

アンチペロブスカイト型正極活物質(Li₂Fe)SO の 固相及び液相合成

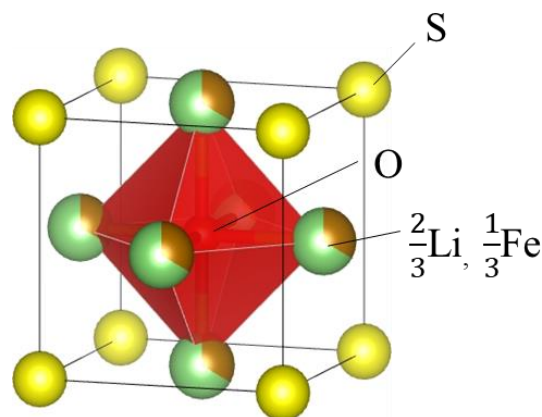
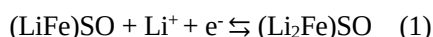
日大生産工(院) ○高橋 涼

日大生産工 森 健太郎 大坂 直樹 山根 庸平 中釜 達朗

1. 緒言

現在スマートフォンなどに使用されているリチウムイオン二次電池(LIB)は正極, 負極, 電解質で構成されており, 電解質には有機溶媒にリチウム塩を溶かした電解液を使用されている. しかしLIBには耐熱性や寿命の面で問題点がありそのほとんどが有機電解液を使っていることに起因する. 近年, その問題点を解決する次世代電池として全固体電池が注目されている. 全固体電池は電解質に液体ではなく固体を使用しているため, 不燃性であり, 電気化学的安定性も高いため長寿命である. しかし, 粉末試料を用いた全固体電池の場合, 粒子間界面特に正極-電解質間の界面抵抗が大きくなるという問題点がある. 解決策の一つとして電極や電解質材料をそれぞれ薄膜で積み重ねることで良好な界面を作り出すという方法がある. 成膜方法として現在主流なのは気相法だが高コストだったり薄膜の大面积化が難しかったりする. そのため, 我々の研究室では液相法を用いた成膜に着目している.

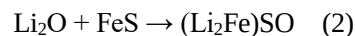
一般式A₃YXで表されるAP構造はカチオンイオン伝導に優れた構造として知られており, Li₃OBr, Na₃O(BH₄), Na₂(NH₂)(BH₄)などが報告されている. 我々の研究室では固体電解質としてアンチペロブスカイト(AP)構造を有する物質に注目している. 近年, 正極活物質として働くことができるFig.1に示したAP構造を有する物質(Li₂Fe)SOが報告されたり. この物質はLiとFe(II)が同じサイトにディスオーダーしており, 遷移金属のFe(II), Fe(III)を含んでいるため(1)式のような酸化還元を行うことが可能である. AP構造でありながら正極活物質として働く例はこれまでになく, 新しいタイプのAP構造を持つ物質である.

Fig.1 (Li₂Fe)SOの結晶構造

我々はこれまでこの報告を参考に(Li₂Fe)SOを固相法で合成したところ部分的にしか合成できていないことが分かった. また, (Li₂Fe)SOを酸化する酸化剤となるものが合成の過程で混ざっていると合成操作の焼成時の温度を目的物の融点以上の温度へ変化させた時の結果から考察した. これらの結果から還元雰囲気で行うことで収率を上げられると考えた. 本研究では固相法では高収率で合成する事, 液相法では薄膜を作製することを最終目的としている.

2. 実験操作

(Li₂Fe)SOの固相合成は(2)式に示すように原料酸化リチウムと硫化鉄を化学量論比で行った.

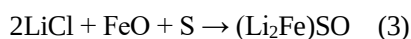


合成過程は混合と加圧処理, 焼成, そして急冷操作で構成されている. また, すべての操作は乾燥したAr雰囲気中で行った. さらに焼成時にLiAlH₄(LAH)を共存させることで熱分解によるH₂の発生によって, 還元雰囲気でも行った.

Synthesis of Anti-perovskite cathode material
by solid phase and liquid phase methods

Ryo TAKAHASHI, Kentaro MORI, Naoki OSAKA,
Yohei YAMANE and Tatsuro NAKAGAMA

液相合成はエチレンジアミンを溶媒に用いたソルボサーマル法によって(3)式に示すように原料塩化リチウムと酸化鉄(II)と硫黄を2:1:1の割合で、溶媒エチレンジアミン中で行った。合成はオートクレーブ中で200°C、12時間加熱することで行われた。溶媒にエチレンジアミンを選んだ理由は硫黄を溶解させるためである²⁾。



合成物は粉末X線回折装置 (BrukerD2 Phaser)を用いて相の同定を行った。

3. 実験結果及び考察

まず固相法のXRD測定結果をFig.2に示す。また、*がついているピークは測定セル由来のものである。還元剤の有無での比較ではいずれも目的物である $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ のパターンが確認できた。結晶性は共に良く、ピーク強度の比較で収率は還元剤あり(赤)のほうが高いことが分かった。しかしどちらも強度が弱く非晶質の相が多く存在している可能性がある。また、還元剤を入れたデータ(青)には Li_2S と一致するパターンも現れた。これは還元剤から発生した H_2 と硫黄の反応によって合成された硫化リチウムが原料酸化リチウムと反応して合成された可能性がある。

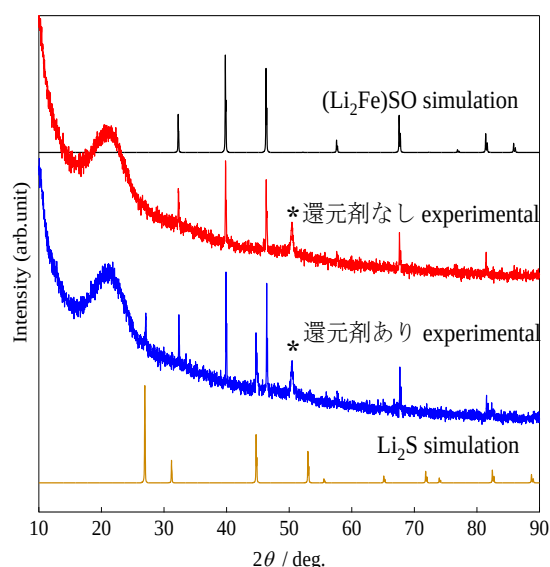


Fig.2 還元剤の有無によるXRD測定結果

次に液相法のXRD測定結果をFig.3に示す。また、*がついているピークは測定セル由来のものである。実測データには目的物のパターン確認できず、いくつかの不明なピークが現れた。

この結果からこの合成法では目的物が合成できないことが分かった。

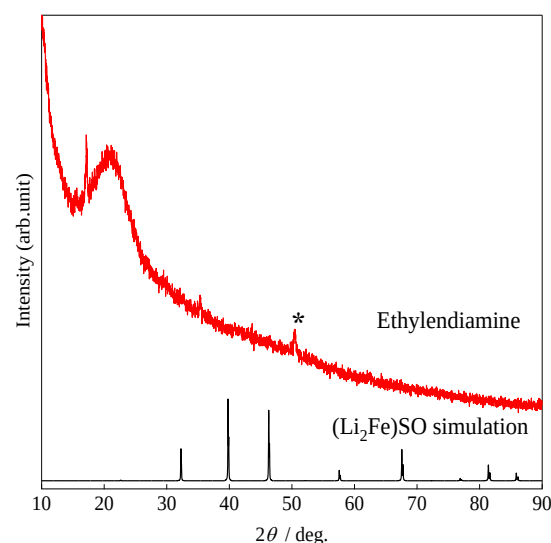


Fig.3 液相法のXRD測定結果

4. まとめ

固相法では還元雰囲気焼成を行い合成した。目的物は還元剤なしと比べて収率が高くなったが、還元力が強すぎたせいで副生成物が合成されてしまった。

液相法ではエチレンジアミンを溶媒に用いたソルボサーマル法で合成を試みたが、目的物を合成する事は出来なかった。

【参考文献】

- 1) Lai. K. T, Antonyshyn. I, Prots. Y, Valldor. M, Anti-Perovskite Li-Battery Cathode Materials. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 9645– 96493.
- 2) Chavillon. B, Cario. L, Dossier-Brochard. C, Srinivasan. R, Le. Pleux. L, Pellegrin. Y, Blart. E, Odobel. F and Jobic. S, Synthesis of light-coloured nanoparticles of wide band gap p-type semiconductors CuGaO_2 and LaOCuS by low temperature hydro/solvothermal processes. *Phys. Status Solidi A.* 2010, 207, 1642-1646.