

硫化物系固体電解質を用いた リチウム二次電池

平成 18 年 度

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻

中 野 和 城

硫化物系固体電解質を用いた リチウム二次電池



平成 18 年度

三重大学大学院工学研究科博士前期課程

分子素材工学専攻

エネルギー変換化学講座

中野 和城

目次

第1章 序論	・・・1
1-1 リチウム二次電池の現状	・・・2
1-2 全固体電池について	・・・4
1-2-1 固体電解質の特徴	・・・4
1-2-2 固体電解質の種類	・・・4
1-2-3 無機固体電解質	・・・5
1-2-4 LISICON 系固体電解質	・・・5
1-2-5 thio-LISICON 系固体電解質	・・・7
1-3 電極内反応	・・・8
1-3-1 インターカレーション反応	・・・8
1-3-2 不均化反応	・・・8
第2章 実験	・・・10
2-1 thio-LISICON($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$)の合成方法	・・・11
2-2 ガスフロー式石英管とサイドローディング式電気炉	・・・11
2-3 X線回折測定	・・・13
2-4 イオン導電率測定	・・・14
2-5 電極合剤作製方法	・・・16
2-6 全固体電池作製方法	・・・17
2-7 充放電測定	・・・17
2-8 充放電曲線	・・・19
第3章 結果と考察	・・・20
3-1 硫化物系固体電解質 thio-LISICON($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$)	・・・21
3-1-1 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ の合成と同定	・・・21
3-1-2 イオン導電率測定	・・・24
3-1-3 正極材料に $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$ を用いた全固体電池の作製	・・・27
3-2 電極材料の探索(※硫化物電極材料は除く)	・・・30
3-2-1 黒鉛材料の検討	・・・31
3-2-2 シリコン材料の検討	・・・33
3-2-3 コバルト酸リチウムの検討	・・・35
3-2-4 スズ・アンチモン合金の検討	・・・37
3-2-5 四酸化三コバルトの検討	・・・38

3-2-6	リチウム遷移金属窒化物の検討	・ ・ ・ 39
3-2-6a	$\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ の合成	・ ・ ・ 40
3-2-6b	正極材料に $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ を用いた全固体電池の作製	・ ・ ・ 41
3-2-7	チタン酸リチウムの検討	・ ・ ・ 44
3-2-8	電極探索のまとめ	・ ・ ・ 45
3-3	硫化物電極の探索	・ ・ ・ 46
3-3-1	硫化ニッケルの検討	・ ・ ・ 47
3-3-2	硫化銅の検討	・ ・ ・ 48
3-3-3	硫化鉄の検討	・ ・ ・ 50
3-3-4	硫化コバルトの検討	・ ・ ・ 52
3-4	硫化物電極 Ni_3S_2	・ ・ ・ 53
3-4-1	Ni_3S_2 の合成と同定	・ ・ ・ 54
3-4-2	混合条件による影響	・ ・ ・ 55
3-4-3	混合比の影響	・ ・ ・ 58
3-4-4	混合条件と混合比のまとめ	・ ・ ・ 60
3-4-5	Ni_3S_2 電極合剤の充放電反応に伴う変化	・ ・ ・ 61
3-4-6	NiS を用いた電池	・ ・ ・ 63
3-4-7	放電後を再現した合剤($\text{Li} + \text{NiS}$)を用いた電池	・ ・ ・ 64
第4章	総括	・ ・ ・ 66

参考文献

第 1 章

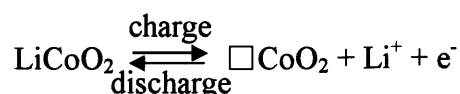
序論

1-1 リチウム二次電池の現状

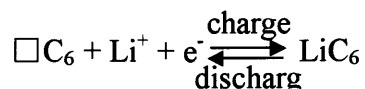
“リチウム一次電池”は電気化学的に最も卑な金属であるリチウムの酸化還元反応を用いるため起電力が3 Vと高い。またリチウムの原子量が6.94と小さいことから重量あたりの放電容量も大きく、高エネルギー密度電池として実現されている。さらに正極活物質を上手く選択することで、充放電が可能な高エネルギー密度二次電池、“リチウム二次電池”が開発された。しかし、この“リチウム二次電池”は金属リチウムを負極に用いることに起因する、安全上の大きな問題を有した。リチウム金属を負極として充放電を繰り返すと、Liの針状結晶であるデンドライトが生成し、セパレーターを貫通して電池の短絡が発生しやすく、それによって起こる有機電解液の燃焼は非常に危険である。また電極材料の化学的、物理的な反応可逆性の低さが充放電の容量効率の低下を導く。

“リチウム二次電池”のこのような問題を解決するために開発されたのが“リチウムイオン二次電池”である。リチウムイオン二次電池では負極に黒鉛を用い、リチウムイオン導電体である非プロトン性有機溶媒とリチウム塩からなる電解液とリチウムイオンを可逆的に出し入れできる正極活物質とで構成されている。正極には現在のところリチウム複合酸化物の LiCoO_2 が主として用いたものが、大容量、大出力二次電池として商品化され、携帯機器等に広く利用されている。リチウムイオン二次電池の構造を Fig. 1-1 に示す。正極に LiCoO_2 、負極に黒鉛を用いたリチウムイオン二次電池の電極反応は以下のように表すことができる。

正極反応



負極反応



※ □はリチウムの空サイト

このように、充放電時にリチウムイオンが正極・負極間を行き来することによって蓄電・発電機能が発揮される。この系の電池では、容量約 $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ で数百サイクル可能であり、非常に優れた二次電池として今日のポータブル電子機器の発展に大いに寄与してきた。しかしながら、電解液に有機溶媒を用いることに伴う危険性は解決されておらず、今後、車載用、家庭用大型電源に展開するにあたり必須となるリチウムイオン二次電池の大型化が困難な状況である。このリチウムイオン二次電池の本質的な危険性を克服するためには、不燃・難燃性の電解質を応用した“全固体リチウム二次電池”への転換が有効な手段と考えられる。

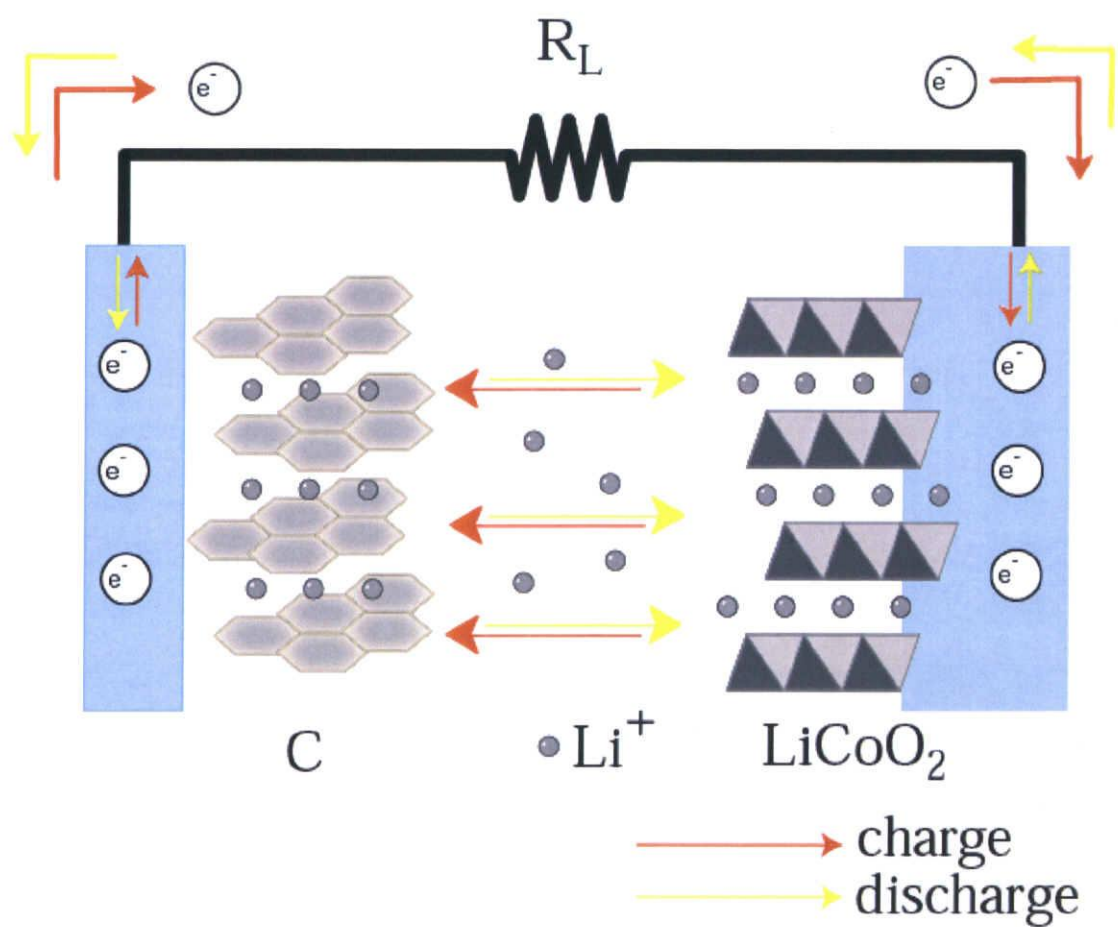


Fig. 1-1 リチウムイオン二次電池の構成
(正極:LiCoO₂, 負極:C)

1-2 全固体電池について

最近、パソコンや携帯に搭載されているリチウムイオン二次電池の発火事件が相次いでいる。リチウムイオン電池は水の分解電圧を遥かに上回る高い起電力を発する電池であり、そのため支持塩の溶媒には水ではなくエステルやエーテルなどの有機溶媒が用いられている。これらの有機溶媒は可燃性の物質であるため、電池の高電圧化・高容量化に従い、安全性の確保が問題となっている。電解質として固体電解質を用いると、リチウムイオン電池がすべて不燃性の材料より構成されることになり、電池の安全性は極めて高いものとなる。今後、ハイブリット自動車用電源などの大型化のためには、これまで以上に安全なリチウムイオン二次電池の開発が必要不可欠である。また超薄形的全固体電池を構成できる事により、軽量・小型化が図られているエレクトロニクス機器の電源として極めて魅力的である。

1-2-1 固体電解質の特徴

固体電解質には不燃性、自己放電がないので長期保存が可能、高電圧でも分解しないなどの優れた特性がある。さらにセパレーターの役割も果たすので、セパレーターが不要になり、そのスペースを活物質用に利用すれば電池容量の向上も可能である。またイオン導電率に関しても有機溶媒系が約 $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ に対して、硫化物系固体電解質である $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ では約 $2.2\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ と大きな差はない[1]。しかし、固体電解質を用いる上で解決しなければならない大きな問題がある。それは電極-電解質界面の接触である。電極-電解質界面でイオンの受け渡しをする際、有機溶媒電解質が電極内に浸透する液系電池に比べると、固体電解質では電極との接触面積が小さくなってしまう。また固体電解質中でもイオン導電パスと電子導電パスの両方を確保するために、活物質と固体電解質の混合比や粒子の大きさを最適化する必要性がある。また電極の体積変化により、電極-電解質界面の接触性の低下を防ぐために圧力を加えなければならない。これらを解決すれば全固体電池の実用化に大きく繋がるであろう。

1-2-2 固体電解質の種類

最も初期に電池への応用が試みられた固体電解質は、銀イオン伝導性を示す AgBr や AgI などのハロゲン化銀であった。これらを用いた電池として $\text{Ag} / \text{AgBr} / \text{CuBr}_2$ や $\text{Ag} / \text{AgI} / \text{V}_2\text{O}_5$ などが検討されたが、端子電圧は 1 V 程度でエネルギー密度も $10^{-3} \text{ Wh}\cdot\text{cm}^{-3}$ であった。また高い銅イオン伝導度を有する $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ を用いた電池も報告されている。しかし、 Ag や Cu は電極電位が比較的高く、

また化学当量も大きいので、これらを負極材料として用いる限り高エネルギー密度電池を得ることは難しい。高エネルギー密度電池として比較的高温でナトリウムイオン伝導性を示す $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いたナトリウム硫黄電池、あるいは高分子固体電解質であるポリエチレンオキシド(PEO)などを用いたリチウム電池の研究が進められている。また LISICON(lithium superionic conductor)と言われる酸化物イオン導電体や、酸化物イオンの代わりにイオン半径が大きく、分極率も大きい硫化物イオンを用いることにより、高いリチウムイオン伝導率 ($2.2 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) を有する硫化物系固体電解質(thio-LISICON)などがある。

1-2-3 無機固体電解質

無機固体電解質を用いると、リチウム電池が不燃性になるのみならず、数多く性能を向上させることができる。リチウム電池の電極反応のほとんどはリチウムイオンのみが関与する反応である。しかしながら、液系電解質ではリチウムイオン以外に対アニオンや溶媒分子も移動するため、アニオンの酸化や溶媒の電気化学的分解反応などの副反応が生じやすい。それに対して、一般に無機固体電解質は、アニオン性を帯びた不動の副格子と可動のリチウムイオンより構成されており、可動のアニオンや溶媒分子が存在しない。その結果、電池性能の低下に繋がる副反応が生じにくいものとなり、例えば S.D.Jones らによって報告された薄膜全固体リチウム二次電池では 10,000 サイクルもの充放電サイクル寿命が確認されており、極めて信頼性の高い電池となっている。

1-2-4 LISICON 系固体電解質

リチウムイオン導電体の中には LISICON(lithium superionic conductor)と呼ばれる物質群が存在する。LISICON は、 Li_4GeO_4 を母構造として Zn を固溶させた $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ に対して最初につけられた名称であるが、一般に高温相 $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 型(Fig. 1.2)の骨格構造を形成する酸化物の固溶体群を表している。これらの化合物の導電率は $10^{-6}\text{-}10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ と高くないものの LiO_6 , GeO_4 , ZnO_4 , PO_4 等の八面体や四面体が三次元的に連なることにより安定な骨格構造を形成する。Fig. 1-2 に $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 型構造を示す。この固溶体の特徴は、固溶可能な元素の種類の多様さと固溶領域の広さであり、一つの構造に対して様々な固溶体を合成することができる。例えば Li_4SiO_4 に Li 欠陥を導入するために Li^+ 位置に Al^{3+} を添加すると、 $\text{Li}_{4-3x}\text{Al}_x\text{SiO}_4$ 固溶体を合成でき、また Li_3PO_4 に格子間 Li を導入するために P^{5+} 位置に Si^{4+} を添加すると $\text{Li}_{3+x}\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ 固溶体を形成する。固溶に伴い、よりイオン導電に適した構造を設計することが可能である。

イオン導電体の分類は、イオン導電種による方法と形態による方法がある。結晶性イオン導電体と並んで重要な物質系に、非晶質系イオン導電体がある。これまでに報告されている主な非晶質系リチウムイオン導電体を Table 1-1 に示す。

Table 1-1 非晶質系リチウムイオン導電体

Compound	Conductivity at r.t. (σ / Scm^{-1})	Reference
$\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$	1.5×10^{-4}	Kennedy <i>et al.</i> (1988) [2]
$\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$	1.3×10^{-3}	Kennedy <i>et al.</i> (1988) [2]
$\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$	1.8×10^{-3}	Kondo <i>et al.</i> (1992) [3]
$\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_4\text{SiO}_4$	2.0×10^{-3}	Hirai <i>et al.</i> (1995) [4]
$\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$	$\sim 10^{-6}$	Miyauchi <i>et al.</i> (1982) [5]
$\text{Li}_3\text{BO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$	$\sim 10^{-6}$	Tatsumisago <i>et al.</i> (1987) [6]

非晶質系イオン導電体の代表的なものに硫化物系ガラスと酸化物系ガラスがある。酸化物系ガラスは、 SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 などの網目形成成分と Li_2O の網目修飾成分により構成される。これらのイオン導電率は網目修飾成分である Li_2O の含有量の増加に伴い向上する。しかし、その際に生じた非架橋酸素がイオンをトラップするように働き、高濃度の酸化リチウム組成では逆にイオン導電性は低下する。そのため酸化物系ガラスの導電率は、 $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度とあまり高くない。

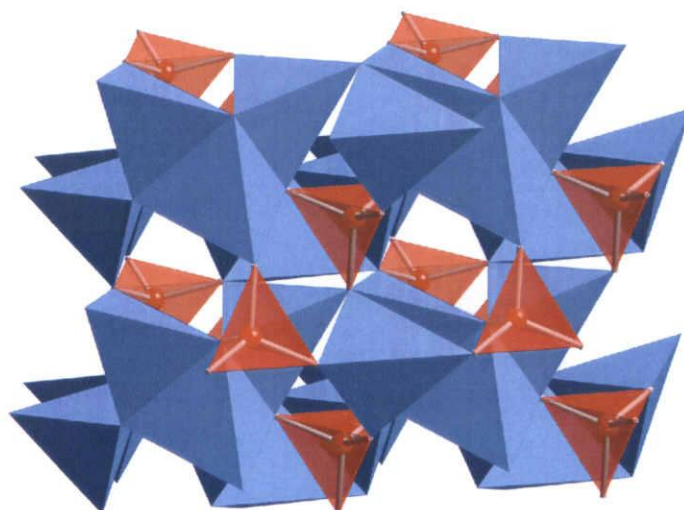


Fig. 1-2 $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 型構造

1-2-5 thio-LISICON 系固体電解質

1980 年代以降、導電率を向上させるために、酸化物イオンの代わりにイオン半径が大きく、分極率も大きい硫化物イオンを用いた硫化物系ガラスの研究が盛んに行われた。特に $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 系は合成の容易さと熱的安定性から、近年注目されているイオン導電体である。なかでも $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ に Li_3PO_4 をドーピングした系は、 $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上の高い導電率と電気化学的安定性を示す。また、この物質を固体電解質として用いた全固体電池は優れた充放電特性を示すことが報告されている。

非晶質系リチウムイオン導電体では硫化物系において優れた特性を持つ物質が報告されてきたが、結晶性イオン導電体では合成が困難であるなどの理由から、硫化物系の探索は殆ど行われてこなかった。結晶性硫化物系リチウムイオン導電体の例を Table 1.2 に示す。非晶質系と同様に、硫化物系の導電率は酸化物系よりも高い値を示している。また、これらの化合物は LiS_4 , SiS_4 , PS_4 等の四面体が三次元的に連なる骨格構造をもち、酸化物 LISICON 同様に様々な固溶体を形成する可能性がある。

Table 1.2 結晶性硫化物リチウムイオン導電体

Compound	Conductivity at r.t. (σ / Scm^{-1})	Reference	
Li_3PS_4	3.0×10^{-7}	Tachez <i>et al.</i> (1984)	[7]
Li_2SiS_3	2.0×10^{-6}	Huggins <i>et al.</i> (1989)	[8]
Li_4SiS_4	5.0×10^{-8}	Huggins <i>et al.</i> (1989)	[8]
Li_3PO_4	$\sim 10^{-18}$	Wang <i>et al.</i> (1995)	[9]
Li_4GeO_4	$\sim 10^{-13}$	Gratzer <i>et al.</i> (1971)	[10]
Li_4SiO_4	$\sim 10^{-11}$	Gratzer <i>et al.</i> (1971)	[10]

結晶性物質のイオン導電体と非晶質系物質のイオン導電体を比較してみると、例えば銀イオン導電体では結晶性の RbAg_4I_5 の導電率の値は $0.28 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ であり、非晶質系の $\text{AgI-Ag}_2\text{MoO}_4$ の $2.1 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ よりも高い導電率の値を示している。またリチウムイオン導電体では、結晶性硫化物固体電解質である $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 系の $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ が室温で $2.2 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ の導電率が報告されており[1]、上で示した硫化物ガラスより高い導電率を示している。

本研究では、この $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ をリチウムイオン導電体として用いた。ガスフロー式石英管を用いた新規合成法により $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ の合成を行った。また全固体電池を作製するために、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ に適した電極材料の探索を行った。

1-3 電極内反応

電極内反応は主にインターカレーション反応と不均化反応の二つに分けられる。これらの反応は充放電に伴う構造変化を調べる上では非常に重要であり、充放電特性にも大きな影響を与える。インターカレーション反応と不均化反応についてまとめた。

1-3-1 インターカレーション反応

インターカレーション反応とは層状物質の層間に電子供与体あるいは電子受容体が電荷移動の力によって挿入される現象である。層状物質は、一般に層を形成する結合は共有結合が主体で強いが、層間はファン・デル・ワールス力などの弱い力で結合している。そのため、電子供与体や受容体は層を形成する原子団との間に電子の授受を行って、層間に侵入し、層を押し広げて一種の電荷移動錯体が形成される。この化合物を層間化合物と言い、体表的な層間化合物として、リチウムイオン二次電池の正極材料であるコバルト酸リチウム(LiCoO_2)がある。 LiCoO_2 のインターカレーション反応のイメージ図を Fig. 1-3 に示す。ディインターカレーション反応により層間から Li が脱離され、インターカレーション反応で再び元の LiCoO_2 に戻る。インターカレーション反応は Li の挿入脱離による構造の変化がほとんどないため、一般的に非常にサイクル特性に富んだ電極材料となりうる。しかし、逆に言えば Li を挿入可能な部分が層間のみに限られているため、容量に制限があることが問題となる。また媒体イオンの組成変化による微小な構造変化がその後の電気化学容量を大きく損なわせることも多く、 LiCoO_2 の場合 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ の $x=0.5$ 付近までリチウムを抜くと結晶構造が変化し、以後リチウムの挿入脱離が可逆的でなくなる。

1-3-2 不均化反応

不均化反応とは、1 種類の物質が 2 分子あるいはそれ以上で相互に酸化、還元などの反応を行った結果、2 種類以上の物質が生じる反応である。不均化反応を起こす物質の一つに Ni_3S_2 がある。 Ni_3S_2 の不均化反応のイメージ図を Fig. 1-4 に示す。不均化反応では、粒子の表面から中心に向かって反応が進行していくため、同一粒子内に二相混合領域と単相領域が常に存在する状態である。酸化還元反応にともない組成が連続的に変化するインターカレーション反応とは大きく異なる。インターカレーションでは吸蔵リチウムが結晶構造内の特定サイトに限定されるのに対し、不均化反応では粒子の広い表面積を反応場とするため、比較的高容量が得られる。一方、不均化にともなう表面生成物が移動イオンの拡散を阻害し、サイクルが進むにつれて容量が劣化する可能性が考えられる。

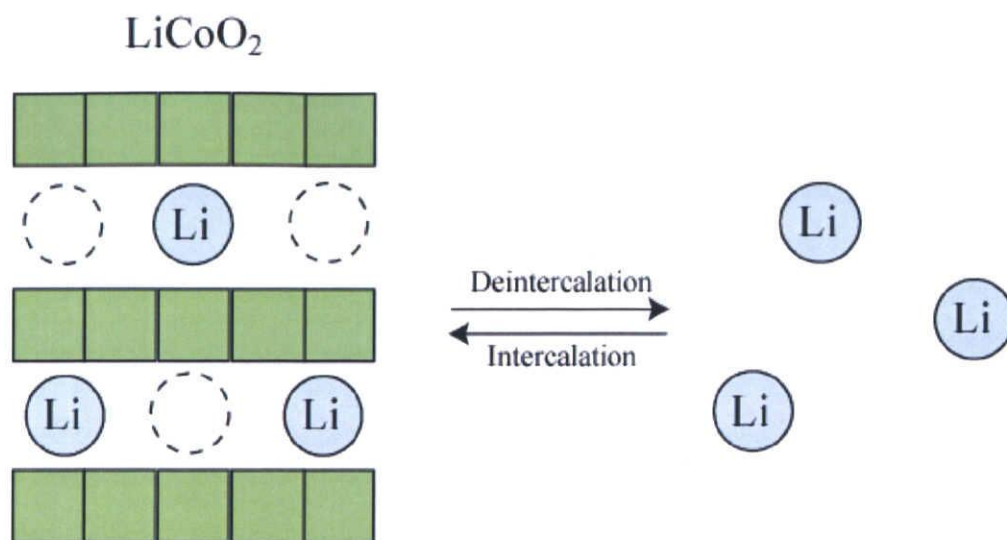


Fig. 1-3 インターカレーション反応

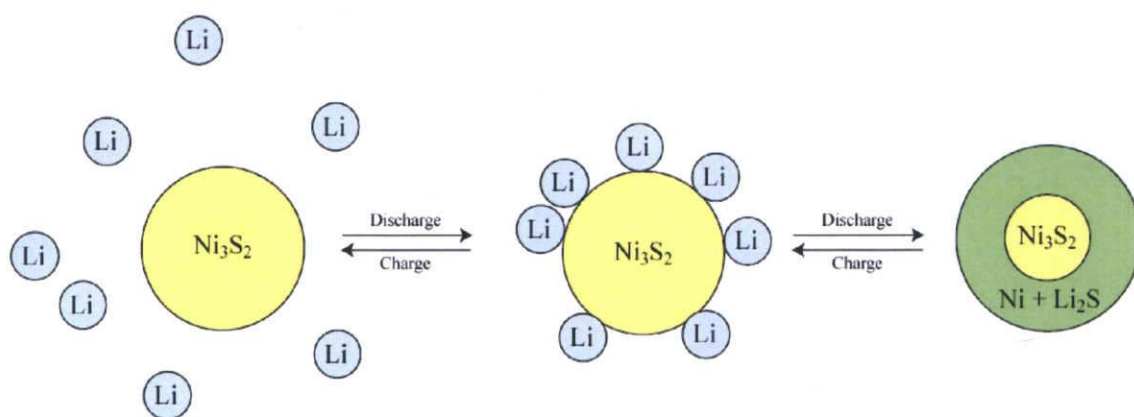


Fig. 1-4 不均化反応

第 2 章

実験

2-1 thio-LISICON($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$)の合成方法

出発物質として Li_2S (高純度化学研究所, 99%up), GeS_2 (高純度化学研究所, 99.99%up), P_2S_5 (Aldrich, 99%)を用いた。 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ の合成フローチャートを Fig. 2-1 に示す。アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で所定の量を合計 2g になるように秤量し、アルミナ乳鉢と乳棒で約 15 分混合した後、1.8 mm ペレッタを用いて、ペレット形成した。作製したペレットをカーボンポットに入れ、ガスフロー式石英管の中に組み込み、アルゴンフロー条件下でサイドローディング式電気炉の中で焼成した。アルゴンガスは住友精化株式会社製の Ar (ZERO-A)を用い、流量は 30 ml/min で行った。焼成は 2.5 時間で 700°C まで昇熱し、2 時間保持した後、5 時間かけて自然冷却した。

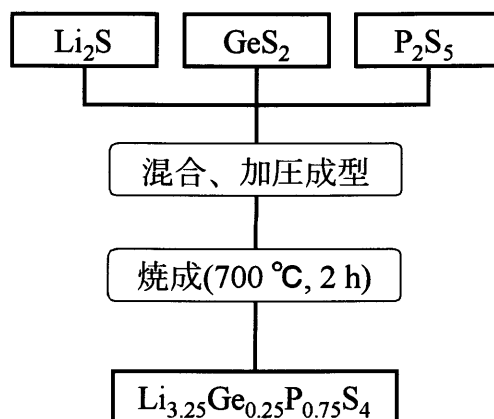


Fig.2-1 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ の合成手順

2-2 ガスフロー式石英管とサイドローディング式電気炉

本研究では、thio-LISICON の合成の際にガスフロー式石英管を用いた。ガスフロー式石英管の構造を Fig. 2-2 に示す。コックから入ったアルゴンが内側の細い石英管を通り、試料を通過し、外に排出される仕組みとなっている。ペレットの容器は試料と石英管の反応を防ぐためにカーボンポットを用いた。この合成法は、従来の thio-LISICON 合成法である真空封入法に比べて、以下の様な利点がある。

- ・ 大量合成可能
- ・ 繰り返し利用可能
- ・ 取り扱いが容易

しかし、ガスフローの際に蒸気圧の高い硫化物が流失してしまい、組成のズレが生じてしまう可能性がある。それを補うために、Thio-LISICON の合成の際には P_2S_5 を過剰に混合する事により組成を制御した。焼成の際は Fig. 2-3 に示したサイドローディング式電気炉を用いた。アルミ製のフィンが電気炉の熱によるテフロンコックの融解を防ぐための冷却用である。

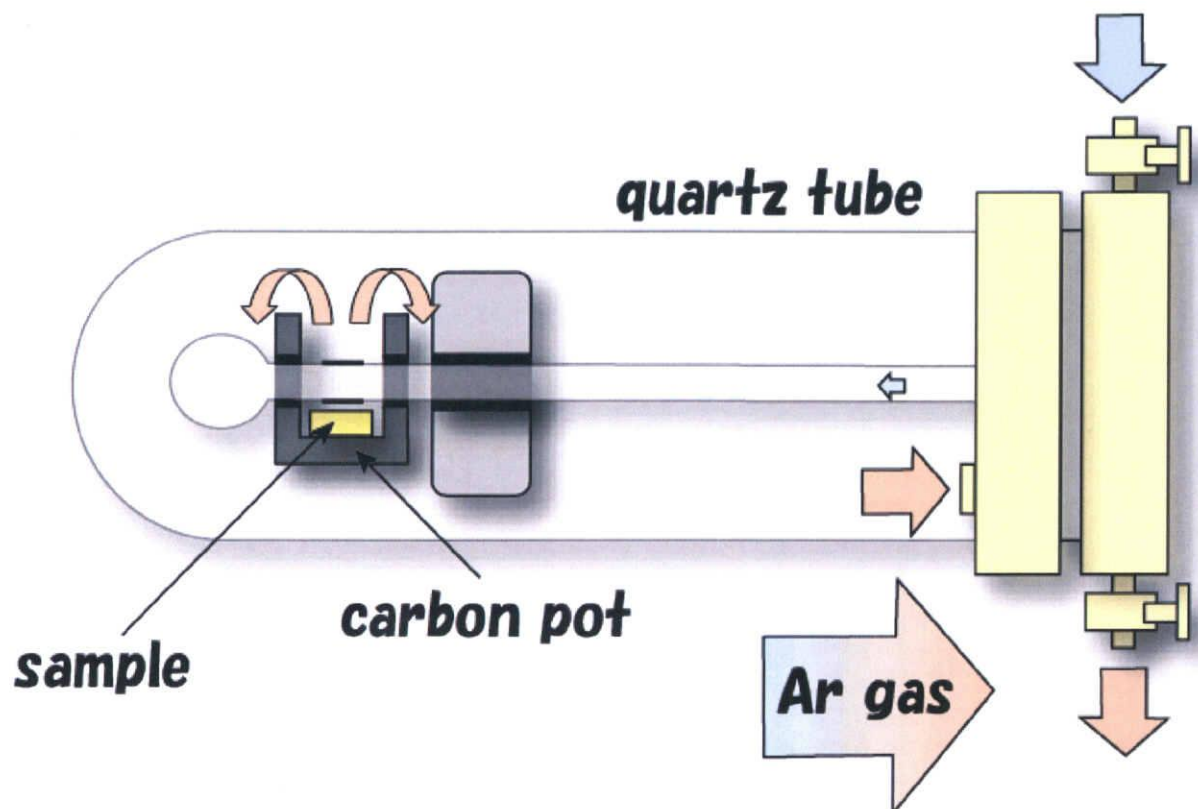


Fig. 2-2 ガスフロー式石英管

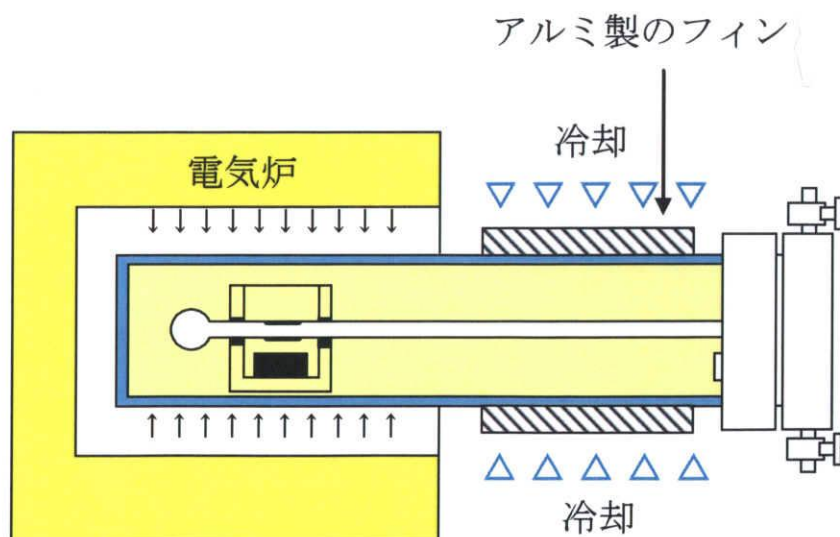


Fig. 2-3 サイドローディング式電気炉

2-3 X線回折測定

合成した試料の同定には、粉末 X 線回折測定を用いた。X 線回折装置は理学電気(株)ローターフレックス RU-200B 回転陰極型強力 X 線装置を使用した。合成した試料をアルゴン雰囲気グローブボックス内でアルミナ乳鉢と乳棒を用いて十分に粉砕した。アルゴン雰囲気下で測定するために、X 線回折測定にはステンレス製のセルを用いた。試料は非常に薄くグリスを塗ったステンレス板の上に載せた。セルの概略図を Fig. 2-4 に示す。試料部は厚さ $7\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔及びパラフィルムで気密性が保たれている。測定は加速電圧 40kV、管電流 150mA で発生させた $\text{CuK}\alpha$ 線($\lambda=1.5418\text{ }\text{\AA}$)を用いて行った。試料の同定のための強度データは、測定範囲 $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 、ステップ間隔 0.03° 、計測時間 1-5 秒で、各サンプリング位置で FT 測定を行うステップスキャン法によって収集した。得られたデータはピークサーチ処理を行い、試料の同定を行った。

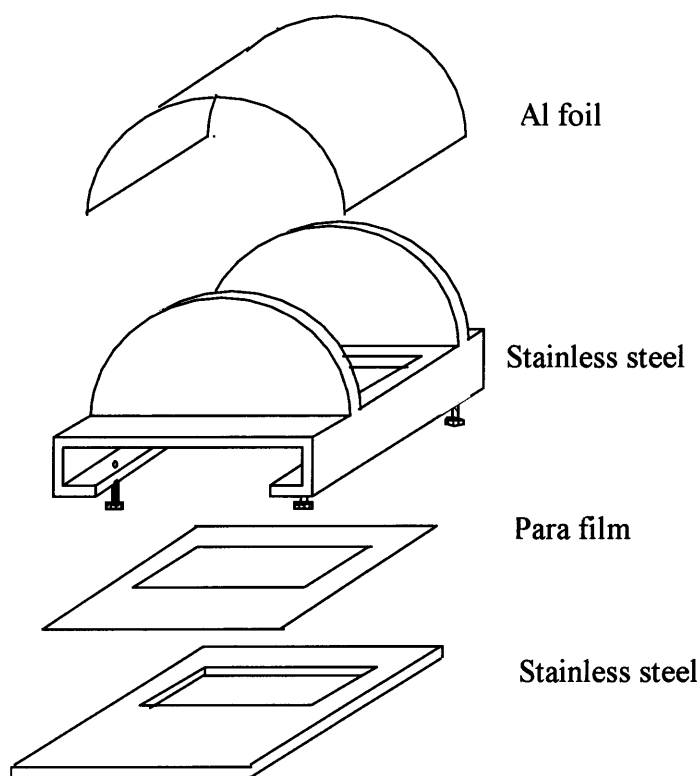


Fig. 2-4 X線回折測定用ステンレス製セル

2-4 イオン導電率測定

導電率の測定は交流インピーダンス法を用いて行った。固体電解質系では、通常の電気化学測定とは異なり、参照電極のない二極式の対称セルで測定を行うことが普通である。交流法は交流電圧を印加し、周波数を変化することによって、測定する試料のバルク、粒界、電極の成分を分離し、バルクの本質的な抵抗値を求める方法である。この測定法は、ノイズの影響を受けにくく、電極・電解質界面の通電による経時変化を起こしにくいため、より正確なイオン導電率を測定することができる。

交流法の場合には、リード線が必要以上に長くないようにすることが必要である。特にインピーダンスの小さい場合、高周波域においてリード線間で生じる浮遊容量やインダクタンスによる測定誤差が大きくなる可能性があるため、同軸ケーブルを用いる必要が生じる。また、印加電圧は10 mV から1 V 程度の範囲で設定する。交流インピーダンス測定は直流に交流を重ねて行うものであり、振幅は数10 mV 程度が推奨される。しかし、インピーダンスの絶対値が数100 k Ω を越えるような場合には、電流がわずかにしか流れず、インピーダンスの測定誤差が大きくなってしまうため、振幅を1 V 程度にする必要がある。また、逆にインピーダンスの絶対値が数10 Ω 程度の大きさである場合には、印加電圧の振幅が大きすぎると電流が流れすぎてしまい、誤差が大きくなる可能性がある。このような場合には振幅を小さくする必要がある。

本研究では、直径10 mm のPET 管の中に合成した $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 100 mg を入れ、100 kgf cm^{-2} の圧力でプレスした。そして両側を直径9 mm のポンチで繰り抜いたリチウムシートで挟んだ。圧力によりリチウムが横に伸び、PET 管を貫通することにより短絡が起こる可能性があるため、PET 管の外形より1 mm 小さいリチウムシートを使用した。測定に用いたセルの模式図をFig. 2-5 に示す。作製したセルをFig. 2-9 に示す電気化学測定用セルに組み込み交流インピーダンス測定を行った。測定装置として英国Solartron社製インピーダンス / ゲイン・フェーズ・アナライザ Solartron1260 とポテンシャルスタット Solartron1287 を組み合わせて使用した。測定条件は周波数域 10^7 -1 Hz、振幅 5-10 mV で行った。

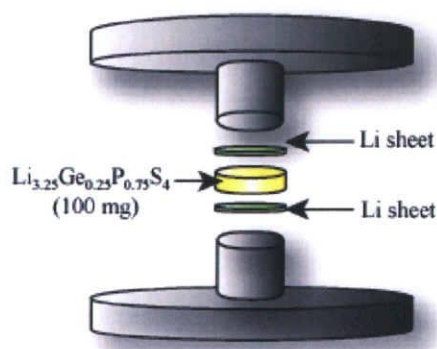


Fig. 2-5 交流インピーダンス測定用セル

交流インピーダンス測定の結果を図示する方法として Cole-Cole プロットによる複素平面表示法がある。その例を Fig. 2-6 に示す。インピーダンスの実数成分 Re を横軸($\text{Re } Z$)に、虚数成分を横軸($\text{Im } Z$)にとると、1つあるいはいくつかの円弧が得られる。円弧の原点に最も近い側は周波数が高く、周波数が小さくなると原点から遠ざかる。円弧が実数軸を切る二つの交点の距離(直径)が抵抗成分 R である。インピーダンス測定により得られた Cole-Cole プロットの円弧をフィッティングさせることにより試料の抵抗値を求めた。

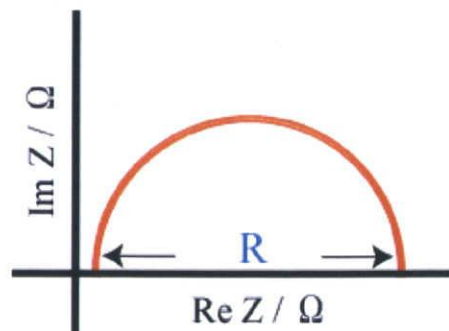


Fig. 2-6 Cole-Cole プロットの例

長さ $L(\text{cm})$ 、断面積 $A(\text{cm}^2)$ の物体の電気抵抗 $R(\Omega)$ は次式で表す事ができる。

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

ρ が電気抵抗率であり、単位は $\Omega \text{ cm}$ である。この式を変形すると、

$$\rho = \frac{RA}{L}$$

導電率は電気抵抗率の逆数で表されるので、

$$\frac{1}{\rho} = \frac{L}{RA}$$

単位は $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ となる。 Ω の逆数である S (ジーメンズ)を用いると、この式の単位は $S \cdot \text{cm}^{-1}$ となる。

本研究では以上の式を用いてイオン導電率を求めた。 L はペレットの厚さ、 A はペレットの断面積、 R は交流インピーダンス測定により得られた図形をデータ解析用ソフトウェア $Z\text{-View}$ を用いて円弧のフィッティングを行い、円弧の半円から求めた抵抗である。

2-5 電極合剤作製方法

電極合剤は活物質、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、Acetylene black を所定の量を秤量し、混合したものである。リチウムイオン導電体として $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、電子導電剤として Acetylene black を加えた。混合方法は乳鉢混合とボールミル混合の二通りで行った。

乳鉢混合

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、メノウ乳鉢と乳棒を用いて、約 15 分間混合した。

ボールミル混合

ボールミル用のアルミナポットに秤量した試料とアルミナボールを入れた。アルミナボールは直径 10 mm のボールを 10 個、5 mm のボールを 130 個用いた。大きさの異なる二種類のボールを入れたのは、大きいボールが試料をより細かく粉砕し、小さいボールが試料を混合する狙いがある。 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ が空気中の水分と反応するのを防ぐために、ネジにより完全に外気を遮断できるボールミルポットを用いた。そのボールミルポットの写真を Fig. 2-7 に示す。ポットをグローブボックスから取り出し、FRITSCH 製の遊星式ボールミルを用いた。混合条件は 240 rpm、30 分で行った。混合後のポットをグローブボックス内に入れ、篩いを用いてボールの表面に付着している試料を回収した。

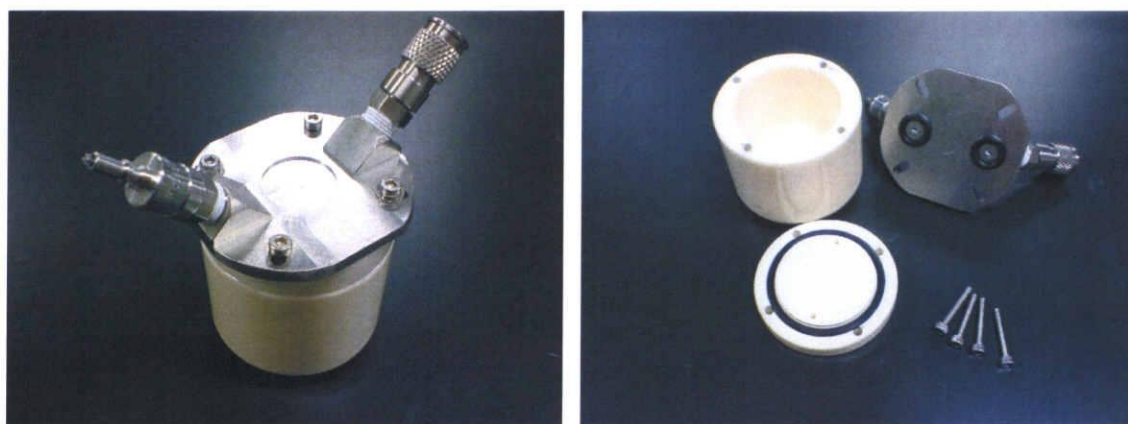


Fig. 2-7 完全密封式ボールミル

2-6 全固体電池作製方法

作製した電極合剤を正極に、Li / Al 合金を負極に、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ を電解質に用いた全固体電池を作製した。電池の作製は直径 10mm の PET 管内で行った。全固体電池の構成を Fig. 2-8 に示す。尚、電池の作製手順は以下の通りである。

- ① $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 70 mg を入れ、 $30 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ で加圧する。
- ② 正極側に作製した電極合剤 10 mg を入れ、均一に延ばした後、 $30 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ で加圧する。
- ③ 正極側に集電用の Al-foil、負極側に Li / Al 合金用の Al foil 4 枚を入れ、 $150 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ で加圧する。
- ④ 直径 8 mm のポンチで抜いたリチウムシート 3 枚(表面はスパチュラなどで磨いておく)と Cu mesh 2 枚を入れ、 $30 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ で加圧する。

作製した全固体電池を Fig. 2-9 に示す電気化学測定セルに組み込んだ。この電気化学測定セルは上部がネジになっており、このネジを締める事により加圧が可能である。余りにも大きい力を加えると、負極のリチウムシートが押し延ばされ、PET 管と電解質の隙間に入り込むことにより、短絡が起こる可能性があるので、手で軽く締める程度にした。この電気化学測定セルをグローブボックスから取り出し、定電流充放電測定を行い、電気化学特性を調べた。

2-7 充放電測定

充放電測定には電流を制御する方法と電圧を制御する方法の二種類がある。電流制御は一定電流を電池に流すことにより、その電池の電位変化を記録していく方法(定電流測定)であり、電圧制御は電池に一定電圧を印加することにより、その電池を流れる電流を記録していく方法(定電圧測定)である。定電流測定では、電流の大きさを予め設定する事ができるので、電気量の制御が容易である。よって、本研究では定電流充放電測定を行った。充放電測定装置は株式会社ナガノの BTS2004H もしくは東洋システム株式会社の TOSCAT-3100U を使用した。電流値、終始条件、開始条件を設定して測定を行った。

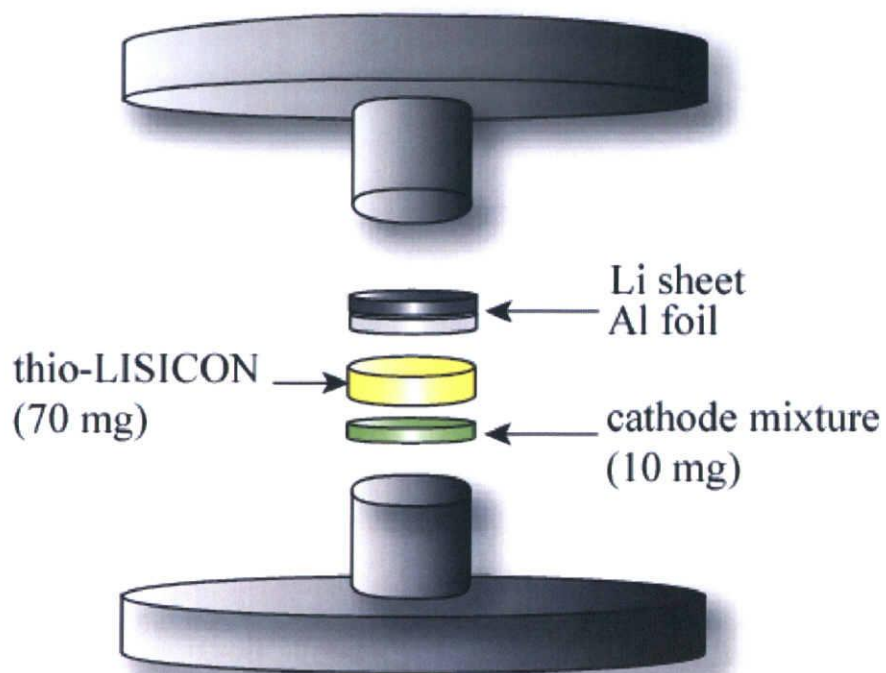


Fig. 2-8 全固体電池の構成

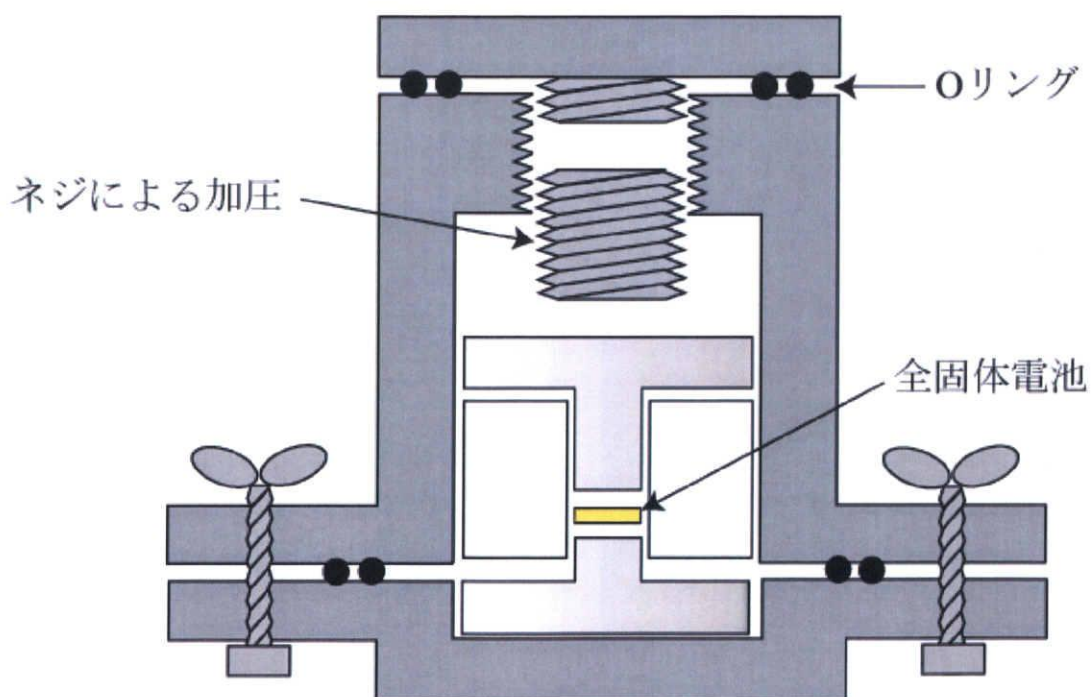


Fig. 2-9 電気化学測定用セル

2-8 充放電曲線

定電流充放電測定によって得られた充放電曲線を Fig. 2-10 に示す。このグラフは縦軸に電位(V)、横軸に容量($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)を表しており、容量の増加に伴う電位の変化をプロットしている。容量の増加と共に電位が下がる方が放電曲線、電位が上がる方が充電曲線である。放電・充電の進行方向は緑色の矢印で印した。サイクルを繰り返しても容量劣化が少ない方が二次電池として優れている。また放電・充電曲線の電位の平坦部(プラトー)が長い方が、常に安定した電位を取り出せる。青色で示した矢印はサイクルが進むに連れ、容量が変化していく方向を示している。同じリチウム組成で電位が異なるのは、電位降下や濃度勾配等から生じる分極の影響であり、分極が小さい電池の方が大電流を取り出すことができる。

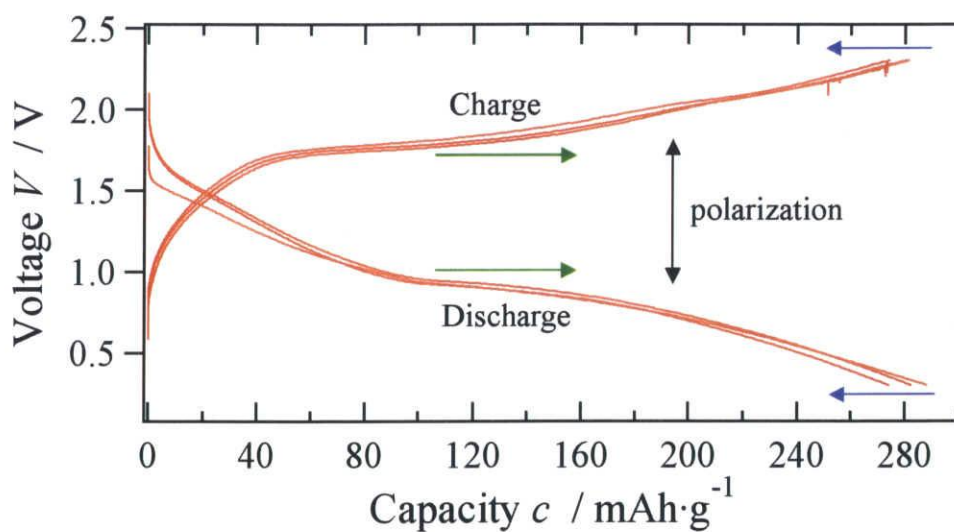


Fig. 2-10 充放電曲線の例

第 3 章

結果と考察

3-1 硫化物系固体電解質 thio-LISICON($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$)

硫化物系固体電解質の中でも Li-Ge-P-S 系は高いイオン導電率を誇ると報告されている。その中でも $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ は常温で $2.2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ というイオン導電率を示し、有機溶媒系の電解液と比べても大きな差はない。本研究では、新規合成法による $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ の合成と、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ に適した電極材料の探索を行った。 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ の合成の際は Fig. 2-2 に示したガスフロー式石英管を用いた。この合成法は従来の真空封入法と比べて、大量合成が可能、繰り返し利用できる、取り扱いが容易などのメリットがある。しかし、ガスフローによる硫化物の流失を補うために、 P_2S_5 を過剰に混合する必要性がある。よって P_2S_5 の量を変化させた時の影響を調べた。合成した試料を粉末 X 線回折測定により同定し、交流インピーダンス測定を用いてイオン導電率を求めた。また $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$ を電極に用いた全固体電池を作製して、定電流充放電測定を行った。

3-1-1 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ の合成と同定

$\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ の合成手順は実験項 2-1 に示した通りである。ガスフローによる蒸気圧の高い P_2S_5 の流失を補うために、 P_2S_5 を過剰に混合することにより制御した。 P_2S_5 の量は化学量論比、5 %up、10 %up、15 %up で行った。焼成した試料を粉砕して、粉末 X 線回折測定により同定を行った。合成した試料の X 線回折図形を Fig. 3-1 に示す。また比較のために M. Murayama のデータを Fig. 3-2 に載せた。▼で示したピークは、試料をアルゴン雰囲気下で測定するために用いたステンレス製のセルのピークであり、試料のピークとは関係ない。結果から P_2S_5 10 %up が $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ の $x=0.75$ つまり目的とする $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ に最も近かった。また P_2S_5 5 %up は $x=0.65$ に近く、 P_2S_5 15%up は過剰に混合した P_2S_5 のピークが残っていた。よって、ガスフロー式石英管を用いた合成法では、 P_2S_5 を 10 %過剰に混合することにより、目的とする $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ の合成が可能であることが分かった。

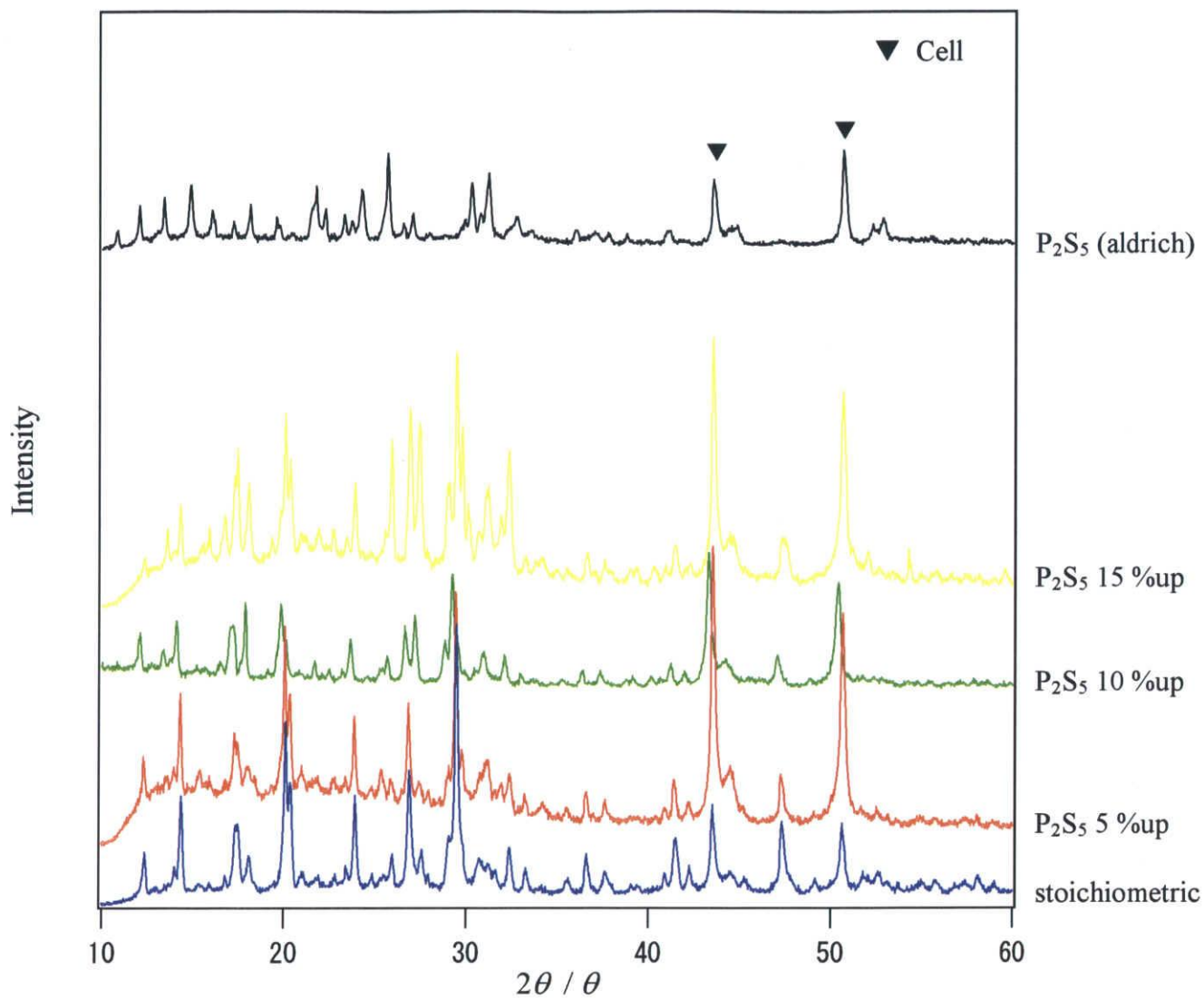


Fig. 3-1 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ の X 線回折図形
(P_2S_5 の混合量を変化されたときの影響)

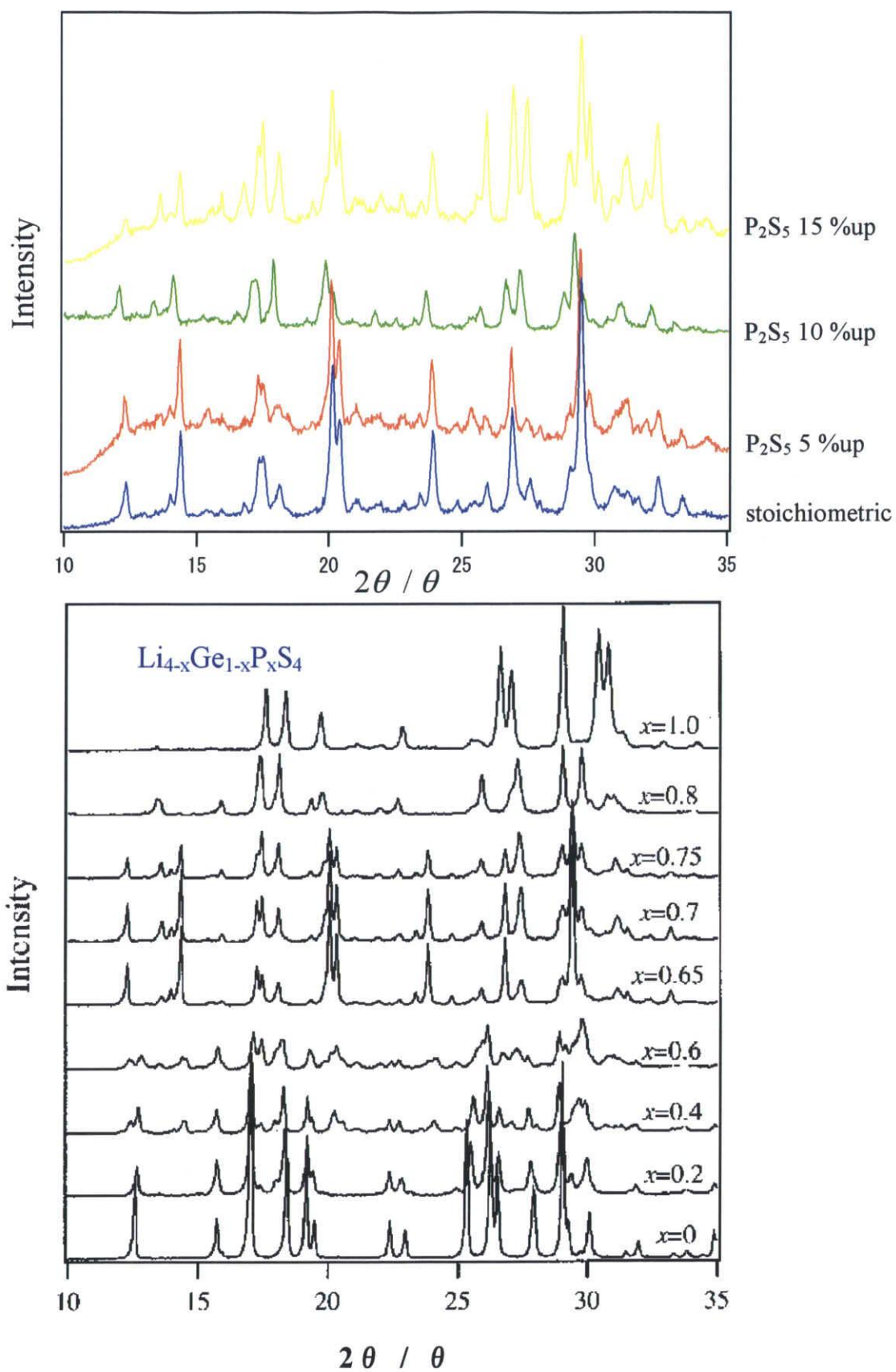


Fig. 3-2 今回合成した $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ (上)
M. Murayama 2000 年 神戸大学修士学位論文より(下)

3-1-2 イオン導電率測定

合成した試料のイオン導電率を測定するために交流インピーダンス測定を行った。インピーダンス測定用のセルは、直径 10 mm の PET 管の中に合成した $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 100 mg を $100 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ の圧力でプレスした後、両側を直径 9 mm のリチウムシートで挟んだ。リチウムを挟んだ後のプレス圧は $10\text{-}150 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ と変化させた。 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ は非常に高い潮解性を有し、空気中では不安定な材料である。そのため密閉容器、またはドライボックスでの測定が必須となる。また固体-固体界面でのリチウム移動反応は界面の接触状態に大きく依存する。そこでインピーダンス測定は次に示す二通りの条件で行った。

- ① 作製した対称セルを電気化学測定用セル(Fig. 2-9)に組み込んだ後、グローブボックスから取り出し、測定した。尚、この電気化学測定用セルは内部がネジによる加圧式になっており、測定時にも多少の圧力は加わっている。
- ② グローブボックス内で対称セルを加圧器でプレスしながら測定した。

測定条件は周波数域 $10^7\text{-}1 \text{ Hz}$ 、振幅 5 mV で行った。①の測定により得られた Cole-Cole プロットを Fig. 3-3 に示す。リチウムを挟んだ後のプレス圧 $10 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ を青色、 $150 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ を赤色で示した。②の測定により得られた図形を Fig. 3-4 に示す。測定する際のプレス圧 $20 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ を青色、 $100 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ を赤色で示した。どちらの測定に関してもプレス圧が大きい程、円弧は小さくなった。また電気化学測定用セル内よりも、プレス圧を加えながら測定した方が円弧は小さくなった。円弧が小さい程、抵抗は低くなり、イオン導電率は高くなる。今回の実験結果から、圧力を加える事で固体電解質同士や固体電解質とリチウムの接触が良くなり、抵抗が小さくなることが明らかになり、固体電解質においては圧力が非常に重要であることがわかった。

Z-View (Impedance Software)を用いて得られた円弧のフィッティングを行い、抵抗 R を求めた。測定後のペレット厚 L はノギスで測定した。直径 10 mm のペレット管を用いているので、ペレットの断面積は計算可能である。以上より、抵抗 $R(\Omega)$ 、ペレットを厚さ $L=0.08(\text{cm})$ 、ペレット断面積 $A=0.5^2\cdot\pi(\text{cm}^2)$ を下の式に代入してイオン導電率を計算した。尚、イオン導電率は電気抵抗率の逆数で表される。

$$\text{イオン導電率} = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{RA} (\text{S}\cdot\text{cm})$$

上の式より求めたイオン導電率を Table 3-1 に示す。 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ の文献値は $2.2\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ であり、グローブボックス内で $20 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ で加圧しながら測定し

たデータで、 $2.23 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と非常に近い値を示した。また $100 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$ の際は $3.05 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と文献値より高かったが、強いプレス圧を加えた測定では得られた図形が不安定になり、得られた値が必ずしも信用出来るとは限らない。また電気化学測定用セルを用いた際のイオン導電率は $5.38 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $1.05 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と文献値には及ばなかったものの、ペレット作製時の圧力を $10 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$ から $10 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$ に変えるとイオン導電率が倍近くになったことから、ペレット作製時の圧力を大きくすれば、イオン導電率は向上すると言える。グローブボックス内の測定において、文献値を非常に近い値を示したことから、今回合成した $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ は固体電解質として十分なイオン導電率を有している。

Table 3-1 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ のイオン導電率

測定方法・プレス圧	円弧の大きさ(R)	イオン導電率($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
①・ $10 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$	189.379	5.38×10^{-4}
①・ $10 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$	97.046	1.05×10^{-3}
②・ $20 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$	45.744	2.23×10^{-3}
②・ $100 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$	33.419	3.05×10^{-3}

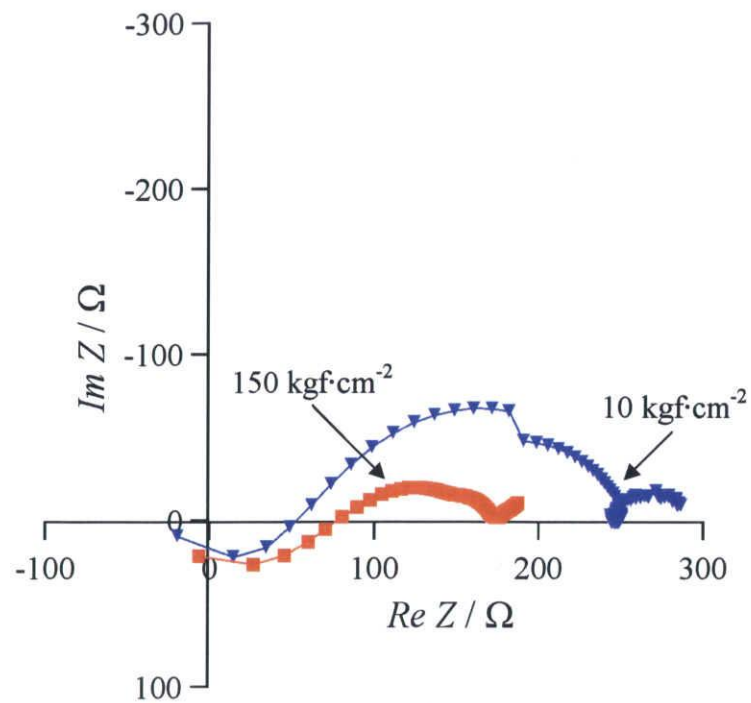


Fig. 3-3 インピーダンススペクトル
(電気化学測定用セルを用いて測定)

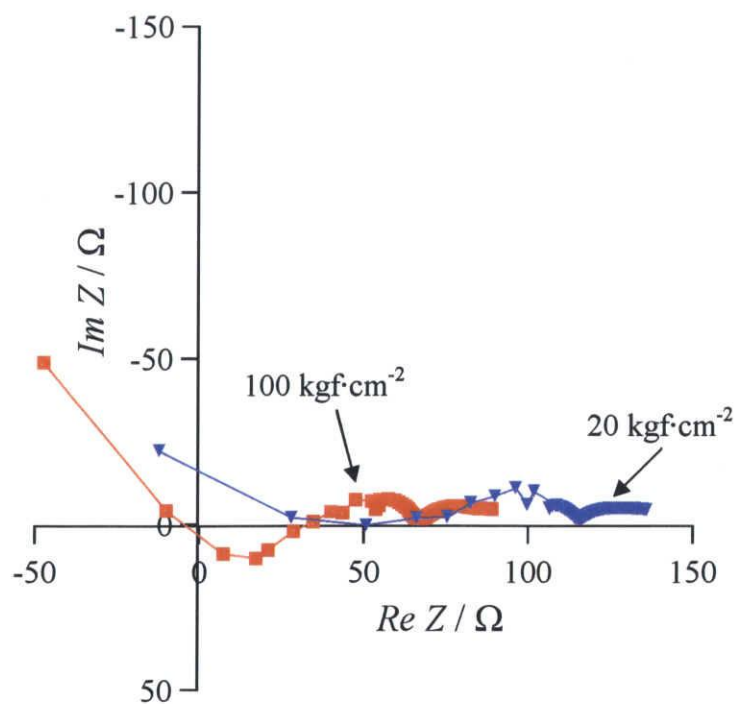


Fig. 3-4 インピーダンススペクトル
(グローブボックス内、加圧下で測定)

3-1-3 正極材料に $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$ を用いた全固体電池の作製

作製した $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_{0.75}\text{P}_4$ が全固体電池の電解質として利用できるかを調べるために、実際に全固体電池の作製を行った。電極材料は $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$ を用いた。 $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$ は Mo_6S_8 クラスタによる非常に安定な三次元骨格構造をしており、優れたサイクル特性を示すことが報告されている。また高い電子導電率を有し、大きい電流密度で充放電が可能である。実際に $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$ と同様の結晶構造を取る $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ を電極に、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_{0.75}\text{P}_4$ を電解質の用いた全固体電池で充放電が可能であるという報告がされている。

$\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_{0.75}\text{P}_4$ 、Acetylene black を 70 : 30 : 3.5 (wt%) で混合した合材を正極、Li-Al 合金を負極、合成した $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_{0.75}\text{P}_4$ を電解質に用いて全固体電池を作製した。電極合剤の混合条件は Table 3-2 に示した。

Table 3-2 $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$ 電極合剤の混合条件

混合方法	混合時間	ボールの数
乳鉢混合	15 分	
ボールミル混合	30 分	10 ϕ … 10 個
		10 ϕ … 10 個、5 ϕ … 130 個

混合方法は乳鉢混合とボールミル混合の二通りで行った。またボールミル混合の際、大きさの異なる二種類のボールを入れたのは、大きいボールにより重さを利用して試料をより細かく粉砕、小さいボールは試料をより緻密に混合する狙いがあるためである。作製した電池は電気化学測定セルに組み込み定電流充放電測定を行った。充放電条件は電流値 100 μA 、終始電圧 1.0-3.0 V で行い、正極にリチウムが挿入される放電から開始した。その充放電曲線を Fig. 3-5 に示す。乳鉢混合、ボールミル混合共に充放電挙動に差はなく、放電では 1.7 V 付近から緩やかなプラトーを描きながら電圧が低下し、充電では 1.6 V 付近から緩やかに電圧が上昇していった。容量は乳鉢混合が約 120 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ に対して、ボールミル混合では約 140 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ とより大きい値を示した。またボールミル混合の方がサイクル劣化も少なかった。これはボールミル混合により、 $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$ と $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_{0.75}\text{P}_4$ の混合状態が改善され、活物質と電解質の接触状態が良くなったため考えられる。また二種類のボールを使用することにより、サイクル性はさらに向上し、10 サイクル後でも 100 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上の容量が得られた。全固体電池の電極においてはリチウムイオン導電パスと電子導電パスの確保が重要となってくる。その二つパスのバランスが重要であり、今回は二種類のボールを用いたボールミル混合が混合条件としては最も良く、それが結果に表れたと言える。さらに電極合剤の混合比や混合時間などを最適化すればさらなる電池性能

の向上が期待できる。

今回の実験により、合成した $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_{0.75}\text{P}_4$ が電解質として機能する事が確認できたので、次章以降で $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_{0.75}\text{P}_4$ に適した様々な電極材料の探索を行っていくことにする。

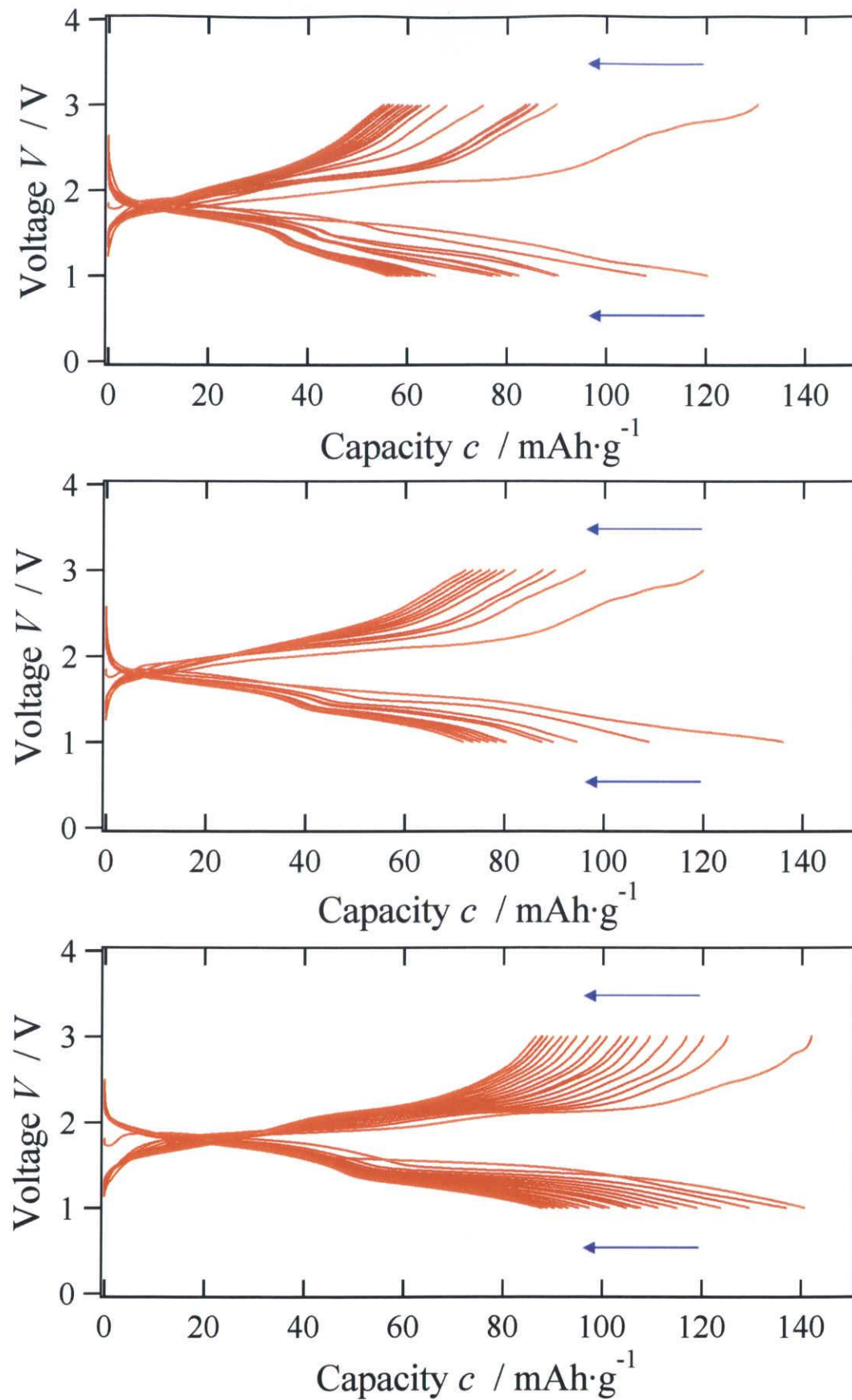


Fig. 3-5 $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$ / $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_{0.75}\text{P}_4$ / Al-Li の充放電曲線
 乳鉢混合(上)、ボールミル混合(中)、最適化ボールミル混合(下)

3-2 電極材料の探索(※硫化物電極材料は除く)

合成した thio-LISICON($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$)が電解質として機能する事が分かったので、それに適した電極材料の探索を行った。リチウム二次電池の電極に応用できる材料はこれまでに多く報告されている。しかしながら有機溶媒系の電池に使われている材料が固体電解質に適しているとは限らない。全固体電池の電解質-電極界面は、有機溶媒系のそれと比較して接触表面積が限定され、イオン移動にともなう環境変化に対応しにくいいため、非常に不活性な状態であるといえる。固体電解質に適した電極材料の条件としては次のような事が挙げられる。

- ・電解質と反応しない ⇒ 副生成物が特性劣化に繋がってしまう。
- ・体積変化が少ない ⇒ 体積変化により、電極-電解質界面の接触が低下してしまう。
- ・界面抵抗が小さい ⇒ 電流密度が低下する。

今回探索を行った材料を Table 3-3 に示す。現行のリチウムイオン二次電池に使われている黒鉛材料や LiCoO_2 、大容量の期待ができる Si 材料・ SnSb ・ $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ 、また $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ や Co_3O_4 についても調べた。さらに硫化物電極材料についても行ったが、それは結果と考察項 3-3 以降に示した。

Table 3-3 探索を行った電極材料(硫化物電極を除く)

電極材料候補		特徴
黒鉛材料	KR	天然黒鉛・粒状
	MCMB	人工黒鉛・球状
	KS-6	人工黒鉛・粒状
Si 材料	Si	大容量・体積変化が大きい
	Si -C	Si の回りをカーボンでコーティング
LiCoO_2		現行のリチウムイオン二次電池の正極 サイクル特性良好
SnSb		Sn 合金・大容量
Co_3O_4		不均化反応
$\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$		Li_3N 系・大容量
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$		サイクル特性良好・平均電位が低い(1.65 V)

3-2-1 黒鉛材料の検討

黒鉛材料は理論容量が $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ と非常に大きく、リチウムの析出なしで充放電が可能、体積膨張率が 10 %以下、サイクル寿命が長い、電極電位がリチウム金属に近い(vs. Li 0.07~0.23 V)などの点で負極材料として非常に優れており、現行のリチウムイオン二次電池の負極材料として利用されている。

今回は 3 つの黒鉛材料(MCMB、KR、KS-6)について試してみた。それぞれの材料の特徴を Table 3-4 に示す。

Table 3-4 検討した黒鉛材料

	天然 or 人工	形状	大きさ
KR	天然	粒状	2 μm
MCMB	人工	球状	25 μm
KS-6	人工	粒状	1 μm

電極合剤作製はボールミルではなく乳鉢による混合を 10 分行った。ボールミルによる混合には、ボール表面に特定の混合種が偏って付着してはがれず、残った混合物の組成比が仕込み比からずれるという欠点がある。今回、ボールミル混合の場合、黒鉛材料はボールやポートに付着せず、一方の $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ のみが付着した。このことから混合比が狂ってしまう可能性があったので、乳鉢混合を選択した。黒鉛材料： $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ ：Acetylene black = 50：50：10 (wt%)で乳鉢混合(10 min)した合剤を正極に、Li / Al 合金を負極に、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ を電解質に用いた全固体電池を作製し、定電流充放電測定を行った。電流値 100 μA 、終始電圧 0.01-2.00 V、測定は放電から開始した。その充放電曲線を Fig. 3-6 に示す。尚、KS-6 については何度か作製を試みたが、すべて短絡してしまい、成功しなかった。KS-6 の形状は少し針状になっており、それが電解質の間、もしくは電解質と PET 管の隙間を貫通、短絡に繋がってしまったものと考えられる。KR、MCMB 共に初回放電では 0.2 V 付近でプラトーを描き、初回放電容量はそれぞれ約 $165 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、約 $220 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 得られたが、初回充電以降は KR、MCMB 共に $20 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下の容量しか得られず、サイクル劣化が非常に目立った。 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ と同じ thio-LISICON である $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 系固体電解質では、黒鉛材料を電極に用いた際、充放電反応により固体電解質が還元され、Si-Li 合金が生成され、充電反応が進行しなくなるという報告がある(高田さんの論文より)。今回も同様に Ge-Li 合金が生成され、結果としてサイクル劣化に繋がったと考えられ、Ge を含んでいる $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ に黒鉛材料を適応する事は困難であることがわかった。

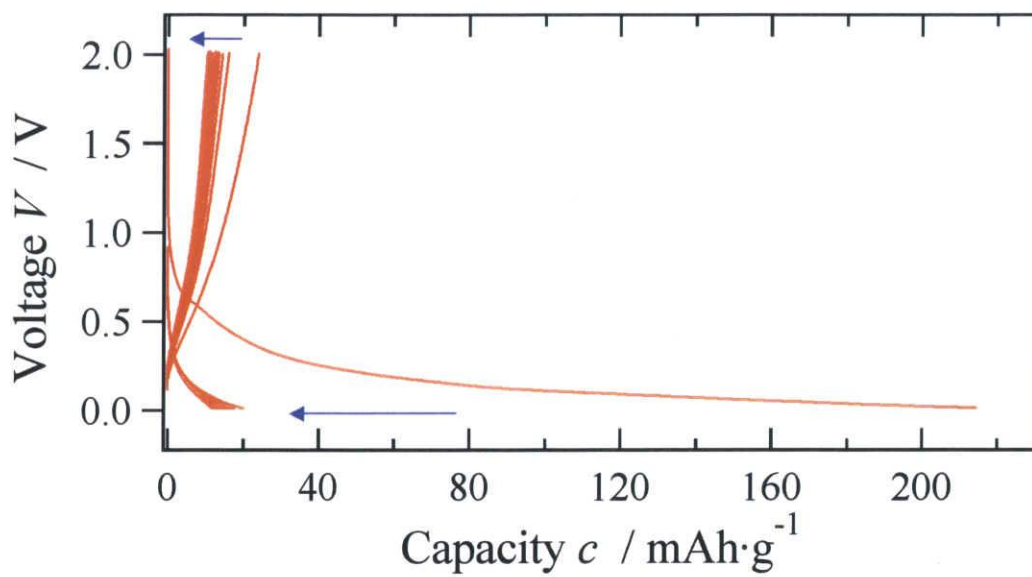
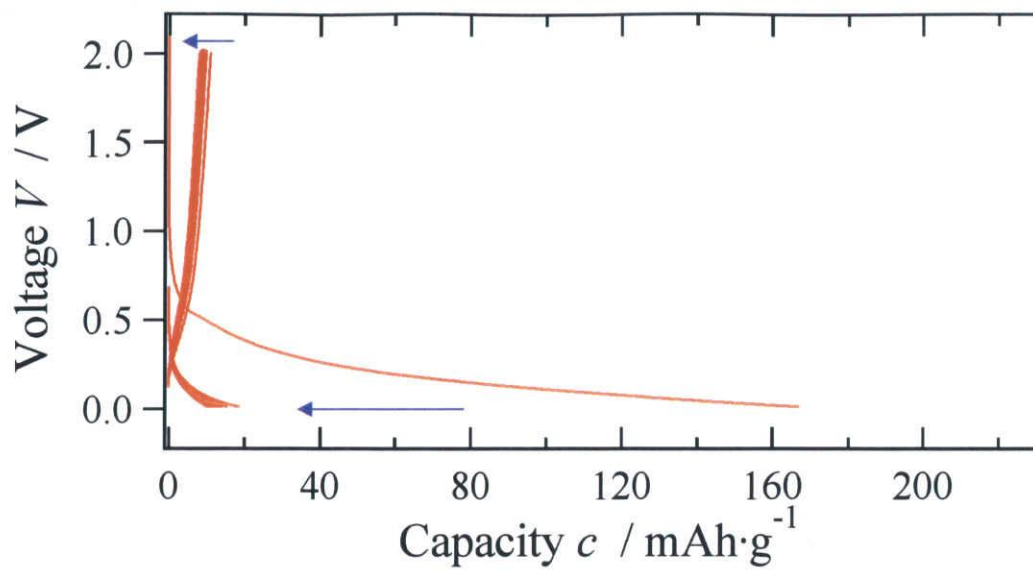


Fig. 3-6 黒鉛材料 / $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ / Al-Li の充放電曲線
KR(上)、MCMB(下)

3-2-2 シリコン材料の検討

Si は安価で軽量、且つ高容量であり優れた電極材料である。Si の理論容量は $\text{Li}_{25}\text{Si}_{15}$ において $4010 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ と非常に大きく、黒鉛電極の 10 倍以上の容量を有している。今回は Si と Si-C について試してみた。Si-C は Si の回りを炭素材料でコーティング処理したものであり、導電率を上げ、サイクル性を向上させる効果がある。

Si 材料 : $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$: Acetylene black = 50 : 50 : 10 (wt%) でボールミル混合 (240 rpm、30 min) した合剤を正極に、Li / Al 合金を負極に、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ を電解質に用いた全固体電池を作製し、定電流充放電測定を行った。電流値 $100 \mu\text{A}$ 、終始電圧 0.01-2.00 V、測定は放電から開始した。その充放電曲線を Fig. 3-7 に示す。Si は放電の開始と共に 1 V 付近から緩やかに電位が低下し、0.15 V 付近でプラトーが現れ、容量約 $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ で初回放電は終了した。その後の充電では全く容量は得られず、電池として機能しなかった。Si-C では初回放電の挙動は Si と非常に良く似ており、容量は $600 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上と Si より大きかった。また初回充電容量は約 $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、2 サイクル目以降は容量 $70 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下であった。カーボンコーティングによる特性の向上は見られたが、それでもサイクル劣化が目立つことから、電極として用いるのは難しいと考えられる。Si 材料の充放電に伴う体積膨張は 297 % と非常に大きいことから、この激しいサイクル劣化の原因は Si 材料の体積変化による可能性が高い。初回放電の際に Si 材料が体積膨張し、界面抵抗が大きくなったために、初期充電以降の容量劣化に繋がったと思われる。よって、体積変化の大きい Si 材料は全固体電池の電解質には適していないと言える。

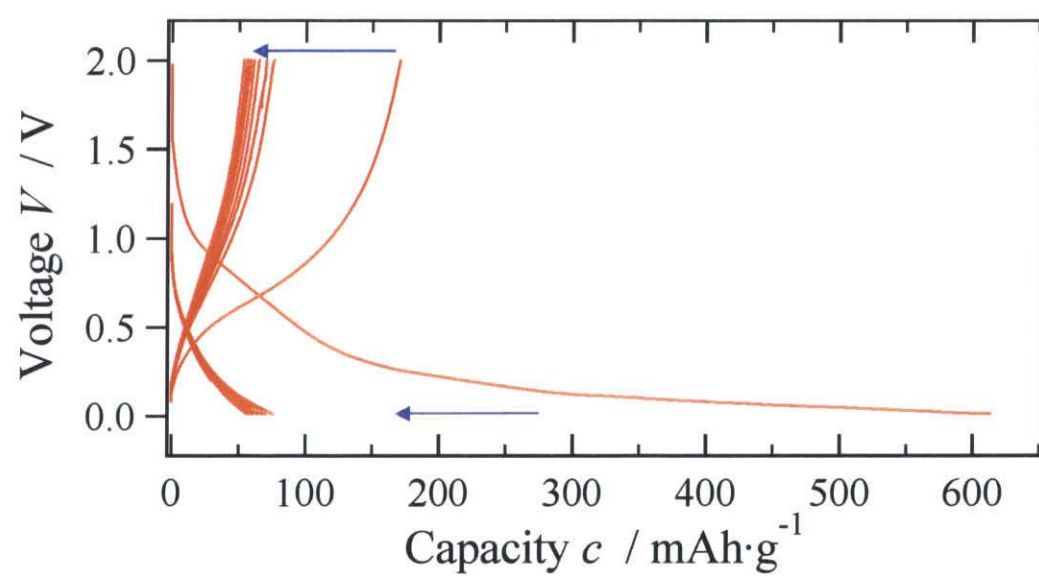
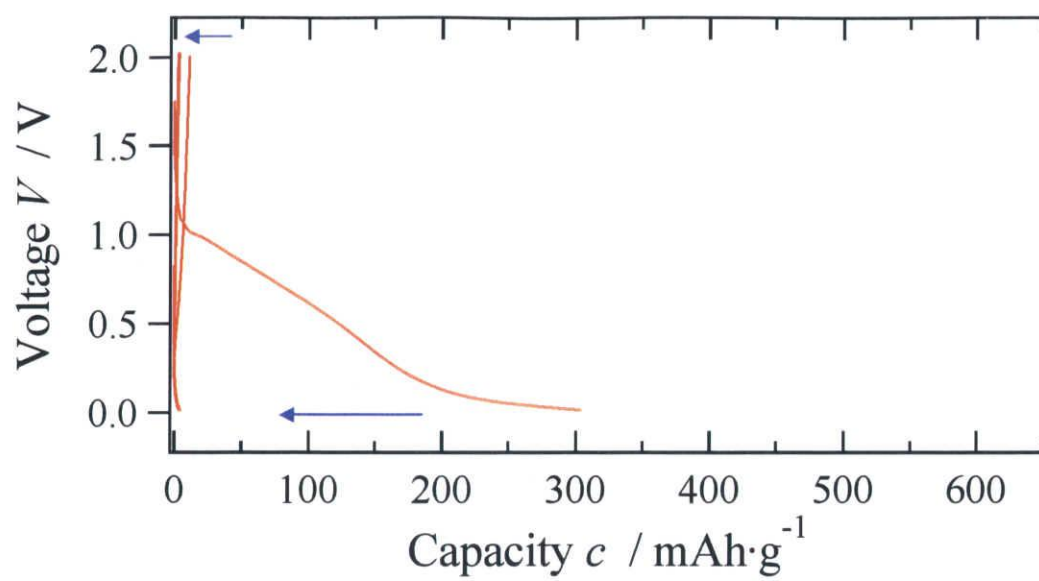


Fig. 3-7 Si 材料 / $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ / Al-Li の充放電曲線
Si(上)、Si-C(下)

3-2-3 コバルト酸リチウムの検討

LiCoO_2 は容量約 $140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ で、高い作動電位(3.9 V)を持ち、合成のしやすさ、取り扱いやすさなどから、多くのリチウムイオン二次電池の正極材料として用いられる。 LiCoO_2 は層状構造であり、インターカレーション反応をする代表的な物質である。充電により層間からリチウムが抜け、放電により再び層間にリチウムが挿入される。充放電による結晶構造の変化がほとんどないために、優れたサイクル特性が期待できる。

$\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 : \text{Acetylene black} = 60 : 40 : 10 \text{ (wt\%)}$ で乳鉢混合(10 min)もしくはボールミル混合(240 rpm、30 min)した合剤を正極に、Li / Al 合金を負極に、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ を電解質に用いた全固体電池を作製し、定電流充放電測定を行った。電流値 $100 \mu\text{A}$ 、終始電圧 3.0-4.2 V、測定は充電から開始した。その充放電曲線を Fig. 3-8 に示す。ボールミル混合で作製した電極合剤を用いた場合、初回充電容量は約 $60 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 得られたが、その後の放電以降は全く容量が得られなかった。これはボールミルにより LiCoO_2 の層状構造が壊れてしまい、インターカレーション反応が進行しなくなったのが原因と考えられる。よって、 LiCoO_2 電極合剤を作製するときは、乳鉢混合で行わなければならない。乳鉢混合で作製した電極合剤を用いたときは、ボールミル混合の際と充放電挙動が異なった。初回充電は 4 V 付近でプラトーが現れて、容量約 $70 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。初回放電は 4 V 付近から徐々に電圧が低下していき、容量約 $60 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ で終了した。2 サイクル目以降、容量は $50 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下に低下したが、充放電挙動は 1 サイクル目とほぼ同じであることから、 LiCoO_2 のインターカレーション反応が正常に進行していると考えられる。

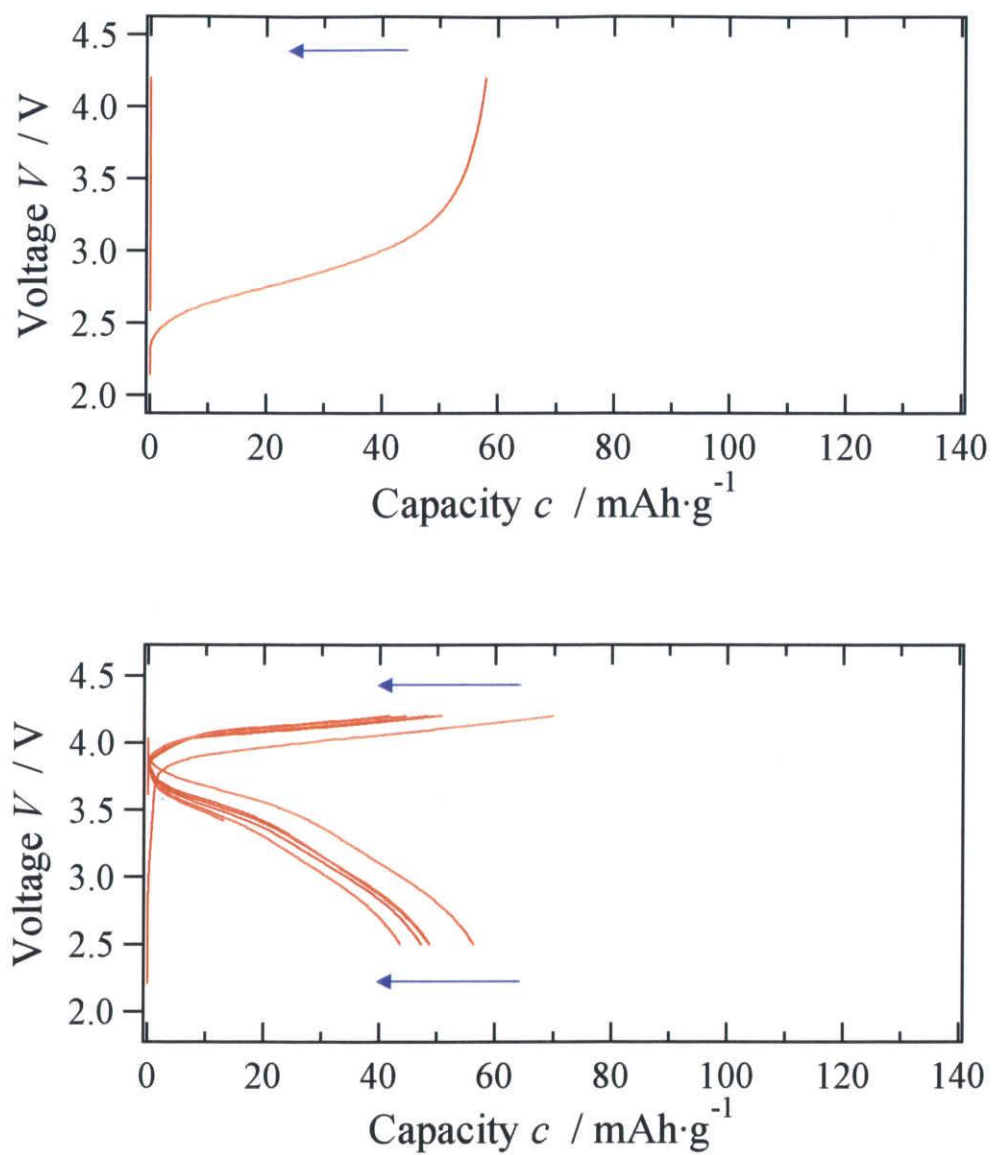


Fig. 3-8 LiCoO_2 / $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ / Al-Li の充放電曲線
ボールミル混合(上)、乳鉢混合(下)

3-2-4 スズ・アンチモン合金の検討

スズはリチウムとの合金化反応により、グラファイトの数倍から数十倍の容量を示すことが知られている。しかしながら充放電に伴う体積変化が激しいために、サイクルが進んだときの容量劣化が顕著であった。この体積変化を軽減するために作られたのが、SnSb 合金である。

SnSb : $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$: Acetylene black = 50 : 50 : 10 (wt%) でボールミル混合 (240 rpm、30 min) した合剤を正極に、Li / Al 合金を負極に、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ を電解質に用いた全固体電池を作製し、定電流充放電測定を行った。電流値 100 μA 、終始電圧 0.01-2.00 V、測定は放電から開始した。その充放電曲線を Fig. 3-9 に示す。初回放電容量は約 650 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ に対して、初回充電容量は約 300 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ と不可逆容量が大きかった。2 サイクル目以降については、放電容量は少しずつ劣化したのに対して、充電容量は約 220 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ とほぼ一定であった。このことから実際に可逆反応が可能な容量は約 220 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、それ以上にリチウムを反応させても元に戻らないのではないかと考えられる。放電の終始条件を容量 200 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ に設定すれば、安定したサイクルが得られるかもしれない。

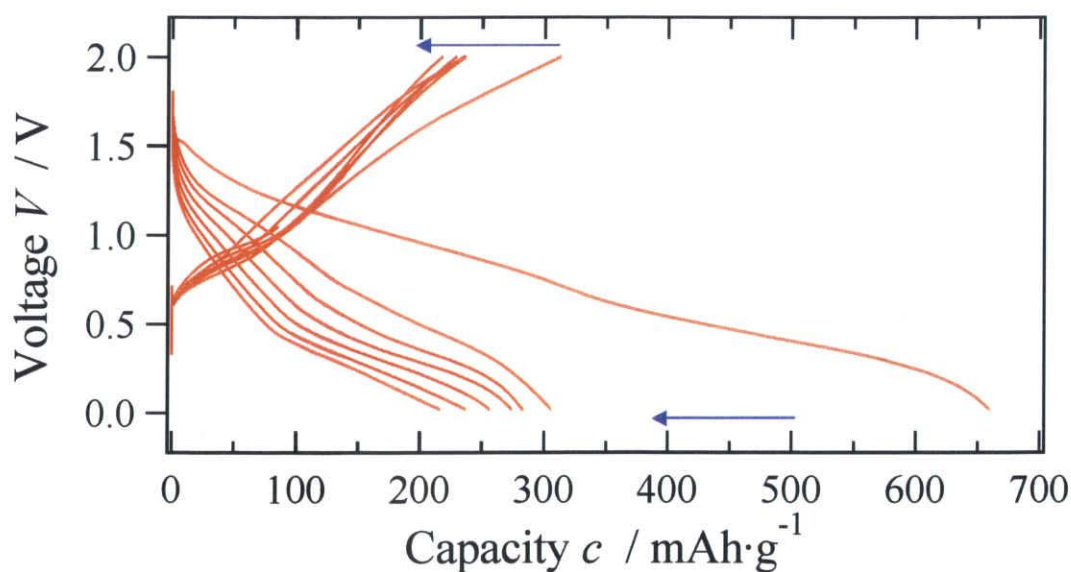


Fig. 3-9 SnSb / $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ / Al-Li の充放電曲線

3-2-5 四酸化三コバルトの検討

Co_3O_4 は付均化反応の代表的な物質である。尚、インターカレーション反応と付均化反応については序論項 1-3-2 に詳しく記した。粒子表面の化学種が充放電とともに変化する付均化反応は、変化した表面相をも Li が移動しなくてはならない全固体電池において、特に不利な電極反応と予想される。しかしながら、インターカレーション反応を大きく上回る容量は魅力であり、 Co_3O_4 の還元により生ずる Li_2O が Li 移動を阻害しなければ、非常に有望な電極材料である。有機溶媒系電池では Co_3O_4 の微粒子において非常に大きな容量を有することが報告されており、今回は $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 系全固体電池への応用でもその性能を発揮できるかを確かめた。

$\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 : \text{Acetylene black} = 50 : 50 : 10$ (wt%) でボールミル混合 (240 rpm, 30 min) した合剤を正極に、 Li / Al 合金を負極に、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ を電解質に用いた全固体電池を作製し、定電流充放電測定を行った。電流値 $100 \mu\text{A}$ 、終始電圧 $0.00\text{--}3.00\text{V}$ 、測定は放電から開始した。その充放電曲線を Fig. 3-10 に示す。放電の進行と共に徐々に電圧が低下していき、容量約 $650 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ で初回放電は終了した。初回充電も同様に緩やかに電圧が上昇し、容量約 $450 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。黒鉛材料や Si 材料と比べて不可逆容量は小さかったが、サイクルするに連れ、容量が小さくなっていった。今回は混合比や混合方法の最適化を行っていないが、粒子の回りか徐々に反応が進んでいく不可逆反応であることを考慮すると、粒子の大きさや混合状態を最適化により、サイクル特性を改善できる可能性はあるだろう。

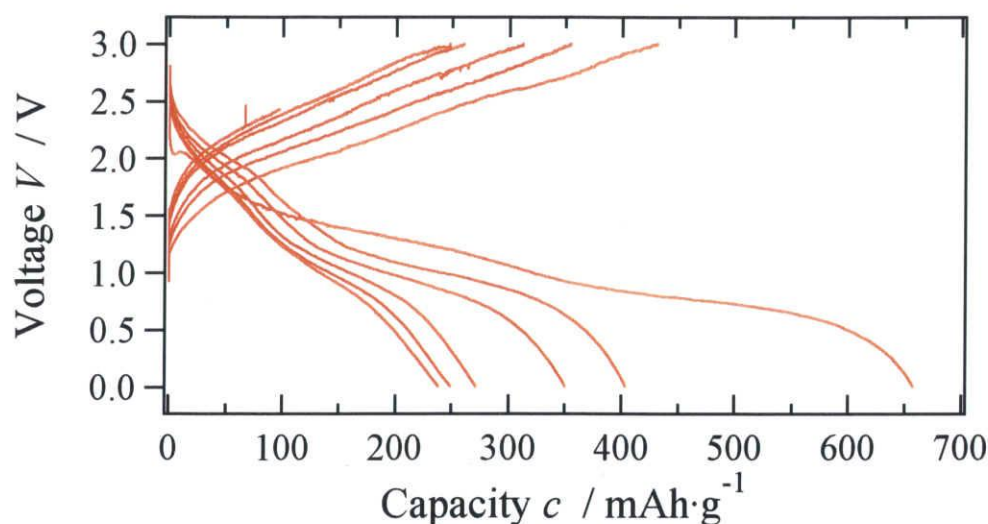


Fig. 3-10 $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 / \text{Al-Li}$ の充放電曲線

3-2-6 リチウム遷移金属窒化物の検討

新負極材料の開発の中で注目されたのがリチウム遷移金属窒化物 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$) である。リチウム遷移金属窒化物は、 Li の挿入脱離に関して優れた可逆性を示し、 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ を正極に用いたフルセルにおいては、2.8 V と、高い電位を示すことが報告されており、リチウム二次電池用負極として大いに期待されている。その中でも $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ の充放電容量は、理論容量 $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ である黒鉛負極に対して $800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ と高い水準を有する。しかし、黒鉛負極に比べてサイクルにともなう容量劣化が激しい。また、初回充放電効率が悪く、コバルトは高価で貴重な存在であるなどの問題から、これに代わる優れた負極材料となるリチウム遷移金属窒化物が検討されている。今回はコバルトの一部を安価な Cu に置き換えた $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ について検討した。尚、この材料を電極に用いた液系電池の充放電測定結果を Fig. 3-11 に示した。

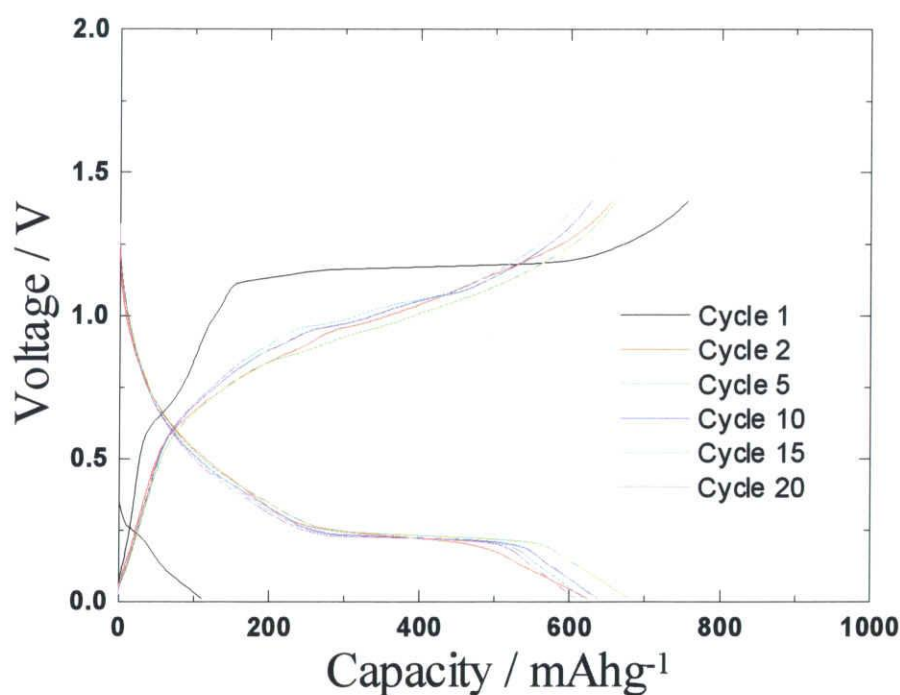


Fig.3-11 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N} / \text{LiClO}_4\text{-EC-DME} / \text{Li}$ の充放電曲線
Ikeda Haruka 2005 年度卒業論文より引用

3-2-6a $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ の合成

$\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ は市販されている材料ではないため固相反応による合成を試みた。出発物質に Li_3N (Aldrich chemical)、Co powder(99.0 %、ナカライテスク株式会社)、Cu powder(99.99 %、高純度化学株式会社)を用いた。化学量論比で秤量し、メノウ乳鉢で 20 分混合した後、直径 12 mm のペレッターで 200 kgf/cm^2 の力で加圧成型した。厚さ 1 mm の銅箔で作製したケースに入れ密封し、20 分間真空に引いた後、窒素雰囲気下 700°C で 12 時間焼成した。合成フローチャートを Fig. 3-12 に示す。焼成した試料をメノウ乳鉢で 10 分間粉碎した後、X 線回折測定を行い、目的の $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ が合成出来ているかを確認した。合成した試料の X 線回折図形を Fig. 3-13 に示す。このデータより、 34° 付近に不純物のピークが見られ、これは酸化リチウムのピークであると思われる。焼成の際に酸素が少し触れたのではないかと考えられる。しかし、他の不純物は見られず、目的の $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ が得られたと言える。よってこの $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ を用いて電池の作製を行った。

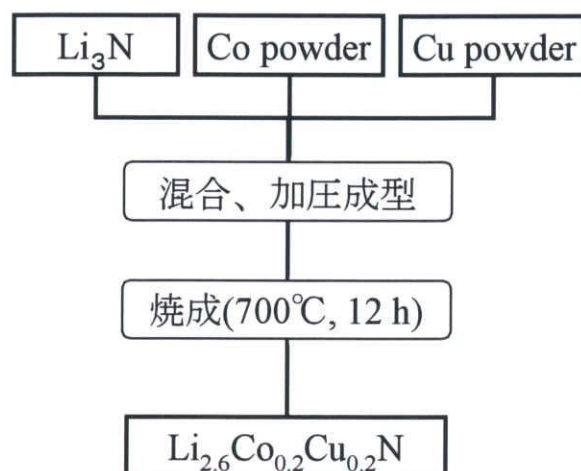


Fig. 3-12 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ 合成フローチャート

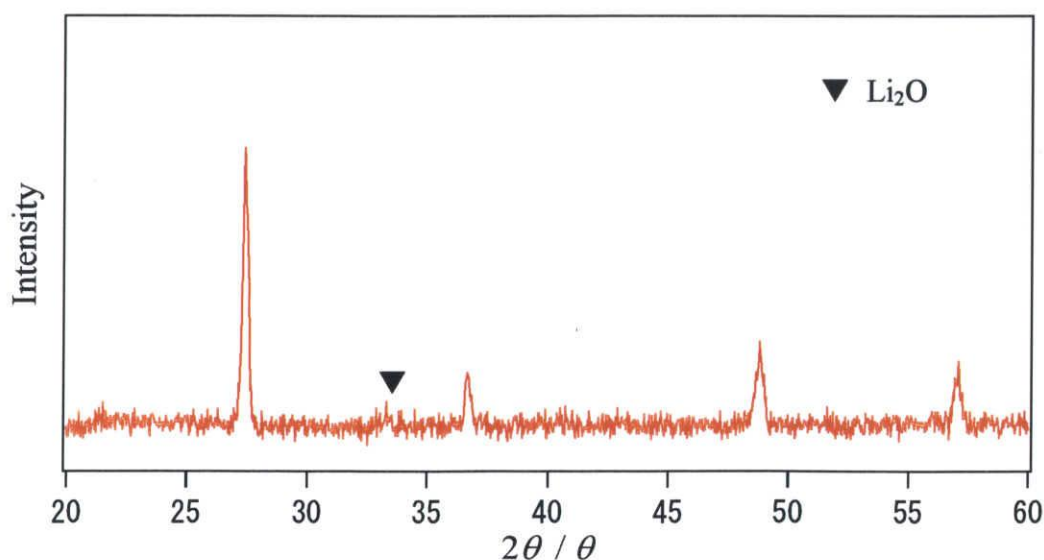


Fig. 3-13 合成した $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ の X 線回折図形

3-2-6b 正極材料に $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ を用いた全固体電池の作製

電極合剤($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、Acetylene black)の混合はボールミル混合(240 rpm、30 min)と乳鉢混合(15 min)の2通りで行った。また $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ と $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ の混合比を5通りに振り分けた。作製した電極合剤の混合比と混合方法を Table 3-5 に示す。作製した電極合剤を正極に、Li/Al 合金を負極に、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ を電解質に用いた全固体電池を作製し、定電流充放電測定を行った。電流値 100 μA 、終始電圧 0.01-3.00 V(乳鉢混合 0.01-2.00 V)、測定は放電から開始した。混合比を変化させた時の充放電曲線を Fig. 3-14 に示す。 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ の割合が小さくなるに伴い、容量は大きくなり、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N} = 40\%$ では初回放電容量が 1000 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。また $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N} = 50\%$ と 60% には、2.3 V 付近に他の混合比では見られないプラトーが表れた。そして、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N} = 30\%$ は他の混合比と比べて充放電挙動が異なっていた。容量とサイクル特性より、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N} = 40\%$ が最も適した混合比であると言える。次にボールミル混合と乳鉢混合を比較した充放電曲線を Fig. 3-15 に示す。乳鉢混合では初回充電の際に 1.2 V 付近にプラトーが表れた。しかし、2 サイクル目以降ではそのプラトーは見られなかった。この混合方法による充電挙動の違いを調べるために、充電前のボールミル混合後と乳鉢混合後の試料の X 線回折測定を行った。X 線回折図形を Fig. 3-16 に示す。乳鉢混合では $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ と $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ のピークがはっきりと見られるのに対して、ボールミル混合では $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ のピークは確認できなかった。尚、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ のみのボールミルでは X 線回折図形に変化は現れず、結晶構造は保たれることが明らかにしている。 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ のピークがブロードになっていることから、ボールミルにより $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ と $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ の反応が起こっていると考えられる。この反応が必ずしも電池特性の向上に繋がるとは言えないが、混合方法の重要性は確認できた。

Table 3-5 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ 電極合剤の混合条件

$\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N} : \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 : \text{Acetylene black (wt\%)}$	混合方法
70 : 30 : 10	ボールミル混合 240 rpm 30 min
60 : 40 : 10	
50 : 50 : 10	
40 : 60 : 10	
30 : 70 : 10	
50 : 50 : 10	乳鉢混合, 15 min

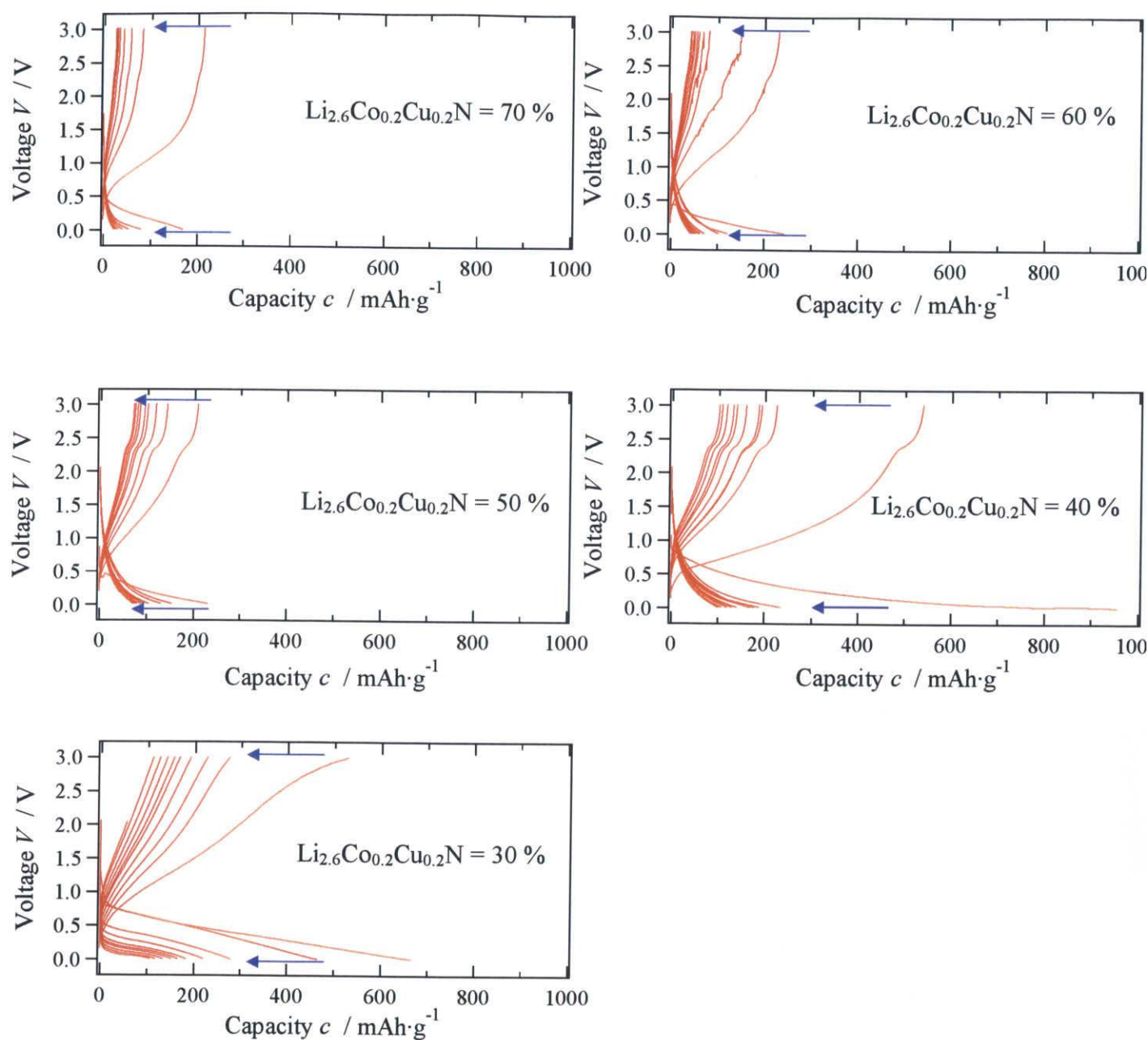


Fig. 3-14 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N} / \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 / \text{Al-Li}$ の充放電曲線
電極合剤中の $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ の割合による影響

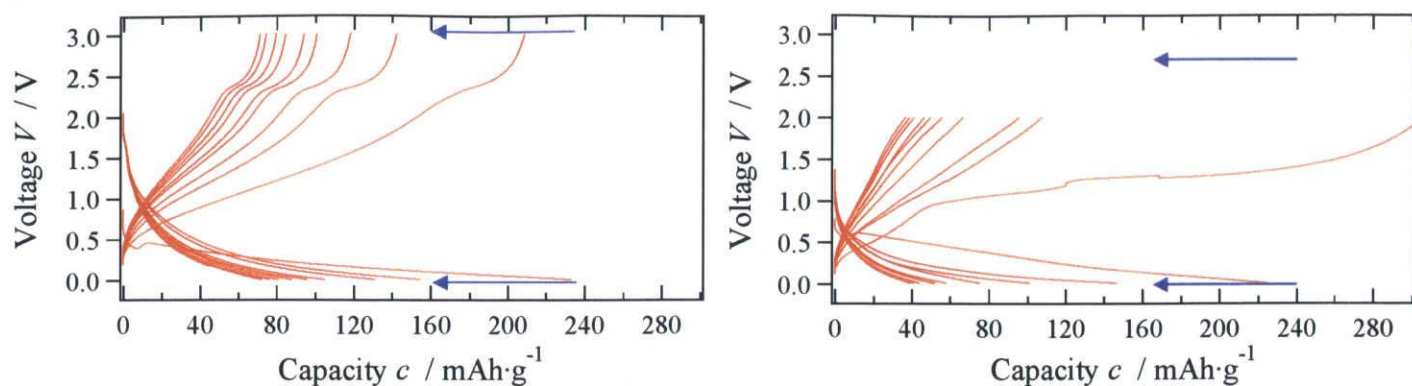


Fig. 3-15 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ / $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ / Al-Li の充放電曲線
ボールミル混合(左)、乳鉢混合(右)

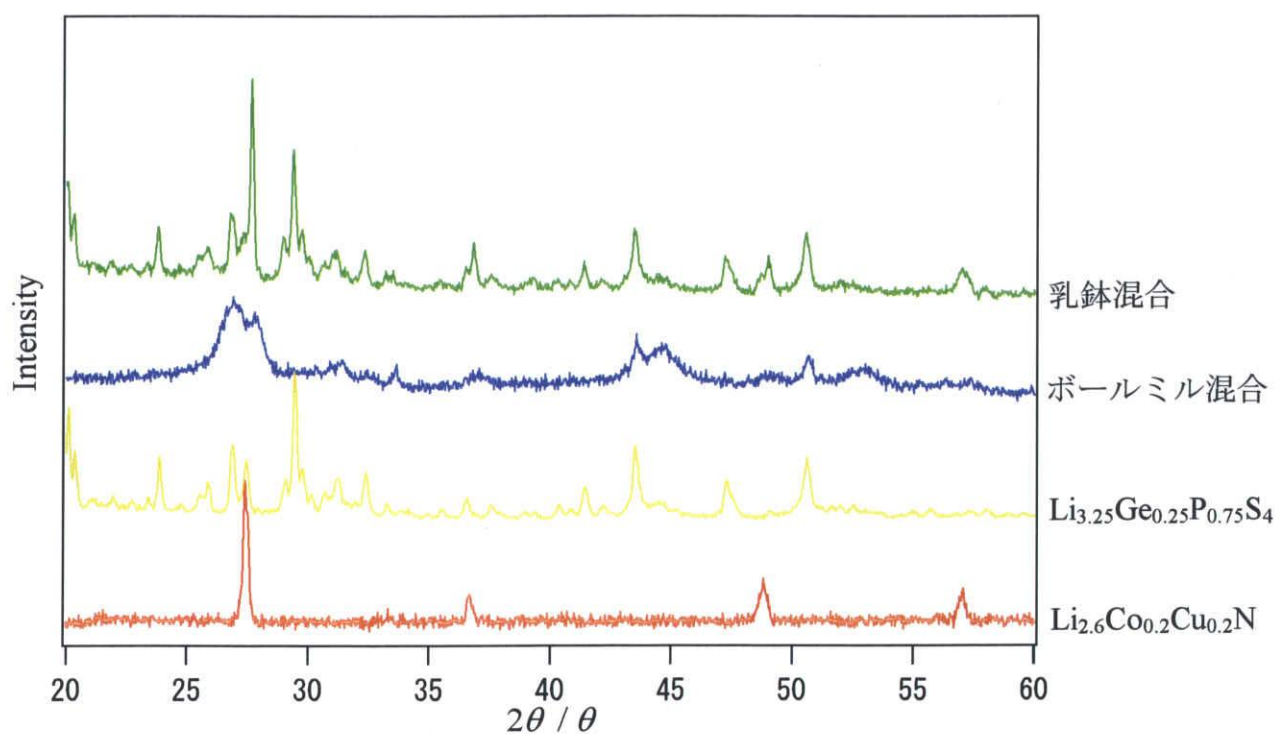


Fig. 3-16 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ 電極合剤の X 線回折図形

3-2-7 チタン酸リチウムの検討

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ はサイクル特性が良く、自己放電が少ない、過放電に対しても強いなどの特徴がある。また充放電反応で得られる容量は約 $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、これは 0.85 電子相当の反応である。問題は Li が挿入される反応では平均電位が 1.5 V(vs. Li/Li^+) であり、Li が脱離する反応では平均電位が 1.65 V であるために、負極・正極のどちらに用いても電位が低くなってしまう。しかしながら、Li 脱挿入にともなう体積変化が極めて小さい特徴をもつこの材料は、電極-電解質界面の劣化抑制に寄与すると考えられ、サイクルに伴う容量劣化の改善につながる可能性がある。本項では $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の全固体電池応用の可能性を調べた。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} : \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 : \text{Acetylene black} = 50 : 50 : 10 \text{ (wt\%)}$ でボールミル混合(240 rpm、30 min)した合剤を正極に、Li / Al 合金を負極に、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ を電解質に用いた全固体電池を作製し、定電流充放電測定を行った。測定条件は電流値 $50 \mu\text{A}$ 、終始電圧 0.5-2.5 V、測定は放電から開始した。その充放電曲線を Fig. 3-17 に示す。初回放電では 1.5 V 付近と 0.7 V 付近の二箇所プラトーが見られ、容量約 $280 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。それに対して、初回充電は 1.5 V 付近にプラトーが現れたが、容量は $50 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ と非常に小さく、不可逆容量が目立った。2 サイクル目以降の放電は初回放電と挙動が異なり、1.3 V 付近にプラトーが見られ、容量は $80 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下となった。また充電も同様に容量劣化していた。今回の実験では期待された容量劣化の抑制はみられなかった。これは初回の放電による界面状態の変化が体積変化によるものではないことを示すものかもしれない。

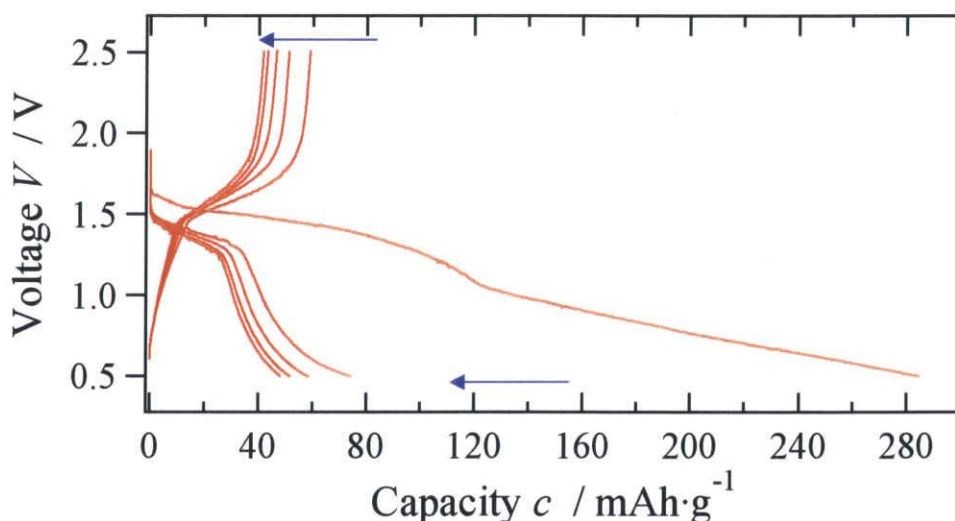


Fig. 3-17 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} / \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 / \text{Al-Li}$ の充放電曲線

3-2-8 電極探索のまとめ

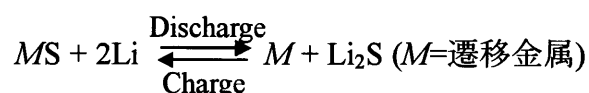
これまで探索を行った電極材料の容量とサイクル特性を Table 3-6 にまとめた。黒鉛材料、Si 材料、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に共通していた事は、初回放電容量は得られるが、充電の際の不可逆容量が非常に大きく、また 2 サイクル目以降は容量がほとんど得られない点である。この結果から初回放電の際に吸蔵されたリチウムが、充電の際にほとんど脱離していないことが分かる。これはリチウムの吸蔵により電極活物質の構造変化(アモルファス化、体積の急激な変化等)が発生し、これがイオンまたは電子の導電パスの遮断、集電体からの剥離等に結びつき、電極活物質の不活性化を引き起こしたためと考えられる。また Co_3O_4 もサイクルに伴う容量の劣化が目立った。 Co_3O_4 は不均化反応を起こす物質であるため、充放電反応による生成物がリチウムの移動を妨げ、結果として容量劣化に繋がっているのであろう。比較的良好なサイクル特性を示したのは LiCoO_2 と SnSb であり、容量面も考慮すると、今回探索を行った材料の中では SnSb が最も良い特性を示した。この大きな容量は SnSb とリチウムの合金化反応の特徴であり、また体積変化が抑えられた事がサイクル特性の改善に寄与したものと考えられる。

Table 3-6 探索を行った電極材料の容量とサイクル特性

電極材料候補		容量	サイクル特性
黒鉛材料	KR	△	×
	MCMB	△	×
Si 材料	Si	△	×
	Si -C	○	×
LiCoO_2		×	△
SnSb		○	△
Co_3O_4		○	×
$\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$		○	×
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$		△	×

3-3 硫化物電極の探索

前項で様々な電極材料の探索を行ったが、容量劣化が目立つ材料が多かった。これまで行った材料で最も良いサイクル特性を示したのは $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$ であった。このことから、硫化物電極は硫化物系固体電解質である $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ と相性が良いのではないかと考え、硫化物電極材料について探索を行った。今回は Ni_3S_2 , CuS , FeS , CoS の4種類について電池特性を調べてみた。探索を行った硫化物電極の種類と特徴を Table 3-7 に示した。これらの硫化物電極材料は充放電に伴い次式に示す反応を起こす。



M は遷移金属である Ni , Cu , Fe , Co である。これらの材料は有機溶媒系のリチウムイオン二次電池では、硫黄が有機溶媒の溶けてしまうために用いることは困難である。よって、これら硫化物材料を用いたリチウムイオン二次電池の報告はあまりされていない。

Table 3-7 探索を行った硫化物電極材料

探索を行った硫化物電極	特徴
Ni_3S_2	ニッケル硫化物 NiS は PEO 固体電解質において、200 サイクル後に容量 $540 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [11]
CuS	液系電池において 60 サイクルで容量 $175 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [12]
FeS	$\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ を用いた全固体電池において、15 サイクルで容量約 $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [13]
CoS	電池に用いられた報告はほとんどない コバルト酸化物は液系電池の電極材料として報告あり

3-3-1 硫化ニッケルの検討

NiS は PEO 固体電解質を用いた電池において、80 °C で 200 サイクル後も容量 540 mAh·g⁻¹ 以上を維持する報告がされている[11]。NiS は放電反応で Li と反応して Ni₃S₂ と Li₂S が生じ、さらなる放電の進行により最終的に Ni と Li₂S になる。この反応は可逆反応であり、充電反応の際に元の NiS に戻る。今回は Ni₃S₂ を出発物質として選択した。

Ni₃S₂ : Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄ : Acetylene black = 50 : 50 : 10(wt%) でボールミル混合 (240 rpm, 30 min) した合剤を正極に、Li / Al 合金を負極に用いたハーフセルを作製し、定電流充放電測定を行った。測定条件は電流値 100 μA、終始電圧 1.0-3.0 V、放電開始に設定した。その充放電曲線を Fig. 3-18 に示す。

初期電圧は約 2.2 V であり、1 サイクル目の放電に伴い電圧は一気に約 1.2 V まで低下したが、そこから緩やかなプラトーが現れ、容量約 140 mAh·g⁻¹ で放電は終了した。そして 1 サイクル目の充電では 2 V 付近でプラトーが現れ、容量は約 130 mAh·g⁻¹ であり、不可逆容量はこれまでの材料と比べ非常に小さかった。2 サイクル目以降の放電は 1.4 V 付近にプラトーが現れ、2 サイクル目のみ容量は約 150 mAh·g⁻¹ と少し増加したが、3 サイクル以降は少しずつ容量劣化していった。充電も同様に 2 サイクル目の容量は約 150 mAh·g⁻¹ と少し増加し、その後徐々に劣化していった。

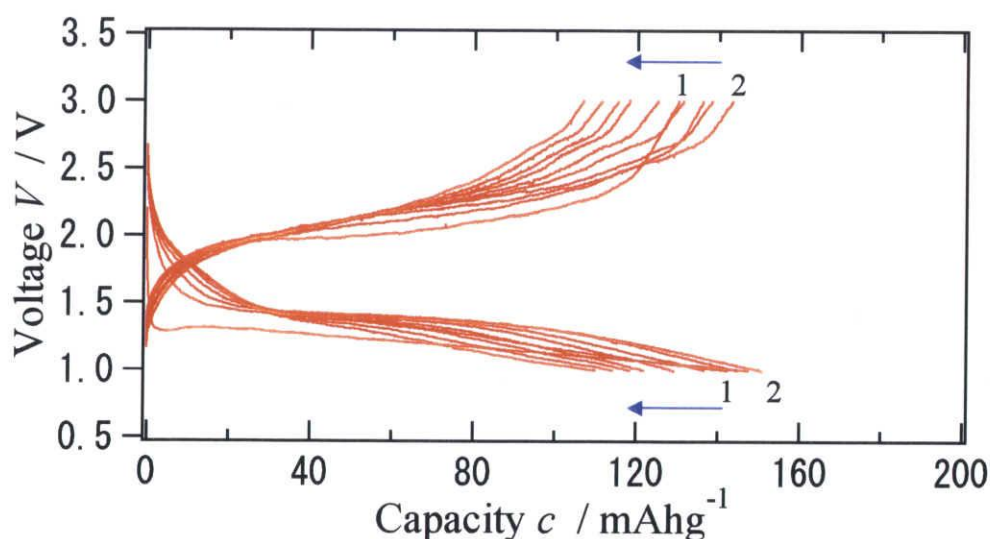


Fig. 3-18 Ni₃S₂ / Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄ / Al-Li の充放電曲線

3-3-2 硫化銅の検討

CuS は電極材料として、対極に Li、電解液に 1 M LiPF₆ + EC + 2EMC を用いた電池において、60 サイクルで容量約 175 mAh·g⁻¹ と報告されている[12]。

CuS : Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄ : Acetylene black = 50 : 50 : 10(wt%)でボールミル混合 (240 rpm, 30 min)した合剤を正極に、Li / Al 合金を負極に用いたハーフセルを作製し、定電流充放電測定を行った。測定条件は電流値 100 μA、終始電圧 1.0-3.0 V、放電開始に設定した。その充放電曲線を Fig. 3-19 に示す。測定の開始と共に徐々に電位が低下し、1.3 V 付近から別のプラトーが見られ、容量約 250 mAh·g⁻¹ で初回放電は終了した。初回充電は 2.1 V 付近にプラトーが見られ、容量約 300 mAh·g⁻¹ あった。初回放電容量よりも初回充電容量が上回ったことから、電極合剤を作製した段階で反応が放電側に少し進行していたことになる。2 サイクル目以降の放電では 1.3 V 付近からのプラトーは見られず、容量も低下した。また充電も同様に容量劣化が見られた。2 サイクル目以降では、放電で入った分のリチウムとほぼ同量のリチウムが充電で抜けており、充電容量が放電容量を上回ることとはなかった。

また CuS 電極合剤の X 線回折測定を行った。その X 線回折図形を Fig. 3-20 に示す。○で印したのが CuS、▼で印したのがステンレスセルの反射である。また 30°前後のピークは Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄ のピークであるが、低角度側に観測できなくなった Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄ の反射がいくつか見られることから、構造が変化したと考えられる。CuS のピークがボールミル前と比べて非常にブロードになっていることから、Li_{2.6}Co_{0.2}Cu_{0.2}N の際と同様に、ボールミル混合により CuS と Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄ がアモルファス化した可能性がある。また 53°付近に不純物のピークが見られることから、ボールミルによる反応が示唆される。Cu₄Mo₆S₈ や Li_{2.6}Co_{0.2}Cu_{0.2}N がアモルファス化により電池特性が向上したことから、CuS でも同様の効果が期待できるだろう。

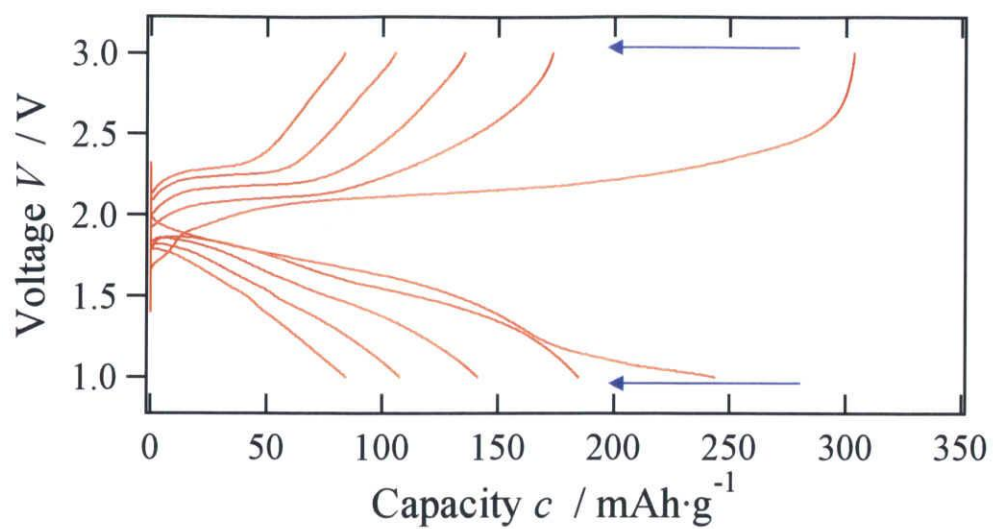


Fig. 3-19 $\text{CuS} / \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 / \text{Al-Li}$ の充放電曲線

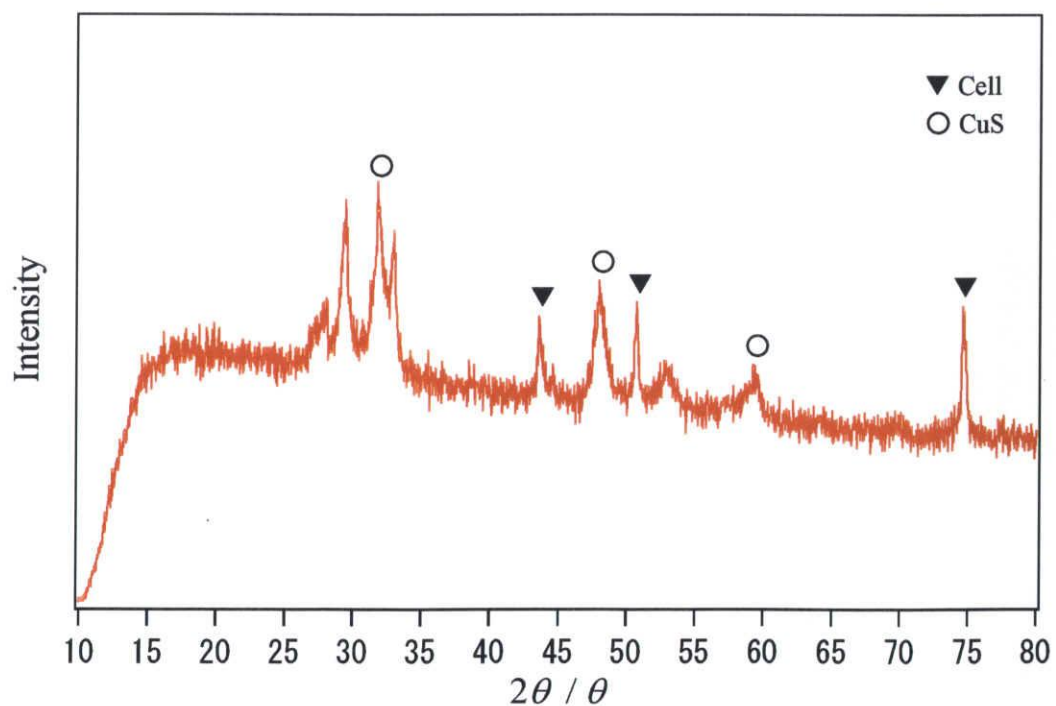


Fig. 3-20 CuS 電極合剤の X 線回折図形

3-3-3 硫化鉄の検討

安価な鉄を用いた硫化鉄は非常に魅力的な材料である。理論容量は FeS が $609 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 FeS_2 が $894 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ と非常に大きい。正極に LiCoO_2 、負極に FeS 、電解質に $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ を用いた全固体電池において、15 サイクルで容量約 $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ が報告されている[13]。

$\text{FeS} : \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 : \text{Acetylene black} = 50 : 50 : 10(\text{wt}\%)$ でボールミル混合 (240 rpm, 30 min) した合剤を正極に、 Li / Al 合金を負極に用いたハーフセルを作製し、定電流充放電測定を行った。測定条件は電流値 $100 \mu\text{A}$ 、終始電圧は $1.0\text{-}3.0 \text{ V}$ と $0.3\text{-}3.0 \text{ V}$ の二通り、放電開始に設定した。その充放電曲線を Fig. 3-21 に示す。

終始電圧 $1.0\text{-}3.0 \text{ V}$ の場合、初期電圧は 1.9 V であり、測定開始と共に電位が約 1.2 V まで低下し、 1.2 V 付近でプラトーを描きながら、容量約 $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ で放電は終了した。そして充電では 1.7 V 付近と 2.7 V 付近の二箇所でプラトーが見られ、容量約 $230 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ と放電容量よりも大きかった。2 サイクル目以降は放電・充電共に 1 サイクル目とは異なる挙動を示した。放電は緩やかに電位が低下し、 1.2 V 付近からは 1 サイクル目と同様のプラトーが現れたが、容量は劣化した。充電は途中までは同じ挙動を示したが、 2.7 V 付近のプラトーは現れず、放電同様に容量は劣化した。

放電終止電圧を 0.3 V まで引き伸ばすと、容量は非常に大きくなった。しかし、サイクルが進むと放電と充電の電位の開きが大きくなり、終始電圧 $1.0\text{-}3.0 \text{ V}$ の場合と比べて非常に分極が大きかった。以上の事から、容量・サイクル特性を向上させるためには、終始電圧を最適化する必要性がある。

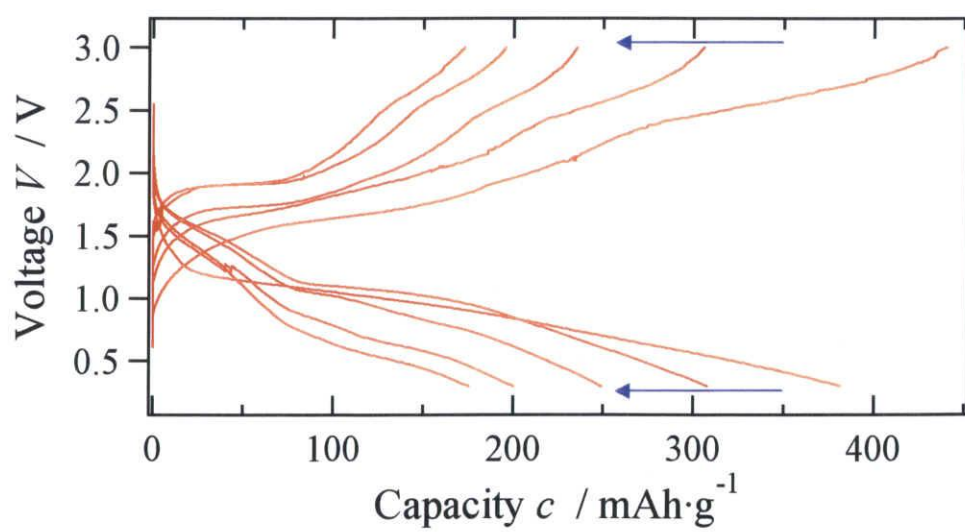
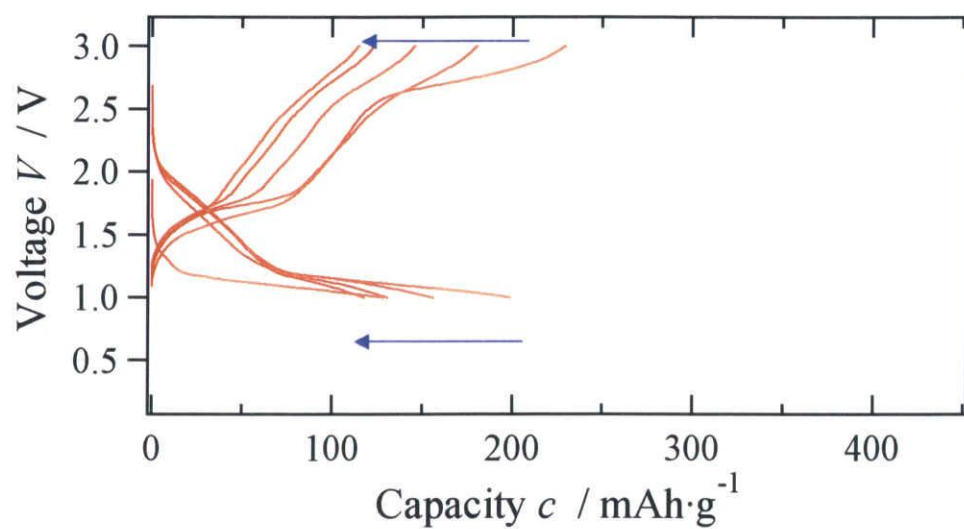


Fig. 3-21 **FeS** / $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ / Al-Li の充放電曲線
終止電圧 1.0-3.0 V(上)、0.3-3.0 V(下)

3-3-4 硫化コバルトの検討

コバルト系の酸化物は不均化反応によるリチウム吸蔵脱離を行い、有機溶媒系のリチウムイオン二次電池の電極に応用されている報告がある。しかし、硫化コバルトである CoS を電極に用いた報告はほとんど行われていない。多くのコバルト系材料が電極として優れた特性を示すために、 CoS を電極に用いた全固体電池を作製し、充放電特性を調べた。

$\text{CoS} : \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 : \text{Acetylene black} = 50 : 50 : 10$ (wt%) でボールミル混合 (240 rpm, 30 min) した合剤を正極に、 Li / Al 合金を負極に用いたハーフセルを作製し、定電流充放電測定を行った。測定条件は電流値 $100 \mu\text{A}$ 、終始電圧 $1.0\text{--}3.0 \text{ V}$ 、放電開始に設定した。その充放電曲線を Fig. 3-22 に示す。

放電の開始と共に電圧は約 1.1 V まで低下したが、その後 1.2 V 付近からプラトーを描き、容量約 $530 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ で放電を終了した。また初回充電は 1.8 V 付近に少しプラトーが見られるものの、容量約 $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ で非常に不可逆容量が大きかった。2 サイクル目以降の放電容量は 1 サイクル前の充電容量とほぼ等しいことから、充電で抜けた分のリチウムが放電で入っていると考えられる。

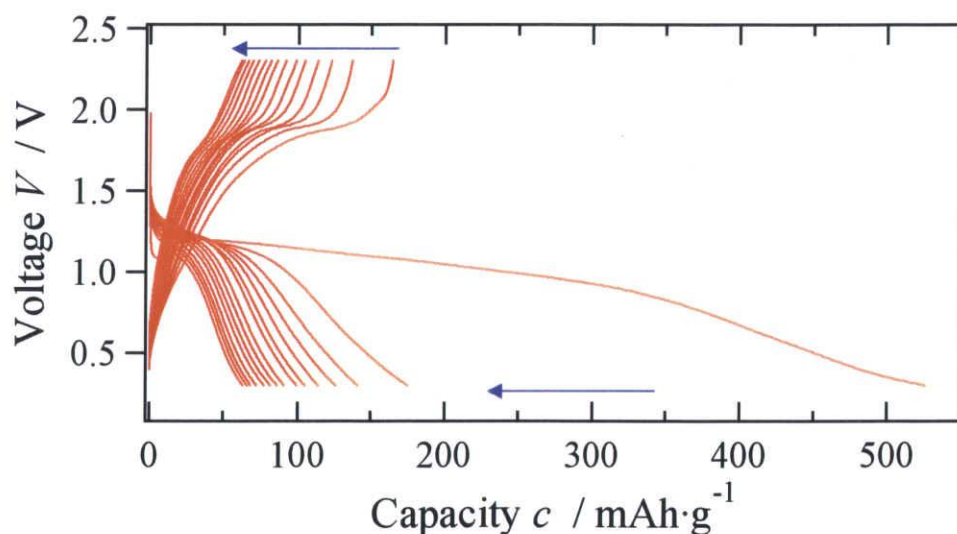


Fig. 3-22 $\text{CoS} / \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 / \text{Al-Li}$ の充放電曲線

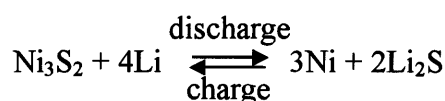
3-4 硫化物電極 Ni_3S_2

様々な電極材料の探索を行った結果、 Ni_3S_2 が容量約 $140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ で優れたサイクル特性を示した。 Ni_3S_2 の理論容量は約 $446 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、電池の作製方法を改善すればさらなる容量の増加が期待できる。 Co_3O_4 と同様の不均化反応により充放電が進行すると考えられる Ni_3S_2 では放電時、 Li_2S が表面を覆った状態で Li イオン導電パスを維持することが重要であり、そのような電極、電解質の混合方法が容量減少を解決する鍵となるであろう。ここでは Ni_3S_2 電極の電極状態の最適化を目的としてさまざまな混合方法を試み、その反応メカニズム解明を目指した。また Ni_3S_2 については遷移金属に安価な材料である Ni を用いている点も魅力である。このニッケル硫化物の実用化には硫化物の大量合成を視野に入れた硫化物合成システムの構築も必須となる。本項では硫化物固体電解質を合成したのと同じ合成手法を Ni_3S_2 合成に最適化することも試みた。

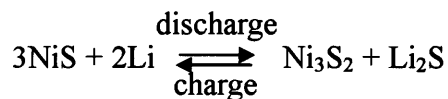
(Ni_3S_2 の電極内反応)

Ni_3S_2 の反応機構は不均化反応(序論項 1-3-2)である。不均化反応の最大のメリットは容量が大きいことである。インターカレーション反応は層間にリチウムが入るために、空孔の数以上のリチウムを挿入する事ができない。それに対して不均化反応では粒子の表面から徐々に反応が進行していくために、大きな電気化学容量が期待できる。しかし、リチウムの挿入脱離による結晶構造の変化が少ないインターカレーション反応よりサイクル特性は悪く、それを克服する事が非常に重要である。

Ni_3S_2 は充放電に伴い次の反応を起こす事が報告されている。



放電の際に Ni_3S_2 と Li が反応して Ni と Li_2S になり、充電時に元の Ni_3S_2 と Li に戻る可逆反応である。またさらなる充電により、次の反応を起こす。



Ni_3S_2 を Li_2S 存在下で充電すれば、 Ni_3S_2 の還元が起こり、 NiS になる。 NiS を電極に用いることができれば、高電位での充放電と容量の増加が期待できる。

3-4-1 Ni_3S_2 の合成と同定

$\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ と同様にガスフロー式石英管を用いた合成を試みた。 Ni_3S_2 の合成フローチャートを Fig. 3-23 に示す。出発物質として Ni(Nilaco, 99.99%)、S(ナカライテスク株式会社, 99.9%)を用いた。アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で秤量し、アルミナ乳鉢と乳棒で約 15 分混合した後、ペレット形成した。作製したペレットをカーボンポットに入れ、ガスフロー式石英管の中に組み込み、アルゴンフロー条件下で焼成した。焼成は 2.5 時間で 700°C まで昇熱し、12 時間保持した後、5 時間かけて自然冷却した。焼成の際にガスフローによる S の流失を補うために、S を 5 % 過剰に混合した。焼成した試料をメノウ乳鉢で粉砕した。粉砕した試料は部分的に金属光沢があった。試料の粉末 X 線回折測定を行い、目的の Ni_3S_2 が出来ているかを確認した。その X 線回折図形を Fig. 3-24 に示す。▼で印をつけたピークは測定の際に用いたステンレスセルの反射である。得られたピークから出発物質である Ni や S のピークは観測できず、目的の Ni_3S_2 の合成に成功した。よって、合成した Ni_3S_2 を用いて全固体電池の作製を行った。

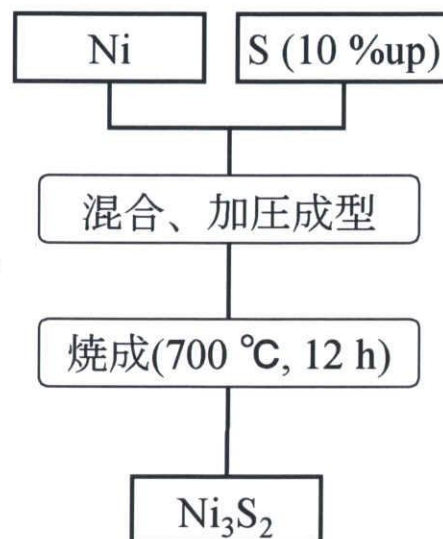


Fig. 3-23 Ni_3S_2 の合成フローチャート

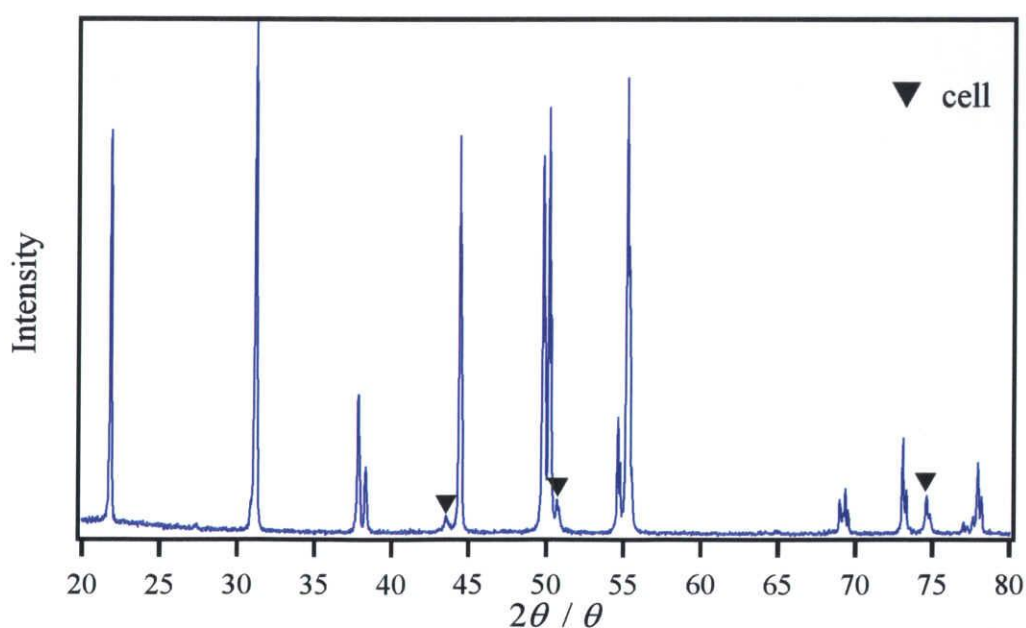


Fig. 3-24 合成した Ni_3S_2 の X 線回折図形

3-4-2 混合条件による影響

Ni_3S_2 の充放電反応は不均化反応である。不均化反応では、粒子の表面から中心に向かって反応が進行していくため、同一粒子内に二相混合領域と単相領域が常に存在する状態である。即ち、粒子が小さいと粒子全体が Ni と Li_2S になってしまうが、粒子が大きいと表面は Ni と Li_2S であり、中心部は Ni_3S_2 となる。混合方法や混合時間は粒子の大きさに大きく影響を与えるので、混合条件を最適化することは重要である。

混合条件の影響を調べるために、混合比は $\text{Ni}_3\text{S}_2 : \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 : \text{Acetylene black} = 60 : 40 : 5(\text{wt}\%)$ に固定した。乳鉢混合 10 分、ボールミル混合(240 rpm)30 分と 12 時間で作製した。混合条件を Table 3-8 に示した。混合後の電極合剤の状態を調べるために X 線回折測定を行った。その X 線回折図形を Fig. 3-25 に示す。○で示したのが Ni_3S_2 、▼で示したのが測定用セル、残りが $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ のピークである。乳鉢混合では $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ のピークが確認できるのに対して、ボールミル混合を行うと $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ のピークはほとんど確認できなかった。これは $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ の時と同様にボールミルにより Ni_3S_2 と $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ が反応した可能性が考えられる。また 12 時間混合では Ni_3S_2 のピークは非常に小さくなり、全体的な反射も非晶質に見られるようなブロードなピークとなった。

この電極合剤を用いて、対極に Li / Al を用いたハーフセルを作製し、定電流充放電測定を行った。電流値 $100 \mu\text{A}$ 、終始電圧 $0.3\text{--}2.3 \text{ V}$ 、測定は放電から開始した。混合条件を変化させたときの充放電曲線を Fig. 3-26 に示す。乳鉢混合では放電の開始と共に 1.2 V 付近から緩やかに電圧が低下し、初回放電容量は約 $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。しかし、初回充電以降は容量 $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下となり、サイクル劣化が目立った。それに対してボールミル混合(30 min)では初回の放電挙動は乳鉢混合と類似であるが、初回放電の際に乳鉢混合ではほとんど見られなかった 1.5 V 付近にプラトーが現れ、結果としてサイクル特性が大幅に改善され、15 サイクル後でも容量 $250 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上を維持した。サイクル特性向上の要因はボールミルによる Ni_3S_2 と $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ の反応と乳鉢混合より粒子が細かくなった事が考えられる。ボールミル混合(720 min)では初回放電容量が $600 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上と非常に大きかった。これは長時間のボールミル混合により粒子が非常に細かくなり、電極の反応面積(表面積)が増えたために、反応性が上がり、結果として容量の増加に繋がったと考えられる。しかし、初回容量は大きいものの、サイクルを伴うに連れ徐々に容量は小さくなっていった。以上の事より、混合条件は充放電特性に大きく影響したことから、粒子の大きさが不均化反応においては非常に重要であると言える。 Ni_3S_2 電極合剤はボールミル混合(30 min)が最も良い混合条件であった。

Table 3-8 Ni₃S₂ 電極合剤の混合条件

混合比	混合方法	混合時間
Ni ₃ S ₂ : Li _{3.25} Ge _{0.25} P _{0.75} S ₄ : Acetylene black = 60 : 40 : 5(wt%)	乳鉢混合	15 min
	ボールミル混合 240 rpm	30 min
		720 min (12h)

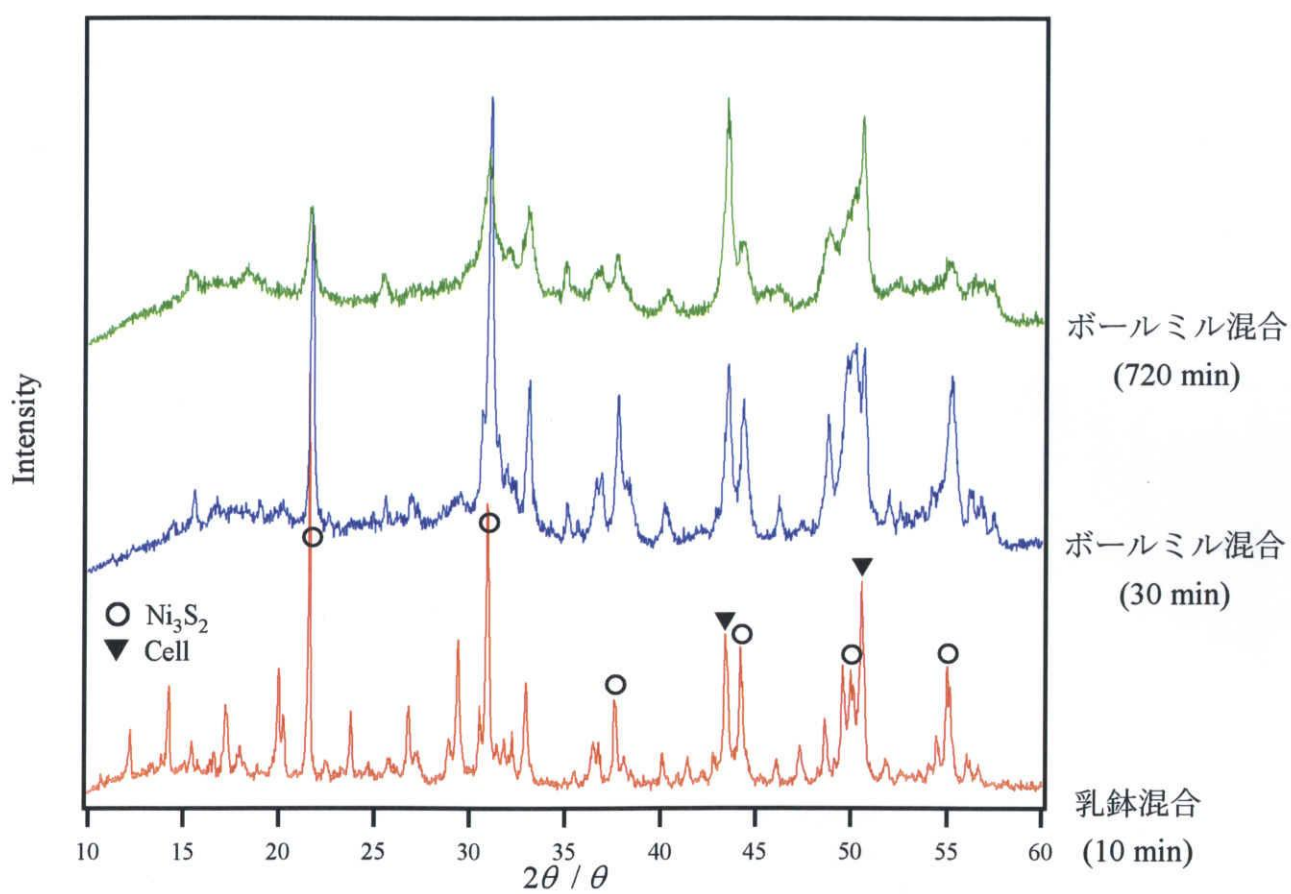


Fig. 3-25 X線回折図形
混合方法による Ni₃S₂ 電極合剤の混合状態

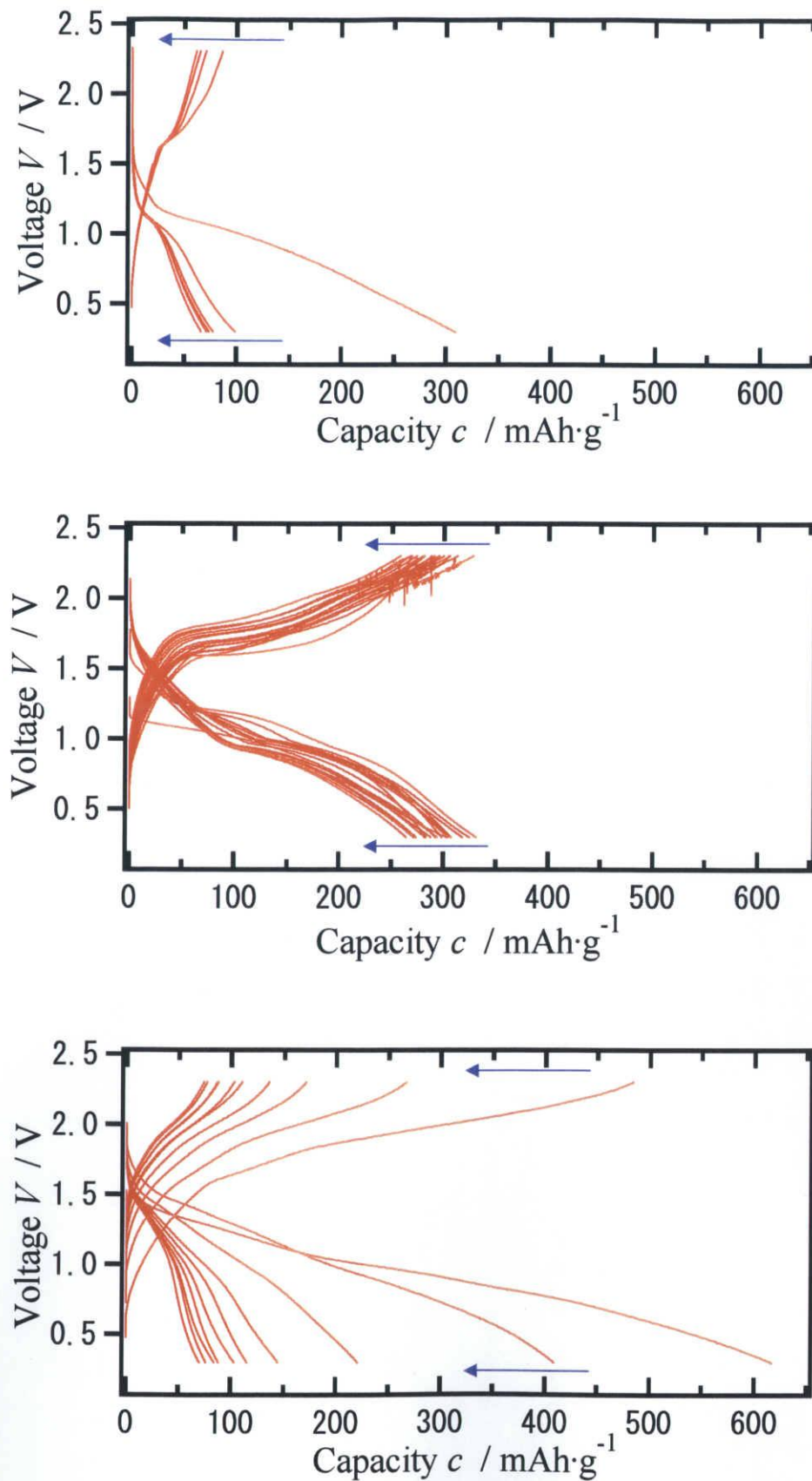


Fig. 3-26 Ni_3S_2 / $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_{0.75}\text{P}_4$ / Al-Li の充放電曲線
 乳鉢混合 10 min(上)、ボールミル混合 30 min(中)
 ボールミル混合 720 min(下)

3-4-3 混合比の影響

電極合剤内では Ni_3S_2 が電子を導く電子導電パスの役割であり、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ がリチウムイオンを導くリチウムイオン伝導パスの役割を果たしている。これらのパスがより網目状に絡み合っているのが理想的である。一方のパスが増えたことにより、もう一方のパスが途切れてしまったら電極として作動しなくなる。よってこれら 2 つのパスを確保するために混合比の最適化は必要不可欠である。

混合条件は先程の実験で最も良い特性を示したボールミル混合(240 rpm、30 min)で行った。電極合剤の混合比を $\text{Ni}_3\text{S}_2 : \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 = 50 : 50, 60 : 40, 70 : 30(\text{wt}\%)$ と変化させた。Acetylene black は 5 % (wt%) に固定した。電極合剤の混合比を Table 3-9 に示す。この電極合剤を用いて、対極に Li / Al を用いたハーフセルを作製し、定電流充放電測定を行った。電流値 100 μA 、終始電圧 0.3-2.3 V、測定は放電から開始した。電極合剤の混合比を変化させたときの充放電曲線を Fig. 3-27 に示す。どの混合比においても、初回放電は 1.2 V 付近から緩やかなプラトーを描いた。2 サイクル目以降の放電は 2.0 V 付近から徐々に電圧が低下していき、1.0 V 付近にプラトーが現れた。充電は 1.0 V 付近から電圧が上昇していき、1.7 V 付近でプラトーを描いた。 $\text{Ni}_3\text{S}_2 = 50\%$ と 60 % は非常に良いサイクル特性を示した。容量を比較すると、 $\text{Ni}_3\text{S}_2 = 50\%$ は約 200 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $\text{Ni}_3\text{S}_2 = 60\%$ は約 300 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。 $\text{Ni}_3\text{S}_2 = 70\%$ は他の 2 つと比較して、初回放電容量は約 450 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ と非常に大きかったが、サイクルに伴う容量劣化を他の 2 つと比べて大きかった。容量・サイクル特性より、 $\text{Ni}_3\text{S}_2 : \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 = 60 : 40(\text{wt}\%)$ が最適な混合比であると言える。

Table 3-9 Ni_3S_2 電極合剤の混合比

$\text{Ni}_3\text{S}_2 : \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 : \text{Acetylene black (wt}\%)$	混合方法
50 : 50 : 5	ボールミル混合 240 rpm 30 min
60 : 40 : 5	
70 : 30 : 5	

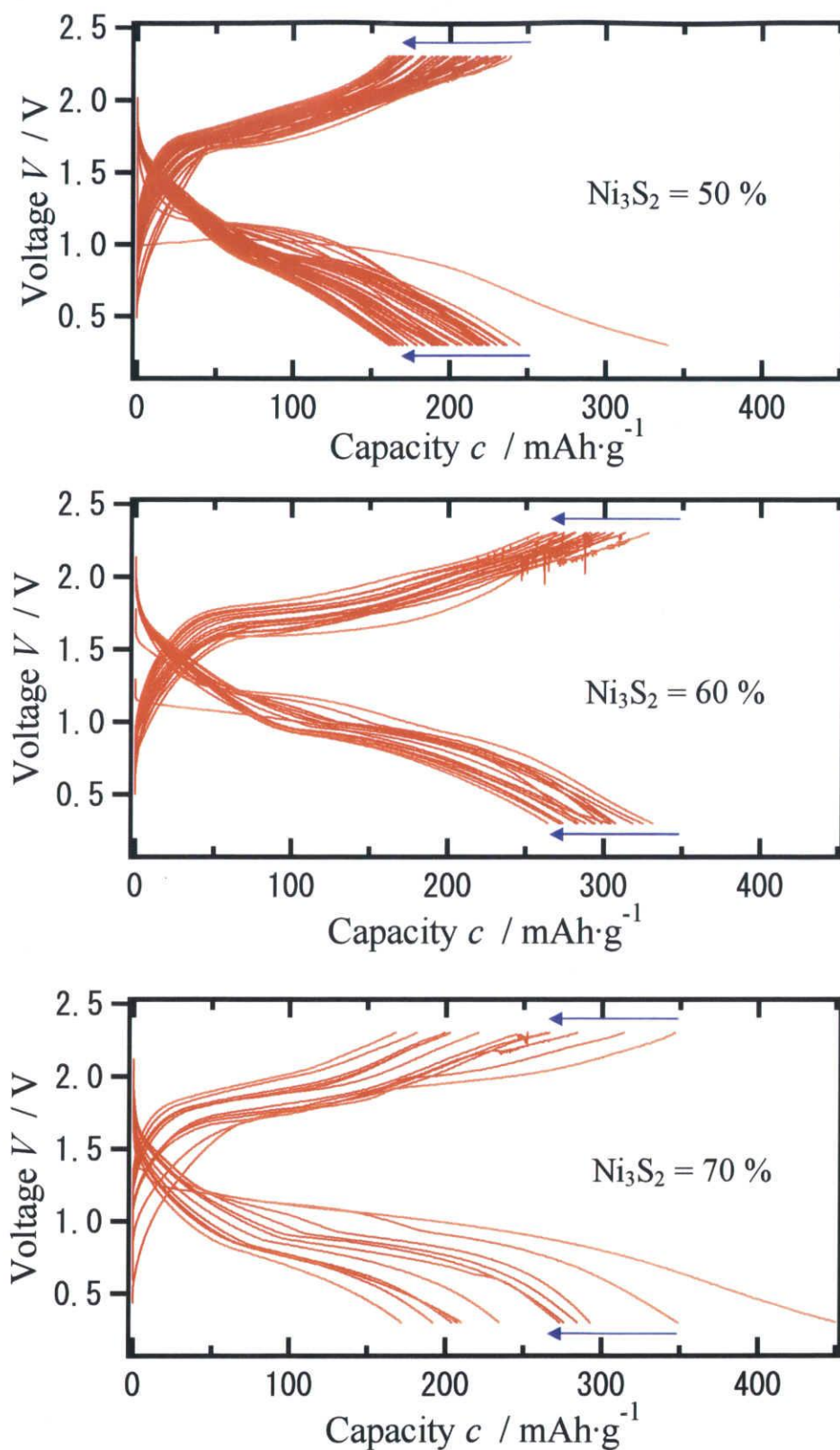


Fig. 3-27 Ni_3S_2 / $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_{0.75}\text{P}_4$ / Al-Li の充放電曲線
電極合剤中の Ni_3S_2 の割合を変化されたときの影響
 $\text{Ni}_3\text{S}_2 = 50\%$ (上)、 $\text{Ni}_3\text{S}_2 = 60\%$ (中)、 $\text{Ni}_3\text{S}_2 = 70\%$ (下)

3-4-4 混合条件と混合比のまとめ

混合条件による影響を Table 3-10 に、混合比による影響を Table 3-11 に纏めた。結果からも明らかなように、混合条件を変化させる事により、電池特性が向上した。特性向上の要因は、粒子の大きさの最適化とリチウムイオン伝導パス・電子導電パスの最適化が考えられる。混合時間を延ばせば粒子の大きさは小さくなる。粒子の表面から反応が進行する不均化反応を考えると、粒子が小さい程反応速度は速くなる。よって 12 時間混合では容量が非常に大きくなったのであろう。しかし、サイクル特性は非常に悪かった。良いサイクル特性を示すためには Ni_3S_2 が残っている必要があるのかもしれない。粒子が小さいと内部まで一気に Ni と Li_2S に変わるが、粒子が大きいと表面は Ni と Li_2S 、内部は Ni_3S_2 という状態となる。この状態がサイクル特性向上の要因の 1 つである可能性が考えられる。また反応が進み過ぎると多量の Li_2S が生成され、イオン導電性の悪い Li_2S が電極を覆ってしまい、電極の不活性化に繋がっているのかもしれない。また混合比を最適化することにより、リチウムイオン伝導パスと電子導電パスの確保を行った。以上より Ni_3S_2 電極合剤の作製方法は混合比 $\text{Ni}_3\text{S}_2 : \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 : \text{Acetylene black} = 60 : 40 : 5$ (wt%) でボールミルを用いて 12 時間混合が最適であると言える。

Table 3-10 Ni_3S_2 電極合剤の混合条件による影響

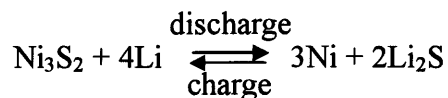
	乳鉢混合 10 min	ボールミル混合 30 min	ボールミル混合 720 min(12 h)
容量	△	○	◎
サイクル性	×	○	×

Table 3-11 Ni_3S_2 電極合剤の混合比による影響

	$\text{Ni}_3\text{S}_2 = 50 \%$	$\text{Ni}_3\text{S}_2 = 60 \%$	$\text{Ni}_3\text{S}_2 = 70 \%$
容量	△	○	◎
サイクル性	○	○	△

3-4-5 Ni_3S_2 電極合剤の充放電反応に伴う変化

これまでに述べたように、 Ni_3S_2 は充放電に伴い次式の反応が生じると言われている。



本当にこの反応が起こっているかを確認するために、測定前、放電後(0.3 V 付近)、充電後(2.3 V 付近)の電極合剤の X 線回折測定を行った。これらの測定には混合比 $\text{Ni}_3\text{S}_2 : \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 : \text{Acetylene black} = 60 : 40 : 5$ (wt%) でボールミル混合 (240 rpm 30 min) により作製した電極合剤を用いた。測定前、初回放電後、初回充電後の X 線回折図形を Fig. 3-28 に示す。上の充放電曲線の A・B・C は X 線回折図形の A・B・C に対応している。充電後と放電後の電極合剤は、充放電測定後の電池をペレットのまま取り出し、そのペレットの電極合剤側を測定したために、少し電解質($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$)の反射も見られる。測定前で▼で印を付けたピークが Ni_3S_2 、残りが $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ に対応している。放電後のパターンからは Ni と Li_2S と思われる反射が観測され、充電後からは再び Ni_3S_2 のピークが見られた。また 2.3 V までの充電では、 Ni_3S_2 がさらに還元された時に生じる NiS のピークは観測されなかった。

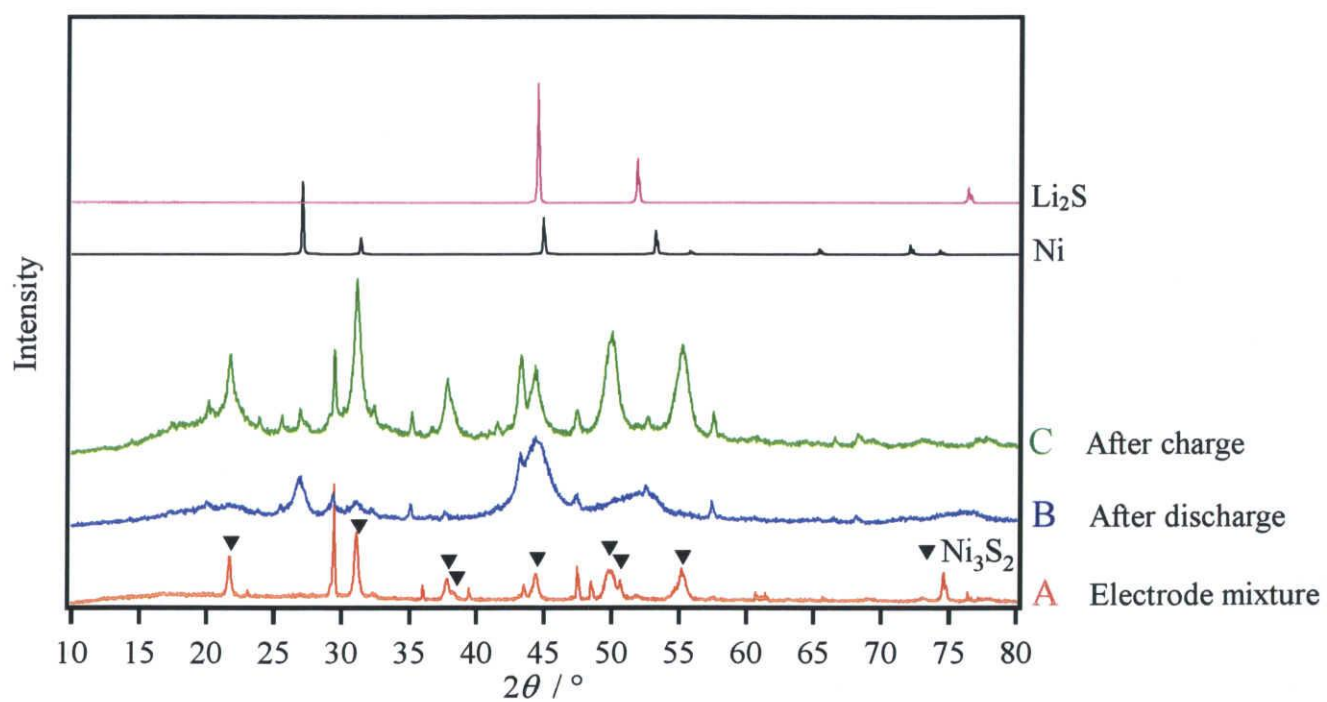
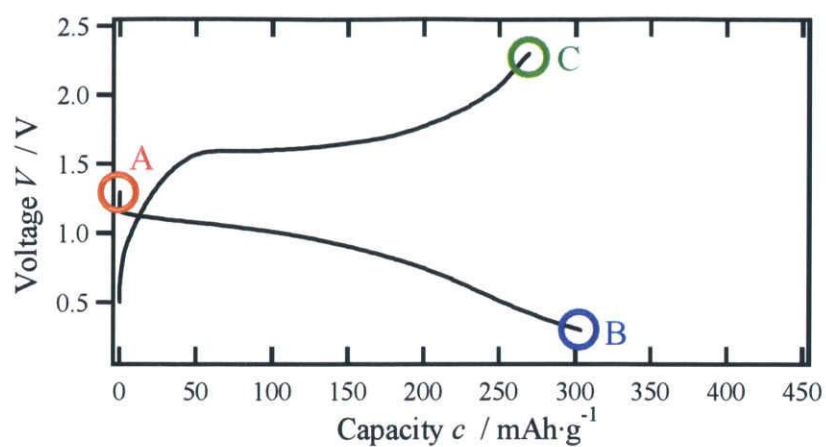


Fig. 3-28 X 線回折図形
 Ni_3S_2 電極合剤の充放電反応に伴う変化

3-4-6 NiS を用いた電池

Ni₃S₂ は還元により NiS になると報告されている。



出発材料に NiS を用いれば、さらなる高容量化や高電位での充放電が期待できる。混合比 NiS : Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄ : Acetylene black = 60 : 40 : 5(wt%) でボールミル混合(240 rpm 30 min)した合剤を正極に、Li / Al 合金を対極に用いた全固体電池を作製し、定電流充放電測定を行った。電流値 100 μA、終止電圧 0.3-2.3 V、測定は放電から開始した。NiS 電極合剤の充放電曲線を Fig. 3-29 に示す。青色で示したのが初回の放電曲線である。この放電曲線の 1.3 V 付近のプラトーは Ni₃S₂ が生成される反応、1.0 V 付近のプラトーが Ni と Li₂S が生成される反応に対応している。充電のプラトーが 1 つしかない事と、2 サイクル目以降 1.3 V 付近のプラトーがほとんど見られなくなった事から、2.3 V までの充電では NiS まで戻らないと考えられる。終始電圧を引き上げれば NiS まで戻る可能性は高いが、充電曲線が不安定になるために行わなかった。

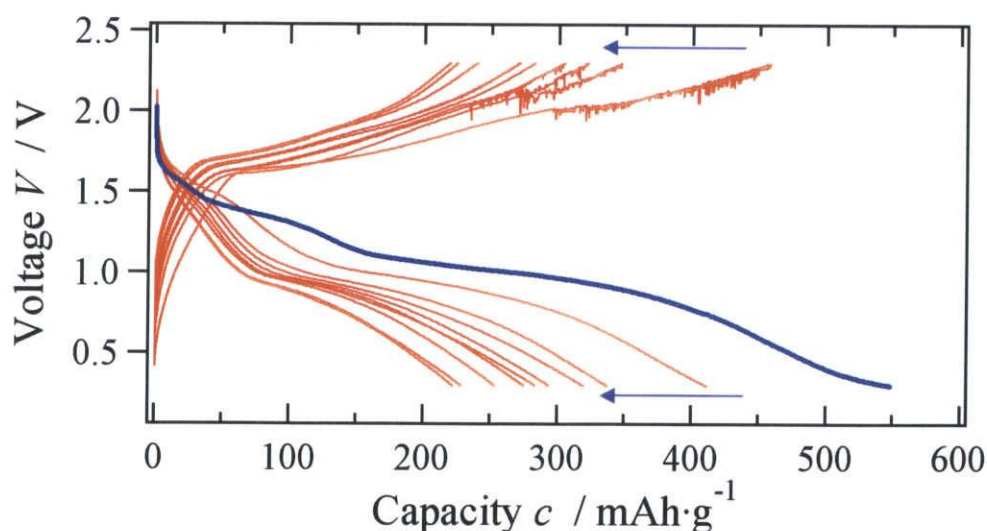


Fig. 3-29 NiS / Li_{3.25}Ge_{0.25}S_{0.75}P₄ / Al-Li の充放電曲線

3-4-7 放電後を再現した合剤(Li + NiS)を用いた電池

放電後の X 線回折測定より、 Ni_3S_2 電極では放電後に Ni と Li_2S が存在している事が分かった。よって、Ni と Li_2S を混合した合剤を用いて、同様の反応の再現を試みた。電極合剤は混合比 $\text{Ni} : \text{Li}_2\text{S} : \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 : \text{Acetylene black} = 25 : 25 : 50 : 5(\text{wt}\%)$ でボールミル(240 rpm)を用いて 12 時間混合した。混合時間 30 分の合剤も作製したが、充放電をしても全く容量は得られなかった。Ni + Li_2S 合剤を正極に、Li / Al 合金を負極に用いて全固体電池を作製し、定電流充放電測定を行った。電流値 100 μA 、終始電圧 0.3-2.3 V、測定は充電から開始した。Ni + Li_2S 合剤の充放電曲線を Fig. 3-30 に示す。1 サイクル目の曲線は青色で示した。結果として Ni_3S_2 電極の時と同様の挙動を得ることはできなかった。放電後の状態を再現したために、電位は 1 V 以下であるはずだが、実際は 1.7 V 近くあった。また初回充電容量が約 150 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であるのに対して、初回放電容量が約 650 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。これらの事から、ボールミル混合の段階である程度反応が進んでしまったと考えられる。Ni + Li_2S 合剤と Ni_3S_2 の充電後の状態を比較した X 線回折図形を Fig. 3-31 に示す。Ni + Li_2S 合剤は Ni と Li_2S のピークがはっきりと確認できるのに対して、 Ni_3S_2 の放電後ではピークがブロードになっていた。また Li_2S + Ni 合剤は不純物のピークもいくつか見られた。

これまでのデータで放電反応が進みすぎる、すなわち初回の放電容量が大きくなり過ぎると、その後のサイクル特性が激しく劣化する傾向があった。もしかすると可逆的な反応をするためには、 Ni_3S_2 が残っている必要があるのかもしれない。 Ni_3S_2 の表面から徐々に反応し Ni と Li_2S 変化していく付均化反応を考えると、粒子が小さいと粒子全体が一気に Ni と Li_2S になるのに対して、粒子が大きいと表面は Ni と Li_2S 、内部は Ni_3S_2 の状態になる。可逆反応を起こすためにはこの状態を維持する必要があるのかもしれない。また放電反応が進みすぎると大量の Li_2S が生成される。イオン導電率や電子導電率の悪い Li_2S がリチウムイオンや電子のパスを塞いでしまい、その結果としてサイクル劣化に繋がっている可能性が考えられる。

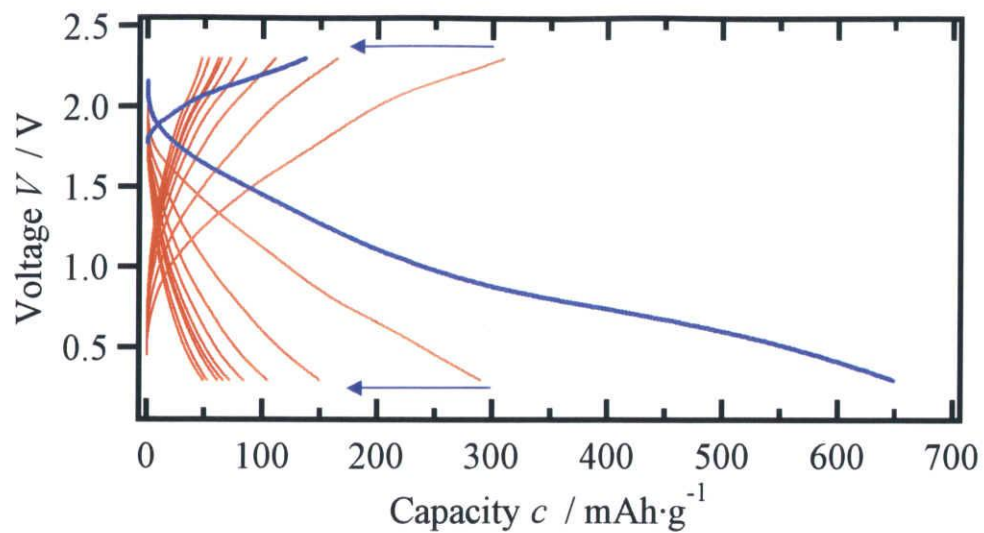


Fig. 3-30 $\text{Ni} + \text{Li}_2\text{S} / \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_{0.75}\text{P}_4 / \text{Al-Li}$ の充放電曲線

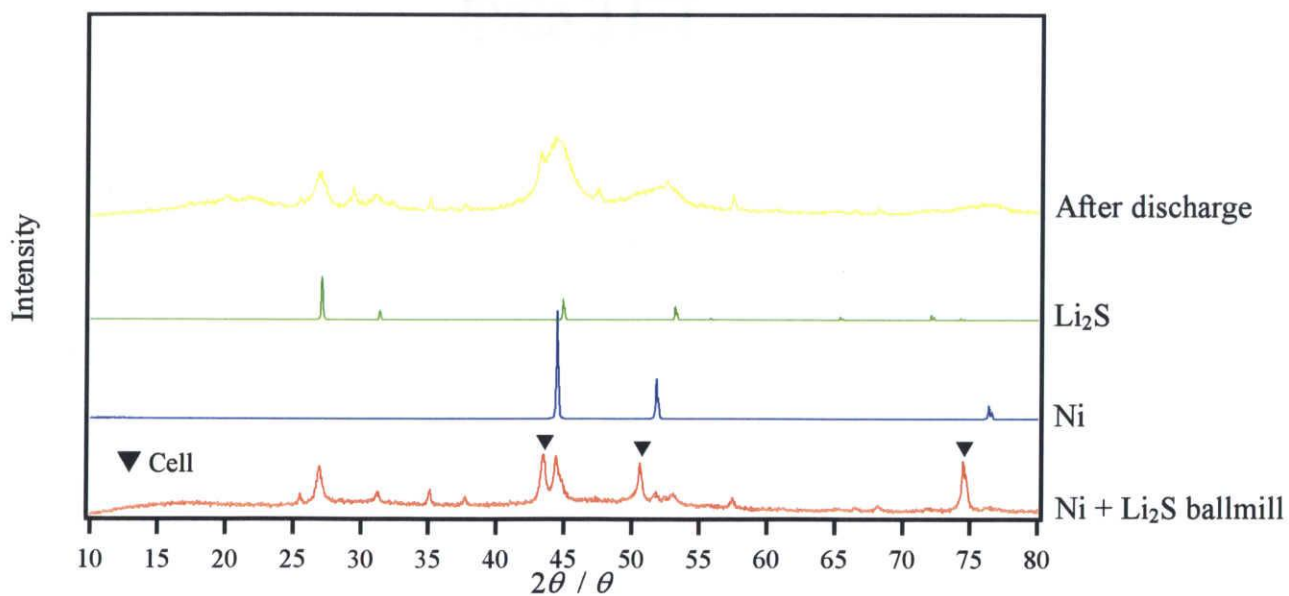


Fig. 3-31 $\text{Ni} + \text{Li}_2\text{S}$ 合剤の X 線回折図形

第 4 章

総括

ガスフロー石英管を用いた thio-LISICON 新規合成法において、 P_2S_5 を 10 % 過剰に混合する事で $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ の $x=0.75$ 、つまり目的とする $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ の合成に成功した。交流インピーダンス測定より、合成した $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ のイオン導電率は $2.23 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、murayama らによって報告されている値 $2.2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と非常に近かった。よって、ガスフロー式石英管を用いた合成法は、従来の合成法である真空封入法と同様の thio-LISICON を合成する事が可能であった。

また $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$ 合剤を正極、Li / Al 合金を負極、合成した $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ を電解質に用いた全固体リチウム二次電池において、容量 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ で 10 サイクル以上充放電可能であった。また電極合剤の混合方法において、乳鉢混合とボールミル混合では、充放電特性に大きな違いが現れた。優れた充放電特性を示したのはボールミル混合であり、ボールミル混合を行う事により $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ と $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$ が反応し、アモルファス化することによって、充放電特性の向上に繋がっているのだと考えられる。

$\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ に適した電極材料の探索を行った結果、黒鉛材料、Si 材料、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ などの多くの材料で初回充電での不可逆容量が目立った。この結果から、初回放電の際に吸蔵されたリチウムが、充電の際にほとんど脱離していない事が分かる。これはリチウムの吸蔵により電極活物質の構造変化が発生し、イオンまたは電子のパスの遮断に結びつき、電極活物質の不活性化を引き起こしたためと考えられる。

SnSb は比較的良好な電気化学特性を示した。大きな容量は SnSb とリチウムの合金化反応の特徴であり、また合金化によりサイクル性を抑えられた事がサイクル特性の改善に寄与しているのであろう。

硫化物電極の探索の結果、 Ni_3S_2 が他の電極材料候補に比べて、非常にサイクル劣化が少なかった。このときの容量は $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 前後であったが、 Ni_3S_2 の理論容量は $446 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、容量増加のために電極合剤の混合条件・混合比の最適化を行った。 Ni_3S_2 は不均化反応により充放電が進行する。放電の際に Ni_3S_2 と Li が反応して、Ni と Li_2S が生成し、充電の際に元の Ni_3S_2 に戻る可逆反応である。この反応は Ni_3S_2 電極合剤の充放電前後の X 線回折測定により確認した。充放電測定の際に、 Ni_3S_2 粒子が小さいと内部まで一気に反応が起き、多量の Ni と Li_2S が生成される。そのために容量は増加するが、サイクルに伴う容量劣化も大きくなる。この容量劣化の原因は多量の Li_2S がリチウム導電パスや電子導電パスを塞いでしまい、電極が不活性化したためだと考えられる。粒子の大きさが電池特性に大きく影響するために、混合条件の最適化は必要不可欠である。また電極合剤中では Ni_3S_2 が電子を導く電子導電パスの役割であり、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ がリチウムイオンを導くリチウムイオン伝導パスの役割を果た

している。これらのパスがより網目状に絡み合っている事が理想であるために、混合比の最適化も非常に重要である。これらの最適化を行った結果、混合比… $\text{Ni}_3\text{S}_2 : \text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4 = 50 : 50$ (wt%)、混合条件…ボールミル混合 30 分で作製した電極合剤を用いた全固体電池は、20 サイクル後においても容量 $250 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上であった。

参考文献

- [1] M. Murayama 2000 年 神戸大学修士学位論文
- [2] J. H. Kennedy, and Y. Yang, J. Solid State Chem., 69, 252 (1987).
- [3] S. Kondo, K. Takada, and Y. Yamamura, Solid State Ionics, 53-56, 1183 (1992).
- [4] K. Hirai, M. Tatsumisago, and T. Minami, Solid State Ionics, 78, 269 (1995).
- [5] K. Miyauchi et al., Extended Abs. 161st Electrochem. Soc. Meet. (Montreal), p. 1138 (1982).
- [6] M. Tatsumisago, N. Machida, and T. Minami, J. Ceram. Soc. Jpn., 95, 197 (1987)
- [7] B. Wang, B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, B. S. Kwak, and J. B. Bates, J. Solid State Chem., 115, 313 (1995).
- [8] W. Gratzler, H. Bittner, H. Nowotny, and K. Seifert, Z. Kristallgr., 133, 260 (1971).
- [9] C. R. Schlaikjer, and C. C. Liang, "Fast Ion Transport in Solids" (ed. W. van Gool), p. 685, North-Holland, Amsterdam (1973).
- [10] T. Lapp, S. Skaarup, and A. Hooper, Solid State Ionics, 11, 97 (1983).
- [11] Sang-Cheol Han, Ki-Won Kim, Hyo-Jun Ahn, Jou-Hyeon Ahn, Jai-Young Lee, Journal of Alloys and Compounds 361 (2003) 247-251
- [12] J.-S. Chung, H.-J. Sohn, Journal of Power Sources 108 (2002) 226-231
- [13] Bong-Chull Kim, Kazunori Takada, Narumi Ohta, Yoshikatsu Seino, Lianqi Zhang, Hiroki Wada, Takayoshi Sasaki, Solid State Ionics 176 (2005) 2383-2387