

硫化物系全固体リチウムイオン 電池における正極材料の探索



平成 21 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
吉田 毅

目次

第 1 章 序論	・・・ 1
1-1 はじめに	・・・ 2
1-2 電池の種類	・・・ 2
1-3 リチウムイオン二次電池	・・・ 4
1-4 全固体電池	・・・ 6
1-4-1 固体電解質の特徴	・・・ 6
1-4-2 硫化物系固体電解質	・・・ 7
1-5 硫化物系正極材料	・・・ 7
1-6 本研究の目的	・・・ 9
第 2 章 実験	・・・ 10
2-1 実験操作	・・・ 11
2-1-1 ボールミル電気炉を用いた硫化物系正極材料 Li_xFeS_y ($x = 2 \sim 5$) の合成	・・・ 11
2-1-2 $n\text{-BuLi}$ を用いた Li_2FeS_2 の化学的 Li 挿入反応	・・・ 14
2-1-3 I_2 を用いた Li_2FeS_2 の化学的 Li 脱離反応	・・・ 15
2-1-4 Hexane、Acetonitril 浸漬による Li_2FeS_2 内の未反応物の除去	・・・ 16
2-2 各種測定	・・・ 17
2-2-1 X 線回折法	・・・ 17
2-2-2 粉末 X 線回折測定	・・・ 17
2-2-3 ICP 測定	・・・ 19
2-2-4 交流インピーダンス法	・・・ 20
2-2-5 コインセル作製法	・・・ 21
2-2-6 全固体電池作製方法	・・・ 21
2-2-7 充放電測定	・・・ 23
2-2-8 充放電曲線	・・・ 23
第 3 章 結果と考察	
3-1 ボールミル電気炉を用いた硫化物系正極材料 Li_xFeS_y ($x = 2 \sim 5$) の合成	・・・ 25
3-1-1 pure Li_2FeS_2 合成条件の検討	・・・ 25
3-1-2 $\text{Li}_2\text{FeS}_2 + \alpha \text{Li}$ 合成条件の検討	・・・ 27

3-1-3	液系電池作製	．．．32
3-1-4	全固体電池作製	．．．33
3-2	n-BuLi を用いた Li_2FeS_2 の化学的 Li 挿入反応	．．．34
3-2-1	反応時間の検討	．．．34
3-2-2	ICP 測定	．．．34
3-2-3	X 線回折測定	．．．35
3-2-4	液系電池作製	．．．38
3-3	I_2 を用いた Li_2FeS_2 の化学的 Li 脱離反応	．．．45
3-3-1	反応時間の検討	．．．45
3-3-2	ICP 測定	．．．45
3-3-3	X 線回折測定	．．．46
3-3-4	液系電池作製	．．．51
3-4	Hexane、Acetonitril 浸漬による Li_2FeS_2 内の未反応物の除去	．．．55
3-4-1	ICP 測定	．．．55
3-4-2	X 線回折測定	．．．56
3-4-3	液系電池作製	．．．56
第 4 章 総括		．．．57
参考文献		．．．60
謝辞		．．．61

第 1 章

序論

1-1 はじめに

近年の情報化社会の発達に伴い、携帯電話、ノートパソコンや PDA（携帯型情報端末）などの携帯型小型情報機器の需要が急増し、機器の小型化、軽量化、長時間連続使用などの高性能化の要求も日々強くなるばかりである。又、機器の電子化はメモリーバックアップ用として電池の需要を生み出した。

腕時計、携帯ラジオ、電卓、カメラなどの比較的消費電力の少ない電子機器に関しては一次電池が使用されてきた。これまでルクランシェ型乾電池、水銀電池、銀電池、アルカリ乾電池などの改良が進められ、高エネルギー密度化、高出力化によってその高性能が図られてきた。さらに、負極に金属リチウムを、正極にフッ化黒鉛を用いるリチウム一次電池が 1973 年に民生用リチウム電池として世界に先駆けて我が国で初めて開発され、1975 年には正極に二酸化マンガンを用いるリチウム電池が市販されるようになり、リチウム一次電池が大量に生産されるようになった。リチウム電池のエネルギー密度が他の電池に比べると飛躍的に高いことがその最大の理由である。

電気回路の設計や材質の改良などの面からも機器の高性能化への要求に答えることはできる。しかし、機器の重量と体積の多くの部分を電池が占めている現状を考えると、電池を小型化、軽量化、高エネルギー密度化、長寿命化することが機器の使い勝手をよくする根本的な方法であることは明らかである。このような背景の下、鉛蓄電池やニカド電池の高性能化と共に、新型二次電池が開発された。まず、負極に水素吸蔵合金、正極に水酸化ニッケルを用いたニッケル水素二次電池が 1990 年に開発され、さらに 1991 年に高容量のリチウムイオン二次電池が市販されるようになった。

今後は EV（Electrical Vehicle：電気自動車）やエンジンとモーターを併用する HEV（ハイブリッドカー）の大幅な需要の伸びも予想される。さらに「ユビキタスネットワーク社会」も実現に向けた端末機開発のキーデバイスとして電池はますます重要視されることが予想される。また、地球環境との共存も大きな課題である。燃料電池や太陽電池に代表される有害物質を出さないクリーンな電池は、本格化な普及に向けて研究開発が進められており、石油由来のエネルギーからの早い脱却が期待されている。

1-2 電池の種類

電池は大別すると化学電池と物理電池に分けられる。太陽エネルギーや原子力などの物理エネルギーを電気エネルギーに変換しているのが物理電池で、太陽電池がその代表的なものである。これに対し日常我々が使用しているのは化学電池とよばれ、電池内で進行する化学エネルギーの電気エネルギーへの直接変換はカルノーサイクル

の制約を受けず、熱機関に比べて理論的に高いエネルギー変換効率が期待される。化学電池は起電反応に関わる化学物質をその系内に含むパワーデバイスである。すなわち、電池では取り出せるエネルギーはその中に包含している化学物質の持つエネルギーの量による制約を受ける。

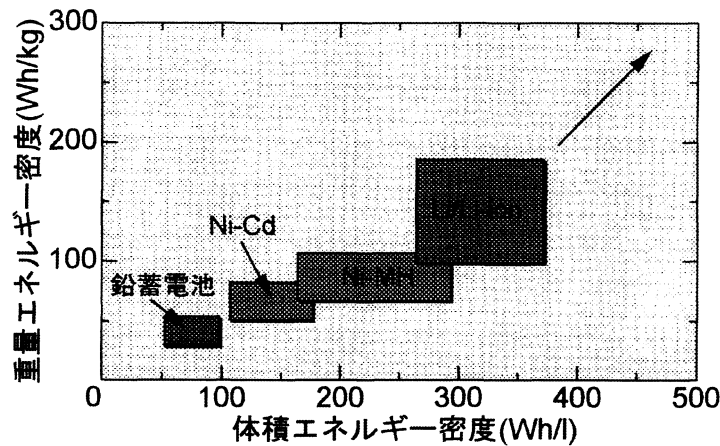
これらの化学電池はさらに3種類に分類される。

1. 一次電池：いわゆる使い捨て電池。化学変化の過程が可逆的でないもの。または、可逆的ではあるが、充電していいように工夫されていないもの。
2. 二次電池：使用により電気エネルギーがなくなると、外部からの充電によってエネルギーを補って、再使用する電池。化学反応の過程が可逆的であり、かつ充電していいように工夫されているもの。（蓄電池とも呼ばれる）
3. 燃料電池（燃料電池は一次電池の一種であるが通常、一次電池と呼ばれているものは発電時に外部から反応物をその内部に取り込まない為、一次電池と燃料電池を機構上分類した）：発電するための化学物質を連続的に供給することによって長時間の使用を可能にした電池。水素、メタノールなどを燃料として、酸素と反応させてその反応エネルギーから電力を得る。

一次電池として正極に酸化マンガン（IV）（ MnO_2 ）、負極に亜鉛（Zn）、電解液に塩化アンモニウム（ NH_4Cl ）水溶液を用いたマンガン電池、電解液に塩化アンモニウムではなく水酸化カリウム（ KOH ）水溶液を用いたアルカリ電池、酸化マンガン（IV）の代わりに酸化水銀（II）（ HgO ）を用いた水銀電池、正極に酸化マンガン（IV）（ MnO_2 ）、負極に金属リチウム（Li）、電解液にリチウム塩を溶解した有機溶媒を用いたリチウム電池などがある。

二次電池としては正極に酸化鉛（IV）（ PbO_2 ）、負極に鉛（Pb）、電解液に硫酸（ H_2SO_4 ）を用いた鉛蓄電池、正極にオキシ水酸化ニッケル（ NiOOH ）、負極にカドミウム（Cd）、電解液に水酸化カリウム（ KOH ）水溶液を用いたニッケル-カドミウム（Ni-Cd）電池、負極にカドミウムではなく水素吸蔵合金（主に希土類元素）を用いたニッケル水素（Ni-MH）電池、正極にコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、負極に炭素、電解液にリチウム塩を溶解した有機溶媒を用いたリチウムイオン電池などがある。

二次電池の主流は、ニカド（Ni-Cd）電池からニッケル水素（Ni-MH）電池、リチウムイオン電池と、よりエネルギー密度が高いものに移り変わってきた。以下の表は一般的な二次電池のエネルギー密度比較を示したものである。



二次電池のエネルギー密度

1-3 リチウムイオン二次電池

リチウムイオン二次電池は、金属リチウムあるいはリチウム合金を負極に使用する代わりに充放電プロセスにおいてリチウムイオンをインターカレーションあるいはデインターカレーションできるカーボンを用いた電池である。（負極に金属リチウムあるいはリチウム合金を用いるものをリチウム二次電池と呼ぶ。）正極活物質は、充放電時にリチウムイオンのデインターカレーション或いはインターカレーション可能なリチウム金属酸化物である。充電時には正極からは電子が外部へ移動しリチウムイオン (Li^+) が電解質側に放出（デインターカレーション）され、負極では電子が外部から移動し電解質側からリチウムイオン (Li^+) が浸入する。放電時には正極では電子が外部から移動しリチウムイオン (Li^+) が電解質側から浸入（インターカレーション）し、負極からは電子が外部へ移動しリチウムイオン (Li^+) が電解質側に放出される。

常温で作動するリチウム二次電池は、従来の民生用電池に比べて以下の長所を有する。

1. エネルギー密度が高い (150 Wh/kg, 300 Wh/l)
2. 高いセル電圧 (セル当たり約 4 V)
3. 自己放電が少ない
4. サイクル寿命が長い

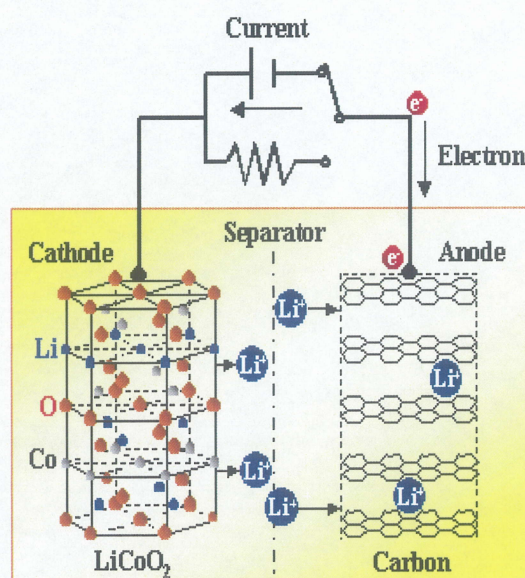
リチウム二次電池がこれらの長所を有するのは、リチウムという物質が電池材料として優れた特性を持っているためである。すなわち、単体金属中最も軽い金属（原子量:6.94）であること、酸化還元反応が可逆な一電子反応であること、電気化学当量

が最も小さいこと (0.26 g/Ah) である。また比重も小さく、軟らかく、非水系溶媒の電解質に対して安定であること、資源的に豊富なため低コストかつそのイオンは環境適応性があることなどである。特にリチウム系電池負極の持つエネルギー密度の高さは、軽量化を可能にする点で注目されている。リチウム金属は、標準酸化還元電位が最も低い (-3.045 V vs. SHE) ため、動作電圧の高い電池、すなわち高いエネルギー密度 (Wh/kg) の電池を得ることが可能である。その理論容量は、3861 Ah/kg (鉛電池の鉛の理論容量 258 Ah/kg) で標準電位を -3.0 V として計算するとエネルギー密度は、11.583 Wh/kg となる。よってリチウム二次電池は従来の二次電池に比べて大幅な高エネルギー密度化が可能であり、携帯機器用等だけでなく、電力貯蔵用、電気自動車用としても期待されている。

しかし、このような長所を有する一方で以下のような欠点も併せ持つ。

(i) サイクル寿命

リチウムイオン電池の動作原理を右に示す。リチウムイオン電池とは、正極、負極、電解質、セパレーターで構成され、正極に LiCoO_2 、負極にカーボンのような Li^+ を層間にインターカレート、ディインターカレート出来る層状化合物を用い、充電時にはリチウムイオンが正極から負極へ、放電時には負極から正極へとリチウムイオンが極間を移動することにより電池として働く単純な電池反応から成り立っており、これらの電池反応が繰り返されることで充電放電がなされる。現在、一般に市販されているリチウムイオン電池のサイクル寿命は、500~1000 サイクルであるが、この充放電サイクルの途中では、様々な副反応も同時に起こっており電池を劣化させる。以下に示す因子は、いずれもサイクル寿命を低下させる要因となる。



Li イオン電池の構造

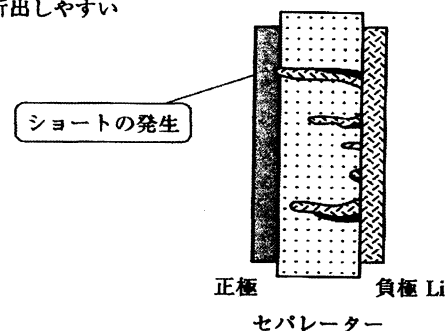
1. 炭素極上での電解液の反応
2. 正極活物質の充放電に伴う劣化 (相変化、電気的接触不良)
3. 正極上での電解液の反応

(ii) 安全性への不安

放電時には炭素中 Li がイオンとなって電解液中に溶出し、充電の際に再析出するという反応を繰り返すが、充電時のリチウムの析出形態が安全性と深く関わってくるのが分かっている。再析出するリチウムが、速やかに炭素中にインターカレートすれば問題がないが、金属として析出すると危険である。樹枝上ないしは針状の結晶(デンドライト)(右図)や微細な粒子状結晶として析出することがある。このような結晶は、表面積が大きいため反応活性度が非常に大きくショート状態になる

と急激なエネルギー放出が起こり、発火などの可能性が増す。また、デンドライト析出物は折れて脱落しやすいため、容量劣化(サイクル劣化につながる)をもたらすとともに、セパレーターを突き破って正極側に到達し、内部ショートの原因にもなる。また、大型電池では、可燃性の溶媒が多量に存在するので、発火した際には、大きな事故に繋がる。このような事故はこれまでに間々起こっている。

活性の高い部分に集中して
Li が析出しやすい



デンドライト結晶の生成

1-4 全固体電池

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。

1-4-1 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。しかし、固体電解質を用いる上で解決しなければいけ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。

1-4-2 硫化物系固体電解質

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。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 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ は近年注目されているイオン導電体であり、 $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上の高い導電率と熱的安定性、さらに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。本研究では、この $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ をリチウムイオン導電体として用いた。

1-5 硫化物系正極材料

リチウムを負極に硫黄を正極に用いた高温型二次電池は理論エネルギー密度が高く、電気自動車や電力貯蔵の有望な電池として 1970 年代から研究開発がすすめられた。この内、正極に硫化鉄を用いたリチウム－硫化鉄二次電池が深く研究され、これまでに負極、正極、電解質について改良が行われた。負極にはリチウム単体に代わってリチウムとアルミニウムの合金が、電解質には $\text{LiCl}\cdot\text{KCl}$ 系に代わって

LiCl-LiBr-KBr 系溶融塩が、正極は FeS に代わって FeS₂ が用いられるようになった。

系 (負極/正極)	開回路電圧 (V)	理論エネルギー密度 (Wh/kg)
Li/S	2.23	2602
Li/FeS	1.74	916
Li/FeS ₂	1.85	1314
LiAl/FeS	1.44	495
LiAl/FeS ₂	1.55	853

硫化物系正極材料の開回路電位とエネルギー密度

また、硫黄（理論容量 1675 mAh/g）を含有する正極材料として、有機ジスルフィド化合物、有機ジスルフィド+ポリアニリン複合材料、ポリカーボンジスルフィド、単体硫黄を用いた高容量化を目指したリチウム二次電池が研究開発されている。

(i) 有機ジスルフィド化合物

チオレート基（-SM, M = H, Li etc.）を一つの分子内に 2 つ以上含む有機化合物をジスルフィド化合物と呼び SRS と表す。充電により S-S 結合を介して高分子化する。生成したポリジスルフィドは放電により元の SRS モノマーに戻る性質を持っている。95 °Cにおいて、2.5 ~ 3.0 V の電圧（vs.Li）、正極当り 240 ~ 520 Wh/Kg のエネルギー密度が報告されている。

(ii) 有機ジスルフィド+ポリアニリン複合材料

有機ジスルフィドとポリアニリンを複合化することで作動電圧を 3 V 以上に上げることができる。この複合電極を用いたセルでは放電容量 185 Ah/Kg、平均放電電位 3.4 V（vs.Li）、エネルギー密度 630 Wh/Kg を得ることができる。

(iii) ポリカーボンジスルフィド電極

ポリカーボンジスルフィド化合物正極、さらに π 共役高分子との複合化電極が提案されている。この電極を用いたセルでは電圧は 1.7 ~ 2.4 V（vs.Li）、電極重量当たりの容量 1000 mAh/g を越える大きい値が報告されている。

(iv) 単体硫黄電極

さらに高容量を狙った取り組みとして、単体硫黄を含む正極が提案されている。この正極を用いた電圧が 2.0 V の試験セルで 600 mAh/g の放電容量（硫黄の利用率 = 54%）が得られる。

1-6 本研究の目的

現在では高いイオン導電率を有する硫化物系固体電解質 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ を用いた固体電池の研究が行われている。しかし、硫化物系電解質に対し一般的に用いられている酸化物系正極材料 LiCoO_2 を用いた場合、硫化物は反応性が高いため電極/電解質界面で SEI 膜を形成し、界面での Li 移動が律速となるため電池反応が阻害されることが分かっている。この問題に対して同じ硫化物系の正極材料 Li_2FeS_2 を用いることで反応を抑制することが確認されたが、理論容量 400 mAh/g に対し 300 mAh/g 程度しか出ず、またサイクル特性が悪いという結果が得られた。そこで、電池容量の向上とサイクル特性の改善のために未反応物のない Li_2FeS_2 の合成と初期充電容量の増加を狙い $n\text{-BuLi}$ を用いた化学的 Li 挿入を行った。

第 2 章

実験

2-1 実験操作

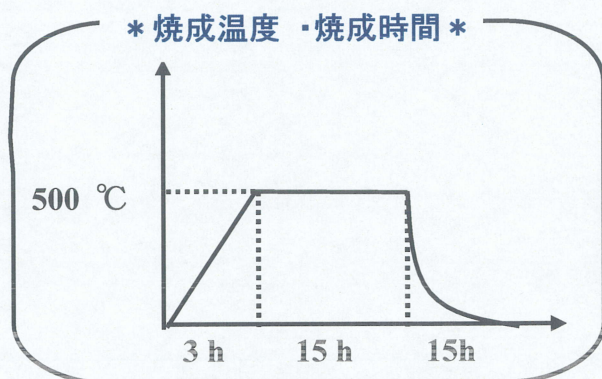
2-1-1 ボールミル電気炉を用いた硫化物系正極材料

Li_xFeS_y ($x = 2 \sim 5$) の合成

出発物質として Li_2S (Aldrich, 99%)、 FeS (高純度化学, 99%up)、 S (ナカライテスク) を用いた。 $\text{Li}_2\text{S}:\text{FeS}:\text{S}$ の重量混合比を Fig. 2-1、合成フローチャートを Fig. 2-2、反応条件を Fig. 2-3, Fig. 2-4、ボールミル電気炉の装置を Fig. 2-5 に示した。アルゴン雰囲気下グローブボックス内において以下に示す重量混合比で合計 3 g になるように秤量し、アルミナ乳鉢を用いて約 15 分混合した後、ボールミル電気炉用のジルコニアポットに混合した試料とアルミナボール ($R = 10 \text{ mm}$) 8 個を入れ回転数 135 rpm で攪拌焼成を行った。

$\text{Li}_{1.5}\text{FeS}_2$	$\text{Li}_2\text{S}:\text{FeS}:\text{S} = 0.75:1:0.25$
Li_2FeS_2	$\text{Li}_2\text{S}:\text{FeS} = 1:1$
$\text{Li}_{2.5}\text{FeS}_{2.25}$	$\text{Li}_2\text{S}:\text{FeS} = 1.25:1$
$\text{Li}_3\text{FeS}_{2.5}$	$\text{Li}_2\text{S}:\text{FeS} = 1.5:1$
Li_4FeS_3	$\text{Li}_2\text{S}:\text{FeS} = 2:1$
$\text{Li}_5\text{FeS}_{3.5}$	$\text{Li}_2\text{S}:\text{FeS} = 2.5:1$

Fig.2-1 $\text{Li}_2\text{S}:\text{FeS}:\text{S}$ 重量混合比



< Li_2FeS_2 >

	焼成温度 (°C)	焼成時間 (h)	ボールの数 (個)
i	500	15	8
ii	500	15	なし
iii	600	15	8

Fig.2-3 反応条件 ($\text{Li} = 2$)

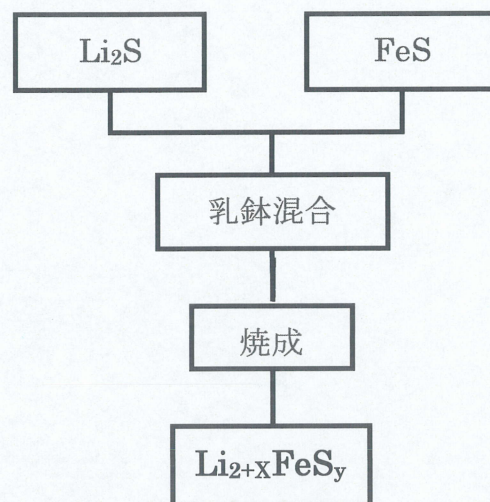


Fig. 2-2 合成フローチャート

<Li₂FeS₂ 以外>

Li = 1.5

	焼成温度 (℃)	焼成時間 (h)	ボールの数 (個)
Li _{1.5} FeS ₂	500	15	8

Li = 2.5

	焼成温度 (℃)	焼成時間 (h)	ボールの数 (個)
Li _{2.5} FeS _{2.25}	500	15	8

Li = 3

	焼成温度 (℃)	焼成時間 (h)	ボールの数 (個)
Li ₃ FeS _{2.5} (Fe ²⁺)	500	15	8
Li ₃ FeS ₃ (Fe ³⁺)	500	15	8

Li = 4

	焼成温度 (℃)	焼成時間 (h)	ボールの数 (個)
Li ₄ FeS ₃ (Fe ²⁺)	500	15	8
Li ₄ FeS _{3.5} (Fe ³⁺)	500	15	8

Li = 5

	焼成温度 (℃)	反応時間 (h)	ボールの数 (個)
Li ₅ FeS _{3.5}	500	15	8
Li ₅ FeS _{3.5}	500	45	8

Fig.2-4 反応条件 (Li = 2 以外)

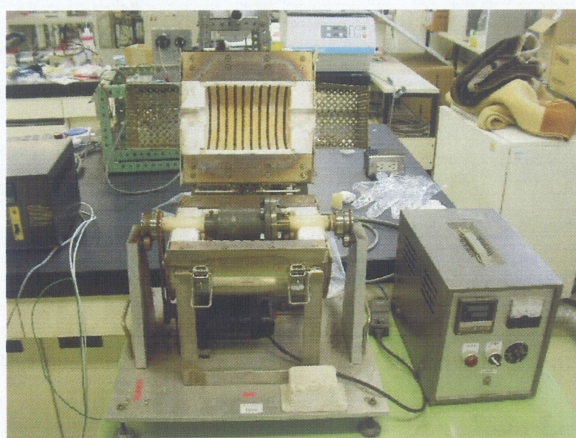
付録

各々未反応物を除去することと結晶性を向上のためにボールミル電気炉による焼成後、10 mm φ の金型ペレッターでペレットを作製し、アルミナボートにいれ管状炉で 800 ℃ で焼成した。

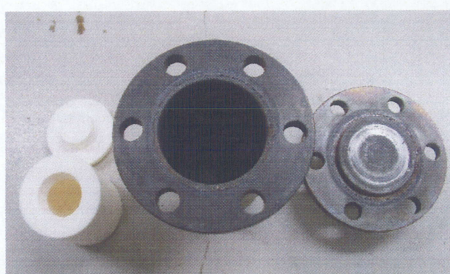
200mg をペレットにし、N₂ flow により 800℃ で焼成し、XRD 測定より構造を比較した。なお、800℃ まで 6.5h で昇温させ、12h 保持したのち放冷した。

* ボールミル電気炉 *

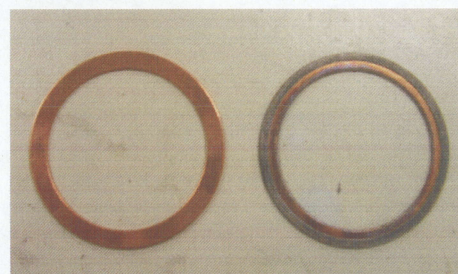
装置の構造はボールミルと電気炉を組み合わせたもので、装置外形を Fig. 2-5 に示す。回転を加えながら高温に置くことができ、既存の合成方法の簡易化、また新規材料の合成が期待できる新しい合成方法である。試料をジルコニアポットに直径 10 mm のアルミナボールを 8 個と共に入れ装置に組み込む。気密性は間に銅リングを挟み、6 本の六角ネジを締めることで確保している。管状炉と比べ扱いやすく、作業工程も格段に早く行う事ができる。



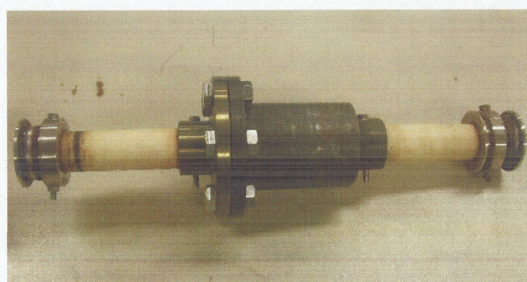
ボールミル電気炉全体図



ジルコニアポット 密封容器



銅リング 使用前（左） 使用後（右）

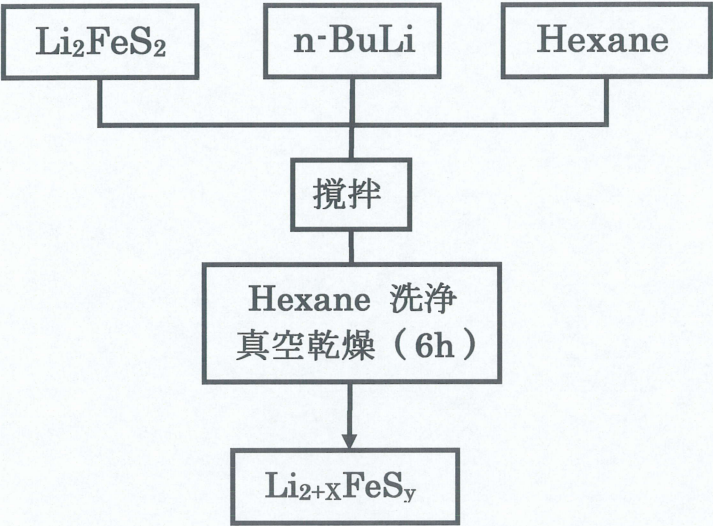


完成図

Fig. 2-5 ボールミル電気炉装置外形

2-1-2 n-BuLi を用いた Li_2FeS_2 の化学的 Li 挿入反応

出発物質として Li_2FeS_2 （村田製作所提供）、n-BuLi 1.6 M（Aldrich）、hexane（ナカライテスク）を用いた。合成フローチャートを Fig. 2-6 に示し、反応条件を Fig. 2-7 に示した。アルゴン雰囲気下グローブボックス内において、 Li_2FeS_2 を 10 ml スクリュー管瓶に秤量した後、窒素雰囲気下グローブバッグ内において、n-BuLi 1.6 M を hexane で希釈し、各々 0.4 M/ 0.8 M/ 1.2 M/ 1.6 M の濃度の溶液を作製し、その溶液中に試料を入れ放置した。反応時間として (i) 4 日, (ii) 10 日, (iii) 10 日, (iv) 20 日を行った。



* 反応の様子 *

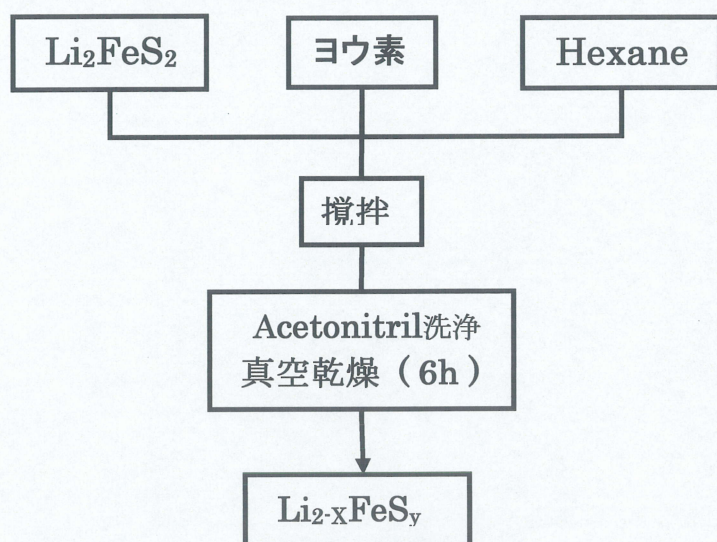
Fig. 2-6 合成フローチャート

	反応時間 (day)	Li_2FeS_2 (mg)	n-BuLi 溶液量 (ml)	攪拌	乳鉢粉碎
i	4	100	2	×	×
ii	10	100	2	×	×
iii	10	500	10	○	○
iv	20	500	10	○	○

Fig. 2-7 反応条件

2-1-3 I₂を用いた Li₂FeS₂の化学的 Li 脱離反応

出発物質として Li₂FeS₂（村田製作所提供）、ヨウ素（Aldrich）、hexane（ナカライテスク）、Acetonitril（ナカライテスク）を用いた。合成フローチャートを Fig. 2-8 に示し、反応条件を Fig. 2-9 に示した。まず始めにヨウ素を hexane に溶かし飽和ヨウ素溶液を作製した。次にアルゴン雰囲気下グローブボックス内において、Li₂FeS₂を 60 ml 褐色瓶（蓋の内部のゴムパッキンを専用のニトリル/テフロンライナーパッキンに変えたもの）に秤量した後、窒素雰囲気下グローブバッグ内において、飽和ヨウ素溶液を hexane で希釈し、各々 飽和 1/4 /飽和 1/2 /飽和 3/4 /飽和 の濃度の溶液を作製し、その溶液中に試料を入れ放置した。反応時間として (i) 4 日, (ii) 10 日, (iii) 10 日, (iv) 20 日を行った。



*** 反応の様子 ***

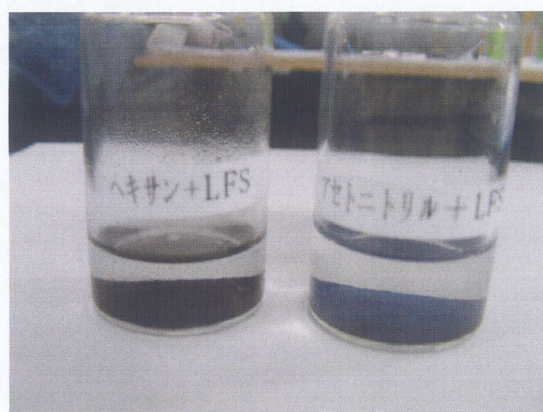
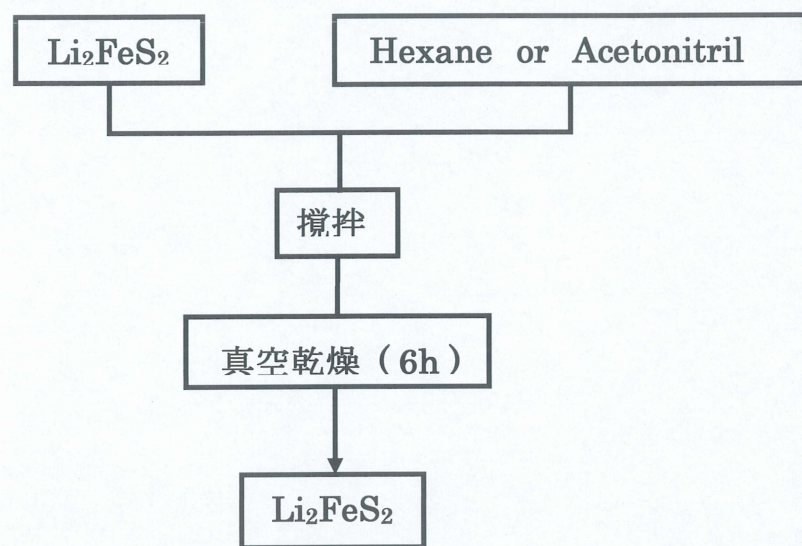
Fig. 2-8 合成フローチャート

	反応時間 (day)	Li ₂ FeS ₂ (mg)	ヨウ素溶液量 (ml)	攪拌	乳鉢粉碎
i	4	400	8	×	×
ii	10	100	8	×	×
iii	10	200	20	○	○
iv	20	200	40	○	○

Fig. 2-9 反応条件

2-1-4 Hexane、Acetonitril 浸漬による Li_2FeS_2 内の未反応物の除去

出発物質として Li_2FeS_2 （村田製作所提供）、hexane（ナカライテスク）、Acetonitril（ナカライテスク）を用いた。合成フローチャートを Fig. 2-10 に示し、反応条件を Fig. 2-11 に示した。アルゴン雰囲気下グローブボックス内において、 Li_2FeS_2 を 30 ml スクリュー管瓶に秤量した後、窒素雰囲気下グローブバッグ内において、Hexane と Acetonitril を試料中に各々入れ放置した。



*** 反応の様子 ***

Fig. 2-10 合成フローチャート

	反応時間 (day)	Li_2FeS_2 (mg)	ヨウ素溶液量 (ml)	撈拌	乳鉢粉碎
Hexane	5	500	30	○	○
Acetonitril	5	500	30	○	○

Fig. 2-11 反応条件

2・2 各種測定

2-2-1 X線回折法

X線回折法は、物質を構成している原子の種類とその配列の仕方を解明する手段として非常に有用な方法であり、単結晶の試料を用いる単結晶法と粉末試料を用いる粉末法がある。単結晶法では、良い結晶が用意出来れば信頼性の高い結果が得られるが、一般的に良い単結晶を得ることは困難であり、実用上は粉末法がはるかに広く用いられている。

2-2-2 粉末 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。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碎した。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ガラス板の上に載せた。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。セルの概略図を Fig. 2-12 に示した。

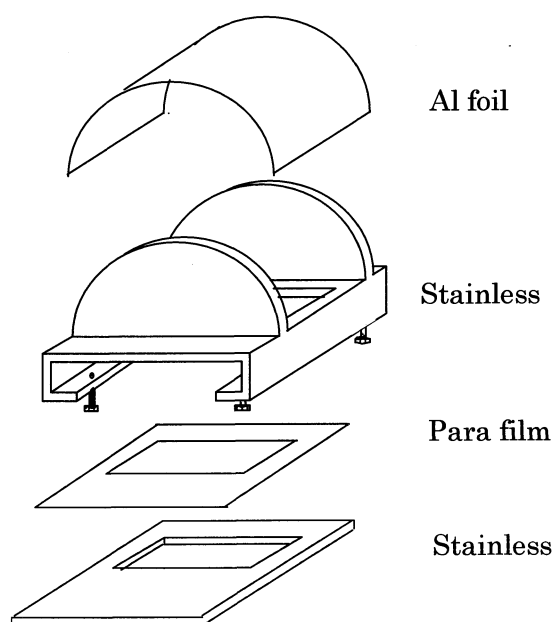


Fig. 2-12 X線回折測定用ステンレス製セル

次に装置の説明をする。

X線回折装置の構成は大きく分類して次のような4つの部分からなる。

- 1) X線発生装置 (X-ray generator) :
X線管球、高圧電源および制御回路からなる。
- 2) ゴニオメーター (測定器、goniometer) :
回折角 2θ を測定する装置で、歯車系および駆動部分からなる。
- 3) 計数記録回路 (electronic circuit panel) :
計数管、計数回路、記録計などからなる。
- 4) 制御・演算回路 (control / data processing unit) :
測定装置の制御と、測定データの演算を行うコンピューターからなる。

基本構造を Fig. 2-13 に示す。X線源から放出されたX線は、平行スリットと散乱スリットを通して、垂直散乱と平行散乱を制御されて試料にあたる。そして、試料からの回折X線は受光側スリットである受光スリット RS、平行スリット、散乱スリットを通り計数管に到達する。

本研究にて用いた試料の測定には、株式会社リガク製、RINT2000⁺シリーズ・ultraX18 (最大出力 18 kW ; 60 kV · 300 mA) を用いた。X線源には湾曲結晶 (グラファイト (0002) 224R) モノクロメーターにより単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を使用し、管電圧 50 kV、管電流 250 mA で作動させて測定を行った。

測定時の諸条件を Fig. 2-14 に示す。

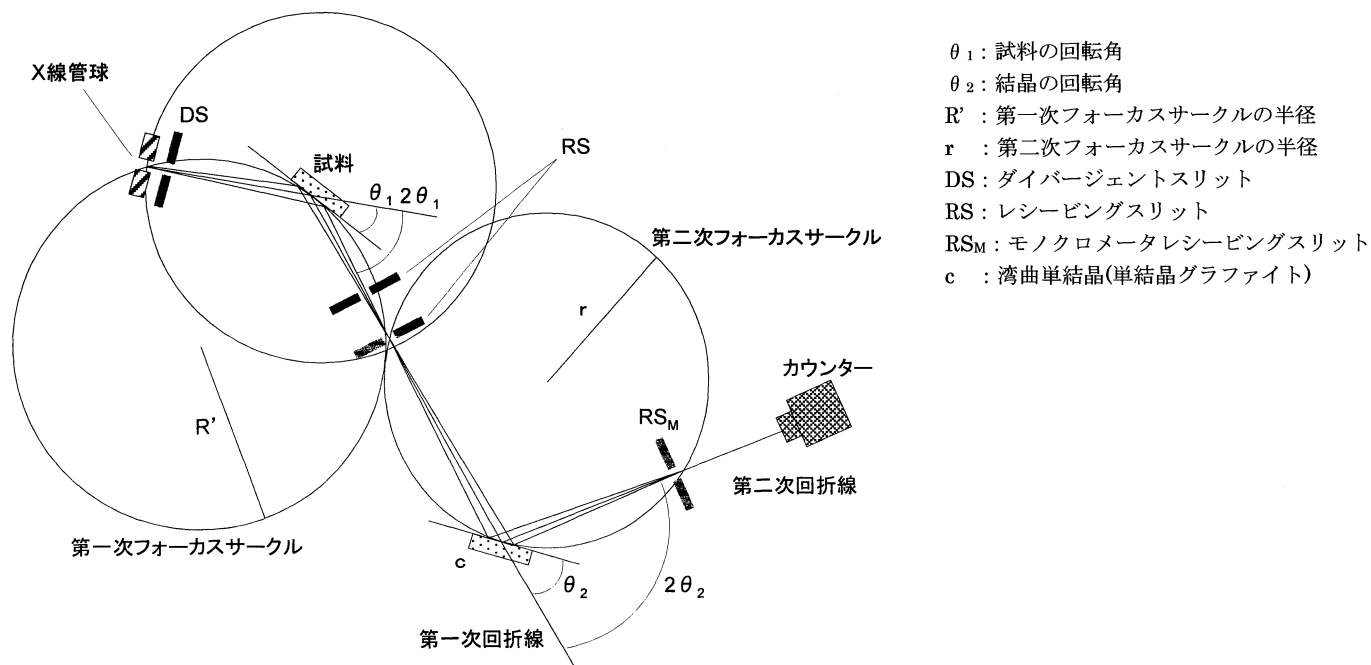


Fig. 2-13 X線回折装置の基本構造

X 線源	CuK α
管電圧	50 kV
管電流	250 mA
ダイバージェントスリット(DS)	1°
レシービングスリット(RS)	0.15 mm
スキヤッタリングスリット(SS)	1°
単色化	単結晶湾曲モノクロメーター
計数管	NaI 単結晶
測定角	10° ~ 90°
スキヤンスピード	2° /min
サンプリング幅	0.02° 連続スキヤン

Fig. 2-14 X 線回折測定条件

2-2-3 ICP 測定

ICP (Inductively coupled Radio Frequency Plasma) は、光源に誘導結合高周波プラズマを利用する発光分光分析法であり、試料にエネルギーを与えることで発光させ、放出された光を分光器により元素特有のスペクトル線に分け、そのスペクトル線の有無と強度を測定することにより試料に含まれる元素の特性、定量分析を行う。

プラズマ生成過程は、誘導コイルを流れる電流 I によって磁界 H が形成され、高周波磁界の時間変化率に比例し電場 E が発生する。この電場により電子イオンの加速が生じ、高速電子とアルゴン原子との衝突によってアルゴン原子がイオン化される。電子発生量が電子消滅量より大きくなりプラズマが発生する。イオンや電子の生成と消滅（再結合、拡散、ガス流などによる）とが、釣り合った状態でプラズマが維持される。高周波電流が流れている導体の断面における電流密度は表面層ほど大きくなる。この現象を表皮効果という。

周波数が高いほどまた、伝導性の良いプラズマほど、プラズマの加熱が周辺部に集中する。キャリアーガスの導入により管中心部の温度はいつそう低下してドーナツ状のプラズマが形成される。

ICP の特徴としては以下のことが挙げられる。

- ① 多くの元素に対して検出限界が低く、極めて高感度である。
- ② プラズマが高温であること、ドーナツ状の穴に試料が入り、その残留時間が比較的長いことから、原子吸光分析のような化学干渉はほとんどない。
- ③ 自己吸収が少なく、検量線の直線範囲が 5 ~6 桁に及び、いわゆるダイナミックレンジが極めて広い。
- ④ 同一条件で多くの元素を励起でき、主成分原子、中成分元素、微成分元素まで多くの元素を同時に定量することができる。
- ⑤ 使用しているガスが不活性なアルゴンであるため爆発の危険性が無く安全である。

本研究では、さらに精度と正確度を上げるために内部標準法を用いている。ICP 発光分光分析では試料の粘度の差によって試料導入が不安定になる場合があるからである。内部標準法は分析対象元素のスペクトル線（分析線）の他に、試料中に一定量含まれている他の元素スペクトル線（内部標準線）を選び、これらの線対の強度比を測定して、これらを検量線の Y 軸に用いる方法である。

本研究では、測定には島津製作所社製 ICPS - 1000IV を用い、イットリウム元素（Y）で内部標準法を行い、Li / Fe 比、Fe 溶出量を測定している。

2-2-4 交流インピーダンス法

電極反応を議論するにあたり、その界面で起こっている反応の情報を得る手段として、電極反応の抵抗（インピーダンス）を測定することは非常に有効な方法である。

この測定を行うにあたり、直流で測定すると得られる抵抗の値は脱溶媒和、インターカレート、内部拡散の成分全てを含んでしまう。一方、交流法では電圧を印加したときの各抵抗成分の緩和時間の違いを利用し、交流周波数 f を変化させることで各抵抗成分の値を分離することができるようになり、電極の界面反応について議論することが可能となる。

電気化学的方法では電極 / 電解質界面での電気化学的反応を伴うので電極表面相が形成されるので正確な拡散定数を求めにくい場合がある。交流インピーダンス法では電極反応を伴わないので、このような現象は起こらない。電極 / 電解質界面の交流インピーダンス測定により、界面での電荷移動、表面相の形成、および電極内でのイオン拡散についての情報が得られる。

インピーダンス $Z (= Z' + jZ'')$ の実数成分 Z' を横軸に、虚数成分 Z'' を縦軸にとると（Nyquist plots または、Cole-Cole plots）、一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が周波数が高く、周波数が小さくなると原点から

遠ざかる。電解質のオーム抵抗、反応、拡散などの情報は、虚数軸（容量成分）と実数軸（抵抗成分）の直交座標を使うと、円弧あるいは直線になる。円弧が実数軸をきる二つの交点の距離（弦）が電解質のオーム抵抗あるいは反応抵抗であり、縦軸の頂点からは容量成分が得られる。

装置は英国 Solartron 社製 IMPEDANCE / GAIN-PHASE ANALYZER Solartron SI1260 と ELECTROCHEMICAL INTERFACE SI1287 を使用した。

2-2-5 コインセル作製法

アルゴン雰囲気下グローブボックス内において、目的の正極材料と Acetylene Black とテフロンを重量比 76 : 20 : 4 で量りとり、メノウ乳鉢で約 20 分間混合し正極合剤を作製した後、ステンレス製のふるいで造粒した。得られた正極合剤を 15 mg 秤量し、9 mm φ の金型ペレッターで 1t を加えペレットを作製した後、10 mm φ の金型ペレッターの中に SUS メッシュ（10 mm φ、200 mesh）と正極合剤ペレットを入れ 2t を加えメッシュに圧着した。セル構成を Fig. 2-15 に示す。

負極側から Li シート、高分子膜セパレーター 2 枚、正極材料、Ni 多孔体スパーサーの順に重ね、電解液に 1 M LiClO₄/EC-DEC (1:1 Volume) を用いて測定用セルとした。測定用セルは松下製 CR2025 コインタイプセルを用い、グローブボックス内で不活性雰囲気下組み立てた。

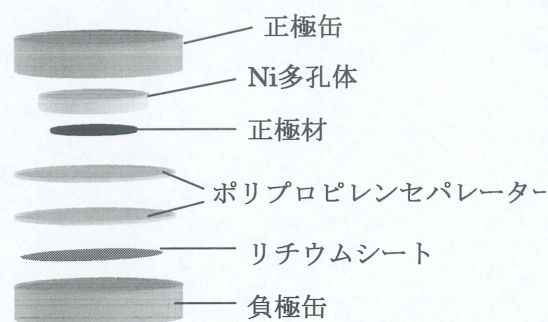


Fig. 2-15 コインセル構成

2-2-6 全固体電池作製方法

電極合剤を正極に、In / Li 合金を負極に、Li₂S-P₂S₅ を電解質に、集電体に SUS 板（10 mm φ）を用いた全固体電池を作製した。電池の作製は直径 10 mm の PET 管内で行った。全固体電池の構成を Fig. 2-16、電気化学測定セルを Fig. 2-17、完成後測定セルを Fig. 2-18 に示す。電池の作製手順は以下の通りである。

- ① PET 管に Li₂S-P₂S₅ 150 mg を入れ、0.75 t で加圧する。
- ② 正極側に作製した正極合剤 30 mg を投入後、正極側に SUS 板（10 mm φ）を挟み、2.25 t で加圧する。
- ③ 負極側に直径 10mm φ のポンチで抜いた In sheet を入れ、その上にリチウムシート 3 mg（表面はスパチュラなどで磨いておく）と SUS 板を入れ、2.25 t で再度加圧する。

- ④ PET 管を電気化学測定セルに組み込み、4つのネジをきつく締める。
- ⑤ セルの上部に SUS クリップを挟み正極端子とし、ネジを負極端子として各々ワニクリップで挟み端子をとり、デシケーターに入れ Ar 雰囲気を保つ。
- ⑥ 作製した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。

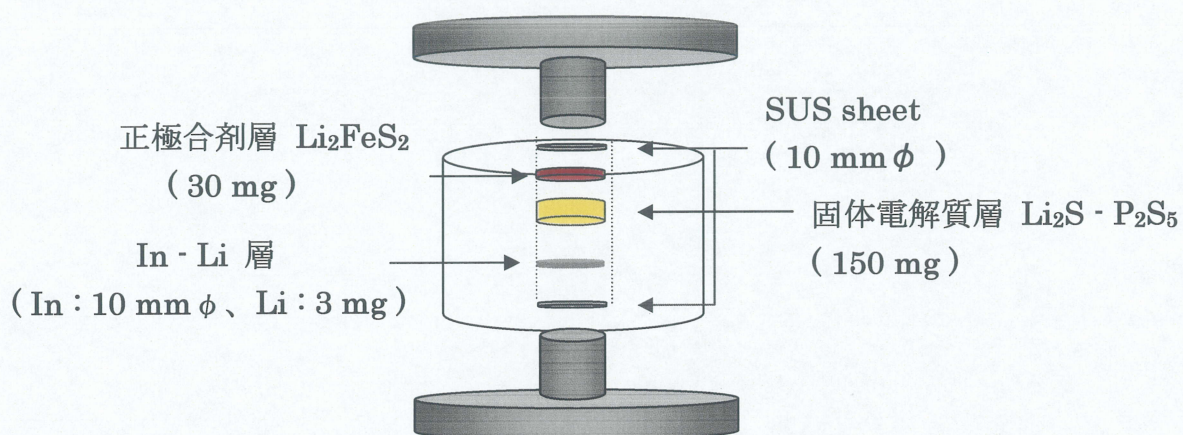


Fig. 2-16 全固体電池の構成

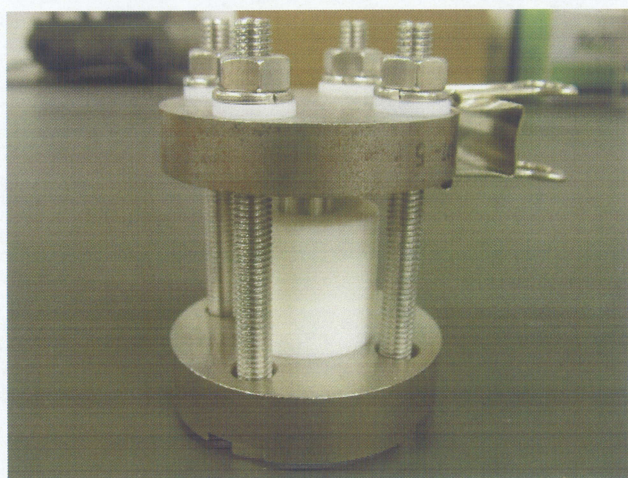


Fig. 2-17 電気化学測定セル外形

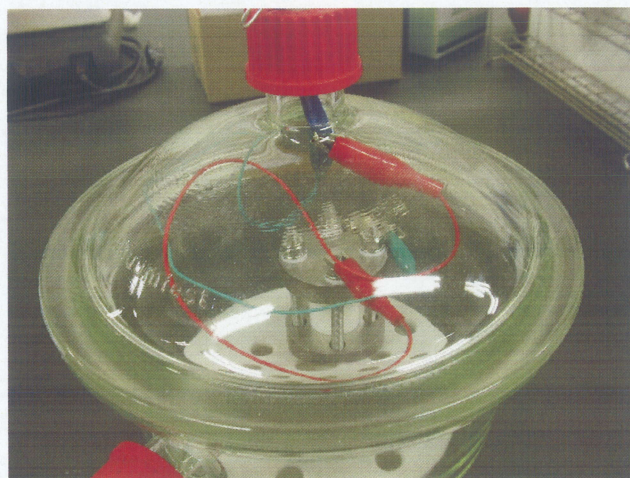


Fig. 2-18 完成後測定セル

2-2-7 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を用いた。電流値、終始条件、開始条件を設定して測定を行った。

2-2-8 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. 2-19 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。

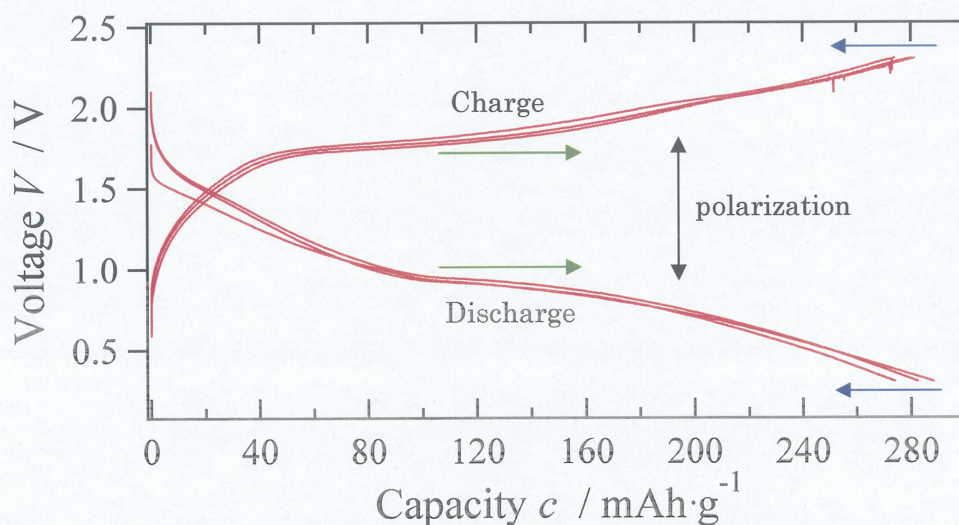


Fig. 2-19 充放電曲線の例

第 3 章

結果と考察

3-1 ボールミル電気炉を用いた硫化物系正極材料

Li_xFeS_y ($x = 2 \sim 5$) の合成

3-1-1 pure Li_2FeS_2 合成条件の検討

〔I〕 ボールミル電気炉

ボールミル電気炉を用いて未反応物のない Li_2FeS_2 の合成を試みた。〔(i), (ii)〕ではアルミナボールの有無の比較をし、〔(i), (iii)〕では焼成温度による比較を行った。得られた試料を X 線回折測定で評価した。なお、実験項と本項のローマ数字は対応している。

アルミナボールの有無 〔(i), (ii)〕

・ X 線回折測定

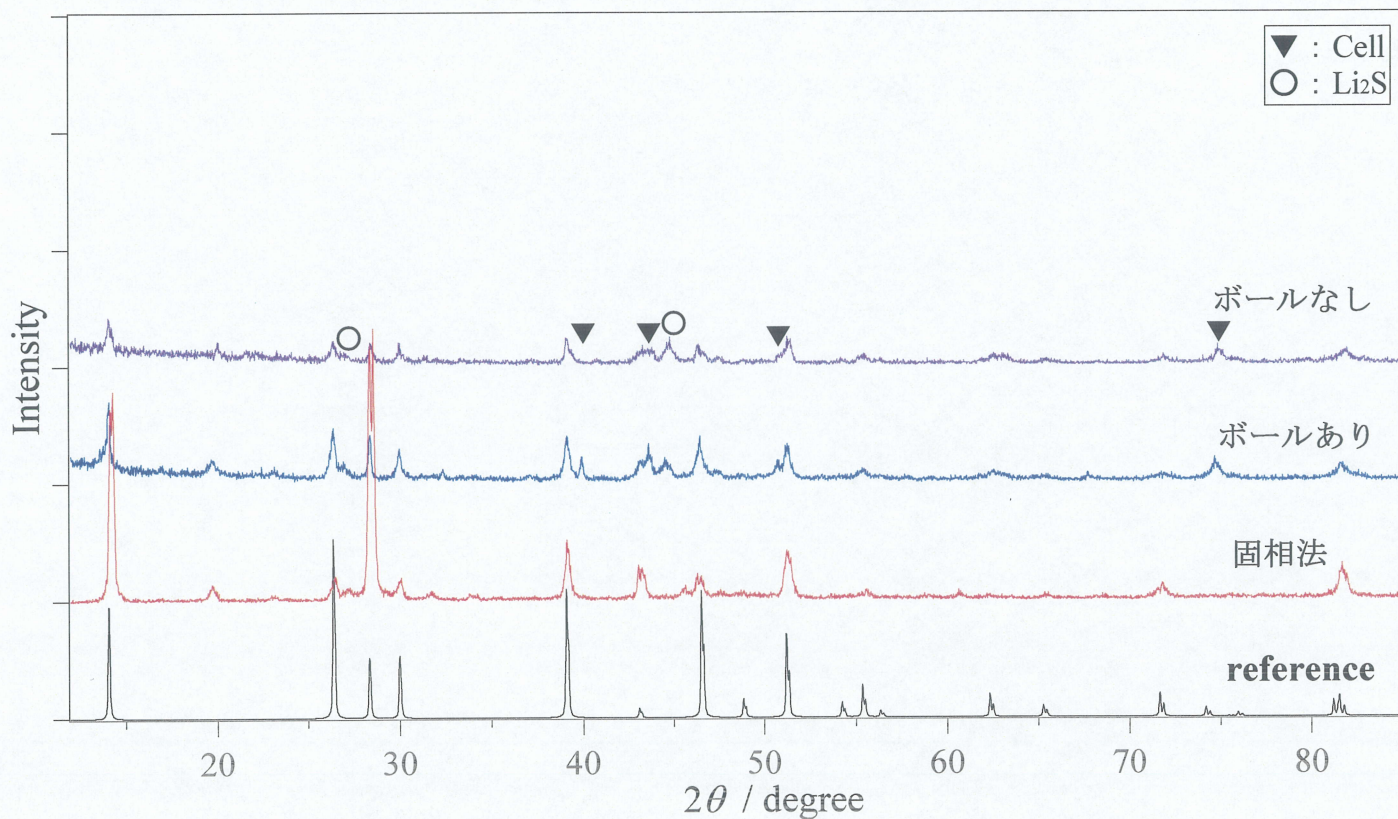


Fig.3-1 合成法による X 線回折図形の比較

ボールミル電気炉を用いた合成では多少未反応物がみられるものの Li_2FeS_2 を合成することができた。しかし、従来の合成方法である固相法のものに比べ未反応物の残存が多くみられた。またピーク強度も小さかった。

焼成温度の違い[(i), (iii)]

・ X 線回折測定

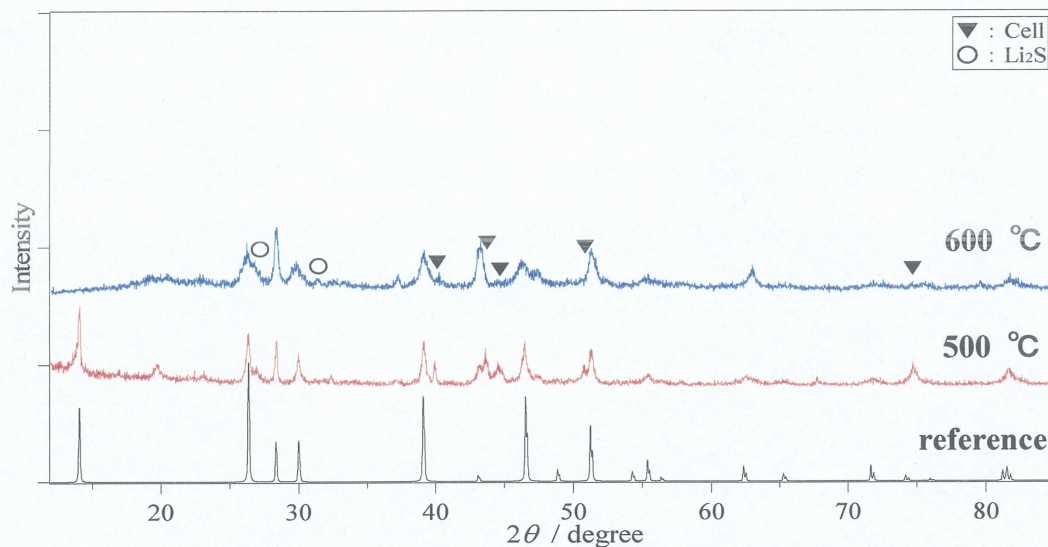


Fig.3-2 焼成温度による X 線回折図形の比較

500℃, 600℃ともに多少未反応物がみられるものの Li_2FeS_2 を合成することに成功した。しかし 600℃で焼成させた場合は全体的にピークがブロードになっており、温度を上げるにより非晶質化が進むと考えられる。

[II] ボールミル電気炉→800 °℃焼成

ボールミル電気炉後 800 °℃焼成

・ X 線回折測定

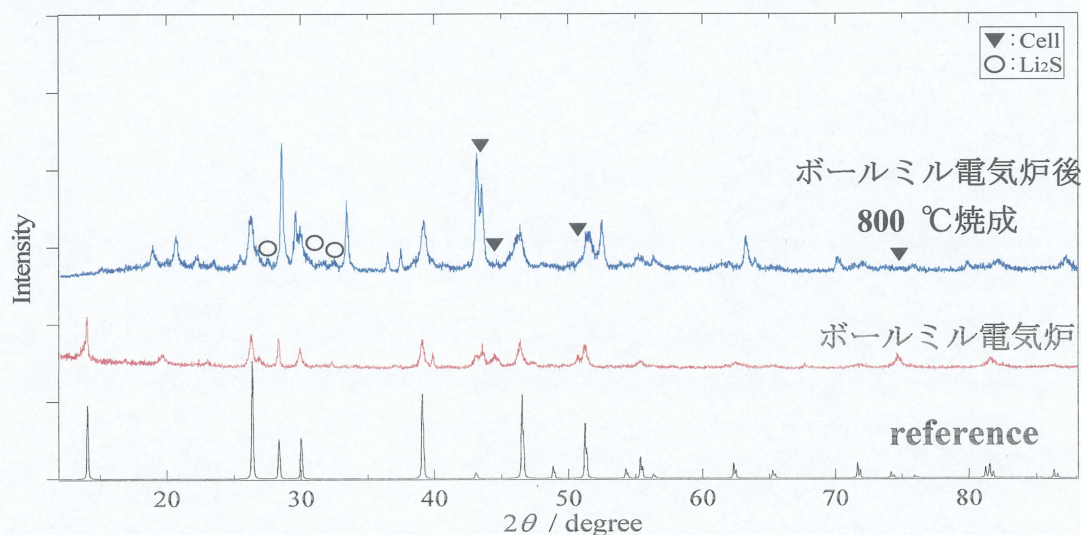


Fig.3-3 ボールミル電気炉後 800 °℃焼成による X 線回折図形の比較

結晶性の向上は確認できたが未反応物は残存し、帰属不明のピークが多数現れた。このことより未反応物のない Li_2FeS_2 を合成することはできなかった。

3-1-2 $\text{Li}_2\text{FeS}_2 + \alpha \text{Li}$ 合成条件の検討

[I] ボールミル電気炉

ボールミル電気炉を用いて $\text{Li} = 2$ 以外の合成を試みた。
得られた試料を X 線回折測定で評価した。

・ X 線回折測定

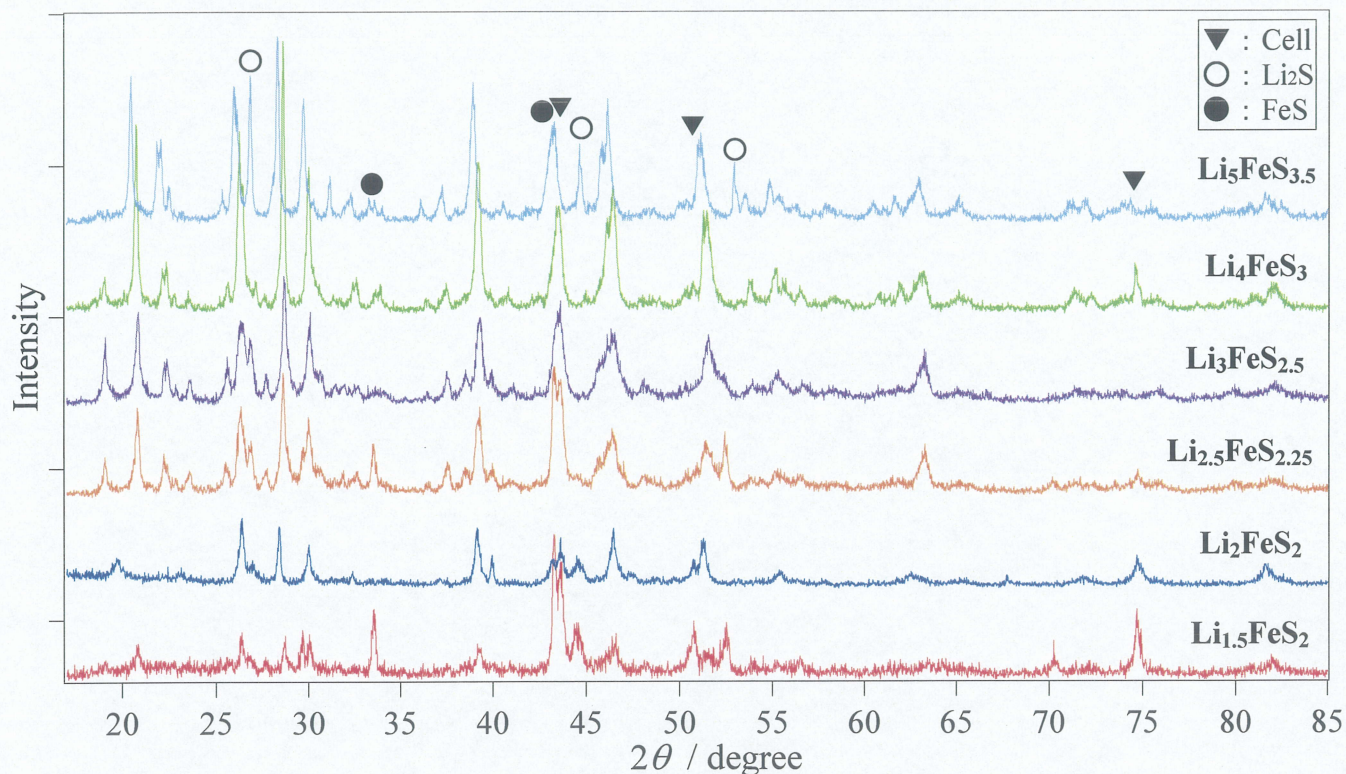


Fig.3-4 $\text{Li} = 2$ 以外の X 線回折図形の比較

Li 量を変化させた結果、ピークシフトは起こらず多くの帰属不明のピークが出現した。また未反応物も多く残存した。単相ではなく混合相の材料が得られたと考えられる。

■ 擬似的に (Fe^{2+}), (Fe^{3+}) を作る

Li = 3

[$\text{Li}_3\text{FeS}_{2.5}$ (Fe^{2+}), Li_3FeS_3 (Fe^{3+})]

・ X 線回折測定

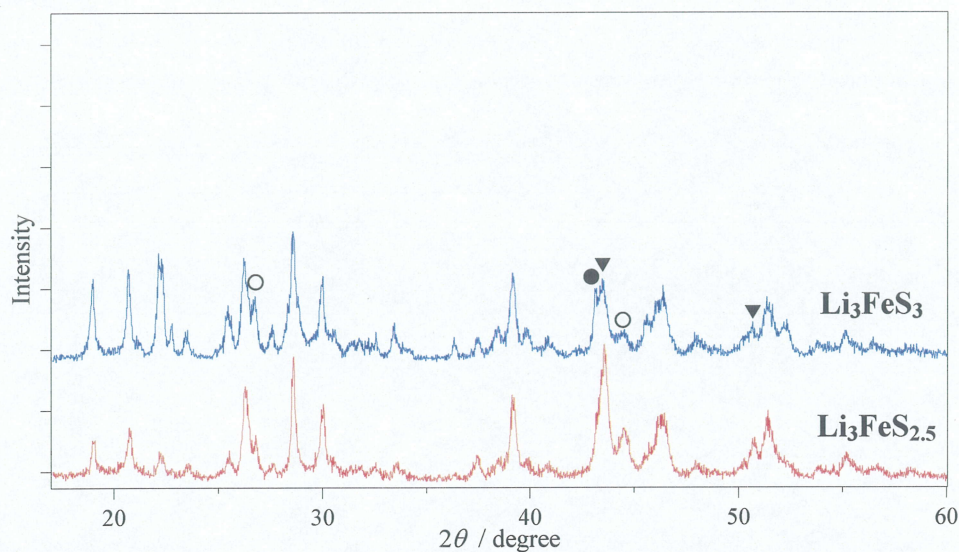


Fig.3-5 [$\text{Li}_3\text{FeS}_{2.5}$ (Fe^{2+}), Li_3FeS_3 (Fe^{3+})] X 線回折図形の比較

硫黄の量を多く入れ、擬似的に Fe^{2+} , Fe^{3+} 作ることによってピーク位置に変化はなかった。また帰属不明のピークが増え、より複数の相が混在していると考えられる。

Li = 4

[Li_4FeS_3 (Fe^{2+}), $\text{Li}_4\text{FeS}_{3.5}$ (Fe^{3+})]

・ X 線回折測定

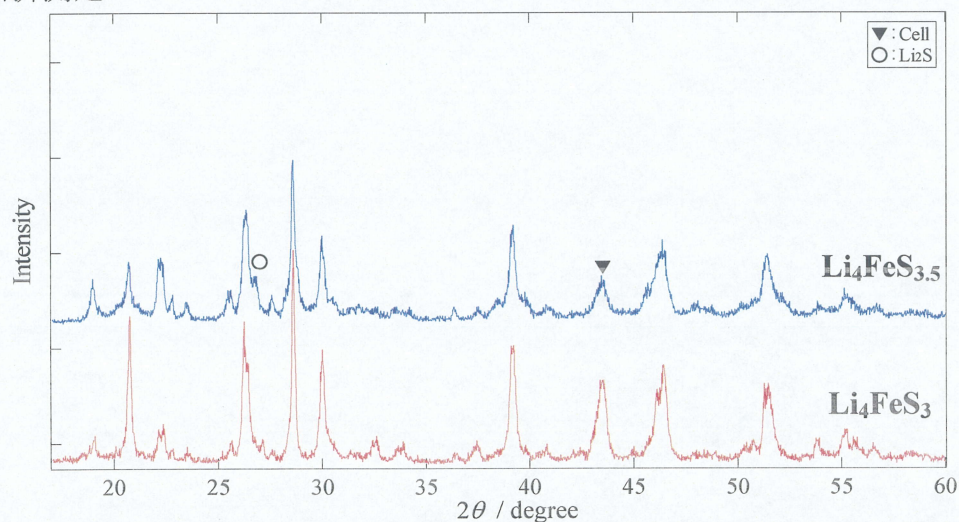


Fig.3-6 [Li_4FeS_3 (Fe^{2+}), $\text{Li}_4\text{FeS}_{3.5}$ (Fe^{3+})] X 線回折図形の比較

硫黄の量を多く入れ、擬似的に Fe^{2+} , Fe^{3+} 作ることによってピーク位置に変化はなかった。またピーク強度が変化し、結晶構造になんらかの影響を与えられたと考えられる。

■反応時間による比較

Li = 5

[Li₅FeS_{3.5}]

・ X 線回折測定

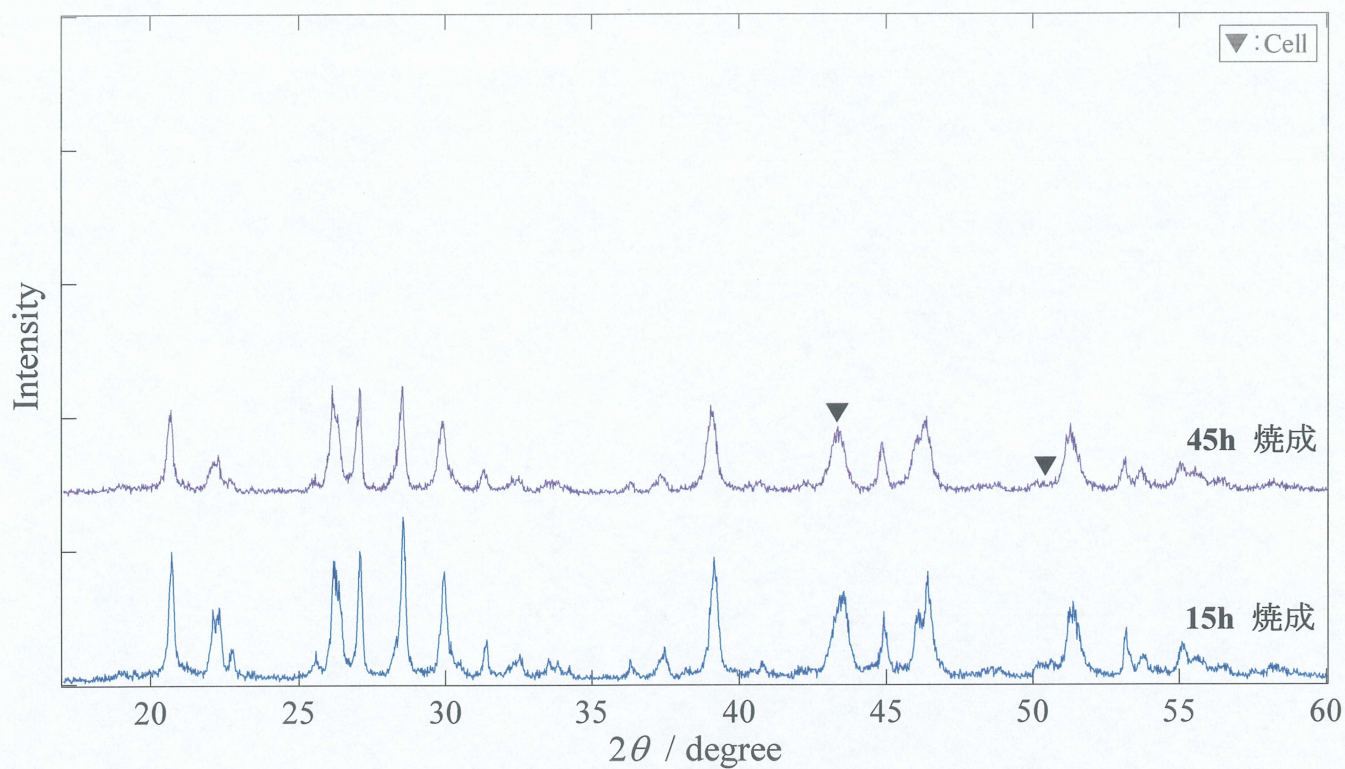


Fig.3-7 [Li₅FeS_{3.5}]の焼成時間における X 線回折図形の比較

ピーク位置、ピーク強度にほとんど変化がなかった。焼成時間を長くしても材料に影響はないと考えられる。また反対に焼成時間は 15 h で十分であると考えられる。

[Ⅱ] ボールミル電気炉→800 °C焼成

ボールミル電気炉後 800 °C焼成 [$\text{Li}_3\text{FeS}_{2.5}$, Li_3FeS_3 , Li_4FeS_3 , $\text{Li}_4\text{FeS}_{3.5}$]

・ X 線回折測定

[$\text{Li}_3\text{FeS}_{2.5}$]

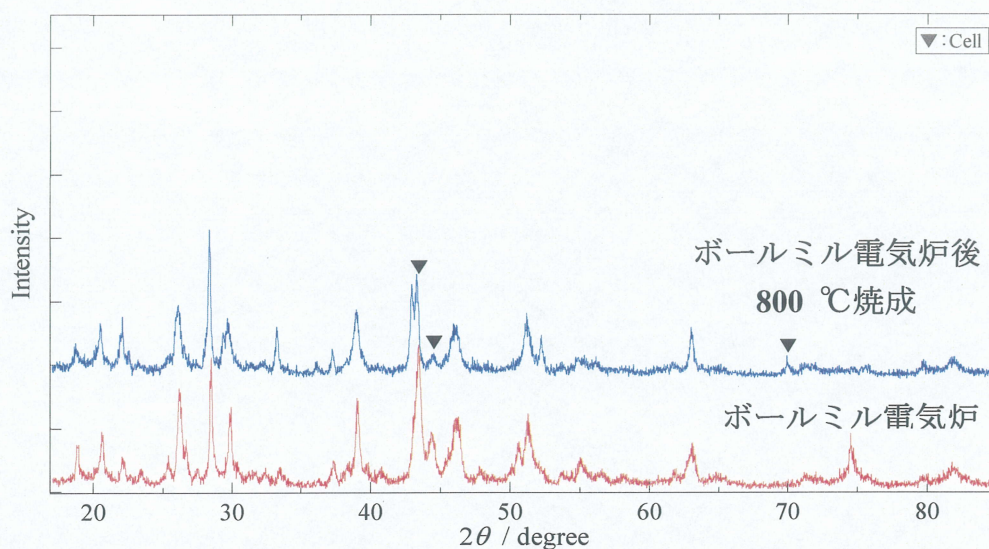


Fig.3-8 ボールミル電気炉後 800 °C 焼成による X 線回折図形の比較

ピーク位置、ピーク強度はほぼ変化がなく、酸化物と思われるピークが観察された。

[Li_3FeS_3]

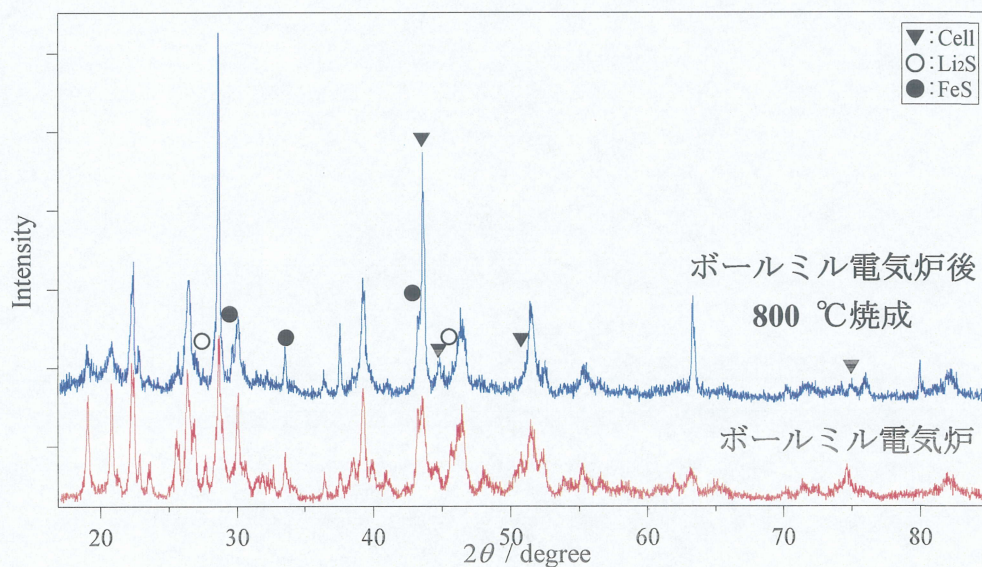


Fig.3-9 ボールミル電気炉後 800 °C 焼成による X 線回折図形の比較

ピーク位置、ピーク強度はほぼ変化がなく、酸化物と思われるピークが観察された。

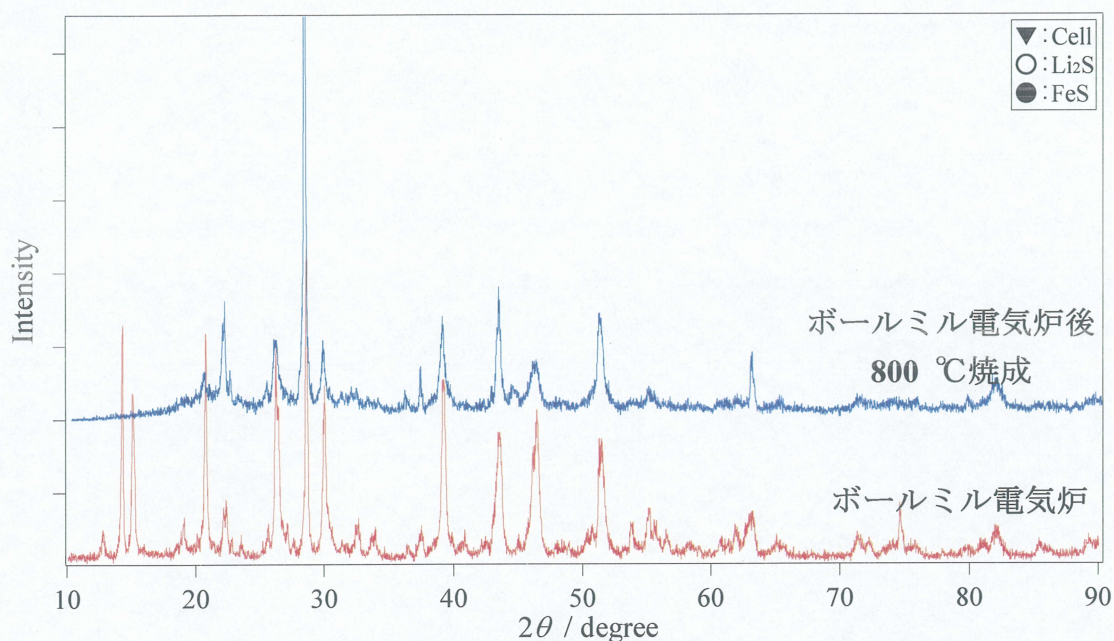


Fig.3-10 ボールミル電気炉後 800℃焼成による X 線回折図形の比較

ピーク位置、ピーク強度はほぼ変化がなく、酸化物と思われるピークが観察された。

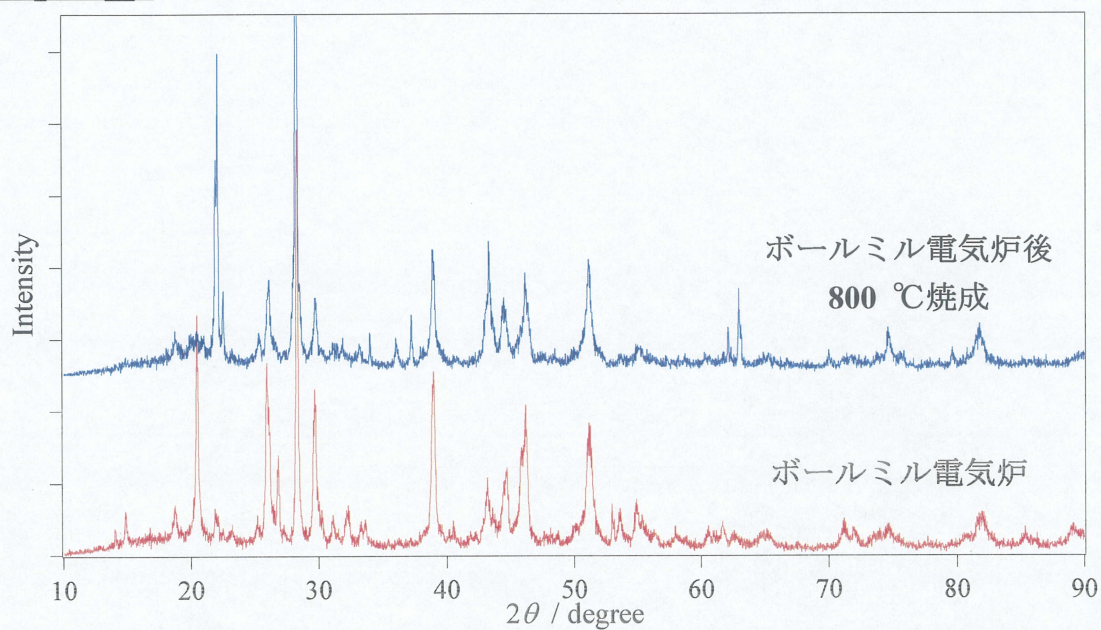
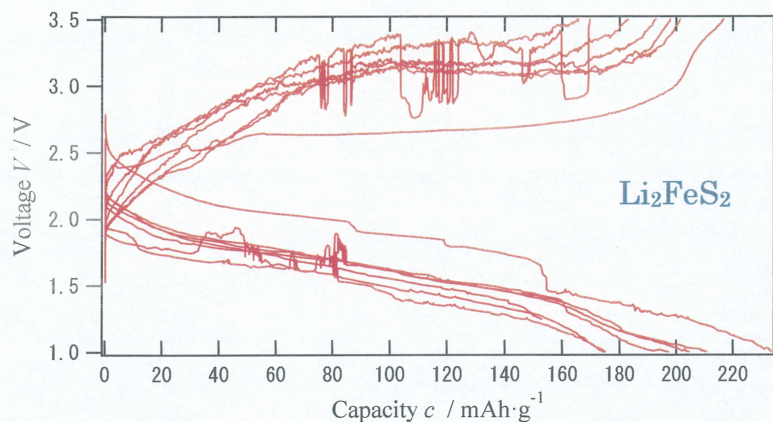


Fig.3-11 ボールミル電気炉後 800℃焼成による X 線回折図形の比較

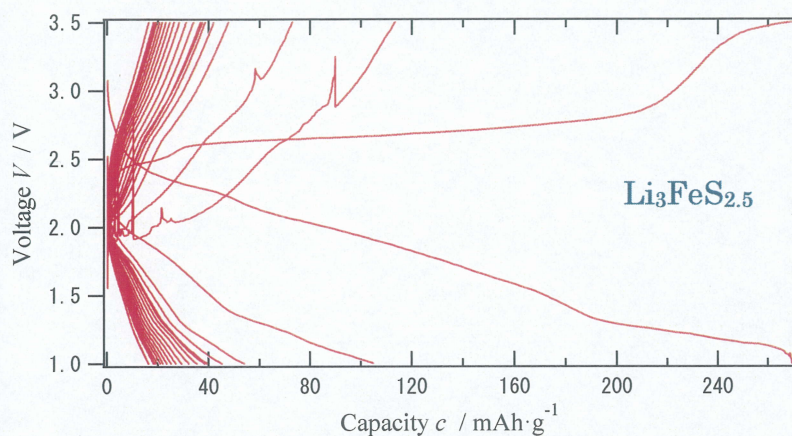
ピーク位置、ピーク強度はほぼ変化がなく、酸化物と思われるピークが観察された。

3-1-3 液系電池作製

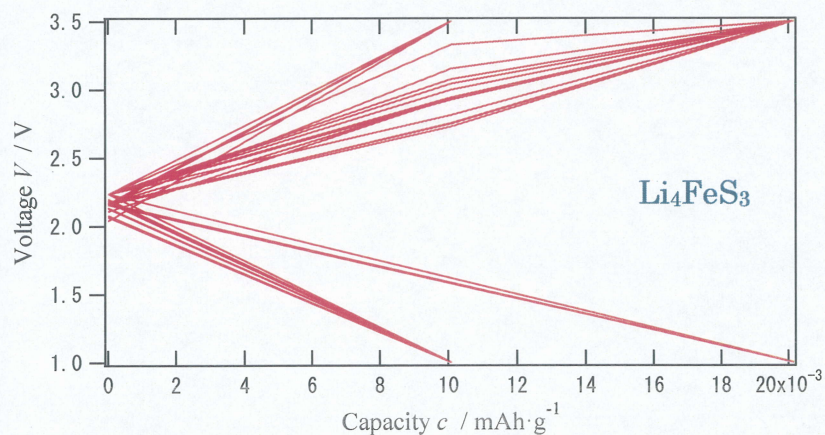
コインセルを作製し、充放電測定を行った。以下に結果を示す。



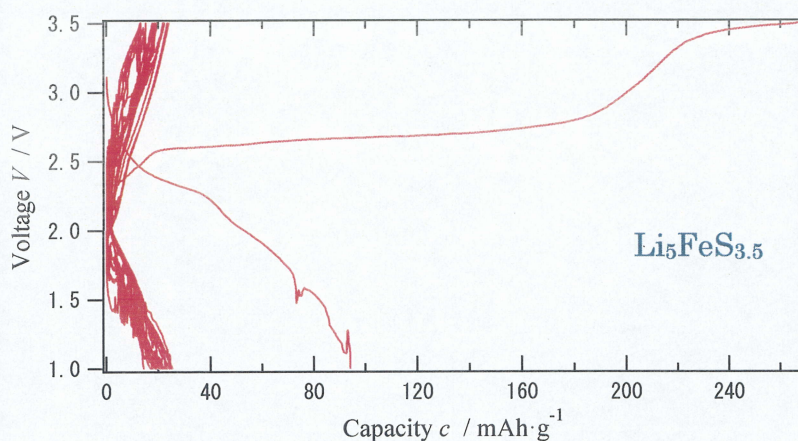
約 200 mAh/g の充放電容量が得られサイクル特性も良いことが確認された。



初期充放電容量は約 250 mAh/g 得られたがサイクル特性が非常に悪いことが確認された。



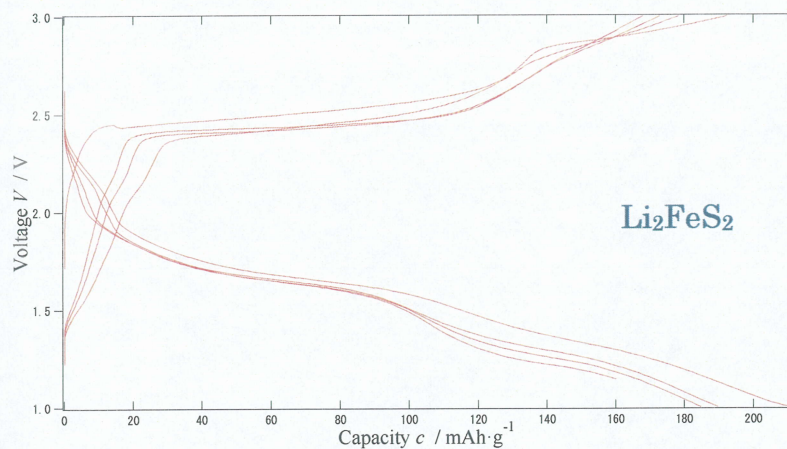
ほとんど充放電容量は得られなかった。



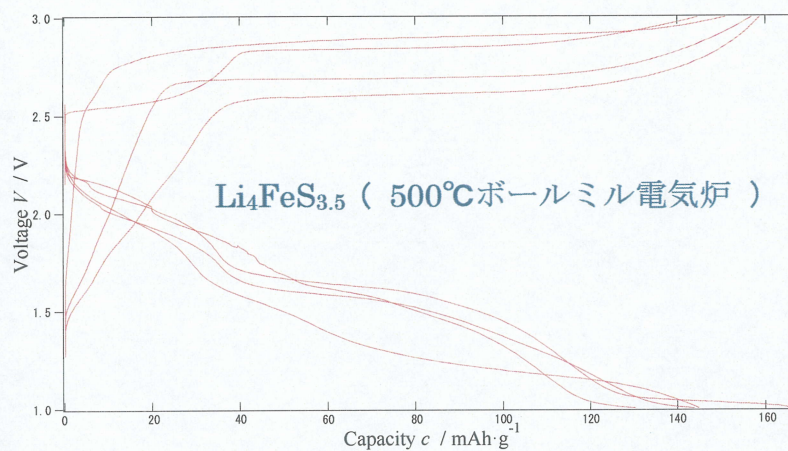
サイクル劣化が激しく、初期充電後はほとんど容量が出なくなった。

3-1-4 全固体電池作製

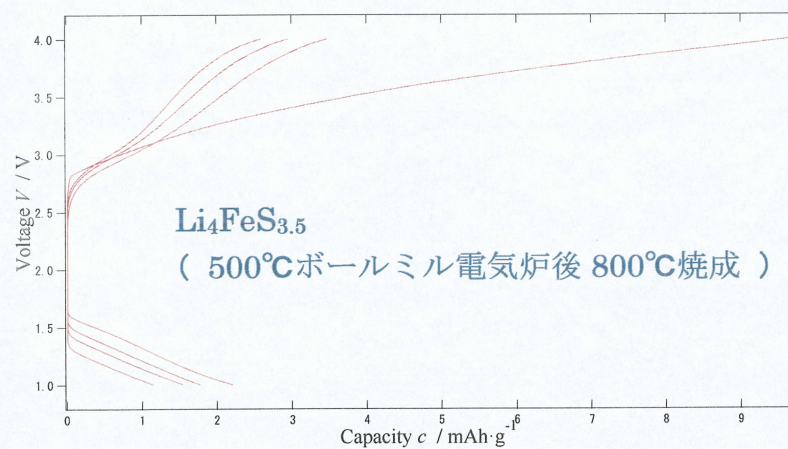
全固体電池を作製し、充放電測定を行った。以下に結果を示す。



約 200 mAh/g の充放電容量が得られサイクル特性も良いことが確認された。



約 150 mAh/g の充放電容量が得られサイクル特性も良いことが確認された。



ほとんど充放電容量は得られなかった。

3-2 n-BuLi を用いた Li_2FeS_2 の化学的 Li 挿入反応

3-2-1 反応時間の検討

$\text{Li}_2\text{FeS}_2 + \alpha \text{Li}$ 合成条件と合成フローチャートは実験項 2-1-2 に示した通りである。硫化物系正極材料 Li_2FeS_2 は電気化学的には Li_xFeS_y ($x = 2 \sim 4$) まで挿入できることが分かっている。しかし n-BuLi を用いた化学的 Li 挿入についてはまだ分かっていない。そこで本実験では n-BuLi 溶液濃度、反応時間、攪拌の有無、粉碎の有無によって Li_2FeS_2 にどのような挙動が現れるかを観察し、比較を行った。なお、反応時間については 4 日、10 日、20 日とした。反応後、得られた試料を ICP 測定、X 線回折測定、コインセル充放電測定を行い、Li が挿入できたかの確認と、電池容量の増加の確認を行った。尚、ローマ数字は実験項と対応しており、(i)~(iv)すべてにおいて ICP 測定、X 線回折測定、コインセル充放電測定を行った。また下記の表記はローマ数字によって区分してある。

【 i 】

反応条件

	反応時間 (day)	Li_2FeS_2 (mg)	n-BuLi 溶液量 (ml)	攪拌	乳鉢粉碎
i	4	100	2	×	×

3-2-2 ICP 測定

以下に ICP 測定結果を示す。

各 n-BuLi 濃度と Li (vs. Fe) の理論計算値を以下に示す。

	未処理 Li_2FeS_2	0.4 M	0.8 M	1.2 M	1.6 M
Li (vs.Fe)	2.09	2.28	2.10	2.20	2.09
理論計算値	—	3.07	4.14	5.21	6.28

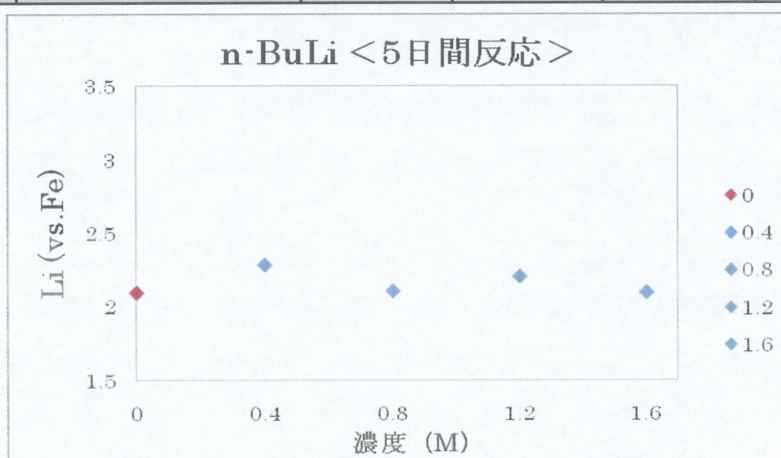


Fig.3-2-1 5 日間反応後の ICP 測定結果

未処理品と比較して全ての濃度においてほとんど値が変化していなかった。この結果より Li 挿入がほとんどされていないのではないかと考えられる。

3-2-3 X線回折測定

以下に X 線回折測定結果を示す。

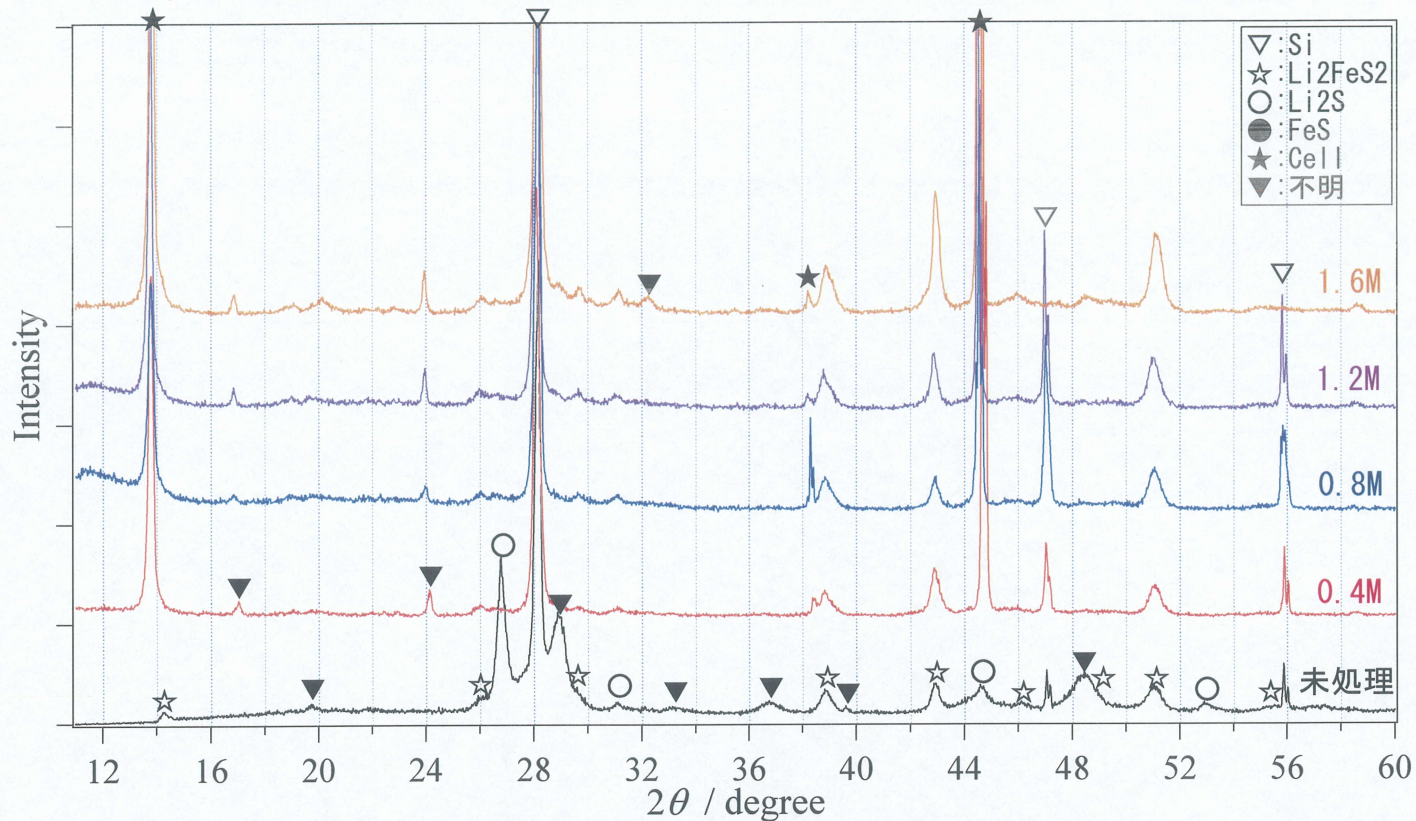


Fig.3-2-2 5日間反応後の X 線回折図形

Li_2FeS_2 由来のピークは強度に変化がみられるが、ピークシフトはみられなかった。
また、 Li_2S のピークは消失し、帰属不明ピークが出現した。

【 ii 】

反応条件

	反応時間 (day)	Li ₂ FeS ₂ (mg)	n-BuLi 溶液量 (ml)	撈拌	乳鉢粉砕
ii	10	100	2	×	×

3-2-2 ICP 測定

以下に ICP 測定結果を示す。

各 n-BuLi 濃度と Li (vs. Fe) の理論計算値を以下に示す。

	未処理 Li ₂ FeS ₂	0.4 M	0.8 M	1.2 M	1.6 M
Li (vs.Fe)	2.07	2.21	3.78	3.81	3.58
理論計算値	—	3.07	4.14	5.21	6.28

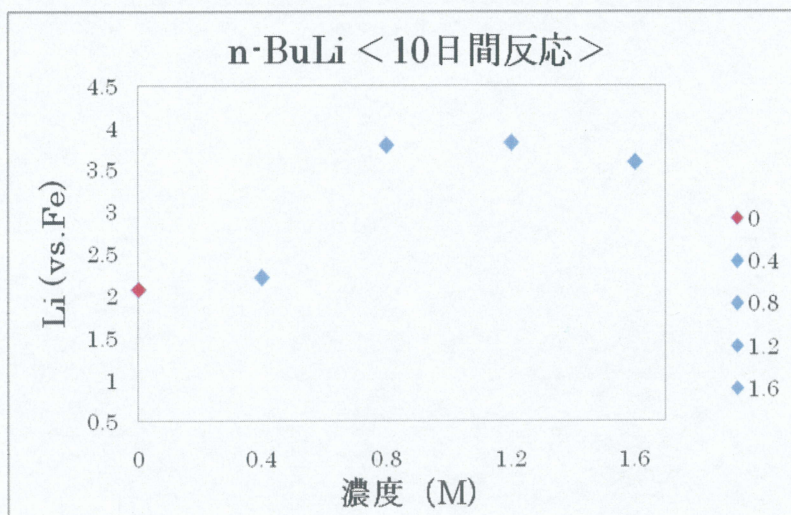


Fig.3-2-3 10 日間反応後の ICP 測定結果

n-BuLi 溶液濃度に対し連続的な Li 濃度の変化はみられなかったが、浸漬させたすべての試料において Li 量の増加を確認することができた。この結果より Li 挿入が行われたと考えられる。

3-2-3 X 線回折測定

以下に X 線回折測定を示す。

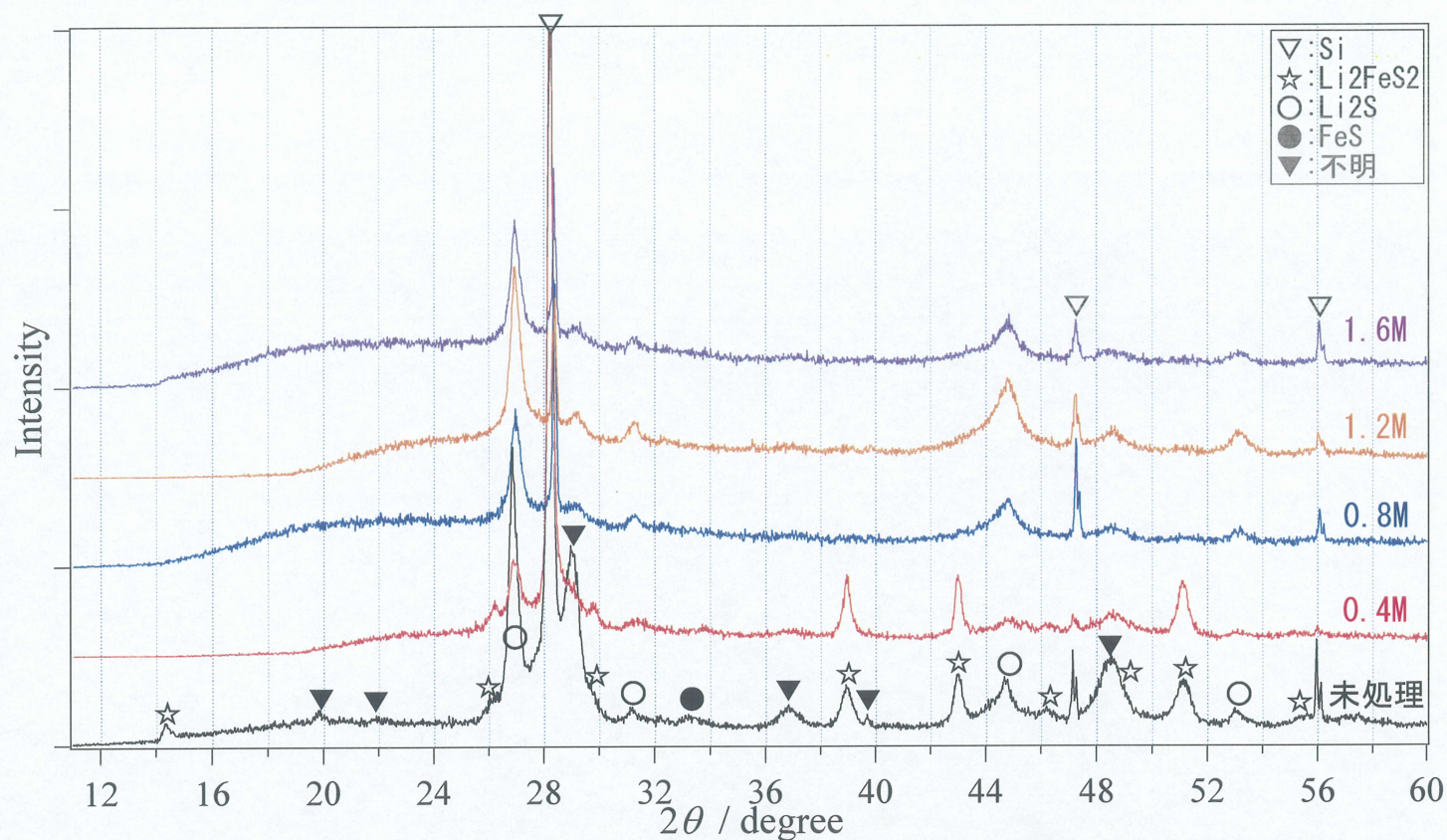


Fig.3-2-4 10 日間反応後の X 線回折図形

39° , 43° , 51° 付近の Li_2FeS_2 由来のピークが消失し、その代わり、溶液濃度が濃くなるにつれて Li_2S のピークが強くなった。しかし帰属不明のピークは強度の低下はみられるものの消失せず、さらに Li 挿入に由来する相のピークは観測されなかった。このことから新しい生成相は XRD 測定では観測されない非晶質な Fe-S 系材料が得られているのではないかと考えられる。この結果より Li_2FeS_2 に Li 挿入を行うと Li_2FeS_2 の結晶相が崩れ非晶質化し、さらに Li_2S とアモルファスな Fe-S 系材料に分解すると考えられる。

反応機構

分解
+Li



3-2-4 液系電池作製

コインセルを作製し、充放電測定により初期充電容量を比較した。
以下に結果を示す。

	未処理	0.4 M	0.8 M	1.2 M	1.6 M
初期 OCV (V)	2.08	2.18	1.80	1.80	1.80
1st 充電容量 (mAh/g)	243	232	273	259	248

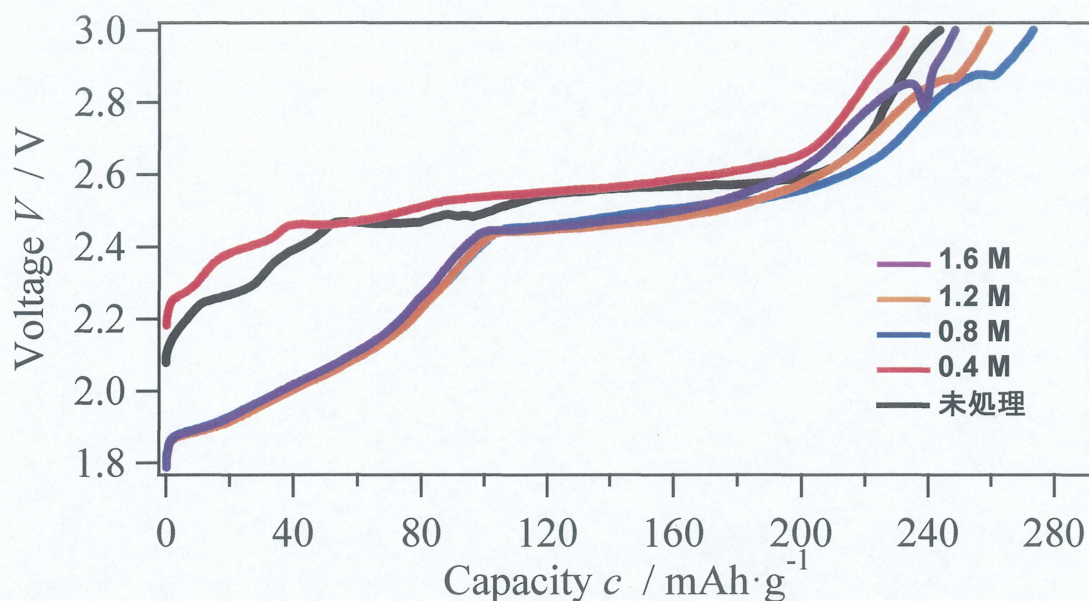
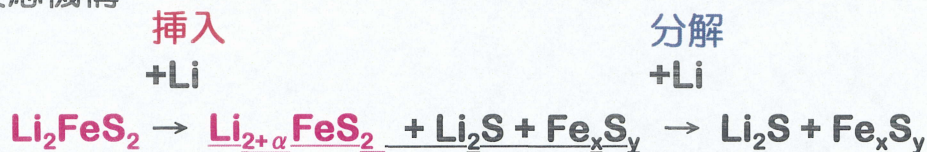


Fig.3-2-5 充放電測定結果

未処理品に比べ、0.4M 以外初期充電容量の増加を確認した。また 2.5V 付近のプラトー電位が変化せず溶液濃度の増加により右ヘスライドした形と類似することから、 Li_2FeS_2 内への Li 挿入を確認することができた。先ほどの XRD 測定結果と今回の初期充電容量の増加から、Li 挿入を行うとある程度 Li が挿入された後に Li_2FeS_2 の結晶相が崩れ、非晶質化し、 Li_2S とアモルファスな Fe-S 系材料に分解することが確認された。

反応機構



【iii】

反応条件

	反応時間 (day)	Li ₂ FeS ₂ (mg)	n-BuLi 溶液量 (ml)	撈拌	乳鉢粉碎
iii	10	500	10	○	○

3-2-2 ICP 測定

以下に ICP 測定結果を示す。

各 n-BuLi 濃度と Li (vs. Fe) の理論計算値を以下に示す。

	未処理 Li ₂ FeS ₂	0.4 M	0.8 M	1.2 M	1.6 M
Li (vs. Fe)	2.01	2.66	6.11	3.07	2.64
理論計算値	—	3.07	4.14	5.21	6.28

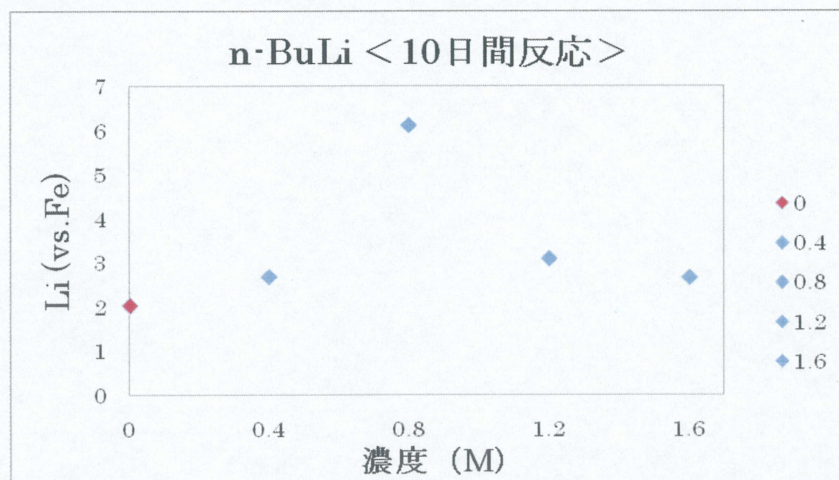


Fig.3-2-6 10 日間反応後の ICP 測定結果

n-BuLi 溶液濃度に対し連続的な Li 濃度の変化はみられず 0.8M だけ飛び抜けた値が観測されたが、浸漬させたすべての試料において Li 量の増加を確認することができた。この結果より Li 挿入が行われたと考えられる。

3-2-3 X線回折測定

以下に X 線回折測定を示す。

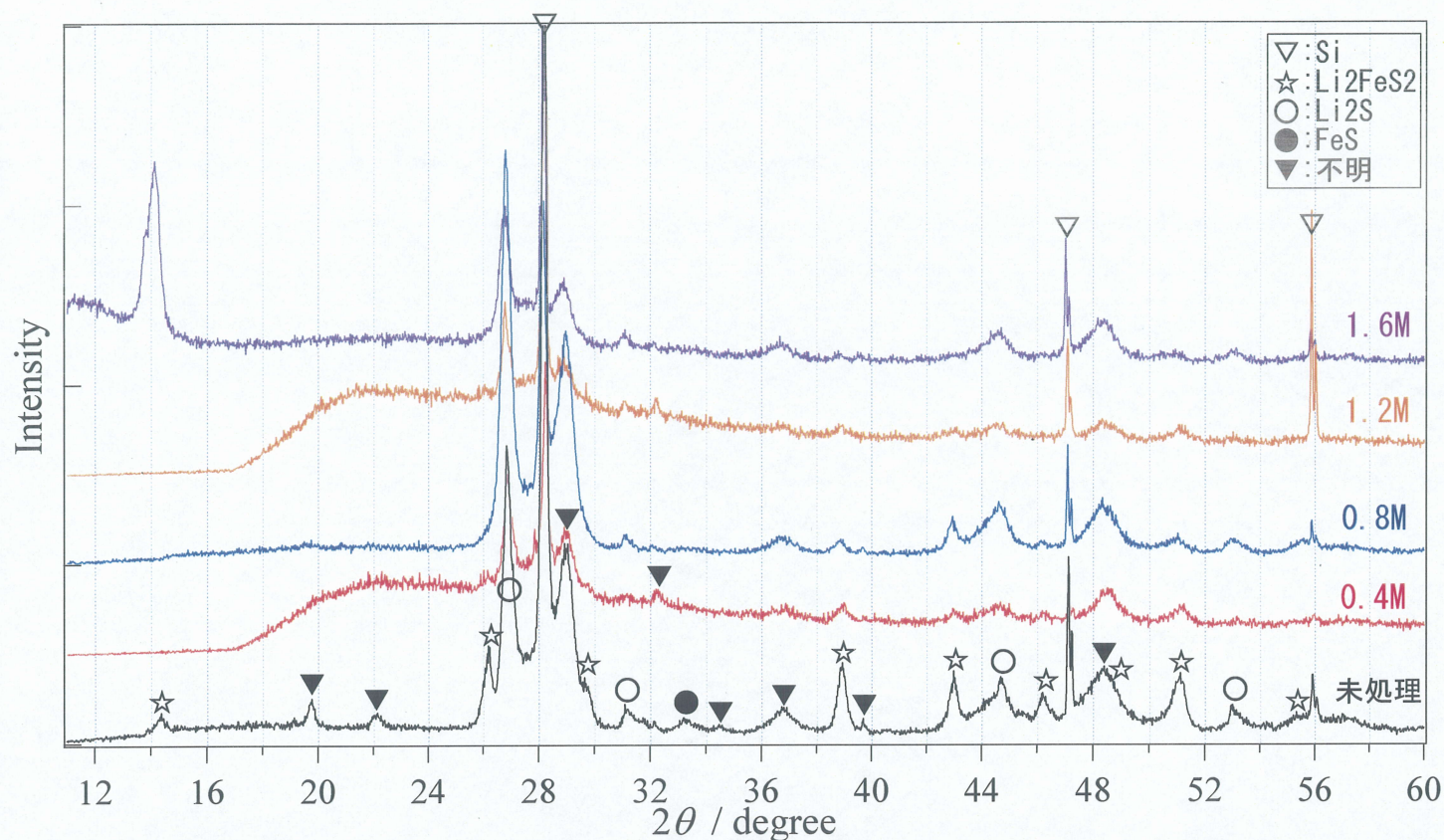


Fig.3-2-7 10 日間反応後の X 線回折図形

39° , 43° , 51° 付近の Li_2FeS_2 由来のピークが消失し、その代わり、溶液濃度が濃くなるにつれて Li_2S のピークが強くなった。しかし帰属不明のピークは強度の低下はみられるものの消失せず、さらに Li 挿入に由来する相のピークは観測されなかった。このことから新しい生成相は XRD 測定では観測されない非晶質な Fe-S 系材料が得られているのではないかと考えられる。この結果より Li_2FeS_2 に Li 挿入を行うと Li_2FeS_2 の結晶相が崩れ非晶質化し、さらに Li_2S とアモルファスな Fe-S 系材料に分解すると考えられる。

3-2-4 液系電池作製

コインセルを作製し、充放電測定を行った。以下に結果を示す。

	未処理	0.4 M	0.8 M	1.2 M	1.6 M
初期 OCV (V)	2.08	2.21	2.12	2.16	2.06
1st 充電容量 (mAh/g)	243	112	187	76	274

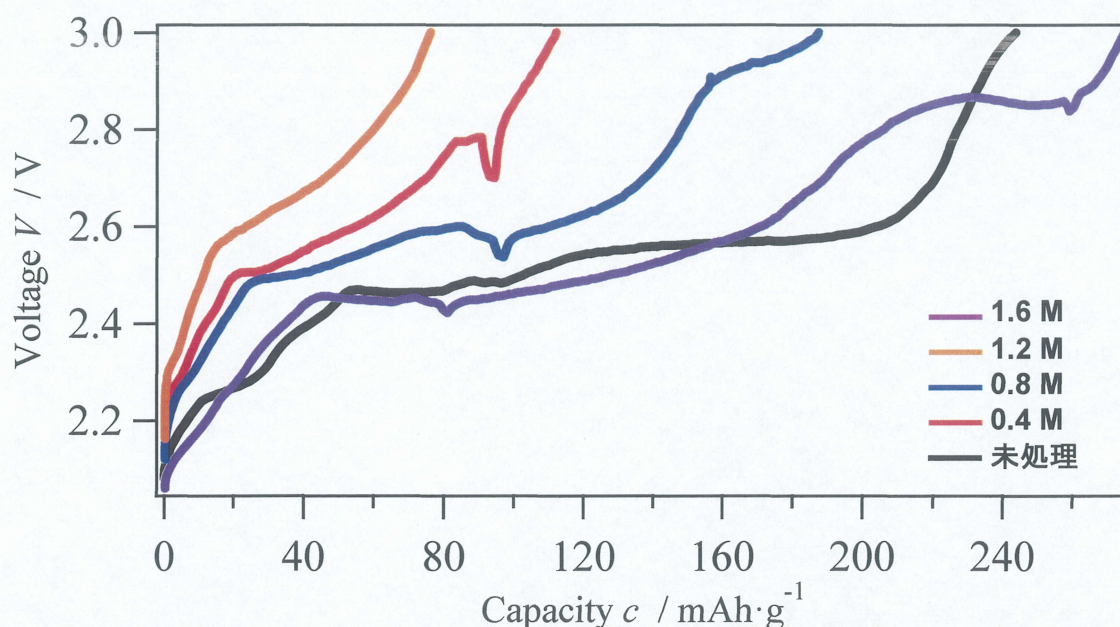


Fig.3-2-8 充放電測定結果

未処理品に比べ、1.6 M のみ初期充電容量の増加を確認した。また 2.5V 付近のプラトー電位が変化せず溶液濃度の増加により右へスライドした形と類似することから、 Li_2FeS_2 内への Li 挿入を確認することができた。1.6 M 以外容量が低下した原因として電極作製時に試料中に析出していた Li_2S を含んで秤量したためだと考えられる。先ほどの XRD 測定結果と今回の初期充電容量の増加から、Li 挿入を行うとある程度 Li が挿入された後に Li_2FeS_2 の結晶相が崩れ、非晶質化し、 Li_2S とアモルファスな Fe-S 系材料に分解することが確認された。

【iv】

反応条件

	反応時間 (day)	Li ₂ FeS ₂ (mg)	n-BuLi 溶液量 (ml)	撈拌	乳鉢粉碎
iv	20	500	10	○	○

3-2-2 ICP 測定

以下に ICP 測定結果を示す。

各 n-BuLi 濃度と Li (vs. Fe) の理論計算値を以下に示す。

	未処理 Li ₂ FeS ₂	0.4 M	0.8 M	1.2 M	1.6 M
Li (vs. Fe)	1.92	2.10	1.99	2.67	2.53
理論計算値	—	3.07	4.14	5.21	6.28

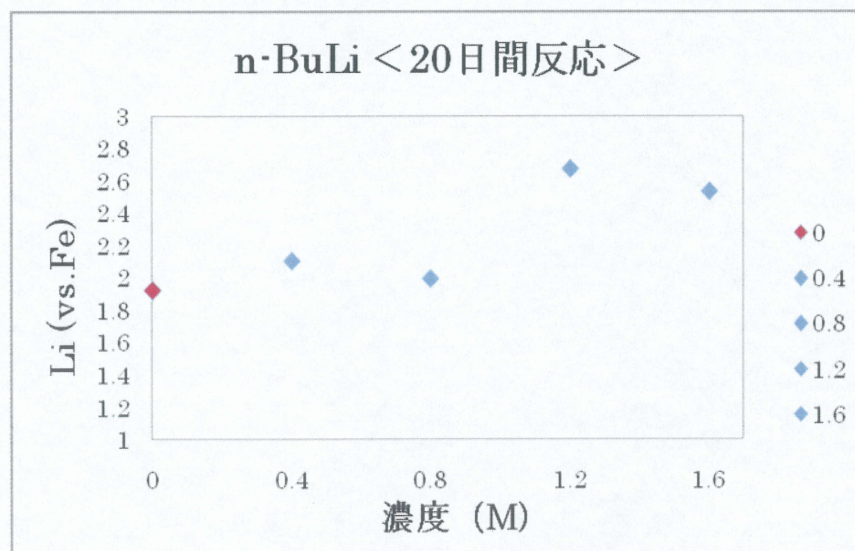


Fig.3-2-9 20 日間反応後の ICP 測定結果

n-BuLi 溶液濃度に対し連続的な Li 濃度の変化はみられなかったが、浸漬させたすべての試料において Li 量の増加を確認することができた。この結果より Li 挿入が行われたと考えられる。

3-2-3 X線回折測定

以下に X 線回折測定を示す。

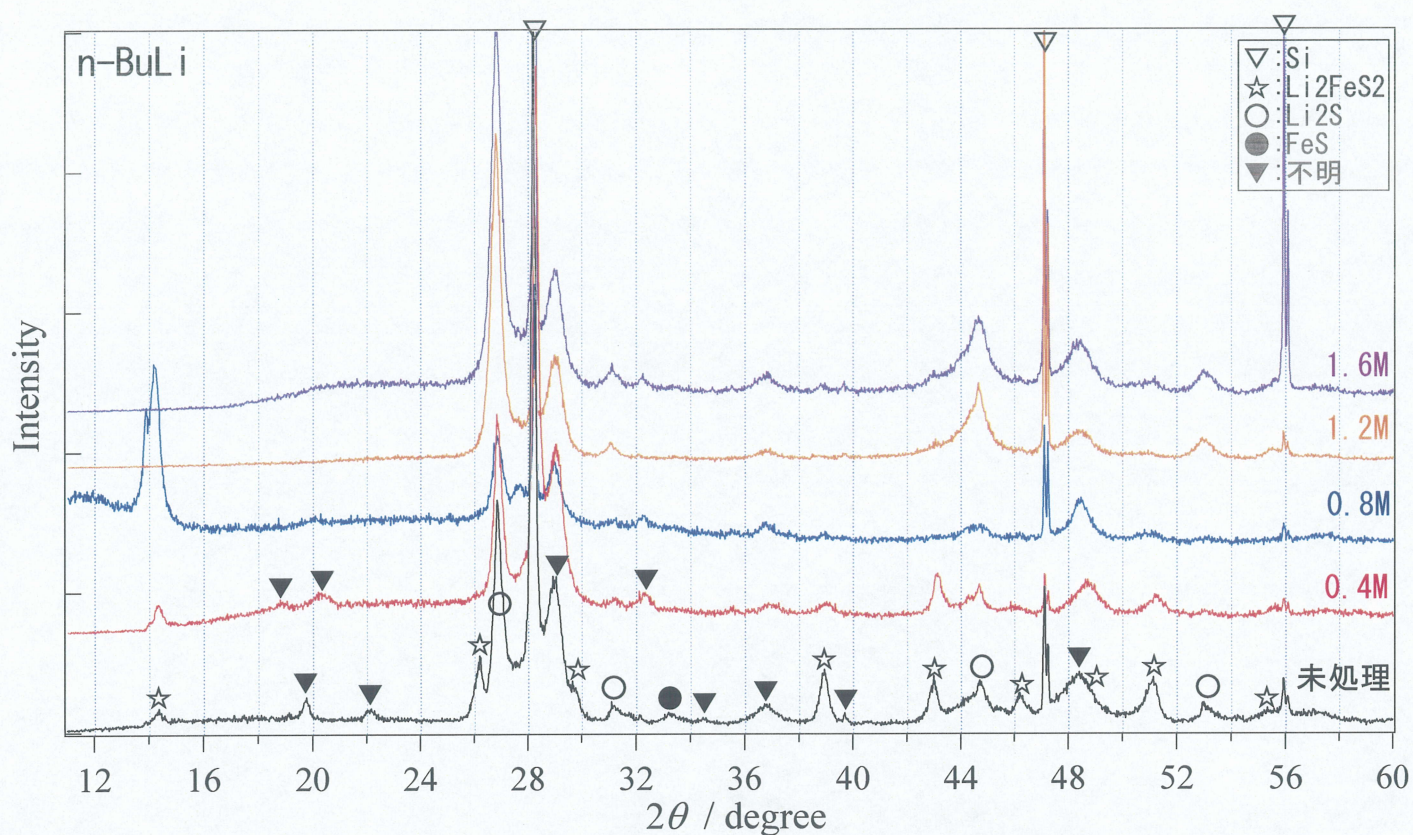


Fig.3-2-10 20日間反応後のX線回折図形

39° , 43° , 51° 付近の Li_2FeS_2 由来のピークが消失し、その代わり、溶液濃度が濃くなるにつれて Li_2S のピークが強くなった。しかし帰属不明のピークは強度の低下はみられるものの消失せず、さらに Li 挿入に由来する相のピークは観測されなかった。このことから新しい生成相は XRD 測定では観測されない非晶質な Fe-S 系材料が得られているのではないかと考えられる。この結果より Li_2FeS_2 に Li 挿入を行うと Li_2FeS_2 の結晶相が崩れ非晶質化し、さらに Li_2S とアモルファスな Fe-S 系材料に分解すると考えられる。

3-2-4 液系電池作製

コインセルを作製し、充放電測定を行った。以下に結果を示す。

	未処理	0.4 M	0.8 M	1.2 M	1.6 M
初期 OCV (V)	2.08	2.08	1.87	1.79	1.79
1st 充電容量 (mAh/g)	243	209	319	326	316

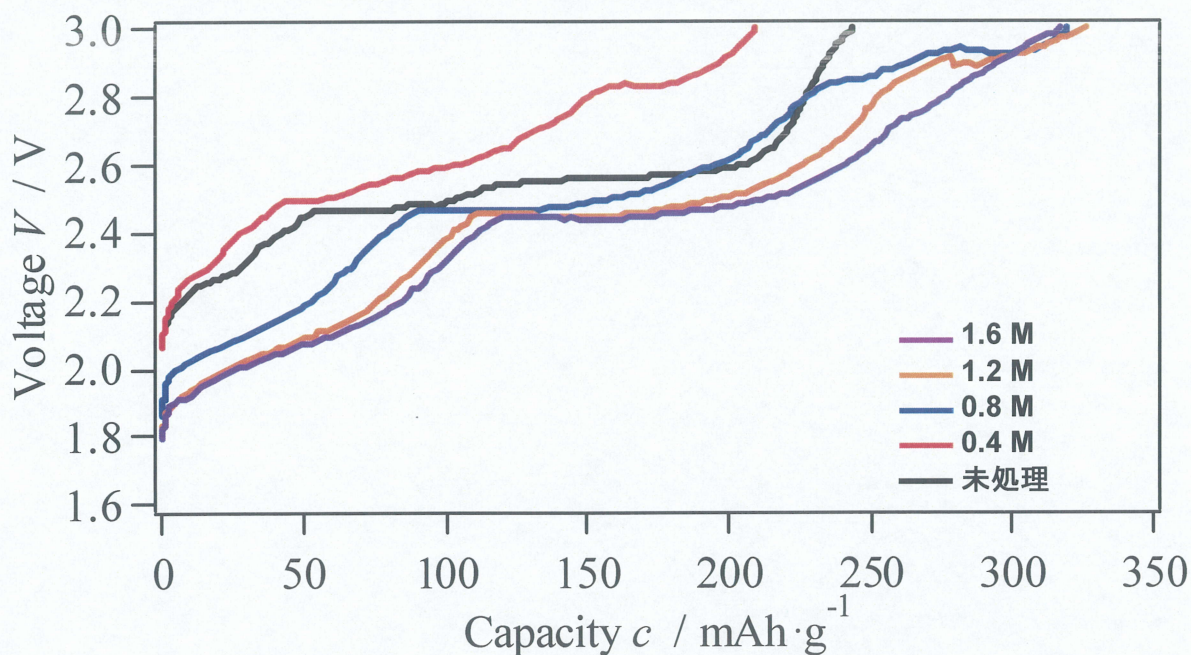


Fig.3-2-11 充放電測定結果

未処理品に比べ、0.4M 以外初期充電容量の増加を確認した。また 2.5V 付近のプラトー電位が変化せず溶液濃度の増加により右へスライドした形と類似することから、 Li_2FeS_2 内への Li 挿入を確認することができた。先ほどの XRD 測定結果と今回の初期充電容量の増加から、Li 挿入を行うとある程度 Li が挿入された後に Li_2FeS_2 の結晶相が崩れ、非晶質化し、 Li_2S と Fe とアモルファスな Fe-S 系材料に分解することが確認された。

3-3 I₂を用いた Li₂FeS₂の化学的 Li 脱離反応

3-3-1 反応時間の検討

Li₂FeS₂-α Li 合成条件と合成フローチャートは実験項 2-1-3 に示した通りである。硫化物系正極材料 Li₂FeS₂は電気化学的には Li_xFeS_y (x = 0 ~ 2) まで挿入できることが分かっている。そこで本実験では I₂ 溶液濃度、反応時間、攪拌の有無、粉砕の有無によって Li₂FeS₂にどのような挙動が現れるかを観察し、比較を行った。なお、反応時間については 4 日、10 日、20 日とした。

反応後、得られた試料を ICP 測定、X 線回折測定、コインセル充放電測定を行い、Li が脱離できたかの確認と、電池容量の減少の確認を行った。

尚、ローマ数字は実験項と対応しており、(i)~(iv)すべてにおいて ICP 測定、X 線回折測定、コインセル充放電測定を行った。また下記の表記はローマ数字によって区分してある。

【i】

反応条件

	反応時間 (day)	Li ₂ FeS ₂ (mg)	ヨウ素溶液量 (ml)	攪拌	乳鉢粉砕
i	4	400	8	×	×

3-3-2 ICP 測定

以下に ICP 測定結果を示す。

各ヨウ素溶液濃度と Li (vs. Fe) の理論計算値を以下に示す。

	未処理	飽和 1/4	飽和 1/2	飽和 3/4	飽和
Li (vs.Fe)	2.09	2.08	2.12	2.11	2.07
理論計算値	—	1.95	1.89	1.84	1.79

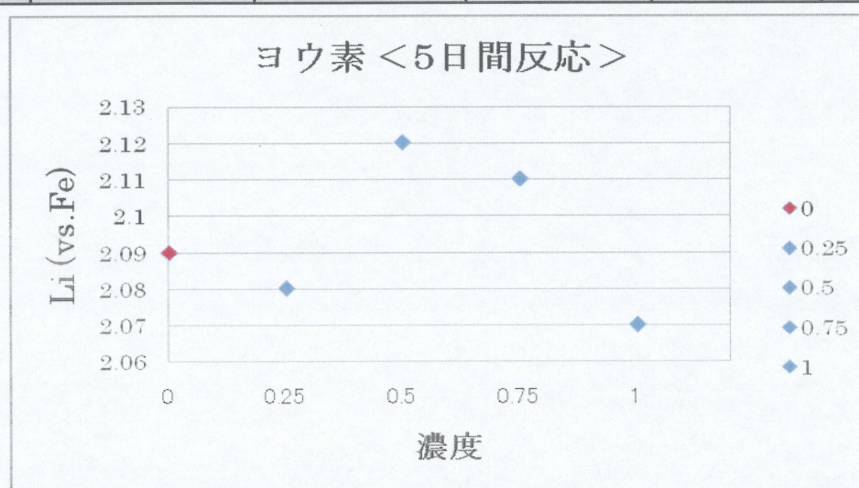


Fig.3-3-1 5 日間反応後の ICP 測定結果

ヨウ素溶液に浸漬させてもほとんど変化がみられなかった。

3-3-3 X線回折測定

以下に X 線回折測定を示す。

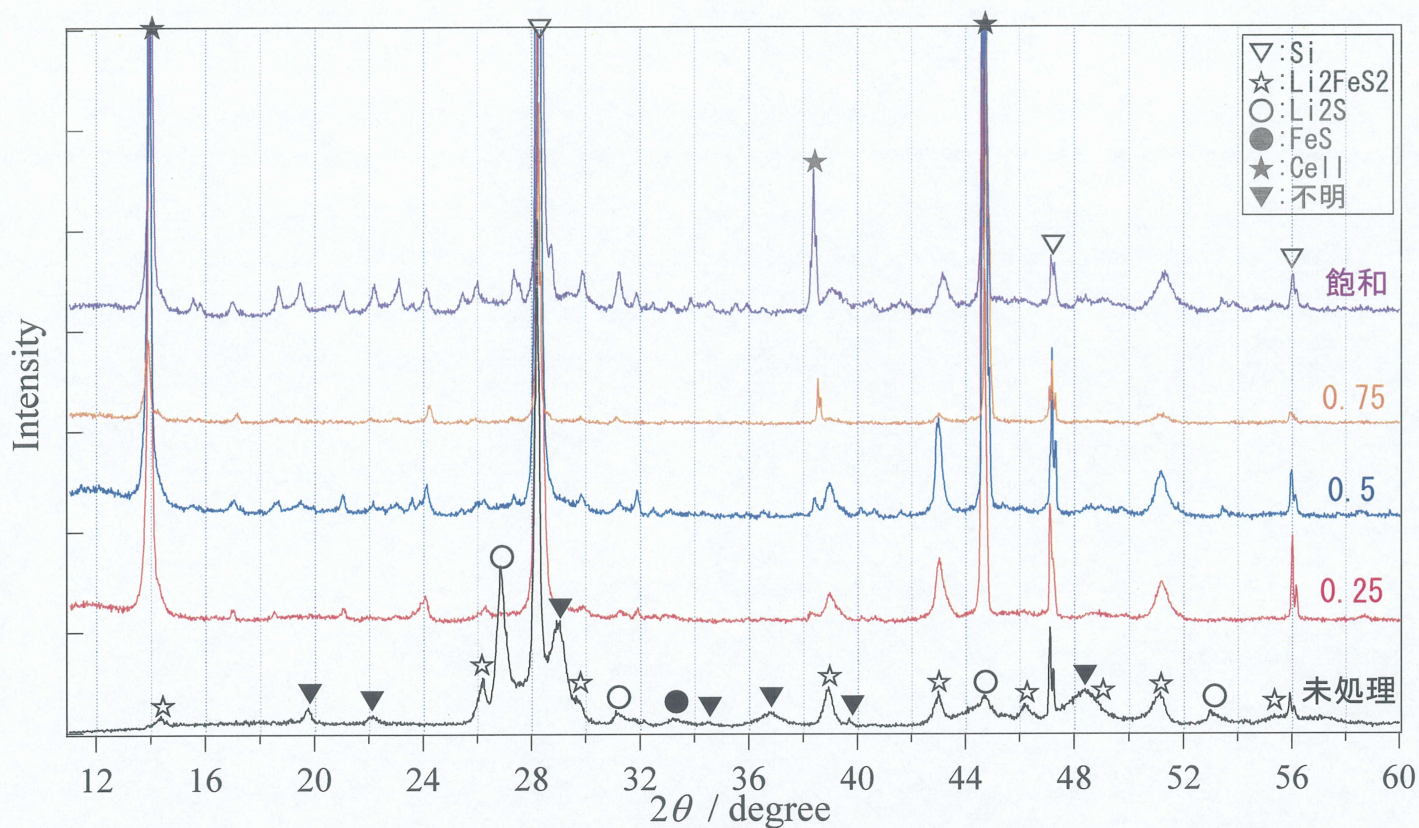


Fig.3-3-2 5日間反応後の X 線回折図形

ピークシフトなどはみられず、溶液濃度が濃くなるにつれて $16^\circ \sim 34^\circ$ 付近に不純物ピークの出現が確認された。この原因として反応により生成された LiI が残存したと考えられる。また帰属不明ピークの消失も確認された。

【 ii 】

反応条件

	反応時間 (day)	Li ₂ FeS ₂ (mg)	ヨウ素溶液量 (ml)	撈拌	乳鉢粉碎
ii	10	100	8	×	×

3-3-2 ICP 測定

以下に ICP 測定結果を示す。

各ヨウ素溶液濃度と Li (vs. Fe) の理論計算値を以下に示す。

	未処理	飽和 1/4	飽和 1/2	飽和 3/4	飽和
Li (vs.Fe)	2.07	1.76	1.73	1.76	0.34
理論計算値	—	1.47	1.07	0.61	0

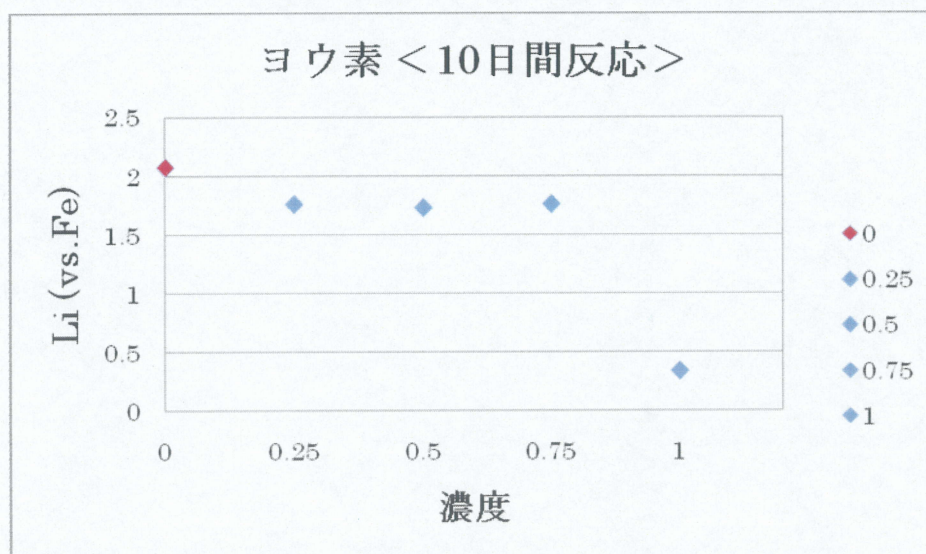


Fig.3-3-3 10 日間反応後の ICP 測定結果

ヨウ素溶液濃度に対し連続的な Li 濃度の変化はみられなかったが、浸漬させたすべての試料において Li 量の減少を確認することができた。この結果より Li 脱離が行われたと考えられる。

3-3-3 X線回折測定

以下に X 線回折測定を示す。

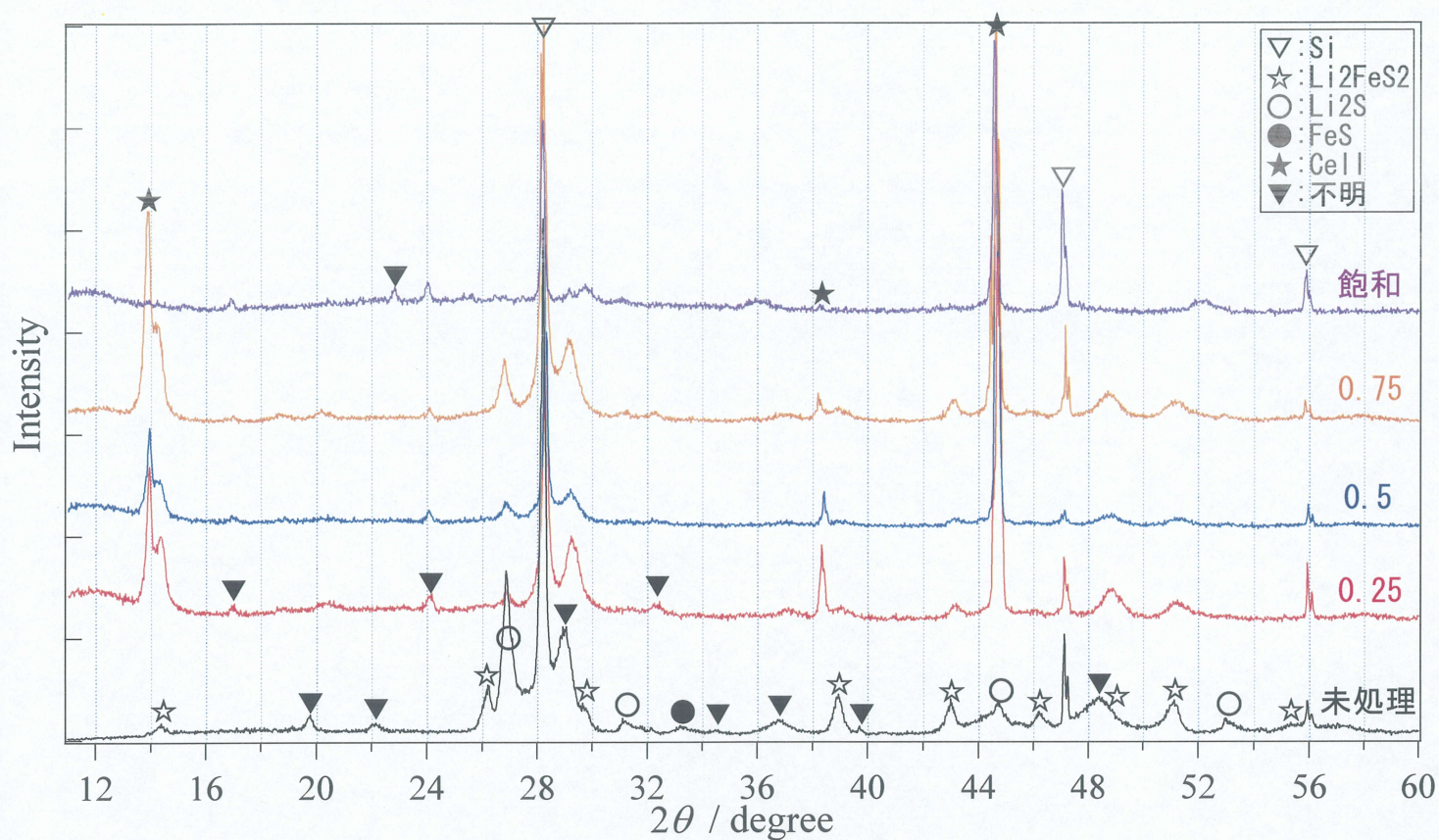


Fig.3-3-4 10 日間反応後の X 線回折図形

Li_2FeS_2 由来のピークと Li_2S のピークの消失が確認された。また帰属不明ピークが出現した。この結果からは Li 脱離反応によりどのような物質に変化したのかは明らかにできなかった。また今回の XRD 測定結果からは Li 脱離反応がうまく行われたのかは分からなかった。

【iii】

反応条件

	反応時間 (day)	Li ₂ FeS ₂ (mg)	ヨウ素溶液量 (ml)	撈拌	乳鉢粉碎
iii	10	200	20	○	○

3-3-2 ICP 測定

以下に ICP 測定結果を示す。

各ヨウ素溶液濃度と Li (vs. Fe) の理論計算値を以下に示す。

	未処理	飽和 1/4	飽和 1/2	飽和 3/4	飽和
Li (vs.Fe)	2.01	1.64	1.34	1.01	0.91
理論計算値	—	1.47	1.07	0.61	0

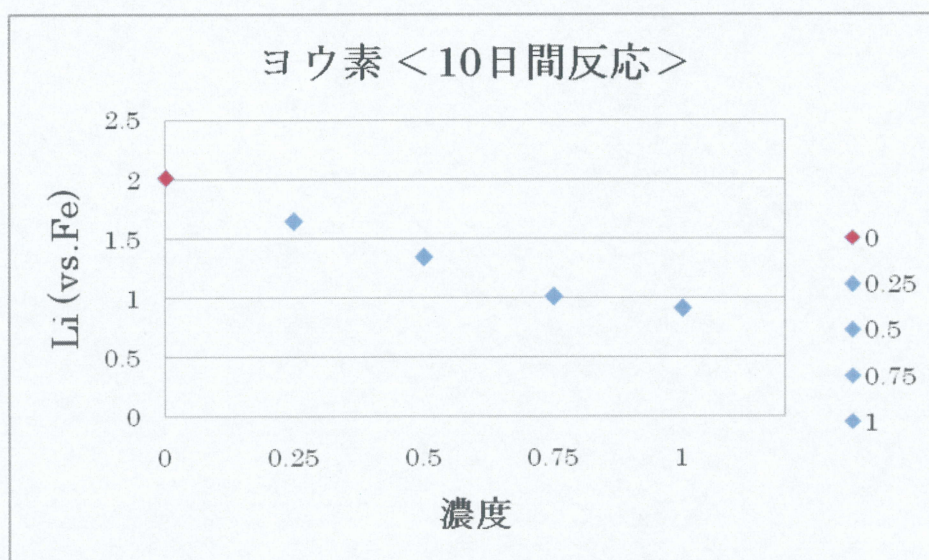


Fig.3-3-5 10 日間反応後の ICP 測定結果

ヨウ素溶液に浸漬させたすべての試料においてほぼ計算予想値どおり連続的に変化し、溶液濃度に対して Li 量の減少が確認できた。この結果より Li 脱離が行われたと考えられる。

3-3-3 X線回折測定

以下にX線回折測定を示す。

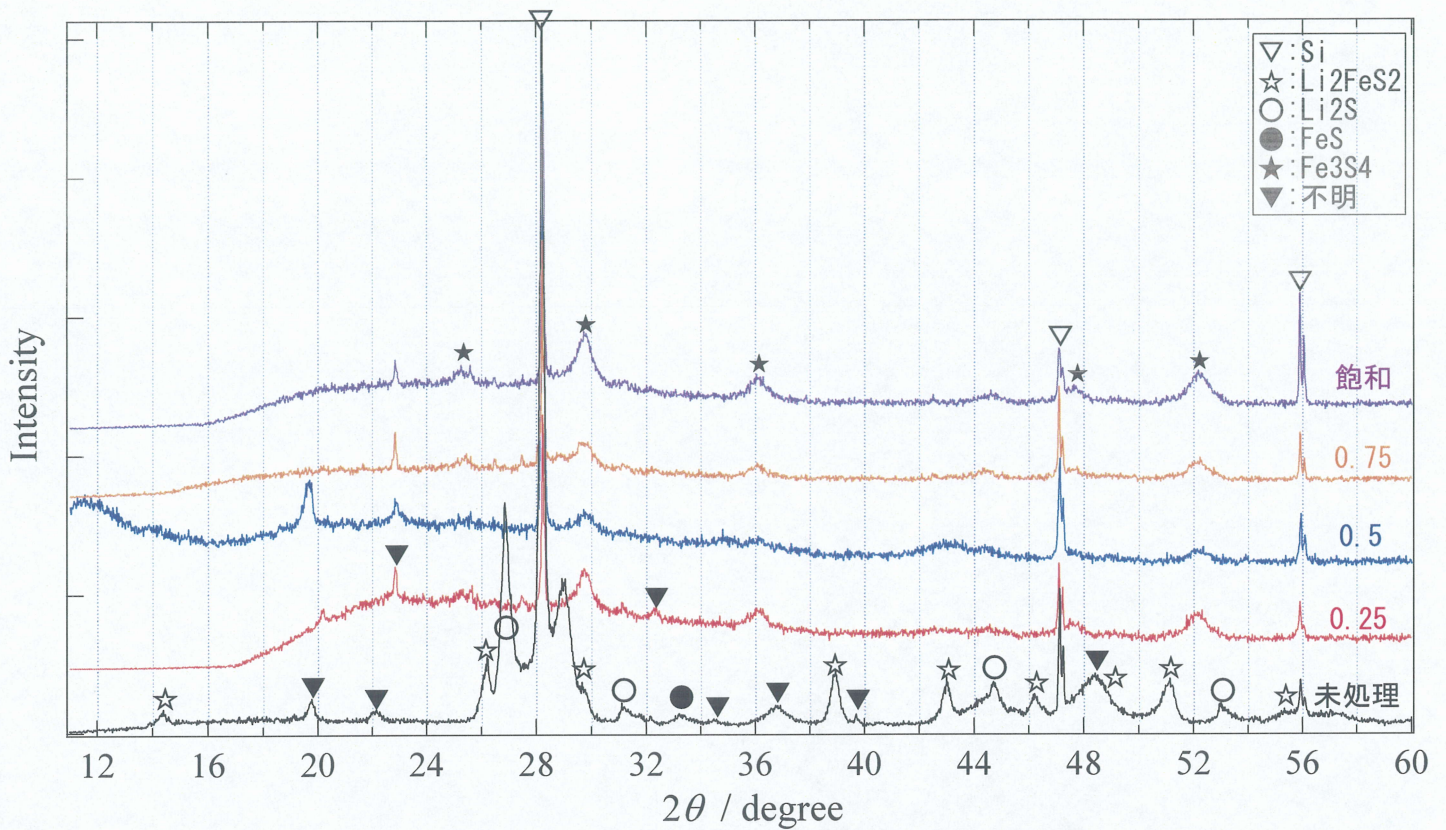
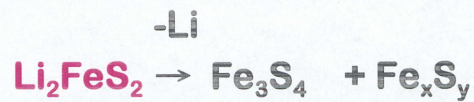


Fig.3-3-6 10日間反応後のX線回折図形

39° , 43° , 51° 付近の Li_2FeS_2 由来のピークが消失し、その代わり、溶液濃度が濃くなるにつれて Fe_3S_4 と Fe-S 系材料のピークが出現した。この結果より Li_2FeS_2 の Li 脱離を行うと結晶構造を崩さず徐々に Li が脱離していき、 Fe_3S_4 と Fe-S 系材料に変化することが確認された。

反応機構



3-3-4 液系電池作製

コインセルを作製し、充放電測定を行った。以下に結果を示す。

	未処理	0.25	0.5	0.75	飽和
初期 OCV (V)	2.08	2.57	2.61	2.56	2.60
1st 充電容量 (mAh/g)	243	18	2	38	0

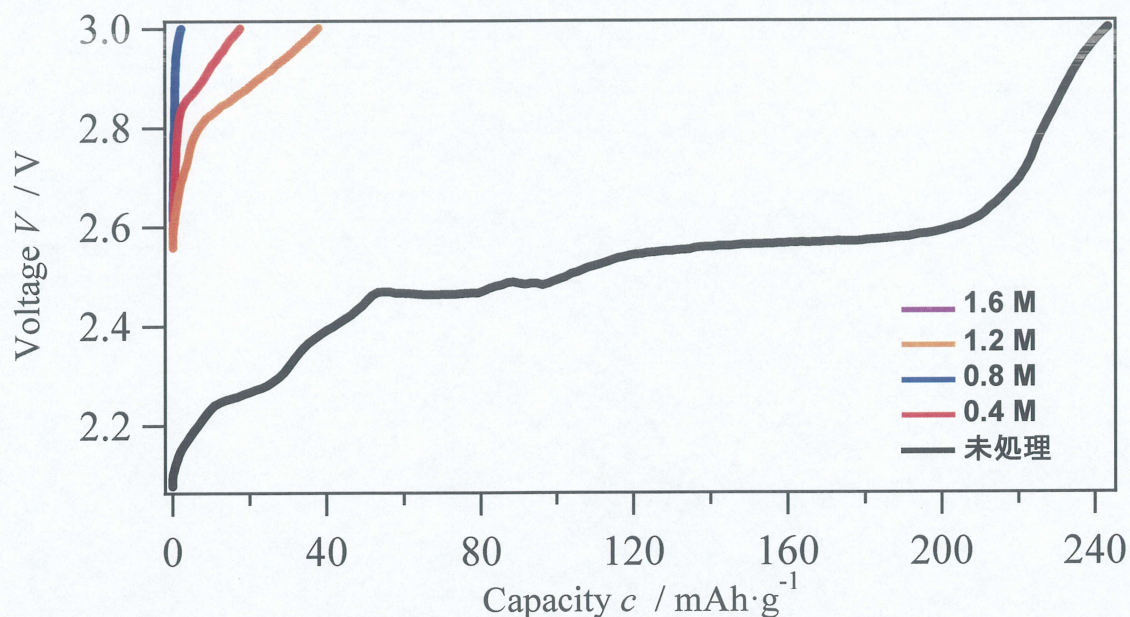
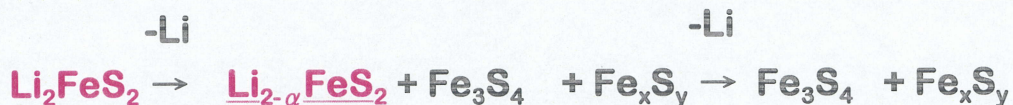


Fig.3-3-7 充放電測定結果

未処理品に比べヨウ素溶液濃度により連続的ではないが初期充電容量の減少を確認した。また 2.5V 付近のプラトー電位が変化せず溶液濃度の増加により左へスライドした形と類似することから、 Li_2FeS_2 の Li 脱離を確認することができた。先ほどの XRD 測定結果と今回の初期充電容量の減少から、Li 脱離を行うと徐々に Li 脱離されていき、 Fe_3S_4 と Fe-S 系材料に変化することが確認された。

反応機構



【iv】

反応条件

	反応時間 (day)	Li ₂ FeS ₂ (mg)	ヨウ素溶液量 (ml)	撈拌	乳鉢粉碎
iv	20	200	40	○	○

3-3-2 ICP 測定

以下に ICP 測定結果を示す。

各ヨウ素溶液濃度と Li (vs. Fe) の理論計算値を以下に示す。

	未処理	飽和 1/4	飽和 1/2	飽和 3/4	飽和
Li (vs. Fe)	1.92	1.52	1.08	0.73	0.57
理論計算値	—	1.47	1.07	0.61	0

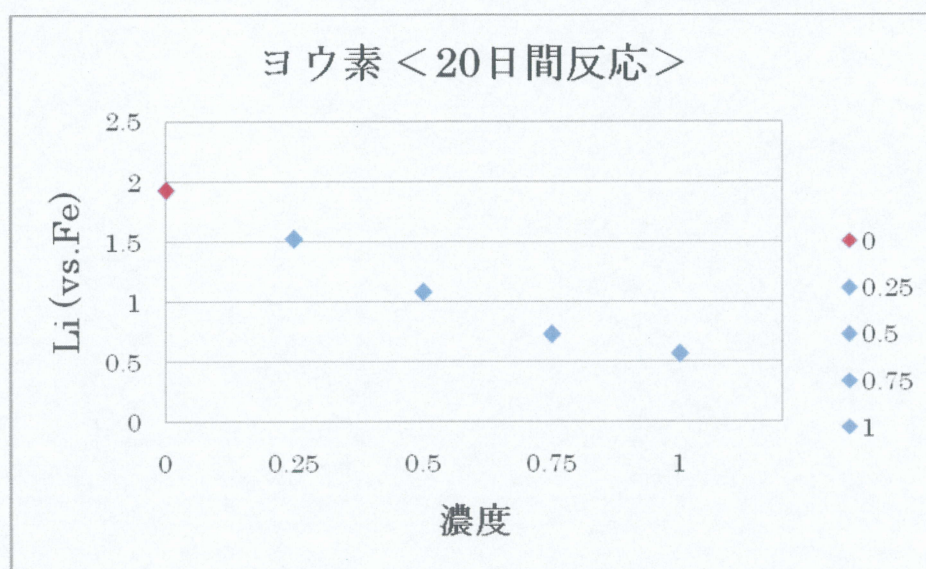


Fig.3-3-8 20 日間反応後の ICP 測定結果

ヨウ素溶液に浸漬させたすべての試料においてほぼ計算予想値どおり連続的に変化し、溶液濃度に対して Li 量の減少が確認できた。この結果より Li 脱離が行われたと考えられる。

3-3-3 X線回折測定

以下にX線回折測定を示す。

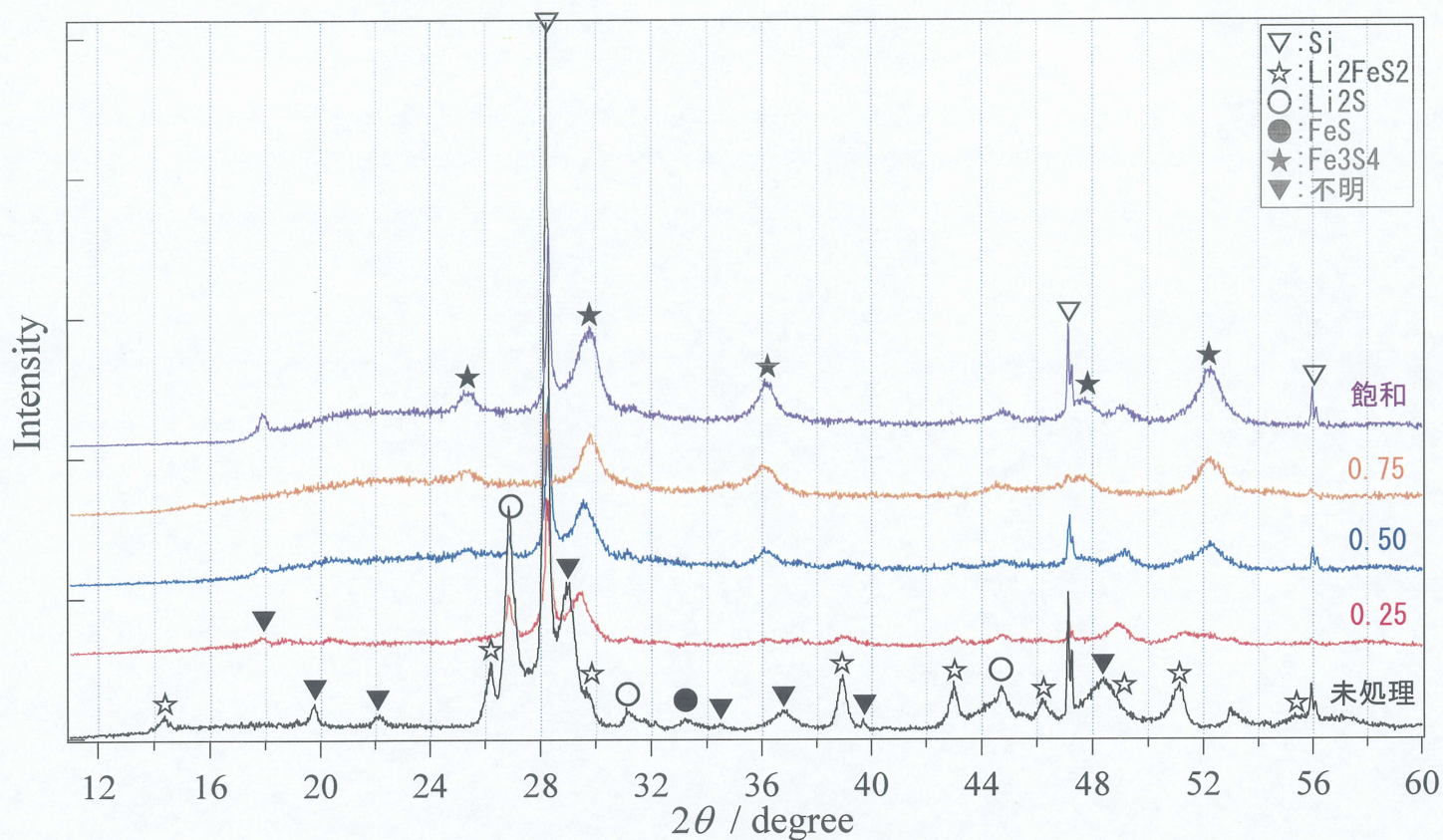


Fig.3-3-9 20日間反応後のX線回折図形

39° , 43° , 51° 付近の Li_2FeS_2 由来のピークが消失し、その代わり、溶液濃度が濃くなるにつれて Fe_3S_4 と Fe-S 系材料のピークが出現した。この結果より Li_2FeS_2 の Li 脱離を行うと結晶構造を崩さず徐々に Li が脱離していき、 Fe_3S_4 と Fe-S 系材料に変化することが確認された。

3-3-4 液系電池作製

コインセルを作製し、充放電測定を行った。以下に結果を示す。

	未処理	0.25	0.5	0.75	飽和
初期 OCV (V)	2.08	2.32	2.43	2.53	2.51
1st 充電容量 (mAh/g)	243	164	79	6	18

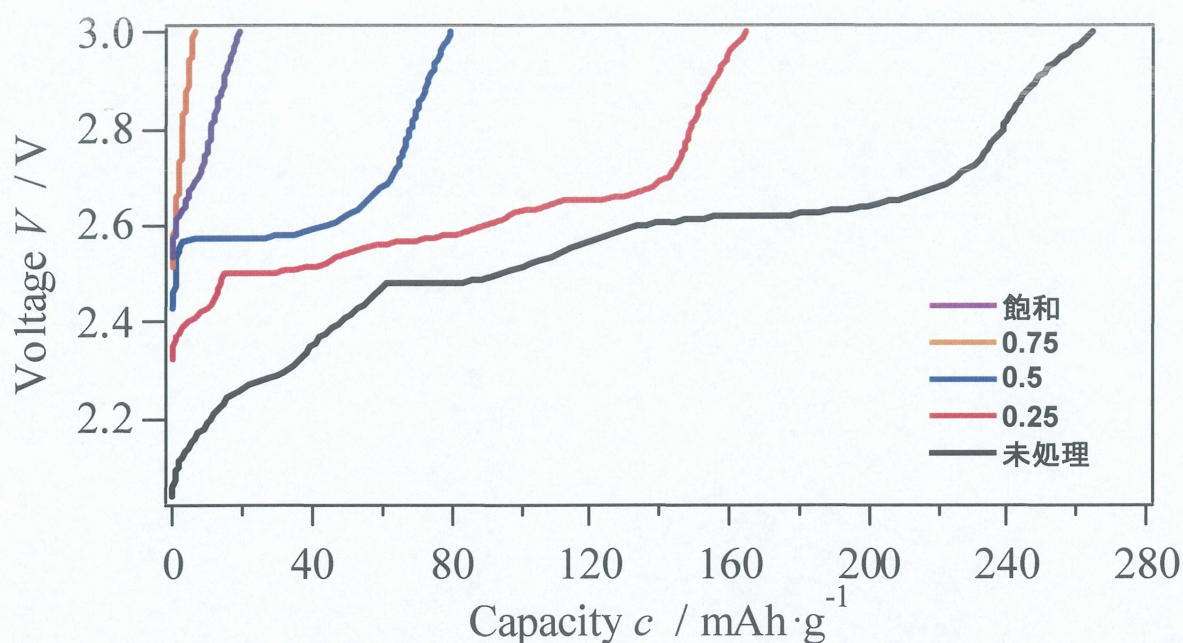


Fig.3-3-10 充放電測定結果

未処理品に比べ、ヨウ素溶液濃度により連続的な初期充電容量の減少を確認した。また 2.5V 付近のプラトー電位が変化せず溶液濃度の増加により左へスライドした形と類似することから、 Li_2FeS_2 の Li 脱離を確認することができた。先ほどの XRD 測定結果と今回の初期充電容量の減少から、Li 脱離を行うと徐々に Li 脱離されていき、 Fe_3S_4 と Fe-S 系材料に変化することが確認された。

3-4 Hexane、Acetonitril 浸漬による Li_2FeS_2 内の未反応物の除去

固相法により合成された Li_2FeS_2 には原料のほかに副生成物が多く含まれていることが X 線回折測定により観察された。そこでこの未反応物と副生成物を除去するため有機溶媒（ヘキサン、アセトニトリル）により除去を行った。以下に反応結果を示す。

* 反応条件 *

	反応時間 (day)	Li_2FeS_2 (mg)	ヨウ素溶液量 (ml)	撹拌	乳鉢粉碎
Hexane	5	500	30	○	○
Acetonitril	5	500	30	○	○

3-4-1 ICP 測定

以下に ICP 測定結果を示す。

	未処理	ヘキサン	アセトニトリル
Li (vs.Fe)	2.09	2.04	2.11

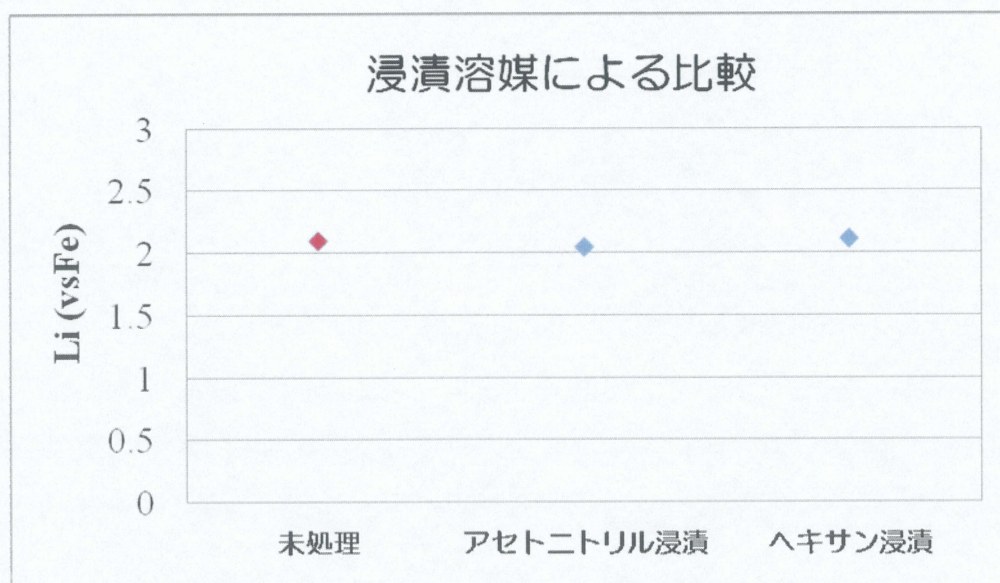


Fig.3-4-1 反応後の ICP 測定結果

反応後 Li (vs.Fe)比の変化はみられなかった。有機溶媒による材料への溶解などはないと考えられる。

3-4-2 X線回折測定

以下にX線回折測定を示す。

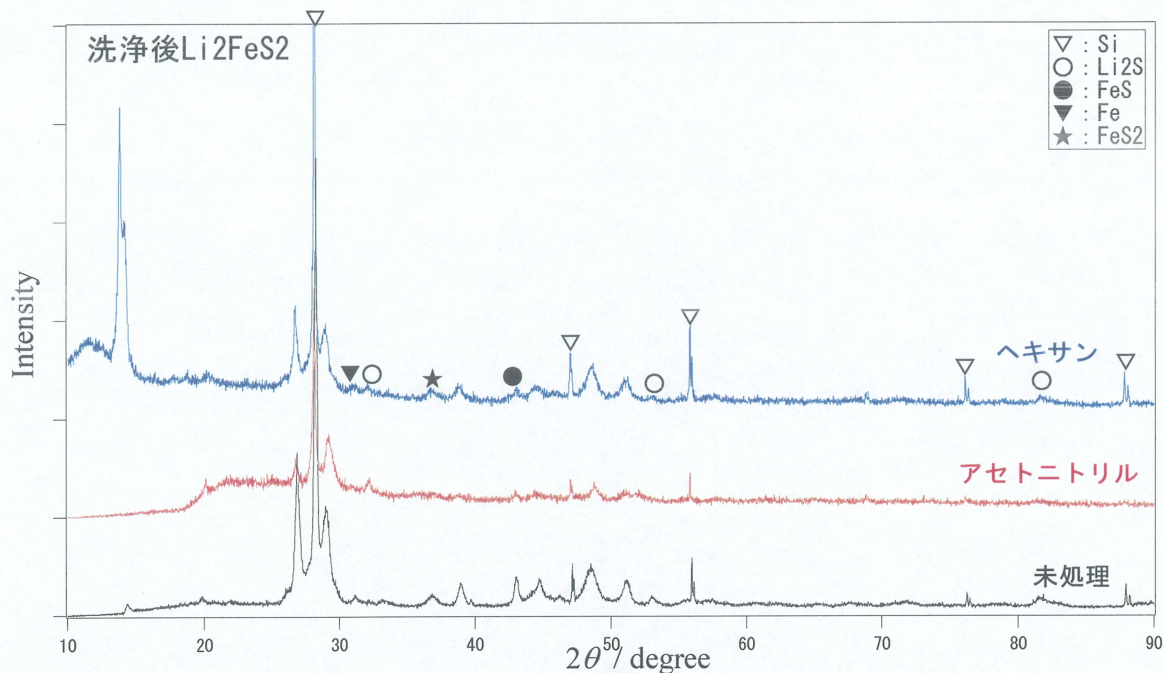


Fig.3-4-2 反応後のX線回折図形

未反応物のピークが若干弱くなり、全体的にピークがブロードになった。有機溶媒に浸漬させることにより材料に影響があったと考えられる。

3-4-3 液系電池作製

コインセルを作製し、充放電測定を行った。以下に結果を示す。

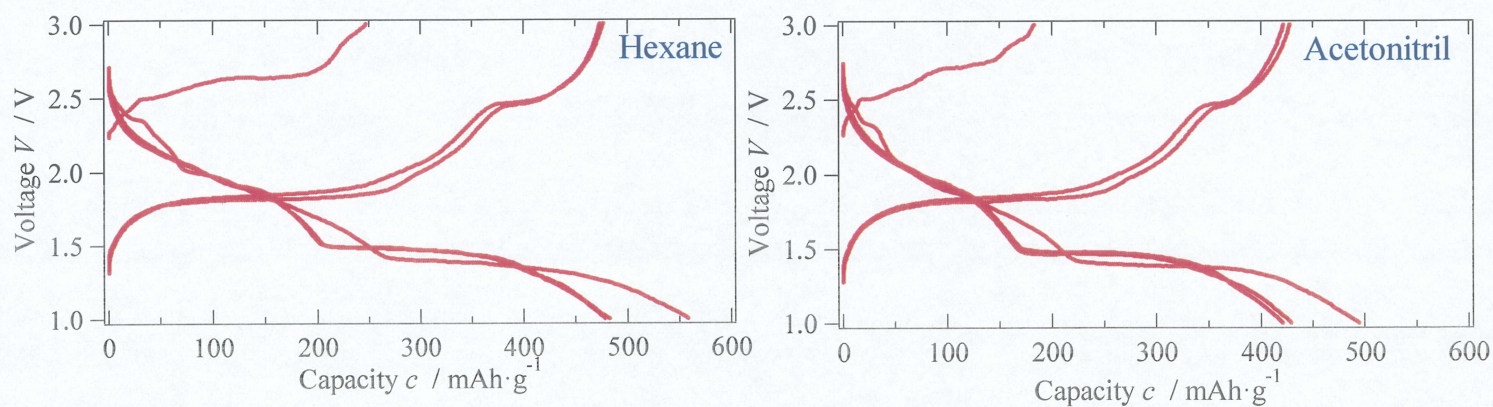


Fig.3-4-3 充放電測定結果

初期充電容量は未処理品に比べ悪くなった。この結果より有機溶媒に浸漬させることでLi₂FeS₂に影響を与えたと考えられる。

第 4 章

総括

■ボールミル電気炉を用いた硫化物系正極材料 Li_xFeS_y ($x = 2 \sim 5$) の合成

(i) pure Li_2FeS_2 の合成

ボールミル電気炉を用いた Li_2FeS_2 合成条件を確立した。

<合成条件>

焼成温度 (°C)	焼成時間 (h)	ボールの数 (個)
500	15	8 or なし

未反応物の残存、結晶性の低さが確認されたが充放電容量 200 mAh/g 程度得られ、サイクル性も良い材料が得られた。これは原料と Li_2FeS_2 の中間相である準安定相が得られたといえる。今後検討次第で性能の向上が期待できる合成方法であるといえる。

(ii) $\text{Li}_2\text{FeS}_2 + \alpha \text{Li}$ の合成

Li_2FeS_2 内の Li 量の増加を試みたが、合成試料中に未反応物が多く残存し、また副生成物が生成された。単相ではなく混合相が得られたと考えられる。充放電容量は $\text{Li}_4\text{FeS}_{3.5}$ のもので 150 mAh/g 程度と Li_2FeS_2 よりも低い値を示した。ボールミル電気炉は Li_2FeS_2 内の Li 量の増加を行うには適さない合成方法だといえる。

■n-BuLi を用いた Li_2FeS_2 の化学的 Li 挿入反応

n-BuLi を用いた Li_2FeS_2 の化学的 Li 挿入反応条件を確立した。

<反応条件>

反応時間 (day)	Li_2FeS_2 (mg)	n-BuLi 溶液量 (ml)	攪拌	乳鉢粉碎
20	500	10	○	○

Li 挿入反応により初期充電容量が約 300 mAh/g に増加した。また Li_2FeS_2 に Li 挿入を行うとある程度 Li が挿入された後、 Li_2FeS_2 の結晶相が崩れ Li_2S と Fe または Fe-S 系材料に分解することが確認された。以下に示す反応機構で Li 挿入反応が進行していることが示された。

<反応機構>



■ I₂ を用いた Li₂FeS₂ の化学的 Li 脱離反応

I₂ を用いた Li₂FeS₂ の化学的 Li 脱離反応条件を確立した。

<反応条件>

反応時間 (day)	Li ₂ FeS ₂ (mg)	ヨウ素溶液量 (ml)	撈拌	乳鉢粉碎
20	200	40	○	○

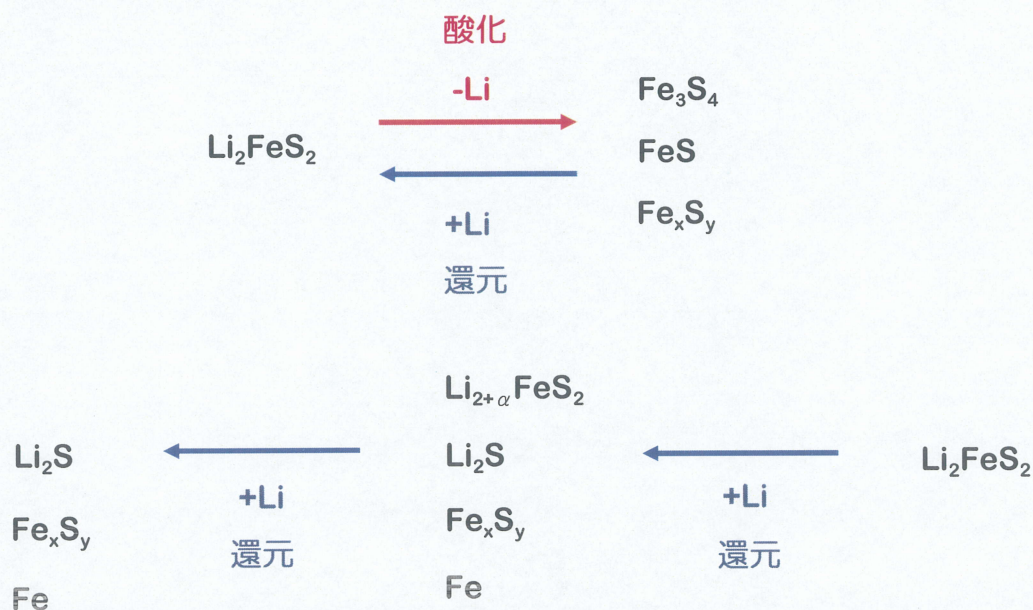
Li 脱離反応により初期充電容量の減少を確認し、Li 量の少ない Li₂FeS₂ を得ることに成功した。また Li 脱離を行うに従って Fe₃S₄ と FeS または Fe_xS_y 系材料に変化していることが確認された。以下に示す反応機構で Li 脱離反応が進行していることが示された。

<反応機構>



化学的 Li 挿入脱離反応の結果をまとめた。以下に反応機構を示す。

<反応機構>



■ Hexane、Acetonitril 浸漬による Li₂FeS₂ 内の未反応物の除去

未反応物が消失するとともに Li₂FeS₂ の結晶性が低くなり、材料の変質が確認された。また初期充電容量の減少もみられ、有機溶媒による材料への影響が確認された。

参考文献

- R. Brec, A. Dugast and A. Le Mehauté, *Materials Research Bulletin*, **15**, 619-625 (1980)
- A. Dugast, R. Brec, G. Ouvrard and J. Rouxel, *Solid State Ionics*, **5**, 375-378 (1981)
- A. Le Mehaute, R. Brec, A. Dugast, J. Rouxel, *Solid State Ionics*, **3-4**, 185-189 (1981)
- L. Blandeau, G. Ouvrard, Y. Calage, R. Brec and J. Rouxel, *Solid Solid Physics*, **20**, 4271-4281 (1987)
- A. G. Richie, P. G. Boweles and D. P. Scattergood, *Journal of Power Sources*, **136**, 276-280 (2004)
- Kazunori Takada, Yoshizo Kitami, Taro Inada, Akihisa Kajiyama, Masaru Kouguchi, Shigeo kondo, Mamoru Watanabe and Mitsuharu Tabuchi, *Journal The Electrochemical Society*, **148**, A1085-A1090 (2001)
- Kazunori Takada, Kazuya Iwamoto and Shigeo Kondo, *Solid State Ionics*, **117**, 273-276 (1999)
- Akitoshi Hayashi, Ryoji Ohtsubo, Takamasa Ohtomo, Fuminori Mizuno and Masahiro Tatsumisago, *Journal of Power Sources*, **183**, 422-426 (2008)

謝辞

本研究を行うにあたり多大なるご指導を頂いた、武田保雄教授、今西誠之准教授、平野敦助教、山本先生、市川先生、近藤先生、小林さん、花井さん、上野さんに心から感謝いたします。また事務員の近藤さんには研究室生活のサポートをしていただきありがとうございました。共に過ごした研究室の皆様には実験のやり方など丁寧に教えて頂いたり、色々助けて頂き大変感謝しております。最後になりましたが、生活面で支えてくれた両親、また、支えてくれたすべての人に心より感謝いたします。