

Title	第3編 第1章 第3節 八ロゲン化物系固体電解質
Author(s)	三浦,章;忠永,清治
Citation	ポストリチウムイオン二次電池開発 : 部材開発から解析・性能診断技術まで, ISBN: 978-4-86043-836-4
Issue Date	2023-07-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/90346
Туре	bookchapter (author version)
File Information	20230725_3-1-3.pdf



ハロゲン化物系固体電解質

北海道大学大学院工学研究院

三浦 章 忠永清治

1) 歴史

塩化物をはじめとするハロゲン化物固体電解質は、リチウムイオン伝導体として長年研究が続けられている。(1)岩塩型のLiX(X:F, Cl, Br, I)は1930年代に 10^{-7} S cm⁻¹以下の伝導度を示すことが知られていた。1970-80年代までに、LiCl-AlCl₃(2)やLiCl-FeCl₂系(3)といった複合塩化物での探索が行われた。また、Lil-Al₂O₃系を代表例とし、絶縁体物質との複合化によりイオン伝導度の増加する系が多く報告された(4)。2018年にLi₃YCl₆とLi₃YBr₆が0.1~1 mS cm⁻¹のイオン伝導度を示すこと、これを用いて作製した全固体電池が正極物質へのコーティングなしで充放電することが明らかになった以降、国内外で研究が加速された(5)。最近報告されている主なハロゲン化物固体電解質を表1に示す。

<mark>表1</mark> 近年報告されたハロゲン化物固体電解質

Material	Conductivity /mS cm ⁻¹	Structure	Space group	Ref
Li₃YCl₅ (low crystallinity)	0.51	Trigonal(hcp)	<i>P</i> -3 <i>m</i> 1	(5)
Li ₃ YBr ₆	1.7	Monoclinic(ccp)	C2/m	(5)
Li ₂ ZrCl ₆	0.808	Trigonal(hcp)	<i>P-</i> 3 <i>m</i> 1	(6)
Li ₃ InCl ₆	2.02	Monoclinic(ccp)	C2/m	(7)
Li₃ScCl ₆	3	Monoclinic(ccp)	C2/m	(8)

2)結晶構造

塩化物イオンは硫化物イオンとほぼ同じ大きさで、電荷は一価である。硫化物とくらべ電荷 が小さいことで、イオン伝導に対する活性化エネルギーが低い(9)。また、また高電位での安定 性の安定性を備えており、計算から求めた電位窓は塩化物でおおよそ1-4V (ver. Li/Li⁺)であ る。これに対して、臭化物ではおおよそ1-3V であり、塩化物にくらべて高電位の電位窓は狭 い。塩化物固体電解質は正極活物質と混合することで安定な正極複合材料を作製することがで き、実験では4Vを超える4.22Vまで掃引することでLiCoO₂に充放電しても安定に動作する ことが報告されている(10)。また,硫化物系固体電解質を用いた場合には安定した充放電のた めに正極の酸化物のコーティング層が必須であるが、塩化物系固体電解質ではコーティング層 なしで高速充放電可能である(5)。また、硫化物系固体電解質に比べ一般に安定であり、水分に 触れたとしても有害な硫化水素を生じることはない。

結晶構造としては、大きなハロゲン化物イオン(Cl⁻ = 167 pm, Br⁻ = 181 pm, and l⁻ = 202 pm)の最密充填構造中の八面体空隙にリチウムイオン(Li⁺ = 90 pm)や他のカチオン(例: $M^{3+} = 88 \sim 118 \text{ pm}$)を含むと考えることで理解できる(9)。基本構造として考える岩塩型構造 を持つ LiCl は、Cl⁻の立方最密充填中のすべての八面体サイトに Li⁺イオンを含む構造である。 高いイオン伝導を示すために必須である空孔を形成するためには、電荷補償を保つために Li の 一部を高い価数のイオン(Zr⁴⁺、Al³⁺、希土類イオン(Sc³⁺, Y³⁺, Ho³⁺など))で置換する必要があ る。これらのイオンがリチウムサイトに置換した際には、電気的中性を保つためにリチウムサ イトの空孔が生じ、この空孔を介してリチウムイオンが伝導する。イオン伝導パスは、八面体 同士の空隙と最密充填中の四面体を介したパスになる。第一原理計算によって示された設計指 針としては、1)リチウムサイトの 40-60%の空孔率、2)カチオン濃度の低下と3)カチオ ン間の距離を増加して疎の分布にすることが示されており(11)、必然的に上記で述べたような 高価数のイオンを用いることが有利である。

結晶構造を大きく分けると最密充填構造の種類によって、ABCABCの構造をとる立方最密充 填構造と ABAB 構造の六方最密充填構造がある(表1)。それぞれの最密構造中においても、 カチオンサイトの規則性によって、多彩な結晶構造が報告されている。Li₃YCl₆は、直方晶と三 方晶の二種類が報告されている。(12)われわれは三方晶の Li₃YCl₆の固相反応による合成過程を その場 XRD によって解析し、合成温度によって八面体を占有するイットリウムイオンの規則性 が変化することを明らかにした(図1)(13)。ボールミリングで合成された Li₃YCl₆には積層欠 陥由来のブロードなピークを含むことも報告されており、構造多様性とイオン伝導メカニズム の理解が進んでいる(10)。



図1 その場 XRD 測定の二次元プロファイルと三方晶 Li₃YCl₆の二つの結晶構造。両構造とも 塩化物イオンの六方最密充填の八面体空孔にイットリウムとリチウムを含む。上部で示した相 ではイットリウムイオンが c 軸方向に統計的に分布しているため小さい格子を取り、下部で示 した相ではイットリウムが規則的に配置し格子の頂点位置にイットリウムイオンが位置するこ とで、大きな結晶格子をとる(13)。

3) 合成法

合成法は、硫化物系固体電解質と同様に固相法と液相法が報告されている。固相法の報告と しては、主に遊星型ボールミルを用いた合成が行われている。この方法では、蒸気圧の高い AICl₃や ZrCl₄を用いることができる(6,14)また、ボールミルまたは手混合した後、ガラス封管 し、粉末を加熱することでも合成可能である(13)。

液相法では、液相を用いた正極活物質へのコーティングが可能である。液相に対する反応性 として、Li₃YCl₆のように水によって分解し溶液除去のための再加熱によって再析出が困難なも のと、Li₃InCl₆のように水によって水和するのみで分解せず溶液除去によって再析出可能である ものがある。再析出可能な、Li₃InCl₆は水溶液やアルコール中に溶解後、乾燥によって正極材料 にコーティングすることが可能であり、簡便に正極材料にコーティングすることが可能である (7)。また、先にLi₃YCl₆は分解するため再加熱により生成が難しいと記載したが、LiCl、水和し た YCl₃・6H₂O と NH₄Cl を混合し、窒素雰囲気で 400°C以上に加熱することで、Li₃YCl₆を合成することが報告されている(15)。本手法は、無水物よりも安価な水和物を用いることで合成コストを下げることができる。

4) 全固体電池

高電位正極材料と塩化物系固体電解質を混合することで、正極複合体を作製し作動すること ができる。一例として、ニッケルリッチ正極(LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂)と固体電解質 Li₂ZrCl₆を 75:25 で混合したものを正極コンポジットとした全固体電池の充放電特性を示す(図2)。低 電位での分解を避けるために負極側には硫化物系固体電解質(Li₆PS₅Cl)を用いた全固体電池は、 室温で 200 サイクル、約 150 mAh g⁻¹ の安定した容量を示すことがわかった(6)。



図 2 ニッケルリッチ正極(LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂(NMC811))と Li₂ZrCl₆を用いた全固体電池の 充放電特性。a) 0.1 C での初期充電/放電曲線。b-c) 0.2、0.33、0.5、1、および 2 C でのレート 特性。d) 1 C での長期サイクリング性能。(6)

これまでの内容はリチウムイオン伝導体であったが、ナトリウムイオン伝導性の塩化物も報告されている(図3)。Na₃YCl₆固体電解質のイオン伝導度は 6.6 x10⁻⁵ S cm⁻¹である、NaCrO₂を正極材料、Na₃YCl₆を固体電解質として用いた全固体電池としての安定したサイクル性能も報告されている。



図 3 NaCrO₂ と Na₃YCl₆を用いた全固体電池の充放電特性。a)Na₃YCl₆の結晶構造。b) 全固体電 池の概略図、c) 充放電特性(16)

6)まとめと展望

本節では、近年の塩化物を中心としたリチウムイオン伝導性ハロゲン化物における進展をま とめた。硫化物系固体電解質と同様に、液相法によって活物質コーティングができることに加 え、加圧成形ができることは利点である。また、硫化物電解質にない利点として、高電位の正 極をコーティングなしで扱えることや水分に対する耐性が比較的高いものも多いことがあげら れる。今後の課題としては、電位窓のさらなる拡張や、適切な界面の形成方法、伝導度の向上 が必要であろう。多様な結晶構造を持つことが知られている一方、それらをどのように作り分 けるか、どのような結晶構造が高いイオン伝導を実現するのかといった基礎的な知見ことは明 確ではない。また、10 mS cm⁻¹を超えたイオン伝導度を示す LiNbOCl₄酸塩化物イオン伝導体 も近年発見された(1)。この分野の基礎研究と応用研究を加速させることで、ハロゲン化物を 用いた電解質が実用化に近づくだろう。

References

- 1. X. Li *et al.*, Progress and perspectives on halide lithium conductors for all-solid-state lithium batteries. *Energy & Environmental Science* 13, 1429-1461 (2020).
- 2. L. Campanella, G. Pistoia, Polarographic Behavior of MoO3 in Butyrolactone Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* 120, 383 (1973).
- 3. R. Kanno, Y. Takeda, K. Takada, O. Yamamoto, Phase diagram and ionic conductivity of the lithium chloride-iron(II) chloride system. *Solid State Ionics* 9-10, 153-156 (1983).
- 4. C. C. Liang, Conduction Characteristics of the Lithium Iodide Aluminum Oxide Solid Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* 120, 1289 (1973).
- 5. T. Asano *et al.*, Solid Halide Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity for Application in 4 V Class Bulk-Type All-Solid-State Batteries. *Adv Mater* 30, e1803075 (2018).
- 6. K. Wang *et al.*, A cost-effective and humidity-tolerant chloride solid electrolyte for lithium batteries. *Nat Commun* 12, 4410 (2021).
- 7. X. Li *et al.*, Water-Mediated Synthesis of a Superionic Halide Solid Electrolyte. *Angew Chem Int Ed Engl* 58, 16427-16432 (2019).
- 8. J. Liang *et al.*, Site-Occupation-Tuned Superionic LixScCl3+xHalide Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries. *J Am Chem Soc* 142, 7012-7022 (2020).
- 9. C. Wang, J. Liang, J. T. Kim, X. Sun, Prospects of halide-based all-solid-state batteries: From material design to practical application. *Science Advances* 8, eadc9516 (2022).
- 10. E. Sebti *et al.*, Stacking Faults Assist Lithium-Ion Conduction in a Halide-Based Superionic Conductor. *J Am Chem Soc* 144, 5795-5811 (2022).
- 11. Y. Liu, S. Wang, A. M. Nolan, C. Ling, Y. Mo, Tailoring the Cation Lattice for Chloride Lithium Ion Conductors. *Advanced Energy Materials* 10, (2020).
- 12. A. Bohnsack *et al.*, Ternäre Halogenide vom Typ A3MX6. VI [1]. Ternäre Chloride der Selten-Erd-Elemente mit Lithium, Li3MCl6 (M= Tb,Lu, Y,Sc): Synthese, Kristallstrukturen und Ionenbewegung. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 623, 1067-1073 (1997).
- 13. H. Ito *et al.*, Kinetically Stabilized Cation Arrangement in Li₃YCl₆ Superionic Conductor during Solid-State Reaction. *Advanced Science* 8, e2101413 (2021).
- 14. N. Tanibata *et al.*, Metastable Chloride Solid Electrolyte with High Formability for Rechargeable All-Solid-State Lithium Metal Batteries. *ACS Materials Letters* 2, 880-886 (2020).
- 15. C. Wang *et al.*, A universal wet-chemistry synthesis of solid-state halide electrolytes for all-solidstate lithium-metal batteries. *Science Advances* 7, eabh1896 (2021).
- 16. E. A. Wu *et al.*, A stable cathode-solid electrolyte composite for high-voltage, long-cycle-life solid-state sodium-ion batteries. *Nat Commun* 12, 1256 (2021).

17. Y. Tanaka *et al.*, New Oxyhalide Solid Electrolytes with High Lithium Ionic Conductivity >10 mS/cm for All-Solid-State Batteries. *Angewandte Chem* 62 e202217581 (2023).