



Title	第3編 第1章 第3節 ハロゲン化物系固体電解質
Author(s)	三浦, 章; 忠永, 清治
Relation	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	https://hdl.handle.net/2115/90346
Type	book part
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 ($X: \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) は 1930 年代に $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 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-AlCl_3 (2) や LiCl-FeCl_2 系(3) といった複合塩化物での探索が行われた。また、 $\text{LiI-Al}_2\text{O}_3$ 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 Li_3YCl_6 と Li_3YBr_6 が $0.1\sim 1 \text{ mS cm}^{-1}$ 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。

表 1 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
Li_3YCl_6 (low crystallinity)	0.51	Trigonal(hcp)	$P-3m1$	(5)
Li_3YBr_6	1.7	Monoclinic(ccp)	$C2/m$	(5)
Li_2ZrCl_6	0.808	Trigonal(hcp)	$P-3m1$	(6)
Li_3InCl_6	2.02	Monoclinic(ccp)	$C2/m$	(7)
Li_3ScCl_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 1-4 V (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4 Vを超える4.22 V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 I⁻ = 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: M³⁺ = 88 ~ 118 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隙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隙が生じ、この空隙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%の空隙率、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)。ポ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)。

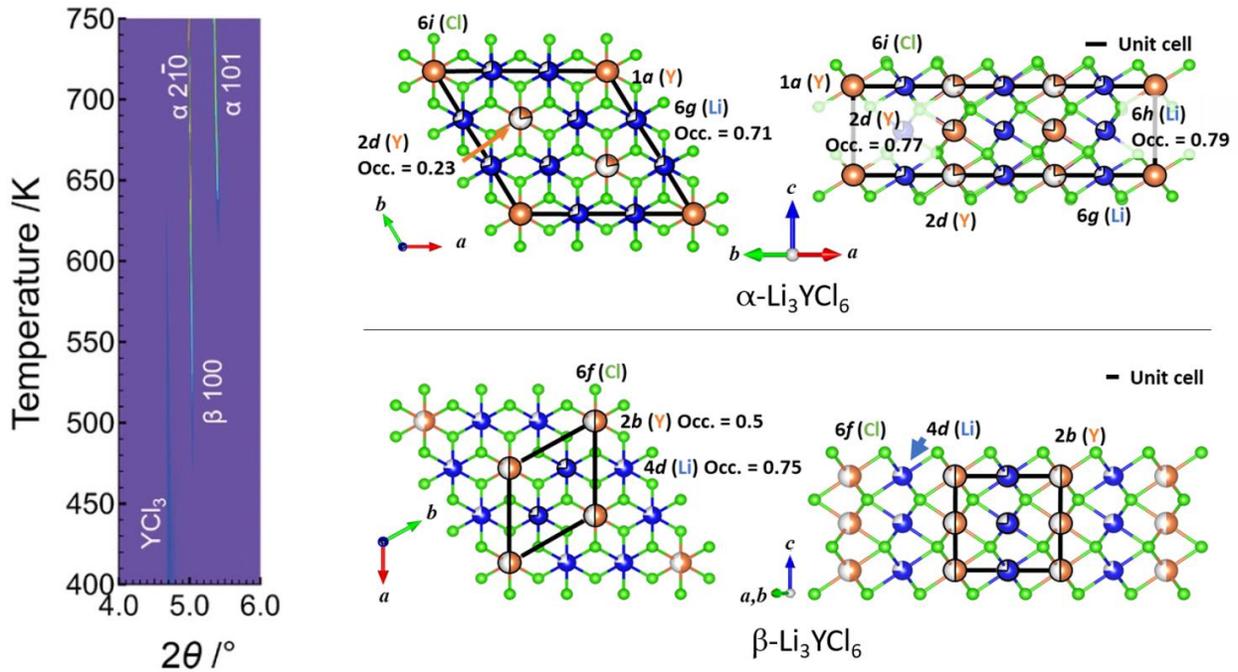


図1 その場 XRD 測定の二次元プロファイルと三方晶 Li_3YCl_6 の二つの結晶構造。両構造とも塩化物イオンの六方最密充填の八面体空孔にイットリウムとリチウムを含む。上部で示した相ではイットリウムイオンが c 軸方向に統計的に分布しているため小さい格子を取り、下部で示した相ではイットリウムが規則的に配置し格子の頂点位置にイットリウムイオンが位置することで、大きな結晶格子をとる(13)。

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 $AlCl_3$ や $ZrCl_4$ 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、 Li_3YCl_6 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、 Li_3InCl_6 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、 Li_3InCl_6 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 Li_3YCl_6 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 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と NH_4Cl を混合し、窒素雰囲気中で 400°C 以上に加熱することで、 Li_3YCl_6 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 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$) と固体電解質 Li_2ZrCl_6 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($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)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)。

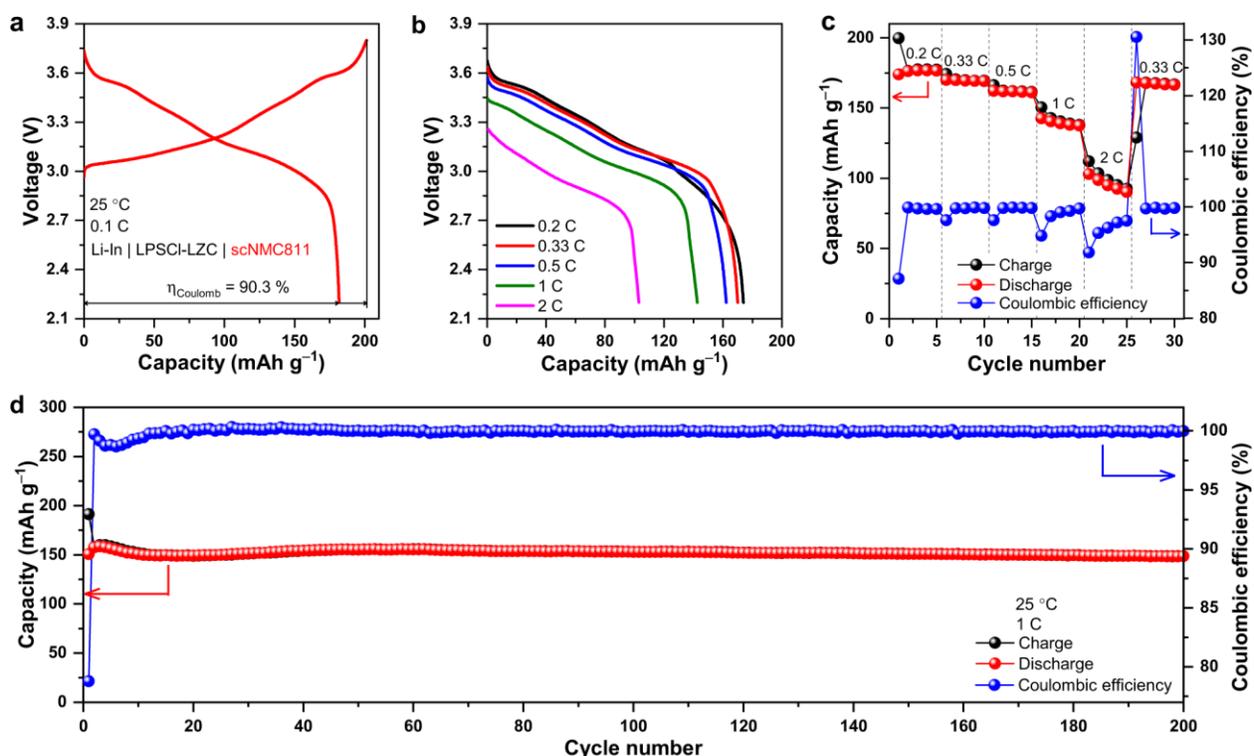


図2 ニッケルリッチ正極 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811)) と Li_2ZrCl_6 を用いた全固体電池の充放電特性。a) 0.1 C での初期充電/放電曲線。b-c) 0.2、0.33、0.5、1、および 2 C でのレート特性。d) 1 C での長期サイクリング性能。(6)

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**）。 Na_3YCl_6 固体電解質のイオン伝導度は $6.6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ である、 NaCrO_2 を正極材料、 Na_3YCl_6 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。

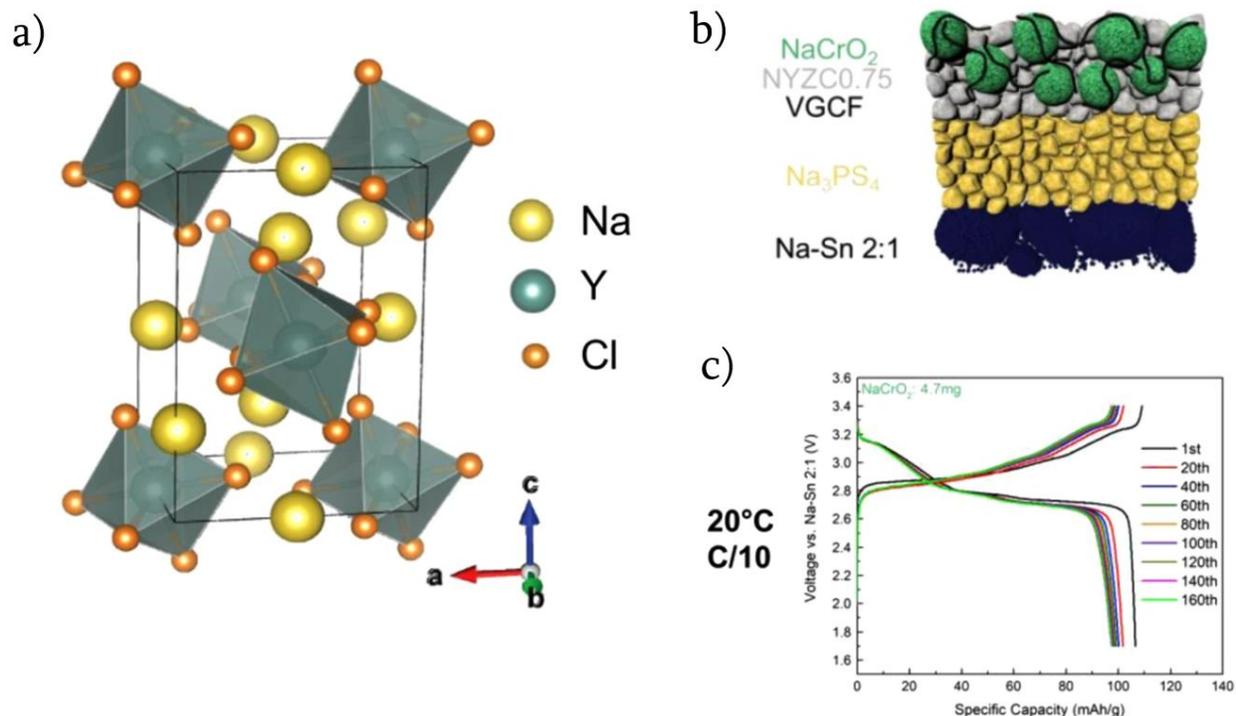


図3 NaCrO_2 と Na_3YCl_6 を用いた全固体電池の充放電特性。a) Na_3YCl_6 の結晶構造。b) 全固体電池の概略図、c) 充放電特性(16)

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 LiNbOCl_4 酸塩化物イオン伝導体も近年発見された(17)。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らう。

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 MoO_3 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 $\text{Li}_x\text{ScCl}_3+x\text{Halide}$ 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. Sebt *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 A_3MX_6 . VI [1]. Ternäre Chloride der Selten-Erd-Elemente mit Lithium, Li_3MCl_6 (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 Li_3YCl_6 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-solid-state 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).