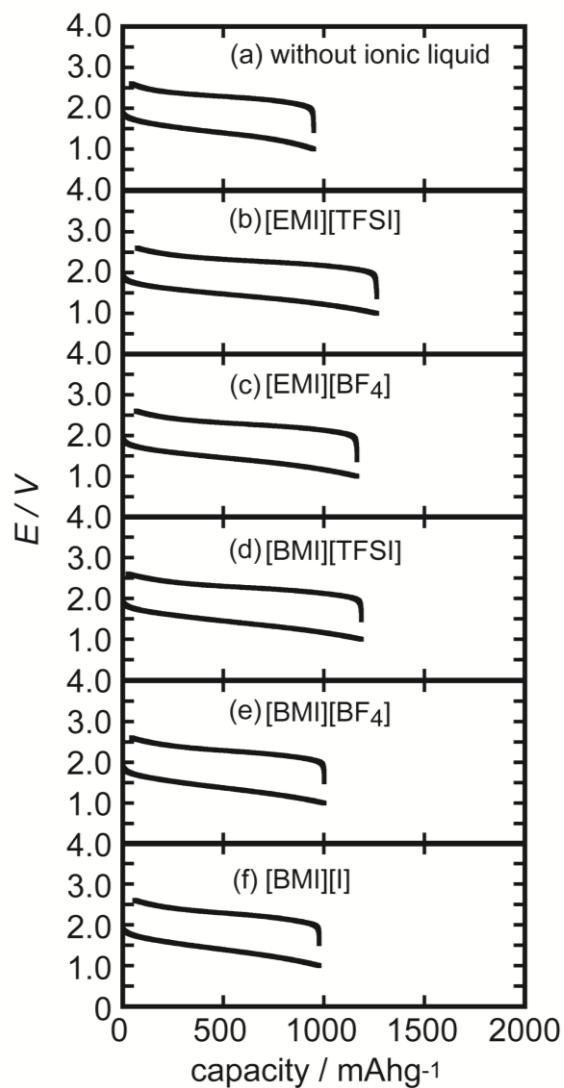


Fig. 5-4 The first discharge-charge curves of the all-solid-state test cells using the sulfur-VGCF-Li₃PS₄ composites (a) without ionic liquids and with the ionic liquids, (b) [EMI][TFSI], (c) [EMI][BF₄], (d) [BMI][TFSI], (e) [BMI][BF₄], and (f) [BMI][I].

Table 5-2 The first discharge-charge capacities of the all-solid-state test cells with the composites composed of S, VGCF, ionic liquid, and a-Li₃PS₄.

Ionic liquid	discharge capacity	charge capacity
	[mAhg ⁻¹]	[mAhg ⁻¹]
(a) without ionic liquid	950	906
(b)[EMI][TFSI]	1270	1200
(c)[EMI][BF ₄]	1166	1099
(d)[BMI][TFSI]	1190	1160
(e)[BMI][BF ₄]	1002	960
(f)[BMI][I]	980	920

る。今回検討したイオン性液体の中では、特に[EMI][TFSI]の添加効果が最も高い結果となった。この原因として、複合体に添加したイオン性液体の粘性の影響が考えられる。複合体中の硫黄、VGCF、ならびに固体電解質粒子の接触性を一様に向上させるには、添加するイオン性液体を複合体中に均一に分散させる必要がある。すなわち、低粘度の液体の方が、複合体中で均一に分散され易いものと考えられる。

今回検討したイオン性液体の中で、最も粘性の低い[EMI][TFSI]を添加した電極複合体を用いた電池で優れた充放電特性を示したことから、添加するイオン性液体の粘性が電極複合体の性能に大きく影響することを示唆している。

5.3.2.2 イオン性液体の添加量に関する検討

次に、全固体電池の初期充放電特性と硫黄-VGCF-SE 複合体へのイオン性液体の添加量の関係について検討した。ここでは、本節で検討した中で、最も優れた充放電特性を示す[EMI][TFSI]を添加した複合体について取り上げた。Fig. 5-5 に[EMI][TFSI]を添加した電極複合体を正極として用いた全固体電池の初期充放電曲線を示す。図中、Fig. 5-5(b)は[EMI][TFSI]を 0.2 wt% 添加した電極複合体を用いた電池の初期充放電曲線であり、Fig. 5-5(c)~(e)は、それぞれ、[EMI][TFSI]を(c)0.4 wt%、(d)2.0 wt%、ならびに(e)4.0 wt%の質量比で添加した電極複合体を正極として用いた全固体電池の初期充放電曲線を示している。また、比較のため、[EMI][TFSI]を含まない電極複合体を用いた全固体電池の初期充放電曲線を Fig. 5-5(a)に示した。図中、縦軸は電池電圧を示し、横軸は電極複合体中に含まれる単体硫黄 1 g 当たりの電気化学容量を示している。このときの、試験電池の評価条件は、温度を 25 °C、 0.1 mAcm^{-2} (24 mAg^{-1})の定電流充放電測定とし、打ち切り電圧を 1.0~2.6 V に設定している。

[EMI][TFSI]を含まない電極複合体を用いた全固体電池(Fig. 5-5(a))と比べ、[EMI][TFSI]を添加した複合体では、その添加量が 0.2 wt%~2.0 wt%の場合、初期放電容量が増加していた。また、いずれの電池も放電容量が 1270 mAhg^{-1} 、充電容量が 1200 mAhg^{-1} であった。一方、[EMI][TFSI]を 4.0 wt% 添加した電極複合体では、初期放電容量が 770 mAhg^{-1} 、充電容量が 650 mAhg^{-1} となり、充放電容量が低下した。この値は、[EMI][TFSI]を含まない電極複合体の電池と比べ、約 20 %低い容量を示している。

Fig. 5-6 に電極複合体への[EMI][TFSI]添加量に対する、初期放電容量の変化を示す。図中、縦軸に電極複合体中に含まれる単体硫黄 1 g 当たりの放電容量を示し、横軸には電極複合体粉末に含まれる[EMI][TFSI]添加量を質量比で示している。

[EMI][TFSI]を添加した電極複合体では、0.2 wt%とごく少量の添加で、充放電容量が大幅に増加する。さらに、電極複合体への[EMI][TFSI]添加量が多くなった場合でも、0.2~2.0 wt%の範囲においては、その放電容量はほぼ一定となり、 1270 mAhg^{-1} の値を示した。一方、[EMI][TFSI]添加量が 3.0 wt%以上の電極複合体を用いた電池では、その初期放電容量が 1170 mAhg^{-1} とわずかに減少し始め、さらに添加量の多い 4.0 wt%の電極複合体を用いた電池の放電容量は、 770 mAhg^{-1} と大きく減少している。これら結果より、電極複合体への

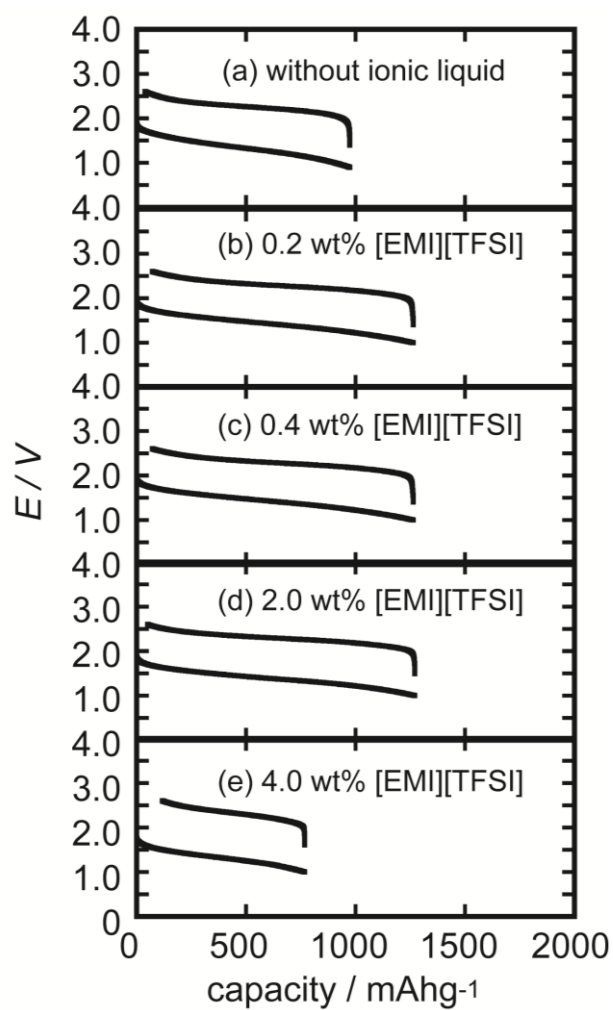


Fig.5-5 The first discharge-charge curves of the all-solid-state cells using (a) the sulfur-VGCF-Li₃PS₄ composite without ionic liquids and using the composites containing various amounts of [EMI][TFSI]; (b) 0.2 wt%, (c) 0.4 wt%, (d) 2.0 wt% and (e) 4.0 wt%.

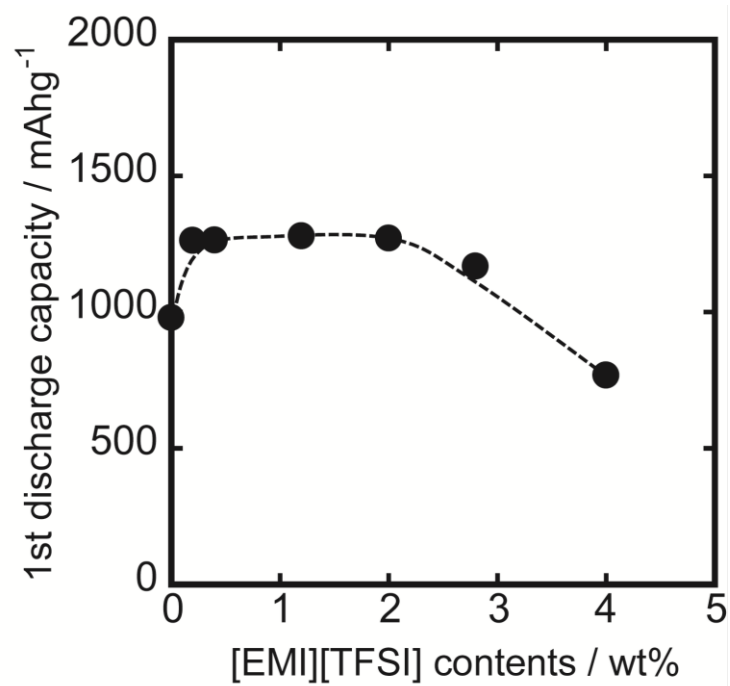


Fig. 5-6 The relation between the first discharge capacity and the amounts of [EMI][TFSI] in the final composites composed of sulfur, VGCF, [EMI][TFSI] and Li₃PS₄.

[EMI][TFSI] 添加量は、0.2~2.0 wt%の範囲が適していることがわかった。イミダゾリウム塩は、イオン導電性を有する材料であるが、今回の検討においては、Li 塩を添加していないため、Li⁺イオン導電性を示さない。このため、電極複合体中におけるイオン性液体の添加量が過剰となった場合、単体硫黄と固体電解質粒子との粒界で抵抗層となり、硫黄と Li⁺イオンとの反応を阻害すると考えられる。従って、イオン性液体添加量が多い電極複合体を正極とした電池については、その放電容量が低下したものと考えられる。

一方、[EMI][TFSI]の添加量が 0.2~2.0 wt%の電極複合体では、その添加量が少量であったため、電極複合体粉末の成型性を向上させ、複合体中の硫黄、VGCF、固体電解質の粒子同士の接触性を高めたものと考えられる。

5.3.2.3 充放電サイクル特性

[EMI][TFSI]を 0.2 wt%添加した硫黄-VGCF-IL-SE 複合体を正極とした全固体電池について、充放電を繰り返した時の特性について検討した。Fig. 5-7(a)にサイクル数に対する放電容量の変化を示す。図の縦軸には電池の放電容量を示し、横軸にはサイクル数を示している。図中、●印はイオン性液体を含まない電極複合体を用いた電池の放電容量を示し、○印は[EMI][TFSI]を 0.2 wt%添加した電極複合体を用いた電池の放電容量を示している。

[EMI][TFSI]を 0.2 wt%添加した電極複合体を用いた電池は、1 回目の放電で 1270 mAhg⁻¹の電気化学容量を示し、充電容量で 1200 mAhg⁻¹の値を示した。また、この電池は、2 サイクル目以降も電気化学容量がほとんど劣化することなく充放電反応が進行しており、50 サイクル目においても 1230 mAhg⁻¹の放電容量を維持した。このときの 1 サイクル目の放電容量に対する 50 回目の放電容量維持率は 97 %であった。一方、[EMI][TFSI]を含まない試料を用いた電池では、初期放電容量が 950 mAhg⁻¹、充電容量が 906 mAhg⁻¹を示した。この電池においては、サイクル数に伴い、放電容量がわずかに減少し、50 サイクル目の放電容量は 870 mAhg⁻¹に低下した。このときの 1 サイクル目の放電容量に対する 50 回目の放電容量維持率は、92 %であった。

これら全固体電池の充放電サイクルに伴う充放電効率の変化を Fig. 5-7(b)に示す。図の縦軸には、電池の充放電効率を示し、図の横軸にはサイクル数を示している。図中●印は、イオン性液体を含まない複合体を用いた電池の充放電効率を示し、○印は[EMI][TFSI]を 0.2 wt%添加した複合体の充放電効率を示している。これら電池の充放電効率は、1 サイクル目から、ほぼ 100 %を示しており、その後、50 回充放電を繰り返した場合でも、一定の値で推移していた。

以上のように、少量のイオン性液体を添加した硫黄-VGCF-SE 複合体は、電極複合体中における硫黄利用率の増加のみならず、優れた充放電サイクル特性を示すことが明らかとなった。これは、少量の液体成分を含有することにより、複合体粉末の成型性が向上したため、充放電を繰り返した場合でも、電極内の活物質、VGCF、ならびに固体電解質それぞれの粒子の密着性が保持されたためと考えられる。

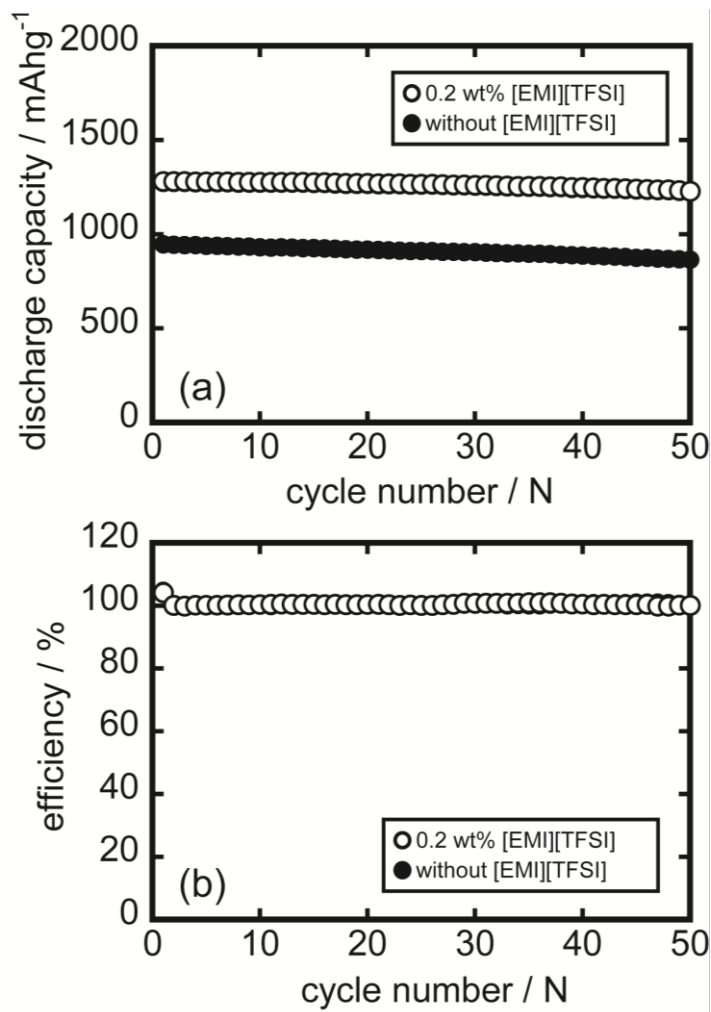


Fig.5-7 (a) The discharge-charge cycle dependence of the discharge capacities of the composites with 0.2 wt% [EMI][TFSI] (open circles) and without [EMI][TFSI] (closed circles). The cycle tests were carried out under a constant current density of 0.1 mAcm⁻² (24 mA_g⁻¹) at 25 °C. (b) The cycle dependence of the discharge-charge efficiencies of the composites with 0.2 wt% [EMI][TFSI] (open circles) and without [EMI][TFSI] (closed circles).

5.3.3 硫黄-VGCF-IL-SE 複合体を正極とした全固体リチウム電池の高温特性

リチウム-硫黄電池で一般的に使用されている電解質溶液を用いた場合、その作動温度が充放電特性に大きな影響を与える。これは、リチウム-硫黄電池が、放電過程において電解質溶液への溶解性が高いリチウムポリサルファイド (Li_2S_x) を形成するためである。電解質溶液への Li_2S_x の溶解は、室温以下の充放電時においても生じ、その電池特性を著しく低下させる。このため、高温環境下における充放電反応は、電解質溶液への Li_2S_x の溶解度がさらに高くなるので、充放電容量の低下がより加速することが予想される。

一方、全固体リチウム-硫黄電池は、電解質に無機系固体電解質を用いているため、放電過程で生成される Li_2S_x が電解質中に溶解することなく放電反応が進行する。従って、全固体電池は、高温環境下においても、優れた充放電特性を示すと考えられる。また、高温環境下では、電池の内部抵抗が減少すると考えられるので、高い電流密度で高容量を維持すると考えられる。ここでは、温度を $50\text{ }^\circ\text{C}$ に設定した場合の初期充放電特性および充放電サイクル特性について検討した。

5.3.3.1 初期充放電特性

[EMI][TFSI]を 0.2 wt% 添加した硫黄-VGCF-IL-SE 複合体を正極とした全固体電池の $50\text{ }^\circ\text{C}$ における初期充放電特性について検討した。Fig. 5-8(a)に初期充放電曲線を示す。また、比較のために、[EMI][TFSI]を含まない複合体を用いた電池の初期充放電曲線を Fig. 5-8(b)に示している。図中、縦軸には電池電圧を示し、横軸には複合体中に含まれる単体硫黄 1g 当たりの電気化学容量を示している。この試験電池を、電流密度を 0.1 mAcm^{-2} (24 mAg^{-1}) または 0.5 mAcm^{-2} (120 mAcm^{-2}) で打ち切り電圧を $1.0\text{V}\sim 2.6\text{ V}$ として評価した。

電流密度が 0.1 mAcm^{-2} の試験において、[EMI][TFSI]を 0.2 wt% 添加した複合体を用いた電池では、初期放電容量として 1640 mAhg^{-1} の値を示し、これは理論容量の 98% に対応した。一方、[EMI][TFSI]を含まない複合体を正極として用いた電池では、 1605 mAhg^{-1} の初期放電容量を示した。このように、高温、かつ低電流密度の条件で電池を評価した場合、電極複合体への [EMI][TFSI] 添加の有無に拘わらず、優れた初期充放電特性を示した。一方、電流密度を 0.5 mAcm^{-2} と高くした場合、[EMI][TFSI]を添加した複合体を用いた電池では、 1333 mAhg^{-1} の放電容量を示し、[EMI][TFSI]を含まない複合体では 1145 mAhg^{-1} の値を示した。このように、複合体に [EMI][TFSI] を添加することにより高い電流密度においても大きな電気化学容量を示した。

5.3.3.2 充放電サイクル特性

[EMI][TFSI]を 0.2 wt% 添加した複合体を用いた全固体電池について、温度を $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、電流密度を 0.5 mAcm^{-2} (120 mAcm^{-2}) として、充放電を繰り返した。

Fig. 5-9(a)にサイクル数に対する放電容量の変化を示す。図の縦軸には電池の放電容量を示し、横軸にサイクル数を示している。図中、●印は [EMI][TFSI] を含まない複合体を正極とし

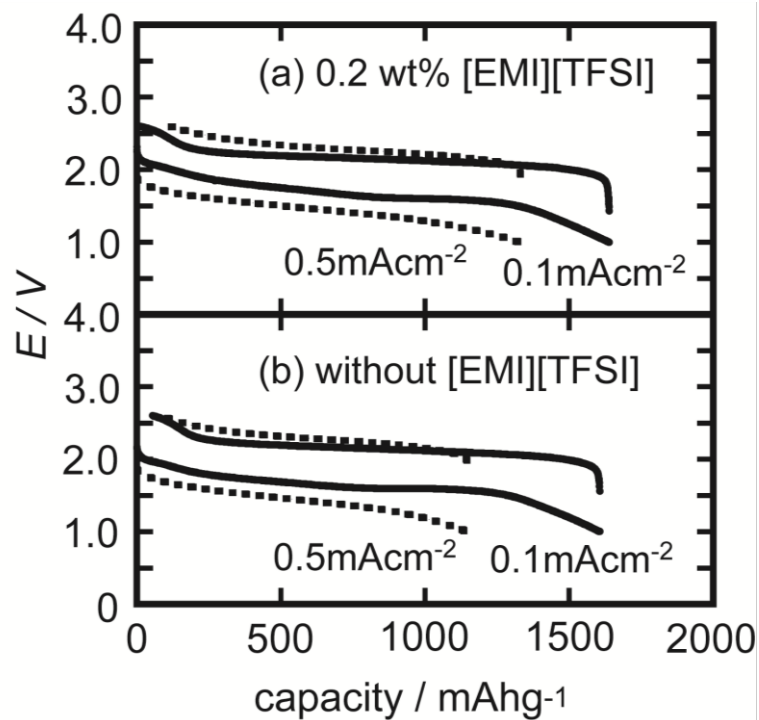


Fig. 5-8 The first discharge-charge curves of the all-solid-state cells using the sulfur-VGCF-Li₃PS₄ composites (a) containing 0.2 wt% [EMI][TFSI] and (b) without ionic liquids. The all-solid-state cells were tested under two current densities of 0.1 mAcm⁻² (24 mA_g⁻¹) and 0.5 mAcm⁻² (120 mA_g⁻¹) at 50 °C.

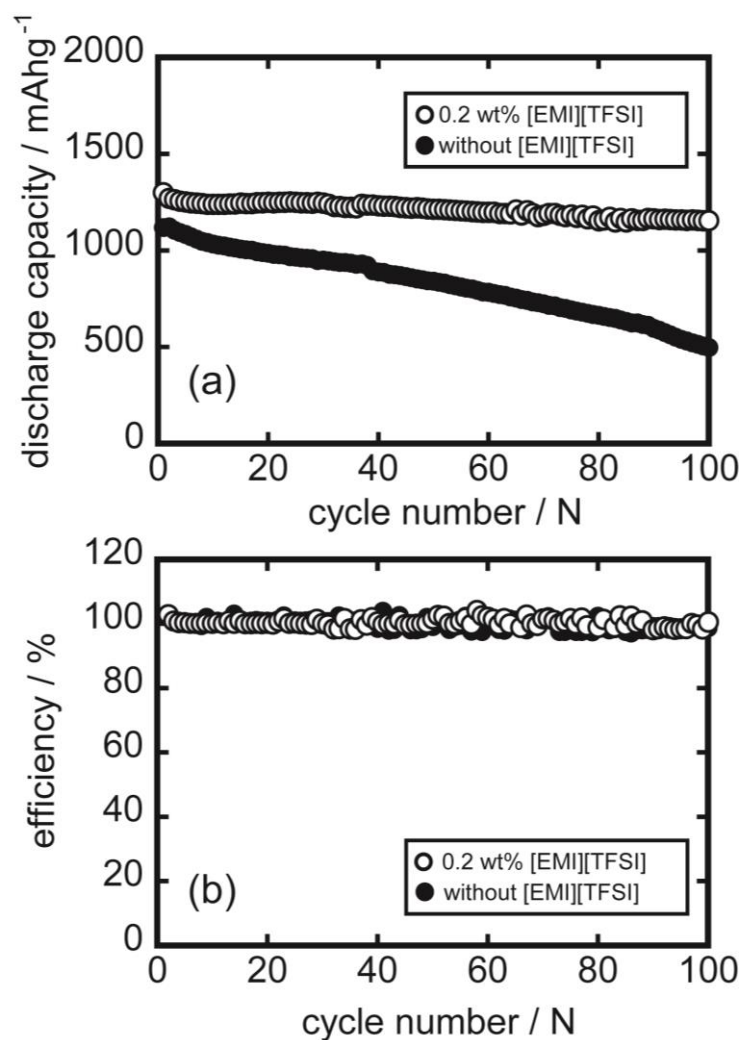


Fig. 5-9 (a) The discharge-charge cycle dependences of the discharge capacities of the positive electrode composites with 0.2 wt% [EMI][TFSI] (open circles) and without [EMI][TFSI]. The cycle test was carried out under a constant current density of 0.5 mAcm^{-2} ($120 \text{ mA} \text{Ag}^{-1}$) at 50°C . (b) The cycle dependence of the discharge-charge efficiencies of the test cells using the composites with 0.2 wt% [EMI][TFSI] (open circles) and without [EMI][TFSI].

て用いた電池の放電容量を示し、○印は[EMI][TFSI]を 0.2 wt%添加した複合体を用いた電池の放電容量を示している。

[EMI][TFSI]を 0.2 wt%添加した電極複合体を用いた電池は、1 回目の放電で 1331 mAhg^{-1} の大きな電気化学容量を示した。その後、この電池は、100 回充放電を繰り返し行った場合でも、 1150 mAhg^{-1} の高い放電容量を維持した。このときの 1 サイクル目の放電容量に対する容量維持率は 86 %であった。一方、[EMI][TFSI]を含まない複合体を用いた電池では、 1145 mAhg^{-1} の比較的高い放電容量を示すものの、サイクル数に伴い、放電容量は低下した。特に、50 サイクル以降の容量低下が大きく、100 サイクル目では放電容量が 499 mAhg^{-1} まで低下した。このときの 1 サイクル目の放電容量に対する 100 サイクル目の放電容量維持率は、わずか 44 %であった。これら全固体電池の充放電サイクルに伴う充放電効率の変化を Fig. 5-9(b)に示す。図の縦軸には、電池の充放電効率を示し、図の横軸にはサイクル数を示している。図中、●印は[EMI][TFSI]を含まない複合体を用いた電池の充放電効率を示し、○印は[EMI][TFSI]を 0.2 wt%添加した複合体を用いた電池の充放電効率を示している。これら電池では、2 サイクル目以降、ほぼ一定の充放電効率で推移していた。

次に、温度を $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、電流密度を 0.5 mAcm^{-2} (120 mAcm^{-2}) と設定し、充放電サイクル特性を評価した試験電池についてインピーダンス測定を行った。1 サイクル目の充電末 (2.6 V) および 50 サイクル目の充電末の電池について $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で 0.01 Hz のインピーダンス変化について比較した。

[EMI][TFSI]を 0.2 wt%添加した複合体を用いた全固体電池の充電末における 0.01 Hz インピーダンスは、初期が $311 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ であり、50 サイクル目で $396 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ であった。一方、[EMI][TFSI]を含まない複合体を用いた電池のインピーダンスは、初期が $358 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ であるのに対し、50 サイクル目で $538 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ であった。これら電池の初期インピーダンスに対する 50 サイクル後の増加率を比べると、[EMI][TFSI]を 0.2 wt%添加した電極複合体を用いた場合は、抵抗増加率が 127 %であり、[EMI][TFSI]を含まない複合体を用いた場合では、150 %である。このように、[EMI][TFSI]を添加することで、電池のインピーダンスの増加が抑えられていることがわかる。この結果、硫黄-VGCF-IL-SE 複合体を用いた電池は、優れたサイクル特性を示したものと考えられる。

リチウム - 硫黄電池の放電反応は、 Li^+ イオンと反応することで硫黄が還元され、種々のリチウムポリサルファイド (Li_2S_x) を経て、最終的に硫化リチウム (Li_2S) が生成する反応であることが知られている[19]。全固体電池においては、活物質(硫黄)、電子導電性材料(VGCF)、ならびに固体電解質 ($\text{a-Li}_3\text{PS}_4$) がいずれも固体粒子であるため、電気化学反応が粒子同士の固体-固体界面で進行する。この放電過程で生成する Li_2S_x や Li_2S は、電気化学反応場である固体-固体界面に析出することとなる。この反応生成物である Li_2S は電子導電性ならびにイオン導電性が非常に低い物質である。今回、温度を $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ とした際の充放電サイクルに伴う電気化学容量とインピーダンス変化の関係から考えると、[EMI][TFSI]を含まない電極複合体では、活物質、電子伝導性材料ならびに固体電解質粒子の界面に、この Li_2S が生成し、充

放電反応を阻害している可能性が高い。そのため、[EMI][TFSI]を含まない電極複合体を用いた電池では、充放電サイクルに伴い充放電容量が低下したものと推測した。

一方、[EMI][TFSI]を添加した電極複合体においては、反応生成物である Li_2S_x や Li_2S がわずかに[EMI][TFSI]に溶解することで、析出する Li_2S による充放電反応に対する阻害効果が緩和され、その結果、良好な充放電サイクル特性が得られたものと考えられる。しかし、今回の検討では、[EMI][TFSI]添加による 50°C におけるサイクル特性の改善の原因を具体的に特定することは困難であった。今後、イオン性液体を添加した硫黄-VGCF-IL-SE 複合体の充放電メカニズムについては、分析手法も含め、検討が必要である。

5.4 まとめ

全固体リチウム-硫黄電池の正極活物質である硫黄の利用率を向上させるため、硫黄複合体への添加剤としてイオン性液体（イミダゾリウム塩）を用いた電池特性について検討した。評価用の全固体電池リチウム-硫黄電池の正極には、種々のイオン性液体を添加した硫黄-VGCF-IL-SE 電極複合体を用いた。また、負極には $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 準安定相合金を用いた。本検討の添加剤として用いたイオン性液体は、[EMI][TFSI]、[EMI][BF₄]、[BMI][TFSI]、[BMI][BF₄] および[BMI][I]である。これらイオン性液体を添加した硫黄-VGCF-SE 複合体を正極とした全固体電池を評価した結果、以下のような知見を得た。

- (1) 硫黄-VGCF-SE 複合体への添加剤として5種類のイオン性液体を検討した。これら電極複合体を正極とした全固体リチウム-硫黄電池は、イオン性液体を含まない電池と比べ、イオン性液体の種類に係らず、初期放電容量が増加した。これら試験電池の中でも、粘性の低い[EMI][TFSI]を添加した電極複合体を正極とした電池が、最も高い充放電容量を示し、その値は初期放電容量が 1270 mAhg^{-1} 、充電容量が 1200 mAhg^{-1} であった。
- (2) 複合電極への[EMI][TFSI]の最適な添加量を検討したところ、[EMI][TFSI]添加量が $0.2\sim 2.0 \text{ wt}\%$ の領域においては、ほぼ一定の初期放電容量を示し、その値は 1270 mAhg^{-1} であった。
- (3) 電極複合体の粒子形態を観察したところ、この硫黄と固体電解質とVGCFとの粒子で構成された複合体は 300 nm 前後の粒子が凝集し、 $1\sim 5 \mu\text{m}$ の二次粒子を形成していた。この複合体に[EMI][TFSI]を添加した場合、一次粒子同士の間隙の少ない複合体粒子が得られた。このような粒子形態は、電極複合体中の単体硫黄、VGCF および固体電解質のそれぞれの粒子間における接触性が向上していることを示唆している。
- (4) [EMI][TFSI]を $0.2 \text{ wt}\%$ 添加した複合体を正極とした全固体電池について充放電サイクル特性を検討した。この電池は、 50°C 環境下において、高い電流密度である 0.5 mAcm^{-2} ($120 \text{ mA}\text{g}^{-1}$) で充放電試験したところ、初期放電容量が 1331 mAhg^{-1} を示した。その後 100 サイクル充放電を繰り返し行った場合でも、 1150 mAhg^{-1} の高容量を維持し、優れたサイクル特性を示した。

本研究の結果から、イオン性液体は、全固体電池において、活物質である単体硫黄の利用率を向上させる添加剤として働くことが明らかとなった。電極中にイオン性液体を添加することで、電極複合体中における活物質（硫黄）、電子伝導性材料（VGCF）および固体電解質（ α - Li_3PS_4 ）の接触性が向上し、高容量かつ、高寿命な全固体電池の構築が期待できる。

• 参考文献

- [1] M. Nagao, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Energy Tech.* **1** (2013) 186.
- [2] P. Bonhôte, A. -P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 1168.
- [3] E. A. Turner, C. C. Pye, and R. D. Singer, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 2277.
- [4] S. Tsuzuki, H. Tokuda, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 16474.
- [5] M. Atilhan, J. Jacquemin, D. Rooney, M. Khraisheh, and S. Aparicio. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52** (2013) 16774.
- [6] T. Welton, *Chem. Rev.* **99** (2008) 229.
- [7] P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39** (2000) 3772.
- [8] K. R. Seddon, *Nat. Mater.* **2** (2003) 363.
- [9] S. Seki, N. Serizawa, K. Takei, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Power Sources*, **243** (2013) 323.
- [10] K. Ueno, J. -W. Park, A. Ymazaki, T. Mandai, N. Tachikawa, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013) 20509.
- [11] J. -W. Park, K. Ueno, N. Tachikawa, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013) 20531.
- [12] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, and B. Scrosati, *Nat. Mater.*, **8** (2009) 621.
- [13] J. -W. Park, K. Yamauchi, E. Takashima, N. Tachikawa, K. Ueno, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013) 4431.
- [14] S. Kinoshita, K. Okuda, N. Machida, M. Naito, and T. Shigematsu, *Solid State Ionics*, **256** (2014) 97.
- [15] A. Hayashi, H. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 477.
- [16] A. Hayashi, S. Hama, T. Minami, and M. Tatsumisago, *Electrochem. Comm.* **5** (2003) 111.
- [17] Y. Hashimoto, N. Machida, and T. Shigematsu, *Solid State Ionics*, **175** (2004) 177.
- [18] R. Tamori, N. Machida, and T. Shigematsu, *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy*, **48** (2001) 267.
- [19] C. Daniel and J. O. Besenhard eds., "Handbook of Battery Materials 2nd," Wiley-VCH Verlag & KGaA, Germany (2012).

第 6 章 硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウム電池への炭素材料の適用

6.1 緒言

全固体リチウム電池のエネルギー密度を向上させる取り組みとして、硫化物系固体電解質に適用可能な負極材料の選定が挙げられる。特に、電池の作動電圧（起電力）は、正極電位と負極電位との差となるため、可能な限り低い作動電位を有し、かつ高容量を示す材料を適用することが望ましい。

近年、高いリチウムイオン伝導性を示す硫化物系固体電解質が数多く報告されている[1-3]。中でも、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ や $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスは、 $10^{-2}\sim 10^{-3}\text{ Scm}^{-1}$ の高い Li^+ イオン導電性を示すことが報告されている[4, 5]。しかし、これら高い Li^+ イオン導電性を有する硫化物系固体電解質は、低い電圧領域で電気化学的に不安な材料が多いため、電解質溶液を用いた電池系で検討されている、金属 Li 、シリコン系材料、ならびに炭素系材料などの低い作動電圧を有する負極材料の適用がされてこなかった。これらのように、作動電圧が低く、かつ高容量を有する負極材料の適用が可能となれば、組み合わせる正極活物質の選択肢が広がるため、高エネルギー密度な全固体電池を構築するための重要な課題と考えられる。

現在、市販のリチウムイオン二次電池の負極材料には、安全性・充放電サイクル特性に優れた炭素系負極材料が使用されている[6-11]。このような炭素系材料として、天然系黒鉛材料、合成黒鉛系材料、難黒鉛化材料などが報告されている[12, 13]。合成黒鉛系材料の一つであるメソカーボンマイクロビーズ (MCMB) は、直径が $5\sim 10\ \mu\text{m}$ の球状の形状を有し、負極合剤中で稠密な充填構造を取り易いことから、電極を高密度化できるという特徴を有するとともに、黒鉛結晶のベーサル面に比べてエッジ面が表面に露出している割合が高い。このため、全方向からスムーズにリチウムイオンを挿入あるいは引き抜くことが可能であり、充放電効率が高いなどの特徴をもつことが知られている[14]。

電解質溶液を用いたリチウムイオン二次電池の負極材料として、このような炭素系材料を用いた場合、リチウムイオンのみならず、溶媒分子も一緒に黒鉛層間に共挿入されることや[15]、リチウムイオンの脱溶媒和反応がリチウムイオン挿入反応の律速段階となることなどが指摘されている[16-18]。さらに、初期充電過程において、電解質溶液に用いられている有機溶媒が電極表面で分解することによって、炭素負極表面に SEI (Solid-Electrolyte Interphase) と呼ばれる不動態膜が形成されることが報告されている[19]。

これに対して、固体電解質を用いた全固体電気化学セルにおける炭素系負極材料の特性については、高田らが二硫化ケイ素系の固体電解質を用いた場合は黒鉛材料中へのリチウムイオン挿入反応が起こらず、硫化リン系固体電解質を用いた場合には黒鉛材料中へのリチウムイオンの挿入反応が進行すること報告しているものの[20]、充放電繰り返し特性などの詳細については、ほとんど報告されていない。固体電解質を用いた全固体電池の場合、リチウムイオンが溶媒和されることはないため、リチウムイオンのみが固体電解質中を移動する。このため、リチウムイオンのみを黒鉛層間に挿入・脱離させることが可能であり、リチウム電

池に求められる性能の中でも、特に長期のサイクル安定性が期待できる。

本研究では、リチウムイオン導電率は幾分劣るものの、電気化学的な安定性の高い、 Li_3PS_4 非晶質体を固体電解質として用い、リチウムイオンの挿入反応が進行するエッジ面の露出割合の高い黒鉛系材料である MCMB を電極活物質として用いた全固体半電池を作製し、MCMB 中へのリチウムイオン挿入・脱離反応について検討した。

6.2 実験方法

原料として、 Li_2S (日本化学工業社製、99%)、 P_2S_5 (Aldrich 社製、98%) を用いて非晶質 Li_3PS_4 固体電解質を作製した。これらの原料をステンレス (SUS-316) 製のポットに、ジルコニアボール (10 mm ϕ 7 個、3 mm ϕ 10 個) とともに Ar 雰囲気下で O-ring によって密閉し、メカニカルミリング処理を施した。メカニカルミリング条件は、回転数 380 r.p.m.、処理時間 35 h とした。

炭素系負極材料には、MCMB 6-28 (大阪ガス社製、平均粒径 6 μm 、焼成温度 2800 $^\circ\text{C}$) を使用した。MCMB は、ラメラ構造状の層構造を有し、黒鉛のベール面に比べてエッジ面の露出割合が高い。このため、全方向からスムーズにリチウムイオンを挿入・脱離させることが可能であり、充放電効率が高等の特徴を有する[14]。

全固体半電池の構成は、作用極として MCMB と非晶質 Li_3PS_4 とを重量比で 50 : 50 となるよう乳鉢で混合した合剤を使用した。固体電解質には、非晶質 Li_3PS_4 を用い、対極には Li-In 合金を用いた。これらの試料を、380 MPa の圧力で一軸加圧形成することで全固体半電池を作製した。作製した全固体半電池の図を Fig.6-1 に示す。加圧成型のためのダイとしてポリエチレン製のものを使用し、これをそのまま全固体半電池のケースとして用いた。また、パンチ部分は SUS-316 製のものを用い、これをそのまま集電電極として用いた。ダイの内径は直径 10 mm ϕ であり、固体電解質部分ならびに Li-In 合金の対極部分の直径は 10 mm ϕ であることに對して、MCMB 合剤を用いた作用極部分の直径 6 mm ϕ とした。

このようにして作製した全固体半電池について、定電流充放電測定、X 線回折測定、Raman 散乱スペクトル測定を行った。定電流充放電測定は、打ち切り電圧 -0.6 (+0.02 V vs. Li^+/Li) ~ 1.5 V (+2.12 V vs. Li^+/Li)、電流密度 0.1 mAcm^{-2} (7.0 $\text{mA}g^{-1}$, 0.04 C) 測定温度 25 $^\circ\text{C}$ の条件下で電気充放電器(Nagano 社製 BTS-2000) を用いて測定した。X 線回折測定装置には、Rigaku 社製 Multiflex を使用した。測定には、ベリリウム窓を有する気密試料台を用い、Ar 雰囲気下で試料を密閉し、測定に供した。X 線源には $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用い、出力は 40 kV-40 mA とした。Raman 散乱スペクトル測定には、半導体レーザー ($\lambda = 532 \text{ nm}$) を備えた日本分光社製 NRS-3000 を使用した。この測定には、石英製の光学ガラス窓を有する気密セルを用い、Ar 雰囲気下で試料を密閉し、測定に供した。

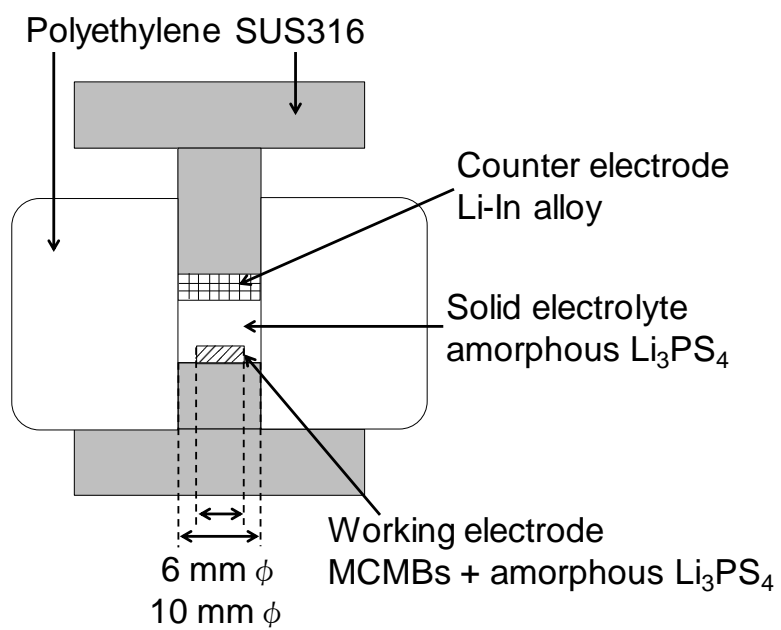


Fig. 6-1 A schematic diagram of an all-solid-state test cell.

6.3 結果および考察

6.3.1 定電流充放電測定

作製した全固体半電池の初期サイクルにおける充放電曲線を Fig. 6-2 に示す。左側の縦軸はセル電圧を示し、右側の縦軸はセル電圧を金属リチウムに対する電位に換算した値を示している。横軸は、電極活物質である MCMB 1 g あたりの電気化学容量を示している。図中、リチウムイオンの MCMB 中への挿入反応を実線で、リチウムイオンの引き抜き反応を破線で示した。初期サイクルでのリチウムイオン挿入時の容量は 332 mAhg^{-1} 、リチウムイオン引き抜き時の容量は 284 mAhg^{-1} であった。Fig. 6-2 に示したリチウムイオンの挿入反応において、金属リチウム電極に対する電位で 0.8 V 付近に肩が見られるとともに、 0.2 V 付近から 0.04 V の電位範囲で大きなプラトー領域が観測されている。さらに、リチウムイオンの引き抜き反応においても、 0.1 V 付近から 0.2 V の電位領域においてもプラトーが観測された。これらのことから、非晶質 Li_3PS_4 を固体電解質として用いた全固体半電池においても、電解質溶液を用いた通常のリチウムイオン二次電池と同様に、MCMB へのリチウムイオンの挿入・引き抜き反応が可能であることが示唆された。

一方、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒を用いた従来のリチウムイオン二次電池において、金属リチウム電極に対する電位で 0.8 V 付近に見られる充電曲線の肩は、充電初期に起こる有機溶媒の分解ならびに、この分解反応に伴う SEI の形成に起因すると報告されている[19]。しかしながら、有機溶媒を用いていない全固体半電池においても、 0.8 V 付近の肩が観測された。このことから、 0.8 V 付近の肩は MCMB 中のグラフェン層の乱れた構造に由来するのではないかと推察される。そこで、初期サイクルにおけるリチウムイオンの挿入ならびに引き抜き反応を途中で中止し、全固体半電池を分解して取り出した試料について、X 線回折ならびに Raman 散乱による測定を試みた。

6.3.2 初期サイクルにおける MCMB の構造変化

初期サイクルにおけるリチウムイオンの挿入・引き抜き反応に伴う MCMB の黒鉛層間距離の変化を調べるために、X 線回折測定を行った。全固体半電池を分解して取り出した電極試料について測定を行っている。

Fig. 6-2 の充放電曲線上に(a)点から(f)点まで各点で示したところまでリチウムイオンを挿入あるいは引き抜いた MCMB について X 線回折を測定した結果を Fig. 6-3 に示す。図中、 26° 付近に見られる回折線は黒鉛結晶の(002)面に、 54° 付近に見られる回折線は黒鉛結晶の(004)面にそれぞれ帰属される[21]。また、(a)点から(d)点までがリチウムイオンの挿入反応時に、(d)点から(f)点までがリチウムイオンの引き抜き反応時に対応する。ここで、MCMB 中のリチウムイオン量を Li_xC_6 ($0 < x < 1$) と表記した場合の x の値で示すと、(a)点から(f)点で示した各点におけるリチウムイオン量は、それぞれ、(a) $x = 0$ 、(b) $x = 0.13$ 、(c) $x = 0.5$ 、(d) $x = 0.91$ 、(e) $x = 0.5$ 、(f) $x = 0.12$ となる。

Fig. 6-3 に示した回折図の拡大図を Fig. 6-4 に示す。(a)点から(b)点にかけてのリチウムイオ

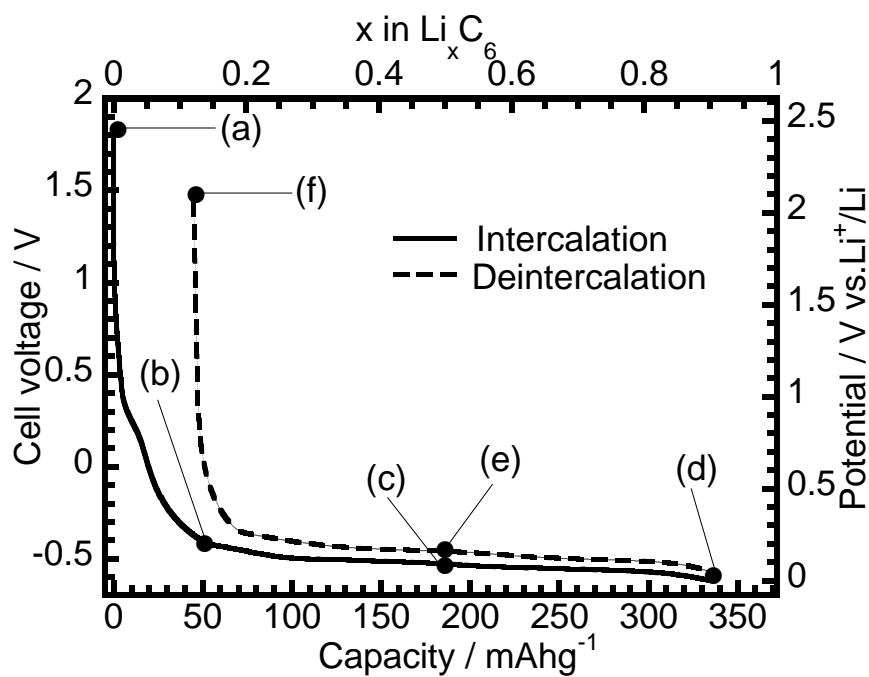


Fig. 6-2 The first charge-discharge curve of the all-solid-state test cell: Li-In | a-Li₃PS₄ | MCMBs. The test cell was discharged and charged under a constant current density 0.1 mAcm⁻² (0.04 C in C-rate) with the cut off voltages - 0.6 to 1.5 V (0.02 to 2.12 V vs. Li⁺ / Li) at 25 °C.

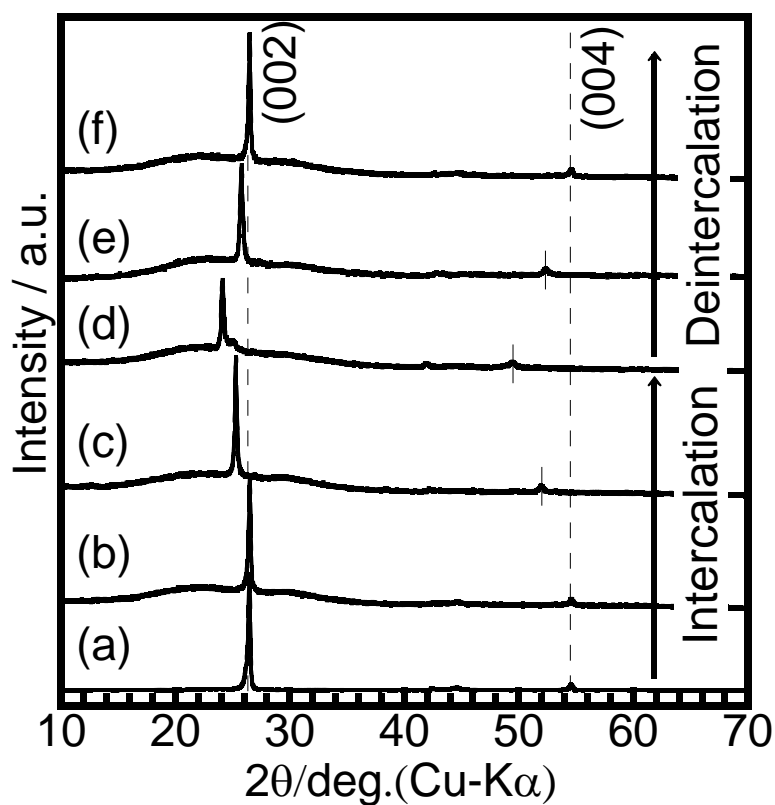


Fig. 6-3 X-ray diffraction patterns of the working electrode in the all-solid-state test cell: Li-In | a-Li₃PS₄ | MCMBs. The X-ray diffractions were measured for the samples with various compositional parameter x in Li _{x} C₆: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.13$, (c) $x = 0.5$, (d) $x = 0.91$, (e) $x = 0.5$ and (f) $x = 0.12$. The Li⁺ ion insertion process corresponded to the points (a) to (d) that were indicated in Fig. 6-2, and the Li⁺ ion extraction process corresponded to the points (e) to (f) that were also indicated in Fig. 6-2. The dotted lines in the figure were guides for eyes.

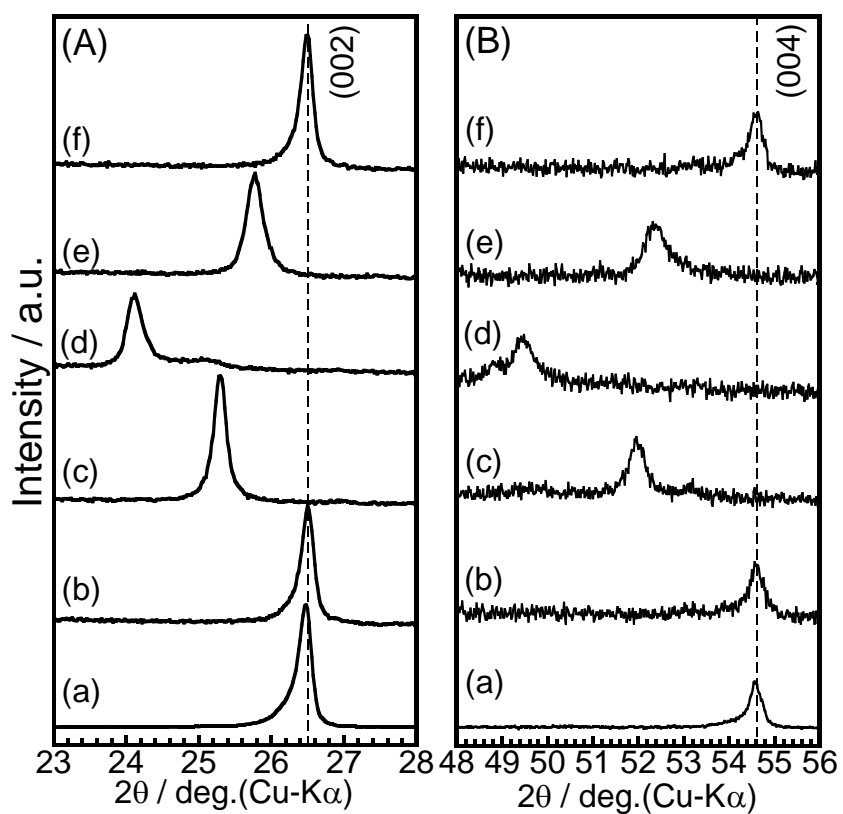


Fig. 6-4 The enlarged X-ray diffraction patterns in the abscissa ranges of (A) $23^\circ < 2\theta < 28^\circ$ and of (B) $48^\circ < 2\theta < 56^\circ$.

ンの挿入過程においては、黒鉛結晶の(002)面と(004)面のどちらについても、回折線の位置に変化は見られなかった。そのため、(a)点から(b)点にかけてのリチウムイオンの初期挿入過程では、黒鉛層間にはリチウムイオンが挿入されていないと考えられる。すなわち、十分にグラフェン構造が発達していない乱層や空隙あるいは粒界などの構造が乱れた部分が MCMB 中に存在し、この構造が乱れた部分にリチウムイオンが挿入されているものと考えられる。

さらに、(b)点から(d)点にかけてのリチウムイオンの挿入過程においては、黒鉛結晶の(002)面ならびに(004)面のいずれについても、その回折線は低角度側へシフトした。このことから、(b)点から(d)点にかけてのリチウムイオンの挿入過程においては、黒鉛層間へリチウムイオンが挿入されていることがわかる。また、(d)点から(f)点にかけてのリチウムイオンの引き抜き過程においては、黒鉛結晶の(002)面と(004)面に帰属される回折線は、リチウムイオンが挿入される前の位置に戻り、(f)点における X 線回折線の位置は(002)面と(004)面のどちらについても(b)点における回折線の位置とほぼ同じであった。このため、(b)点から(f)点のリチウムイオンの挿入量の組成範囲内では、黒鉛層間へのリチウムイオンの挿入・引き抜き反応が可逆的に起こっていると考えられる。

初期サイクルにおけるリチウムイオンの挿入・引き抜き反応に伴う MCMB の構造変化に関するさらなる知見を得るために、Raman 散乱スペクトル測定を行った。全固体半電池を分解して取り出した電極試料について測定を行った。Fig. 6-2 の充放電曲線上に(a)点から(f)点で示した各点までリチウムイオンを挿入あるいは引き抜いた MCMB について、Raman 散乱スペクトル測定を行った結果を Fig. 6-5 に示す。図中、 1564 cm^{-1} 付近に見られるピークは G バンドと呼ばれ、黒鉛結晶の六角格子内振動 (E_{2g} モード) に起因している[24-27]。一方、 1335 cm^{-1} 付近に見られるピークは D バンドと呼ばれ、黒鉛結晶の空隙や乱層や粒界といった欠陥などの不完全性 (A_{1g} モード) に起因する[22-25]。

(a)点から(b)点にかけてのリチウムイオンの挿入過程では、 1564 cm^{-1} 付近の G バンドが 1580 cm^{-1} 付近へややシフトしているものの、ピークの半値幅にはほとんど変化は見られなかった。 1335 cm^{-1} 付近の D バンドについても、 1350 cm^{-1} 付近へのシフトが観測された[26]。また、 1350 cm^{-1} 付近に見られる D バンドの半値幅は大きく広がっていた。このように、 1580 cm^{-1} 付近の G バンドの半値幅にはほとんど変化は見られないことから、(a)点から(b)点にかけてのリチウムイオンの挿入過程では、リチウムイオンは黒鉛層間には挿入されず、黒鉛結晶の空隙や乱層や粒界といった欠陥中に挿入されていることが推察される。

(b)点から(c)点にかけてのリチウムイオンの挿入過程において、 1580 cm^{-1} 付近の G バンドはさらに高波数側へシフトするとともに、バンドの半値幅も広がっていることがわかる。これは、(b)点から(c)点にかけてのリチウムイオンの挿入過程では、黒鉛層間にリチウムイオンが挿入され、挿入されたリチウムイオンが黒鉛層間を移動するため、黒鉛結晶の六角格子内振動に微妙な差異が生じ、六角格子内振動の状態に分布が生まれたために、G バンドに帰属される Raman 散乱バンドの半値幅が大きくなったものと考えられる。また、 1350 cm^{-1} 付近に見られる D バンドはリチウムイオンの挿入量が増えるに従って、半値幅がさらに広がると

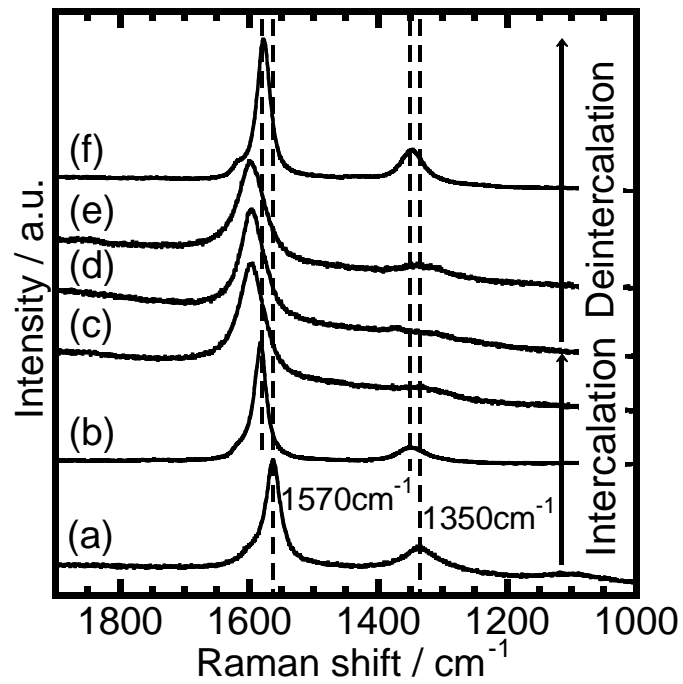


Fig. 6-5 Raman spectra of the MCMB electrodes with various composition parameter x in Li_xC_6 :

(a) $x = 0$, (b) $x = 0.13$, (c) $x = 0.5$, (d) $x = 0.91$, (e) $x = 0.5$ and (f) $x = 0.12$. Those Li^+ compositions of the MCMB electrodes correspond to the points (a) to (f) that have been indicated in Fig. 6-2.

ともに、ピーク高さが小さくなり、観測されにくくなっていることがわかる。(c)点から(e)点の範囲ではほとんど変化は見られなかったが、リチウムイオンを引き抜いた状態である(f)点における Raman 散乱スペクトルは、(b)点で得られた Raman 散乱スペクトルとほぼ同じ位置に G バンドならびに D バンドがともに観測された。また、半値幅もほとんど同じであり、(b)点で得られた Raman スペクトルとほぼ同じ状態に戻っていることがわかる。これらの結果から、(b)点から(f)点の範囲では、黒鉛層間へのリチウムイオンの挿入・引き抜き反応が可逆的に起こっていることが考えられる。この結果は、Fig. 6-4 で示した X 線回折測定の結果とよい対応を示している。

6.3.3 初期サイクルにおける非晶質 Li_3PS_4 の構造

初期サイクルにおけるリチウムイオンの挿入時あるいは引き抜き時において、非晶質 Li_3PS_4 の構造が変化しているか否かを確かめるために Raman 散乱測定を行った。Fig. 6-6 に測定の一例としてサンプルの模式図ならびに写真を示す。本研究で用いた全固体半電池の作用極部分の直径は 6 mm ϕ であるが、固体電解質部分は直径が 10 mm ϕ であるため、作用極側から見た模式図は Fig. 6-6 のようになる。円筒状の試料の中心部分は MCMB と非晶質 Li_3PS_4 の電極合剤であり、周辺部分は、非晶質 Li_3PS_4 のみで構成されている。Fig. 6-2 の充放電曲線上に(a)点から(f)点で示した各点までリチウムイオンを挿入あるいは引き抜いた後の全固体半電池を分解して取り出した試料について Raman 散乱測定を行なった。Fig. 6-6 の固体電解質部分における非晶質 Li_3PS_4 と電極合剤中における非晶質 Li_3PS_4 について Raman 散乱測定を行った結果を Fig. 6-7(A)および(B)にそれぞれ示す。418 cm^{-1} 付近に見られるピークは、 PS_4^{3-} 構造単位に帰属される[26]。固体電解質のみからなる部分と、電極合剤部分のいずれにおいても、(a)点から(f)点の全ての点において、418 cm^{-1} 付近に PS_4^{3-} 構造単位に起因するピークのみが観測されていることがわかる。このようにリチウムイオンの挿入・引き抜き反応に伴う Raman 散乱スペクトル変化には変化が見られなかった。このことは、初期サイクルにおいて非晶質 Li_3PS_4 の構造単位が保たれていることを示唆している。このように、黒鉛層間へのリチウムイオン挿入電位である 0.1 ~ 0.2 V という非常に卑な電位領域においても、非晶質 Li_3PS_4 は構造変化を起こすことなく、安定に存在していることがわかった。

6.3.4 充放電サイクル繰り返し特性

作製した全固体半電池について充放電を繰り返した際の、充放電曲線を Fig. 6-8 に示す。測定は、打ち切り電圧 - 0.6 (+ 0.02 V vs. Li^+/Li) ~ 1.5 V (+ 2.12 V vs. Li^+/Li)、電流密度 0.1 mAcm^{-2} (7.0 mAg^{-1} , 0.04 C)、測定温度 25 $^{\circ}\text{C}$ の条件下で行った。図中には、初期サイクル、2 回目、5 回目、10 回目、50 回目の充放電曲線を示した。また、図の左側の縦軸はセル電圧を示し、右側の縦軸はセル電圧を金属リチウムに対する電位に換算した値を示している。横軸は、電極活物質である MCMB 1 g あたりの電気化学容量である。これからわかるように、2 回目から 10 回目までの充放電曲線はほぼ重なっており、優れた充放電繰り返し特性を示した。

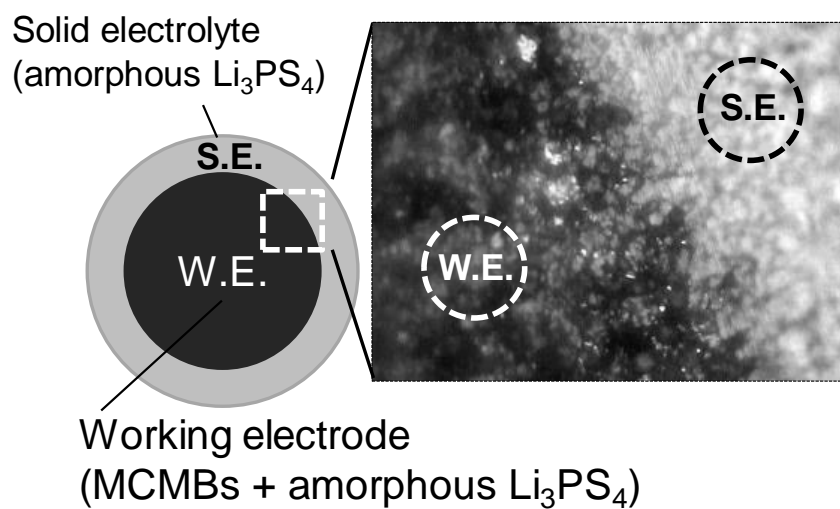


Fig. 6-6 The schematic diagram and the photo of the pelletized all-solid-state cell for Raman spectra measurements. The center part of the pellet consisted of the MCMB and the a- Li_3PS_4 solid electrolyte and the fringe part was composed of only the a- Li_3PS_4 electrolyte.

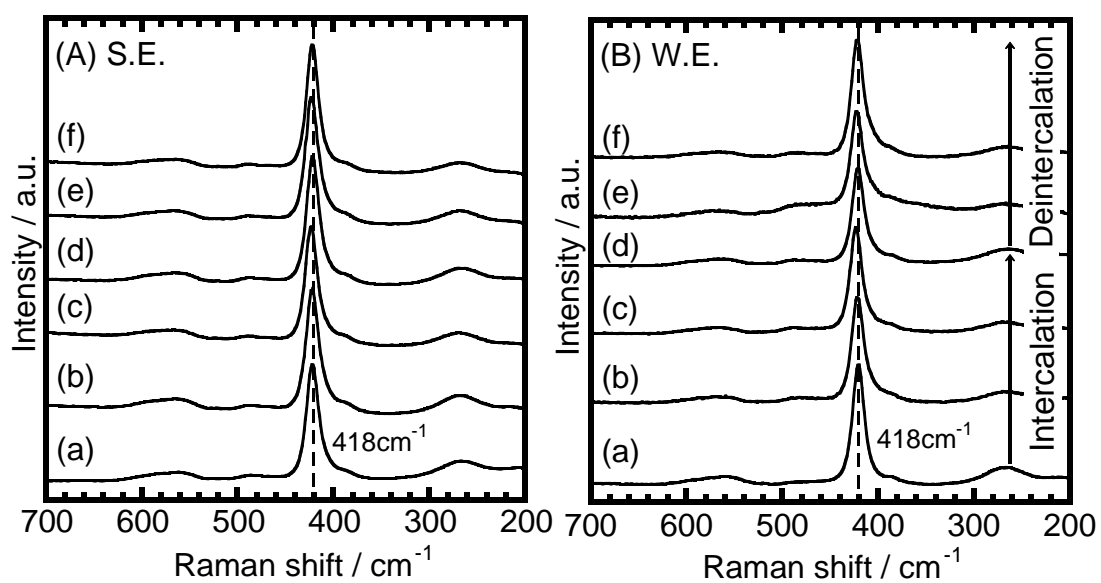


Fig. 6-7 Raman spectra of the working electrode pellet that were shown in Fig.6: (A) the spectra of the fringe part of the pellet and (B) the spectra of the center part of the pellet. The samples for the measurement have various composition parameter x in Li_xC_6 : (a) $x = 0$, (b) $x = 0.13$, (c) $x = 0.5$, (d) $x = 0.91$, (e) $x = 0.5$ and (f) $x = 0.12$.

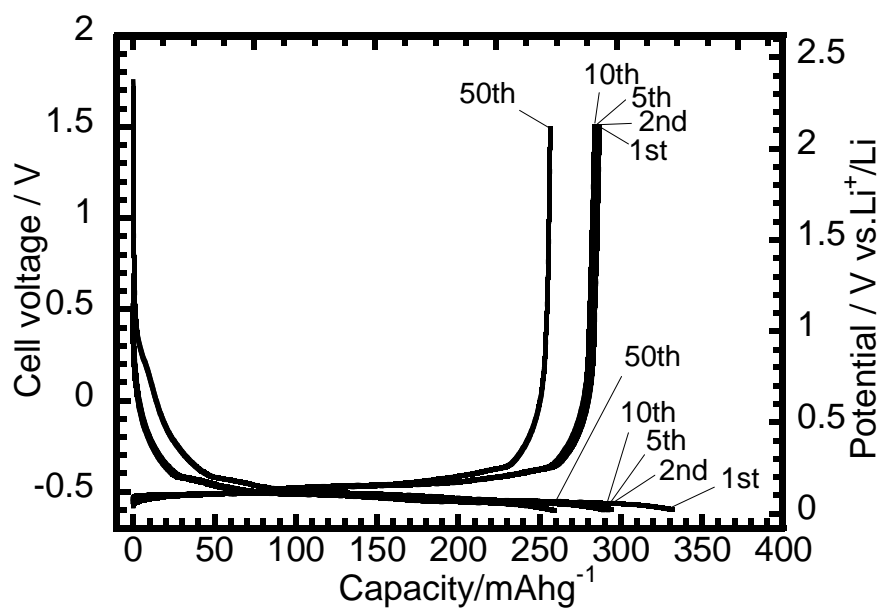


Fig. 6-8 The charge-discharge curves of the all-solid-state test cell: Li-In | a-Li₃PS₄ | MCMBs.

The test cell was discharged and charged under a constant current density 0.1 mAcm⁻² (0.04 C in C-rate) with the cut off voltages - 0.6 to 1.5 V (0.02 to 2.12 V vs. Li⁺ / Li) at 25 °C.

しかしながら、50回の充放電を繰り返し行くと、電気化学容量が幾分減少し、電極が劣化していることがわかる。

さらに、100サイクルまで充放電を繰り返した際の、充放電繰り返し特性を Fig. 6-9 に示す。図の横軸がサイクル数、縦軸が電極中の MCMB 1 g あたりの電気化学容量を示している。図中、●印で示したものがリチウムイオン挿入反応時、○印で示したものがリチウムイオン引き抜き反応時の電気化学容量を表わしている。また、▲印は充放電効率を表わしており、図の右軸に数値を記した。これからわかるように、充放電効率はほぼ 100 % を維持するものの、電気化学容量はサイクル数の増加に伴って徐々に劣化し、放電容量は初期値の 284 mAhg^{-1} から 100 サイクル後には 208 mAhg^{-1} まで減少した。このとき、100 サイクル後の容量維持率は初期電気化学容量の 73% であった。

このような充放電サイクルに伴う電気化学容量劣化の原因について検討するために、Raman 散乱スペクトル測定を用いて、サイクル毎の MCMB の構造変化を検討した。作製した全固体半電池について所定のサイクル数充放電を繰り返し、その後、全固体半電池を解体して取り出した電極について Raman 散乱スペクトルを測定した。充放電サイクルは、打ち切り電圧 $-0.6 (+0.02 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}) \sim 1.5 \text{ V} (+2.12 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li})$ 、電流密度 0.1 mAcm^{-2} (7.0 mA^{-1} , 0.04 C)、測定温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ の条件で行った。このようにして得た電極試料について Raman 散乱スペクトルを測定した結果を Fig. 6-10 に示す。また、いずれの場合もリチウムイオン引き抜き反応終了後の試料を用いて測定を行っている。

サイクルを重ねると、 1580 cm^{-1} 付近に見られる G バンドの形状はほとんど変化していないが、 1350 cm^{-1} 付近に見られる D バンドの散乱強度が高くなっており、G バンドに対する D バンドの相対強度が大きくなっていることがわかる。さらに、 1618 cm^{-1} 付近にショルダーバンドが現れているが、この Raman バンドも、D バンドと同様に黒鉛結晶の空隙や乱層や粒界といった欠陥などの不完全性に起因することが報告されている [24]。また、この 1618 cm^{-1} 付近のショルダーバンドの強度も、充放電繰り返し回数の増加に伴って、相対強度が大きくなっていることがわかる。

そこで、G バンドに対する D バンドの積分強度の比を算出し、この積分面積比の充放電サイクル依存性を Fig. 6-11 に示す。図から明らかなように、D バンドの積分強度は充放電サイクル数の増加とともに増大していることがわかる。このように、充放電サイクルを重ねる毎に MCMB 中の黒鉛結晶構造の結晶性が低下することが明らかになった。この結果は充放電繰り返しに伴う MCMB 中の黒鉛結晶の結晶性が低下することが、充放電サイクルに伴う MCMB の充放電特性の劣化を引き起こしていることを示唆している。

以上のように、リチウムイオンのみが移動するとともに、溶媒和の影響がない無機系固体電解質を用いた電気化学系においても、MCMB へのリチウムイオンの挿入・引き抜き反応が繰り返されると、黒鉛の結晶性が低下し、電気化学的特性が劣化することが明らかになった。このような電気化学的特性の劣化は、黒鉛結晶の空隙や乱層や粒界といった欠陥などの不完全な領域が電気化学的に活性であり、リチウムイオンの挿入・引き抜き反応が繰り返される

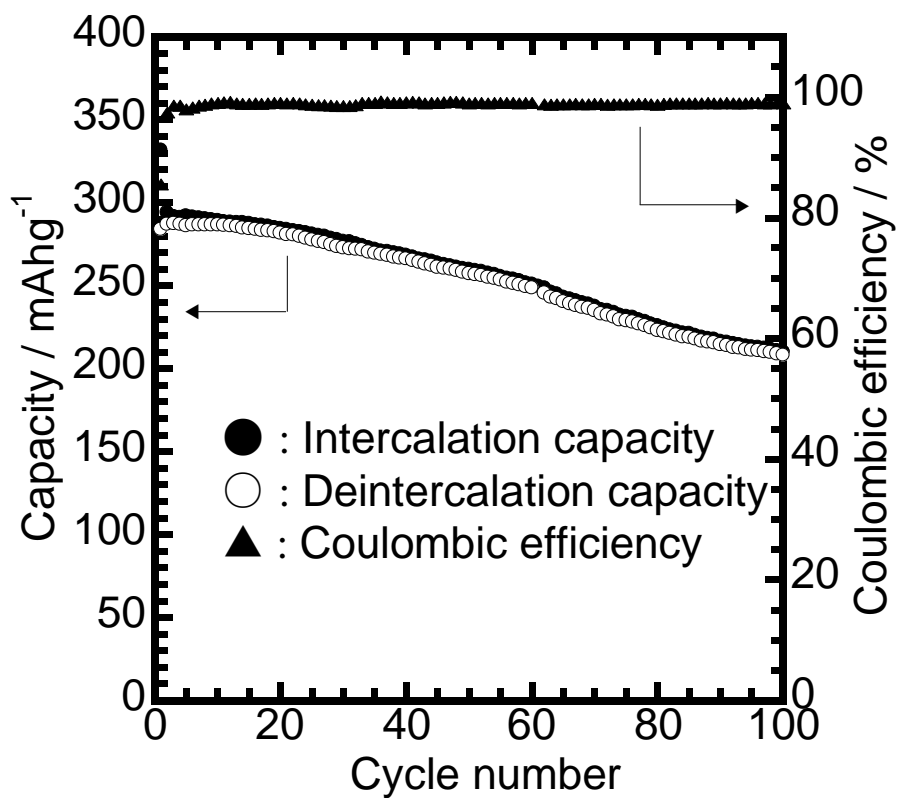


Fig. 6-9 The charge-discharge cycle dependences of the electrochemical capacity and of the coulombic efficiency of the MCMB that worked as negative electrode of the test cell: Li-In | α -Li₃PS₄ | MCMBs. The left vertical axis shows the electrochemical capacity and the right vertical axis shows the coulombic efficiency.

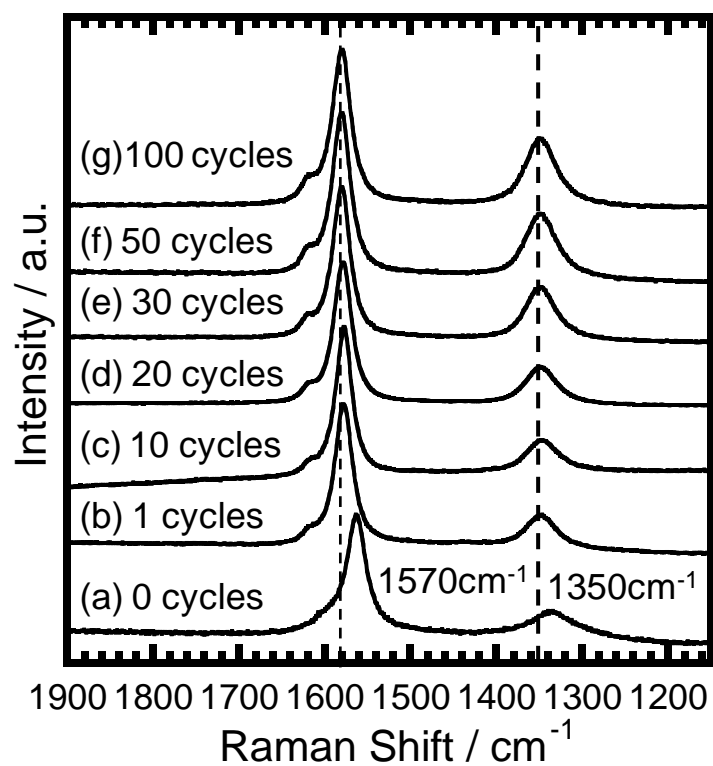


Fig. 6-10 Raman spectra of the MCMBs electrode of the all-solid-state test cell after (b) 1st, (c) 10 th, (d) 20 th, (e) 30 th, (f) 50 th and (g) 100 th charge-discharge cycle tests. The spectra of the MCMBs before charge-discharge cycle test was also shown as (a) in the figure for comparison.

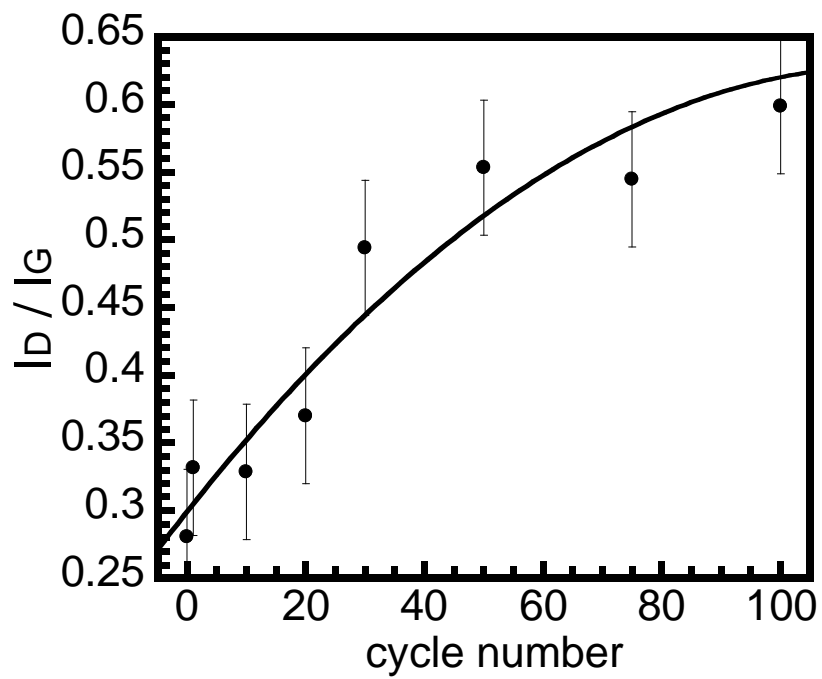


Fig. 6-11 The intensity ratio of the D band to the G band in the Raman spectra of MCMBs after the charge-discharge cycle tests. The horizontal axis is the charge-discharge cycle number.

に伴い、この領域が増大するために生じると推察される。この充放電特性の劣化を抑制するためには、黒鉛の結晶性が不完全な領域が拡大することを抑止する必要があると考えられる。有機溶媒系の電解質溶液を用いたリチウム二次電池では、SEI などの表面皮膜の形成が黒鉛系材料の長寿命化に有効であることが報告されていることから、無機系固体電解質を用いた電池系においても、黒鉛系負極材料の表面を化学修飾することや SEI の形成に有効な添加剤の検討が必要であると考えられる。

6.4. まとめ

リチウムイオン二次電池用の炭素系負極材料としてよく知られているメソカーボンマイクロビーズ (MCMB) について、硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウム電池の負極材料としての特性を検討した。評価用の全固体半電池には、固体電解質として非晶質 Li_3PS_4 を用い、また、対極として Li-In 合金を用いた。この全固体半電池を用いて、MCMB の充放電特性について検討し、以下の知見を得た。

- (1) MCMB 中へのリチウムイオン挿入量を Li_xC_6 ($0 < x < 1$) で表わしたとき、リチウムイオン挿入過程の初期段階である $0 < x < 0.13$ の範囲では、MCMB 中の黒鉛相に由来する X 線回

折線の位置に変化が見られなかった。また、Raman 分光測定において、黒鉛結晶の六角格子内振動 (G バンド) に帰属される 1564 cm^{-1} 付近の Raman バンドには 1580 cm^{-1} 付近へのシフトが見られるものの半値幅にはほとんど変化がなかった。さらに、黒鉛結晶内の乱層・空隙・粒界といった結晶の不完全性による振動 (D バンド) に帰属される 1350 cm^{-1} 付近の Raman バンドの半値幅が大きく広がっていた。これらの結果から、MCMB 中へのリチウムイオン挿入過程の初期段階では、MCMB の黒鉛層間にはリチウムイオンは挿入されず、MCMB の黒鉛結晶の空隙や乱層や粒界といった欠陥中に挿入されていると考えられる。

- (2) MCMB 中へのリチウムイオン挿入量が 0.13 よりも大きな組成範囲では、黒鉛結晶相に由来する X 線回折線が低角度側にシフトした。さらに、Raman 分光測定における G バンドが高波数側にシフトするとともに、その半値幅が大きくなった。このことから、 $0.13 < x < 0.91$ の化学組成範囲において、リチウムイオンは黒鉛のグラフェン層間に挿入されていることがわかった。
- (3) リチウムイオン挿入量が $0.13 < x < 0.91$ の範囲において、リチウムイオンの MCMB 中への挿入・引き抜き反応が可逆的に進行した。
- (4) リチウムイオン挿入量が $0 < x < 0.13$ の範囲において MCMB 中の欠陥に由来する構造に取り込まれたリチウムイオンは固定化され、初期サイクルでの不可逆容量の原因となり、その後の可逆的なリチウムイオンの挿入・引き抜き反応には関与していないことが示唆された。

- (5) リチウムイオンの挿入・引き抜き反応に伴う非晶質 Li_3PS_4 固体電解質の構造変化について、Raman 散乱スペクトルから検討したところ、 PS_4^{3-} 構造単位には変化が見られず、非晶質 Li_3PS_4 が安定に存在していることが明らかになった。
- (6) 作製した全固体半電池の初期サイクルにおけるリチウムイオン挿入時の電気化学容量は 332 mAhg^{-1} 、リチウムイオン引き抜き時の電気化学容量は 284 mAhg^{-1} を示した。また、充放電サイクルを繰り返した場合、電気化学容量は徐々に劣化し、100 サイクル後の容量維持率は 73 % であった。
- (7) 充放電サイクルに伴う電気化学容量の劣化について、ラマン分光によって検討したところ、充放電サイクルを重ねるごとに D バンドの散乱強度が増大しており、MCMB 中の黒鉛部分の結晶性の低下が観測された。このことから、充放電繰り返しのに伴う MCMB 中の黒鉛部分の結晶性の低下が、電気化学容量の劣化を引き起こしていると考えられる。

本研究の結果から、黒鉛系材料 MCMB が全固体リチウム電池の負極材料として可逆電極として機能することがわかった。この電池の長期サイクル安定性については、改善が必要であるものの、充放電反応メカニズムおよび劣化原因を明らかにしたことで、今後、全固体電池の負極材料としての応用が期待できる。

• 参考文献

- [1] R. Mercier, J.-P. Malugani, and F. G. Robert, *Solid State Ionics*, **5** (1981) 663.
- [2] A. Hayashi, S. Hama, T. Minami, and M. Tatsumisago, *Electrochem. Commun.*, **5** (2003) 111.
- [3] Y. Ooura, N. Machida, M. Naito, and T. Shigematsu, *Solid State Ionics*, **225** (2012) 350.
- [4] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui, **10** (2011) 682.
- [5] M. Tatsumisago, S. Hama, A. Hayashi, H. Morimoto, and T. Minami, *Solid State Ionics*, **154-155** (2002) 635.
- [6] D. Guerard and A. Herold, *Carbon*, **13** (1975) 337.
- [7] J. O. Besenhard, *Carbon*, **14** (1976) 111.
- [8] R. Yazami, and Ph. Touzain, *J. Power Sources*, **9** (1983) 365.
- [9] J. R. MacCallum, J. S. McKechnie, and C. A. Vicent, *Mater. Res. Bull.*, **18** (1983) 743.
- [10] M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, T. Mitate, S. Nakajima, M. Yoshida, Y. Yoshimoto, T. Suzuki, and H. Wada, *J. Power Sources*, **26** (1989) 545.
- [11] R. Kanno, Y. Takeda, T. Ichikawa, K. Nakanishi, and O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **26** (1989) 535.
- [12] R. Fong, U. V. Sacken, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 2009.
- [13] R. E. Franklin, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **209** (1951) 196.
- [14] H. Fujimoto, *Tanso*, **241** (2010) 10.
- [15] J. O. Besenhard, M. Winter, and J. Yang, *J. Power Sources*, **54** (1995) 228.
- [16] T. Abe, T. Fukutsuka, S. Yamate, Y. Iriyama, M. Inaba, and Z. Ogumi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **388** (2002) 141.
- [17] I. Yamada, T. Abe, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, *Electrochem. Commun.*, **5** (2003) 502.
- [18] T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A1120.
- [19] Z. X. Shu, R. S. McMillan, and J. J. Murray, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 922.
- [20] K. Takada, S. Nakano, T. Inada, A. Kajiyama, H. Sasaki, S. Kondo, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A274.
- [21] J. R. Dahn, R. Fong, and M. J. Spoon, *Phys. Rev.*, **42** (1990) 6424.
- [22] F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 1126.
- [23] M. Nakamizo, R. Kammereck, and P. L. Walker, Jr, *Carbon* **12** (1974) 259.
- [24] M. Nakamizo, H. Honda, and M. Inagaki, *Carbon*, **16** (1978) 281.
- [25] M. Inagaki, M. Shiraishi, and M. Nakamizo, *Tanso*, **118** (1984) 165.
- [26] M. Inaba, H. Yoshida, Z. Ogumi, T. Abe, Y. Muzutani, and M. Asano, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 20.
- [27] M. Tachez, J. P. Malugani, R. Mercier, and G. Robert, *Solid State Ionics*, **14** (1984) 181.

第7章 総括

本研究では、バルク型全固体リチウム電池の高エネルギー密度化に向け、重要な構成材料である固体電解質、正極活物質および負極活物質のそれぞれの性能向上について検討した。

全固体リチウム電池の構成は、正極 - 固体電解質 - 負極の積層物である。この電池系において、電池性能を向上させるには、電極活物質 - 固体電解質粒子、ならびに固体電解質粒子同士の固体 - 固体界面における電気化学反応を進み易くする必要がある。このような観点から、電池構成材料である固体電解質および電極材料の性能向上について検討した。

固体電解質については、①固体電解質の粒子同士における粒界抵抗の低減、②粒界抵抗を含む状態での固体電解質材料の導電率向上について検討した。正極活物質については、全固体電池において硫黄の利用率を向上させるため、①電極中への触媒添加、②電極複合体中における各材料の均一混合、③電極内の活物質と固体電解質粒子との接触面積の増大について検討した。負極材料については、これまで報告の少ない黒鉛系材料の全固体電池への適用可能性について検討した。以下にこれら検討結果をまとめる。

第2章 ガラス系固体電解質の中で、比較的高い導電率($6.2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$)を有し、かつ電気化学的安定性の高い $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 5\text{P}_2\text{S}_3 \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)組成物について、 Li^+ イオン導電率の向上を検討した。

2.1. 遊星型ボールミルを用いて作製した $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 5\text{P}_2\text{S}_3 \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスにホットプレスを施し、粒界抵抗を低減することによるイオン導電率の向上を検討した。

本手法で、固体電解質層の導電率を向上させるためには、試料表面ならびに内部の温度（固体電解質層）が均一となった状態で加圧し、試料内部に空隙を残さないことが重要であった。すなわち、プレス圧、到達温度、昇温速度、保持時間、等のパラメータを最適化することが重要となる。今回検討した $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 5\text{P}_2\text{S}_3 \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスの場合、プレス圧：200 MPa，昇温速度：5 Kmin^{-1} ，到達ホットプレス温度：483 K，保持時間：1 h が最適なホットプレス条件であった。

本手法を用いることで、通常の粉末試料の圧縮成型体と比べ、固体電解質成型体中の空隙が減少するとともに、固体電解質の粒界抵抗が低減し、 Li^+ イオン導電率が2倍に増加 ($\sigma_{298\text{K}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) することを明らかにした。これは、固体電解質層を30 μm レベルの厚さのシートに成型した場合、全固体リチウム電池の抵抗を減少させ、かつ短絡し難いセパレータとして充分機能すると考えられる。また、ホットプレスによる軟化融着は、材料系により熱処理温度が異なるものの、固体電解質がガラス系材料であればこの $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_3 \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスに限らず適用が可能と考えられる。今後、この手法は、電解質シートの薄層化ならびに低抵抗化への応用が期待できる。

2.2. $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_3\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系非晶質体を結晶化させたガラスセラミックスを作製することで導電率を向上させることを試みた。 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot x\text{P}_2\text{S}_3\cdot(25-x)\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)と化学組成を表した場合に、 $x=0\sim 10$ 組成範囲におけるガラスセラミックスを作製した。これら試料の中で、 $x=5$ の組成である $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスを 523 K で熱処理して作製したガラスセラミックスの 25 °C における導電率は、 $2.0\times 10^{-3}\text{ Scm}^{-1}$ であり、本研究で検討した試料の中で、最も高い導電率を示した。この値は、固体電解質粉末を加圧成型した試料、すなわち粒界抵抗を含んだ状態での導電率である。X 線回折測定の結果、導電率が最も高かった $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスセラミックスでのみ、新たな結晶相が析出していることを明らかにした。この導電率の向上は、新たな結晶相の析出に起因していると考えられる。また、Raman 散乱スペクトル測定の結果より、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot x\text{P}_2\text{S}_3\cdot(25-x)\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスセラミックスの構造は、電気化学的に安定と考えられる PS_4^{3-} と $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ 構造単位のみで構成されていることが明らかとなった。 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスセラミックスは、粒界抵抗を含んだ状態で 10^{-3} Scm^{-1} 以上の高い導電率を示し、かつ広い電圧範囲において電気化学的に安定な固体電解質であり、全固体リチウム電池への応用が期待できる。

第3章 硫黄を全固体リチウム電池の活物質として機能させるため、銅シェブレ相

($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$)を触媒として使用し、さらにその触媒機能の反応メカニズムについて検討した。銅シェブレ相 1 mol に対し、硫黄を 1~15 mol 混合したものを正極活物質として用いた場合、活物質中の硫黄比率の増加に伴い、初期放電容量が増加し、銅シェブレ相と単体硫黄との混合物ベースの初期放電容量が $200\sim 480\text{ mAhg}^{-1}$ と高い値を示すことを見出した。これら電池系においては、活物質の利用率が最大で 70%まで向上した。全固体電池における充放電容量の増加は、単体硫黄が、銅シェブレ相中に含まれる銅イオンと反応することで、硫化銅 (CuS) を生成し、この生成した CuS が活物質として振る舞うことに起因する。銅シェブレ相は、電子伝導性が高く、かつ単体硫黄との反応性が高い材料であることから、全固体電池において単体硫黄の利用効率を向上させる優れた電極触媒として機能することを明らかにした。

第4章 全固体リチウム電池において、活物質である硫黄の利用率を効果的に増加させるには、電極複合体中の硫黄と VGCF、固体電解質の均一な混合状態を作り出すことが重要であると考えた。本研究では、電極として用いる複合体粉末を作製する手法としてメカニカルミリング法を用い、その処理時間の最適条件について検討した。その結果、硫黄-VGCF 混合物と固体電解質とを混合する時間 (MM 処理時間) が、電池の電気化学容量に大きく影響することが明らかとなった。電池の放電容量は MM 時間の増加に伴い増加し、MM 処理を 20 時間以上施した電極複合体を正極として用いた電池では、複合体中に含まれる単体硫黄 1 g 当たりの初期放電容量が

1300 mAhg⁻¹を示した。本研究の結果から、電極複合体を作製する混合条件（MM 時間）を最適化することで、全固体電池における硫黄（活物質）の利用率が、理論値（1675 mAhg⁻¹）に対し、8割近くまで向上することが明らかとなった。この結果より、全固体電池の特性には、電極複合体中の固体電解質と硫黄が均一に混合され、十分に接触していることが重要であることがわかった。

第5章 硫黄を複合化した電極複合体における活物質と固体電解質との接触面積増加を目的とし、イオン性液体の少量添加を検討した。この電極複合体に対し、種々のイミダゾリウム塩を 0.2 wt% 添加し、その充放電特性を検討した結果、粘性の低い [EMI][TFSI] を添加した電極複合体が、最も高い充放電容量を示し、その値は初期放電容量として 1270 mAhg⁻¹ であった。また、電極複合体への [EMI][TFSI] の最適な添加量を検討したところ、[EMI][TFSI] 添加量が 0.2~2.0 wt% の領域においては、いずれも放電容量が 1270 mAhg⁻¹ であり、ほぼ一定であった。また、複合体粉末の粒子形態を調べた結果、[EMI][TFSI] を添加した複合体では、粒子中の空隙が大幅に減少しており、複合電極中の硫黄、VGCF および固体電解質のそれぞれの粒子間における接触面積が増加していることが示唆された。本研究の結果から、イオン性液体は、全固体電池において、単体硫黄の利用率を向上させる添加剤として働くことが明らかとなった。複合体に少量のイオン性液体を添加することで、電極複合体中における活物質、電子伝導性材料および固体電解質の接触性が向上し、高容量かつ、高寿命な全固体電池の構築が期待できる。

第6章 リチウムイオン二次電池用の炭素系負極材料としてよく知られているメソカーボンマイクロビーズ (MCMB) について、硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウム電池の充放電特性および充放電メカニズムについて検討した。MCMB6-28 を作用極とした全固体リチウム電池を作製した結果、初期充電容量が 332 mAhg⁻¹、放電容量が 284 mAhg⁻¹ を示し、硫化物系固体電解質を用いた全固体電池においても、従来の電解質溶液を用いた電池と遜色無い充放電特性を示した。

MCMB を作用極とした全固体電池の充放電過程について Raman 散乱スペクトル測定を行った結果、充放電反応に伴う黒鉛結晶の六角格子内振動(Gバンド)および黒鉛結晶内の乱層・空隙・粒界といった結晶の不完全性による振動(Dバンド)の変化から、MCMB 中へのリチウムイオン挿入量が $0.13 < x < 0.91$ の化学組成範囲において、リチウムイオンが黒鉛層間に挿入され、かつこの組成範囲において、リチウムイオンの MCMB 中への挿入・引き抜き反応が可逆的に進行することが示唆された。また、作製した全固体半電池の充放電サイクル特性は、電気化学容量は徐々に劣化し、100 サイクル後の容量維持率は 73% となった。このサイクル劣化の原因は、主に MCMB 中の黒鉛の結晶性低下に起因していることが明らかとなった。このよう

に、電気化学的安定性の高い固体電解質と組み合わせることで、黒鉛系材料が全固体電池の負極活物質として機能することがわかった。電池の長期サイクル安定性については、改善が必要であるものの、充放電反応メカニズムおよび劣化原因を明らかにしたことで、今後、全固体電池の負極材料としての展開が期待できる。

本研究により、バルク型全固体リチウム電池の構成材料である、①硫化物系固体電解質の Li^+ イオン導電率の向上、②硫黄系正極活物質の利用率の向上、③黒鉛系負極活物質の全固体電池への適用についての基礎的な知見を得ることができた。本研究で得られた要素技術を応用することで、高いエネルギー密度を有する全固体リチウム電池の構築が可能になるものと考えられる。

以上

謝辞

本研究の遂行に当たり、終始親身に御指導及び御助言をいただきました甲南大学 理工学部 教授 町田 信也 先生に厚くお礼申し上げます。

本論文を御校閲いただき、多くの御助言をいただきました甲南大学 理工学部 教授 山本 雅博 先生、教授 渡邊 順司 先生に心より感謝申し上げます。

本論文を御校閲いただき、貴重なご意見をいただきました甲南大学 理工学部 教授 宮澤 敏文 先生、教授 本多 大輔 先生、准教授 向 正則 先生、に深く感謝致します。

本研究の遂行に多くの有益な御助言を頂戴し、御指導を賜りました甲南大学 理工学部 教授 重松 利彦 先生に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行に御協力をいただきました理工学部 機能分子化学科 無機材料化学研究室の卒業生 大浦 勇士 氏、修士課程 奥田 和治 氏、小川 明純 氏ならびに学生の皆様に深く感謝致します。

本研究の遂行に多くの御助言をいただきました大阪府立大学 工学部 教授 辰巳砂 昌弘 先生に深く感謝致します。

学位取得の機会を与えて頂きました、矢田 静邦 氏、株式会社 KRI エネルギー変換研究部 部長 木下 肇 氏、加藤 史朗 氏に深く感謝致します。

本論文の執筆にあたり、ご協力いただきました、日立造船株式会社 精密機械本部 開発センター長 佐伯 敏朗 氏、精密機械本部 開発センター 電池プロジェクトグループ長 砂山 和之 氏、精密機械本部 開発センター 電池プロジェクトグループ 主任技師 岡本 英丈 氏、ならびに精密機械本部 電池プロジェクトグループの皆様に深く感謝致します。

本研究の遂行に当たり、数多くの治具を加工していただきました、甲南大学 理工学部 機械工作室 仁禮 義治 氏に深く感謝致します。

最後に、学位取得のための研究ならびに論文執筆の間、多くの激励と協力をいただきました両親ならびに友人に心より感謝致します。

ありがとうございました。

2015年 3月 木下 俊二

論文リスト

公表論文（副論文）リスト

1. “ホットプレスを施した $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) ガラスのリチウムイオン伝導特性”
大浦 勇士, 町田 信也, 木下 俊二, 内藤 宗幸, 重松 利彦, 近藤 繁雄
粉体および粉末冶金, **59** (2012) 8-13.
2. “A New Lithium-ion Conducting Glass Ceramic in the Composition of $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)”
Yuji Ooura, Nobuya Machida, Takahiro Uehara, Shunji Kinoshita, Muneyuki Naito,
Toshihiko Shigematsu, and Shigeo Kondo,
Solid State Ionics, **262** (2014) 733-737.
3. “All-Solid-State Lithium Battery with Sulfur / Carbon Composites as Positive Electrode Materials”
Shunji Kinoshita, Kazuya Okuda, Nobuya Machida, Muneyuki Naito, and Toshihiko Shigematsu
Solid State Ionics, **256** (2014) 97-102.
4. “Additive Effect of Ionic Liquids on the Electrochemical Property of a Sulfur Composite Electrode for All-Solid-State Lithium-Sulfur Battery”
Shunji Kinoshita, Kazuya Okuda, Nobuya Machida, and Toshihiko Shigematsu,
J. Power Sources, **269** (2014) 727-734.
5. “非晶質 Li_3PS_4 を固体電解質として用いた電気化学セルにおける炭素系負極材料 (MCMB) の電気化学的特性”
小川 明純, 町田 信也, 木下 俊二, 内藤 宗幸, 重松 利彦
粉体および粉末冶金, **61** (2014) 298-305.

参考論文

1. “銅シェブレル相と硫黄の混合物を正極としたリチウム-硫黄全固体電池の特性”
木下 俊二, 町田 信也, 重松 利彦
粉体および粉末冶金, 第 62 巻、第 3 号掲載予定