

全固体型リチウム硫黄電池の正極における
硫黄活物質の活性化と電池特性

永田 裕

目次

第1章	序論	1
1-1	一般的な二次電池	1
1-2	次世代新電池の候補	6
1-3	リチウム硫黄電池の課題	7
1-4	全固体型リチウム硫黄電池の特性に寄与する因子	9
第2章	固体電解質が電池反応に与える影響に関する評価	15
2-1	正極合材の調整と電気化学測定	15
2-2	充放電反応に影響を与える因子	20
2-3	活性化エネルギーからの硫黄の反応性評価	31
2-4	その他の電池特性	34
第3章	導電材が電池反応に与える影響と電池特性	39
3-1	正極合材の調整と電気化学測定	40
3-2	導電材の比表面積が電池反応に与える影響	42
3-3	導電材の導電率が電池反応に与える影響	55
第4章	P_2S_5 を用いた正極内での固体電解質の自己形成とその電池特性	67
4-1	正極合材の調整と電気化学測定	67
4-2	P_2S_5 を用いた正極の変化と電池特性	70
第5章	高 P/S 比 SE のナトリウム硫黄電池系への適用	83
5-1	正極合材の調整と電気化学測定	84
5-2	高 P/S 比 SE を用いた正極の電池特性	87
第6章	総括	93
	主論文を構成する論文	96

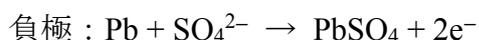
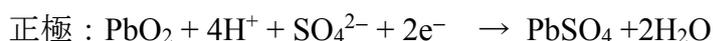
第1章 序論

電池は物質の酸化還元反応に伴うエネルギーを電気エネルギーとして取り出すことのできるデバイスである。電池の原型は1800年ごろにボルタによって発明されており、その機構は接続したZn板とCu板を希硫酸中に浸けることで電気エネルギーを取り出せるものであり、ボルタ電池と呼ばれている。[1] ボルタ電池は、正極で $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ 、負極で $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ の反応が起こっており発生した H_2 は系外に移動するため逆反応は起こらない。したがって、一度電気エネルギーを取り出した後に再び電気エネルギーを蓄えることはできない。このように不可逆な反応を利用し、電気エネルギーの取り出しのみが可能なものを一次電池という。一方、エネルギーの貯蔵と取り出しを繰り返す事ができるものを二次電池と言い、鉛蓄電池、ナトリウム硫黄電池(NAS電池)、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池が代表例として挙げられる。これらの電池は外部から電圧を印加することにより電池内部で逆反応が進行し、再びエネルギーを取り出せる状態になる。

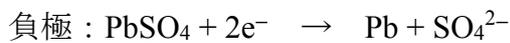
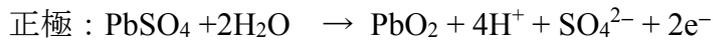
1-1 一般的な二次電池

鉛蓄電池では正極活物質には二酸化鉛が用いられ、負極には鉛が用いられており、電解液に希硫酸、セパレータには多孔質の樹脂が用いられている。[2] この鉛蓄電池は充放電時に正負極において下記の反応式で示される反応が起こっている。

(放電)



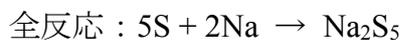
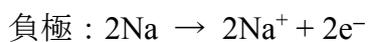
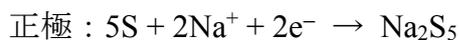
(充電)



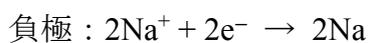
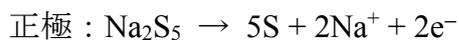
鉛蓄電池は比較的安価であり、比較的広い温度範囲で使用でき、リサイクル体制も確立されており、自動車用のバッテリー等として使用実績が多く、信頼性の高い電池として広く普及している。ただし、エネルギー密度は約 35 Wh kg^{-1} と他の電池と比べエネルギー密度が低いという課題がある。

NAS 電池は正極活物質に硫黄を用い、負極活物質に金属ナトリウムを使用しており、電解質及びセパレート層として Na^+ イオン伝導体として β -アルミナが用いられている。[2] この NAS 電池は充放電時に正負極において下記の反応式で示される反応が起こっている。

(放電)



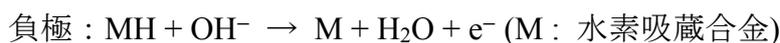
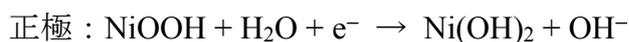
(充電)



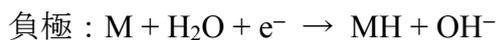
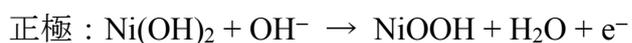
NAS 電池は資源量が豊富な元素であるナトリウム、硫黄、アルミニウムが主原料となっており、資源戦略上、非常に魅力的な蓄電池といえる。ただし、絶縁体である硫黄の反応性が低いこと、固体電解質の Na^+ イオン伝導性が低いことから、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ という高温で作動させる必要がある。このとき、正極の硫黄と負極のナトリウムが熔融状態となり充放電反応が進行している。また、エネルギー密度は約 110 Wh kg^{-1} と大きく、比較的安価であることから大規模電力貯蔵用としての使用実績がある。しかし、高温が必要であることから一般の蓄電用としての展開は非常に難しいと思われる。

ニッケル水素電池は正極にオキシ水酸化ニッケルを用い、負極に水素吸着合金、電解液に水酸化カリウム等のアルカリ水溶液、セパレータに不織布が用いられている。[2] このニッケル水素電池は充放電時に正負極において下記の反応式で示される反応が起こっている。

(放電)



(充電)

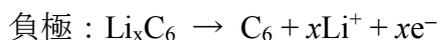


ニッケル水素電池は金属イオンの溶解析出反応を伴わないため、長寿命が期待

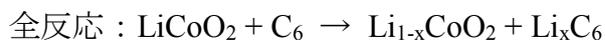
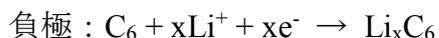
できるだけでなく、使用温度範囲も広く、電子機器などに広く使用されている。また、急速充放電も可能であり、近年ではハイブリッド自動車にも搭載されている。エネルギー密度は約 60 Wh kg^{-1} と中程度であり、水素吸着合金が比較的高価であるという課題もある。

リチウムイオン電池は正極にコバルト酸リチウム等のリチウム遷移金属酸化物を使用し、負極に炭素材料を用い、電解液にカーボネート系の有機電解液、セパレータにポリオレフィン多孔膜が用いられている。[2] 充放電時に正負極において下記の反応式で示される反応が起こっている。[3]

(放電)



(充電)



リチウムイオン電池はエネルギー密度が約 120 Wh kg^{-1} と大きく、充放電エネルギー効率が非常に高いことや、急速充放電が可能なことからノートパソコンや多くの電気機器に広く使用されている。このリチウムイオン電池は元素の中で最も卑な標準電極電位をもつ Li の酸化還元反応を利用するため、理論的に大きな起電力を発現できる。しかし、Li 金属を負極材料として用いた場合、負極

での反応が不均一となり局所的に Li が析出・成長することにより負極と正極が短絡するという問題があった。この問題に対し吉野らは、Li 金属よりも少し高い電位で Li を出し入れすることのできる黒鉛と Li に対して、3.7V 程度で酸化還元するコバルト酸リチウムを組み合わせた二次電池を開発し[4]、1990 年代にソニーが製品化している。ただし、上記充放電反応において、コバルト酸リチウムから全ての Li が抜けてしまうと不安定になるため、実際には x が 0.4~0.5 の範囲でしか使用できず、過充電・過放電に弱いという欠点もある。現在では、 LiFePO_4 等のように Li を全て抜いても安定な正極活物質も開発されており、安全性を重視した家庭用の電力貯蔵用蓄電池として市販されている。

以上述べてきた中でリチウムイオン電池は高性能電池の筆頭として使用量が年々増加しており、現在も高性能化に向けて活発に研究されている。[5-7] リチウムイオン電池は大きなエネルギーを有する高性能電池として携帯機器、ノートパソコンや電気自動車等に使用されているが、携帯機器の高機能化に伴う消費電力の増加や電気自動車の走行距離のさらなる延長への対応のため、電池の更なる改良が望まれている。さらに近年では、エネルギー利用の効率化の観点から余剰電力の貯蔵や太陽光や風力等の自然エネルギー発電による発電量のむらを抑制する用途、または送電コスト低減や災害に強い地域づくりの観点から各地域でのエネルギー利用を最適化できるスマートグリッドなど[8]、二次電池に求められる性能は高くなっている。しかしながら、現行のリチウムイオン電池のシステムではこれらの要求を満足する事ができないため、さらに高性能・低価格な新電池の開発が急務となっており、世界中で活発に研究されている。

1-2 次世代新電池の候補

電池の性能目標として独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）から二次電池開発のロードマップが示されており[9]、新電池の候補として金属空気電池、多価カチオン電池、全固体電池、ナトリウムイオン電池、リチウム硫黄電池が挙げられている。

金属空気電池は正極に空気中の酸素を利用するための触媒材料を用い、負極に亜鉛やアルミニウムやリチウム等の金属を使用しており、特にリチウム空気電池の理論エネルギー密度は他の電池系に比べて非常に大きい。この金属空気電池には空気中の酸素を選択的に取り込み、電解液や活物質及び触媒を失活させる恐れがある二酸化炭素の侵入を防ぐ必要があり、それらを満たせる材料と電極構造の開発が求められている。さらに金属 \rightleftharpoons 金属酸化物の反応を速く進行させるための触媒の開発等も課題である。

多価カチオン電池は、1価の Li^+ イオンと異なり、2価の Mg^{2+} イオンや Ca^{2+} イオン、3価の Al^{3+} イオン等をキャリアイオンとしており、一原子(イオン)の移動により、リチウムの2倍や3倍の電荷を輸送することができることから、大幅なエネルギー密度の向上が期待できる。 Li^+ や Na^+ イオンと比べ Mg^{2+} イオンや Ca^{2+} イオン等の多価カチオンはイオンの解離度が低いことや、移動速度が遅く導電率が低いため、導電率を向上できる電解液や添加剤の開発が求められている。また、多価カチオンを安定的に出し入れできる正・負極材料も同様に求められている。

全固体電池は現行のリチウムイオン電池とは異なり、無機固体電解質を用いており、それが不燃物であることから、発火の危険性を著しく低下させることができるため、安全な電池として期待されている。さらに、電子とイオンの移動経路を限定できることから、集電体の両面に同一極を配置していた従来の構

成から、集電体の両面に異極を配置し、電池内部で正負極を直列に配置したバイポーラー構造をとることができ、単セルで高電圧化することができる。ただし、固体中をイオンが移動することから従来の電解液と比べイオン伝導度が低いこと、さらには固体-固体接触のため反応点が少ないなどの課題があり、イオン伝導率の高い固体電解質の開発や固相反応を促進できる電極構造の開発が求められている。

ナトリウムイオン電池はリチウムと比べ資源が豊富なナトリウムを用いることで、大幅にコストを低減できると期待されている。Na⁺イオンはLi⁺イオンと比べ大きいいため、溶媒和エネルギーが小さく脱溶媒和が起こりやすい等、電池反応にとって有利な部分が多々あり、コストのみならず特性面でもリチウムイオン電池を超える可能性を秘めている。

リチウム硫黄電池は現行のリチウムイオン電池の正極活物質として使用されているコバルト酸リチウム（実容量 150 mAh g⁻¹）と比べ非常に大きな理論容量（1672 mAh g⁻¹）をもつ硫黄[10]を正極活物質として用いており、安価でもあることから新電池の有力な候補であると考えられる。[11-13] 本論文ではこのリチウム硫黄電池に着目した。

1-3 リチウム硫黄電池の課題

リチウム硫黄電池は従来のリチウムイオン電池と同様にカーボネート系の有機電解液を用いた系にて検討されており、正極では $S \rightleftharpoons Li_2S$ の反応が進行する。しかしながら、硫黄は絶縁体であるため電子およびLi⁺イオンの電導性が非常に低く、酸化還元反応の進行が遅く、大きな電流が取り出せないという問題があった。さらに、充放電反応過程において生成する多硫化リチウム(LiS_x)は電解液に対する溶解性が高いため、電解液中に溶出してしまい、充放電サイクルを重

ねるごとに大幅に容量が低下するという電池として致命的な問題もある。LiS_xの溶出の問題に対し、多くの研究者はマイクロ孔またはメソ孔を有する炭素材料に硫黄を固定化することで溶出の抑制を試みており、大幅にサイクル特性が改善されている。[14-17] また、有機電解液の代わりに LiS_xの溶解性が非常に低いイオン液体を用いた検討もなされており、こちらも良好なサイクル特性を示している。[18, 19] しかしながら、これらの手法ではLiS_xの溶出を完全に抑制することはできていない。一方、有機電解液の代わりに固体電解質を用いた場合、LiS_xの溶出を完全に抑制できるため、サイクル劣化を完全に抑制できる可能性を秘めている。従来、固体電解質は有機電解液と比べ、導電率(イオン電導性)が非常に低く、小さな電流しか流せないという問題があった。しかし、近年、大阪府立大学の辰巳砂らのグループや東京工業大学の菅野らのグループによって有機電解液と同等の導電率を有する Li₂S-P₂S₅系、Li₂S-P₂S₅-LiI系、Li₂S-P₂S₅-LiBH₄系や及び Li₂S-GeS₂-P₂S₅系等の固体電解質が開発されている。[20-23] ここで、これらの固体電解質ではアニオンが固定されており、電荷の移動はほぼ Li⁺イオンのみ (Li⁺輸率はほぼ 1)であるため、Li⁺輸率が 0.4 程度である有機電解液系と比べ、実質的な導電率が高いものもある。このように高導電率をもつ固体電解質をリチウム硫黄電池に適用することで大幅な特性改善が期待できる。しかしながら、固体電解質-硫黄間の Li⁺イオンの移動、導電材-硫黄間の電子の移動はそれぞれの界面で起こるため、全固体系の場合、固体-固体界面が点接触となってしまうため反応性が乏しいという問題があった。辰巳砂らは遊星ボールミルを用いたメカニカルミリング処理により固体-固体接触が改善でき、全固体型リチウム硫黄電池において非常に大きな容量が得られることを報告している。[24, 25] また、極めて薄膜ではあるが固体電解質と硫黄を複合化することで短時間での充放電ができるとの報告もある。[26] 上記の液系およ

び全固体系での検討により、 LiS_x の溶出抑制によって改善されたサイクル特性に関しては実用レベルに近づいてきているが、いずれの検討も正極合材重量当たりまたは正極合材内に含まれる硫黄重量当たりの性能を示しており、実際の電池系として重要な電極厚み等を考慮しておらず、エネルギー密度や実用レベルの電流値での作動に対しては満足できていない。

そこで、固体電解質を用いた全固体型リチウム硫黄電池をターゲットとし、エネルギー密度が高く、且つ、実使用可能な電流値で充放電できる正極合材を開発することを目的とし、研究を開始した。

1-4 全固体型リチウム硫黄電池の特性に寄与する因子

リチウム硫黄電池の特性は一般的に、一定電流値で充放電した際の電位と容量によって評価できる。例として一定電流値で放電した際の特性として、横軸に硫黄の単位重量当たりに流れた電子数を示す容量をとり、縦軸に電位をとった放電曲線を Fig. 1-1 に示す。Fig. 1-1 中 に実線で示した(a)は理想的なりチウム硫黄電池の放電曲線を示しており、大きな電流を流しても硫黄の標準電極電位である約 2.1 V(vs. Li)で理論容量である 1672 mAh g^{-1} まで推移し、そこで一気に電圧降下が起こる。この放電曲線の積分が電池から取り出せるエネルギーを示しており、理想曲線に近いほど大きなエネルギーを取り出せる良い電池である。実際には Fig. 1-1 中に破線で示した(b)や一点破線で示した(c)に示すように、電池内部の抵抗の影響のために理想曲線よりも低い電位で推移し、電流値の増加とともに硫黄の標準電極電位よりもさらに低くなり、容量も小さくなる。また硫黄は Li^+ イオン及び電子の伝導性が非常に低いことから、正極内に Li^+ イオンを伝搬する固体電解質と電子を伝搬する導電材を添加する必要があるため、正極合材中の硫黄の充填率によって正極のエネルギー密度が決定される。つまり、

硫黄重量当たりの特性だけでなく、正極重量当たりの特性を見なければならぬ。従って、正極合材中の硫黄の充填率を上げつつ、電池内部の抵抗を小さくすることが電池特性を向上させる上で重要となる。

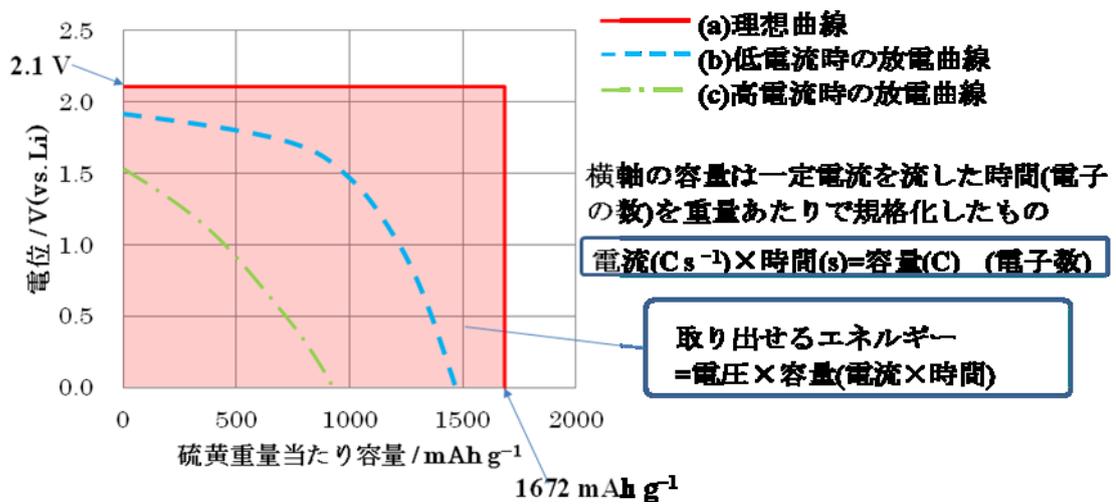


Fig. 1-1 Characterization of lithium-sulfur battery under constant current. (a) Ideal discharge curve, (b) Discharge curve under low current, (c) Discharge curve under high current.

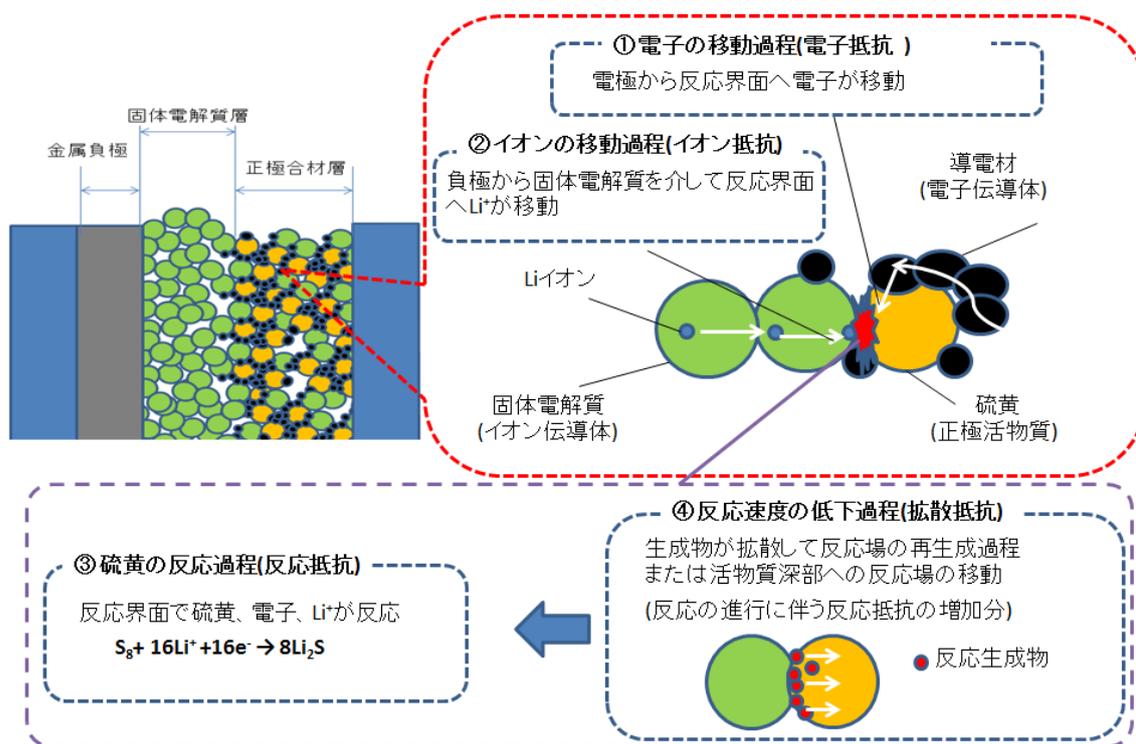


Fig. 1-2 Reaction process in positive composite electrode (discharge process).

そこで、正極内の抵抗を Fig. 1-2 に示すように 4 つの反応過程に置き換えて考え、各過程の影響度を見極め、それぞれを改善することで電池特性の向上させる方針とした。①は導電材を介して硫黄まで電子を運ぶ過程であり、電子を硫黄の隅々まで早く運ぶことが求められる。②は固体電解質を介して硫黄まで Li⁺イオンを運ぶ過程であり、Li⁺イオンを硫黄の隅々まで早く運ぶことが求められる。③は運ばれてきた電子と Li⁺イオンが活物質の硫黄と反応する過程であり、硫黄の反応性が高いことが求められる。④は反応の進行に伴う硫黄の反応性低下過程を表しており、反応の進行により反応界面の生成物濃度が上昇するので反応場の再生成過程または活物質深部への反応場の移動が必要となるために引き起こされる現象であると考えられる。

正極合材中エネルギー密度を向上させるために硫黄の充填率を上げる必要が

あるが、硫黄以外の成分である固体電解質と導電材の充填率が低下するため、正極合材内のイオン伝導並びに電子移動性の低下、さらに硫黄の単位重量当たりの固体電解質重量及び導電材重量が低下するため、硫黄-固体電解質界面でのイオン移動及び硫黄-導電材間での電子移動が起こりづらくなるため、硫黄自体の反応性が低下するという背反事項がある。すなわち、硫黄の充填率を上げて硫黄の反応性を高いまま維持でき、且つ、イオン伝導及び電子伝導性の低下を抑制することが重要である。

本研究では、Fig. 1-2 で示した①～③の反応過程に影響を及ぼす因子を検討し、全固体型リチウム硫黄電池の特性を向上させる指針を打ち立てることを目的とし、研究を行った。第 2 章では固体電解質が電池反応に与える影響に関して詳細を述べる。第 3 章では導電材の特性が電池反応に与える影響と電池特性に関して詳細を述べる。第 4 章では絶縁体である P_2S_5 を用いた正極内での固体電解質の自己形成とその電池特性について詳細を述べる。第 5 章では高 P/S 比 SE のナトリウム硫黄電池系への適用に関して詳細を述べる。

参考文献

- [1] 渡辺正, 金村聖志, 益田秀樹, 渡辺正義, 基礎化学コース”電気化学”, 17 版 (2012).
- [2] 経済産業省 総合資源エネルギー調査会新エネルギー部会(第 31 回) 資料 2-1.
- [3] 小久見善八, リチウム二次電池, 第 1 版(2008).
- [4] 吉野彰, 実近健一, 中島孝之, 特許第 1989293 号.
- [5] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources*, 195 (2010) 2419–2430.
- [6] S. S. Zhang, *J. Power Sources*, 162 (2006) 1379–1394.
- [7] M. Hu, X. Pang, Z. Zhou, *J. Power Sources*, 237 (2013) 229–242.
- [8] 経済産業省ホームページ
(http://www.meti.go.jp/policy/energy_environment/smart_community/).
- [9] NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2008, 2011, 2013.
- [10] X. Ji, L. F. Nazar, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9821-9826.
- [11] L. Chen, L. L. Shaw, *J. Power Sources*, 267 (2014) 770-783.
- [12] S. S. Zhang, *J. Power Sources*, 231 (2013) 153–162.
- [13] J. Scheers, S. Fantini, P. Johansson, *J. Power Sources*, 255 (2014) 204–218.
- [14] J. Schuster, G. He, B. Mandlmeir, T. Yim, K. T. Lee, T. Bein, L. F. Nazar *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 51, 1-6.
- [15] M. K. Song, Y. Zhang, E. J. Cairns, *Nano Lett.* 13 (2013) 5891-5899.
- [16] G. Ma, Z. Wen, J. Jin, Y. Lu, K. Rui, X. Wu, M. Wu, J. Zhang, *J. Power Sources*, 254 (2014) 254, 353-359.

- [17] X. B. Cheng, J. Q. Huang, Q. Zhangn, H. J. Peng, M. Q. Zhao, F. Wei, *Nano Energy*, 4 (2014) 65–72.
- [18] N. Tachikawa, K. Yamauchi, E. Takashima, J. W. Park, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Commun.* 47 (2011) 8157-8159.
- [19] A. Unemoto, H. Ogawa, Y. Gambe, I. Honma, *Electrochimica Acta*, 125 (2014) 386-394.
- [20] K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Ceram. Soc. JPN*, 118 (2010) 305-308.
- [21] S. Ujiie, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 211 (2012) 42-45.
- [22] A. Yamauchi, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, 244 (2013) 707-710.
- [23] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nature Materials*, 10 (2011) 682-686.
- [24] M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Electrochim. Acta* 56 (2011)6055-6059.
- [25] M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Energy Technol.* 1 (2013) 186-192.
- [26] Z. Liu, Z. Liu, W. Fu, N. J. Dudney, C. Liang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 1-5.

第2章 固体電解質が電池反応に与える影響に関する評価

Li₂S-P₂S₅系の固体電解質(SE)は高い導電率を有するだけでなく、遊星ボールミルなどを用いたメカニカルミリング処理により簡易に合成されることが報告されている。[1, 2] また、硫化物であることから活物質の硫黄との親和性が高いことが予想される。このLi₂S-P₂S₅系SEはLi₂SとP₂S₅の比を変えることでP原子周りの結合状態を変化させることができるだけでなく、導電率が大きく変化する。第1章で述べたように、正極合材内のLi⁺イオンはSEを介して移動するため、SEの導電率の影響をみることができる。また、リンと硫黄の結合状態が変化することにより、SE-硫黄間の相互作用が変化することが予想される。そのため、SEの特性が充放電反応に与える影響を評価するのに都合が良い。そこで、Li₂SとP₂S₅の比率を変化させたSEを用いた正極合材内で起こる充放電反応性の変化について評価し、充放電特性に与える因子を明らかにした。以下に詳細を述べる。

2-1 正極合材の調整と電気化学測定

2-1-1 SEの合成

SEはLi₂S(フルウチ化学社製, 99.9%)とP₂S₅(アルドリッチ社製, 99%)を出発原料とし、ジルコニア容器にてジルコニアボールとともに充填し、Ar下で遊星ボールミル(Pulverisette 7, Fritsch社)にて500rpm、10時間処理することで得られる。この時、Li₂SとP₂S₅のモル比を80:20~20:80とした。また、さらにP原子周りの結合状態を変えるために出発原料をLi₂S(フルウチ化学社製, 99.9%)、硫黄(アルドリッチ社製, 99.5%)、赤リン(アルドリッチ社製, 99.9%)とし、同様に遊星ボールミルで処理することでSEを得た。[1, 2] このときLi₂S、硫黄、赤リ

ンのモル比を0.8:2.0:3.2, 1.5:2.0:1.5, 1.2:2.0:1.4とした。これらのSEの特性をTable 2-1に示す。ここで、SEの導電率は、SE粉末を200MPaでプレスしたペレットのインピーダンス測定(Cell Test System 1400, Solartron Analytical)から得た。また、粉末X線回折測定(Ultima 4, RIGAKU Co.)から、いくつかのSEにて小さなLi₂Sのピークが観測されたが、大部分がアモルファスであると思われる。(Fig. 2-1)

Table2-1

Ionic conductivities of various solid electrolyte (SE)

Chemical formula	Reagent ratio	P/S ratio	Ionic conductivity at 25 °C / mS cm ⁻¹
Li _{4.0} PS _{4.5}	Li ₂ S:P ₂ S ₅ = 80:20	0.222	0.483
Li _{1.5} PS _{3.3}	Li ₂ S:P ₂ S ₅ = 60:40	0.308	0.021
Li _{0.7} PS _{2.8}	Li ₂ S:P ₂ S ₅ = 40:60	0.353	<0.001
Li _{0.3} PS _{2.6}	Li ₂ S:P ₂ S ₅ = 20:80	0.381	<0.001
Li _{0.8} PS _{2.0}	Li ₂ S:P:S = 0.8:2.0:3.2	0.500	<0.001
Li _{1.5} PS _{1.5}	Li ₂ S:P:S = 1.5:2.0:1.5	0.667	0.033
Li _{1.2} PS _{1.3}	Li ₂ S:P:S = 1.2:2.0:1.4	0.769	0.033

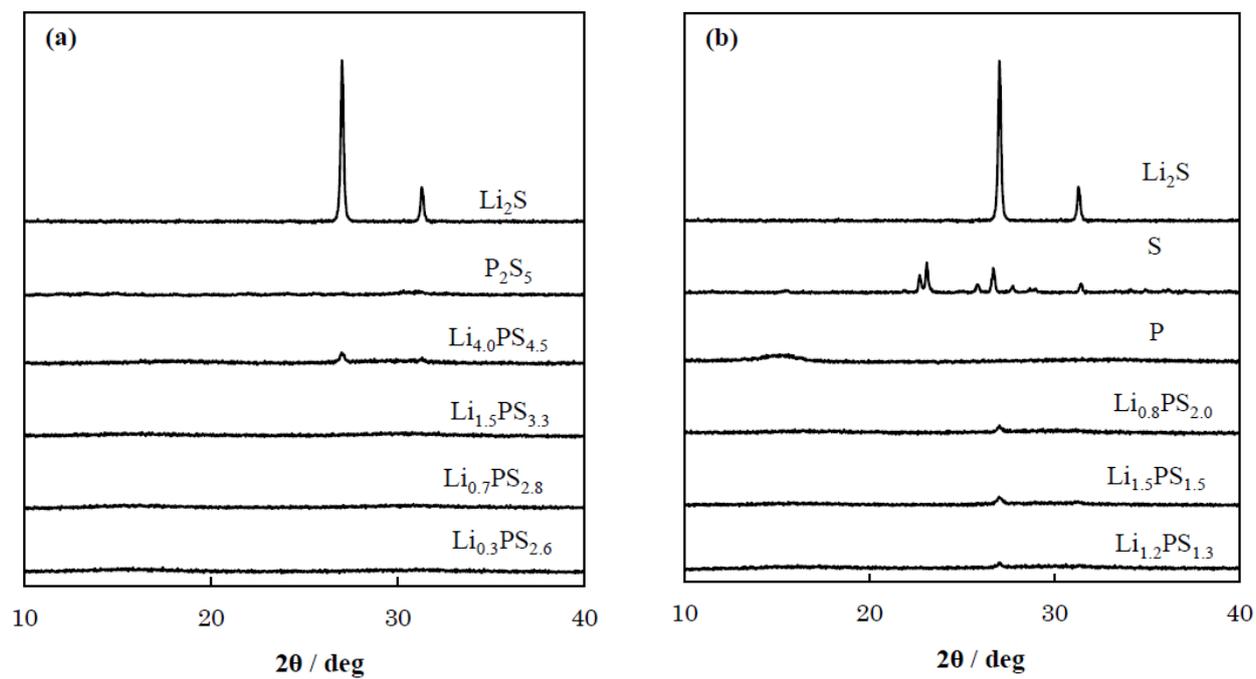


Fig. 2-1 X-ray diffraction (XRD) patterns (measured by Ultima 4; Rigaku Co.) of solid electrolyte (SE) prepared from (a) Li_2S and P_2S_5 and (b) Li_2S , P, and S.

2-1-2 正極合材の合成

正極合材は活物質の硫黄(アルドリッチ社製, 99.5 %)、導電材としてケッチェンブラック(KB, ライオン社製)及び SE を、SE の合成と同様の操作で得た。[3] 2-1-1 で合成した SE と硫黄と KB を 40 : 50 : 10 の比率となるように、それぞれ 80 mg, 100 mg, 20 mg を計量し、直径 5 mm のジルコニアボール 40 g とともに遊星ボールミルで 370 rpm、4 時間処理することで得られる。

2-1-3 評価セルの作製

ポリカーボネート製の円筒管治具(内径10 mm)の下側から負極集電体として SUS304製の円筒治具(直径10 mm、高さ10 mm)を差し込み、ポリカーボネート製の円筒管治具の上側から固体電解質として $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [4]を70 mg入れ、さらに正極集電体としてSUS304製の円筒治具(直径10 mm、高さ15 mm)をポリカーボネート製の円筒管治具の上側から差し込んで $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ を挟み込み、200 MPaの圧力で3分間プレスすることにより直径10 mm、厚さ約0.6 mmの固体電解質層を形成した。次に、上側から差し込んだSUS304製の円筒治具(正極集電体)を一旦抜き取り、ポリカーボネート製の円筒管内の固体電解質層の上に2-1-2で作製した正極合材を7.5 mg入れ、再び上側からSUS304製の円筒治具(正極集電体)を差し込み、200 MPaの圧力で3分間プレスすることで、直径10 mm、厚さ約50 μm の正極合材層を形成した。次に、下側から差し込んだSUS304製の円筒治具(負極集電体)を抜き取り、負極として厚さ0.25 mmのLiシート(フルウチ化学社製)を穴あけポンチで直径8 mmに打ち抜いたものと厚さ0.3 mmのInシート(フルウチ化学社製)を穴あけポンチで直径9 mmに打ち抜いたものを重ねてポリカーボネート製の円筒管治具の下側から入れて、再び下側からSUS304製の円筒治具(負極集電体)を差し込み、80 MPaの圧力で3分間プレスすることでLi-In

合金負極を形成した。[5] このとき、Li/In比は0.79であり、この比が0.5から1.0の間ではLiに対して約0.6 Vの一定の電位をとっていることが知られている。[6] 本研究では、この差を0.6 Vとして考えることとする。以上のようにして、下側から順に、負極集電体、Li-In合金負極、固体電解質層、正極合材層、正極集電体が積層された全固体型リチウム硫黄電池をAr下で密閉容器に入れることで評価セルを作製した。(Fig. 2-2)

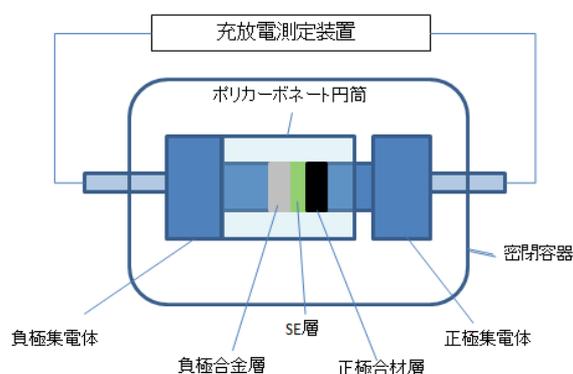


Fig. 2-2 model of the Li-S cell.

2-1-4 電気化学測定方法

2-1-3 で作製した全固体型リチウム硫黄電池の評価セルは、充放電装置 (ACD-01, Asuka Electronics Co. Ltd.) にて、25 °Cの恒温槽内で電流密度 0.64 から 6.4 mA cm⁻² にて充電上限電圧 2.5 V(vs. Li-In)、放電下限電圧 0.5 V(vs. Li-In)として充放電試験した。また、評価セルの活性化エネルギーは 25 °Cで state of charge (SOC) 50%に調整した後に、温度 15、25、35、45、55 °Cの恒温槽内に設置し、温度が一定になったのちに、インピーダンス測定装置(Cell Test System 1400, Solartron Analytical)で一定電圧(±0.15、±0.2、±0.25、±0.3 V)を 10 秒間印加した際の 10 秒目の電流値から Tafel の関係式と Arrhenius の式から求めた。[7]

2-2 充放電反応に影響を与える因子

2-2-1 充放電特性

電池の評価にはいくつかの評価があるが、もっとも一般的な評価として、一定温度下で一定電流を流す試験がある。この試験結果は第 1 章で示したように充放電電位と電子の移動数を示す容量から電池特性が評価される。2-1-4 にて作製した評価セルを 25 °C の恒温槽に入れ、 0.64 mA cm^{-2} の一定電流密度で充電上限電圧 2.5 V(vs. Li-In)、放電下限電圧 0.5 V(vs. Li-In)として充放電した結果を Fig. 2-3 に示す。いずれの正極合材を用いた評価セルも二次電池として作動していることが分かる。しかしながら、SE の組成によって容量が大きく異なるだけでなく、充放電電位も異なることが見て取れる。ここで、最も導電率の高い $\text{Li}_{4.0}\text{PS}_{4.5}$ ($\text{P/S}=0.222$, 0.48 mS cm^{-1})を用いた系は導電率が一ケタ以上低い $\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{3.3}$ ($\text{P/S}=0.308$, 0.02 mS cm^{-1})を用いた系よりも低い放電電位で作動し、容量も小さくなっていた。これは電池の反応に関して SE の導電率が関与する正極合材内のイオン抵抗の寄与よりも影響度の大きな因子が存在することを示している。この容量差と放電電位の差から、SE が硫黄の反応性に与える影響について 2-2-2 にて議論する。

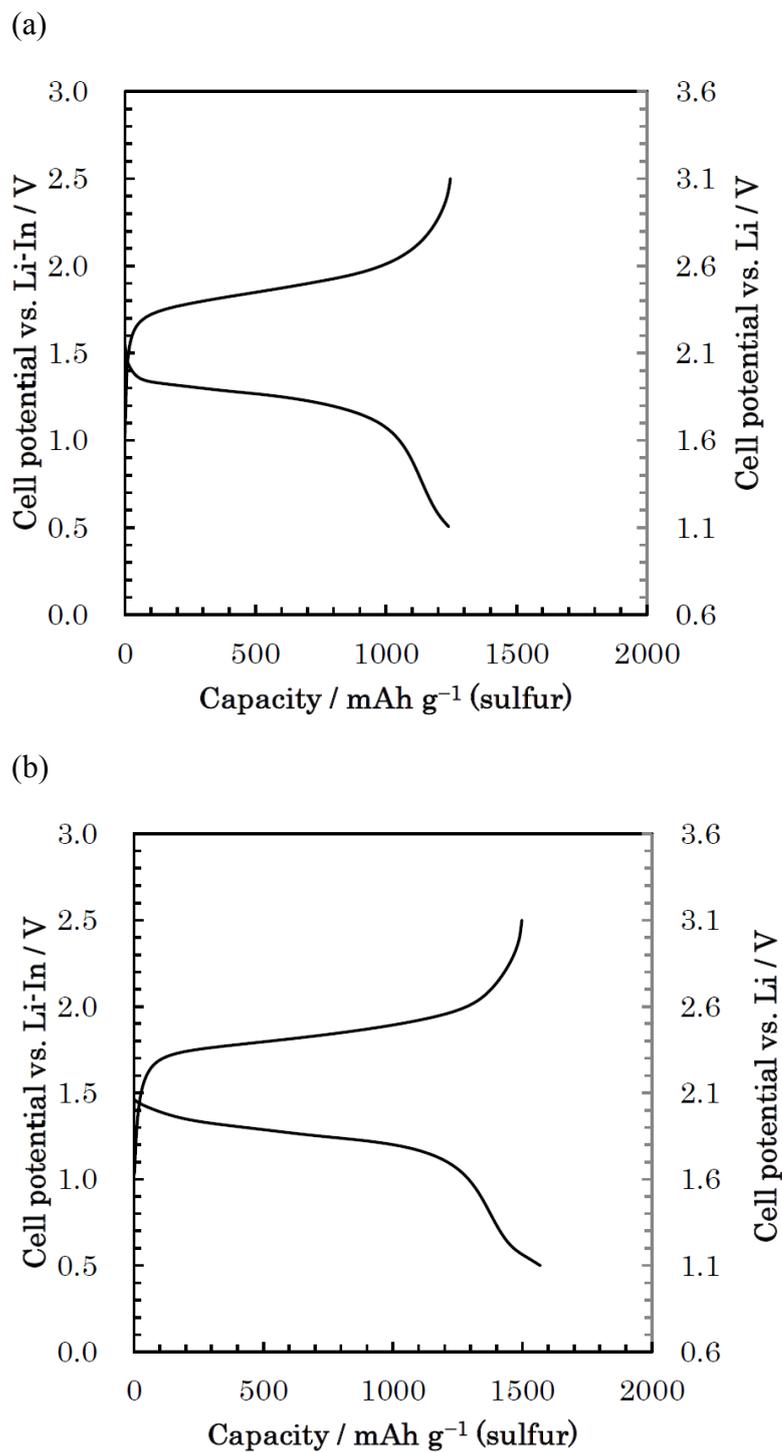


Fig. 2-3(1) Charge–discharge curves of the all-solid-state Li-S cells with positive composite electrodes using several SE under 0.64 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) $\text{Li}_{4.0}\text{PS}_{4.5}$, (b) $\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{3.3}$, (c) $\text{Li}_{0.7}\text{PS}_{2.8}$, (d) $\text{Li}_{0.3}\text{PS}_{2.6}$, (e) $\text{Li}_{0.8}\text{PS}_{2.0}$, (f) $\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{1.5}$, (g) $\text{Li}_{1.2}\text{PS}_{1.3}$.

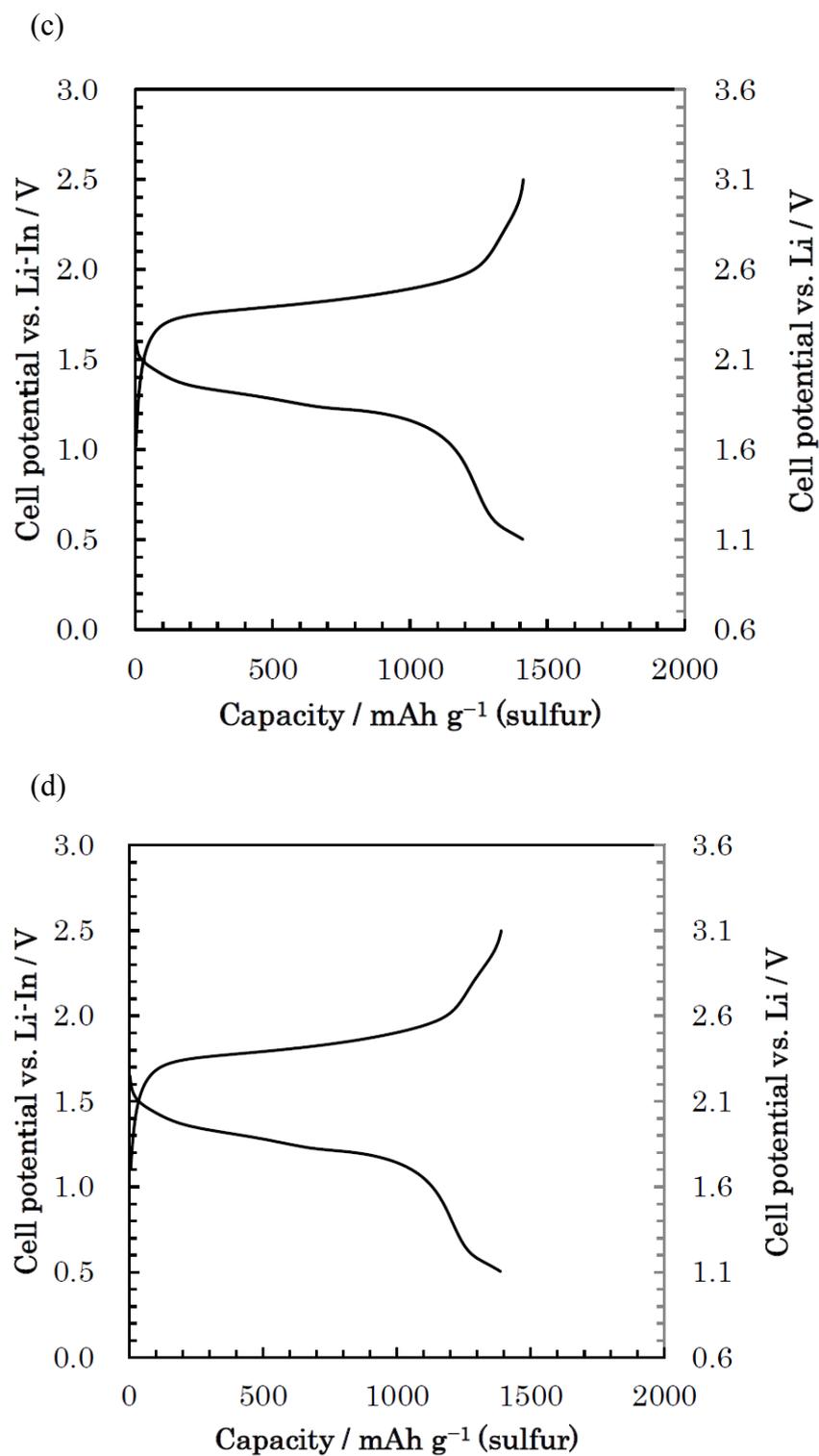
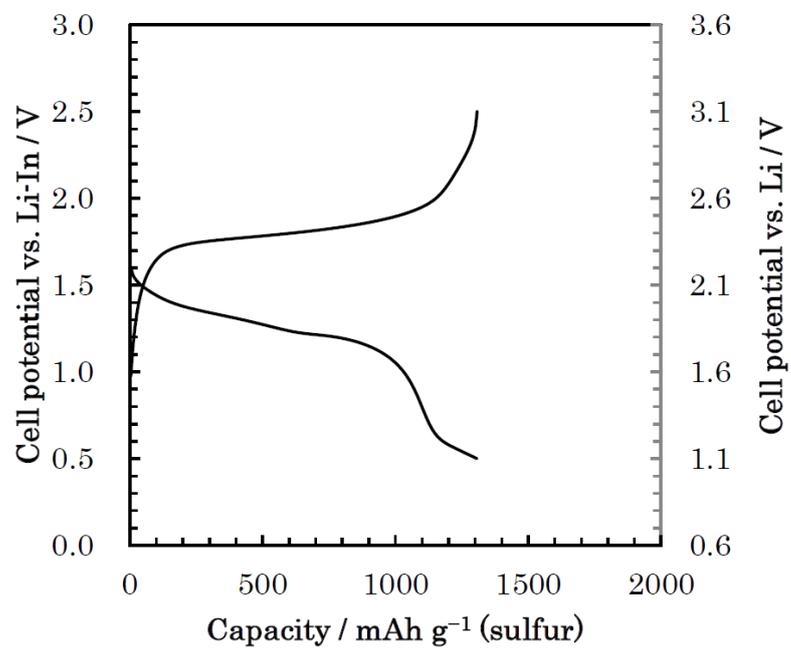


Fig. 2-3(2) Charge–discharge curves of the all-solid-state Li-S cells with positive composite electrodes using several SE under 0.64 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) $\text{Li}_{4.0}\text{PS}_{4.5}$, (b) $\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{3.3}$, (c) $\text{Li}_{0.7}\text{PS}_{2.8}$, (d) $\text{Li}_{0.3}\text{PS}_{2.6}$, (e) $\text{Li}_{0.8}\text{PS}_{2.0}$, (f) $\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{1.5}$, (g) $\text{Li}_{1.2}\text{PS}_{1.3}$.

(e)



(f)

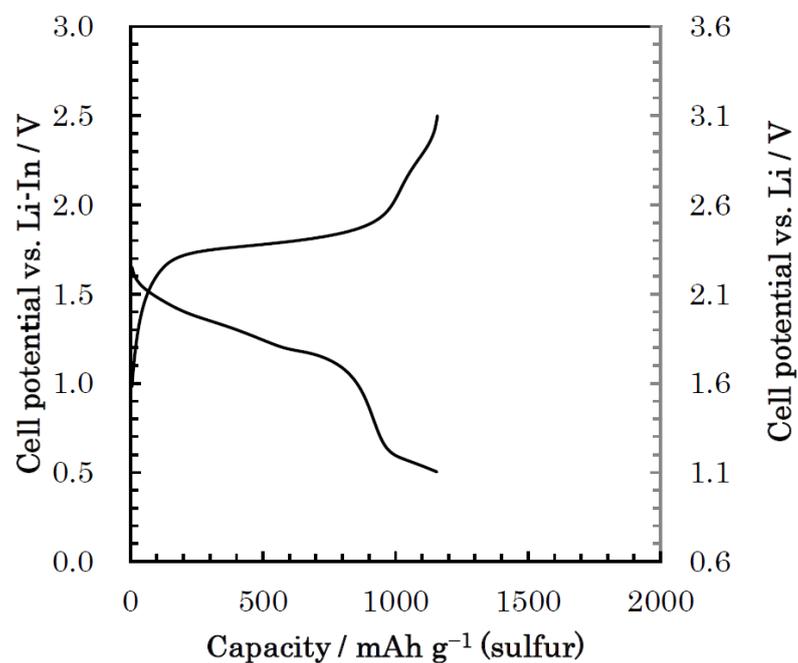


Fig. 2-3(3) Charge-discharge curves of the all-solid-state Li-S cells with positive composite electrodes using several SE under 0.64 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) $\text{Li}_{4.0}\text{PS}_{4.5}$, (b) $\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{3.3}$, (c) $\text{Li}_{0.7}\text{PS}_{2.8}$, (d) $\text{Li}_{0.3}\text{PS}_{2.6}$, (e) $\text{Li}_{0.8}\text{PS}_{2.0}$, (f) $\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{1.5}$, (g) $\text{Li}_{1.2}\text{PS}_{1.3}$.

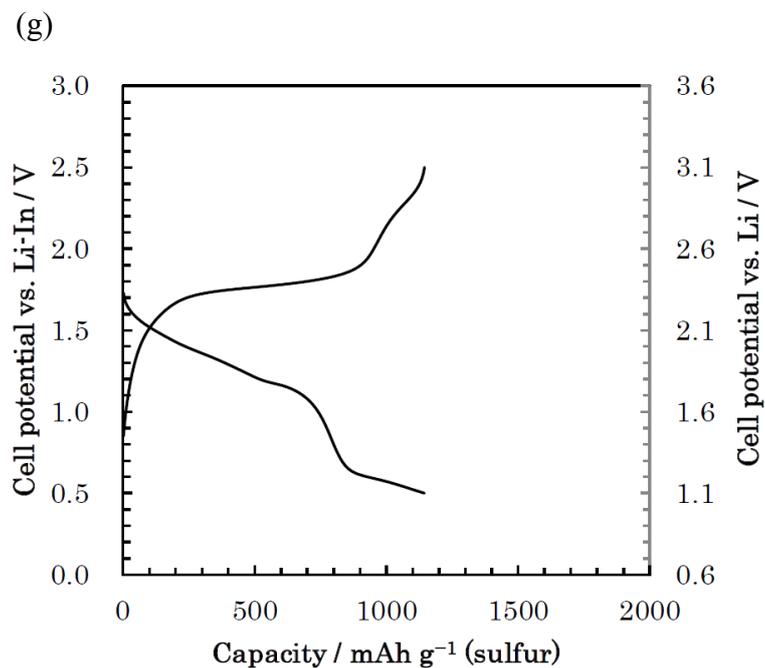


Fig. 2-3(4) Charge–discharge curves of the all-solid-state Li-S cells with positive composite electrodes using several SE under 0.64 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) $\text{Li}_{4.0}\text{PS}_{4.5}$, (b) $\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{3.3}$, (c) $\text{Li}_{0.7}\text{PS}_{2.8}$, (d) $\text{Li}_{0.3}\text{PS}_{2.6}$, (e) $\text{Li}_{0.8}\text{PS}_{2.0}$, (f) $\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{1.5}$, (g) $\text{Li}_{1.2}\text{PS}_{1.3}$.

2-2-2 電池特性からの硫黄の反応性評価

ここから、放電特性から硫黄の反応性について議論する。放電過程では正極合材内で $S \rightarrow Li_2S$ の反応が進行するため、負極から Li^+ イオンが正極に移動する。また、電子は正極集電体から供給される。ここで、導電材の導電率(電子伝導率)は $5 \sim 10 \text{ S cm}^{-1}$ であるのに対し、SE の導電率(イオン伝導率)は 1 mS cm^{-1} 以下であるため、正極合材内の電荷移動は Li^+ イオンの移動が律速であると考えられる。つまり、放電初期は Li^+ イオンの移動距離の短い、SE 層と正極合材層の界面で反応が主に進行すると考えられる。加えて、放電初期では Li^+ イオンの移動距離が短いので Li^+ イオン移動に対応する抵抗(イオン抵抗)の寄与は小さくなるため、残った硫黄の反応性に対応する抵抗(反応抵抗)の影響が大きく表れると考えられる。したがって、それぞれの SE を含む正極合材を用いた評価セルの放電初期の電位から、SE の特性と硫黄の反応性の関係性を評価できると考えられる。(放電電位が高いほど、硫黄の反応抵抗による電圧降下が小さいため、硫黄の反応性が高いと判断できる) 放電初期の電位として、 100 mAh g^{-1} 放電時の電圧をとり、SE 中の P/S 比に対してプロットした結果を Fig. 2-4 に示す。この結果から、P/S 比が大きいほど放電初期において高い電位で作動しており、硫黄の反応性が高いことが見て取れる。ここで、P/S 比が最も低い $Li_{4.0}PS_{4.5}$ は最も高い導電率を有しているにもかかわらず放電電位が低いことから、硫黄の反応性に与える影響として導電率の影響は小さいことが分かる。SE 中の P/S 比が高いほど硫黄の反応性が向上する要因については検討中であるが、電子供与性である P から活物質の硫黄の S-S 反結合性軌道への電子供与的相互作用によって S-S 結合が弱まり、反応性が向上したのではないかと考えている。

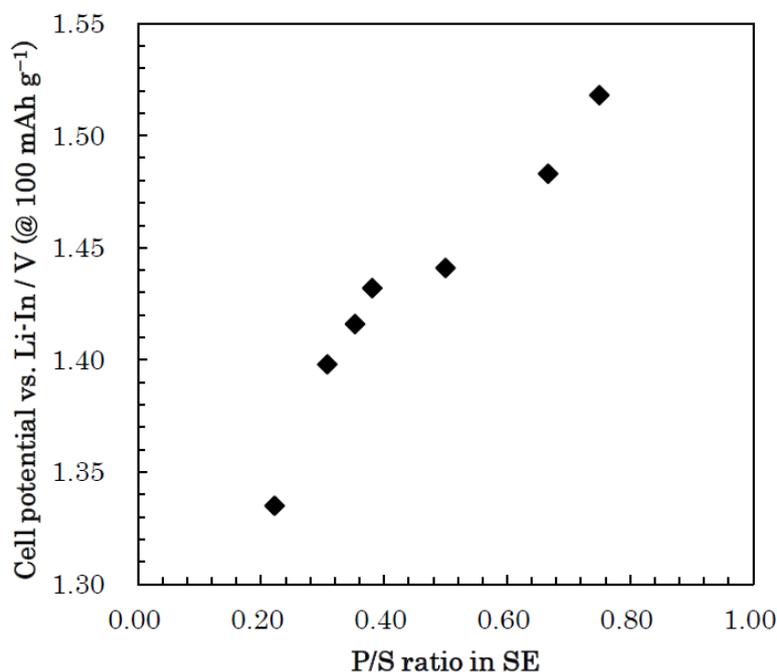


Fig. 2-4 Plot of the discharge potentials at 100 mAh g⁻¹ for various P/S ratios in SE.

一方、SEのP/Sが大きくなると容量が小さくなるという傾向も見られており、下記に詳細を示す。例として、SEとして最もP/S比の大きなLi_{1.2}PS_{1.3}を用いたセルの放電曲線をFig. 2-5に示す。0.6 V(vs. Li-In)付近に変曲点が見られ、変曲点より高い電位の領域の容量をCapacity A、低い電位の領域をCapacity Bとして考える。Capacity Aは、その電位から硫黄の反応と帰属できる。Capacity Bに関しては、リン(元素)が比較的近い電位で充放電反応を示すことが知られているが[8]、X線光電子分光分析(XPS, measured by QuanteraSXM; PHI Co.)からリンの結合エネルギーは133 eV付近に観測され、リン(元素)の130 eVより高くなっており、リンの価数が大きくなっていることが示された。(Fig. 2-6) それゆえ、変曲点より低い領域での反応は硫化リン系化合物の還元反応が起こっていると推測される。Capacity A及びBをSEのP/S比に対してしてみると、硫黄の充放電反応に対応するCapacity Aは、最もP/S比の小さなLi_{4.0}PS_{4.5}を除いて、P/S比が大

きくなるほど小さくなる傾向が認められた。(Fig. 2-7) ここで、 $\text{Li}_{4.0}\text{PS}_{4.5}$ (P/S 比 0.222)は P/S 比が小さすぎるために硫黄の反応性が低く、容量が小さくなったのではないかと考えられる。一方、Capacity B は SE の P/S 比の増加とともに増加する傾向が見られた。(Fig. 2-8) これは、P の比率が大きいほど、SE と活物質の硫黄が反応してしまい、硫化リン化合物が生成し、その容量が増加すると考えられる。つまり、P/S 比が大きいと活物質の硫黄の反応性を高めることはできるが、P/S が大きすぎると活物質の硫黄と反応してしまい、活物質として働く硫黄が減少するため、容量が小さくなると考えることができる。2-2-4 にて示すが、今回試験した中で $\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{3.3}$ を用いた系の電池特性が最も良好であった理由は硫黄の失活が少なく、且つ、中程度の硫黄の反応性向上効果が得られた結果だと考えられる。

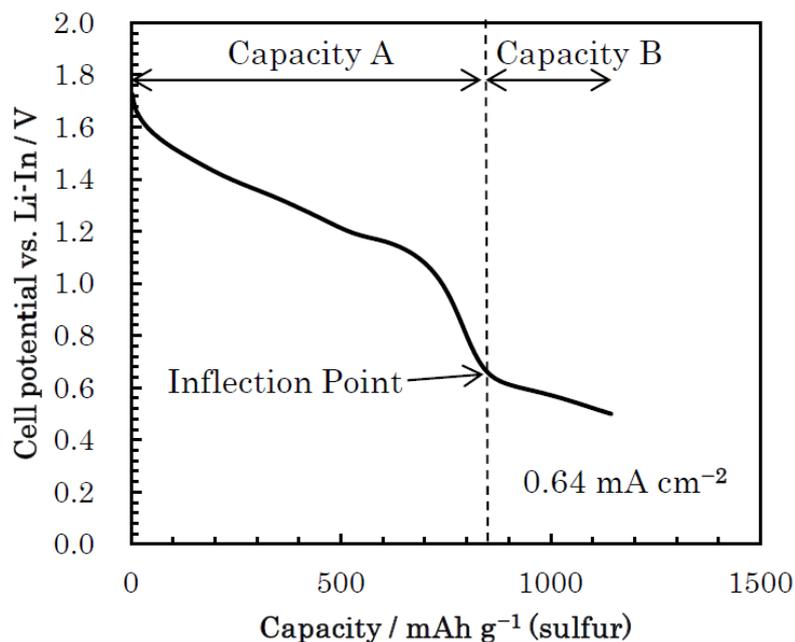


Fig. 2-5 Discharge curve of the all-solid-state Li-S cell for a positive composite electrode using $\text{Li}_{1.2}\text{PS}_{1.3}$ under 0.64 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Capacity from 0 to the inflection point is denoted as “Capacity A” and that from the inflection point to the end point is denoted as “Capacity B.”

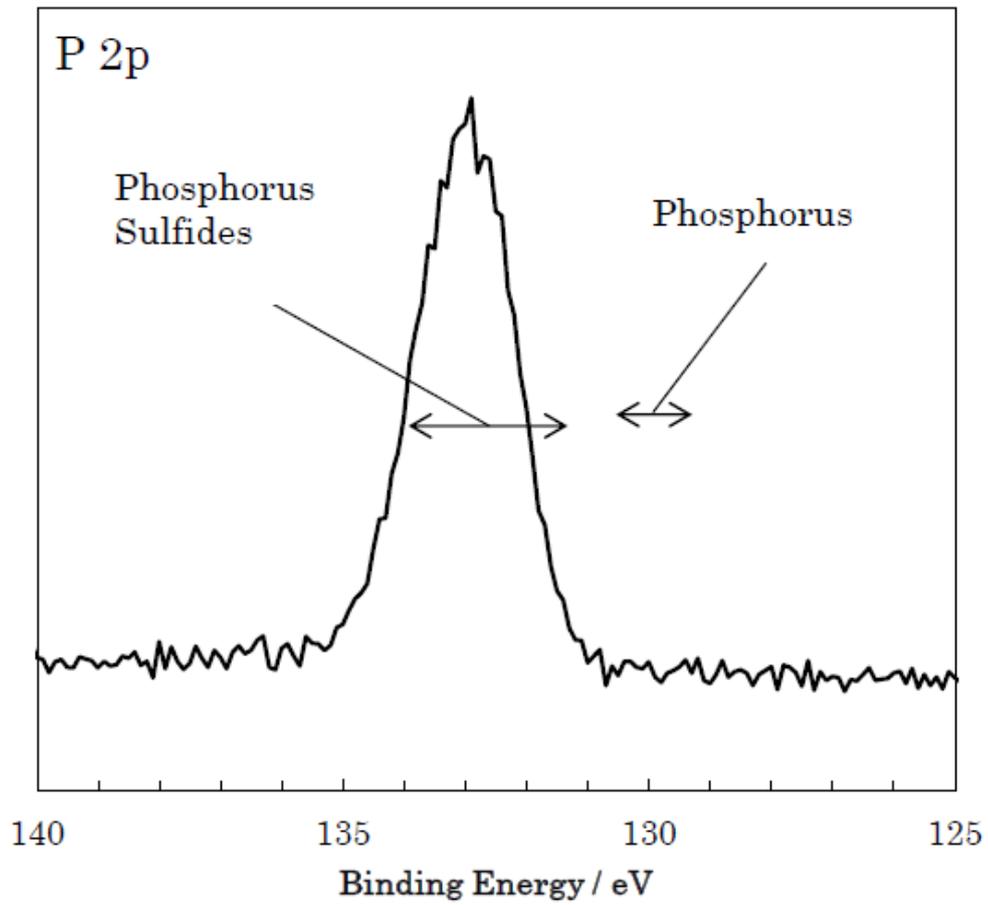


Fig. 2-7 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of positive composite electrode using $\text{Li}_{1.2}\text{PS}_{1.3}$.

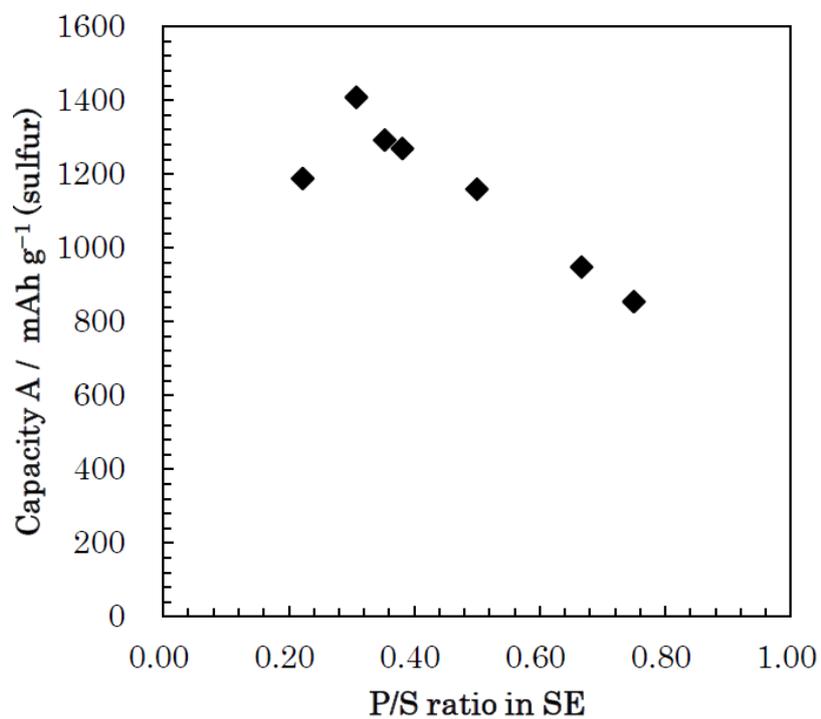


Fig. 2-8 Plot of the capacity of Capacity A for the P/S ratio of solid electrolyte (SE) in positive composite electrodes.

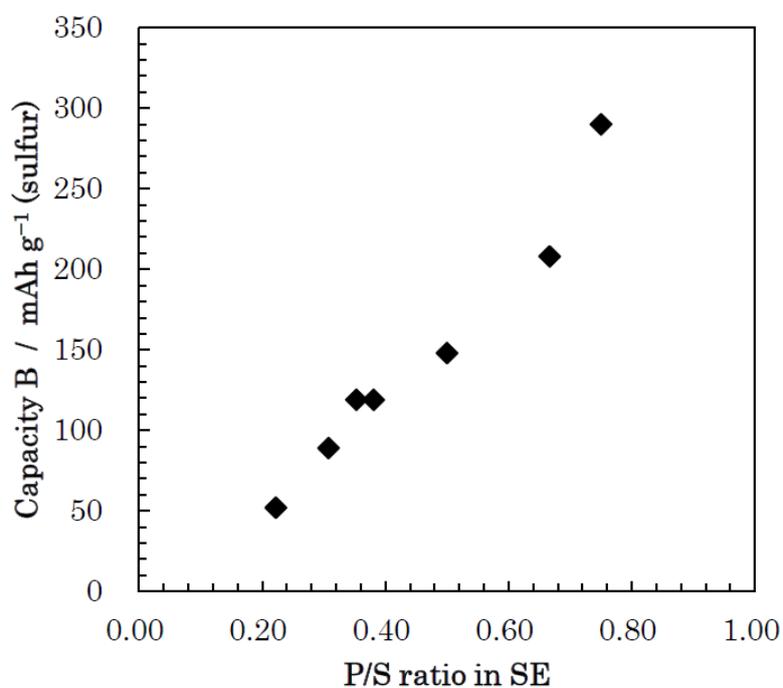


Fig. 2-9 Plot of the capacity of Capacity B for the P/S ratio of solid electrolyte (SEs) in positive composite electrodes.

2-3 活性化エネルギーからの硫黄の反応性評価

2-2-2 にて SE の P/S 比と活物質の硫黄の反応性に相関があることを放電初期の電位から示した。ここでは、硫黄の反応性に関して電池の活性化エネルギーと SE の P/S 比と相関をみることにした。評価セルの正極以外は同一の構成のため、充放電反応の差異は正極に依存すると考えることとする。また、短時間の評価のため、充放電反応の酸化体の濃度も還元体の濃度も一定であると仮定する。評価方法としては、まず、25 °C で SOC 50 % に調整した後に、温度 15、25、35、45、55 °C の恒温槽内に設置し、温度が一定になった後に、一定電圧(±0.15、±0.2、±0.25、±0.3 V)を 10 秒間印加する。ここで、印加電圧(分極)が大きいので(0.1 V 以上)、Tafel の関係式(式 2-1)[7]を適用し、10 秒目の電流密度 i の対数を分極(印加電圧) η に対してプロットし、その直線近似から各温度での交換電流密度 i_0 を求める。(Fig. 2-10) ここで、 i_0 は充電側と放電側の平均値を採用することとする。

$$\ln |i| = \ln i_0 + \alpha n F \eta / RT \cdots \text{(式 2-1)}$$

(α :酸化/還元反応比、 n :電荷モル数、 F :ファラデー定数、 η :分極(印加電圧)、 R :気体定数、 T :温度)

次に、各温度で求めた i_0 から Arrhenius の式(式 2-2)により活性化エネルギー E_a を求める。

$$i_0 = A \exp(-E_a/RT) \cdots \text{(式 2-2)} \quad (A \text{ は比例定数})$$

$\ln i_0$ を $1/RT$ に対してプロットし(Fig. 2-11)、その傾きから E_a を求めた結果を

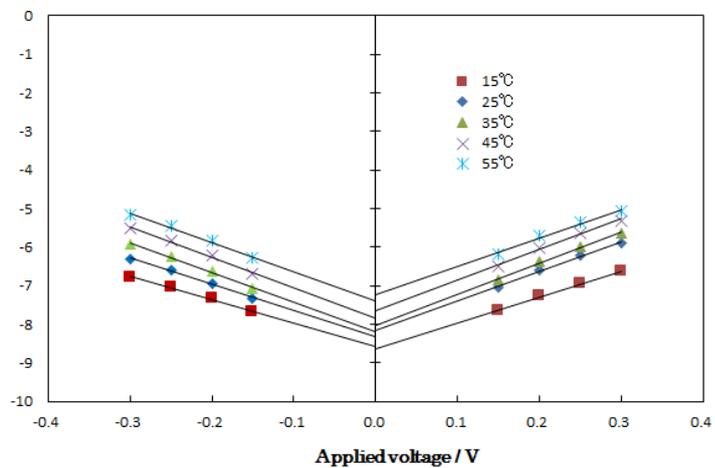
Table2-2 に示す。Fig.2-4 にて SE の P/S 比と放電初期の電位から硫黄の反応性を評価した結果と同様に、正極合材内の SE の P/S 比の増加とともに硫黄の反応活性化エネルギーが低下しており、反応性が向上していることが確認できた。これは、分子状硫黄の S-S 結合の反結合性軌道 σ^* に電子供与性の高い P を多く含む高 P/S 比 SE からの電子供与的相互作用によって S-S 結合が弱まり、反応活性化エネルギーが低下し、硫黄の反応性が向上したのではないかと考えられる。また、SE の P/S 比と活性化エネルギーに高い相関があることも示された。(Fig. 2-12)

Table2-2

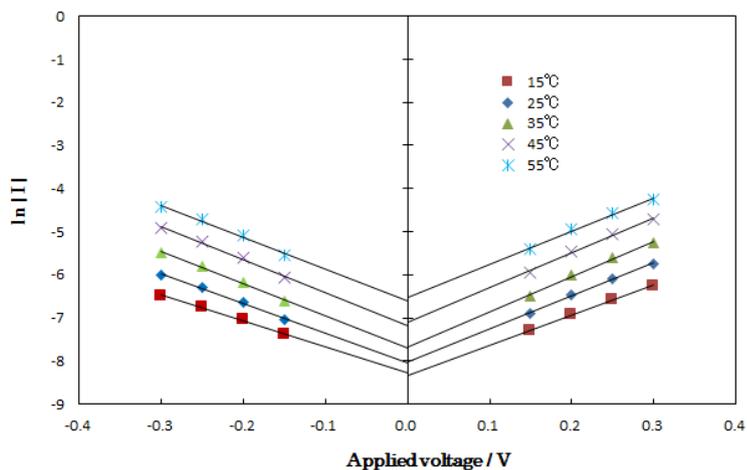
Activation energy of the Li-S cells using several SEs.

using SE species	P/S ratio	Activation energy / kJ mol^{-1}
$\text{Li}_{4.0}\text{PS}_{4.5}$	0.22	37.2
$\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{3.3}$	0.31	34.1
$\text{Li}_{1.2}\text{PS}_{1.3}$	0.77	24.1

(a)



(b)



(c)

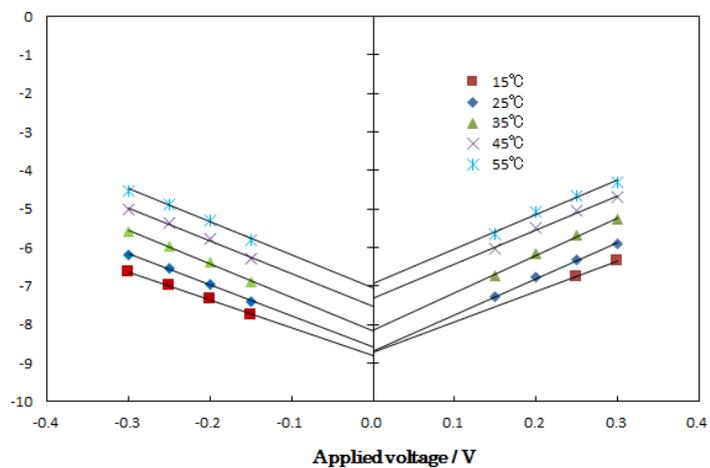


Fig. 2-10 plots of $\ln|i|$ for applied voltage. (a) $\text{Li}_{1.2}\text{PS}_{1.3}$, (b) $\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{3.3}$, and (c) $\text{Li}_{4.0}\text{PS}_{4.5}$.

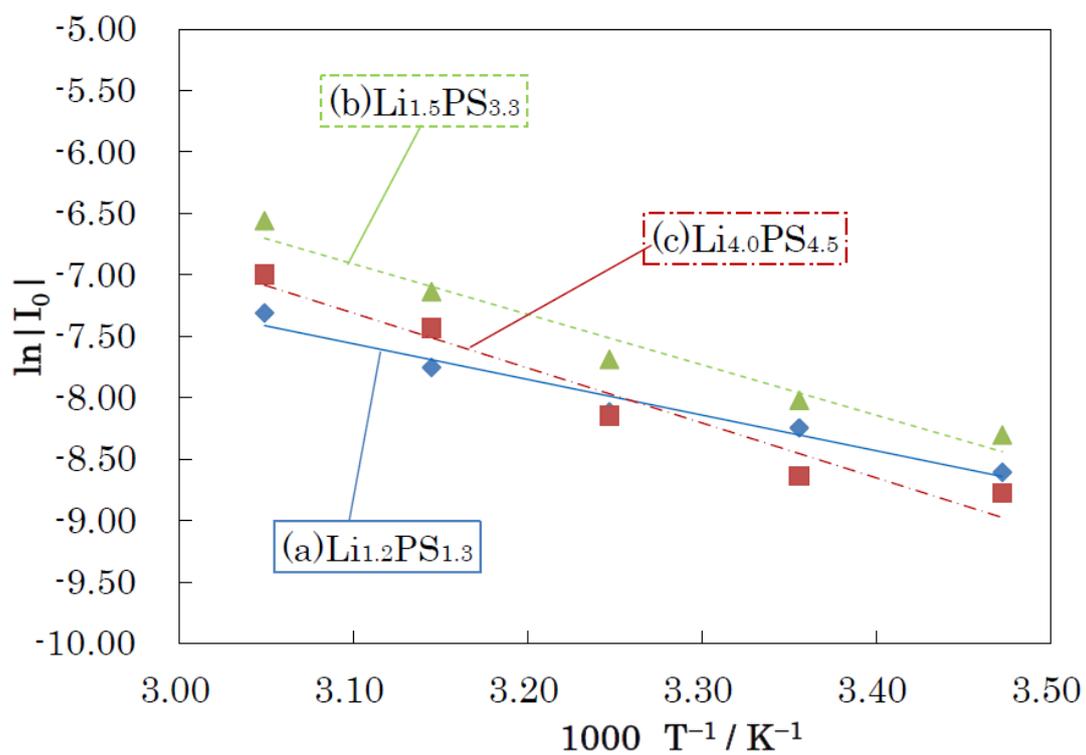


Fig. 2-11 Arrhenius plots of the all-solid-state Li-S cells with positive composite electrodes using (a) $Li_{1.2}PS_{1.3}$, (b) $Li_{1.5}PS_{3.3}$, and (c) $Li_{4.0}PS_{4.5}$.

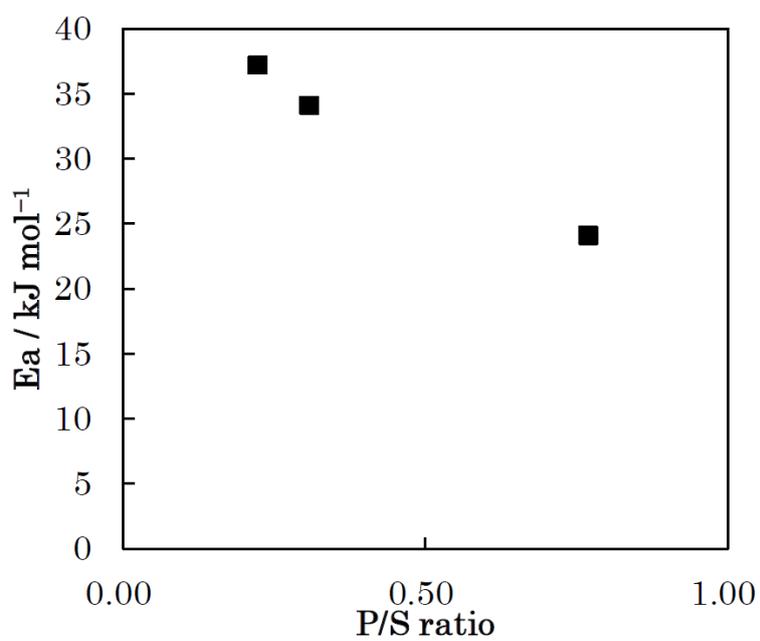


Fig. 2-12 Plot of activation Energy for P/S ratio of SE.

2-4 その他の電池特性

$\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{3.3}$ を用いた正極は今回の合成した SE の中で取り出せるエネルギー(放電曲線の積分値)が最も大きかった。そこで、 $\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{3.3}$ を用いた系の電池特性について以下に示す。25 °Cで 1.3 mA cm^{-2} という比較的大きな電流密度であるにもかかわらず、50 サイクル後に活物質当たり 1200 mAh g^{-1} 以上の容量を維持できた。(Fig. 2-13(a)) ここで、今回の試験水準は正極合材中に活物質の硫黄の含有率は 50 wt%であり、正極合材重量当りに換算すると 600 mAh g^{-1} 以上の容量が得られており、(Fig. 2-13(b)) これまで報告されているリチウム硫黄電池と比べ大きな容量が得られた。また、50 サイクルの間の充放電効率はほぼ 100 % であり、非常に良いサイクル特性を示した。

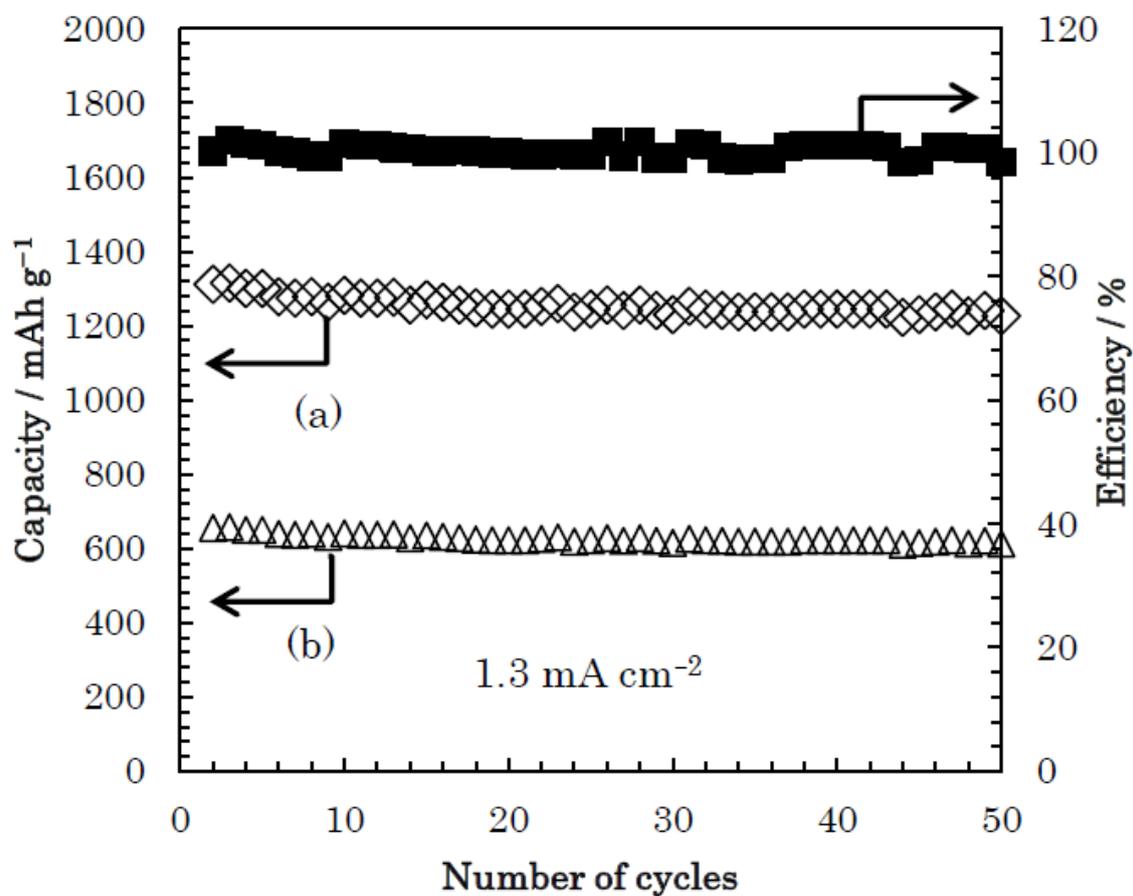


Fig. 2-13 Cycling performance of an all-solid-state Li-S cell with a positive composite electrode using $\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{3.3}$ under 1.3 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. The cut-off voltage was between 0.5 and 2.5 V (vs. Li-In). Capacity was normalized by weight of (a) sulfur and (b) positive composite electrode.

次に、25°Cで満充電からの0.64, 3.2, 6.4 mA cm⁻²で放電レート特性を評価した結果を Fig. 2-14 に示す。いずれの電流密度においても Li_{1.5}PS_{3.3} を用いた系は Li_{4.0}PS_{4.5} を用いた系よりも高い電位で作動し、且つ、大きな容量を示した。また、電流密度が大きくなるとともにその容量差も大きくなっており、硫黄の反応抵抗の影響は高電流密度での放電特性に大きく表れることが示された。Li_{1.5}PS_{3.3} を用いた系では 6.4 mA cm⁻² という実用的な電流密度において活物質当たり 1096 mAh g⁻¹(正極合材当たり 548 mAh g⁻¹)という非常に大きな容量が得られた。

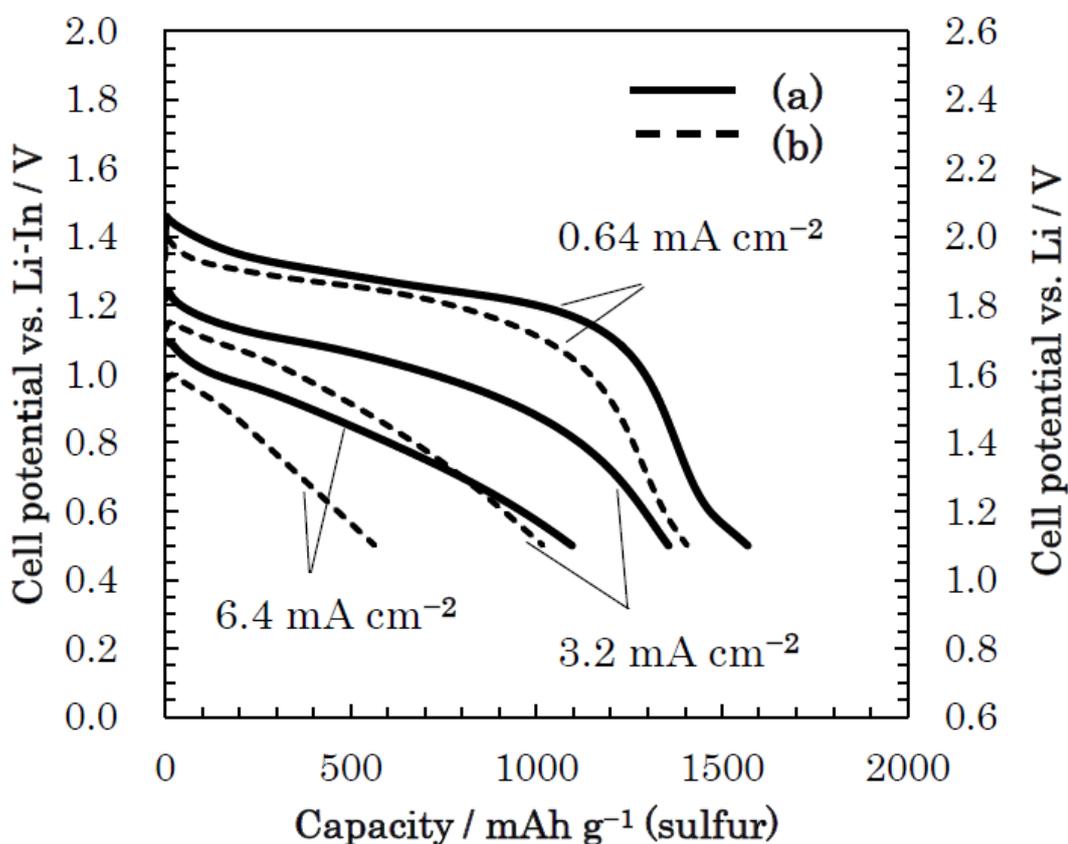


Fig.2-14 Discharge curves of the all-solid-state Li-S cells with positive composite electrodes using (a) Li_{1.5}PS_{3.3} and (b) Li_{4.0}PS_{4.5} under current densities of 0.64, 3.2, and 6.4 mA cm⁻² at 25 °C. The cut-off voltage was 0.5 V (vs. Li-In).

結論

全固体型リチウム硫黄電池用の正極に用いる SE の P/S 比と活物質の硫黄の反応性には高い相関があり、導電率の低い SE であっても硫黄の反応性を高めることで電池特性を大幅に向上させることができた。このことから、全固体型リチウム硫黄電池において硫黄の反応性が律速であったと考えられる。ただし、P/S 比が大きすぎると活物質の硫黄と反応してしまい、容量が低下する傾向も見られている。従来の全固体型リチウム硫黄電池の開発動向として、SE の高導電率化や硫黄と SE または導電材との界面を強化するための加熱処理などが検討されてきたが、今回の結果から、高 P/S 比の SE によって硫黄自体の反応性を向上させるという新たな方針を打ち立てることができた。

参考文献

- [1] K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Ceram. Soc. JPN*, 118 (2010) 305-308.
- [2] 大友崇督, 川本 浩二, 濱 重規, 特開 2011-119159.
- [3] M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Electrochim. Acta* 56 (2011)6055-6059.
- [4] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nature Materials*, 10 (2011) 682-686.
- [5] Y. Nishio, H. Kitaura, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, 189 (2009) 629-632.
- [6] K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto, S. Kondo, *Solid State Ionics* 86 (1996) 877-882
- [7] 渡辺正, 金村聖志, 益田秀樹, 渡辺正義, 基礎化学コース”電気化学”, 17 版 (2012).
- [8] M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, 196 (2011) 6902-6905.

第3章 導電材が電池反応に与える影響と電池特性

第2章にて、正極合材中の $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系の固体電解質(SE)の P/S 比が高いほど硫黄活物質の反応性が向上することを示した。第3章では第2章で最も特性の良かった SE ($\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{3.3}$)を用い、導電材の特性が硫黄活物質の反応性に与える影響について示す。導電材は、硫黄の酸化還元反応の駆動力となる電位差を印加する役割を担っている。また、活物質である硫黄の酸化還元反応に伴う硫黄-電極間の電子移動を仲介する役割も同時に担っている。それゆえ、導電材に求められる重要な特性は2つ挙げられる。一つ目は硫黄に効率よく電位差を印加することである。つまり、導電材-硫黄間の距離が小さくなるように導電材の比表面積が大きいことが求められる。二つ目は硫黄-電極間の電子移動抵抗が小さいことであり、高い導電率が求められる。3-2では導電材の比表面積が電池反応に与える影響に関して議論し、さらに当正極のもつ出力特性を測定した結果を示し、自動車用途にも適用できる可能性があることを示す。3-3では、エネルギー密度を向上させるために硫黄の充填率を50から60 wt%に増加させた系において、導電材の導電率が電池反応に与える影響について詳細に述べる。

3-1 正極合材の調整と電気化学測定

3-1-1 SE (Li_{1.5}PS_{3.3})の合成

第2章と同様に、Li_{1.5}PS_{3.3}はLi₂S(フルウチ化学社製, 99.9%)とP₂S₅(アルドリッチ社製, 99%)を出発原料とし、Li₂SとP₂S₅のモル比を60:40となるように計量し、ジルコニアボールとともにジルコニア容器に充填し、Ar下で遊星ボールミル(Pulverisette 7、Fritsch社)にて500 rpm、10時間処理することで、導電率0.021 mS cm⁻¹のLi_{1.5}PS_{3.3}が得られた。[1] この時、Li_{1.5}PS_{3.3}の導電率は、Li_{1.5}PS_{3.3}粉末を200MPaでプレスしたペレットのインピーダンス測定(Cell Test System 1400, Solartron Analytical)から得られた。

3-1-2 正極合材の合成

第2章と同様に、正極合材は活物質の硫黄(アルドリッチ社製, 99.5%)、導電材としてアセチレンブラック(AB, 電気化学工業社製)、ケッチェンブラック(KB, ライオン社製)、または活性炭(AC, 関西熱化学社製)及び固体電解質として3-2-1にて合成したSE(Li_{1.5}PS_{3.3})を用い、Li_{1.5}PS_{3.3}と硫黄と導電材を40:50:10の比率となるように、それぞれ80 mg, 100 mg, 20 mgを計量し、直径5 mmのジルコニアボール40 gとともに遊星ボールミルで370 rpm、4時間処理することで得られる。[2] ここで、導電材として用いたAB、KB及びACの比表面積(Brunauer–Emmett–Teller (BET)法)はそれぞれ70, 1200, 及び3000 m² g⁻¹であった。また、ABとKBは導電性カーボンとして広く知られており、通常、ACと比べ非常に大きな導電率を有している。[3, 4] 一方、活性炭は非常に大きな比表面積を有しており、容量と表面積に相関がある電気二重層キャパシタ等に使用されている。

3-1-3 評価セルの作製

第2章と同様に、ポリカーボネート製の円筒管治具（内径10 mm）の下側から負極集電体としてSUS304製の円筒治具（直径10 mm、高さ10 mm）を差し込み、ポリカーボネート製の円筒管治具の上側から固体電解質として $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [5]を70 mg入れ、さらに正極集電体としてSUS304製の円筒治具（直径10 mm、高さ15 mm）をポリカーボネート製の円筒管治具の上側から差し込んで $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ を挟み込み、200 MPaの圧力で3分間プレスすることにより直径10 mm、厚さ約0.6 mmの固体電解質層を形成した。次に、上側から差し込んだSUS304製の円筒治具（正極集電体）を一旦抜き取り、ポリカーボネート製の円筒管内の固体電解質層の上に3-1-3で作製した正極合材を7.5 mg(または1.2 mg)入れ、再び上側からSUS304製の円筒治具（正極集電体）を差し込み、200 MPaの圧力で3分間プレスすることで、直径10 mm、厚さ約50 μm の正極合材層を形成した。次に、下側から差し込んだSUS304製の円筒治具（負極集電体）を抜き取り、負極として厚さ0.25 mmのLiシート（フルウチ化学社製）を穴あけポンチで直径8 mmに打ち抜いたものと厚さ0.3 mmのInシート（フルウチ化学社製）を穴あけポンチで直径9 mmに打ち抜いたものを重ねてポリカーボネート製の円筒管治具の下側から入れて、再び下側からSUS304製の円筒治具（負極集電体）を差し込み、80 MPaの圧力で3分間プレスすることでLi-In合金負極を形成した。[6] このとき、Li/In比は0.79であり、この比が0.5から1.0の間ではLiに対して約0.6 Vの一定の電位をとっていることが知られている。[7] 本研究では正極に対して負極の容量は過剰に設計しているため、測定範囲内でのLi/Ln比は計算上0.6~0.79の間でしか変化しないことから、負極は0.6 V(vs. Li)の一定電位で作動するものとして考える。以上のようにして、下側から順に、負極集電体、Li-In合金負極、固体電解質層、正極合材層、正極集電体が積層された全固体型リチウム硫黄電池をAr下で密閉容器に

入れることで評価セルを作製した。

3-1-4 電気化学測定方法

3-1-3 で作製した全固体型リチウム硫黄電池の評価セルは、充放電装置 (ACD-01、Asuka Electronics Co. Ltd.)にて、25 °Cの恒温槽内で電流密度 0.64 から 39 mA cm⁻²にて充電上限電圧 2.5 V、放電下限電圧 0.5 V(vs. Li-In)として充放電試験した。また、出力密度の測定は一般財団法人日本自動車研究所が制定している日本電動車両規格の JEVS D713 を参考にし、各 state of charge (SOC)に調整した後に、± 5.0, 10, 15, 20, 25, 30 mA で 10 秒間放電し、10 秒後に上下限電圧(充電上限 2.5 V, 放電下限 0.5 V)に達する最大電流値を算出し、出力及び入力密度を求めた。

3-2 導電材の比表面積が電池反応に与える影響

3-2-1 正極合材重量 7.5 mg の系の電池特性

第 2 章と同様に、まず、正極合材の重量を 7.5 mg としたセルの評価結果を示す。導電材として AB、KB、AC それぞれを含む正極合材を用い、3-1-3 で作製した評価セルを 25 °Cの恒温槽に入れ、0.5-2.5 V (vs. Li-In)の範囲で 0.64 mA cm⁻²の一定電流密度で充放電した結果を Fig. 3-1 に示す。AB を用いたセルを除き、二次電池として作動していることが分かる。AB を用いたセルは、50 mAh g⁻¹未満の容量であり、Fig. 3-1 では確認できないほど小さい容量を示しており、実質的に二次電池として使用できない。これは、AB の比表面積が他の導電材と比較して、著しく小さく、正極合材内の含有率 10 wt%では十分な導電経路が確保できなかったためと考えられる。一方、KB または AC は AB と比べ非常に大きな比表面積を持っているため、含有率 10 wt%であっても正極合材内に十分な導電

経路が確保できたために、 1500 mAh g^{-1} を超える大きな容量が得られたと考えられる。また、KBまたはACをそれぞれ用いたセルは 0.6 V (vs. Li-In)付近にプラトーを持っているが、これは硫黄の酸化還元反応の電位とは異なっており、以前の報告で示した通り、SEの酸化還元反応に伴う容量であると推測される。

[8]

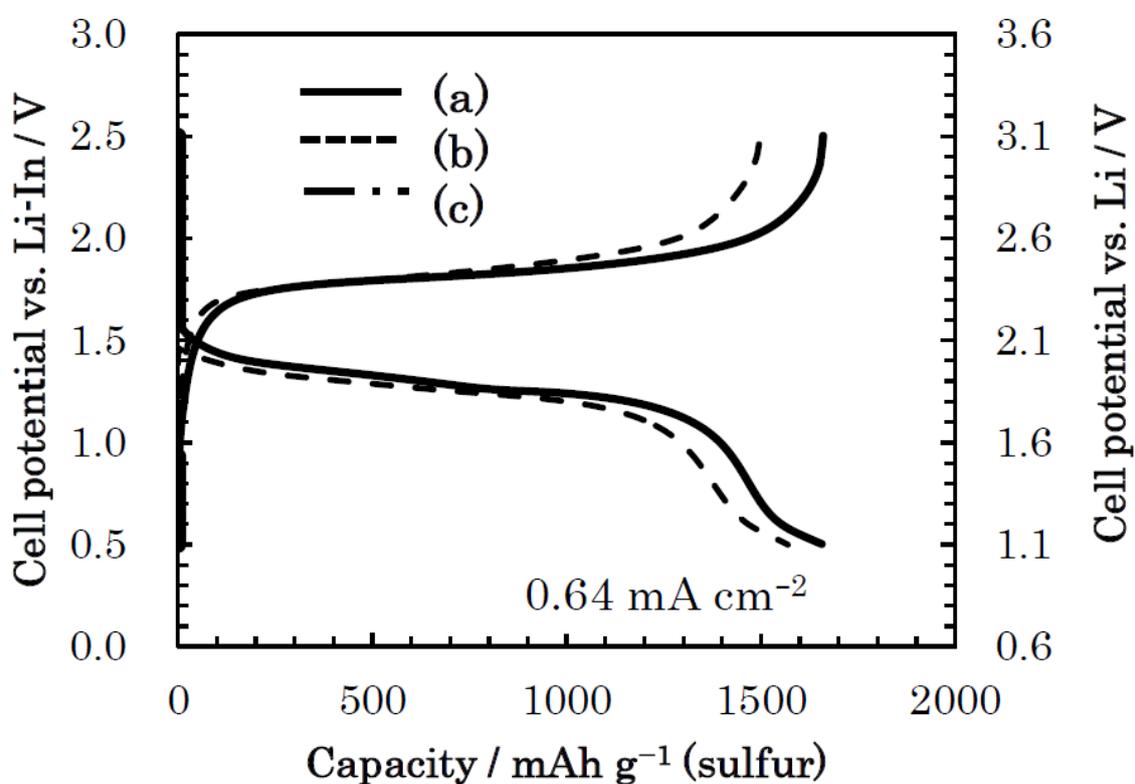


Fig.3-1 Charge-discharge curves of all-solid-state lithium sulfur (Li-S) cells containing positive composite electrodes based on (a) AC, (b) KB, and (c) AB at 0.64 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

次に、25°C、0.5-2.5 V (vs. Li-In)の範囲で電流密度 0.64 mA cm^{-2} でのサイクル性を Fig. 3-2 に示す。ここで、 0.64 mA cm^{-2} は 0.08 C (1 Cは1時間でSOC0%から100%に充電できる電流値)に相当する。ACを使用したセルは10サイクル後に硫黄活物質の重量当たり 1650 mAh g^{-1} と硫黄の理論容量である 1672 mAh g^{-1} と同等の非常に大きな容量を維持できた。また、正極合材当たりの容量に換算すると 825 mAh g^{-1} である。以降、特に断りがない限り、硫黄重量当たりの容量として議論する。ACを用いたセルはKBを用いたセルと比べ約10%大きな容量を持っており、KBと比べ導電率が大幅に小さいにもかかわらず、大きな容量を示したことから、今回の試験系では導電材の導電率の影響よりも比表面積の影響の方が大きいことが明らかになった。この二つの正極合材のSEM像(Fig. 3-3)では構造的な差異は確認できなかったが、高い比表面積をもつACが正極合材内において十分な導電経路を形成できただけでなく、ナノスケールでの硫黄-導電材の接点が増加したことにより硫黄の反応点が増加し、硫黄の反応性が向上したために大きな容量を示したと考えられる。

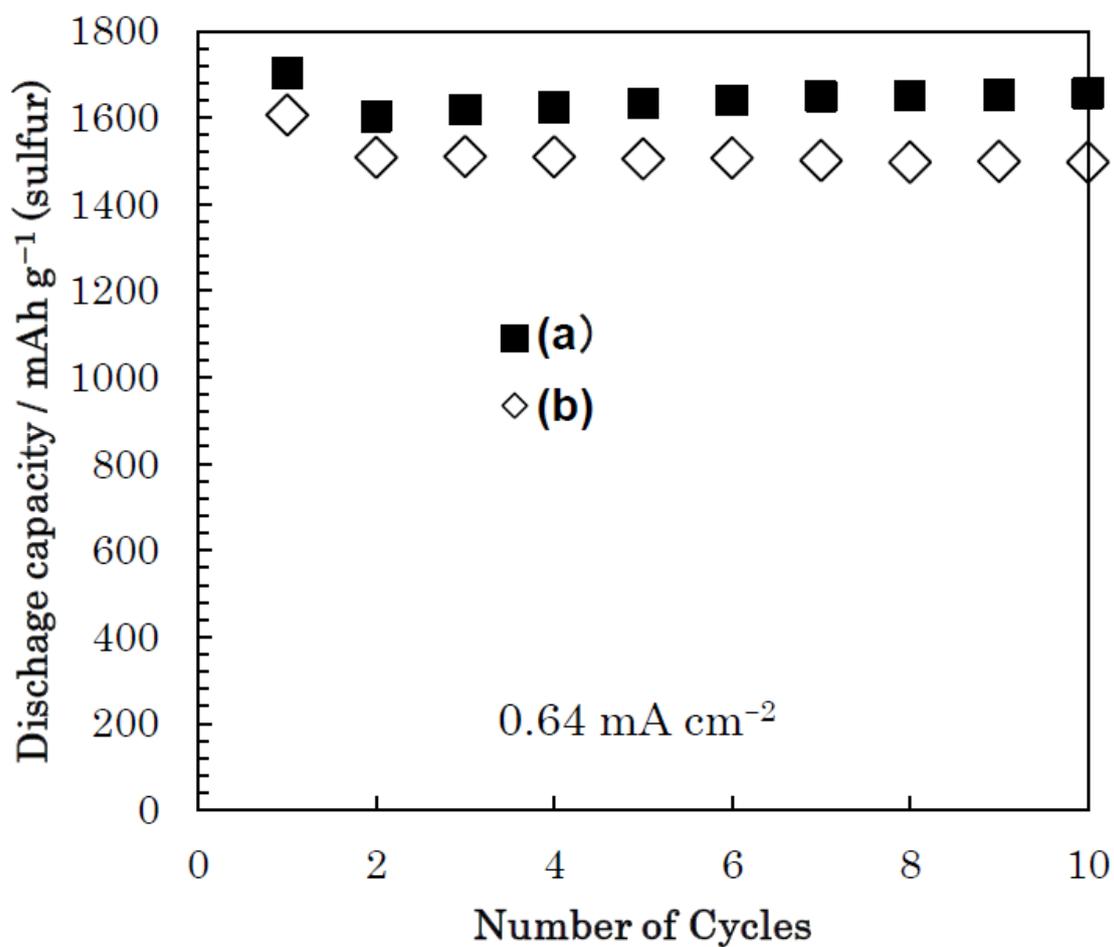


Fig. 3-2 Cycling performance of all-solid-state lithium sulfur (Li-S) cells containing (a) AC- and (b) KB-based positive composite electrodes at 0.64 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. The weight of the positive composite electrodes is 7.5 mg . The cut-off voltage is kept between 0.5 and 2.5 V (vs. Li-In).

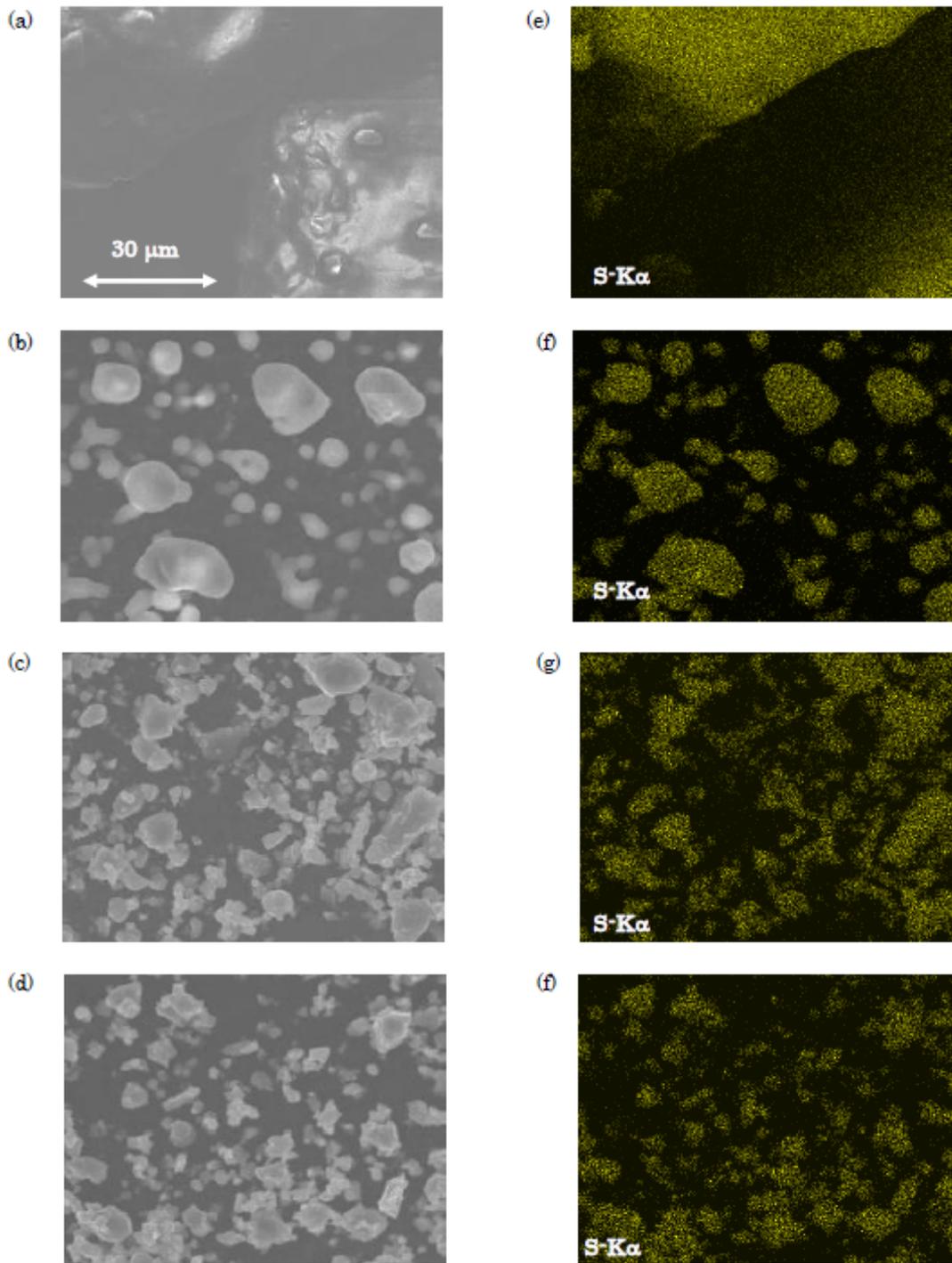


Fig. 3-3 SEM image and elemental maps of positive composite electrode and starting material sulfur. SEM image of (a) sulfur, (b) AB-based composite, (c) KB-based composite, and (d) AC-based composite. Elemental maps of (e) sulfur, (f) AB-based composite, (g) KB-based composite, and (h) AC-based composite.

さらに大きな電流密度での電池特性を議論するため、ACまたはKBを用いたセルにて満充電状態から25°C下で電流密度3.2、6.4 mA cm⁻²にて0.5 V (vs. Li-In)まで放電した結果をFig. 3-4に示す。いずれの電流密度においてもACを用いたセルはKBを用いたセルよりも、高い電位で放電し、且つ、3.2、6.4 mA cm⁻²の電流密度に対し、それぞれ1503、1238 mAh g⁻¹という大きな容量を持っていた。実使用条件と同等以上の電流密度である6.4 mA cm⁻²にもかかわらず、非常に大きな容量が得られており、この結果は全固体型リチウム硫黄電池が実用可能なレベルに到達しつつあることを示している。

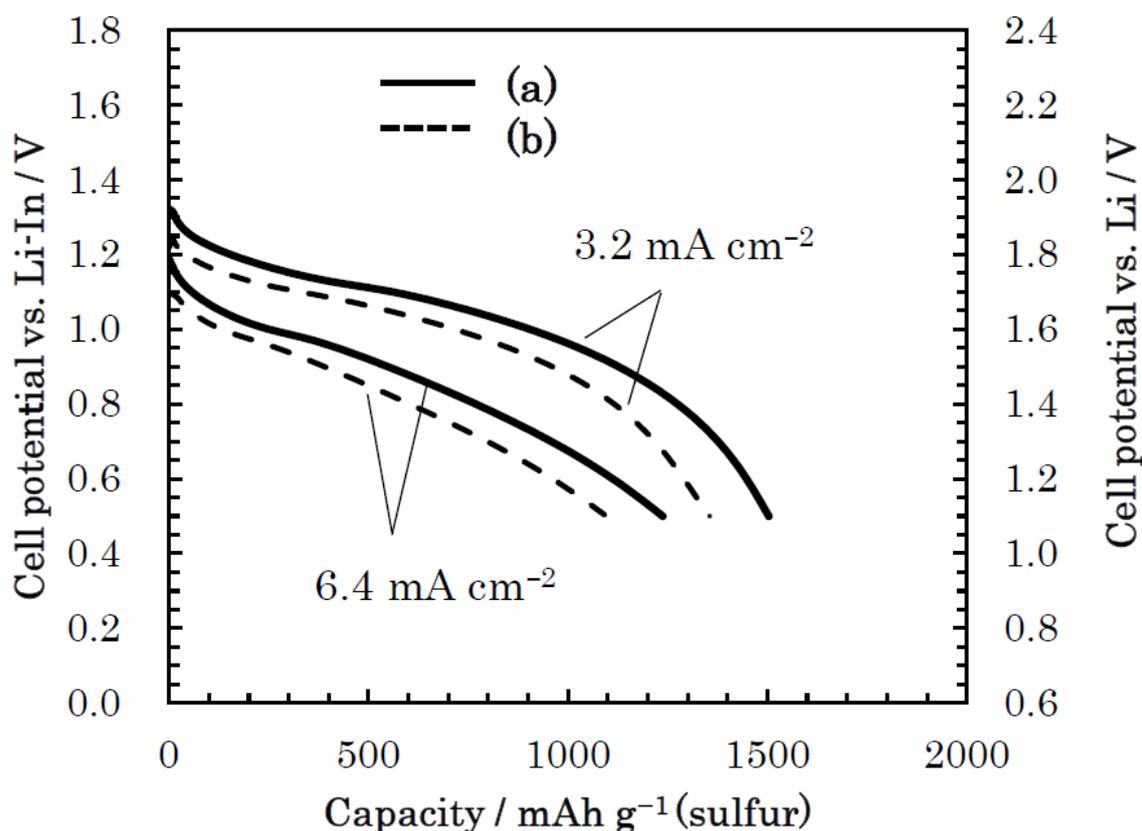


Fig. 3-4 Discharge curves of all-solid-state lithium sulfur (Li-S) cells containing positive composite electrodes based on (a) AC and (b) KB at current densities 3.2 and 6.4 mA cm⁻² at 25 °C. The cut-off voltage is 0.5 V (vs. Li-In).

次に、電池特性のうち、高出力用途で求められる短時間の出力特性について、本研究の全固体型リチウム硫黄電池のもつ能力について詳細を述べる。初めに出力特性の測定及び算出方法について下記に説明する。測定方法は JEVS D 713 に記載されている方法を参考にし、SOC を 100、75、50、25 % に調整した後、一定電流値± 5.0, 10, 15, 20, 25, 30 mA で 10 秒間充電または放電し、10 秒後の電圧と電流値の関係から、上下限電圧に達する電流値を算出し(Fig. 3-5)、式 3-1 及び式 3-2 から正極合材当たりの出力密度及び入力密度を求める。

正極合材当たりの出力密度

[lower-limit cell potential (0.5 V vs. Li-In)] × I_d/[weight of the positive composite electrode (in this case, 7.5 mg)] . . . 式 3-1

正極合材当たりの入力密度

[higher-limit cell potential (2.5 V vs. Li-In)] × I_c/[weight of the positive composite electrode (in this case, 7.5 mg)] . . . 式 3-2

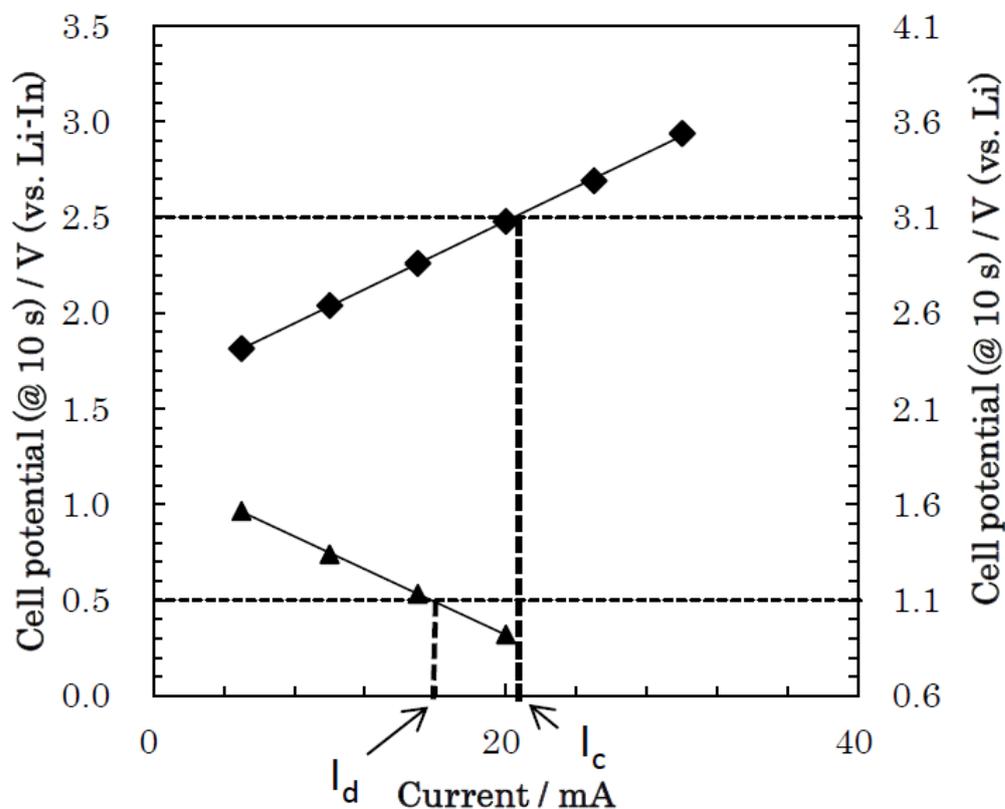


Fig. 3-5 Plot of the cell potential measured at 10 s at currents of ± 5.0 , 10, 15, 20, 25, and 30 mA. I_d and I_c , corresponding to the lower- and higher-limit cell potentials of charge, were determined by the least squares method. I_d : value of current corresponding to the lower limit cell potential of discharge. I_c : value of current corresponding to the higher limit cell potential of charge.

各 SOC おいて式 3-1、式 3-2 より算出した出力及び入力密度を Fig. 3-6(A) に示す。また、負極を Li 金属と仮定した場合の出力及び入力密度に関しても合わせて Fig. 3-6(B) に示す。負極を Li-In 合金とした場合、SOC 50 % において、正極合材重量当たり出力密度 1100 W kg^{-1} 、入力密度 6900 W kg^{-1} が得られた。また、負極に Li 金属を適用できたと仮定した場合、正極合材重量当たり出力密度 2300 W kg^{-1} 、入力密度 8500 W kg^{-1} と非常に大きな値が得られた。この値は、従来出力特性に

課題があるとされてきた全固体型リチウム硫黄電池の実用可能性を示すのに十分な値である。

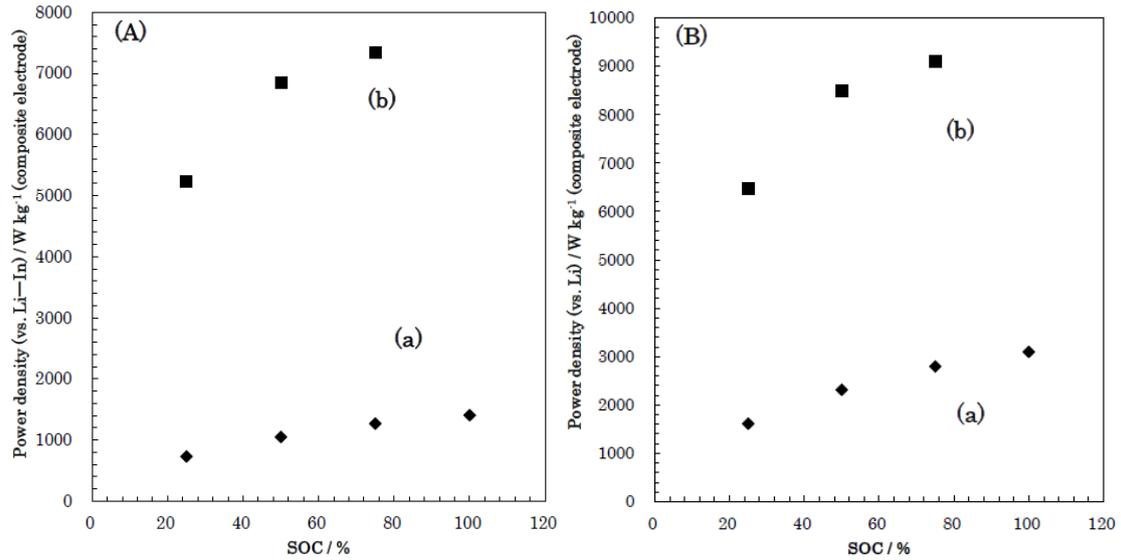


Fig. 3-6 Plot of the (a) power density and (b) regenerate power density at 25 °C calculated by (A) Li-In negative electrode, (B) metallic Li at different SOC for an AC-based positive composite electrode with a weight of 7.5 mg.

3-2-2 正極合材重量 1.2 mg の系の電池特性

3-2-1 では全固体型リチウム硫黄電池の実用可能性を示した。しかしながら、電気自動車等の高出力が求められる用途に対しては十分とは言えない。そこで、正極合材の重量を 7.5 mg から 1.2 mg に減らすことで、正極合材層を薄膜化し、 Li^+ イオンの移動距離を短くすることで出力特性の向上を試みた結果を下記に示す。

まず初めに、正極合材に AC を用いたセルを電圧範囲 0.5-2.5 V(vs. Li-In)、25 °C にて電流密度 1.3 mA cm^{-2} でのサイクル特性を Fig. 3-7 に示す。ここで、この系における電流密度 1.3 mA cm^{-2} は 1 C に相当する。正極合材に AC を用いたセルは、正極内の硫黄充填率が 50 wt% と高いにもかかわらず、100 サイクル後に 1600 mAh g^{-1} を超える非常に大きな容量を示し、且つ、100 サイクルの間の充放電効率ほぼ 100 % と良好なサイクル特性を示した。この値は、通常使用する条件に十分適用できるものである。これは、正極合材層を薄膜化することで、 Li^+ イオンや電子の移動距離が短くなったことによるイオン抵抗及び電子抵抗の低減によると考えられる。

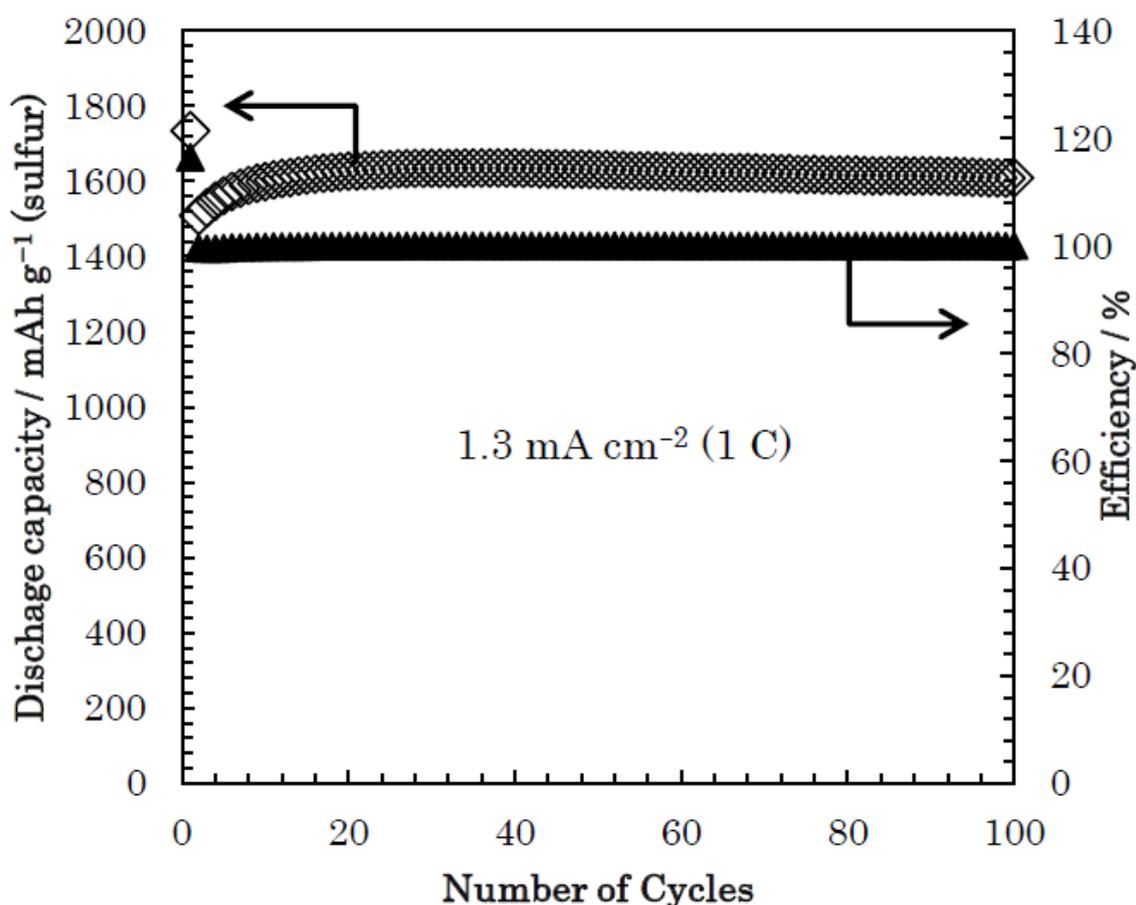


Fig. 3-7 Cycling performance of all-solid-state lithium sulfur (Li-S) cell containing an AC-based positive composite electrode at 1.3 mA cm^{-2} (1 C) at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. The weight of the positive composite electrode is 1.2 mg. The cut-off voltage is kept between 0.5 and 2.5 V (vs. Li-In).

次に Fig. 3-6 と同様に出力及び入力密度を示す。負極として Li-In 合金を使用した本系において、SOC50 %で正極合材重量当たり出力密度 5100 W kg^{-1} 、入力密度 35000 W kg^{-1} の高い入出力特性を示した。また、負極に Li 金属を適用したと仮定した場合、SOC50 %で正極合材重量当たり出力密度 11000 W kg^{-1} 、入力密度 43000 W kg^{-1} という非常に高い入出力特性を示すと見積もることができる。

(Fig. 3-8)

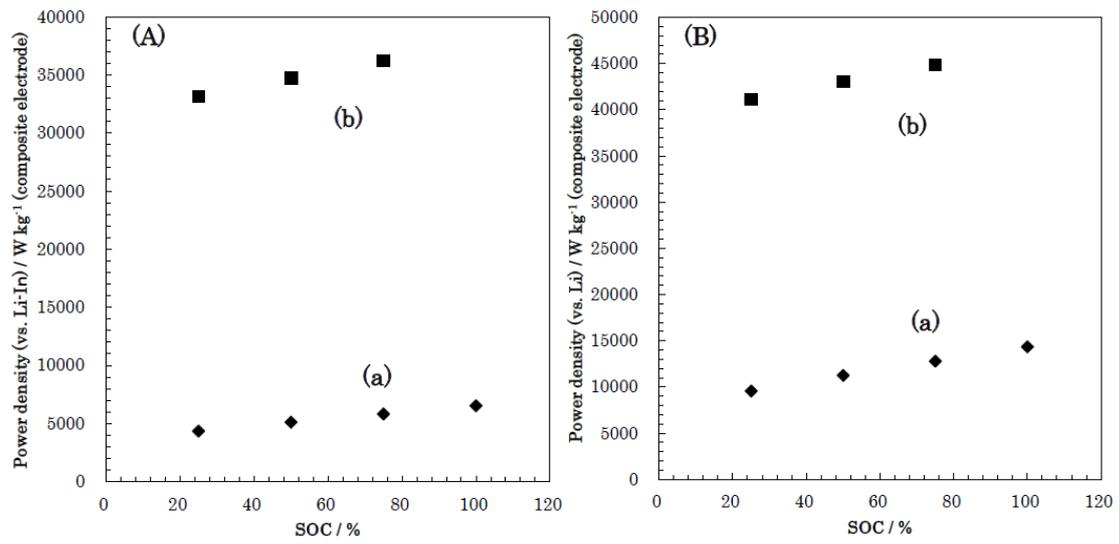


Fig. 3-8 Plot of the (a) power density and (b) regenerate power density at 25 °C calculated by (A) Li-In negative electrode, (B) metallic Li at different SOC for an AC-based positive composite electrode with a weight of 1.2 mg.

3-2-3 結論

今回試験した正極合材内の硫黄充填率が 50 wt%の系において、導電材の導電率よりも導電材の比表面積の方が電池特性に大きく寄与する傾向がみられた。これは、硫黄-導電材の接点が増加することで硫黄の反応性が向上したためと考えられる。正極合材に比表面積の大きな活性炭を用いた系にて、充放電レート 1C において 25 °C、100 サイクル後に硫黄重量当たり 1600 mAh g⁻¹ 以上の非常に大きな容量が得られた。また、SOC50%、25 °C において正極合材重量当たり 11000 W kg⁻¹ という非常に大きな出力密度が得られ、本正極を用いた全固体型リチウム硫黄電池は電気自動車等の高出力用途にも適用できると考えられる。以上のように、本研究により全固体型リチウム硫黄電池を実用可能なレベルに引き上げることができた。

3-3 導電材の導電率が電池反応に与える影響

3-3-1 SE (Li_{1.5}PS_{3.3})の合成

3-1-1 と同様に、Li_{1.5}PS_{3.3} は Li₂S(フルウチ化学社製, 99.9%)と P₂S₅(アルドリッチ社製, 99%)を出発原料とし、Li₂S と P₂S₅ のモル比を 60 : 40 となるように計量し、ジルコニアボールとともにジルコニア容器に充填し、Ar 下で遊星ボールミル(Pulverisette 7、Fritsch 社)にて 500 rpm、10 時間処理することで、導電率 0.021 mS cm⁻¹ の Li_{1.5}PS_{3.3} が得た。Li_{1.5}PS_{3.3} の導電率は、Li_{1.5}PS_{3.3} 粉末を 200 MPa でプレスしたペレットのインピーダンス測定(Cell Test System 1400, Solartron Analytical)から得た。

3-3-2 導電材の合成

活性炭 (AC, Kurare Co.) と導電性高分子として poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate)[9] (PEDOT/PSS)の 1 wt%水分散液(Clevios™ PH500, Heraeus Co.)を固形分重量比 97:3、90:10 となるように計量し、N-メチルホルムアミド/水(1/9)の混合溶媒中で 3 日間攪拌し、溶媒を留去した後に 120 °C で 3 日間減圧乾燥することで、活性炭と PEDOT/PSS を複合化した導電材を得た。

3-3-3 正極合材の合成

3-1-2 と同様に、正極合材は活物質の硫黄(アルドリッチ社製, 99.5%)、導電材として 3-3-2 で合成した導電性高分子/活性炭複合材料及び活性炭、固体電解質として 3-3-1 にて合成した Li_{1.5}PS_{3.3} を用い、Li_{1.5}PS_{3.3} と硫黄と導電材を 30 : 60 : 10 の比率となるように、それぞれ 60 mg, 120 mg, 20 mg を計量し、直径 5 mm のジルコニアボール 40 g とともに遊星ボールミルで 370 rpm、4 時間処理するこ

とで得た。

3-3-4 評価セルの作製

3-1-3と同様に、ポリカーボネート製の円筒管治具（内径10 mm）の下側から負極集電体としてSUS304製の円筒治具（直径10 mm、高さ10 mm）を差し込み、ポリカーボネート製の円筒管治具の上側から固体電解質として $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [6]を70 mg入れ、さらに正極集電体としてSUS304製の円筒治具（直径10 mm、高さ15 mm）をポリカーボネート製の円筒管治具の上側から差し込んで $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ を挟み込み、200 MPaの圧力で3分間プレスすることにより直径10 mm、厚さ約0.6 mmの固体電解質層を形成した。次に、上側から差し込んだSUS304製の円筒治具（正極集電体）を一旦抜き取り、ポリカーボネート製の円筒管内の固体電解質層の上に3-3-3で作製した正極合材を6.3 mg入れ、再び上側からSUS304製の円筒治具（正極集電体）を差し込み、200 MPaの圧力で3分間プレスすることで、直径10 mm、厚さ約50 μm の正極合材層を形成した。次に、下側から差し込んだSUS304製の円筒治具（負極集電体）を抜き取り、負極として厚さ0.25 mmのLiシート（フルウチ化学社製）を穴あけポンチで直径8 mmに打ち抜いたものと厚さ0.3 mmのInシート（フルウチ化学社製）を穴あけポンチで直径9 mmに打ち抜いたものを重ねてポリカーボネート製の円筒管治具の下側から入れて、再び下側からSUS304製の円筒治具（負極集電体）を差し込み、80 MPaの圧力で3分間プレスすることでLi-In合金負極を形成した。このとき、Li/In比は0.79であり、この比が0.5から1.0の間ではLiに対して約0.6 Vの一定の電位をとっていることが知られている。[7] 本研究では正極に対して負極の容量は過剰に設計しているため、測定範囲内でのLi/Ln比は計算上0.6~0.79の間でしか変化しないことから、負極は0.6 V(vs. Li)の一定電位で作動するものとして考える。以上のようにして、

下側から順に、負極集電体、Li-In合金負極、固体電解質層、正極合材層、正極集電体が積層された全固体型リチウム硫黄電池をAr下で密閉容器に入れることで評価セルを作製した。

3-3-5 電気化学測定方法

3-3-4 で作製した全固体型リチウム硫黄電池の評価セルは、充放電装置 (ACD-01、Asuka Electronics Co. Ltd.)にて、25 °Cの恒温槽内で 0.64 mA cm^{-2} の電流密度にて充電上限電圧 2.5 V、放電下限電圧 0.5 V(vs. Li-In)として充放電試験した。

3-3-6 導電材の物性

3-3-2 にて合成した導電材の比表面積を自動比表面積／細孔分布測定装置 (BELSORP-miniII; BEL Japan, Inc.)にて Brunauer–Emmett–Teller(BET)法により測定し、導電率については、導電材と polyvinylidenedifluoride (PVDF)を 1:1 で混合し、200 MPa でプレス成型したペレットを用い、4 端子法 (Loresta GP, Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.)にて測定した結果を Table3-1 に示す。PEDOT/PSS の割合が増えるにつれて導電率が向上していることが分かる。一方、比表面積は PEDOT/PSS の増加とともに減少しているが、高比表面積の活性炭の重量比が減ることによる減少程度であり、大きな比表面積を維持できている。これらの SEM、EDX 像を観察すると、特に PEDOT/PSS が表集した様子もなく、活性炭と PEDOT/PSS が均一に複合化していると考えられる。(Fig. 3-9)

Table 3-1. Properties of conductive materials

Sample	Weight ratio of PEDOT/PSS / wt%	Surface area / m² g⁻¹	Conductivity^(a) / mS cm⁻¹
AC10PED	10	1700	103
AC3PED	3	1800	55.9
AC	0	2000	16.5

(a) Pellets were composed of 1:1 AC/PVDF mixture (wt/wt)

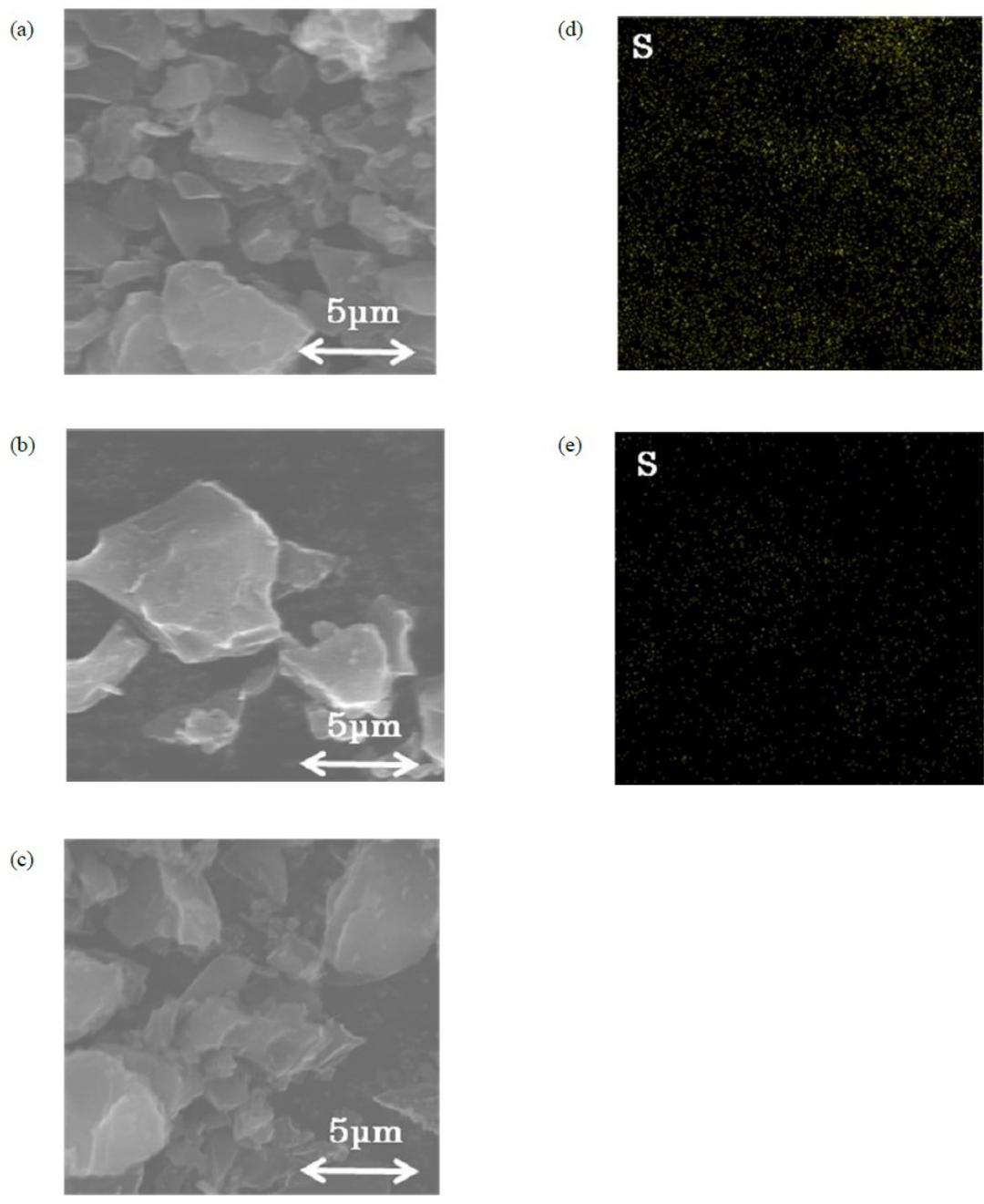


Fig. 3-9 SEM image and elemental maps (measured by field emission scanning electron microscope; S-4500, Hitachi High-Technologies Co.) of conductive material. SEM image of (a) AC10PED, (b) AC3PED, and (c) AC. Elemental maps of (d) AC10PED and (e) AC3PED.

3-3-7 電池特性

3-3-4 にて作製した評価セルを 25 °C の恒温槽内で、電流密度 0.64 mA cm^{-2} で電圧範囲 0.5-2.5 V(vs.Li-In)にて充放電した結果を Fig. 3-10 に示す。ここで、硫黄は充電生成物であるため、試験は放電から開始した。正極合材中の導電材として AC10PED、AC3PED、AC を用いたセルの活物質重量当たりの放電容量はそれぞれ、1200、1450、1450 mAh g^{-1} であり、充電容量はそれぞれ 1000、1300、1000 mAh g^{-1} であった。いずれの系についても放電容量に比べ充電容量が小さくなっていった。特に、PEDOT/PSS を含まない AC を用いた系ではこの差が大きくなり、PEDOT/PSS を含む AC10PED や AC3PED を用いた系ではこの差が小さかった。ここで、AC は最も比表面積が大きいため、硫黄-導電材の接点(反応点)が多いと考えられる。一方、AC は導電率が最も低い導電材であるため、硫黄-導電材間に電位差が印加されづらく、反応点の反応性は低いと推測される。この推察をもとに上記結果を考察すると、AC を用いた系の放電に関しては硫黄-導電材反応点の増加に伴う効果が大きく現れるために大きな容量が得られたが、充電に関しては導電率の低い材料により反応点の反応性が低くなるために容量低下が大きくなったと考えられる。つまり、放電反応では反応点の反応性の寄与よりも反応点の数の寄与が大きく、充電反応では反応点の反応性の影響が大きく現れていると考えることができる。この要因については明らかになっていないが、充電時はより電子及びイオン伝導性の低い硫黄が生成する過程であり、反応点付近での絶縁性が高まるため、より反応点の反応性が重要になったのではないかと考えられる。

PEDOT/PSS と複合化することにより導電率が向上した AC10PED や AC3PED を用いた系では、導電材の比表面積が小さくなるために、放電時には容量が小さくなるが、導電率が増加しているため充電容量の低下が抑制されたと考えら

れる。その結果、25 °C、電流密度 0.64 mA cm^{-2} での充放電 10 サイクル後の容量は AC10PED、AC3PED、AC をそれぞれ用いた系について、1100、1200、950 mAh g^{-1} となり、PEDOT/PSS と複合化し、導電材の導電率を向上させることで、大きな容量が得られることが明らかになった。(Fig. 3-11) 同様に、25 °C、電流密度 1.6 mA cm^{-2} での充放電 10 サイクル後の容量は AC10PED、AC3PED、AC をそれぞれ用いた系について、642、711、584 mAh g^{-1} となり、 0.64 mA cm^{-2} でのサイクル試験と同様の傾向となった。(Fig. 3-12) AC3PED を用いた系にて得られた 711 mAh g^{-1} という容量は、硫黄の充填率が高く、且つ、比較的大きな電流密度 1.6 mA cm^{-2} にも関わらず大きな値であり、実用的に大きなエネルギー密度をもつ電極であるといえる。

今回の水準の中で、AC3PED が最も大きな容量を持っていたのは、比表面積が関与する反応点の数と導電率が関与する反応点の反応性、この二つの因子のバランスにより、最も良い特性を示したと考えられる。

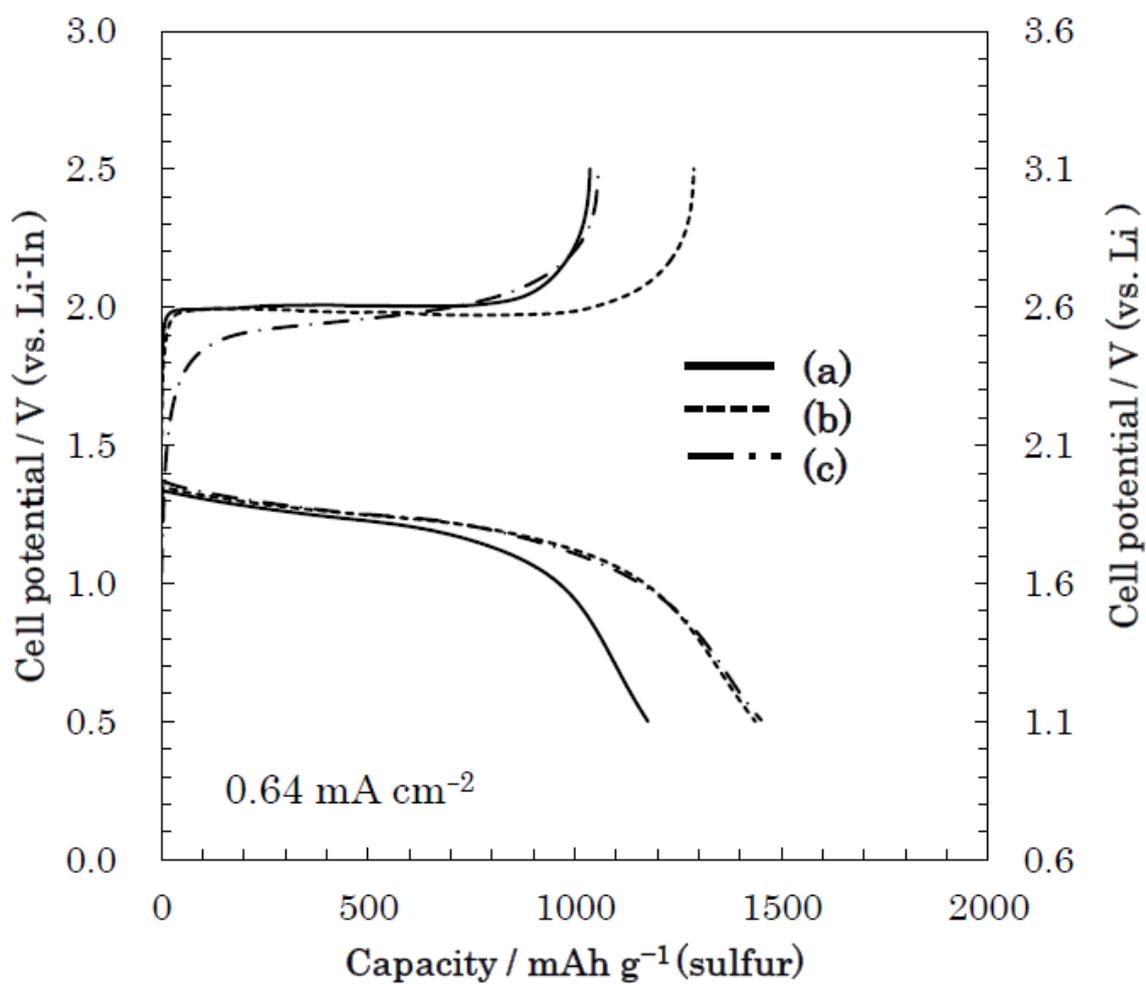


Fig. 3-10 First charge–discharge curves of all-solid-state Li-S cells containing a positive composite electrode using (a) AC10PED, (b) AC3PED, and (c) AC at 0.64 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

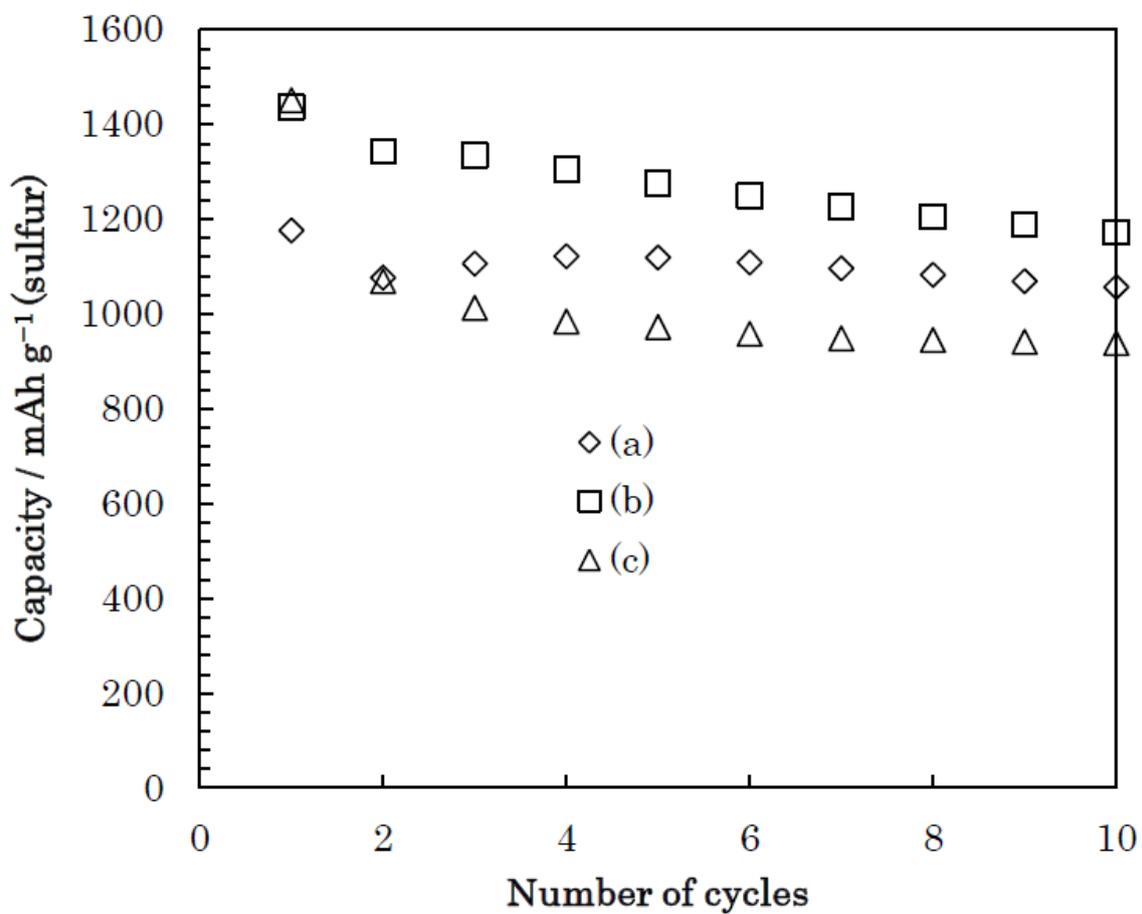


Fig. 3-11 Cycling performance of all-solid-state Li-S cells containing a positive composite electrode using (a) AC10PED, (b) AC3PED, and (c) AC at 0.64 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

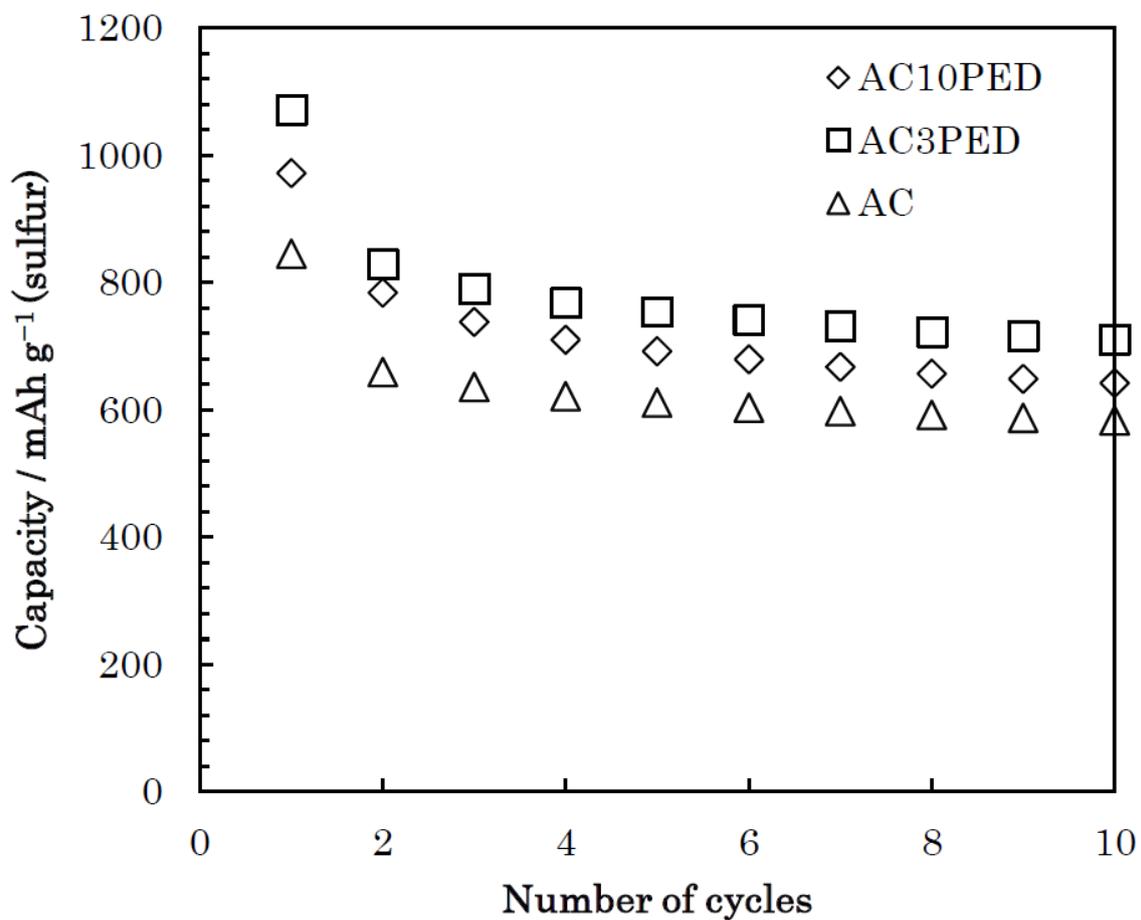


Fig. 3-12 Cycling performance of all-solid-state Li-S cells containing a positive composite electrode using (a) AC10PED, (b) AC3PED, and (c) AC at 1.6 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3-3-8 結論

正極合材中の導電材には硫黄-導電材接点を増やすことによる硫黄の反応性向上、また、その接点に電位差を印加する役割を担っており、導電材の特性としてそれぞれ、比表面積と導電率が関係している。今回の系では、高比表面積な活性炭と高導電率な PEDOT/PSS を複合化することで、高比表面積・高導電率な導電材を得ることができた。その導電材を用いて、硫黄充填率 60 wt% の正極合材にて電池特性を評価した結果、25 °C、0.64 mA cm⁻² での充放電サイクルにおいて、10 サイクル後に硫黄重量当たり 1200 mAh g⁻¹ 以上の大きな容量を維持できた。また、比表面積は大きいが高導電率の低い導電材を用いた場合、初回放電容量は大きかったが、初回充電容量が大幅に低下する現象がみられ、導電材の導電率の影響が充電反応において特に大きく表れることが明らかになった。

参考文献

- [1] K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Ceram. Soc. JPN*, 118 (2010) 305-308.
- [2] M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Electrochim. Acta* 56 (2011)6055-6059.
- [3] S. Yoon, J. Lee, T. Hyeon, S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 2507-2512.
- [4] K. Meiten, S. Hideo, A. Hiroyuki, S. Tomoyo, Patent WO/2011/037124 (2011.03.31).
- [5] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nature Materials*, 10 (2011) 682-686.
- [6] Y. Nishio, H. Kitaura, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, 189 (2009) 629-632.
- [7] K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto, S. Kondo, *Solid State Ionics* 86 (1996) 877–882.
- [8] H. Nagata, Y. Chikusa, *J. Power Sources*, 263 (2014) 141-144.
- [9] F. Louwet, L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J. Van Luppen, E. Verdonck, L. Leenders, *Synth. Met.* 135-136 (2003) p.115-117.

第4章 P_2S_5 を用いた正極内での固体電解質の自己形成とその電池特性

第2章にて、正極合材中の Li_2S - P_2S_5 系の固体電解質(SE)の P/S 比が高いほど硫黄活物質の反応性が向上することを示した。さらに第3章では正極合材中の導電材の特性が硫黄活物質の反応性に与える影響について示した。第4章では絶縁体ではあるが P/S 比の大きな P_2S_5 を SE の代わりに用いた全固体型リチウム硫黄電池の特性について評価し、充放電過程において P_2S_5 中に Li が取り込まれ、固体電解質を自己形成することで二次電池として振る舞うことを見出した。さらに、P/S 比の大きな P_2S_5 により硫黄の充電率が非常に高い 60 wt% の系であっても非常に大きな容量が得られた。以下に詳細を述べる。

4-1 正極合材の調整と電気化学測定

4-1-1 SE の合成

第2章と同様に、SE は Li_2S (フルウチ化学社製, 99.9%) と P_2S_5 (アルドリッチ社製, 99%) を出発原料とし、 Li_2S と P_2S_5 のモル比を 80 : 20, 60 : 40 となるように計量し、ジルコニアボールとともにジルコニア容器に充填し、Ar 下で遊星ボールミル (Pulverisette 7, Fritsch 社) にて 500 rpm、10 時間処理することで、導電率 0.483, 0.021 mS cm^{-1} の SE を得た。[1] この時、SE の導電率は、SE 粉末を 200 MPa でプレスしたペレットのインピーダンス測定 (Cell Test System 1400, Solartron Analytical) から得られた。また、 P_2S_5 単体のインピーダンスは抵抗が大きすぎて、同測定法では測定できなかった。これらの SE および P_2S_5 の特性を Table 4-1 に示す。

Table 4-1. Ionic conductivities of various SEs

Chemical formula	Reagent ratio	P/S ratio	Ionic conductivity at 25 °C / mS cm ⁻¹
P ₂ S ₅	P ₂ S ₅	0.4	-
Li _{1.5} PS _{3.3}	Li ₂ S:P ₂ S ₅ =	0.308	0.021
Li _{4.0} PS _{4.5}	Li ₂ S:P ₂ S ₅ =	0.222	0.483

4-1-2 正極合材の合成

第2章と同様に、正極合材は活物質の硫黄(アルドリッチ社製, 99.5 %)、導電材として活性炭(関西熱化学社製、BET 比表面積 3000 m² g⁻¹)、固体電解質として4-1-1にて合成したSE(Li_{1.5}PS_{3.3}, Li_{4.0}PS_{4.5})またはP₂S₅を用い、SEまたはP₂S₅と硫黄と導電材を30:60:10の比率となるように、それぞれ60 mg, 120 mg, 20 mgを計量し、直径5 mmのジルコニアボール 40 gとともに遊星ボールミルで370 rpm、4時間処理することで得た。[2]

4-1-3 評価セルの作製

第2章と同様に、ポリカーボネート製の円筒管治具(内径10 mm)の下側から負極集電体としてSUS304製の円筒治具(直径10 mm、高さ10 mm)を差し込み、ポリカーボネート製の円筒管治具の上側から固体電解質としてLi₁₀GeP₂S₁₂[3]を70 mg入れ、さらに正極集電体としてSUS304製の円筒治具(直径10 mm、高さ15 mm)をポリカーボネート製の円筒管治具の上側から差し込んでLi₁₀GeP₂S₁₂を挟み込み、200 MPaの圧力で3分間プレスすることにより直径10 mm、厚さ約0.6 mmの固体電解質層を形成した。次に、上側から差し込んだSUS304製の円筒治具(正極集電体)を一旦抜き取り、ポリカーボネート製の円筒管内の固体電解質層の上に4-1-2で作製した正極合材を6.3 mg入れ、再び上側からSUS304製の

円筒治具（正極集電体）を差し込み、200 MPaの圧力で3分間プレスすることで、直径10 mm、厚さ約50 μm の正極合材層を形成した。次に、下側から差し込んだ SUS304製の円筒治具（負極集電体）を抜き取り、負極として厚さ0.25 mmのLiシート（フルウチ化学社製）を穴あけポンチで直径8 mmに打ち抜いたものと厚さ0.3 mmのInシート（フルウチ化学社製）を穴あけポンチで直径9 mmに打ち抜いたものを重ねてポリカーボネート製の円筒管治具の下側から入れて、再び下側からSUS304製の円筒治具（負極集電体）を差し込み、80 MPaの圧力で3分間プレスすることでLi-In合金負極を形成した。[4] このとき、Li/In比は0.79であり、この比が0.5から1.0の間ではLiに対して約0.6 Vの一定の電位をとっていることが知られている。[5] 本研究では正極に対して負極の容量は過剰に設計しているため、測定範囲内でのLi/In比は計算上0.6~0.79の間でしか変化しないことから、負極は0.6 V(vs. Li)の一定電位で作動するものとして考える。以上のようにして、下側から順に、負極集電体、Li-In合金負極、固体電解質層、正極合材層、正極集電体が積層された全固体型リチウム硫黄電池をAr下で密閉容器に入れることで評価セルを作製した。

4-1-4 電気化学測定方法

4-1-3 で作製した全固体型リチウム硫黄電池の評価セルは、充放電装置 (ACD-01、Asuka Electronics Co. Ltd.)にて、25 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽内で 0.26 から 6.4 mA cm^{-2} の電流密度にて充電上限電圧 2.5 V、放電下限電圧 0.5 V(vs. Li-In)として充放電試験した。

4-2 P₂S₅を用いた正極の変化と電池特性

4-2-1 P₂S₅を用いたセルの二次電池作動原理

正極合材中で充放電反応が進行するためには正極合材中を Li⁺イオンが伝導しなければならない。P₂S₅は絶縁体(Li⁺イオン伝導性が非常に低い)であるため、通常であれば正極合材内にSEではなくP₂S₅しか含まない系であれば二次電池として作動しないと考えられる。ところが、25 °C で電流密度 0.26 mA cm⁻² の一定電流値にて 0.5 V(vs. Li-In)まで放電後、0.5 V(vs. Li-In)の一定電圧で合計 50 h 放電し、その後、0.26 mA cm⁻² の一定電流値にて充電後、0.5 V(vs. Li-In)の一定電圧で合計 50 h 充電(0.26 mA cm⁻²CC-CV 充放電)したところ、二次電池として作動した。(Fig. 4-1) このことから、充放電過程において正極合材内にイオン伝導性が発現したと推測される。Fig. 4-1 から充電より、放電容量の方が 170 mAh g⁻¹ 大きくなっており、これは正極合材中に過剰に Li が供給されたことを示している。この過剰分の Li がすべて P₂S₅ に取り込まれたと仮定すると、その組成は Li_{1.41}PS_{2.5} と計算される。ここで、この組成の SE は、2 章で示した SE の合成方法[6]と同様に、P₂S₅ に Li を加えた組成となるように、Li₂S、硫黄、赤リンをモル比 1.6:3.4:2.0、1.4:3.6:2.0、1.0:4.0:2.0 となるように計量し、Ar 雰囲気下でメカニカルミリング処理することで得られた SE の Li 組成と導電率の関係から Li_{1.41}PS_{2.5} の導電率は 0.004 mS cm⁻² と見積もられる。(Fig. 4-2)

充放電前後の正極合材の XPS(measured by measured QuanteraSXM; PHI Co.)を測定したところ、50~60 eV 付近の Li 1s 領域において、充電後の正極合材内の Li は Li₂S の 55 eV のピークから 56 eV にシフトしており、Li の電子密度が下がっていることが分かる。(Fig. 4-3a) これは、Li-S-Li と比べ S と相互作用する元素が Li よりも電子供与性が低いためと考えられる。よって、正極合材中に存在する Li は P-S-Li 等であると推測される。一方、充電後の正極合材における

160~170 eV 付近の S 2p 領域でも、S は Li_2S の 161 eV のピークは見られず、硫黄の 164 eV 付近や 163 eV 付近の硫化リンに相当するピークが観測されており、正極合材中に硫化リチウムはなく、Li を含む硫化リン、つまり SE が存在すると考えられる。(Fig.4-3b) その結果、正極合材中にイオン伝導性が発現し、二次電池として作動したと考えられる。

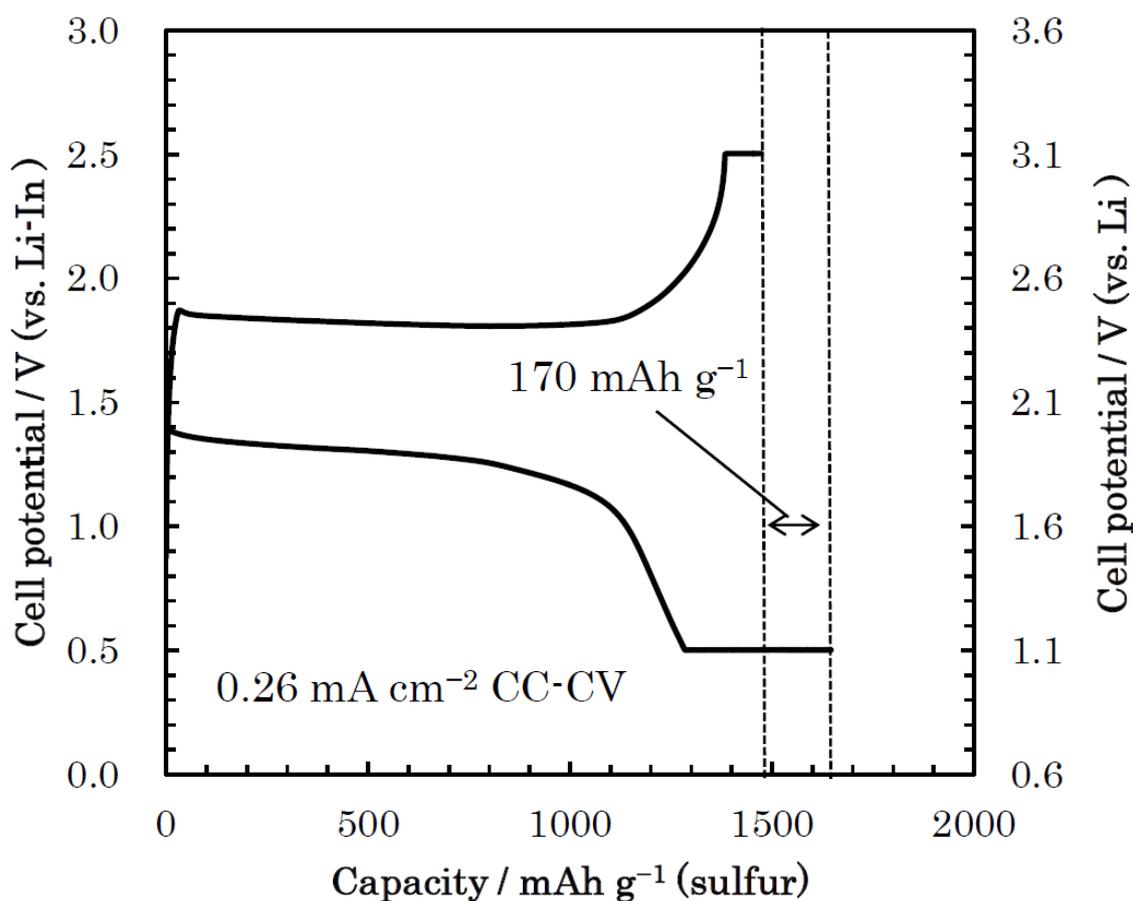


Fig. 4-1 Charge-discharge curves of all-solid-state Li-S cells with positive composite electrodes containing P_2S_5 at 0.28 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

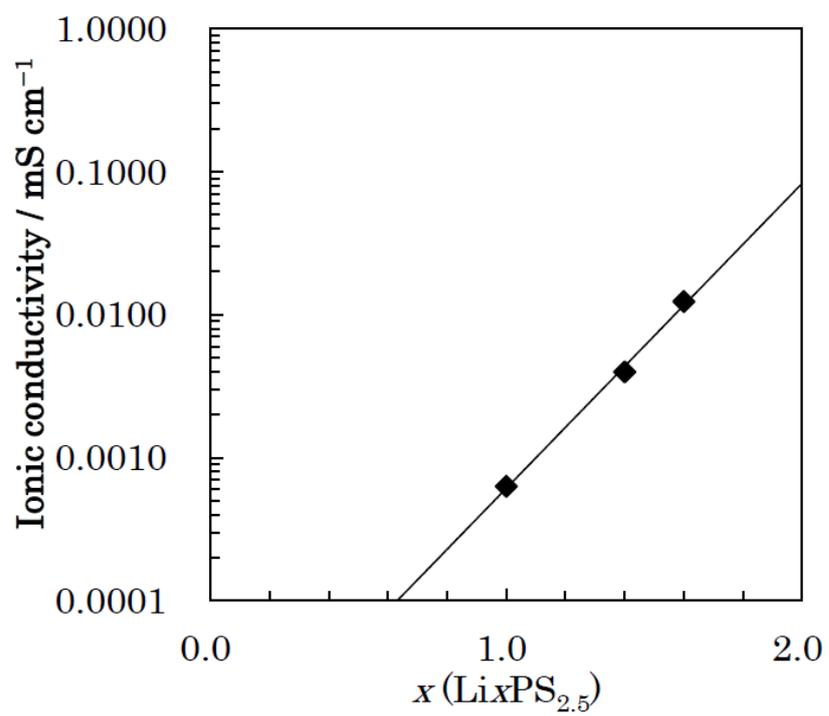


Fig. 4-2 Ionic conductivity of Li_xPS_{2.5} as a function of composition at 25 °C.

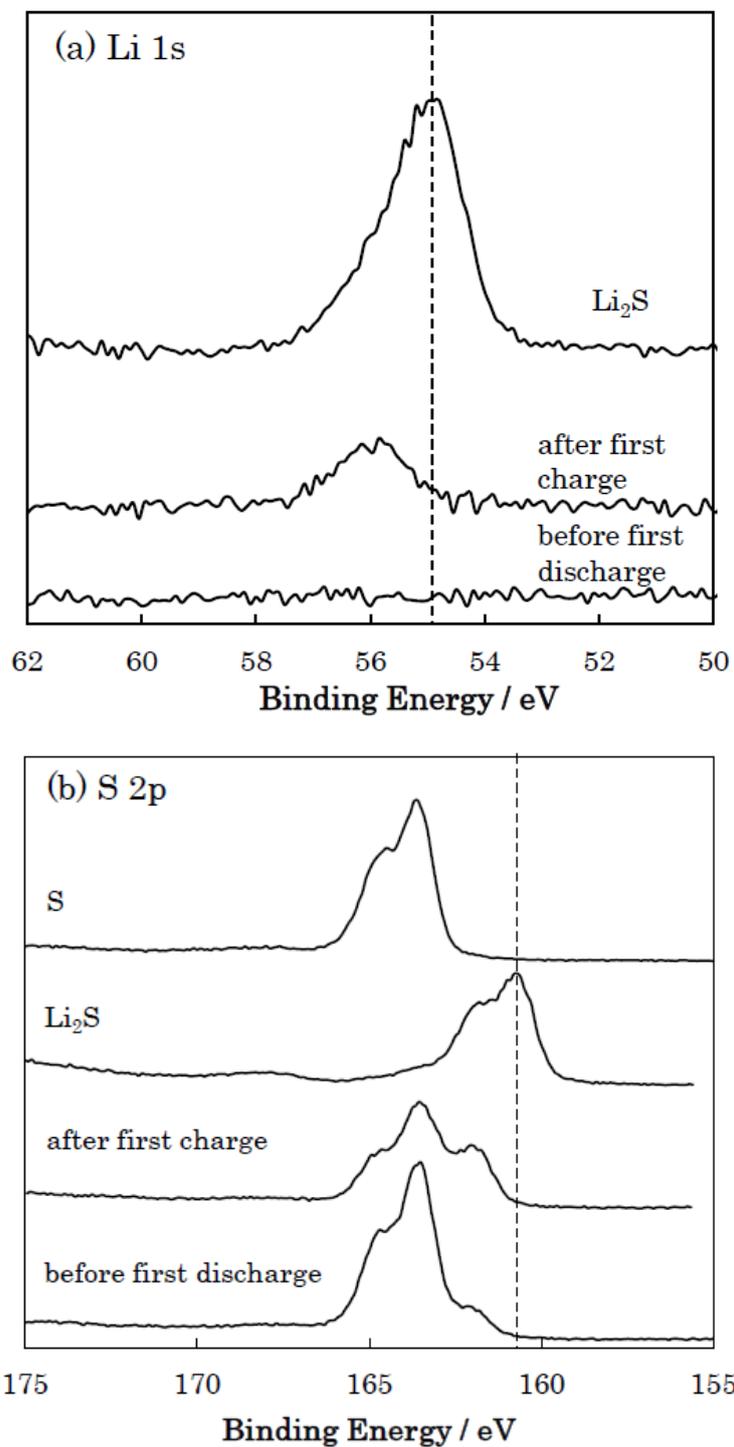


Fig. 4-3 XPS spectra of positive composite electrode using P₂S₅ before first-discharge and after first-charge at (a) Li 1s region and (b) S 2p region.

4-2-2 P₂S₅を用いたセルとその他 SE との電池性能比較

4-1-4 にて作製し、4-2-1 にて初期特性の測定に使用した評価セルを 25 °C の恒温槽内で、電流密度 0.64 mA cm⁻² で電圧範囲 0.5-2.5 V(vs. Li-In)にて充放電した結果を Fig. 4-4 に示す。正極合材に P₂S₅、Li_{1.5}PS_{3.3} または Li_{4.0}PS_{4.5} を用いたセルの放電初期の電圧は P/S 比の大きい順(P₂S₅ > Li_{1.5}PS_{3.3} > Li_{4.0}PS_{4.5})に高くなっており、第 2 章で示した結果と同様に、P/S 比が大きいほど硫黄の反応性が向上していることが分かる。一方、容量に関しては、P₂S₅、Li_{1.5}PS_{3.3} または Li_{4.0}PS_{4.5} を用いたセルそれぞれ、1330、1140、430 mAh g⁻¹ となり、P/S 比の大きい順(P₂S₅ > Li_{1.5}PS_{3.3} > Li_{4.0}PS_{4.5})に大きくなっていった。これは大きすぎる P/S 比をもつ SE を使用した場合、硫黄の失活が大きくなり、容量が低下するため、P/S 比 0.308 の Li_{1.5}PS_{3.3} を用いた場合に最も容量が大きくなった第 2 章の結果と異なる。その理由として、第 2 章では硫黄の充填率が 50 wt%であったため、硫黄に対する SE 比が大きかったため、SE による硫黄の反応性向上効果が大きかったこと、それと同時に SE による硫黄の失活の影響が現れていたためと考えられる。一方、第 4 章では硫黄の充填率を 60 wt%に増加させており、それに伴い SE の充填率を 40→30 wt%に減少させている。その結果、硫黄に対する SE 比が小さくなるため、P/S 比が 0.308 の Li_{1.5}PS_{3.3} では十分な反応性が得られなかったために、容量が小さくなったのではないかと考えられる。一方、SE による硫黄の失活も小さくなることから P/S 比の大きな P₂S₅ を用いても容量低下の影響が小さくなったために大きな容量を維持できたと考えられる。よって、硫黄の充填率の高い系では硫黄の反応性を高められる高 P/S 比の固体電解質を用いることが優位であることが分かった。

さらに、この P₂S₅ を使用した正極合材は電流密度 1.6 mA cm⁻² で電圧範囲 0.5-2.5 V(vs. Li-In)のサイクル試験において、10 サイクル後に 1220 mAh g⁻¹ の容

量を維持し、その間の充放電効率はほぼ 100 % と非常に良好なサイクル特性を示した。(Fig. 4-5) このことから、充放電過程で自己形成された SE は安定に存在することが示された。

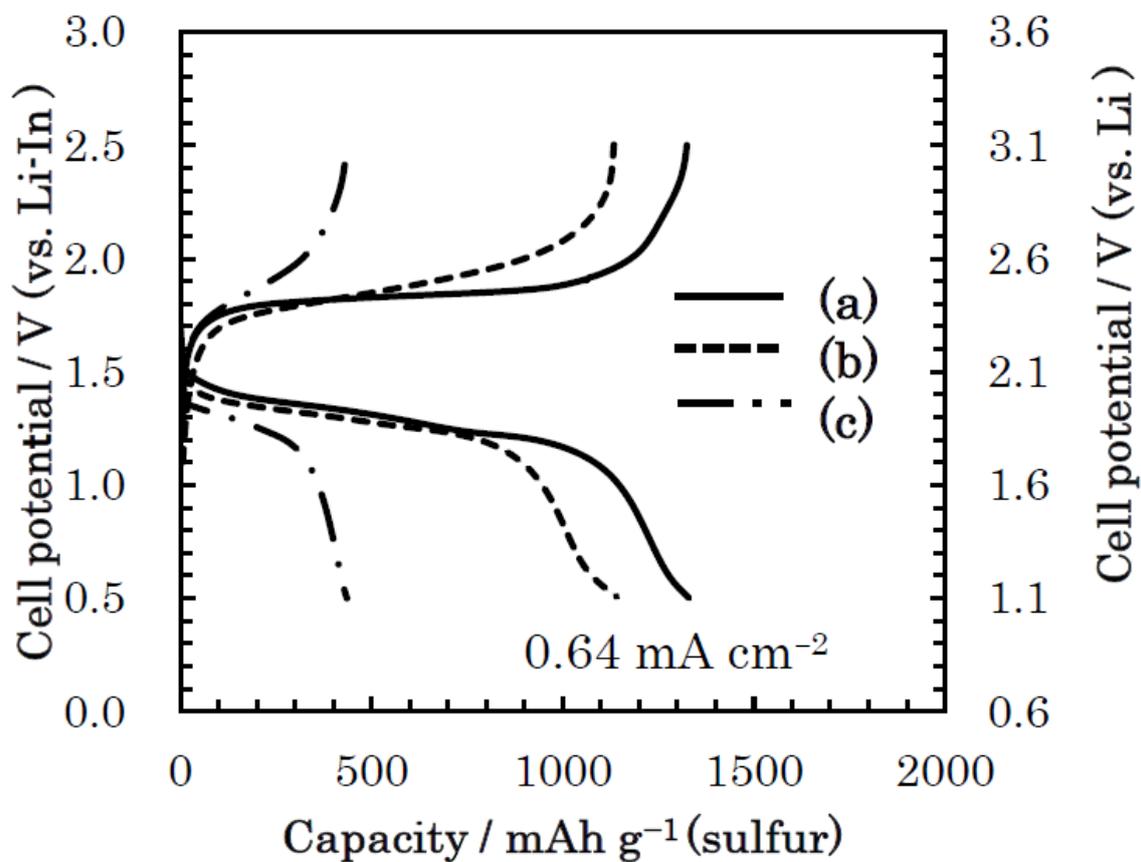


Fig. 4-4 Charge–discharge curves of all-solid-state Li-S cells with positive composite electrodes using (a) P_2S_5 , (b) $\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{3.3}$, and (c) $\text{Li}_{4.0}\text{PS}_{4.5}$ at 0.64 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

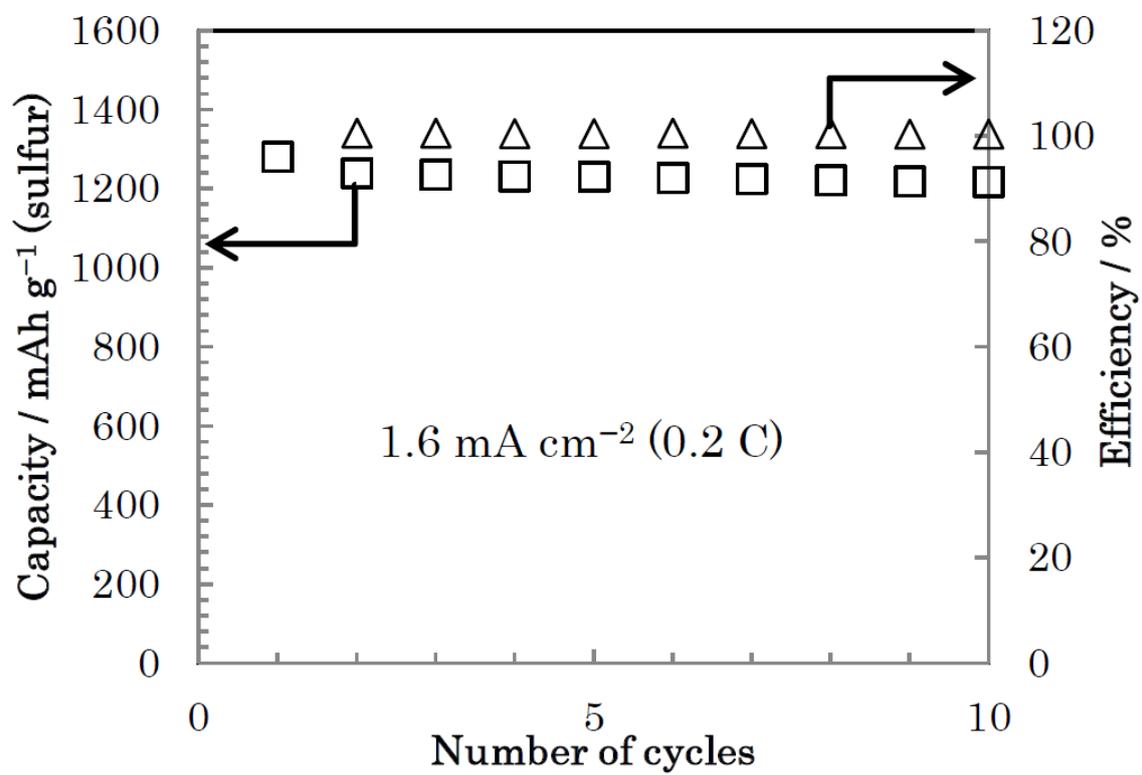


Fig. 4-5 Cycling performance of all-solid-state Li-S cell containing P₂S₅-based positive composite electrode at 1.6 mA cm⁻² (0.2 C) at 25 °C.

さらに、25°Cで満充電からの 0.64, 3.2, 6.4 mA cm⁻²で放電レート特性を評価した結果を Fig. 4-6 に示す。いずれの電流密度においても容量は P/S 比の大きい順 (P₂S₅ > Li_{1.5}PS_{3.3} > Li_{4.0}PS_{4.5})に大きくなっており、P₂S₅ を用いたセルの容量は電流密度 0.64、3.2、6.4 mA cm⁻²に対し、それぞれ 1433、1210、1042 mAh g⁻¹と非常に大きな値が得られた。このように大きな電流密度であり、且つ、硫黄の充填率を 60 wt%に高めた系でこれほどの容量が得られた例はこれまでにない。一方、導電率は高いが P/S 比が低い Li_{4.0}PS_{4.5} を用いたセルは、電流密度の増加とともに急激に容量が低下しており、Li_{4.0}PS_{4.5} では SE による硫黄の反応性向上効果が小さいために、大きな電流密度(早い反応)では硫黄の反応が追従できないためと考えられる。ここで、この結果を分かりやすくまとめるため、それぞれの SE または P₂S₅ を用いたセルの電流密度と 0.64 mA cm⁻²の容量を 100 %とした容量比の関係を Fig. 4-7 に示す。P/S 比が小さいほど、電流密度の増加に伴う容量比の減少が大きくなっており、Li_{4.0}PS_{4.5} を用いたセルでは電流密度 6.4 mA cm⁻²では 41 %まで容量が低下していた。一方、を用いたセルでは電流密度 6.4 mA cm⁻²でも 73 %の容量が維持できていることから、電流密度の大きな領域では硫黄の反応性の影響が大きく現れることが明らかになった。

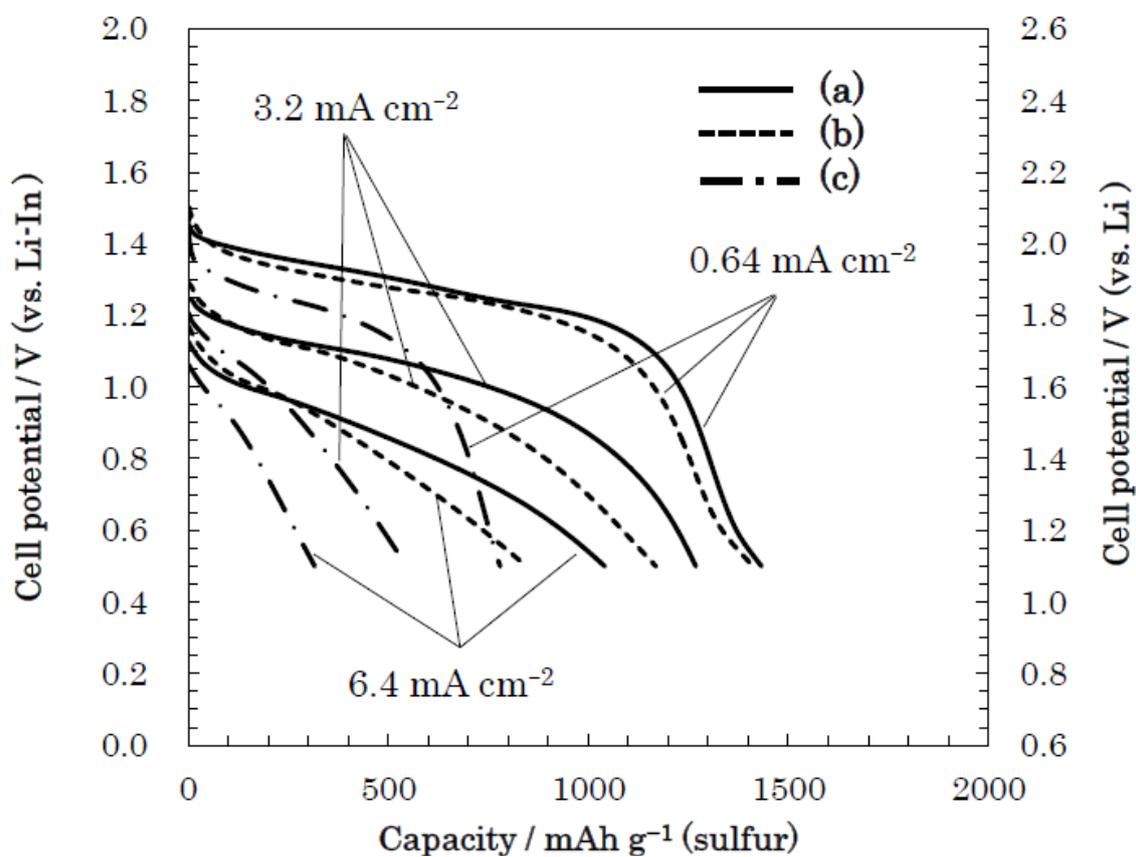


Fig. 4-6 Discharge curves of all-solid-state Li-S cells with positive composite electrodes containing (a) P_2S_5 , (b) $\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{3.3}$, and (c) $\text{Li}_{4.0}\text{PS}_{4.5}$ for current densities of 0.64, 3.2, and 6.4 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

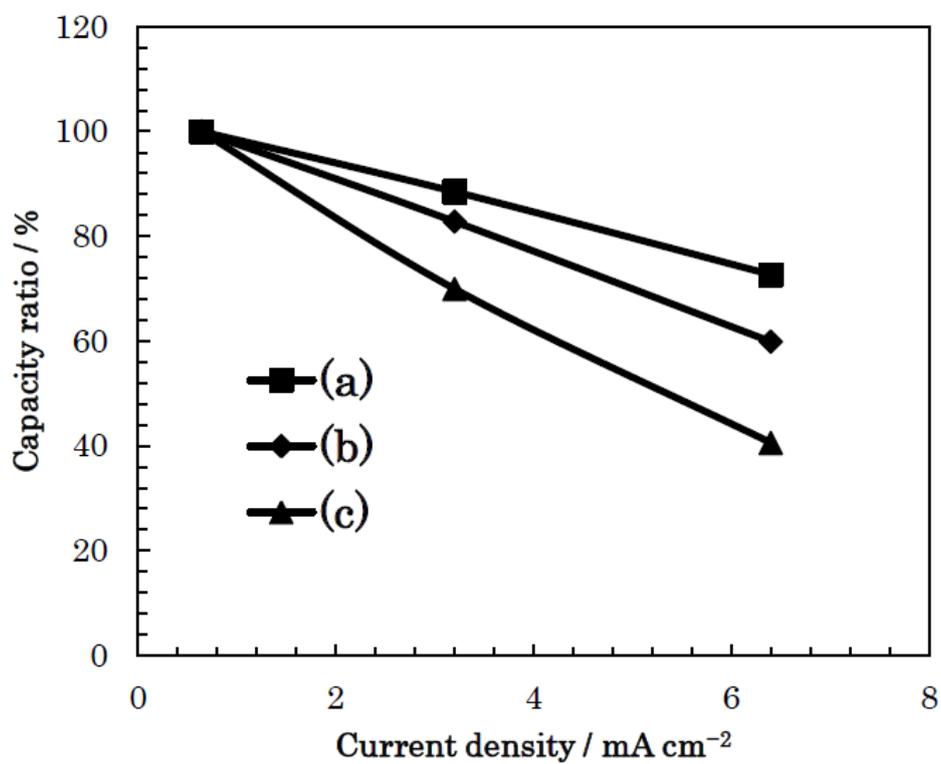


Fig. 4-7 Rate performance of all-solid-state Li-S cell containing positive composite electrode using (a) P₂S₅, (b) Li_{1.5}PS_{3.3}, and (c) Li_{4.0}PS_{4.5} at 25 °C.

4-2-5 結論

正極合材にSEの代わりに絶縁体である P_2S_5 を用いた全固体型リチウム硫黄電池は充放電過程において、 P_2S_5 にLiを取り込み、SEを自己形成することで、正極合材中に Li^+ イオン伝導性を発現させ、二次電池として作動するようになった。さらに、導電率の高い他のSEを用いた場合と比べ、 P_2S_5 のもつ高いP/S比によって硫黄の反応性を向上させることができるため、正極合材中の硫黄が60 wt%という高い充填率であるにもかかわらず、実用レベルの電流密度 6.4 mA cm^{-2} にて 1042 mAh g^{-1} という高い容量が得られた。このように、硫黄充填率の高い系では、SEによる硫黄の活性化の影響が大きく現れるため、P/S比の大きなSEを用いることが有効であることが明らかになった。この効果は電流密度の大きな領域で特に顕著に表れる。この結果、高価なSEを必要とせず、硫黄と P_2S_5 と導電材からなる全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材は安価で高い性能を示すことが明らかになった。

参考文献

- [1] K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Ceram. Soc. JPN*, 118 (2010) 305-308.
- [2] M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Electrochim. Acta* 56 (2011)6055-6059.
- [3] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nature Materials*, 10 (2011) 682-686.
- [4] Y. Nishio, H. Kitaura, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, 189 (2009) 629-632.
- [5] K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto, S. Kondo, *Solid State Ionics* 86 (1996) 877-882.
- [6] 大友崇督, 川本 浩二, 濱 重規, 特開 2011-119159.

第5章 高 P/S 比 SE のナトリウム硫黄電池系への適用

室温で使用できる高容量電池としてリチウムイオン電池は広く使われているが、Li はレアメタルに分類されており、自然界での埋蔵量が少ないという問題がある。一方、ナトリウムは埋蔵量が非常に豊富であり、且つ、安価な元素である。これを同様に安価で豊富であり、さらに正極材料として 1672 mAh g^{-1} という大きな理論容量をもつ硫黄[1]と組み合わせることで非常に経済的な電池ができる。近年では、大規模な蓄電設備などに 760 Wh kg^{-1} を超える非常に大きな理論エネルギー密度を有するナトリウム硫黄電池(NAS 電池)が開発されている。[2] しかし、この NAS 電池は固体電解質として用いている β -アルミナの導電率や正極の硫黄を液状化し反応性を向上させるために $300 \text{ }^\circ\text{C}$ という高い温度で作動させなければならず、一般的な電気機器では使用できない。それゆえ、低温で使用できるナトリウム硫黄電池、さらには液漏れや発火の危険性のない全固体型ナトリウム硫黄電池の開発が望まれている。近年では、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ よりもかなり低い温度で作動するナトリウム硫黄電池に関する報告がいくつかあるが、一般的な電気機器で使用するには十分とは言えない。[3, 4] さらに、全固体型ナトリウム硫黄電池にかんしては、室温で作動するという報告はほとんどない。[5] そこで本章では、第2章、第3章及び第5章で示した全固体型リチウム硫黄電池の特性を向上させる方法として、高 P/S 比による硫黄活物質の反応性向上と高比表面積導電材による硫黄—導電材接点増加による反応性向上効果を、全固体型ナトリウム硫黄電池に適用し、室温での電池特性の向上を検討した結果を示す。

5-1 正極合材の調整と電気化学測定

5-1-1 SE の合成

SE は Na_2S (アルドリッチ社製, 97 %) と P_2S_5 (アルドリッチ社製, 99 %) を出発原料とし、 Na_2S と P_2S_5 のモル比を 75 : 25、50 : 50 となるように計量し、ジルコニアボールとともにジルコニア容器に充填し、Ar 下で遊星ボールミル (Pulverisette 7, Fritsch 社) にて 500 rpm、10 時間処理することで導電率 0.13, 0.0003 mS cm^{-1} の SE を得た。[6] この時、SE の導電率は、SE 粉末を 200 MPa でプレスしたペレットのインピーダンス測定 (Cell Test System 1400, Solartron Analytical) から得られた。また、 P_2S_5 単体のインピーダンスは抵抗が大きすぎて、同測定法では測定できなかった。これらの SE および P_2S_5 の特性を Table 5-1 に示す。

Table 5-1. Properties of SEs

Sample	Reagent ratio $\text{Na}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$	P/S ratio of SE	Ionic conductivity / mS cm^{-1}
P_2S_5	P_2S_5 alone	0.40	< 0.0001
NaPS_3	50:50:00	0.33	0.0003
Na_3PS_4	75:25:00	0.25	0.13

5-1-2 Na-Sn 合金負極の合成

出発原料として Na (アルドリッチ社製, 99.9 %) と Sn (アルドリッチ社製, 99 %) を用い、Na と Sn のモル比が 15:4 となるように計量し、ジルコニアボールとともにジルコニア容器に充填し、Ar 下で遊星ボールミルにて 400 rpm、10 時間処

理することで Na-Sn 負極合金を得た。[7]

5-1-3 正極合材の合成

第 2 章の全固体型リチウム硫黄電池の正極合材と同様に、硫黄と活性炭(関西熱化学社製、BET 比表面積 $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)及び SE または P_2S_5 を 50:10:40 となるように計量し、それぞれ 100 mg, 20 mg, 80 mg を計量し、直径 5 mm のジルコニアボール 40 g とともに Ar 下にて遊星ボールミルで 370 rpm、4 時間処理することで得た。

5-1-4 評価セルの作製

第 2 章と同様に、ポリカーボネート製の円筒管治具（内径 10 mm）の下側から負極集電体として SUS304 製の円筒治具（直径 10 mm、高さ 10 mm）を差し込み、ポリカーボネート製の円筒管治具の上側から固体電解質として $75\text{Na}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックス[6]を 50 mg 入れ、さらに正極集電体として SUS304 製の円筒治具（直径 10 mm、高さ 15 mm）をポリカーボネート製の円筒管治具の上側から差し込んで $75\text{Na}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックスを挟み込み、200 MPa の圧力で 3 分間プレスすることにより直径 10 mm、厚さ約 0.5 mm の固体電解質層を形成した。次に、上側から差し込んだ SUS304 製の円筒治具（正極集電体）を一旦抜き取り、ポリカーボネート製の円筒管内の固体電解質層の上に 5-1-3 で作製した正極合材を 7.5 mg 入れ、再び上側から SUS304 製の円筒治具（正極集電体）を差し込み、200 MPa の圧力で 3 分間プレスすることで、直径 10 mm、厚さ約 50 μm の正極合材層を形成した。次に、下側から差し込んだ SUS304 製の円筒治具（負極集電体）を抜き取り、負極として 5-1-2 にて合成した Na-Sn 合金を 100 mg 入れ、再び下側から SUS304 製の円筒治具（負極集電体）

を差し込み、100 MPa の圧力で 3 分間プレスする。以上のようにして、下側から順に、負極集電体、Na-Sn 合金負極、固体電解質層、正極合材層、正極集電体が積層された全固体型リチウム硫黄電池を Ar 下で密閉容器に入れることで評価セルを作製した。[7]

5-1-5 電気化学測定方法

5-1-4 で作製した全固体型リチウム硫黄電池の評価セルは、充放電装置 (ACD-01、Asuka Electronics Co. Ltd.)にて、25 °C の恒温槽内で 0.13 mA cm^{-2} の電流密度にて充電上限電圧 3.0 V、放電下限電圧 0.5 V にて充放電試験した。

5-2 高 P/S 比 SE を用いた正極の電池特性

5-2-1 電池特性

正極活物質である硫黄は充電生成物であるため、充放電試験は放電から始め、次いで充電する。初回放電時の容量は、最も導電率の高い Na_3PS_4 を正極合材に用いたセルの容量が最も小さく 1100 mAh g^{-1} 程度であったのに対して、P/S 比の大きな NaPS_3 や P_2S_5 を用いたセルにておよそ 1500 mAh g^{-1} という非常に大きな初回放電容量が得られた(Fig. 5-1)。この結果は、第 2 章及び第 5 章で示した結果と同様に、P/S 比の高い SE または P_2S_5 による硫黄の反応性向上効果により、充放電反応が進行しやすくなったために大きな容量が得られたと考えられる。ここで、 P_2S_5 は NaPS_3 よりも初回放電容量が小さくなっていた理由は、第 2 章で示した通り、P/S 比が大きいと硫黄の反応性が向上するが、同時に硫黄の容量低下も引き起こすため、より P/S 比の大きな P_2S_5 を用いた場合、硫黄の容量低下によって NaPS_3 を用いた系よりも容量が少し小さくなったと考えられる。硫黄の反応性に関しては、放電初期の作動電位の高さにより確かめることができる。P/S 比の大きな順に作動電位が高くなっており、硫黄の反応に伴う電圧降下が小さくなっていることから $\text{P}_2\text{S}_5 > \text{NaPS}_3 > \text{Na}_3\text{PS}_4$ の順で硫黄の反応性が高いことが分かる。一方、初回放電後の初回充電ではいずれの水準も大きく容量が低下していた(Fig. 5-1)。この変化の要因を調べるため、充放電前後の電池のインピーダンスを測定したところ、初回放電後に大幅に抵抗が増加しており、その後は大きな抵抗変化は見られなかった(Fig. 5-2)。この要因として、硫黄の放電反応により生成する Na_2S へ変化する際に、大幅に体積が増加するため、正極合材内の抵抗が著しく増加したと考えられる。

2 サイクル目の放電電位は P/S 比が大きい順に高くなっており、さらに容量も P/S 比の大きい順に大きくなった。これは、初回放電時に正極合材内の抵抗が大

幅に上昇したために、正極合材内に抵抗が大きすぎて充放電反応に関与できない部分が多くなったために、硫黄の反応抵抗を大幅に低減できる高 P/S 比の SE または P_2S_5 による硫黄の反応性向上効果が大きく現れたためと考えられる。このことから、全固体型ナトリウム硫黄電池においても高 P/S 比 SE による硫黄の反応性向上効果が確認でき、充放電特性に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。また、2 サイクル目では放電容量と充電容量がほぼ同じであることから、充放電反応に伴う正極合材の抵抗増加は 1 サイクル目にほぼ完了していると考えられる。2 サイクル目では充電及び放電容量は P_2S_5 を用いた系で 670 mAh g^{-1} 、 NaPS_3 を用いた系で 620 mAh g^{-1} となり、 Na_3PS_4 を用いた系の 150 mAh g^{-1} と比べ非常に大きな容量が得られた。 600 mAh g^{-1} という容量は酸化物系正極では理論的に到達できない領域であり、次世代電池として実用可能なレベルにあると考えられる。

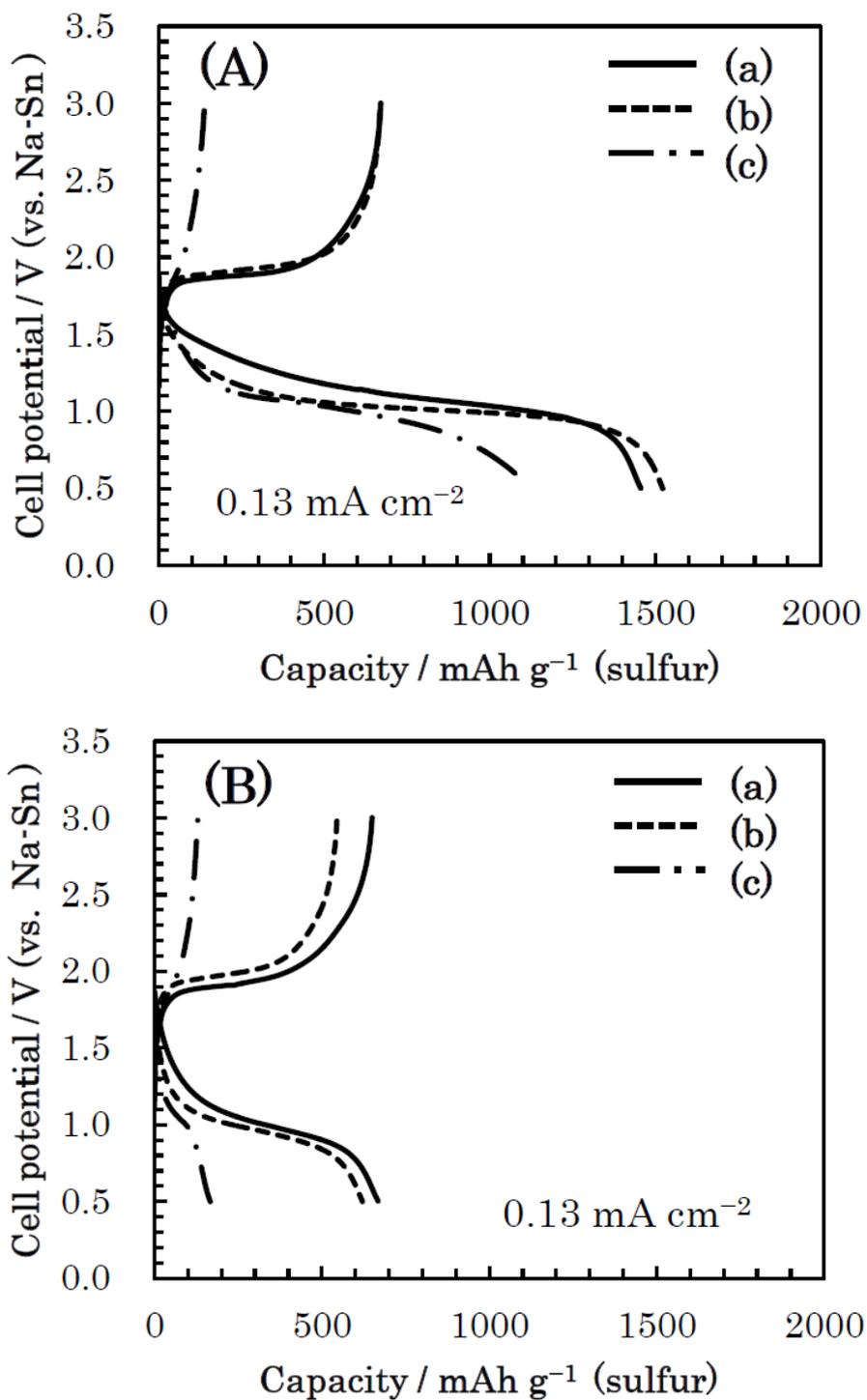


Fig. 5-1 (A) First and (B) second charge–discharge curves of all-solid-state Na/S cells containing a positive composite electrode using (a) P_2S_5 , (b) NaPS_3 , and (c) Na_3PS_4 at 0.13 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

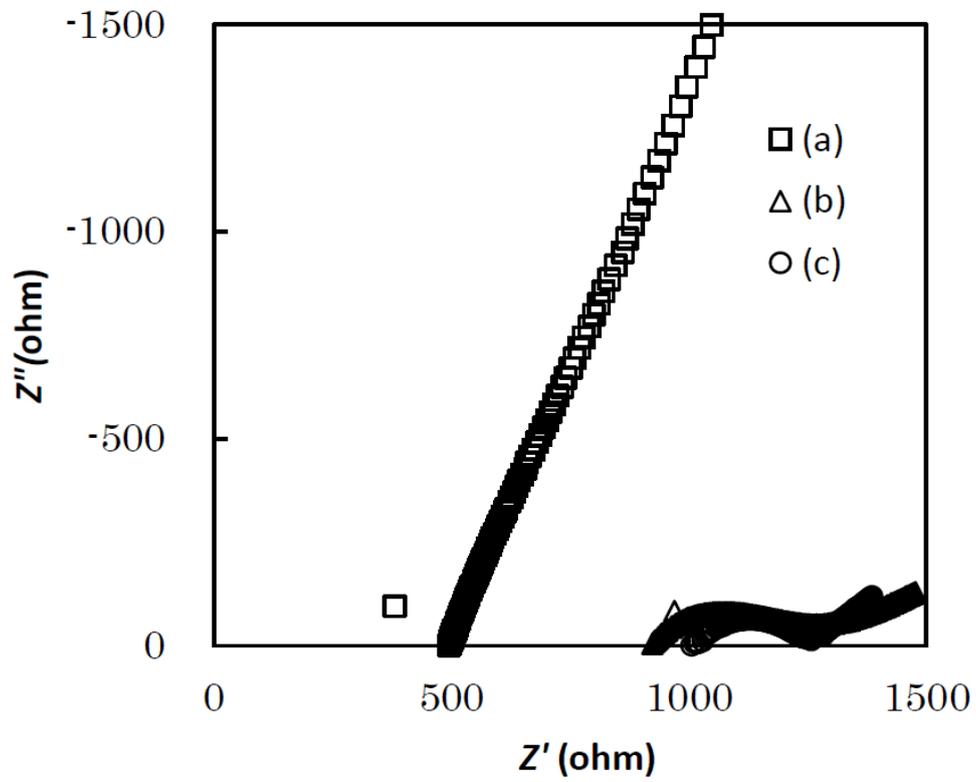


Fig. 5-2 Impedance plots of the cell at 25 °C using a P_2S_5 -based positive composite electrode. (a) Before first discharge, (b) after first discharge, and (c) after first charge.

5-2-5 結論

全固体型リチウム硫黄電池と同様に、全固体型ナトリウム硫黄電池についても、高 P/S 比の SE により硫黄活物質の反応性が向上し、硫黄充填率が 50 wt% と高いにもかかわらず、25 °C で電流密度 0.13 mA cm^{-2} において、およそ 1500 mAh g^{-1} の大きな容量が得られており、全固体型ナトリウム硫黄電池が実用化できる可能性を示すことができた。また、第 5 章にて示した SE の代わりに P_2S_5 を用いた系においても、Li-S 電池と同様に二次電池として作動し、その高い P/S 比によって硫黄の反応性が向上し、 1450 mAh g^{-1} を超える非常に大きな容量が得られた。ただし、リチウム系で生成する Li_2S と比べ Na_2S は比重が小さく、充放電に伴う体積変化が大きくなるため、初回放電後に正極合材内での抵抗が上昇し、充電容量が 600 mAh g^{-1} まで低下してしまい、可逆容量が規定されてしまうという問題が明らかになった。しかしながら、 600 mAh g^{-1} を超える容量は他の酸化物系正極では得られないほど大きな値であり、次世代電池の有力な候補と考えられる。また、Li 系と比べ、正極と負極の間にある固体電解質層抵抗が大きいため、電流密度を上げられないという課題もあるが、導電率の高い別の固体電解質との組み合わせによって大幅に特性を向上できる可能性がある。

参考文献

- [1] X. Ji, L. F. Nazar, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9821-9826.
- [2] X. Lu, G. Xia, J. P. Lemmon, Z. Yang, *J. Power Sources*, 195 (2010) 2431-2422.
- [3] F. Lalere, J.B. Leriche, M. Courty, S. Boulineau, V. Viallet, C. Masquelier, V. Seznec, *J. Power Sources*, 247, (2014) 957-980.
- [4] C. W. Park, H. S. Ryu, K. W. Kim, J. H. Ahn, J. Y. Lee, H. J. Ahn, *J. Power Sources*, 165, (2007) 450-454.
- [5] A. Hayashi, N. Tanibata, M. Tatsumisago, *Electrochemistry*, 82, (2014), 175-180.
- [6] A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda, M. Tatsumisago, *Nat. Commun.*, 3, 856 (2012) 1-5.
- [7] A. Hayashi, K. Noi, N. Tanibata, M. Nagao, M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, 258 (2014) 420-423.

第 6 章 総括

本論文では、全固体型アルカリ金属-硫黄電池の正極の電池特性に影響を与える因子を切り分け、特にリチウム硫黄電池においてほとんど着目されていなかった正極活物質である硫黄の反応性に重点を置き、議論を進めてきた。

第 2 章では全固体型リチウム硫黄電池の正極合材内において、 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質中の P/S 比と活物質硫黄の反応性に相関があることを見出し、P/S 比が大きいほど硫黄の反応性が向上することを示した。また、反応性の評価基準として、放電初期には Li^+ イオンの移動距離が短く、正極合材内のイオン抵抗の影響が小さい固体電解質層-正極合材層界面で主に反応が進行することから、硫黄の反応に関する抵抗の寄与が大きく現れるため、放電初期の電位から硫黄の反応性を判断できることを提案した。さらに、正極合材以外の構成が同一である電池の活性化エネルギーを求め、P/S 比の大きな固体電解質を正極に用いた系において活性化エネルギーが小さくなっていることを示した。このように、放電初期の電位の関係と活性化エネルギーの両面から固体電解質中の大きな P/S 比によって硫黄活物質の反応性を向上できることを示した。硫黄活物質の反応性が向上する要因を分光学的に示すことはできなかったが、電子供与性の P 原子から硫黄活物質内の S-S 反結合性軌道への電子供与的な相互作用により、S-S 結合が弱くなったために反応性が向上したと推測している。また、固体電解質中の P/S 比が大きすぎると硫黄活物質の容量が低下しており、P 原子からの相互作用が大きすぎて P-S 結合を形成し、電気化学的に不活性になったと推測される。この結果からも、P 原子から硫黄活物質への相互作用が反応性に関与していると示唆される。

第 3 章では導電材であるカーボンの特性が硫黄の反応性に与える影響を示し

た。導電材の役割は正極合材内の電子の移動と導電材-硫黄活物質間の電子移動である。正極合材内の電子移動は導電材内部の電子移動性の寄与が大きいため、導電材の導電率が高いことが求められる。一方、導電材-硫黄活物質間の電子移動はその接点(反応点)の数と反応点での電子移動性を考慮する必要がある。反応点数を増やすためには比表面積が大きいことが優位と考えられ、反応点での電子移動性を高めるためには導電材に電場が印加されやすいこと、つまり抵抗により印加電圧の減少が抑えられるように導電率が高いことが優位と考えられる。正極合材中の硫黄活物質の充填率が 50 wt%の系において、導電率は低いが比表面積が大きい活性炭を用いた場合に容量が増加しており、この系では硫黄活物質-導電材間の反応点増加が優位に作用し、硫黄の反応性が向上したと考えられる。この比表面積の大きな活性炭を用いた系にて、充放電レート 1 C にて 100 サイクル後に 1600 mAh g⁻¹ を超える容量が得られ、さらに、正極合材重量基準で 11000 W kg⁻¹ の出力が得られており、エネルギー密度と出力密度の両方が要求される電気自動車用途でも本正極が適用できる可能性があることを示した。さらに、硫黄活物質の充填率を 60 wt%まで増加した系にて、比表面積の大きな活性炭と高導電率な導電性高分子である PEDOT/PSS を複合化することで、高比表面積であり、導電性を改善した導電材を用いた際の電池特性を示した。硫黄活物質の充填率 50 wt%の系では見られなかったが、60 wt%の系では導電率の低い活性炭を用いた場合、放電は大きい充電容量が大きく低下する傾向がみられており、全固体型リチウム硫黄電池において充電と放電の反応性が異なるのではないかと予想される。これは、導電率が高い導電材を用いた場合、反応点に電場が印加されやすいために高い反応性を示すが、高比表面積で低導電率の活性炭を用いた場合、充電反応においてこの反応性が律速となっていると考えられる。これは、放電反応によって生じる硫化リチウムよりも充電反応に

において反応点で生じる硫黄の絶縁性が高いため、反応点から少し離れた点を次の反応点とする場合により高い電場が必要となるためではないかと推測される。よって、硫黄活物質の充填率が高い系では導電材の導電率も非常に重要になってくることを明らかにした。

第4章では、硫黄の充填率を60 wt%とし、固体電解質の代わりに絶縁体である P_2S_5 を用いた絶縁体のみで構成された系において、 P_2S_5 が充放電反応中で固体電解質を自己形成することにより、二次電池として振る舞う現象を見出した。さらに P_2S_5 の高いP/S比によって硫黄活物質の反応性が高くなり、非常に高い電池特性を示し、硫黄充填率が高い系では、硫黄活物質の反応性を向上させる事が電池特性を向上させる上で優位であることを示した。これにより、硫黄、 P_2S_5 、活性炭とありふれた材料にて高い電池特性が得られる正極合材を得ることができ、安価で高性能な革新電池として十分に適用できる可能性があることを示した。

第5章では、第2章から第4章で得られた全固体型リチウム硫黄電池の硫黄活物質の反応性を向上させるアプローチが全固体型ナトリウム硫黄電池にも適用できることを示した。この結果、固体電解質中のP原子の作用によりリチウム電池以外の系においても硫黄活物質の反応性が向上することを示すことができ、硫黄電池の性能向上に有用な指針であることが確認できた。

以上の結果から、全固体型アルカリ金属硫黄電池の正極において、硫黄活物質の反応性を向上させる新たな指針により、電池特性が大幅に改善することを示すことができた。

主論文を構成する論文

- (1) Hiroshi Nagata, Yasuo Chikusa.
Activation of sulfur active material in an all-solid-state lithium–sulfur battery
Journal of Power Sources, 263 (2014) 141-144.

- (2) Hiroshi Nagata, Yasuo Chikusa.
A lithium sulfur battery with high power density
Journal of Power Sources, 264 (2014) 206-210.

- (3) Hiroshi Nagata, Yasuo Chikusa.
All-Solid-state Lithium sulfur Batteries using a Conductive Composite Containing
Activated Carbon and Electroconductive Polymers
Chemistry Letters, 43 (2014) 1333–1334.

- (4) Hiroshi Nagata, Yasuo Chikusa.
Transformation of P_2S_5 into a Solid Electrolyte with Ionic Conductivity at the
Positive Composite Electrode of All-Solid-State Lithium–Sulfur Batteries
Energy Technology, (2014) 753-756.

- (5) Hiroshi Nagata, Yasuo Chikusa.
An All-Solid-State Sodium–Sulfur Battery Operating at Room Temperature Using a
High-Sulfur-Content Positive Composite Electrode
Chemistry Letters, 43 (2014) 1335–1336.

謝辞

本論文を完成するにあたり、暖かくご指導ご鞭撻賜りました岐阜大学大学院工学研究科物質工学専攻 海老原昌弘先生に心より御礼申し上げます。

学位論文審査において貴重なご助言及びご指導賜りました同科物質工学専攻 櫻田修先生、並びに同科環境エネルギーシステム専攻(D) 杉浦隆先生に心より御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、有益なご助言を頂きました大阪府立大学大学院工学研究科応用化学分野 辰巳砂昌弘先生、林晃敏先生に深く御礼申し上げます。

本研究中、日々有益な議論とご協力頂いたナガセケムテックス株式会社 千種康男様、永利智乃様に心より御礼申し上げます。

本研究を行い、本論文を完成するにあたり、ご支援頂きました同社研究開発本部及び機能化学品本部の皆様には厚く御礼申し上げます。

また、研究を進めるにあたり、ご支援、ご協力を頂きながら、ここにお名前を記すことが出来なかった多くの方々に感謝いたします。

最後に、在学中から退官された現在に至るまで度々ご心配をおかけしたにもかかわらず、暖かく叱咤激励くださいました元岐阜大学大学院工学研究科応用精密化学専攻 川村尚先生に心から感謝いたします。

2015年3月 永田 裕