研究論文

非晶質 Li_3PS_4 を固体電解質として用いた電気化学セルにおける炭素系負極材料 (MCMB) の電気化学的特性

小川 明純, 町田 信也, 木下 俊二, 内藤 宗幸, 重松 利彦

甲南大学理工学部機能分子化学科, 〒 658-8501 神戸市東灘区岡本 8-9-1.

Electrochemical Properties of the Mesocarbon Microbeads (MCMBs) in an All-solid-state Electrochemical Cell by use of the Amorphous Solid Electrolyte Li_3PS_4

Akizumi OGAWA, Nobuya MACHIDA, Shunji KINOSHITA, Muneyuki NAITO and Toshihiko SIGEMATSU

Department of Chemistry, Konan University, 8-9-1 Okamoto, Higashinada-ku, Kobe 658-8501, Japan.

Received February 19, 2014

ABSTRACT

Electrochemical properties of the mesocarbon microbeads (MCMBs) were investigated as anode active materials for an all-solid-state cell in which amorphous Li_3PS_4 (a- Li_3PS_4) was used as solid electrolytes and Li-In alloy was used as a counter electrode. The amount of Li^+ ions that were inserted into the MCMBs denoted as x in the notation Li_xC_6 ($0 < x < 1$). X-ray diffraction measurements suggested that Li^+ ions were inserted into the disordered portions of MCMBs at the initial reaction stage with the composition range of $0 < x < 0.13$. After the initial reaction stage, Li^+ ions were intercalated into the graphite layers of MCMBs in the composition range of $0.13 < x < 0.91$. The Li^+ ions inserted into the disordered portions of MCMBs could not be extracted in the discharge process and then caused the irreversible capacity of the first charge-discharge cycle. On the other hand, Li^+ ions that were intercalated into the graphite layers can be reversibly deintercalated in the composition range of $0.13 < x < 0.91$. The charge-discharge capacity of the MCMBs was gradually decreased with an increase in the cycle number. Raman spectroscopy suggested that the capacity fading during the charge-discharge cycles would be caused by the deterioration of the MCMBs' crystallinity.

KEY WORDS

MCMBs, all-solid-state lithium battery, Li_3PS_4 , carbon, battery

1 緒 言

現在市販されているリチウムイオン二次電池には、プロピレンカーボネート (PC) やエチレンカーボネート (EC) などの有機溶媒に、 LiClO_4 や LiPF_6 などのリチウム塩を溶解させた電解質溶液が使用されており、この有機溶媒が可燃性であるため、発火等の危険性がある。これに対して、無機系固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池では、無機系固体電解質が不燃性であるため、発火・破裂等の危険性を回避できることから、その開発が望まれている。

近年、高いリチウムイオン伝導性を示す硫化物系固体電解質が数多く報告されている¹⁻³⁾。例えば、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固体電解質が室温で 10^{-2} Scm^{-1} もの高いリチウムイオン伝導度を示すことが報告された⁴⁾。さらに、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶相や $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) 組成あるいは $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 5\text{P}_2\text{S}_3 \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) 組成のガラスから結晶相を析出させたガラスセラミックスなども室温で

10^{-3} Scm^{-1} 以上の高いリチウムイオン伝導性を示すことが報告されている⁵⁻⁷⁾。これらの固体電解質のリチウムイオン伝導度は、有機系電解質溶液のリチウムイオン伝導度に匹敵する。

一方、リチウムイオン二次電池用の負極材料について見てみると、リチウム金属は、低い酸化還元電位、大きな電気化学容量を持つことから有望なリチウム二次電池用負極材料である。しかし、負極の充電反応において、デンドライト状に金属リチウムが析出するため、サイクル特性の低下やショートによる発火等の危険性がある。このため、市販のリチウムイオン二次電池の負極材料には、電気化学容量は劣るものの、安全性・充放電サイクル特性に優れた炭素系負極材料が使用されている⁸⁻¹³⁾。このような炭素系材料として、天然系黒鉛材料、合成黒鉛系材料、難黒鉛化材料などが報告されている^{14,15)}。合成黒鉛系材料の一つであるメソカーボンマイクロビーズ (MCMB) は、直径が $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の球状の形状をもち、負極合剤

中で稠密な充填構造をとりやすく、電極を高密度化できるという特徴を有するとともに、黒鉛結晶のベール面に対してエッジ面が表面に露出している割合が高い。このため、全方向からスムーズにリチウムイオンを挿入あるいは引き抜くことができ、充放電効率が高いなどの特徴をもつことが知られている¹⁶⁾。

電解質溶液を用いたリチウムイオン二次電池の負極材料としてこのような炭素系材料を用いた場合、リチウムイオンのみならず、溶媒分子も一緒に黒鉛層間に共挿入されることや¹⁷⁾、リチウムイオンの脱溶媒和反応がリチウムイオン挿入反応の律速段階となることなどが指摘されている¹⁸⁻²⁰⁾。さらに、初期充電過程において、電解質溶液に用いられている有機溶媒が電極表面で分解することによって、炭素負極表面に SEI (Solid-Electrolyte Interphase) と呼ばれる不動態膜が形成されることが報告されている²¹⁾。

これに対して、固体電解質を用いた全固体電気化学セルにおける炭素系負極材料の特性については、Takada らが二硫化ケイ素系の固体電解質を用いた場合は黒鉛材料中へのリチウムイオン挿入反応が起こらず、硫化リン系固体電解質を用いた場合には黒鉛材料中へのリチウムイオンの挿入反応が進行することを報告しているものの²²⁾、充放電繰り返し特性などの詳細についてはほとんど報告されていない。固体電解質を用いた全固体電気化学セルを構築した場合、リチウムイオンが溶媒和されることはないで、リチウムイオンのみが固体電解質中を移動する。このため、リチウムイオンのみを黒鉛層間に挿入あるいは引き抜くことができ、さらなる電池特性の向上につながると考えられる。

本研究では、リチウムイオン伝導性は幾分劣るものの、電気化学的な安定性に優れていると報告されている非晶質 Li_3PS_4 を固体電解質として用い、リチウムイオンの挿入反応が進行するエッジ面の露出割合の高い黒鉛系材料である MCMB を電極材料として用いた全固体半電池を作製し、MCMB 中へのリチウムイオン挿入・引き抜き反応について検討した。

2 実験方法

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

炭素系負極材料には、MCMB6-28 (大阪ガス社製, 平均粒径 $6\mu\text{m}$, 焼成温度 2800°C) を使用した。MCMB は、ラメラ構造状の層構造を有し、黒鉛のベール面に対してエッジ面の露出割合が高い。このため、全方向からスムーズにリチウムイオンを挿入あるいは引き抜くことができ、充放電効率が高いなどの特徴をもつ¹⁶⁾。

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

このようにして作製した全固体半電池について、定電流充放電測定、X 線回折測定、Raman 分光測定を行った。定電流充放電測定は、打ち切り電圧 $-0.6 (+0.02 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}) \sim 1.5 \text{ V} (+2.12 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li})$ 、電流密度 0.1 mAcm^{-2} (14.0 mA g^{-1} , 0.04 C) 測定温度 25°C の条件下で電気充放電器 (Nagano 社製 BTS-2000) を用いて測定した。X 線回折測定装置には、Rigaku 社製 Multiflex を使用した。測定には、ベリリウム窓を有する気密試料台を用い、Ar 雰囲気下で試料を密閉し、測定に供した。X 線源には Cu-K α 線を用い、出力は 40 kV - 40 mA とした。Raman 分光測定装置には、半導体レーザー ($\lambda = 532 \text{ nm}$) を備えた日本分光社製 NRS-3000 を使用した。測定には、石英製の光学ガラス窓を有する気密セルを用い、Ar 雰囲気下で試料を密閉し、測定に供した。

3 結果および考察

3.1 定電流充放電測定

作製した全固体半電池の初期サイクルにおける充放電曲線を Fig. 2 に示す。左側の縦軸はセル電圧を示し、右側の縦軸はセル電圧を金属リチウムに対する電位に換算した値を示している。横軸は、電極活物質である MCMB 1 g あたりの電気化学容量を示している。図中、リチウムイオンの MCMB 中へ

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

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

の挿入反応を実線で、リチウムイオンの引き抜き反応を破線で示した。初期サイクルでのリチウムイオン挿入時の容量は 332 mAhg⁻¹、リチウムイオン引き抜き時の容量は 284 mAhg⁻¹であった。Fig. 2 に示したリチウムイオンの挿入反応において、金属リチウム電極に対する電位で 0.8 V 付近に肩が見られるとともに、0.2 V 付近から 0.04 V の電位範囲で大きなプラトー領域が観測されている。さらに、リチウムイオンの引き抜き反応においても、0.1 V 付近から 0.2 V の電位領域においてもプラトーが観測された。これらのことから、非晶質 Li₃PS₄ を固体電解質として用いた全固体半電池においても、電解質溶液を用いた通常のリチウムイオン二次電池と同様に、MCMB へのリチウムイオンの挿入・引き抜き反応が可能であることが示唆された。

一方、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒を用いた従来のリチウムイオン二次電池において、金属リチウム電極に対する電位で 0.8 V 付近に見られる充電曲線の肩は、充電初期に起こる有機溶媒の分解ならびに、この分解反応に伴う SEI の形成に起因すると報告されている²¹⁾。しかしながら、有機溶媒を用いていない全固体半電池においても、0.8 V 付近の肩が観測された。このことから、0.8 V 付近の肩は MCMB 中のグラフェン層の乱れた構造に由来するのではないかと推察される。そこで、初期サイクルにおけるリチウムイオンの挿入ならびに引き抜き反応を途中で中止し、全固体半電池を分解して取り出した試料について、X 線回折ならびに Raman 散乱による測定を試みた。

3.2 初期サイクルにおける MCMB の構造変化

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

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

Fig. 2 の充放電曲線上に (a) 点から (f) 点までの各点で示したところまでリチウムイオンを挿入あるいは引き抜いた MCMB について X 線回折を測定した結果を Fig. 3 に示す。図中、26° 付近に見られる回折線は黒鉛結晶の (002) 面に、54° 付近に見られる回折線は黒鉛結晶の (004) 面にそれぞれ帰属される²³⁾。また、(a) 点から (d) 点までがリチウムイオンの挿入反応に、(d) 点から (f) 点までがリチウムイオンの引き抜き反応に対応する。ここで、MCMB 中のリチウムイオン量を Li _{x} C₆ ($0 < x < 1$) と表記した場合の x の値で示すと、(a) 点から (f) 点で示した各点におけるリチウムイオン量は、それぞれ、(a) $x=0$, (b) $x=0.13$, (c) $x=0.5$, (d) $x=0.91$, (e) $x=0.5$, (f) $x=0.12$ となる。

Fig. 3 に示した回折図の拡大図を Fig. 4 に示す。(a) 点から (b) 点にかけてのリチウムイオンの挿入過程においては、黒鉛結晶の (002) 面と (004) 面のどちらについても、回折線の位置に変化は見られなかった。そのため、(a) 点から (b) 点にかけてのリチウムイオンの初期挿入過程では、黒鉛層間にはリチウムイオンが挿入されていないと考えられる。すなわち、十分にグラフェン構造が発達していない乱層や空隙あるいは粒界などの構造が乱れた部分が MCMB 中に存在し、この構造が乱れた部分にリチウムイオンが挿入されているものと考えられる。

さらに、(b) 点から (d) 点にかけてのリチウムイオンの挿入過程においては、黒鉛結晶の (002) 面ならびに (004) 面のいずれについても、その回折線は低角度側へシフトした。このこ

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

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

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

(a)点から(b)点にかけてのリチウムイオンの挿入過程では、 1564 cm^{-1} 付近のGバンドが 1580 cm^{-1} 付近へややシフトしているものの、ピークの半価幅にはほとんど変化は見られなかった。 1335 cm^{-1} 付近のDバンドについても、 1350 cm^{-1} 付近へのシフトが観測された²⁸。また、 1350 cm^{-1} 付近に見られるDバンドの半価幅は大きく広がっていた。このように、 1580 cm^{-1} 付近のGバンドの半価幅にはほとんど変化は見られないことから、(a)点から(b)点にかけてのリチウムイオンの挿入過程では、リチウムイオンは黒鉛層間には挿入されず、黒鉛

Fig. 5 Raman spectra of the MCMB electrodes with various composition parameter x in Li_xC_6 : (a) $x=0$, (b) $x=0.13$, (c) $x=0.5$, (d) $x=0.91$, (e) $x=0.5$ and (f) $x=0.12$. Those Li^+ compositions of the MCMB electrodes correspond to the points (a) to (f) that have been indicated in Fig. 2.

結晶の空隙や乱層や粒界といった欠陥中に挿入されていることが推察される。

(b)点から(c)点にかけてのリチウムイオンの挿入過程において、 1580 cm^{-1} 付近のGバンドはさらに高波数側へシフトするとともに、バンドの半価幅も広がっていることがわかる。これは、(b)点から(c)点にかけてのリチウムイオンの挿入過程では、黒鉛層間にリチウムイオンが挿入され、挿入されたリチウムイオンが黒鉛層間を移動するため、黒鉛結晶の六角格子内振動に微妙な差異が生じ、六角格子内振動の状態に分布が生まれたために、Gバンドに帰属されるRaman散乱バンドの半価幅が大きくなったものと考えられる。また、 1350 cm^{-1} 付近に見られるDバンドはリチウムイオンの挿入量が増えるに従って、半価幅がさらに広くなるとともに、ピーク高さが小さくなり、観測されにくくなっていることがわかる。(c)点から(e)点の範囲ではほとんど変化は見られなかったが、リチウムイオンを引き抜いた状態である(f)点におけるRaman散乱スペクトルは、(b)点で得られたRaman散乱スペクトルとほぼ同じ位置にGバンドならびにDバンドがともに観測された。また、半価幅もほとんど同じであり、(b)点で得られたRamanスペクトルとほぼ同じ状態に戻っていることがわかる。これらのことから、(b)点から(f)点の範囲では、黒鉛層間へのリチウムイオンの挿入・引き抜き反応が可逆的に起こっていることが考えられる。この結果は、Fig. 4で示したX線回折測定の結果とよい対応を示している。

3.3 初期サイクルにおける非晶質 Li_3PS_4 の構造

初期サイクルにおけるリチウムイオンの挿入時あるいは引き抜き時において、非晶質 Li_3PS_4 の構造が変化しているか否かを確かめるためにRaman散乱測定を行った。Fig. 6に測定

Fig. 6 The schematic diagram and the photo of the pelletized all-solid-state cell for Raman spectra measurements. The center part of the pellet consisted of the MCMB and the a-Li₃PS₄ solid electrolyte and the fringe part was composed of only the a-Li₃PS₄ electrolyte.

の一例としてサンプルの模式図ならびに写真を示す。本研究で用いた全固体半電池の作用極部分の直径は6 mmであるが、固体電解質部分は直径が10 mmであるため、作用極側から見た模式図はFig. 6のようになる。円筒状の試料の中心部分はMCMBと非晶質Li₃PS₄の電極合剤であり、周辺部分は非晶質Li₃PS₄のみで構成されている。Fig. 2の充放電曲線上に(a)点から(f)点で示した各点までリチウムイオンを挿入あるいは引き抜いた後の全固体半電池を分解して取り出した試料についてRaman散乱測定を行なった。Fig. 6の固体電解質部分における非晶質Li₃PS₄と電極合剤中における非晶質Li₃PS₄についてRaman散乱測定を行った結果をFig. 7 (A)および(B)にそれぞれ示す。418 cm⁻¹付近に見られるピークは、PS₄³⁻構造単位に帰属される²⁹⁾。固体電解質のみからなる部分と、電極合剤部分のいずれにおいても、(a)点から(f)点の全ての点において、418 cm⁻¹付近にPS₄³⁻構造単位に起因するピークのみが観測されていることがわかる。このようにリチウムイオンの挿入あるいは引き抜きを行ってもRaman散乱スペクトルに変化が見られなかった。このことは、電池を充放電しても、非晶質Li₃PS₄の構造単位が保たれていることを示唆している。このように、黒鉛層間へのリチウムイオン挿入電位である0.1~0.2 Vという非常に卑な電位領域においても、非晶質Li₃PS₄は構造変化を起こすことなく、安定に存在していることがわかった。

3.4 充放電サイクル繰り返し特性

作製した全固体半電池について充放電を繰り返した際の、充放電曲線をFig. 8に示す。測定は、打ち切り電圧-0.6(+0.02 V vs. Li⁺/Li)~1.5 V(+2.12 V vs. Li⁺/Li)、電流密度0.1 mAcm⁻²(14.0 mA g⁻¹, 0.04 C)、測定温度25°Cの条件下で行った。図中には、初期サイクル、2回目、5回目、10回目、50回目の充放電曲線を示した。また、図の左側の縦軸はセル電圧を示し、右側の縦軸はセル電圧を金属リチウムに対する電位に換算した値を示している。横軸は、電極活物質であるMCMB 1 gあたりの電気化学容量である。これからわかるように、2回目

Fig. 7 Raman spectra of the working electrode pellet that were shown in Fig. 6: (A) the spectra of the fringe part of the pellet and (B) the spectra of the center part of the pellet. The samples for the measurement have various composition parameter x in Li _{x} C₆: (a) $x=0$, (b) $x=0.13$, (c) $x=0.5$, (d) $x=0.91$, (e) $x=0.5$ and (f) $x=0.12$.

Fig. 8 The charge-discharge curves of the all-solid-state test cell: Li-InLa-Li₃PS₄/MCMBs. The test cell was discharged and charged under a constant current density 0.1 mAcm⁻² (0.04 C in C-rate) with the cut off voltages -0.6 to 1.5 V (0.02 to 2.12 V vs. Li⁺/Li) at 25°C.

から10回目までの充放電曲線はほぼ重なっており、優れた充放電繰り返し特性を示した。しかしながら、50回の充放電を繰り返行くと、電気化学容量が幾分減少し、電極が劣化していることがわかる。

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

このような充放電サイクルに伴う電気化学容量劣化の原因について検討するために、Raman 散乱測定により、サイクル毎のMCMBの構造変化を調べた。作製した全固体半電池について所定のサイクル数充放電を繰り返す、その後、全固体半電池を解体して取り出した電極についてRaman散乱を測定した。充放電サイクルは、打ち切り電圧 $-0.6 (+0.02 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}) \sim 1.5 \text{ V} (+2.12 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li})$ 、電流密度 0.1 mAcm^{-2} (14.0 mAg^{-1} , 0.04 C)、測定温度 25°C の条件で行った。このようにして得た電極試料について Raman 散乱スペクトルを測定した結果を Fig. 10 に示す。また、いずれの場合もリチウムイオン引き抜き反応終了後の試料を用いて測定を行っている。

サイクルを重ねると、 1580 cm^{-1} 付近に見られる G バンドの形状はほとんど変化していないが、 1350 cm^{-1} 付近に見られる D バンドの散乱強度が高くなっており、G バンドに対する D

Fig. 9 The charge-discharge cycle dependences of the electrochemical capacity and of the coulombic efficiency of the MCMB that worked as negative electrode of the test cell: $\text{Li-Inla-Li}_3\text{PS}_4/\text{MCMBs}$. The left vertical axis shows the electrochemical capacity and the right vertical axis shows the coulombic efficiency.

バンドの相対強度が大きくなっていることがわかる。さらに、 1618 cm^{-1} 付近にショルダーバンドが現れているが、この Raman バンドも、D バンドと同様に黒鉛結晶の空隙や乱層や粒界といった欠陥などの不完全性に起因することが報告されている²⁴⁾。また、この 1618 cm^{-1} 付近のショルダーバンドの強度も、充放電繰り返し回数の増加に伴って、相対強度が大きくなっていることがわかる。

そこで、G バンドに対する D バンドの積分強度の比を算出し、この積分強度比の充放電サイクル依存性を Fig. 11 に示す。図から明らかなように、D バンドの積分強度は充放電サイクル数の増加とともに増大していることがわかる。このように、充放電サイクルを重ねる毎に MCMB 中の黒鉛結晶構造の結晶性が低下することが明らかになった。この結果は充放

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

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

電繰り返しに伴う MCMB 中の黒鉛結晶の結晶性が低下することが、充放電サイクルに伴う MCMB の充放電特性の劣化を引き起こしていることを示唆している。

以上のように、リチウムイオンのみが移動するとともに、溶媒和の影響がない無機系固体電解質を用いた電気化学系においても、MCMB へのリチウムイオンの挿入・引き抜き反応が繰り返されると、黒鉛の結晶性が低下し、電気化学的特性が劣化することが明らかになった。このような電気化学的特性の劣化は、黒鉛結晶の空隙や乱層や粒界といった欠陥などの不完全な領域が電気化学的に活性であり、リチウムイオンの挿入・引き抜き反応が繰り返されるに伴い、この領域が増大するために生じると推察される。この充放電特性の劣化を抑制するためには、黒鉛の結晶性が不完全な領域が拡大することを抑制する必要があると考えられる。有機溶媒系の電解質溶液を用いたリチウムイオン二次電池では、SEI などの表面被膜の形成が黒鉛系材料の長寿命化に有効であることが報告されていることから、無機系固体電解質を用いた電池系においても、黒鉛系負極材料の表面を化学修飾することや SEI の形成に有効な添加剤の検討が必要であると考えられる。

4 ま と め

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

- (1) MCMB 中へのリチウムイオン挿入量を Li_xC_6 ($0 < x < 1$) で表わしたとき、リチウムイオン挿入過程の初期段階である $0 < x < 0.13$ の範囲では、MCMB 中の黒鉛相に由来する X 線回折線の位置に変化が見られなかった。また、Raman 分光測定において、黒鉛結晶の六角格子内振動 (G バンド) に帰属される 1564 cm^{-1} 付近の Raman バンドには 1580 cm^{-1} 付近へのシフトが見られるものの半価幅にはほとんど変化がなかった。さらに、黒鉛結晶内の乱層・空隙・粒界といった結晶の不完全性による振動 (D バンド) に帰属される 1350 cm^{-1} 付近の Raman バンドの半価幅が大きく広がっていた。これらの結果から、MCMB 中へのリチウムイオン挿入過程の初期段階では、MCMB の黒鉛層間にはリチウムイオンは挿入されず、MCMB の黒鉛結晶の空隙や乱層や粒界といった欠陥中に挿入されていると考えられる。
- (2) MCMB 中へのリチウムイオン挿入量が 0.13 よりも大きな組成範囲では、黒鉛結晶相に由来する X 線回折線が低角度側にシフトした。さらに、Raman 分光測定における G バンドが高波数側にシフトするとともに、その半価幅が大きくなった。このことから、 $0.13 < x < 0.91$ の化学組成範囲において、リチウムイオンは黒鉛のグラフェン層間に挿入されていることがわかった。

- (3) リチウムイオン挿入量が $0.13 < x < 0.91$ の範囲において、リチウムイオンの MCMB 中への挿入・引き抜き反応が可逆的に進行した。
- (4) リチウムイオン挿入量が $0 < x < 0.13$ の範囲において MCMB 中の欠陥に由来する構造に取り込まれたリチウムイオンは固定化され、初期サイクルでの不可逆容量の原因となり、その後の可逆的なリチウムイオンの挿入・引き抜き反応には関与していないことが示唆された。
- (5) リチウムイオンの挿入・引き抜き反応に伴う非晶質 Li_3PS_4 固体電解質の構造変化について、Raman 散乱スペクトルから検討したところ、 PS_4^{3-} 構造単位には変化が見られず、非晶質 Li_3PS_4 が安定に存在していることが明らかになった。
- (6) 作製した全固体半電池の初期サイクルにおけるリチウムイオン挿入時の電気化学容量は 332 mAhg^{-1} 、リチウムイオン引き抜き時の電気化学容量は 284 mAhg^{-1} を示した。また、充放電サイクルを繰り返した場合、電気化学容量は徐々に劣化し、100 サイクル後の容量維持率は 73% であった。
- (7) 充放電サイクルに伴う電気化学容量の劣化について、ラマン分光によって検討したところ、充放電サイクルを重ねるごとに D バンドの散乱強度が増大しており、MCMB 中の黒鉛部分の結晶性の低下が観測された。このことから、充放電繰り返しに伴う MCMB 中の黒鉛部分の結晶性の低下が、電気化学容量の劣化を引き起こしていると考えられる。

謝 辞

本研究は独立行政法人科学技術振興機構—先端的低炭素化技術開発の支援を受けて行われました。記して謝意を表します。

文 献

- 1) R. Mercier, J.-P. Malugani, F. G. Robert: "Superionic conduction in $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ -glasses", *Solid State Ionics*, **5**(1981)663-666.
- 2) A. Hayashi, S. Hama, T. Minami, M. Tatsumisago: "Formation of superionic crystals from mechanically milled $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glasses", *Electrochem. Commun.*, **5**(2003)111-114.
- 3) Y. Ooura, N. Machida, M. Naito, T. Shigematsu: "Electrochemical properties of the amorphous solid electrolytes in the system $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ ", *Solid State Ionics*, **225**(2012)350-353.
- 4) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama K. Kawamoto, A. Mitsui: "A lithium superionic conductor", *Nature Materials*, **10**(2011)682-686.
- 5) Y. Seino, K. Takada, B. C. Kim, L. Zhang, N. Ohta, H. Wada, M. Osada, T. Sasaki: "Synthesis of phosphorous sulfide solid electrode and all-solid-state lithium batteries with graphite electrode", *Solid State Ionics*, **176**(2005)2389-2393.

- 6) M. Tatsumisago, S. Hama, A. Hayashi, H. Morimoto, T. Minami: "New lithium ion conducting glass-ceramics prepared from mechanochemical Li_2S - P_2S_5 glasses", *Solid State Ionics*, **154-155**(2002)635-640.
- 7) Y. Ooura, N. Machida, T. Uehara, S. Kinoshita, M. Naito, T. Shigematsu, S. Kondo: "A new lithium-ion conducting glass ceramic in the composition of $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 5\text{P}_2\text{S}_3 \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)", <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2013.08.023>.
- 8) D. Guerard, A. Herold: "Intercalation of lithium into graphite and other carbons", *Carbon*, **13**(1975)337-345.
- 9) J. O. Besenhard: "The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal-and NR_4 -graphite intercalation compounds in organic electrolytes", *Carbon*, **14**(1976)111-115.
- 10) R. Yazami, Ph. Touzain: "A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators", *J. Power Sources*, **9** (1983)365-371.
- 11) J. R. MacCallum, J. S. McKechnie, C. A. Vicent: "Electrochemical doping of carbon fibre", *Mater. Res. Bull.*, **18**(1983)743-747.
- 12) M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, T. Mitate, S. Nakajima, M. Yoshida, Y. Yoshimoto, T. Suzuki, H. Wada: "Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode", *J. Power Sources*, **26**(1989)545-551.
- 13) R. Kanno, Y. Takeda, T. Ichikawa, K. Nakanishi, O. Yamamoto: "Carbon as negative electrodes in lithium secondary cells", *J. Power Sources*, **26**(1989)535-543.
- 14) R. Fong, U. V. Sacken, J. R. Dahn: "Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells", *J. Electrochem. Soc.*, **137**(1990)2009-2013.
- 15) R. E. Franklin: "Cystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons", *Proc. Royal Soc. London. Ser. A, Mathematical and Physical Sciences*, **209**(1951)196-218.
- 16) H. Fujimoto: "The production method of mesocarbon microbeads and their application", *Tanso*, **241**(2010)10-14.
- 17) J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang: "Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes", *J. Power Sources*, **54**(1995)228-231.
- 18) T. Abe, T. Fukutsuka, S. Yamate, Y. Iriyama, M. Inaba, Z. Ogumi: "Lithium ion transfer at carbon thin film electrode/electrolyte interface", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **388**(2002)141-146.
- 19) I. Yamada, T. Abe, Y. Iriyama, Z. Ogumi: "Lithium-ion-transfer at LiMn_2O_4 thin film electrode prepared by pulsed laser deposition", *Electrochem. Commun.*, **5**(2003)502-505.
- 20) T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama, Z. Ogumi: "Solvated Li-ion transfer at interface between graphite and electrolyte", *J. Electrochem. Soc.*, **151**(2004)A1120-A1123.
- 21) Z. X. Shu, R. S. McMillan, J. J. Murray: "Electrochemical intercalation of lithium into graphite", *J. Electrochem. Soc.*, **140**(1993)922-927.
- 22) K. Takada, S. Nakano, T. Inada, A. Kajiyama, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe: "Compatibility of lithium ion conductive sulfide glass with carbon-lithium electrode", *J. Electrochem. Soc.*, **150**(2003)A274-A277.
- 23) J. R. Dahn, R. Fong, M. J. Spoon: "Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host", *Phys. Rev.*, **42**(1990)6424-6432.
- 24) F. Tuinstra, J. L. Koenig: "Raman spectrum of graphite", *J. Chem. Phys.*, **53**(1970)1126-1130.
- 25) M. Nakamizo, R. Kammereck, P. L. Walker, Jr: "Laser Raman studies on carbons", *Carbon*, **12**(1974)259-267.
- 26) M. Nakamizo, H. Honda, M. Inagaki: "Raman spectra of ground natural graphite", *Carbon*, **16**(1978)281-283.
- 27) M. Inagaki, M. Shiraishi, M. Nakamizo: "Kokuenkado no hyouka", *Tanso*, **118**(1984)165-175.
- 28) M. Inaba, H. Yoshida, Z. Ogumi, T. Abe, Y. Muzutani, M. Asano: "In situ Raman study of electrochemical Li intercalation into graphite", *J. Electrochem. Soc.*, **142**(1995)20-26.
- 29) M. Tachez, J. P. Malugani, R. Mercier, G. Robert: "Ionic conductivity of and phase transition in lithium thiophosphate Li_3PS_4 ", *Solid State Ionics*, **14**(1984)181-185.