研究論文

銅シェブレル相と硫黄の混合物を正極活物質として用いたリチウム-硫黄全固体電池の特性

木下 俊二, 町田 信也, 重松 利彦

甲南大学理工学部, 〒 658-8501 神戸市東灘区岡本 8-9-1.

Electrochemical Property of the Composites Composed of Copper Chevrel Phase and Sulfur as Positive Electrode Materials for All-Solid-State Lithium-Sulfur Battery

Shunji KINOSHITA, Nobuya MACHIDA and Toshihiko SHIGEMATSU

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

Received September 11, 2014

ABSTRACT

A composite of copper chevrel phase ($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$) and sulfur was investigated as positive electrode materials for all-solid-state lithium-sulfur batteries with an inorganic solid electrolyte (amorphous Li_3PS_4). The composites of $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and sulfur in various mole ratios ($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8} : \text{S} = 1 : 1$ to $1 : 20$) showed high specific capacities in the range of 200 to 480 mAhg^{-1} , which was calculated on the base of the total weights of the composites. Those capacities were two to three times larger than that of the $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$. The reaction mechanisms of the composite as cathode materials were investigated during the discharge process. First of all, only the mixing of $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ with sulfur caused a structural change of the chevrel phase (type 1) into type 1' phase and a formation of copper sulfide (CuS). In the initial stage of the discharge process, lithium ions were electrochemically inserted into the type 1' phase and CuS . The Li^+ insertion into the CuS formed Li_xCuS phase. The newly formed Li_xCuS continuously reacted with elemental sulfur and changed into CuS and Li_2S . This reaction was not electrochemical reaction, however, the generated CuS would be able to electrochemically react with farther lithium ions. This process caused the large electrochemical capacity of the composites. An all-solid-state battery with the composite of $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and sulfur (1 : 7 in mole ratio) showed high specific capacity more than 250 mAhg^{-1} and the capacity was retained even after 30 discharge-charge cycles at 25 °C.

KEY WORDS

sulfur, lithium battery, all-solid-state battery, lithium-sulfur battery, copper chevrel phase

1 緒 言

近年, 電気自動車や家庭用蓄電等の用途に向けた高エネルギー密度を有する蓄電デバイスとして, リチウムイオン二次電池が注目されている^{1,2)}. 現在, 市販されているリチウムイオン二次電池の正極活物質には, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ などの層状岩塩型酸化物が用いられている. しかし, これら材料の電気化学容量は, 150~200 mAhg^{-1} にとどまっている. リチウムイオン二次電池のエネルギー密度をさらに向上させるために, さらに高い電気化学容量を有する電極活物質の開発が望まれている.

一方, リチウム-硫黄電池 (Li-S) は, 正極活物質として用いる硫黄の理論容量が 1672 mAhg^{-1} と大きいことから, 高いエネルギー密度を実現できる可能性を秘めた次世代型リチウ

ムイオン二次電池として注目される³⁻¹²⁾. しかしながら, 電解質溶液を用いた電池の正極活物質として硫黄を使用した場合, 充放電を繰り返すと, 急速に電気化学容量が低下することが知られている. これは, 放電時に Li と S が反応して生成する Li_2S_x (リチウムポリサルファイド) が電解質溶液中へ溶解するために引き起こされると考えられている. すなわち, 溶解した Li_2S_x が電解質溶液中を拡散し, 対極である負極側において電気化学反応に寄与し, 充電反応を阻害するため, 急激な充放電容量の劣化が引き起こされる⁵⁻¹²⁾.

近年, リチウムイオン二次電池の電解質溶液を無機系固体電解質に置き換えた全固体リチウム-硫黄電池が報告された¹³⁻²⁴⁾. 硫黄を全固体リチウム電池の正極材料に用いた場合, 放電時に生成する Li_2S_x は固体電解質中に溶解することがな

い。このため、固体電解質を用いた全固体電池では、硫黄が良好な電極材料として機能することが期待される。

一方、硫黄は電子伝導性が乏しい物質であるため、炭素材料や金属材料と複合化し、電子伝導性を付与することが試みられてきた¹³⁻²⁸⁾。我々は、硫黄を正極活物質として機能させる触媒として、高い電子伝導性を有するとともに、硫黄との反応性が高い金属銅や硫化銅(CuS)の適用を試みた。その結果、硫黄と金属銅の混合物を正極活物質に用いた全固体リチウム-硫黄電池において、添加した金属銅が硫黄と反応し、硫化銅(CuS)を生成すること、さらに生成したCuSが活物質として機能することで、1000 mAhg⁻¹以上の高い電気化学容量が得られることを報告した^{18,19)}。この場合、放電反応中に生成する還元された銅が未反応の硫黄と反応することで、銅が硫黄を電極活物質として機能させるための触媒として働いていることを報告している^{18,19)}。

一方、高い電子伝導性示す銅化合物として、銅シェブレル相(Cu_xMo₆S_{8-y})が知られている。銅シェブレル相は、S₈が作る立方体の面心位置にMoが位置するMo₆S₈クラスターを基本骨格とし、このMo₆S₈クラスターが三方晶的にわずかに歪んだ単純立方格子を構成する。また、8個のMo₆S₈クラスターにより構成される立方体には大きな空隙が存在し、この空隙は、菱面体の3つの軸方向にチャンネルを形成している。また、Cuは原子半径が小さく、このチャンネルに存在する種々の隙間に位置することが可能である。このため、化学組成をCu_xMo₆S_{8-y}と表した際、Xの値が1~4の組成範囲で固溶体を得られる。また、銅シェブレル相は、通常の圧力条件下においては、硫黄が幾分欠損した構造が安定であり、y=0.2の化学組成、すなわちCu_xMo₆S_{7.8}が安定相として知られている²⁹⁻³⁵⁾。

銅シェブレル相(Cu₂Mo₆S_{7.8})は、電解質溶液を用いた電池において正極活物質として機能することがTakedaらにより報告された³⁵⁾。この銅シェブレル相を用いた電池では、放電過程において、その構造中にLi⁺イオンが挿入されるとともに、金属銅が析出する反応が進行する。

前述のように、銅シェブレル相は、高い電子伝導性を有し、かつ電解質溶液を用いた電池において正極活物質として機能することから、全固体リチウム電池の正極活物質への応用が検討された³⁶⁻³⁸⁾。Nagaoらは、作用極に銅シェブレル相(Cu_xMo₆S_{8-y})、対極にインジウム-リチウム合金を用いた全固体リチウム電池について報告した。彼らは、この電池を120℃という高温で作動させた場合、12.8 mAcm⁻² (20℃)の高い電流密度においても1.8 V~0.5 Vの電圧範囲で約200 mAhg⁻¹の放電容量を示すこと、また良好な充放電サイクル特性を示すことを報告している³⁷⁾。

我々は、銅シェブレル相の高い電子伝導性、ならびに放電反応に伴う金属銅の析出反応に注目した。放電反応時に銅シェブレル相から吐き出され、電極中に析出する金属銅は、単体の硫黄を正極活物質として機能させるための触媒として利用することが可能であると考えられる。すなわち、銅シェブレル相と単体硫黄の混合物を正極活物質として利用した場

合、銅シェブレル相の高い電子伝導性を活かした電極複合体が得られるとともに、単体硫黄の持つ大きな電気化学容量を有効に利用できる可能性がある。

本研究では、銅シェブレル相と単体硫黄の混合物を正極活物質として用いた全固体リチウム-硫黄電池を試作し、充放電過程における反応メカニズムを検討するとともに銅シェブレル相から供給される銅の触媒効果について考察した。

2 実験方法

2.1 銅シェブレル相(Cu₂Mo₆S_{7.8})の合成

全固体リチウム-硫黄電池の正極活物質として、銅シェブレル相(Cu₂Mo₆S_{7.8})と単体硫黄の混合粉末を用いた。銅シェブレル相(Cu₂Mo₆S_{7.8})の合成は、出発原料として、銅粉末(和光純薬工業株式会社製, 99.9%), モリブデン粉末(和光純薬工業社製, 99.9%), 硫黄粉末(和光純薬工業社製, 99.9%)を用いた。これら原料を全量3gになるよう、銅粉末0.40g, モリブデン粉末1.81g, 硫黄粉末0.787g (Cu:Mo:S=2.0:6.0:7.8 mole ratio)を秤量し、メノウ乳鉢で混合した。得られた混合物を直径10 mmφの円形状に加圧成形した後、石英管に入れ真空脱気した後、封止した。真空封入した試料を873 Kで24時間熱処理した後、1273 Kで72時間熱処理することで、銅シェブレル相(Cu₂Mo₆S_{7.8})を合成した。得られた銅シェブレル相は、X線回折測定により同定した。X線回折測定には、リガク社製RINT-2000を用い、X線源としてCu-Kα線(50 kV, 200 mA)を使用した。

2.2 銅シェブレル相と単体硫黄との混合正極活物質の作製

正極活物質として用いる銅シェブレル相(Cu₂Mo₆S_{7.8})と単体硫黄の混合正極活物質は、先に合成した銅シェブレル相(Cu₂Mo₆S_{7.8})と硫黄粉末(和光純薬工業社製, 99.9%)を種々のモル比で秤量した後、メノウ乳鉢で混合して作製した。このとき、銅シェブレル相と単体硫黄のモル比は、シェブレル相を1としたとき、単体硫黄を1, 5, 7, 15, および20の割合とした。作製した混合物は、X線回折測定により同定した。この混合物を全固体リチウム電池の正極活物質として用いた。

2.3 電気化学的特性と充放電メカニズムの検討

全固体電池の固体電解質には、メカニカルミリング法により作製したLi₃PS₄非晶質体(a-Li₃PS₄)を用いた。このLi₃PS₄非晶質体は、室温で2.0×10⁻⁴ Scm⁻¹のリチウムイオン伝導性を示す^{39,40)}。作用極として、銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた場合、あるいは銅シェブレル相と単体硫黄の混合物を正極活物質として用いた場合について検討した。これらの活物質と硫化物系固体電解質(a-Li₃PS₄)ならびに電子伝導性材料としてアセチレンブラックを59:39:2 (wt%)の割合で混合した正極合剤を作用極として使用した。対極には、メカニカルミリング法により作製したLi_{4.4}Si準安定相合金を使用した^{41,42)}。

作製した全固体リチウム電池の概略図をFig. 1に示す。ここで、試験電池には、ポリエチレン製のダイとSUS-316製のパンチを用いた。全固体電池の作製手順は以下に示す通りで

Fig. 1 A Schematic diagram of an all-solid-state test cell with a positive electrode composite containing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and sulfur.

ある。内径 10 mm ϕ のポリエチレン製のダイの中に固体電解質 ($\text{a-Li}_3\text{PS}_4$) を入れ、直径 10 mm ϕ の SUS-316 製のパンチを用いて 250 MPa で加圧した。固体電解質の単位面積当たりの充填量は 50 mgcm^{-2} である。さらに、複合化した正極合剤、ならびに、負極材料として用いるリチウムシリサイド合金 ($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$) を Fig. 1 に示したように、固体電解質で隔てたポリエチレン製のダイの中に仕込み、それぞれ 200 MPa で加圧した。ここで、正極合剤ならびに負極材料の単位面積当たりの充填量は、それぞれ 9.7 mgcm^{-2} ならびに 31.8 mgcm^{-2} である。電池作製の操作は全て Ar ガス雰囲気中のグローブボックス内で行った。また、SUS-316 製のパンチをそのまま電極リードとして用いた。このようにして作製した電池について、電流密度 $64 \mu\text{Acm}^{-2}$ (11 mA g^{-1} ; $0.03 \text{ C} \sim 0.07 \text{ C}$)、打ち切り電圧 $0.3 \sim 2.6 \text{ V}$ 、 25°C の条件下で、定電流充放電測定を行った。充放電測定には、北斗電工社製 HJR-110mSM6 を用いた。

この全固体電池について、充放電反応のメカニズムを検討するために、種々の放電および充電深度で反応を停止させた全固体試験電池を準備し、これから取り出した正極合剤について X 線回折測定を行った。X 線回折測定は、電池から取り出した正極合剤を、ベリリウム窓を有する気密試料台に固定し、アルゴンガスとともに密閉して行った。

また、正極合剤について、その放電前後における形態変化を検討するため、走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社, JSM-6340F) による観察を行った。観察条件として加速電圧 2.0 kV 、エミッション電流 $12 \mu\text{A}$ を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 銅シェブレル相と単体硫黄との混合物中に生成した相の同定

合成した銅シェブレル相 ($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$) および硫黄単体と銅シェブレル相の混合正極活物質について、X 線回折測定による結晶相の同定を行った。銅シェブレル相の X 線回折パターン

Fig. 2 XRD patterns; (a) $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$, (b) sulfur, and (c) composite of $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and sulfur in the mole fraction of 1 : 7.

を Fig. 2 (a) に示す。また、銅シェブレル相と単体硫黄を 1 : 7 のモル比で混合した試料の X 線回折図を Fig. 2 (c) に示した。Fig. 2 (b) には、参考のために、単体硫黄 (斜方晶) の X 線回折パターンを示している。図中の○印は銅シェブレル相の Type 1 相に帰属される回折線を示し、▼印は単体硫黄 (斜方晶) に帰属される回折線を示している。これより、今回合成した銅シェブレル相は Type 1 に帰属にできることがわかる。一方、合成した銅シェブレル相 (Type 1 相) に単体硫黄を混合した試料 (Fig. 2 (c)) では、合成直後の銅シェブレル相と比べ、構造が幾分変化した銅シェブレル相 (Type 1') と単体硫黄の回折線に加えて、◆印を付した硫化銅 (CuS) に帰属される回折線が観測された。この Type 1' 相の回折線には◎印を付して Fig. 2 (c) に示している。この結果より、銅シェブレル相 (Type 1) は単体硫黄 (斜方晶) と混合されると、銅シェブレル相から銅イオンが掃き出され、銅シェブレル相 Type 1' ($\text{Cu}_{2-y}\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$) へと結晶構造が変化していることがわかる。さらに、このような銅シェブレル相の構造変化が起こるとともに、シェブレル相から掃き出された銅イオンが混合物中の単体硫黄と反応し、硫化銅 (CuS) が生成されたと考えられる。すなわち、単体硫黄と銅シェブレル相を、単に乳鉢で混合することにより、電気化学反応が関与することなく、(1) 式で表される反応が進行した。このように、正極活物質として用いる混合物は、銅シェ

ブレ相(Type 1' 結晶相), 硫化銅結晶, および単体硫黄で構成されていることになる。

3.2 銅シェブレ相と単体硫黄との混合物を正極活物質として用いた電池の初期充放電特性

銅シェブレ相と単体硫黄との混合物を正極とした全固体リチウム-硫黄電池を試作し, その初期充放電特性について検討した。Fig. 3 に試作した電池の初期充放電曲線を示す。ここでは, 銅シェブレ相 1 mol に対し, 単体硫黄を 1~20 mol の範囲で混合割合を変化させた混合正極活物質を用いた。Table 1 に作製した正極剤に混合されている単体硫黄, 銅シェブレ相, アセチレンブラック, 固体電解質の質量割合を示す。ここで, Fig. 3 (b) は銅シェブレ相 1 mol に対し, 単体硫黄を 1 mol 混合したものをを用いた電池の初期充放電曲線であり, Fig. 3 (c)~(f) は, それぞれ, 硫黄を (c) 5 mol, (d) 7 mol, (e) 15 mol, ならびに (f) 20 mol の割合で混合した正極活

Fig. 3 The first discharge-charge cycle curves of the all-solid-state cells with positive electrode composites containing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and sulfur in various mole ratios; (a) without sulfur, (b) $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8} : \text{S} = 1 : 1$, (c) $= 1 : 5$, (d) $= 1 : 7$, (e) $= 1 : 15$ and (f) $= 1 : 20$.

Table 1 The component fractions (wt%) of the positive-electrode composites of sulfur, $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$, acetylene black and a- Li_3PS_4 .

$\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8} : \text{S}$	$\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$	Sulfur	A. B.	Solid electrolyte (a- Li_3PS_4)
[mole ratio]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]
(a) Without sulfur	59.0	0	2.0	39.0
(b) 1 : 1	57.0	2.0	2.0	39.0
(c) 1 : 5	50.5	8.5	2.0	39.0
(d) 1 : 7	47.7	11.3	2.0	39.0
(e) 1 : 15	39.2	19.8	2.0	39.0
(f) 1 : 20	35.3	23.7	2.0	39.0

物質を用いた全固体電池の初期充放電曲線である。また, 比較のために, 銅シェブレ相のみを正極活物質として用いた電池の充放電曲線を Fig. 3 (a) として示した。図中, 縦軸は電池電圧を示しており, 横軸には正極活物質として用いた混合物 1 g 当たりの電気化学容量を示した。すなわち, (a) は試験電池に充填した銅シェブレ相 1 g 当たりの電気化学容量を, (b)~(f) については, それぞれの試験電池に充填した銅シェブレ相と単体硫黄の混合物 1 g 当たりの電気化学容量を示している。また, 電池の試験条件は, $64 \mu\text{Acm}^{-2}$ (11 mAhg^{-1}) の定電流条件とし, 打ち切り電圧を $0.3 \sim 2.6 \text{ V}$ に設定している。

銅シェブレ相のみを正極活物質として用いた場合, 初期放電容量として 157 mAhg^{-1} , 初期充電容量として 153 mAhg^{-1} の値を示した。この銅シェブレ相のみを正極活物質として用いた全固体電池 (Fig. 3 (a)) と比べ, 銅シェブレ相と単体硫黄の混合物を正極活物質として用いた全固体電池では, その混合割合に拘わらず, 全ての電池において初期放電容量が増加した。この結果は, 銅シェブレ相と単体硫黄の混合正極活物においては, 混合物中の単体硫黄が正極活物質として充放電反応に寄与していることを示している。

銅シェブレ相 1 mol に対し, 単体硫黄を (b) 1 mol, (c) 5 mol, (d) 7 mol, (e) 15 mol, (f) 20 mol の割合で混合した試料を正極活物質として用いた電池の初期充放電容量を Table 2 に示す。銅シェブレ相と単体硫黄との混合物を正極活物質として用いた場合, 銅シェブレ相のみを正極活物質として用いた電池と比べて, 全ての電池において初期放電容量が増加していた。特に, 銅シェブレ相 1 mol に対し, 単体硫黄を 15 mol の割合で混合したものでは, 初期放電容量が 494 mAhg^{-1} , 初期充電容量が 376 mAhg^{-1} と最も大きな値を示した。この充放電容量は, 銅シェブレ相のみを用いた電池と比べ, 2 倍以上の値である。

一方, 銅シェブレ相 1 mol に対し, 単体硫黄 20 mol の割合で混合した場合, 初期放電容量が 420 mAhg^{-1} , 初期充電容量が 154 mAhg^{-1} となり, 充放電容量が低下した。Table 1 に示

Table 2 The first discharge and charge capacities of the all-solid-state lithium-sulfur test cells with the composites. The composites contained sulfur and $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ in various mole ratios; (a) without sulfur, (b) $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8} : \text{S} = 1 : 1$, (c) $= 1 : 5$, (d) $= 1 : 7$, (e) $= 1 : 15$ and (f) $= 1 : 20$.

$\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8} : \text{S}$	Discharge capacity	Charge capacity
[mole ratio]	[mAhg ⁻¹]	[mAhg ⁻¹]
(a) Without sulfur	157	153
(b) 1 : 1	199	209
(c) 1 : 5	230	236
(d) 1 : 7	305	244
(e) 1 : 15	494	376
(f) 1 : 20	420	154

すように、混合物中の硫黄含有量を増加させた場合、混合物中の銅シェブレル相の相対的な含有量は減少することとなる。このため、銅シェブレル相と単体硫黄の混合割合が1:20である混合正極活物質を用いた全固体電池では、混合物中の硫黄を正極活物質として十分に機能させるために必要となる銅シェブレル相の量が不足し、放電容量が減少したものと考えられる。

このことは、今回作製した混合正極活物質において、銅シェブレル相の存在が単体硫黄を活物質として機能させるための触媒として働いていることを示唆している。

3.3 充放電メカニズム

3.3.1 銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた全固体電池の充放電メカニズム

3.1節および3.2節で、銅シェブレル相が単体硫黄を全固体電池の正極活物質として機能させる触媒として働くことを示した。ここでは、その反応メカニズムを考える基礎として、銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた全固体電池の充放電メカニズムについて検討した。

電解質溶液を用いた電池の正極活物質として銅シェブレル相を用いた場合、銅シェブレル相の放電反応は、(1)~(3)式に示す3段階で進行することがTakedaらにより報告されている³²⁾。

(2)

(3)

(4)

電解質溶液を用いた電池では、放電反応が進行するとともに、銅シェブレル相中に Li^+ イオンが挿入され、銅シェブレル相の格子が幾分伸張した結晶相となる。銅シェブレル相中への Li^+ イオンの挿入量が0~2.0 molの領域においては、銅シェブレル相は合成直後の構造(Type 1相)を保持したまま反応が進み、このときの金属リチウムに対する電池電圧は1.7 V付近を示す((2)式)。放電反応がさらに進行し、 Li^+ イオンの挿入量が2.0~4.0 molの領域となると、結晶相がType 1からType 2へと変化するとともに、金属銅が析出し始める。この反応は、金属リチウムに対し1.5 V付近の電池電圧で進行する((3)式)。 Li^+ イオン挿入量が4.0~6.0 molの領域では、金属リチウムに対し1.0 V近傍で放電反応が進み、銅シェブレル相(Type 2相)中へ Li^+ イオンがさらに挿入されるとともに金属銅がさらに析出する反応が進行する((4)式)。

銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた場合、全固体電池においても、電解質溶液を用いた電池と同様のメカニズムで放電反応が進行していると予想される。このことを確

認するため、銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた全固体電池の放電および充電途中で試験電池を分解し、取り出した電極についてX線回折測定を行った。

Fig. 4に銅シェブレル相($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$)のみを正極として用いた全固体電池について、放電および充電における種々の反応深度で試験電池を分解し、その電極についてX線回折測定を行った結果を示す。Fig. 4(a)に、この全固体電池の充放電曲線を示し、Fig. 4(b)には充放電曲線上に記したA~Gの各点において電気化学反応を停止し、試験電池から取り出した電極についてのX線回折測定を行った結果を示している。

Fig. 4 (a) The first discharge-charge curve of the test cell with the $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ electrode.

Fig. 4 (b) The XRD patterns of the $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ electrode that has been discharged and/or charged up to the points A to G on the discharge-charge curves shown in the Fig. 4 (a).

④点は、電気化学反応が全く進行していない状態の試料であり、全ての回折線は銅シェブレル相Type 1結晶相(○印)に帰属できる。その後、③点(約1.5 V)まで放電反応を進行させた試料では、Type 1相に帰属される回折線がわずかに残存しているものの、大部分のシェブレル相がType 2相(●印)に変化するとともに、金属銅(□印)に帰属される回折線がわずかに観測された。③点(約1.2 V)まで放電した試料では、銅シェブレル相に帰属される全ての回折線がType 2相に変化するとともに、金属銅に帰属される回折線の強度が強くなった。さらに放電末である①点(0.3 V)の試料においては、銅シェブレル相のType 2相が観測されるとともに、③点と比べて金属銅の回折線強度が高くなっていることが観測された。

これら放電深度の異なる④~①点のX線回折パターンの変化から、銅シェブレル相のみを正極活性物質として用いた全固体電池においても、Takedaらが報告している電解質溶液を用いた電池とほぼ同様のメカニズム、すなわち(2)~(4)式で示した反応式に従って放電反応が進行しているものと考えられる。

次に充電過程について考える。⑧点(約1.7 V)まで充電した試料では、銅シェブレル相はType 2相の構造を維持し、金属銅の回折線強度が減少していた。さらに充電を進めた⑨点(約2.0 V)において、Type 2の銅シェブレル相($\text{Li}_{(4+x)}\text{Cu}_{(2-y)}\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$)と△印で示した新たな結晶相が観測された。また、金属銅に帰属される回折線の強度はさらに低下している。この△印で示した新しい回折線は、銅シェブレル相のType 2'相に帰属できる。⑨点まで充電した試料では、主にType 2'に帰属される銅シェブレル相とわずかに残存するType 2相に帰属される回折線が観測された。

これら充電深度の異なる⑧~④点のX線回折パターンの結果から、充電反応に伴い、銅シェブレル相のType 2相から Li^+ イオンが引き抜かれる反応において、シェブレル相は元のType 1相に戻ることなく、新たなType 2'相へと変化することがわかった。これは、放電反応において析出した金属銅がシェブレル相内に完全に戻らないためと考えられる。銅シェブレル相のみを正極活性物質とした全固体電池においては、2サイクル目以降、シェブレル相のType 2'とType 2の結晶相の間で Li^+ イオンの挿入・脱離が繰り返され、充放電反応が進行していた。

3.3.2 銅シェブレル相と単体硫黄との混合物を正極活性物質として用いた全固体電池における充放電メカニズム

銅シェブレル相($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ 相)と単体硫黄との混合物を正極活性物質とした全固体電池の充放電メカニズムについて検討した。ここでは、代表的な例として、銅シェブレル相1 molに対し、単体硫黄を7 molの割合で混合した正極活性物質について検討した。この正極活性物質を用いた全固体電池は、初期放電容量が 305 mAhg^{-1} 、初期充電容量が 244 mAhg^{-1} であり、本検討で作製した電池の中で、比較的大きな充放電容量を示すとともに、高い初期充放電効率を示したため、この混合正極活性物質を取り上げることにした。

Fig. 5に、この混合正極活性物質($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8} : \text{S} = 1 : 7$ in mole ratio)を用いた全固体電池について、種々の放電および充電深度で試験電池を分解し、X線回折測定を行った結果を示す。Fig. 5 (a)に全固体電池の初期充放電曲線を示し、Fig. 5 (b)には充放電曲線上に記した④~⑨点(放電過程)、および⑧~⑨点(充電過程)において電気化学反応を停止し、試験電池から取り出した電極について測定したX線回折パターンを示す。

図中の④点は、放電反応を開始する前の電極であり、すなわち銅シェブレル相と単体硫黄を乳鉢で混合しただけのものに対応している。この電極のX線回折パターンは、Fig. 2において考察したものと同様であり、○印で示した銅シェブレル

Fig. 5 (a) The first discharge-charge curve of the test cell with the composite electrode containing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and S in the mole ratio of 1 : 7.

Fig. 5 (b) The XRD patterns of the composite electrode that has been discharged and/or charged up to the points ④ to ⑨ on the discharge-charge curves shown in the Fig. 5 (a).

相の Type 1' 結晶相 ($\text{Cu}_{2-y}\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$), ▼印で示した単体硫黄 (斜方晶), ならびに◆印で示した硫化銅 (CuS) に帰属される回折線が観測される。

次に 1.7 V 付近のプラトー領域に対応する ⑧ 点の試料では, 銅シェブレル相 (Type 1' 結晶相), 単体硫黄, 硫化銅の回折線に加えて, 新たに硫化リチウム (☆印) の回折線が観測された。また, この ⑧ 点における回折図では, 放電前である ④ 点の試料と比べ, 単体硫黄の回折線強度が減少していた。銅シェブレル相については, $30^\circ \sim 50^\circ$ 領域の回折ピークが若干シフトしているが, 基本的には Type 1' の構造を維持している。

1.5 V 付近のプラトー領域に対応する ⑨ 点の試料では, 単体硫黄の回折線強度がさらに減少するとともに, 硫化リチウムの回折線の強度が強くなっている。銅シェブレル相については, ⑨ 点の回折図と比べ, 大きな変化は見られず, Type 1' 結晶相を維持している。さらに放電深度の深い ⑩ 点 (1.0 V 付近) の試料においては, 単体硫黄に帰属される回折線は完全に消失し, 硫化リチウムに帰属される回折線強度がさらに強くなった。また, ⑩ 点で観測された銅シェブレル相の回折線は, ④~⑨ 点の Type 1' 相とは異なる結晶相に変化していた。3.3.1 節で検討した銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた全固体電池の充放電メカニズムと併せて考えると, この新たに生成した結晶相は, $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ ($2.0 < x < 6.0$) に対応する銅シェブレルの Type 2 結晶相 (●印) であると推定できる。放電末に対応する ⑩ 点 (0.3 V) の試料では, 硫化リチウム (☆印) と銅シェブレルの Type 2 相 (●印), ならびに硫化銅 (◆印) の回折線が観測されるが, 金属銅に帰属される回折線は現れていない。また, ⑩ 点における硫化銅に帰属される回折線強度を ④~⑩ 点における回折パターンと比較すると, 硫化銅の回折線強度が低下していることがわかる。

放電過程に対応する ④~⑩ 点の X 線回折測定の結果から, 銅シェブレル相と単体硫黄との混合物を正極活物質として用いた全固体電池では, Type 1' の銅シェブレル相 ($\text{Cu}_{2-y}\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ 相), 銅シェブレル相から掃き出された銅イオンと単体硫黄とが反応して生成した硫化銅 (CuS), ならびに未反応状態の単体硫黄 (S) の 3 つが活物質として放電反応に寄与している。ここで, これらの反応への寄与は 2 つの反応機構に大別できる。すなわち, 主に銅シェブレル相が関与している反応機構と主に硫化銅が関与する反応機構の 2 つである。それぞれの反応機構は, 次のように整理できる。

まず, 主に銅シェブレル相が関与する反応機構では, 1.8~1.5 V のプラトー領域において, (5) 式に示すように, Type 1' の銅シェブレル相へ Li^+ イオンが挿入される反応が進行する。

一方, 硫化銅が主に関与する反応機構については, 次のように考えている。我々は先に, 硫化銅と単体硫黄との電極複合体を用いた全固体電池において, この 1.8~1.5 V 領域における放電反応が (6) 式および (7) 式の 2 段階で進行することを報

告した¹⁷⁾。

すなわち, (6) 式で示したように, 硫化銅と Li^+ イオンが電気化学的に反応し, $\text{Li}_{x'}\text{CuS}$ が生成され, ここで生成した $\text{Li}_{x'}\text{CuS}$ が単体硫黄と (7) 式で示したように反応することで, 硫化銅と硫化リチウムを生成する。(7) 式で示した反応は電気化学的な反応ではないが, 単体硫黄を硫化銅へと変化させる反応であり, この反応により生成する硫化銅は, (6) 式に示した電気化学反応に寄与することが可能である。このように, 硫化銅を介して, 間接的に単体硫黄が活物質として機能する。

これらの反応を踏まえて, 銅シェブレル相と単体硫黄との混合物を活物質とする場合について考えると, 以下のように考察できる。

まず, 銅シェブレル相と単体硫黄とを混合するだけで, 3.1 節で述べたように, (1) 式に従って, Type 1' の銅シェブレル相 ($\text{Cu}_{2-y}\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ 相) と硫化銅 (CuS) が生成する。

電池電圧が 1.8~1.5 V の領域において, (5) 式に示したように Type 1' の銅シェブレル相中へ Li^+ イオンが挿入される反応が進行するとともに, (6) 式に示したように混合物中に生成している硫化銅が Li^+ イオンと電気化学的に反応し, $\text{Li}_{x'}\text{CuS}$ を形成すると考えられる。この $\text{Li}_{x'}\text{CuS}$ は混合正極活物質中に未反応で残存している単体硫黄と (7) 式に示したように反応し, 硫化リチウム (Li_2S) が析出するとともに, 再び硫化銅 (CuS) を生成する。Fig. 5 (b) に示した X 線回折測定の結果は, 1.8~1.5 V 領域における放電過程において, (6) 式ならびに (7) 式で示した反応が協奏的に進行していると考えられる。

このように, 電池電圧が 1.8~1.5 V の領域において, (5) 式に記した銅シェブレル相が主に関与する機構と (6)~(7) 式に記した硫化銅が主に関与する機構が, 協奏的に反応に寄与しているものと考えられる。

さらに, 電池電圧が 1.0~0.3 V の領域においても, 銅シェブレル相が関与する反応機構と硫化銅が関与する反応機構が働いていると考えられる。すなわち, 銅シェブレル相が関与する反応機構についてみると, ⑩ および ⑨ 点における X 線回折測定の結果より, Type 1' 相が Type 2 相に変化していることから, (8) 式に示すように Type 1' 結晶相に Li^+ イオンがさらに挿入されるとともに, 金属銅を析出する反応が進行していると考えられる。

また, 硫化銅が関与する反応機構については, Fig. 5 (b) に示した X 線回折測定の結果からは, 回折線の重なりが多いため, 詳細に検討することが困難であった。しかしながら, 我々は先に, 単体硫黄と硫化銅との電極複合体を用いた全固体電池について検討を行っている¹⁷⁾。これによると, この 1.0~0.3 V 領域における放電反応において, 以下に示す (9) 式および

(10) 式の反応が進行していることがわかっている¹⁷⁾。今回得られた、銅シェブレル相と単体硫黄との混合物を正極活物質とした全固体電池の放電曲線の形状や作動電圧から考えると、本検討の全固体電池においても以下に示す(9)式ならびに(10)式の反応が生じていると推定できる。

このように銅シェブレル相と硫黄の混合正極活物質の放電反応においては、銅シェブレル相が主に関与する反応機構と硫化銅が主に関与する反応機構の2つの反応機構が協奏的に寄与しており、電池電圧が1.8~1.5 Vのプラトー領域において、銅シェブレル相が主に関与する反応機構として(5)式に対応する反応が、また硫化銅が主に関与する反応機構として(6)式と(7)式に示した反応が進行していると考えられる。さらに電池電圧が1.0~0.3 Vのプラトー領域においては、銅シェブレル相が関与する反応機構として(8)式に示した反応が、また硫化銅が関与する反応機構として、(9)式と(10)式に示した反応が協奏的に寄与していると考えられる。

次に、Fig. 5 (b) の㊦~㊨で示した充電過程について考察する。充電過程である㊦~㊨点のX線回折結果をみると、㊦点の試料では銅シェブレル相のType 2相(●印)、硫化銅(◆印)、硫化リチウム(☆印)の回折線が観測されている。さらに充電反応が進行した㊧点においては、銅シェブレル相に帰属できる回折線が大きく変化しており、シェブレル相の構造が変化していることがわかる。さらに、硫化リチウムの回折線強度が減少しているとともに、単体硫黄に帰属される回折線がわずかに観測されている。ここで、㊧点において観測された銅シェブレル相の構造変化について考えると、新しく析出したシェブレル相は、3.2節のFig. 4 (b)で示した銅シェブレル相のみを正極とした全固体電池において㊧点で観測されたX線回折パターンとほぼ同じであることがわかる。この結果から、㊧点における銅シェブレル相の構造は、Type 2'相(△印)に帰属できると考えられる。また、充電末の㊨点では、硫化リチウムに帰属できる回折線がほぼ消失しており、銅シェブレル相のType 2'相(△印)が支配的に観測された。また、これに加えて、単体硫黄(▼印)および硫化銅(◆印)に帰属される回折線も現れている。

このようなFig. 5 (b)の㊦~㊨点におけるX線回折パターンの変化より、充電反応においては、基本的に(5)~(8)式の逆反応が進行しているものと考えられる。ただし、銅シェブレル相の構造が放電開始前の㊦点の状態(Type 1' 結晶相)に戻らず、Type 2'相に変化しているのは、銅シェブレル相のみを正極とした電池で観測された場合と同様に、放電反応によりシェブレル相から掃き出された銅イオンが、充電過程においてシェブレル相の構造中に完全には戻っていないためと考えられる。

銅シェブレル相と単体硫黄の混合物を正極活物質とした全固体電池の2サイクル目以降における充放電反応は、Li⁺の挿

入・脱離に伴い、銅シェブレル相のType 2'相とType 2相との間での構造変化が繰り返されるとともに、(6)式、(7)式、(9)式ならびに(10)式に示した反応が硫化銅と単体硫黄との間で進行するものと考えられる。ここでの銅シェブレルType 2'相とType 2相との間の変化は、銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた場合と同様である。

次に、放電反応に伴う電極の形態変化を検討するため、放電前後の電極についてSEM観察を行った。観察用試料には、単体硫黄1 molに対し銅シェブレル相を7 mol混合した試料を正極活物質として用い、固体電解質にa-Li₃PS₄、電子伝導性材料にはアセチレンブラックを用いた正極合剤を作製し、この合剤を200 MPaの圧力でペレット状に成形し、これを放電前の観察用試料とした。放電後の試料については、同様の試料を正極とした全固体電池を作製し、0.3 Vまで放電した電極を観察用の試料として用いた。

Fig. 6に銅シェブレル相と単体硫黄との混合物、ならびに銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた全固体電池について、放電前後における電極表面のSEM画像を示した。Fig. 6 (a)には、銅シェブレル相のみを正極活物質として用いた放電前の電極、(b)は同じ電池の放電後における電極のSEM画像である。この銅シェブレル相のみを正極活物質に用いた場合、放電前後において電極表面の形態に、ほぼ変化が見られなかった。

一方、Fig. 6 (c)に銅シェブレル相と単体硫黄との混合物を正極活物質として用いた電池の放電前の電極のSEM画像、(d)には、この電池の放電後における電極のSEM画像を示す。この銅シェブレル相と単体硫黄の混合正極活物質を用いた電池では、放電後の電極表面に、針状結晶が析出していることがわかる。この針状結晶は放電前の電極では観測されておらず、また、Fig. 5で示したX線回折測定の結果と併せて考えると、この針状結晶は放電反応により析出した硫化リチウム結晶(Li₂S)であると考えられる。このような、SEM観察の結果は、銅シェブレル相と単体硫黄との混合物を正極とした電池において、先に述べたように、銅シェブレル相が主に関与する反応機構と硫化銅が主に関与する反応機構の2つが協奏的に寄与して放電反応が進行していることを支持している。

以上のように、銅シェブレル相と硫黄の混合正極活物質の充放電反応においては、主に銅シェブレル相が関与する反応と主に硫化銅が関与する反応の2つの反応機構が協奏的に寄与していると考えられる。また、硫化銅が関与する反応機構が生じる原因は、硫黄と銅シェブレル相を混合する際、ならびに銅シェブレル相中にLi⁺イオンが挿入される反応が進行する際に、銅シェブレル相から銅が吐き出されるためであると考えられる。このことから、単体硫黄を全固体リチウム-硫黄電池の正極活物質として機能させるための触媒として、銅シェブレル相が機能していると考えられる。

3.4 充放電サイクル特性

銅シェブレル相と単体硫黄をモル比1:7の割合で混合したものを正極活物質とした全固体電池について充放電を繰り返

Fig. 6 SEM images of composite electrodes containing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and S: (a) $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ electrode before discharge, (b) $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ electrode after discharge to 0.3 V, (c) the composite electrode containing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and S in the mole ratio 1 : 7 before discharge, (d) the composite electrode containing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and S in the mole ratio 1 : 7 after discharge to 0.3 V.

し行い、サイクル特性について検討した。この試験電池は、電流密度を $64 \mu\text{Acm}^{-2}$ (11 mA g^{-1} , 約 0.05 C), 充放電打ち切り電圧を $2.6 \sim 1.0 \text{ V}$ として評価を行った。このときの充放電曲線を Fig. 7 に示す。図の縦軸には電池電圧, 下の横軸には銅シェブレル相と単体硫黄との混合物 1 g 当たりの電気化学容量を示している。さらに、上の横軸には、この試験電池において、充放電反応に寄与した電子の割合を示している。すなわち、単体硫黄および銅シェブレル相と理論的に反応可能な電子数に対して、実際に反応した電子の割合を算出したものである。ここでは、単体硫黄では硫黄 1 mol に対して最大で 2 mol の電子と反応することが可能であり、また銅シェブレル相 ($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ 相) においては、打ち切り電圧を考慮すると、銅シェブレル相 1 mol に対して最大で 4 mol の電子と反応することが可能であるとして、理論値を算出した。また、参考として、混合物中の銅シェブレル相のみが充放電反応に寄与していると仮定した場合に、混合正極活物質の全量に対して 1 mol の銅シェブレル相と反応できる電子の割合を破線で示した。すなわち、混合正極活物質中の単体硫黄が全く充放電反応に寄与せず、銅シェブレル相のみが活物質として働いた場合に反応できる電子数を示している。

今回作製した全固体電池は、1 回目の放電で 261 mAhg^{-1} の電気化学容量を示し、充電容量で約 250 mAhg^{-1} の値を示した。このように、1 回目の充放電において不可逆容量がほとんど見られず、優れた充放電特性を示した。また、この全固体電池では、充放電反応に寄与した電子の割合が理論値に

Fig. 7 The discharge-charge cycle curves of the all-solid-state test cell with the composite electrode containing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and S in the mole ratio 1 : 7. The discharge-charge cycle test was carried out under a constant current density of $64 \mu\text{Acm}^{-2}$ with the cut-off voltage range of 2.6 to 1.0 V at 25°C .

して 7 割近い値を示していることから、この混合物は、活物質としての利用率が高いことがわかる。この全固体リチウム—硫黄電池は、2 サイクル目以降も電気化学容量がほとんど劣化することなく充放電反応が進行している。

この全固体リチウム—硫黄電池の充放電サイクルに伴う充放電容量の変化を Fig. 8 (a) に示す。図の縦軸には、銅シェブレル相と単体硫黄の混合物 1 g 当たりの電気化学容量を示しており、図中に放電容量を○印、充電容量を●印で記した。1 回

Fig. 8 (a) The cycle dependences of the discharge and charge capacities of the test cell with the composite electrode containing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and S in the mole ratio 1 : 7. The discharge-charge cycle test was carried out under a constant current density of $64 \mu\text{Acm}^{-2}$ with the cut-off voltage range of 2.6 to 1.0 V at 25°C .

Fig. 8 (b) The cycle dependence of the discharge-charge efficiency of the test cell with the composite electrode containing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ and S in the mole ratio 1 : 7.

目の充放電において約 250 mAhg^{-1} の電気化学容量が得られており、その後30回の充放電繰り返しを行った場合においても、ほとんど容量劣化が見られず、ほぼ一定の電気化学容量を維持していた。

この全固体リチウム-硫黄電池の充放電容量から算出した充放電効率をFig. 8 (b)に示す。この電池は、1サイクル目から、ほぼ100%の充放電効率を示しており、その後、30回の充放電を繰り返した場合でも、ほぼ100%の値で推移した。

以上のように、銅シェブレル相と単体硫黄の混合物は、全固体リチウム-硫黄電池の正極活物質として、単位重量当たりの電気化学容量が銅シェブレル相の2倍以上の値を示すとともに、比較的安定した充放電サイクル特性を示すことが明らかとなった。

従来のカーボネート系やエーテル系の電解質溶液を用いたリチウム-硫黄電池の場合、数回の充放電サイクルで容量維持率が50%以下まで低下する²⁾。この充放電サイクルに伴う容量劣化は、放電時に硫黄と Li^+ イオンが反応することによ

り生成するリチウムポリサルファイドが電解質溶液に溶解することに起因している。このことを考え併せると、本検討における銅シェブレル相と単体硫黄の混合物を用いた全固体リチウム-硫黄電池は、カーボネート系やエーテル系の一般的な電解質溶液を用いたリチウム-硫黄電池と比べて、安定した充放電特性が得られている。このように、全固体リチウム-硫黄電池においては、電解質溶液の代わりに固体電解質を用いているため、放電過程で生成する Li_2S_x の溶解が生じないこと、ならびに銅シェブレル相が高い電子伝導性を保持しているため、安定したサイクル特性が得られたものと考えられる。

4 ま と め

単体硫黄を全固体型リチウム-硫黄電池の正極活物質として機能させるために、銅シェブレル相($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$)から吐き出される銅を触媒として用いた全固体リチウム-硫黄電池の特性について検討した。評価用の全固体リチウム-硫黄電池の正極には、銅シェブレル相と単体硫黄を種々のモル比で混合したものを混合正極活物質とし、これに固体電解質(a- Li_3PS_4)と電子伝導性材料としてアセチレンブラックを混合した合剤を用いた。また、負極には $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 準安定相合金を用いた。本検討の全固体試験電池に用いた混合正極活物質は、銅シェブレル相1 molに対して、単体硫黄を1 mol, 5 mol, 7 mol, 15 molおよび20 molの割合で混合したものである。これら混合正極活物質を用いた全固体電池を評価した結果、以下に示す知見が得られた。

- (1) 銅シェブレル相と単体硫黄との混合正極活物質を用いた全固体リチウム-硫黄電池は、銅シェブレル相のみを正極とした電池と比べ、銅シェブレル相と単体硫黄との混合割合に係わらず、初期放電容量が増加した。これら試験電池の中でも、銅シェブレル相1 molに対し、単体硫黄を15 mol混合した試料が最も大きな充放電容量を示し、その値は、初期放電容量が 494 mAhg^{-1} 、充電容量が 376 mAhg^{-1} であった。
- (2) 銅シェブレル相($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$)のみを正極活物質として用いた全固体リチウム-硫黄電池の放電過程について検討したところ、銅シェブレル相に Li^+ イオンが挿入される電気化学反応に伴い、銅シェブレル相の構造がType 1からType 2結晶相へ変化するとともに、金属銅が析出することがわかった。この結果から、銅シェブレル相を正極活物質として用いた全固体電池においても、Takedaらにより報告されている電解質溶液を用いた電池³⁵⁾と、ほぼ同様のメカニズムで反応が進行することが確認された。また、Type 2結晶相から Li^+ イオンを引き抜いた際には、Type 1相へは戻らずType 2'相を生成することが明らかになった。
- (3) 銅シェブレル相と単体硫黄との混合正極活物質において、乳鉢による混合のみを行うことで銅シェブレル相から銅イオンが掃き出され、掃き出された銅イオンと混合物中の単体硫黄が反応し、硫化銅が生成するとともに銅シェ

ブレル相が合成直後のType 1結晶相からType 1'結晶相へと変化することが明らかになった。

- (4) この混合正極活物質を用いた全固体リチウム—硫黄電池の充放電反応について、種々の放電深度、充電深度における試験電極について、X線回折測定を行ったところ、銅シェブレル相への Li^+ 挿入反応、ならびに硫化銅と Li^+ イオンとの反応の2種類の反応が協奏的に起こっていることが示唆された。この反応が繰り返し起こることで、銅シェブレル相と単体硫黄との混合物を正極活物質として用いた全固体リチウム—硫黄電池において、高い充放電容量が得られたものと考えられる。

- (5) 銅シェブレル相 1 mol に対し、単体硫黄を 7 mol の割合で混合した試料を正極活物質として用いた全固体電池について充放電サイクル特性を検討した。この電池は、初期放電容量として 261 mAhg^{-1} 、初期充電容量として 250 mAhg^{-1} を示した。その後 30 サイクル充放電を繰り返し行った場合でも、容量が劣化することなく安定した充放電特性を示し、2 サイクル目以降、充放電効率がほぼ 100% を示した。

本研究の結果から、銅シェブレル相と単体硫黄の混合正極活物質は、全固体リチウム電池用の活物質として機能し、また 30 回程度までのサイクル試験の結果ではあるが安定した充放電特性を示すことが明らかになった。この電池の充放電速度、ならびに長期のサイクル安定性については、今後継続した検討が必要であるものの、硫黄を高効率で利用できる可能性を示したことで、今後、全固体リチウム電池の正極活物質としての応用が期待できる。

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 (JST-ALCA) 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) J. K. Park: Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries, Wiley-VCH Verlag & KGaA, Germany, (2012).
- 2) C. Daniel, J. O. Besenhard (Eds.): Handbook of Battery Materials, second ed., Wiley-VCH Verlag & KGaA, Germany, (2011) 811-836.
- 3) D. Peramunage, S. Licht: "A Solid Sulfur Cathode for Aqueous Batteries", Science, **261** (1993) 1029-1032.
- 4) X. L. Ji, L. F. Nazar: "Advances in Li-S batteries", J. Mater. Chem., **20** (2010) 9821-9826.
- 5) R. D. Rauh, K. M. Abraham, G. F. Pearson, J. K. Surprenant, S. B. Brummer: "A Lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte", J. Electrochem. Soc., **126** (1979) 523-527.
- 6) B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar: "Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries", Chem. Mater., **22** (2010) 691-714.
- 7) S.-E. Chen, J.-H. Cho, K.-S. Ko, C.-W. Kwon, D.-R. Chang, H.-T. Kim, S.-W. Kim: "Structural Factors of Sulfur Cathodes with Poly(ethylene oxide) Binder for Performance of Rechargeable Lithium Sulfur Battery", J. Electrochem. Soc., **149** (2002) A1437-A1441.
- 8) J. Shim, K. A. Striebel, E. J. Cairns: "The Lithium/Sulfur Rechargeable Cell Effect of Electrode Composition and Solvent on Cell Performance", J. Electrochem. Soc., **149** (2002) A1321-A1325.
- 9) H. Yamin, E. E. Peled: "Electrochemistry of a Nonaqueous Lithium/Sulfur Cell", J. Power Sources, **9** (1983) 281-287.
- 10) H. Yamin, A. Gorenshtein, J. Penciner, Y. Sternberg, E. Peled: "Lithium Sulfur Battery oxidation/Reduction Mechanisms of Polysulfides in THF Solution", J. Electrochem. Soc., **135** (1988) 1045-1048.
- 11) S. Risse, S. Angioletti-Uberti, J. Dzubiella, M. Ballauff: "Capacity Fading in Lithium/Sulfur Batteries: A Linear Four-State Model", J. Power Sources, **267** (2014) 648-654.
- 12) Y. Mikhaylik, J. Akridge: "Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System", J. Electrochem. Soc., **151** (2004) A1969-A1976.
- 13) M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago: "Sulfur-Carbon Composite Electrode for All-Solid-State Li/S Battery with $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolyte", Electrochim. Acta, **56** (2011) 6055-6059.
- 14) M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago: "Electrochemical Performance of All-Solid-State Li/S Batteries with Sulfur-Based Composite Electrodes Prepared by Mechanical Milling at High Temperature", Energy Technol., **1** (2013) 186-192.
- 15) M. Agostini, Y. Aihara, T. Yamada, B. Scrosati, J. Hassoun: "A Lithium-Sulfur Battery using a Solid, Glass-Type $\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{S}$ Electrolyte", Solid State Ionics, **244** (2013) 48-51.
- 16) S. Kinoshita, K. Okuda, N. Machida, M. Naito, T. Shigematsu: "All-Solid-State Lithium Battery with Sulfur/Carbon Composites as Positive Electrode Materials", Solid State Ionics, **256** (2014) 97-102.
- 17) S. Kinoshita, K. Okuda, N. Machida, T. Shigematsu: "Additive Effect of Ionic Liquid on the Electrochemical Property of a Sulfur Composite Electrode for All-Solid-State Lithium-Sulfur Battery", J. Power Sources, **269** (2014) 727-734.
- 18) N. Machida, T. Shigematsu: "An All-Solid-State Lithium Battery with Positive Electrode Materials", Chem. Lett., **33** (2004) 376-377.
- 19) N. Machida, K. Kobayashi, Y. Nishikawa, T. Shigematsu: "Electrochemical Properties of Sulfur as Cathode Materials in a Solid-State Lithium Battery with Inorganic Solid Electrolytes", Solid State Ionics, **175** (2004) 247-250.
- 20) A. Hayashi, T. Ohtomo, F. Mizuno, K. Tadanaga, M. Tatsumisago: "All-Solid-State Li/S Batteries with Highly Conductive Glass-Ceramic Electrolytes", Electrochem.

- Commun., 5(2003)701-705.
- 21) A. Hayashi, R. Ohtsubo, M. Nagao, M. Tatsumisago: "Characterization of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Cu}$ Composite Electrode for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries", *J. Mater. Sci.*, **45**(2010)377-381.
 - 22) M. Nagao, Y. Imade, H. Narisawa, T. Kobayashi, R. Watanabe, T. Yokoi, T. Tatsumi, R. Kanno: "All-Solid-State Li-Sulfur Batteries with Mesoporous Electrode and thio-LISICON Solid Electrolyte", *J. Power Sources*, **222**(2013)237-242.
 - 23) M. Nagao, Y. Imade, H. Narisawa, R. Watanabe, T. Yokoi, T. Tatsumi, R. Kanno: "Reaction Mechanism of All-Solid-State Lithium-Sulfur Battery with Two-dimensional Mesoporous Carbon Electrode", *J. Power Sources*, **243**(2013)60-64.
 - 24) T. Kobayashi, Y. Imade, D. Shishihara, K. Homma, M. Nagao, R. Watanabe, T. Yokoi, A. Yamada, R. Kanno, T. Tatsumi: "All Solid-State Battery with Sulfur Electrode and thio-LISICON Electrolyte", *J. Power Sources*, **182**(2008)621-625.
 - 25) X. L. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar: "A Highly Ordered Nanostructured Carbon-Sulphur Cathode for Lithium-Sulphur Batteries", *Nature Mater.*, **8**(2009)500-506.
 - 26) H. L. Wang, Y. Yang, Y. Y. Liang, J. T. Robinson, Y. G. Li, A. Jackson, Y. Cui, H. J. Dai: "Graphene-Wrapped Sulfur Particles as Rechargeable Lithium-Sulfur Battery Cathode Material with High Capacity and Cycling Stability", *Nano Lett.*, **11**(2011)2644-2647.
 - 27) N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer: "Porous Hollow Carbon@Sulfur Composites for High-Power Lithium-Sulfur Batteries", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**(2011)5904-5908.
 - 28) B. Zhang, C. Lai, Z. Zhou, X. P. Gao: "Preparation and Electrochemical Properties of Sulfur-Acetylene Black Composites as Cathode Materials", *Electrochim. Acta*, **54**(2009)3708-3713.
 - 29) E. Gocke, C. Fischer, R. Schöllhorn: "Neutron Diffraction Study on the Crystal Structure of Lithium Intercalated Chevrel Phase", *Mat. Res. Bull.*, **27**(1992)1217-1225.
 - 30) S. Yamamoto, K. Matsui, M. Wakihara, M. Taniguchi: "Stable Range of Copper Molybdenum Sulfide $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$ and Measurement of the Superconducting Critical Temperature T_c ", *Mat. Res. Bull.*, **18**(1983)1311-1316.
 - 31) T. Uchida, K. Watanabe, M. Wakihara, M. Taniguchi: "Discharge Properties of $\text{Mo}_6\text{S}_{8.0}$ and $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_{7.75}$ ($y = 1.05$ and 2.0) in Lithium Secondary Cells", *Chem. Lett.*, **14**(1985)1095-1098.
 - 32) M. Wakihara, T. Uchida, T. Morishita, H. Wakamatsu, M. Taniguchi: "A Rechargeable Lithium Battery Employing a Porous Thin Film of $\text{Cu}_{3+8}\text{Mo}_6\text{S}_{7.9}$ ", *J. Power Sources*, **20**(1987)199-204.
 - 33) W. R. Mckinnon, J. R. Dahn: "Sur de Nouvelles Phases Sulfurées Ternaires du Molybdène", *J. Solid State Chem.*, **3**(1971)515-519.
 - 34) R. Schöllhorn, M. Kumpers, J. O. Besenhard: "Topotactic Redox Reactions of the Channel Type Chalcogenides Mo_3S_4 and Mo_3Se_4 ", *Mat. Res. Bull.*, **12**(1977)781-788.
 - 35) Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, O. Yamamoto: "Lithium Organic Electrolyte Cells Using the Copper Chevrel Phase as Cathode", *Mat. Res. Bull.*, **20**(1985)71-77.
 - 36) M. Nagao, H. Kitaura, A. Hayashi, M. Tatsumisago: "Characterization of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries using $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$ Electrode and $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolyte", *J. Power Sources*, **189**(2009)672-675.
 - 37) M. Nagao, H. Kitaura, A. Hayashi, M. Tatsumisago: "High Rate Performance, Wide Temperature Operation and Long Cyclability of All-Solid-State Rechargeable Lithium Batteries Using Mo-S Chevrel-Phase Compound", *J. Electrochem. Soc.*, **160**(2013)A819-A823.
 - 38) R. Kanno, M. Murayama, T. Inada, T. Kobayashi, K. Sakamoto, N. Sonoyama, A. Yamada, S. Kondo: "A Assembled Breathing Interface for All-Solid-State Ceramic Lithium Batteries", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**(2004)A455-A458.
 - 39) A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago: "Preparation of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Amorphous Solid Electrolytes by Mechanical Milling", *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**(2001)477-479.
 - 40) A. Hayashi, S. Hama, T. Minami, M. Tatsumisago: "Formation of Superionic Crystals from Mechanical milled $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glasses", *Electrochem. Commun.*, **5**(2003)111-114.
 - 41) Y. Hashimoto, N. Machida, T. Shigematsu: "Preparation of $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ Alloys by Mechanical Milling Process and Their Properties as Anode Materials in All-Solid-State Lithium Batteries", *Solid State Ionics*, **175**(2004)177-180.
 - 42) R. Tamori, N. Machida, T. Shigematsu: "Preparation of $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ Alloy by Use of Mechanical Milling Methods and Its Properties as Negative Electrodes in Lithium Cells", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **48**(2001)267-273.