

《様式B》

研究テーマ 「アンチペロブスカイト型酸硫化物を用いた全固体リチウムイオン電池の構築」

研究責任者 所属機関名 豊橋技術科学大学
官職又は役職 助教
氏 名 引間 和浩 メールアドレス : hikima.kazuhiro.ou@tut.jp

共同研究者 所属機関名
官職又は役職
氏 名

(令和3年度募集) 第34回 助成研究 完了報告書

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要 (1,000字程度)

本課題では、近年報告された立方晶アンチペロブスカイト構造を有する、正極活物質($\text{Li}_2\text{TM})\text{SO}$ (TM=Co, Fe, Mn)に着目した。アンチペロブスカイト構造は、典型的なペロブスカイト構造を持つ CaTiO_3 と比較して、金属イオンと酸素イオンの位置が逆転している配置をとる。硫化物イオンは立方晶の各頂点を占め、その中心を酸素イオンが占め、金属イオンが立方晶の各面心に配置している。 $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ は有機電解液系電池において、 $\text{Fe}^{2+/3+}$ および $\text{S}^{2-}/\text{S}^{n-}$ ($n < 2$) をそれぞれ含むカチオンおよびアニオンの酸化還元反応の関与が報告され、理論容量は Li イオンが全て脱離すると仮定すると 455 mAhg^{-1} を示す。また、組成内に硫黄を含む硫化物系正極活物質であるため、硫化物固体電解質との高い界面安定性の観点からも期待ができ、酸化物系正極活物質で導入される緩衝層を必要としない全固体リチウム二次電池用への適用可能性がある。本研究では、 $(\text{Li}_2\text{TM})\text{SO}$ (TM=Co, Fe, Mn)の合成および電子・イオン伝導度の電気化学特性評価および、全固体電池特性評価を行った。得られた X 線回折パターンから、立方晶アンチペロブスカイト構造を有する $(\text{Li}_2\text{TM})\text{SO}$ が合成できたことを確認した。また、Ar フロー管状炉を用いることで、先行研究とは異なる簡便な合成プロセスを確立した。交流インピーダンス測定および直流分極試験の結果から、 $(\text{Li}_2\text{Co})\text{SO}$ 、 $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ の電子・イオン伝導度は、酸化物系正極活物質に比べ高い値を示し、全固体リチウムイオン電池用正極活物質として非常に高い電気化学特性を示した。以降、レアメタルを含

まない電極活物質の中で高い電気化学特性を示した(Li₂Fe)SOに注目し、電池特性などを評価した。70(Li₂Fe)SO- 30Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}正極複合体および30°Cの条件下で高い全固体電池特性を示した。また、充放電曲線から明確な電位平坦部が確認でき、Fe^{2+/3+}およびS^{2-/}の酸化還元反応に起因する多電子移動が可逆的に進行していることが示唆された。第3章に示した(Li₂Fe)SOの高い電子・イオン伝導性により、高い可逆容量が得られたと考えられる。以上より、(Li₂Fe)SOはサイクル安定性に優れる全固体電池用の正極活物質となることを明らかにした。今後の展望として、より活物質充填量を増やす取り組みが考えられる。今回の検討では乳鉢混合により正極複合体を設計しており、今後は、活物質、固体電解質を均一に分散させた液相複合化等への展開による高活物質充填への取り組みが考えられる。

2. 実施内容および成果の説明（A4で、5ページ以内）

現在、電気自動車の普及に伴い、有機電解液を使用しない安全性の高い次世代電池として全固体リチウム二次電池が注目されている。全固体リチウム二次電池のさらなる高エネルギー密度化に向けて、 LiCoO_2 などの既存の正極活物質に代わる新規正極材料の開発が求められている。近年、アンチペロブスカイト構造を有する正極活物質 $(\text{Li}_2\text{TM})\text{ChO}$ ($\text{TM} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$)が発見され、有機電解液系電池では優れたレート特性と高い放電容量を示すことが報告された（図1）。全固体電池においても優れた電池特性を示す可能性があるが、これまで全固体電池に適用した報告例はない。そこで本研究では、 $(\text{Li}_2\text{TM})\text{SO}$ ($\text{TM} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$)正極活物質の全固体電池への適用可能性を調べるため、 $(\text{Li}_2\text{TM})\text{SO}$ ($\text{TM} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$)を合成し、結晶構造、電気化学特性及び電池特性評価を行った。

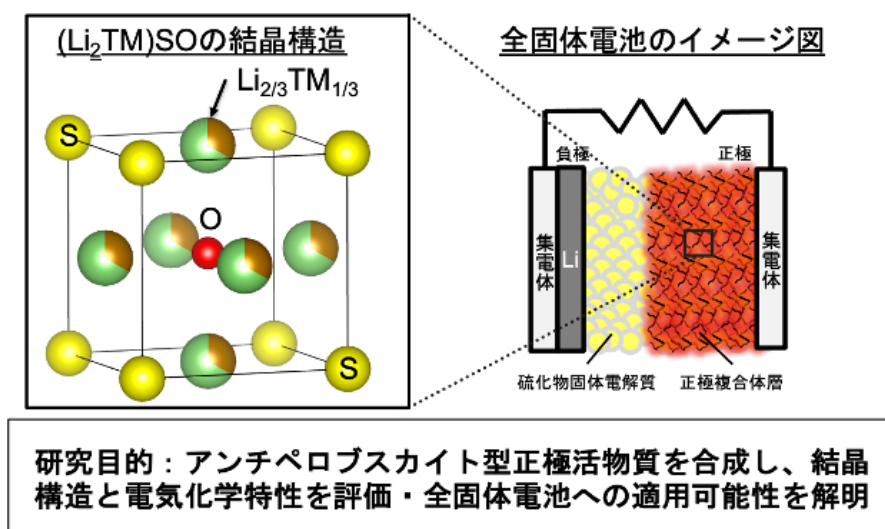


図1. アンチペロブスカイト型正極活物質の結晶構造、応用先の全固体電池のイメージ図と研究目的

$(\text{Li}_2\text{TM})\text{SO}$ の作製と評価に関するフローチャートを図1に示す。出発原料である Li_2O と S 、および遷移金属元素の Fe 、 Co 、 Mn を所定の化学量論比になるよう秤量し、遊星型ボールミルを用いて、 Ar 雰囲気中300 rpmで2時間混合して前駆体粉末を得た。前駆体粉末を加圧成形した後、 Ar 雰囲気下で 650°C 、2hで焼成し、 $(\text{Li}_2\text{TM})\text{SO}$ ($\text{TM} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$)を合成した。得られた粉末についてX線回折(XRD)、交

流インピーダンス測定(EIS)、直流分極試験(DC polarization measurement)、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、結晶構造、電気化学特性評価、形態観察などを行った。また、 $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ と $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 固体電解質をメノウ乳鉢で 10 分間混合することで正極複合体を作製した。得られた正極複合体、 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 固体電解質、負極 Li-In 合金を用いて全固体電池(Li-In / $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ / $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}-\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$)を作製した。電池特性は、作動温度 30 °C-60 °C、充放電レート 0.05C、カットオフ電圧 0.6 ~ 2.4 V vs. Li-In の条件で定電流充放電試験を行うことで評価した。

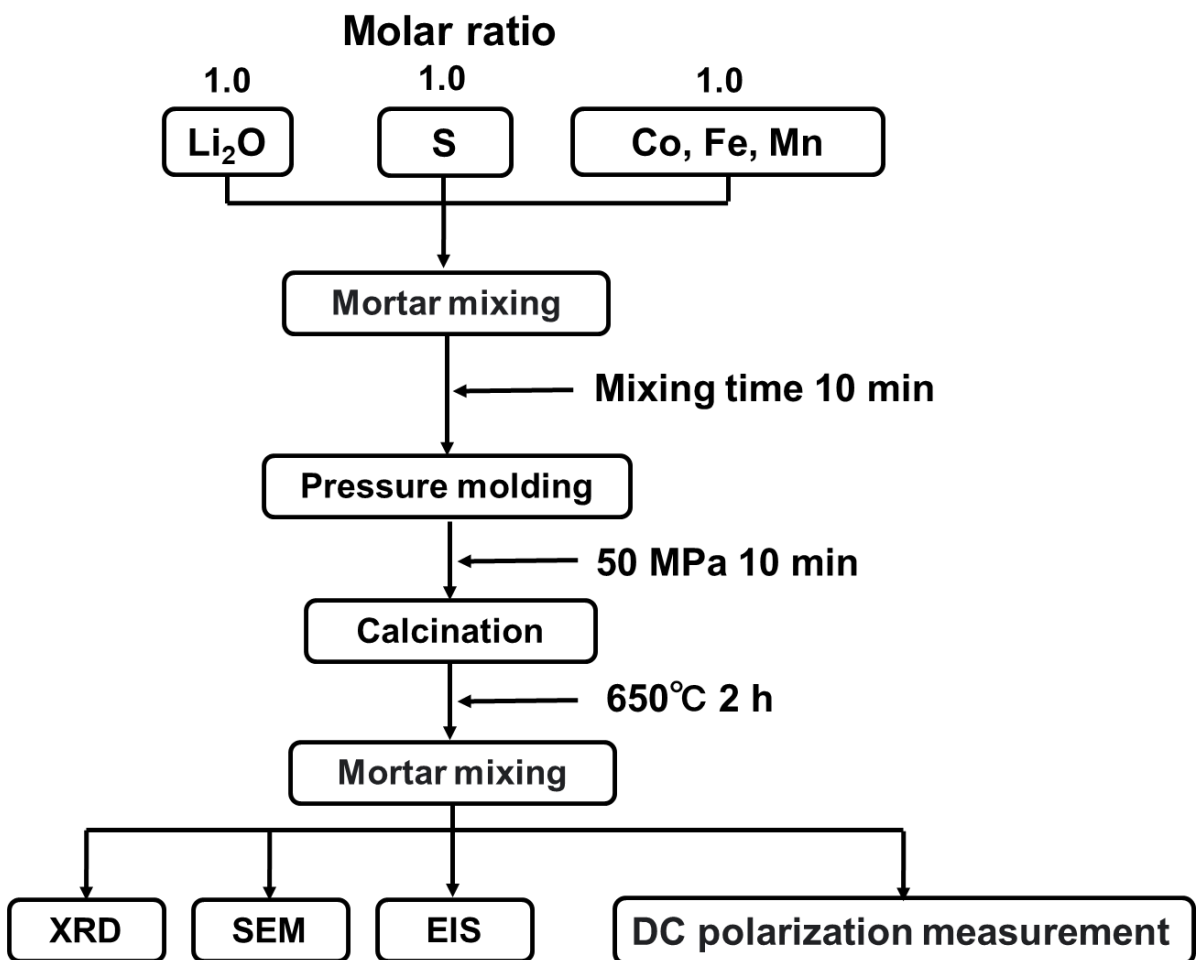


図 2. $(\text{Li}_2\text{TM})\text{SO}$ の合成と評価に関するフローチャート

図 3 に XRD パターンを示す。XRD 測定結果より、全ての回折ピークが空間群 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ で帰属可能であり、立方晶アンチペロブスカイト構造を有する $(\text{Li}_2\text{TM})\text{SO}$ (TM=Fe,Co,Mn)正極活物質が合成できたことを確認した。また、Co, Fe, Mn の順に

回折ピークが低角度側にシフトし、格子が膨張した。これは、構造内の遷移金属イオン半径の増加(HS-Co²⁺ : 0.745Å、HS-Fe²⁺ : 0.78Å、HS-Mn²⁺ : 0.83Å)を反映しているものと考えられる。

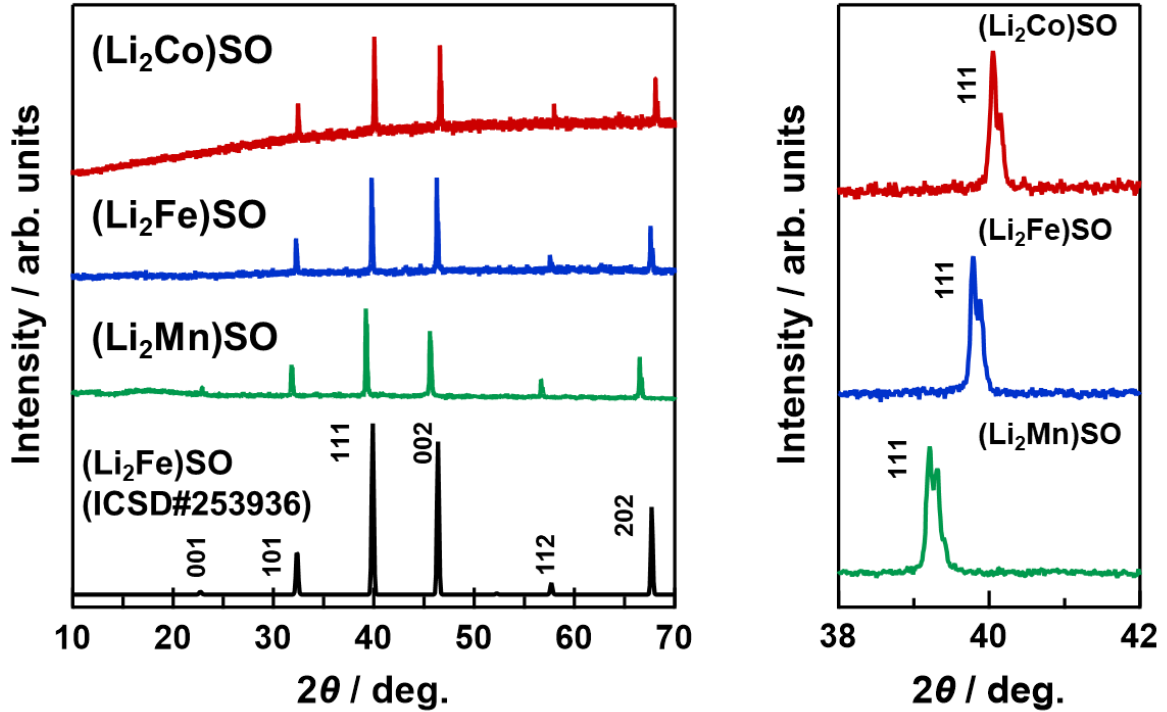


図 3. (Li₂TM)SO (TM=Fe,Co,Mn)の X 線回折パターン

また、電子伝導性を評価したところ、それぞれ 8.5×10^{-5} S/cm, 6.1×10^{-4} S/cm, 3.0×10^{-6} S/cm であった。一方でイオン伝導性は、 4.9×10^{-4} S/cm, 3.4×10^{-4} S/cm, 5.4×10^{-6} S/cm を示した。以降、レアメタルを含まない電極活物質の中で高い電気化学特性を示した(Li₂Fe)SO に注目し、電池特性などを評価した。図 4 に(Li₂Fe)SO の充放電曲線を示す。70(Li₂Fe)SO -30Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5} (wt%)正極複合体を用いた全固体電池の初回充電曲線より、1.4 V、1.8 V、2.2 V 付近に電位平坦部を観測した。2 サイクル目以降、電位平坦部は新たに 1.2 V 付近に現れ、2.2 V の電位平坦部は消失した。また、放電曲線においては 1.75 V-1.25 V および 0.75 V 付近にゆるやかな勾配を、1.25 V 付近に電位平坦部を観測した。先行研究の有機電解液系電池では、低電位側の多段階にわたる平坦部を経て、Fe²⁺/Fe³⁺の酸化還元が行われ、高電位側の平坦部で S²⁻/Sⁿ⁻の酸化還元が行われると報告されている。今回作製した電池においても、同様

の過程を経て電池反応が進行しているものと考えられる。充放電試験により得られた初期放電容量は 240 mAh g^{-1} を示し、2 サイクル以降、多段階の充放電プラトーを経て徐々に容量が増加し、10 サイクル目では 277 mAh g^{-1} の可逆容量が得られた。この 277 mAh g^{-1} の可逆容量は、 1.22 mol の Li^+ 脱挿入に相当し、液系電池で報告されている充放電容量および、理論計算で報告されているアンチペロブスカイト構造を維持しつつ Li が脱挿入することができる限界値とほぼ一致した。また、10 サイクル目以降は、クーロン効率がほぼ 100% を示し、充放電曲線の形状の変化も見られなかった。このことから、 $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ 正極活物質に用いたバルク型全固体電池は、安定な電池挙動を示し、全固体電池用新規正極活物質として有意な特性を示した。 $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ の持つ高い電子・イオン伝導性により、高い可逆容量が得られたと考えられる。以上より、 $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ はサイクル安定性に優れる全固体電池用の正極活物質となることを明らかにした。

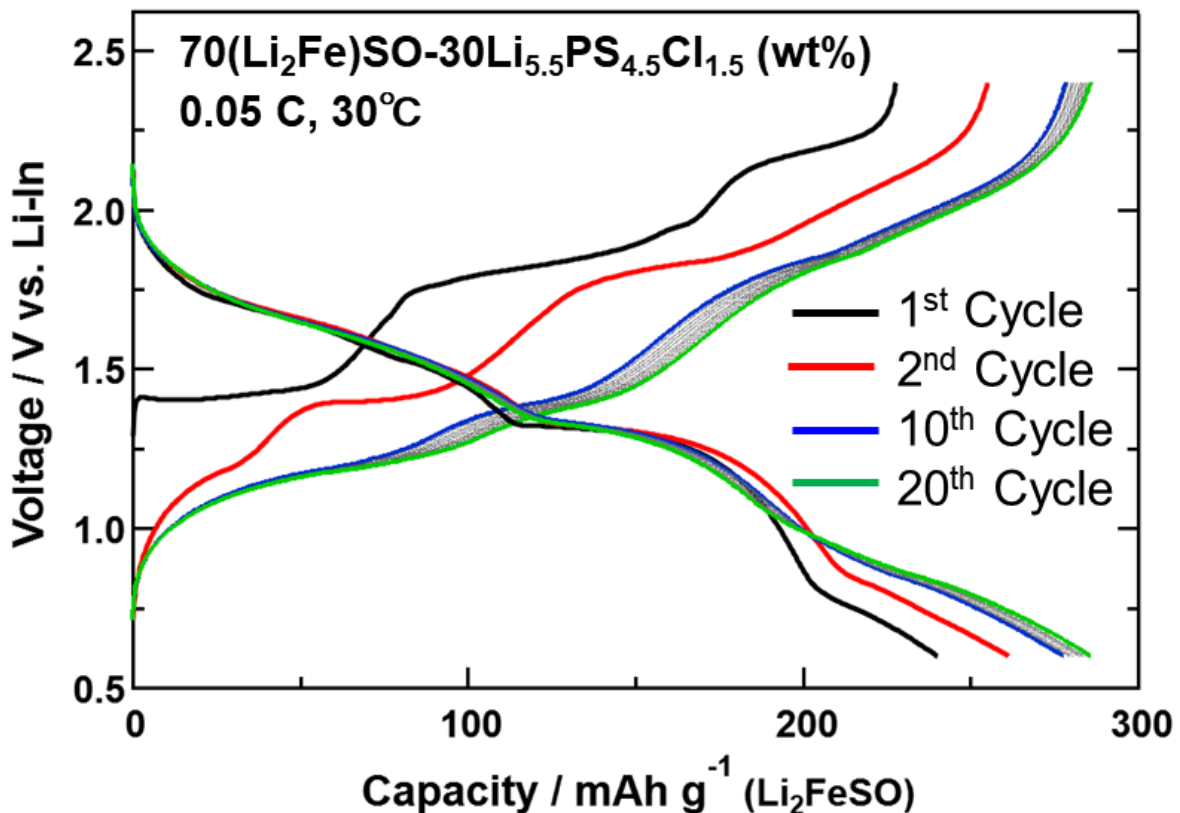


図 4. 70(Li₂Fe)SO-30Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}(wt%)の定電流充放電曲線

本課題では、作製した $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ を用いた全固体電池を作製し、電池特性評価を行った。結果として、 $70(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}-30\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 正極複合体および 30°C の条件下で高い全固体電池特性を示した。また、充放電曲線から明確な電位平坦部が確認でき、 $\text{Fe}^{2+/\beta+}$ および S^{2-} の酸化還元反応に起因する多電子移動が可逆的に進行していることが示唆された。今回作製した全固体電池は、 LiCoO_2 や $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ などの酸化物正極活物質で導入されている LiNbO_3 などの緩衝層の導入および、 Li_2S などの硫化物系正極で添加される炭素系の導電助剤の無添加の条件下で安定した挙動と良好な充放電容量を示した。よって、 $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ は全固体電池用正極活物質として、 LiCoO_2 や Li_2S に代替可能な正極活物質であることを見出した。