$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ を負極に用いたコイン型全固体リチウム二次電池の作動特性

岩本 和也*, 高田 和典, 藤野 信, 近藤 繁雄

Performance of Coin Type Solid State Battery with $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ as Negative Electrode Material

Kazuya IWAMOTO,* Kazunori TAKADA, Makoto FUJINO, and Shigeo KONDO

松下電池工業(株)技術研究所 (〒570-8511 守口市松下町1番1号)

Technology Laboratory, Matsushita Battery Industrial Co., Ltd. (1-1, Matsushita-cho, Moriguchishi, Osaka 570-8511, Japan)

Received May 27, 1998; Accepted October 28, 1998

Solid state lithium battery, $\text{Li}_{4/3+x}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4 / \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, was constructed by using a Li^+ ion conductive sulfide glass as an electrolyte. The coin type battery with dimensions of 12 mm in diameter and 1.6 mm in thickness had a discharge capacity of 2.8 mAh. The battery showed an excellent cycling ability. There was no degradation in coulombic efficiency even in the case of continuous charging. It suggests that side reaction is negligible due to the electrochemical stability of the solid electrolyte.

Key Words: Solid State Secondary Battery, Lithium Ion Conductive Glass, Lithium Titanium Oxide

1 緒言

近年の移動体通信機器、携帯情報端末機器、パーソナルコンピュータなどのポータブル機器の進歩と普及に伴い、これら機器の主電源に用いられる電池に対して高電圧・高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池の用途が急速に拡大している。一方、半導体技術の進歩により、半導体メモリー素子の低電圧駆動化が進み、これにともない小型携帯電子機器に使用されている半導体メモリーのバックアップ用電源も、4 V 級のいわゆるリチウム二次電池だけではなく、さらに低い電圧で高エネルギー密度を有する電池の開発に対する要望も増加してきている。

我々は、これまでに固体電解質¹⁻⁴⁾として高いイオン電導度(1.8×10^{-3} S/cm, 室温)を示す Li イオン伝導性オキシサルファイドガラス ($\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$) を用い、正極活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、負極活物質として金属インジウム(In)箔を用いた、3.5 V 級の粉末成型法による R2016 サイズ (直径 20 mm, 厚さ 1.6 mm) のコイン型の全固体リチウム二次電池を作製、その特性を報告してきた⁵⁾。

一般に、有機電解液系リチウム電池の負極活物質として、金属インジウムを使用すると、電池の充放電にともなう、リチウムイオンの挿入・脱離時に大きな体積変化が生じる結果、金属インジウムの集電体からの脱落が起こり、充放電サイクルにともなう特性の劣化が著しい材料であることが報告されている⁶⁾。これに対して、全固体電池では、電解質が固体であるため、活物質が電解液中へ脱落することなく、良好な

サイクル特性を示す⁷⁾。しかしながら、充放電にともなう金属インジウムの体積変化は、コイン型全固体電池の外寸変化を引き起こし、電子機器への実装に際し、寸法的な課題を有していた。

一方、リチウムイオンの挿入・脱離によって起こる結晶構造の変化が極めて小さな材料としてチタン酸リチウム ($\text{Li}_{4/3}\text{-Ti}_{5/3}\text{O}_4$) が知られており、この材料についての電気化学反応は、1.55 V (vs. Li^+ / Li) 付近で可逆的に進行することが報告されている^{8,9)}。

本研究では、電池寸法の変化を抑え、かつ電池電圧をメモリーバックアップ用に適合させることを目的として、負極活物質にチタン酸リチウム ($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$) を用いた R1216 サイズのコイン型の全固体リチウム二次電池を作製し、その特性について調べた。

2 実験

2.1 コイン型全固体電池の作製

本電池の作製に際して、使用した固体電解質ガラスは Li_3PO_4 , Li_2S , SiS_2 をモル比で 1 : 63 : 36 に混合したものをグラッシーカーボン製するつぼに入れ、乾燥窒素雰囲気中 1000 °C で 2 時間加熱熔融し、その融液を双ローラー法により超急冷し、作製した。得られた固体電解質ガラスを平均粒径が 1.5~3.0 μm となるよう粉碎し、使用した。

また、正極はコバルト酸リチウム (LiCoO_2) と予め粉碎した固体電解質粉末を重量比で 6 : 4 となるように、アルゴン

ボックス中でアルミナ製ボール（直径 3 mm）を用いたボールミルで 1 時間混合し、正極合剤とした。

負極はスピネル構造を有するチタン酸リチウム ($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$) と固体電解質粉末を重量比で 4 : 6 となるように、ボールミルで 18 時間混合し、負極合剤とした。

前記固体電解質粉末 20 mg と正極合剤 70 mg、さらに負極合剤 70 mg をアルゴン雰囲気下でプレス機を用い、三層一体に成形し、このペレットを R1216 サイズ（直径 12 mm、厚さ 1.6 mm）のコイン型電池ケースに挿入して封口し、Fig. 1 に示すコイン型全固体リチウム二次電池を作製した。

本コイン型電池の容量は、(1) 式の反応をもとに、正極活物質の理論容量を 124 mAh/g として設計した。

また、負極活物質の容量は、(2) 式の反応をもとに、理論容量を 175 mAh/g とし設計した。

したがって、ここで用いた正極合剤 70 mg は 5.2 mAh、負極合剤 70 mg は 4.9 mAh の理論容量となり、充放電容量は負極容量により規制される設計とした。

2. 2 電池特性の測定

2. 2. 1 充放電特性 本電池の充放電特性について、充電及び放電の電流値をそれぞれ 150 μA 、放電終止電圧を 1.0 V、充電終止電圧を 3.5 V とし、また雰囲気温度 20 $^{\circ}\text{C}$ の下、定電流法により調べた。

2. 2. 2 放電負荷特性 放電負荷特性については雰囲気温度 20 $^{\circ}\text{C}$ の下 150 μA で充電した後、その放電特性について調べた。放電の際、雰囲気温度 20 $^{\circ}\text{C}$ では 50, 150, 300, 500 μA 、また、60 $^{\circ}\text{C}$ では 150, 300, 500 μA および 1 mA の範囲の定電流で放電性能を調べた。

2. 2. 3 定電圧充電特性 定電圧充電特性について雰囲気温度 20 $^{\circ}\text{C}$ の下で調べた。充電の際、充電電流値の上限を 500 μA とし、充電限界電圧を 2.5 V および 3.5 V の準定電圧（定電流-定電圧）として、これらの限界電圧で各々、24 時間充電した後、各電池を 150 μA の定電流放電を行った。た

Fig. 1 Cross sectional view of the 1216 size solid state battery.

だし、その際の放電時の終止電圧は 1.0 V とした。

3 結果および考察

3. 1 充放電特性

雰囲気温度 20 $^{\circ}\text{C}$ のもと、150 μA の定電流で充放電を行った際の充放電特性を Fig. 2 に示した。この図からわかるように、充放電効率ほぼ 100 % で作動し、2.8 mAh の放電電容量が得られた。また、この電池についての充放電サイクル特性を Fig. 3 に示した。初期の 15 サイクルまでは放電容量がわずかに低下するものの、その後は 100 サイクルを超えてもほとんど放電容量の低下は認められない。また、充放電効率の推移もほぼ 100 % であり、良好なサイクル特性が得られることがわかった。

この結果は、本固体リチウム二次電池では優れたイオン伝導性を持ち、かつ分解電圧が極めて高い Li イオン伝導性オキシサルファイドガラス¹⁰⁾ の使用によるものであり、無機固体電解質を用いた固体電池は、充放電時において、有機溶媒を電解液に用いた電池に見られるような、電解液の分解やそれに伴うガス発生による充電電容量のロスが極めて小さいため、サイクル特性劣化が極めて小さくなったものと考えられる。また、これに加えて、本電池系ではリチウムイオンの挿入・脱離反応が高い可逆性をもっている正極活物質として

Fig. 2 Charge - discharge curves of the 1216 size coin type solid state battery.

Fig. 3 Charge - discharge cycling characteristics of the 1216 size coin type solid state battery.

LiCoO₂, また、負極活物質として充放電にともなう体積変化が少ない Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ を用いたことで、このように優れたサイクル特性を示すコイン型電池となったものと考えられる。

3.2 放電負荷特性

雰囲気温度 20, 60 °C での種々の放電電流による放電特性について Fig. 4 および Fig. 5 に示した。20 °C での放電では、放電電流が 50 μ A の場合、3.0 mAh の容量が、また、150 μ A では 2.8 mAh の放電容量が得られ、さらに 500 μ A での放電の場合でも、2.0 mAh の容量が得られ、これは 150 μ A の定電流放電時の 70 % に相当する優れた容量となっている。一方、60 °C での放電では放電電流が 150 μ A の場合、3.1 mAh の容量が、また、300 μ A では 3.0 mAh の放電容量が得られた。さらに、1 mA の電流で放電した場合でも 2.9 mAh の容量が得られ、150 μ A で放電した場合の 90 % 以上の容量が得られることがわかった。

3.3 定電圧充電特性

20 °C の雰囲気のもと、3.5 V (電流制限 500 μ A) の定電圧で 24 時間充電した際の充放電特性を Fig. 6 に示した。また 2.5 V (電流制限 500 μ A) の定電圧で 24 時間充電した際の充放電特性について Fig. 7 に示した。

3.5 V で 24 時間充電した際の放電容量は定電流充放電で得られた容量と同等の 2.8 mAh の容量が得られており、こ

Fig. 4 Discharge curves at various currents at 20 °C.

Fig. 5 Discharge curves at various currents at 60 °C.

Fig. 6 Voltage profile of the cell charged at constant voltage (3.5 V) and then discharged at constant current (150 μ A).

Fig. 7 Voltage profile of the cell charged at constant voltage (2.5 V) and then discharged at constant current (150 μ A).

の電池は、3.5 V (電流制限 500 μ A) 24 時間の充電ではフル充電となることがわかった。

また、この際の充放電サイクル特性についても定電流充放電法で示したものと同じく、良好なサイクル特性を示した。

一方、2.5 V で 24 時間充電した電池では、放電容量は 2.2 mAh と放電容量は 3.5 V 充電時よりも減少することがわかった。また、そのサイクル特性は極めて優れていた。

Fig. 8 には、2.5 V (電流上限 500 μ A) の定電圧で連続充電した際の電流の減衰挙動と充電電気量の変化について示した。この図の充電電気量の時間変化からわかるように、約 25 時間で 2.2 mAh に達しており、その後、充電時間を延長した場合でも充電電気量はほぼ飽和となり、170 時間充電した場合でも、2.4 mAh にとどまる。これは Fig. 8 に示したように、充電電流が 100 時間後には 1 μ A 以下となり、ほとんど電流が流れなくなることによるものである。

また、充電後、この電池を 150 μ A の定電流で放電させたところ Fig. 9 に示したように 2.4 mAh の放電容量が得られた。すなわち、定電圧充電で充電した電気量のすべてが放電可能な電池となっていることがわかった。

Fig. 8 Current decay during charging at a constant voltage of 2.5 V. Charged capacity was calculated by integrating the current.

Fig. 9 Discharge curve of the battery after charging in indicated in Fig. 8.

以上の結果、本電池がフロート充電に対してきわめて高い耐性を示した原因として、固体電解質の高い分解電圧¹⁰⁾に加えて、充放電の際における構造変化が少ないスピネル型材料を負極活物質に用いたことによるものと考えられる。

4 まとめ

固体電解質として $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ からなるリチウムイオン伝導性ガラスを用い、負極活物質として、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、正極活物質として LiCoO_2 を用いたコイン型全固体リチウム二次電池の特性を調べた。その結果、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 固体電解質ガラスを用いたコイン型全固体リチウム二次電池は、従来の電解液式リチウム二次電池では得られない極めて副反応の少ない電池となることがわかった。特に、充放電サイクル特性とフロート充電特性に優れていた。

文 献

- 1) S. Kondo, K. Takada, and Y. Yamamura, *Solid State Ionics*, **53-56**, 1183 (1992).
- 2) K. Takada, N. Aotani, and S. Kondo, *J. Power Sources*, **43-44**, 135 (1993).
- 3) M. Tatsumisago, K. Hirai, T. Minami, K. Takada, and S. Kondo, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1315 (1993).
- 4) N. Aotani, K. Iwamoto, K. Takada, and S. Kondo, *Solid State Ionics*, **68**, 35 (1994).
- 5) 岩本和也, 藤野 信, 高田和典, 近藤繁雄, 電気化学 (presently *Electrochemistry*), **65**, 753 (1997).
- 6) 脇原将孝編, 最新電池技術, リアライズ社, p. 448 (1990).
- 7) K. Iwamoto, N. Aotani, K. Takada, and S. Kondo, *Solid State Ionics*, **79**, 288 (1995).
- 8) T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1431 (1995).
- 9) 小柴信晴, 高田堅一, 中西 眞, 浅香えみ, 竹原善一郎, 電気化学 (presently *Electrochemistry*), **62**, 870 (1994).
- 10) K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto, and S. Kondo, *Solid State Ionics*, **86-88**, 877 (1996).