



## Anti-perovskite 型 $\text{Li}_2\text{FeSO}$ 電極活物質における電子構造変化の解析

引間 和浩, 西本 麻呂, 瀧崎 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、 $\text{LiCoO}_2$  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  $\text{Li}_2\text{FeSO}$  正極活物質が発見され<sup>[1]</sup>、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<sup>[2]</sup>。本課題では硬 X 線光電子分光法を用いて、充放電反応中の  $\text{Li}_2\text{FeSO}$  の電子構造変化を解析した。

### 2. 実験内容

$\text{Li}_2\text{O}$ (FujiFilm Wako >95%)、 $\text{S}$ (Aldrich >99.98%)及び  $\text{Fe}$ (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 650 rpm で 72 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、 $\text{Li}_2\text{FeSO}$  を合成した。 $\text{Li}_2\text{FeSO}$  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。各充放電状態の電池を分解して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。解析にはソフトウエア Casa XPS を用いた。

### 3. 結果および考察

Fig.1 に、 $\text{Li}_2\text{FeSO}$  正極複合体の充電時における Fe 3p、S 2p HAXPES スペクトルの変化を示す。Fe 3p について、充電反応の進行に伴い、1.8 V までの間でピーク位置が高結合エネルギー側にシフトした。1.8 V から 2.4 V にかけては、ピークシフトが観測されなかった。このことから、1.8 V までの充電時においては、Fe の酸化が進行すると考えられる。一方で、S 2p スペクトルでは 1.8 V までは変化が観測されなかったが、2.4 V で新たな高結合エネルギー側の成分を導入することで良好なフィッティングが可能であった<sup>[3]</sup>。このことから、S の酸化の進行が示唆される。以上のことから、低電位側では Fe の酸化反応、高電位側では S の酸化反応で充電反応が進行することを見出した。

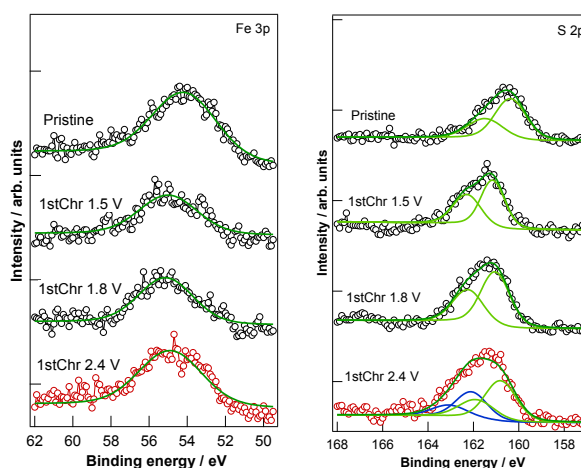


Fig. 1 (a) Fe 3p and (b) S 2p HAXPES spectra changes of  $\text{Li}_2\text{FeSO}$  cathode composites during charging.

### 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. D. Mikhailova, *et al.*, *ACS Applied Energy Materials*, **1**, 6593-6599 (2018).