

〈一般研究課題〉 Anti-perovskite型酸硫化物の合成と全固体リチウム  
イオン電池の構築

助成研究者 豊橋技術科学大学 引間 和浩



## Anti-perovskite型酸硫化物の合成と全固体リチウム イオン電池の構築

引間 和浩  
(豊橋技術科学大学)

## Synthesis of Anti-Perovskite Type Oxy-Sulfide and Construction of All-Solid-State Lithium-Ion Battery

Kazuhiro Hikima  
(Toyohashi University of Technology)

### Abstract :

An all-solid-state configuration using a solid electrolyte is a promising design for the development of next-generation lithium-ion batteries. Oxy-sulfide ( $\text{Li}_2\text{TM}\text{SO}$  (TM=Co, Fe, Mn) with a cubic anti-perovskite structure was focused on as the new cathode because of its high theoretical capacity ( $455 \text{ mAhg}^{-1}$ ). An all-solid-state battery with a  $\text{Li}_2\text{FeSO}$  electrode demonstrated a relatively high discharge capacity of approximately  $270 \text{ mAh g}^{-1}$  at a high electrode loading ratio (90 wt%). It demonstrated that  $\text{Li}_2\text{FeSO}$  is suitable as a new electrode material for all-solid-state batteries. However, the reason why shows the superior battery performance at the all-solid-state battery is unclear. In this study,  $\text{Li}_2\text{FeSO}$  was synthesized through mechanical milling, and the charge compensation mechanism during the battery reaction was analyzed. Fe oxidation in the low voltage region and S oxidation in the high voltage region proceeded during charging. On the other hand, S reduction in the high voltage region and Fe reduction in the low voltage region occurred during discharge.

### 1. はじめに

全固体電池は従来のリチウムイオン電池と比較して、エネルギー密度、充電速度、寿命などの観点でメリットがあり、電気自動車をはじめとする様々な用途で有望視されている[1]。従来の全固

体電池用正極活物質は、有機電解液を使用する従来のリチウムイオン電池の正極活物質を転用している。まず、酸化物系正極活物質の例として、層状岩塩型 $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、オリビン型 $\text{LiFePO}_4$ 、スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などが挙げられる。これらの正極活物質は広く研究されており、全固体電池への使用が検討されている。全固体電池における酸化物系正極活物質の主な課題は、 $\text{LiNbO}_3$ 被覆層が必要となることである。これは、酸化物系正極活物質( $\text{LiCoO}_2$ など)と硫化物系固体電解質との界面で、リチウムイオン濃度に変化が生じるためである。一方で、 $\text{Li}_2\text{S}$ や $\text{S}$ のような硫化物系正極活物質は単位重量あたりの理論容量が高いため、注目されている( $\text{Li}_2\text{S}$ :  $1166 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $\text{S}$ :  $1672 \text{ mAh g}^{-1}$ )。しかし、 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{S}$ は絶縁体であるため、導電助剤と固体電解質の添加が必要となる。そのため、正極活物質の単位重量あたりのエネルギー密度が低下する。よって、これらの課題を解決するために、新しい正極活物質材料を開発することが重要となる。

立方晶アンチペロブスカイト構造を持つ酸硫化物( $\text{Li}_2\text{TM}$ ) $\text{SO}$  ( $\text{TM}=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ )は、理論容量が高い( $455 \text{ mAh g}^{-1}$ )ことから、イオン伝導体としてだけでなく、新しい正極活物質としても注目されている。特に、 $\text{Li}_2\text{FeSO}$ 正極活物質はコスト面で注目されており、リチウムイオン電池への応用の可能性が研究されている[2-4]。当研究室では、初めて $\text{Li}_2\text{FeSO}$ の全固体電池への適用可能性を検討した。導電助剤を添加せずに $\text{Li}_2\text{FeSO}$ を電極活物質として用いた全固体電池は、90 wt%と高い活物質充填率において、約 $270 \text{ mAh g}^{-1}$ の比較的高い放電容量を示した[5]。以上により、 $\text{Li}_2\text{FeSO}$ が全固体電池の新しい電極活物質として適していることを明らかにした。さらに、 $\text{Li}_2\text{FeSO}$ の電池反応時の電荷補償機構を解析した。

## 2. 試料および実験方法

$\text{Li}_2\text{FeSO}$ の合成には、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Fe}$ をメノウ乳鉢を用いて1:1:1のモル比で混合した。この混合粉末と直径10 mmの $\text{ZrO}_2$ ボール15個を45 mlの $\text{ZrO}_2$ ポットに入れた。遊星型ボールミル(PULVERISETTE 7; FRITSCH)を用いて、650rpmで72時間ボールミル処理を行った。前駆体を一軸プレスにより50 MPaの圧力(室温)で直径10mmのペレットに成形した。次に、管状炉で $\text{Ar}$ 気流下、 $650^\circ\text{C}$ で2時間熱処理した。この試料をグローブボックスに回収し、メノウ乳鉢を用いて10分間粉碎した。混合と熱処理の過程は、大気暴露しないように $\text{Ar}$ を充填したグローブボックス内で行った。固体電解質 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ の合成には、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiCl}$ をメノウ乳鉢で混合した。この混合物を600 rpmで24時間ボールミルした後、 $440^\circ\text{C}$ で2時間熱処理して合成した。合成した $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ は、室温導電率 $2.8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を示した。 $\text{Li}_2\text{FeSO}$ の結晶構造は、X線回折(XRD, Smartlab SE, Rigaku)を用いて評価した。粒子サイズと形態は、走査型電子顕微鏡(SEM; S-4800, Hitachi High-Tech)を用いて評価した。 $\text{Li}_2\text{FeSO}$ の電子伝導度とイオン伝導度は、直流(DC)分極法(Hz-pro; 北斗電工)を用いて測定した。これらの電気化学的測定のために、 $\text{Li}_2\text{FeSO}$ をポリエーテルエーテルケトン(PEEK)内で2本のSUS軸の間に挟み、 $\sim 256 \text{ MPa}$ の圧力下でプレスした。 $\text{Li}_2\text{FeSO}$ 成形体の密度は $2.57 \text{ g/cm}^3$ 、相対密度は78.9%であった。その後、SUS/ $\text{Li}_2\text{FeSO}$ /SUS(イオンブロッキング電極)を用いて、 $25^\circ\text{C}$ で15分間、0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30 Vの電圧印加下で直流分極測定を行い、電子伝導性を評価した。一方でイオン伝導度は、SUS/ $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ / $\text{Li}_2\text{FeSO}$ / $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ /SUSセルを用いて、直流分極測定を行った。全体の抵抗値から、固体電解質の抵抗値を除外することで、 $\text{Li}_2\text{FeSO}$ のイオン伝導性を算出した。正極複合体には、正極活物

質として $\text{Li}_2\text{FeSO}$ 、固体電解質として $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ を用いた。 $\text{Li}_2\text{FeSO}$ と $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ (重量比90:10)をメノウ乳鉢を用いて10分間混合した。 $\text{Li}_2\text{FeSO}$  -  $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 正極複合体を正極層、 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ をセパレータ層、Li-In合金を負極層として使用した。全固体電池(90 $\text{Li}_2\text{FeSO}$  -10 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ (wt%)/ $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ /Li-In)の定電流充放電試験を0.6-2.4 V (v.s. Li-In) の電圧範囲で0.05°C、60°Cで行った。 $\text{Li}_2\text{FeSO}$ の価数変化を解析するために、硬X線光電子分光(HAXPES)測定を行った。S 2p, Fe 3p軌道のHAXPES測定を、あいちシンクロトン光センターのBL6N1で行った。入射X線のエネルギーは3 keVとした。運動エネルギーを結合エネルギーに変換し、Casa XPSを用いて解析を行った。得られたスペクトルはAu 4f (88 eV, 84 eV)を用いて校正した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 結晶構造評価

図1(a)に、合成した $\text{Li}_2\text{FeSO}$ のXRDパターンを示す。 $\text{Li}_2\text{FeSO}$ 前駆体では、立方晶アンチペロブスカイト構造に帰属されるブロードなパターンが確認された。従来よりも強い機械的粉碎条件により、熱処理なしでも $\text{Li}_2\text{FeSO}$ の微結晶が形成されたことが分かった[5]。熱処理後、回折強度が増加し、より半値幅の狭い回折ピークが観察された。熱処理することで結晶性が向上した。

#### 3.2 電気化学特性評価

$\text{Li}_2\text{FeSO}$ の電子伝導度は $7.8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 、イオン伝導度は $7.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ となった。図1(b)に90 $\text{Li}_2\text{FeSO}$ -10 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 正極複合体の充放電曲線を示す。初回充電容量は約220  $\text{mAh g}^{-1}$ 、初回放電容量は約290  $\text{mAh g}^{-1}$ であった。50回目の放電容量は約270  $\text{mAh g}^{-1}$ で、1.1 V、1.4 V、1.7 Vで3つのプラトーが見られた。これらの充放電曲線は、有機電解液系電池、および全固体電池における $\text{Li}_2\text{FeSO}$ に関する過去の報告で示されたものと類似している<sup>[2, 5]</sup>。以上より、全固体電池の $\text{Li}_2\text{FeSO}$ は優れたサイクル安定性を示した。

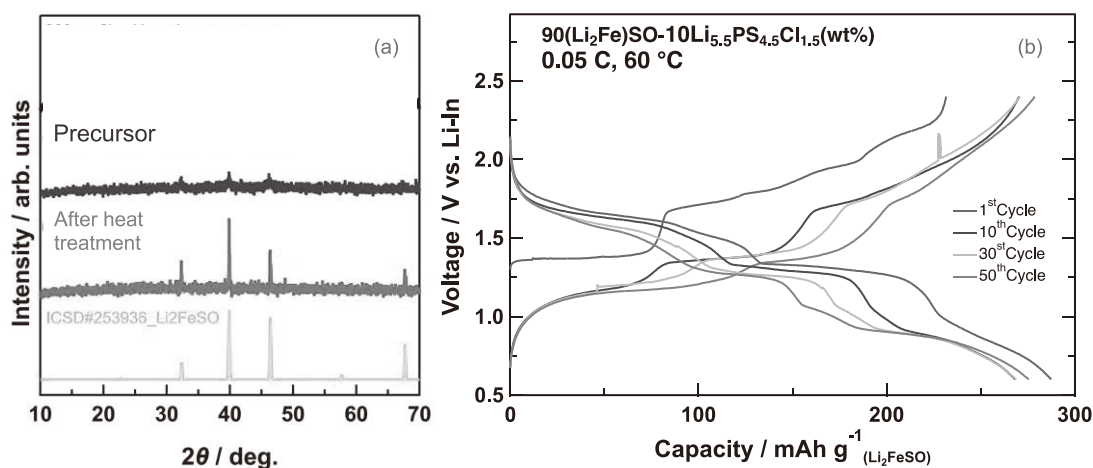


図1. (a) 合成した $\text{Li}_2\text{FeSO}$ のXRDパターン、  
(b) 90 $\text{Li}_2\text{FeSO}$  -10 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$  (wt%)正極複合体の充放電曲線。

#### 3.3 電荷補償機構解析

電荷補償機構を解析するために、HAXPES測定を行った。図2に、 $\text{Li}_2\text{FeSO}$ 正極複合体の(a)Fe 3p、(b)S 2pの初回充放電反応時のHAXPESスペクトルである。Fe 3pでは、54 eV付近に1つの要

素が観測され、 $\text{Li}_2\text{FeSO}$ に含まれるFeであることが示された。1.8 Vまでの充電過程では高結合エネルギー側へのピークシフトが観測され、1.8 V以上の領域でのピークシフトは観測されなかった。このことから、1.8 V以下の領域では、Feが酸化されていることが分かった。S 2pについては、161 eVと162 eV付近に1つの成分が観測され、 $\text{Li}_2\text{FeSO}$ に含まれるSであると考えられる。S 2pについては1.8 Vまでは変化がなかったが、2.4 V充電時、高結合エネルギー側(162eV - 164eV)にショルダーが観測され、新たな成分を加えることで良好なフィッティング結果が得られた。162 eVと163 eVの新たな成分は、酸化成分である $\text{S}^{(2-a)}$ の存在によって説明できる。これらの結果から、Feが1.8 V以下で酸化され、Sが1.8 Vから2.4 Vの間で酸化されることで、Liが脱離されたことを示唆している。次に、図3に $\text{Li}_2\text{FeSO}$ 電極の(a)Fe 3pと(b)S 2pの初回放電反応時のHAXPESスペクトルを示す。Fe 3pのピークシフトは見られず、S 2pの追加成分は放電中の1.8 Vまでで消失することが分かった。これらの結果から、Sは1.8 V放電時までの間に還元され、Feが1.8 Vから0.6 Vの間で還元され、Li挿入されると考えられる。この電荷補償機構は、有機電解液系電池と類似している[2]。

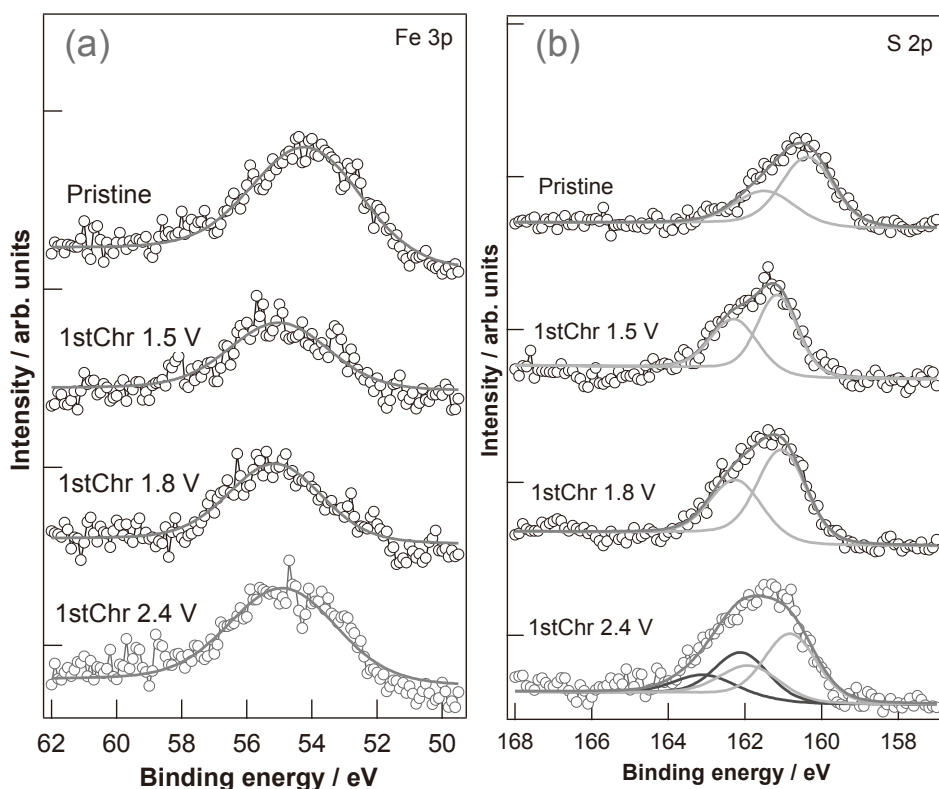


図2. 初回充電中の $\text{Li}_2\text{FeSO}$ 電極の(a)Fe 3p、(b)S 2p HAXPESスペクトル

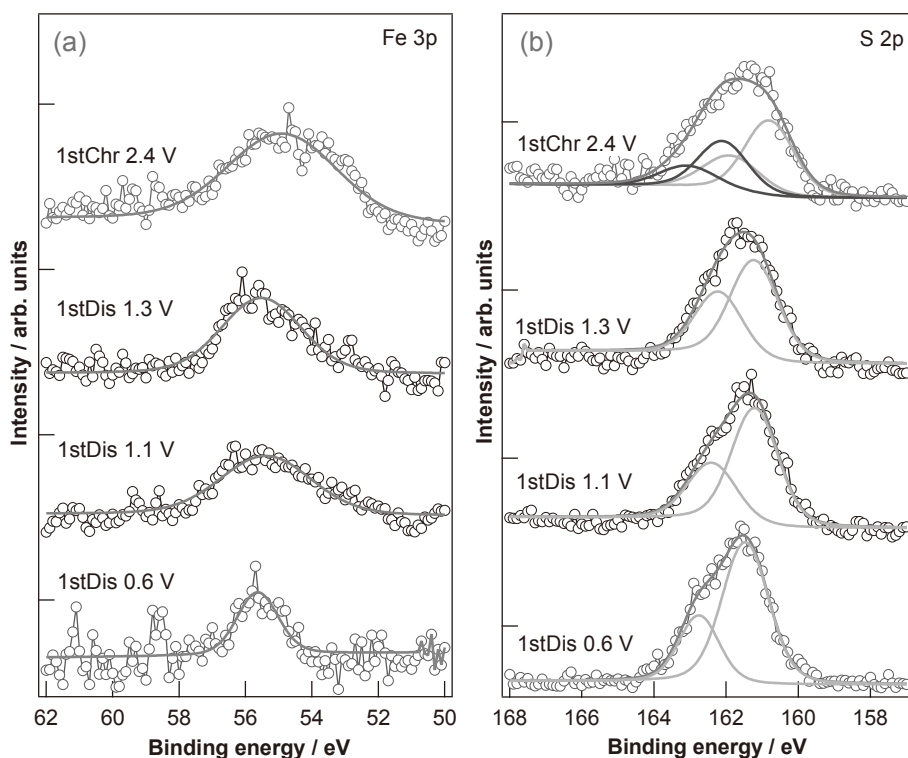


図3. 初回放電中の $\text{Li}_2\text{FeSO}$ 電極の(a)Fe 3p、(d)S 2p HAXPESスペクトル

#### 4. まとめ

本研究では、メカニカルミリング法により $\text{Li}_2\text{FeSO}$ を合成し、電池反応時の電荷補償機構を解析した。まず、導電助剤を添加せずに $\text{Li}_2\text{FeSO}$ を電極活物質として用いた全固体電池は、90 wt%と高い活物質充填率において、約 $270 \text{ mAh g}^{-1}$ もの比較的高い放電容量を示すことを見出した。また、充電時について、低電位領域ではFeの酸化、高電位領域ではSの酸化によりLiの脱離が進行したことが分かった。一方で、放電時について、高電位領域でのSの還元と低電位領域でのFeの還元により、Li挿入反応が進行したことを明らかにした。以上より、 $\text{Li}_2\text{FeSO}$ の全固体電池特性と電荷補償機構を明らかにした。

#### 謝辞

HAXPES実験は、公益財団法人科学技術交流財団 あいちシンクロトロン光センターのBL6N1で実施した(課題番号No.202205052、No.202302108)。

#### 参考文献

- [1] Y. Kato; S. Hori; T. Saito; K. Suzuki; M. Hirayama; A. Mitsui; M. Yonemura; H. Iba; R. Kanno, *Nature Energy*, 1 (2016) 16030.
- [2] D. Mikhailova; L. Giebeler; S. Maletti; S. Oswald; A. Sarapulova; S. Indris; Z. Hu; J. Bednarcik; M. Valldor, *ACS Applied Energy Materials*, 1 (2018) 6593-6599.
- [3] M. A. A. Mohamed; M. V. Gorbunov; M. Valldor; S. Hampel; N. Gräßler; D. Mikhailova, *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (2021) 23095-23105.
- [4] M. V. Gorbunov; S. Carocci; I. G. Gonzalez Martinez; V. Baran; D. Mikhailova, *Frontiers in*

*Energy Research*, 9 (2021).

[5] M. Miura; K. Hikima; A. Matsuda, *Chemistry Letters*, 51 (2022) 690-692.