



アンチペロブスカイト型 Li_2FeSO 電極活物質の電子構造評価

引間 和浩, 西本 麻呂, 永井 涼太, 濱崎 陽介, 松田 厚範
豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系

キーワード：Anti-perovskite 型構造, 酸硫化物系正極活物質, 硫化物系固体電解質, 全固体電池

1. 背景と研究目的

有機電解液を難燃性の固体電解質に置き換えた全固体リチウムイオン二次電池は、高い安全性、出力特性などの優れた特性を発現することから注目されている。高エネルギー密度化のため、 LiCoO_2 などの既存の正極活物質に代わる新規正極活物質材料が求められている。近年、アンチペロブスカイト型(Li_2Fe)SO 正極活物質が発見され^[1]、固体電解質と組み合わせることで優れた電池特性を示すことを明らかにした^[2]。本課題では硬 X 線光電子分光法を用いて、(Li_2Fe)SO の電子構造評価を目的とした。

2. 実験内容

Li_2O (FujiFilm Wako >95%)、S(Aldrich >99.98%)及び Fe(FujiFilm Wako >99.9%)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 300 rpm で 2 時間混合することで前駆体試料を得た。加圧成形(50 MPa)した前駆体を、Ar フロー管状炉にて 650 °C 2h 焼成し^[3]、 Li_2FeSO を合成した。 Li_2FeSO 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について、硬 X 線光電子分光(HAXPES)法を用いて電子構造解析を行った。具体的には、BL6N1 にて Fe 3p, S 2p 軌道の HAXPES 測定を行い、光電子を検出した。なお、入射 X 線を 3 keV として測定を行い、光電子エネルギーを結合エネルギーに変換してから解析を行った。解析にはソフトウェア Casa XPS を用いた。

3. 結果および考察

Fig.1 に、(Li_2Fe)SO 正極活物質の HAXPES 測定結果を示す。Fe 3p スペクトルについて、1 成分($3p_{3/2}$, $3p_{1/2}$)で良好なフィッティング結果が得られた。また、Fe $3p_{3/2}$, $3p_{1/2}$ のピーク位置はそれぞれ 54.8 eV、57.2 eV であった。このことから、合成時の Li_2FeSO の Fe は単一の価数(Fe^{2+})で存在していると考えられる。一方 S 2p スペクトルについても、1 成分($2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$)で良好なフィッティング結果が得られた。また、S $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ のピーク位置はそれぞれ 161.7 eV、162.8 eV であり、先行研究と同等のピーク位置であった^[4]。以上のことから、不純物等を含まない $\text{Li}_2\text{Fe}^{2+}\text{SO}$ が合成できたものと考えられる。

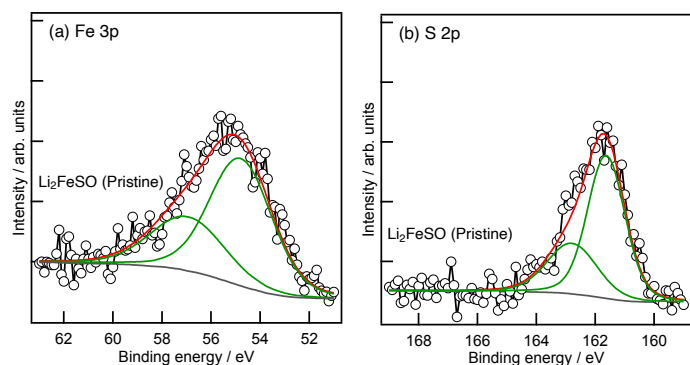


Fig. 1 (a) Fe 3p and (b) S 2p HAXPES spectra of a Li_2FeSO cathode active material.

4. 参考文献

1. K.T. Lai, *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **139**, 9645–9649 (2017).
2. M. Miura, *et al.*, *Chem. Lett.*, **51**, 7 (2022).
3. K. Hikima, *et al.*, *J. Ceram. Soc. of Japan*, **130**, 299-302 (2022).
4. D. Mikhailova, *et al.*, *ACS Applied Energy Materials*, **1**, 6593-6599 (2018).