



アンチペロブスカイト型(Li_2Fe)SO 正極活物質の電子構造解析

引間 和浩, 西本 麻呂, 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 などの既存の全固体電池用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 X 線光電子分光法を用いて、(Li_2Fe)SO の電子構造解析を行うことを目的とした。

2. 実験内容

Li_2O (FujiFilm Wako >95%)、S(Aldrich >99.98%)及び遷移金属元素(Fe, Co, Mn(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_2Fe)SO を合成した。(Li_2Fe)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について、X 線光電子分光(XPS)法を用いて電子構造解析を行った。具体的には、BL7U にて Fe 3p, S 2p 軌道の XPS 測定を行い、光電子を検出した。なお、入射 X 線を 260 eV 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 正極複合体 (90(Li_2Fe)SO -10 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ (wt%)) の XPS 測定結果を示す。Fe 3p スペクトルについて、1 成分(A($3p_{3/2}$, $3p_{1/2}$))で良好なフィッティング結果が得られた。これより、正極複合体作製時の(Li_2Fe)SO 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は、2 成分(B, C($2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$))で良好なフィッティング結果が得られた。これは、(Li_2Fe)SO と $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 由来の成分を表していると考えられる。以上より、(Li_2Fe)SO 正極複合体作製時において、(Li_2Fe)SO や $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 以外の新たな反応層等は形成しないことを明らかにした。

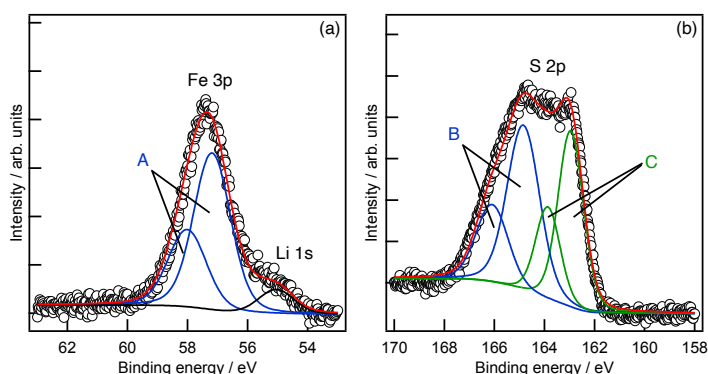


Fig. 1 (a) Fe 3p and (b) S 2p XPS spectra of a 90(Li_2Fe)SO -10 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ (wt%) cathode composite.

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).