

令和 3 年 6 月 19 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14318

研究課題名（和文）超リチウムイオン伝導性低融点酸化物材料の開発と全固体電池への展開

研究課題名（英文）Development of lithium superionic conducting oxide-based solid electrolytes with low melting point and their application to all-solid-state batteries

研究代表者

山本 貴之（Yamamoto, Takayuki）

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：50810884

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、全固体リチウム二次電池の中心材料である固体電解質に関する研究を行った。アンチペロブスカイト型の結晶構造を有するLi<sub>2</sub>OHB<sub>r</sub>とその周辺物質の新規合成法を確立し、イオン伝導率を中心とする基礎物性を評価した。また、Li<sub>2</sub>OHB<sub>r</sub>を用いて全固体リチウム二次電池を構築し、長期サイクルにおいても劣化しない全固体電池の作製に成功した。この結果は、長寿命な全固体電池の実現に向けての設計指針を提示するものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2050年にカーボンニュートラル社会を実現するためには、電気自動車の本格普及が大きな柱となる。現行のリチウムイオン電池では走行距離、充電時間ともにガソリン車に劣っており、高エネルギー密度、高出力特性、高安全、長寿命な次世代電池の実現が望まれる。次世代電池として全固体リチウム二次電池が期待されており、全固体電池の実現に向けては中心材料である固体電解質の開発が不可欠である。本研究では固体電解質Li<sub>2</sub>OHB<sub>r</sub>とその周辺物質を調べ、新規固体電解質材料の設計指針を示した。また、Li<sub>2</sub>OHB<sub>r</sub>を用いて全固体電池を構築し、長寿命な全固体電池の実現可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：In this research, solid electrolytes for all-solid-state lithium secondary batteries were investigated. A novel synthetic method of anti-perovskite-type solid electrolyte Li<sub>2</sub>OHB<sub>r</sub> and related materials was developed, and their fundamental properties, typically ionic conductivity, were investigated. Furthermore, all-solid-state lithium secondary battery with Li<sub>2</sub>OHB<sub>r</sub> was fabricated, and high charge/discharge cycle stability was achieved. This results contribute realization of all-solid-state batteries with high cycle stability.

研究分野：材料化学

キーワード：固体電解質 イオン伝導 全固体電池

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

資源枯渇、環境負荷の観点から、現在主流のガソリン車から電気自動車 (EV) へ移行する流れが世界的に起こっている。EV の本格普及に向けての大きな課題は動力源となる電池の性能向上である。現在広く普及しているリチウムイオン電池では有機系の電解液が使用されており、液漏れや発火など、安全面での問題が取りざたされている。また、走行可能距離を伸ばすためにはエネルギー密度を、充電時間を短縮するためには入出力特性を改善させる必要がある。これらの問題を解決する次世代電池の候補として、固体電解質を用いた全固体リチウム電池の研究が広く行われている。硫化物系固体電解質は  $10^{-3}$  S/cm を超える高いリチウムイオン伝導率を有するだけでなく、成型性に優れており、室温での圧縮成型により固体電解質粒子間、あるいは固体電解質/電極活物質間で良好な界面接合が可能である。そのため、近い将来一般普及する全固体電池として注目を浴びている。しかしながら、硫化物材料は大気中の水分と反応して硫化水素を発生する可能性が指摘されている。そこで、化学的に安定性の高い酸化物系固体電解質を用いることができれば、高い安全性を有する全固体電池が実現すると期待される。酸化物系固体電解質の室温におけるバルクイオン伝導率は  $10^{-3}$  S/cm に達するものもあり、決して硫化物系固体電解質に引けを取るものではない。それでもなお車載用途などの大型電池の実現に高いハードルがあるのは、酸化物材料の成型性の低さ由来した電解質粒子間および電極活物質/電解質間での大きな界面抵抗が原因である。すなわち、“柔らかい酸化物材料”を開発することができれば、低温焼結、あるいは室温成型による良好な界面接合の実現が期待される。

このような背景の下、近年ではアンチペロブスカイト型の結晶構造を有する固体電解質群  $\text{Li}_{3-x}\text{OH}_x\text{X}$  (X = Cl, Br など) が注目を集めている。材料自体は 1980 年代から報告されていたが、イオン伝導率が低いため大きな注目は集めていなかった。しかし、2012 年に  $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  が室温で  $1.9 \times 10^{-3}$  S/cm という高いイオン伝導率を示すことが報告され、研究が一気に加速した。しかしながら、その後の研究では  $10^{-4}$  S/cm 以下の伝導率しか得られていないという報告がほとんどである。しかも、同じ物質であるにも関わらずイオン伝導率の報告値にばらつきがあり、体系的な理解が不足している材料群である。その原因として、合成の難しさと組成決定の難しさの 2 点が挙げられる。 $\text{Li}_{3-x}\text{OH}_x\text{X}$  は任意の  $x$  の値を取りうるが、一般的な同定に用いられる手法では軽元素である H や Li の定量が難しく、十分な組成決定を行わずに物性評価を行なっている論文が散見される。また、この材料群は吸湿性が高く、狙い通りの組成の材料の合成が難しいという点も、物性値にばらつきが出る一因となっていると考えられる。さらに、 $\text{Li}_{3-x}\text{OH}_x\text{X}$  を全固体電池に適した研究例は多くなく、全固体電池への応用可能性について基礎的な知見が不足している。

### 2. 研究の目的

本研究では、アンチペロブスカイト型固体電解質  $\text{Li}_2\text{OHBr}$  とその関連物質の合成法の確立と、イオン伝導率を中心とする基礎物性の評価を目的とする。また、 $\text{Li}_2\text{OHBr}$  を用いて全固体電池を構築し、この物質群の全固体電池への応用可能性についても調べる。

### 3. 研究の方法

#### 3-1. $\text{Li}_2\text{OHBr}$ のメカノケミカル合成と基礎物性評価

先行研究では加熱焼成による合成例が多数を占めているため、焼成中に水素やハロゲンが脱離して生成物の組成が仕込み比通りにならない可能性が考えられる。そこで本研究では室温プロセスであるメカノケミカル法を用いた。 $\text{LiOH}$  と  $\text{LiBr}$  を 1:1 の物質質量比で混合し、ボールミル処理を行うことで  $\text{Li}_2\text{OHBr}$  を合成した。合成した試料の結晶構造と組成をシンクロトロン光や中性子を用いた回折測定により調べた。示差走査熱量 (DSC) 測定により  $\text{Li}_2\text{OHBr}$  の融点を測定した。交流インピーダンス法を用いてイオン伝導率を測定するために、 $\text{Li}_2\text{OHBr}$  粉末を Au 箔で挟んで室温で加圧することで  $\text{Au}/\text{Li}_2\text{OHBr}/\text{Au}$  対称セルを作製した。また、 $\text{Li}_2\text{OHBr}$  ペレットの両面に Li 金属を真空蒸着し、さらに Li 箔で挟んだ  $\text{Li}/\text{Li}_2\text{OHBr}/\text{Li}$  対称セルを作製し、直流分極測定により Li の溶解析出挙動を調べた。

#### 3-2. $\text{Li}_2\text{OHBr}$ のハロゲン置換効果: $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{X}_x$

$\text{Li}_2\text{OHBr}$  の合成法を基に、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiX}$  (X = Cl, I) を原料としてハロゲン置換体  $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{X}_x$  をメカノケミカル合成した。合成した試料の結晶構造をシンクロトロン光を用いた粉末 X 線回折 (PXRD) 測定により調べ、イオン伝導率を  $\text{Au}/\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{X}_x/\text{Au}$  対称セルを用いた交流インピーダンス法により測定した。また、 $\text{Li}_2\text{OHCl}$  の相転移挙動を調べるために、温度可変 PXRD 測定と温度可変交流インピーダンス測定を行なった。

#### 3-3. $\text{Li}_2\text{OHBr}$ のキャリア濃度制御: $\text{Li}_{2+x}\text{OH}_{1-x}\text{Br}$

$\text{Li}_2\text{OHBr}$  の合成法を基に、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiBr}$  を原料として  $\text{Li}_{2+x}\text{OH}_{1-x}\text{Br}$  をメカノケミカル合成した。合成した試料の結晶構造と組成をシンクロトロン光や中性子を用いた回折測定により調べた。また、イオン伝導率を  $\text{Au}/\text{Li}_{2+x}\text{OH}_{1-x}\text{Br}/\text{Au}$  対称セルを用いた交流インピーダンス法により測定した。

#### 3-4. $\text{Li}_2\text{OHBr}$ の全固体電池への応用

$\text{Li}_2\text{OHBr}$  を用いた全固体電池を構築するにあたり、適切な電極を選定するために  $\text{Li}_2\text{OHBr}$  の電位窓を測定した。室温プレスにより  $\text{Li}/\text{Li}_2\text{OHBr}/\text{Au}$  セルを構築し、CV 測定により  $\text{Li}_2\text{OHBr}$  の電位窓を調べた。その結果から、全固体電池の正極には  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、負極には金属 Li を選定した。パルスレーザ堆積法を用いて Pt 基板上に  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  薄膜 (厚さ 230 nm) を成膜し、これ

と  $\text{Li}_2\text{OHBr}$  粉末,  $\text{Li}$  箔を室温プレスすることで  $\text{Li}/\text{Li}_2\text{OHBr}/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{Pt}$  からなる全固体電池を構築した. この全固体電池の充放電測定を  $25^\circ\text{C}$ , 電流密度  $1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  の条件で行なった.

#### 4. 研究成果

##### 4-1. $\text{Li}_2\text{OHBr}$ のメカノケミカル合成と基礎物性評価

メカノケミカル法により合成した  $\text{Li}_2\text{OHBr}$  の XRD パターンを図 1 に示す. 立方晶のアンチペロブスカイト型構造に由来する回折線が観測され, 不純物由来の回折線は観測されなかった. また,  $\text{Li}_2\text{OHBr}$  の中性子回折測定からリートベルト解析により組成を計算したところ,  $\text{Li}_{1.9}\text{OH}_{0.9}\text{Br}$  となり, ほぼ仕込み比通りの組成で合成できていることが明らかとなった. 仕込み比からのずれ及び電気的中性からの逸脱は軽水素を用いたことによる解析の精度の問題であると考えられ, より精密な解析を行うためには重水素で置換した試料で実験を行うことが有効であると考えられる. DSC 測定により求められた  $\text{Li}_2\text{OHBr}$  の融点は約  $250^\circ\text{C}$  であり, 低融点材料であることが示された. 低融点であるということから成型性に優れていると予想されるが, 実際に室温で  $3.1 \times 10^2\ \text{MPa}$  で加圧成型したところ, 相対密度は 95% となり, 硫化物材料に匹敵する成型性を有していることが確認された.  $\text{Au}$  箔で挟んで加圧成型した  $\text{Au}/\text{Li}_2\text{OHBr}/\text{Au}$  対称セルを用いて交流インピーダンス法により測定したナイキストプロットを図 2 に示す. 500 kHz~100 Hz の範囲で観測された半円弧から算出される  $\text{Li}_2\text{OHBr}$  の全イオン伝導率は  $25^\circ\text{C}$  において  $1.1 \times 10^{-6}\ \text{S}/\text{cm}$  となった. また,  $\text{Li}/\text{Li}_2\text{OHBr}/\text{Li}$  対称セルを用いて直流分極測定により  $\text{Li}$  の溶解析出挙動を調べたところ, 100 サイクルに渡って過電圧の上昇なく安定して溶解析出挙動が観測され (図 3),  $\text{Li}$  金属を負極として用いた全固体電池への適用可能性が示された.

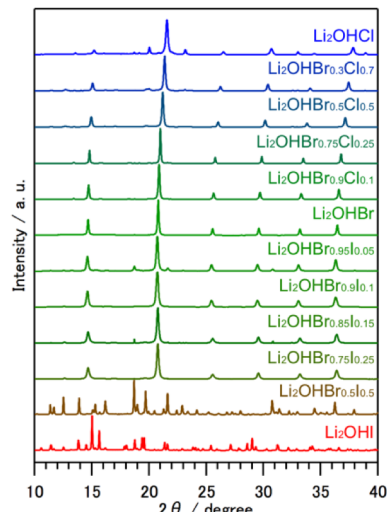


図 1.  $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{X}_x$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ) の PXRD パターン.

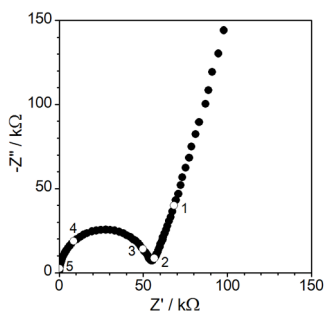


図 2.  $\text{Li}_2\text{OHBr}$  のナイキストプロット ( $25^\circ\text{C}$ ). 数字  $n$  が添えられた白抜き丸は  $10^n\ \text{Hz}$  での測定点を示す.

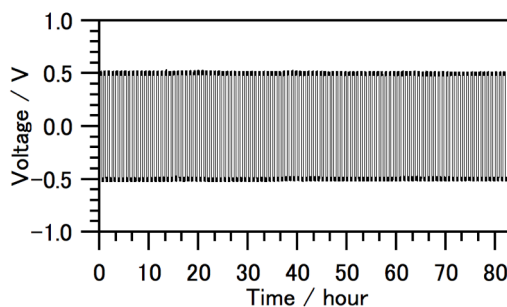


図 3.  $\text{Li}/\text{Li}_2\text{OHBr}/\text{Li}$  対称セルの直流分極測定 ( $5\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ).

##### 4-2. $\text{Li}_2\text{OHBr}$ のハロゲン置換効果: $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{X}_x$

上記のように,  $25^\circ\text{C}$  における  $\text{Li}_2\text{OHBr}$  の全イオン伝導率は  $1.1 \times 10^{-6}\ \text{S}/\text{cm}$  と低く, 実用化を考えるとイオン伝導率の向上が必須課題となる. そこで  $\text{Br}$  を他のハロゲン  $\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ) に置換することでイオン伝導率の向上に取り組んだ.  $\text{Li}_2\text{OHBr}$  の合成法を基に, 化学量論比の  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiX}$  をボールミル処理することで  $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{X}_x$  を合成した. その PXRD パターンを図 1 に示す.  $\text{Cl}$  置換体  $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{Cl}_x$  については, すべての組成領域 ( $x = 0\sim 1$ ) において立方晶のアンチペロブスカイト型構造に由来する回折線が観測された.  $\text{Cl}$  量が増えるにつれてピークが高角度側にシフトしていることから, 結晶構造中に  $\text{Cl}$  が導入され, 格子が収縮した固溶体が形成されていることが示唆された. 一方,  $\text{Cl}$  量が多い領域では未反応原料の回折線も観測されており, 組成が仕込み比通りになっていない可能性が考えられる. そこで, 固溶領域を調べるために格子定数を組成に対してプロットした (図 4). 端組成の  $\text{Li}_2\text{OHBr}$  及び  $\text{Li}_2\text{OHCl}$  の格子定数は先行研究の値と一致しており, その間の  $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{Cl}_x$  の格子定数がベガード則にしたがって変化していることから, 仕込み比通りの固溶体が合成できていると考えられる. つまり, PXRD パターンで見られた原料ピークは, 不十分な反応時間に起因する未反応原料であると考えられる. 図 4 に示すように,  $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{Cl}_x$  の全イオン伝導率は  $\text{Cl}$  量の増加とともに減少してお

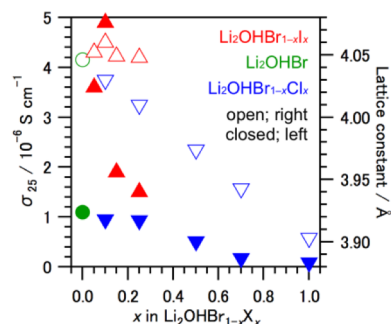


図 4.  $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{X}_x$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ) の仕込み組成と格子定数および  $25^\circ\text{C}$  における全イオン伝導率 ( $\sigma_{25}$ ) の関係.

り、結晶格子の収縮によるイオン伝導パスの収縮が全イオン伝導率の低下を招いたと考えられる。

続いて、格子定数を増大させるべく、I置換体  $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{I}_x$  について調べた。PXRD パターン (図 1) より、 $x=0.25$  までは立方晶のアンチペロブスカイト型構造に由来する回折線が観測されたが、 $x=0.5$  以上では立方晶のアンチペロブスカイト型構造に由来する回折線が観測されず、複雑なピークが観測された。すなわち、固溶限界は  $x=0.25$  と  $0.5$  の間にあると考えられる。一方、格子定数の変化 (図 4) を見ると、 $x=0.1$  までは単調に増大しているものの、 $x=0.15$  及び  $0.25$  では  $x=0.1$  よりも小さい格子定数となった。この格子収縮の原因は不明であるが、格子定数の観点からは、固溶限界は  $x=0.1$  と  $0.15$  の間に存在すると予想される。

$\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{I}_x$  の全イオン伝導率は  $\text{Li}_2\text{OHBr}$  よりも大きく、 $x=0.1$  において  $4.9 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  の値を示した。図 5 には  $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{X}_x$  の全イオン伝導率の格子定数依存性をまとめているが、正の相関が明確に観測されたことから、この材料群の全イオン伝導率を向上させるためには、格子定数を増大させることが戦略の一つになることが示された。

図 1 の  $\text{Li}_2\text{OHCl}$  の PXRD パターンで立方晶のアンチペロブスカイト型構造に由来する回折線が観測されたことは興味深い結果である。なぜなら、 $\text{Li}_2\text{OHCl}$  は室温では斜方晶の結晶構造が最安定であり、 $37^\circ\text{C}$  以上で立方晶に相転移することが知られているためである。得られた  $\text{Li}_2\text{OHCl}$  の相転移挙動を調べるために、温度可変 PXRD 測定を行なった (図 6)。初期の  $30^\circ\text{C}$  から  $200^\circ\text{C}$  までの加熱過程、およびその後の  $40^\circ\text{C}$  までの冷却過程では立方晶の回折線が観測されたが、その後  $30^\circ\text{C}$  まで冷却すると斜方晶の回折線が観測された。この挙動をイオン伝導率の観点から調べるために、全イオン伝導率の温度依存性を調べた。図 7 のアレニウスプロットに示す通り、初期の  $25^\circ\text{C}$  から  $200^\circ\text{C}$  までの加熱過程、およびその後の  $40^\circ\text{C}$  までの冷却過程では直線関係が見られたが、その後  $25^\circ\text{C}$  に冷却するとイオン伝導率は不連続に変化し、低イオン伝導性の斜方晶への相転移を示唆する結果となった。つまり、合成時には準安定相の立方晶が室温で安定化されていたが、加熱後には最安定相の斜方晶へ相転移したと考えられる。この要因を調べるために、シェラーの式から結晶子サイズを見積もったところ、加熱前には  $37 \text{ nm}$  であった結晶子サイズは加熱後には  $176 \text{ nm}$  に増大していた。ボールミルにより合成した材料が準安定相を取るという報告は固体電解質材料に限らず他の材料でも報告されており、結晶子サイズが  $100 \text{ nm}$  以下であるナノ材料においては特異な相転移挙動が報告されていることと合わせて考えると、ボールミル処理により合成した  $\text{Li}_2\text{OHCl}$  で見られた立方晶の安定化についても、ナノ材料に特異な挙動であると考えられる。

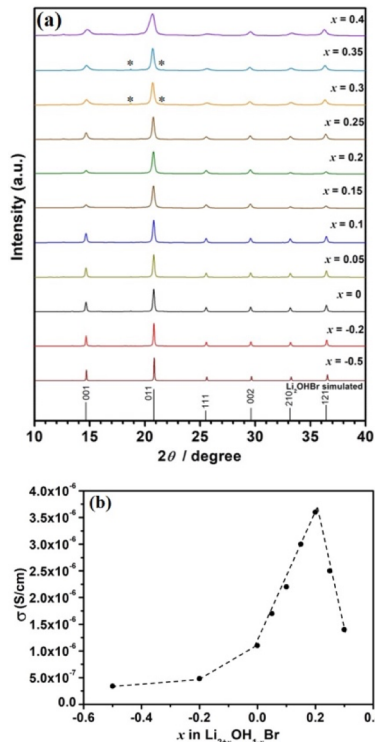


図 8.  $\text{Li}_{2+x}\text{OH}_{1-x}\text{Br}$  の (a) PXRD パターンと (b)  $25^\circ\text{C}$  における全イオン伝導率。

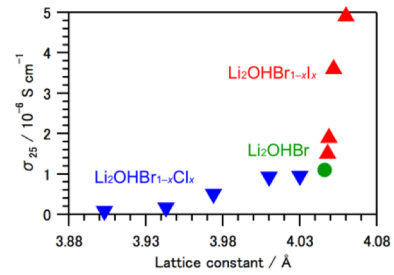


図 5.  $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{X}_x$  ( $X = \text{Cl}, \text{I}$ ) の  $25^\circ\text{C}$  における全イオン伝導率 ( $\sigma_{25}$ ) の格子定数依存性。

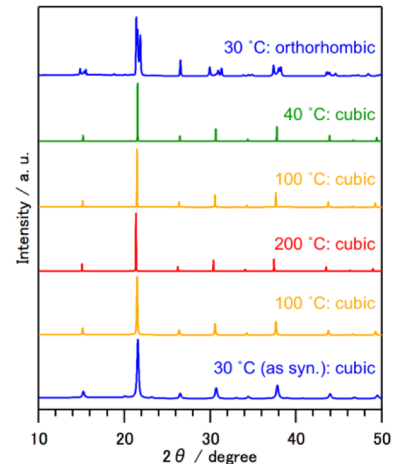


図 6.  $\text{Li}_2\text{OHCl}$  の温度可変 PXRD パターン。

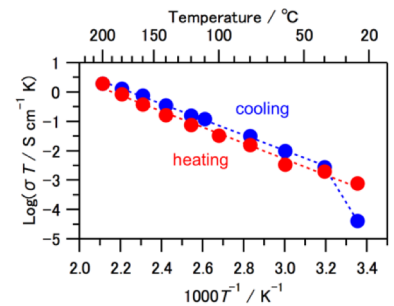


図 7.  $\text{Li}_2\text{OHCl}$  のアレニウスプロット。

加熱前には  $37 \text{ nm}$  であった結晶子サイズは加熱後には  $176 \text{ nm}$  に増大していた。ボールミルにより合成した材料が準安定相を取るという報告は固体電解質材料に限らず他の材料でも報告されており、結晶子サイズが  $100 \text{ nm}$  以下であるナノ材料においては特異な相転移挙動が報告されていることと合わせて考えると、ボールミル処理により合成した  $\text{Li}_2\text{OHCl}$  で見られた立方晶の安定化についても、ナノ材料に特異な挙動であると考えられる。

#### 4-3. $\text{Li}_2\text{OHBr}$ のキャリア濃度制御: $\text{Li}_{2+x}\text{OH}_{1-x}\text{Br}$

$\text{Li}_2\text{OHBr}$  は  $\text{Li}$  イオンサイトの占有率が  $2/3$  であるため、占有率を変化させた  $\text{Li}_{2+x}\text{OH}_{1-x}\text{Br}$  を合成することでキャリア濃度の制御が可能である。そこで、 $\text{Li}_2\text{OHBr}$  の合成法を基に、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiBr}$  を原料として  $\text{Li}_{2+x}\text{OH}_{1-x}\text{Br}$  をメカノケミカル法で合成した。その PXRD パターンを図 8(a) に示す。 $x = -0.5 \sim +0.35$  の範囲で立方晶のアンチペロブスカイト型の結晶構造に由来する回折線が観測された一方で、 $x = +0.4$  の試料では立方晶から歪んだ構造を取ることがわかった。ル・ベール法により格子定数を、シェラーの式から結晶子サイズを算出したところ、 $x$  の増大に伴って格子定数は増大し、結晶子サイズは減少することが

明らかとなった。また、 $x=+0.2$ である  $\text{Li}_{2.2}\text{OH}_{0.8}\text{Br}$  の中性子回折測定を行い、リートベルト解析により組成を算出したところ、 $\text{Li}_{2.2}\text{OH}_{0.7}\text{Br}$  となり、ほぼ仕込み比通りの組成で合成できていることが明らかとなった。交流インピーダンス測定から算出した全イオン伝導率組成に対してプロットしたところ、図 8(b)のように、 $x=+0.2$  で極大値  $3.6 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  をとる結果となった。これは、 $x$  の増大に伴うキャリア濃度及び格子定数の増大という正の効果と、結晶子サイズの減少という負の効果のトレードオフの結果と考えられる。

#### 4-4. $\text{Li}_2\text{OHBr}$ の全固体電池への応用

$\text{Li}_2\text{OHBr}$  の電位窓を調べるために行なった、 $\text{Li}/\text{Li}_2\text{OHBr}/\text{Au}$  セルの CV 測定の結果を図 9 に示す。高電位側（赤線）では 3.5 V 以上で不可逆な酸化電流が観測されたことから、酸化側の電位窓は 3.5 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  であると見積もられた。一方、低電位側（青線）では 1.7 V 以下で不可逆な還元電流が観測されたことから、還元側の電位窓は 1.7 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  であると見積もられ、金属 Li に対して不安定であると予想される。ところが、図 3 で示した  $\text{Li}/\text{Li}_2\text{OHBr}/\text{Li}$  セルの直流分極測定の結果では 100 サイクルに渡って安定な Li 溶解析出挙動が観測されている。同様の現象は  $\text{Li}/\text{Li}_2\text{OHCl}/\text{Li}$  を用いた他グループの報告でも観測されており、 $\text{Li}/\text{Li}_2\text{OHCl}$  界面

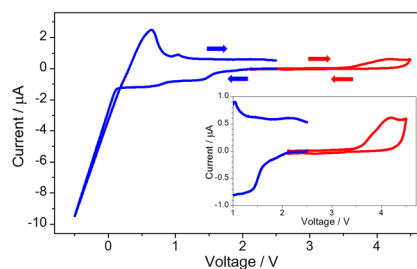


図 9.  $\text{Li}/\text{Li}_2\text{OHBr}/\text{Au}$  セルの CV 曲線 (0.1 mV/s, 25 °C).

面で  $\text{Li}_2\text{OHCl}$  の分解生成物が保護層としてはたらき、さらなる分解反応を抑制していると考えられている。 $\text{Li}_2\text{OHBr}$  についても同様の現象が想定され、電気化学的には Li 金属に対して不安定であるが、分解生成物が保護層となるため、Li 金属を負極として用いることが可能であると考えられる。一方、正極については、3.5 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  という電位窓を考慮し、3.0 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  に酸化還元電位をもつ  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  を選定した。

室温プレスにより構築した  $\text{Li}/\text{Li}_2\text{OHBr}/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{Pt}$  全固体電池に対して 2.7~3.2 V の範囲で 60 サイクルの充放電測定を行なった結果を図 10 に示す。3.0 V 付近に  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  の酸化還元に伴う電位プラトーが観測され、25 °C において動作する全固体電池であることを確認した。その充放電容量は  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  の理論容量である  $33 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$  とほぼ一致しており、60 サイクル後においても劣化は見られず、クーロン効率も約 100%であった。上記の結果から、 $\text{Li}_2\text{OHBr}$  の電位窓内の充放電測定において、優れたサイクル特性を示すことが明らかとなった。続いて、 $\text{Li}_2\text{OHBr}$  の分解の影響を調べるため、充電電位を 3.2 V (1st~5th), 3.7 V (6th~10th), 3.9 V (11th~15th) と段階的に上昇させた際の充放電曲線を図 11 に示す。3.2 V までの結果は図 10 と同様であるが、3.7 V まで上昇させた初回の充電 (通算 6th) において、3.5 V 以上で不可逆な酸化電流が観測された。図 9 の CV 曲線と合わせ、これは  $\text{Li}_2\text{OHBr}$  の酸化分解に起因するものと考えられる。一方、 $\text{Li}_2\text{OHBr}$  の酸化分解が生じたとしても、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  の充放電容量の劣化は見られなかった。これは充電電位を 3.9 V まで上昇させた際も同様であった。上記から、正極側の  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{Li}_2\text{OHBr}$  界面においても負極側の  $\text{Li}/\text{Li}_2\text{OHBr}$  界面と同様の現象が想定される。すなわち、 $\text{Li}_2\text{OHBr}$  の酸化分解により生じた分解生成物が界面で保護層として働き、 $\text{Li}_2\text{OHBr}$  のさらなる分解を抑制していると考えられる。全固体電池の高エネルギー密度化の観点から、近年では高い酸化還元電位を有する正極材料の利用が検討されているが、固体電解質の分解による電池の劣化が懸念されている。本研究で示された  $\text{Li}_2\text{OHBr}$  のように、たとえ分解反応が生じたとしても、分解生成物が保護層になることにより高電位でも使用可能な固体電解質を用いるという戦略は、今後の全固体電池の実現に向けての一つの方針になると期待できる。

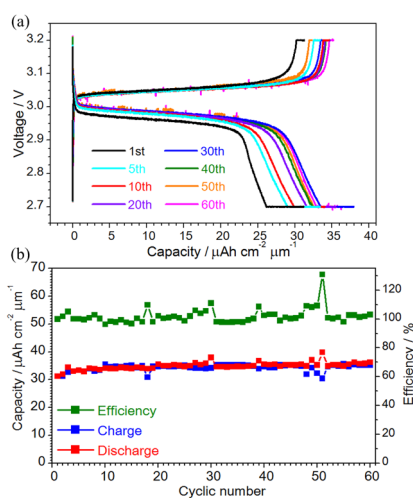


図 10.  $\text{Li}/\text{Li}_2\text{OHBr}/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  全固体電池の (a)充放電曲線と (b)充放電容量及びクーロン効率のサイクル依存性 ( $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 25 °C).

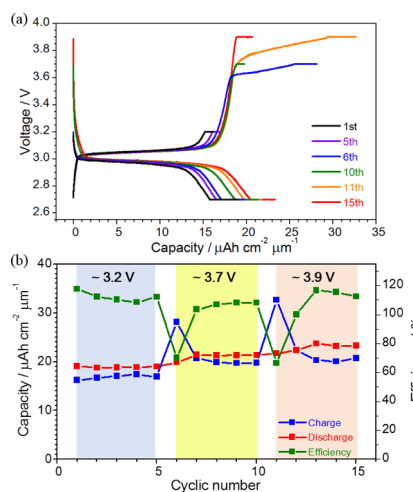


図 11.  $\text{Li}/\text{Li}_2\text{OHBr}/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  全固体電池の (a)充放電曲線と (b)充放電容量及びクーロン効率のサイクル依存性 ( $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 25 °C).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sugumar Manoj Krishna, Yamamoto Takayuki, Motoyama Munekazu, Iriyama Yasutoshi	4. 巻 349
2. 論文標題 Room temperature synthesis of anti-perovskite structured Li20HBr	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Solid State Ionics	6. 最初と最後の頁 115298 ~ 115298
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssi.2020.115298	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamamoto Takayuki, Shiba Hinata, Mitsukuchi Naohiro, Sugumar Manoj Krishna, Motoyama Munekazu, Iriyama Yasutoshi	4. 巻 59
2. 論文標題 Synthesis of the Metastable Cubic Phase of Li20HCl by a Mechanochemical Method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11901 ~ 11904
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c01631	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sugumar Manoj Krishna, Yamamoto Takayuki, Motoyama Munekazu, Iriyama Yasutoshi	4. 巻 50
2. 論文標題 Tailoring the Lithium-ion Conductivity of Li20HBr by Substitution of Bromine with Other Halogens	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 448 ~ 451
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200778	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 山本貴之、本山宗主、入山恭寿	4. 巻 8
2. 論文標題 アンチペロブスカイト型結晶構造を有する低融点固体電解質の研究開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 車載テクノロジー	6. 最初と最後の頁 55-60
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 吉川慶佑, M. K. Sugumar, 山本貴之, 池田一貴, 本山宗主, 入山恭寿
2. 発表標題 アンチペロブスカイト型構造を有する固体電解質Li <sub>2</sub> OHB <sub>r</sub> のメカノケミカル合成、及び全固体リチウム電池への応用
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉川慶佑, M. K. Sugumar, 山本貴之, 池田一貴, 本山宗主, 入山恭寿
2. 発表標題 アンチペロブスカイト型固体電解質Li <sub>2</sub> OHB <sub>r</sub> のメカノケミカル合成と全固体リチウム電池への応用
3. 学会等名 2020年度ヤングエレクトロケミスト研究会・光電気化学研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉川慶佑, M. K. Sugumar, 山本貴之, 池田一貴, 本山 宗主, 入山恭寿
2. 発表標題 アンチペロブスカイト型構造を有する固体電解質Li <sub>2</sub> OHB <sub>r</sub> のメカノケミカル合成と全固体リチウム電池への応用
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. K. Sugumar, T. Yamamoto, K. Ikeda, M. Motoyama, Y. Iriyama
2. 発表標題 Mechanochemical Synthesis of Modified Li <sub>2</sub> OHB <sub>r</sub> to Improve Ionic Conductivity
3. 学会等名 PRIME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. K. Sugumar, T. Yamamoto, M. Motoyama, Y. Iriyama
2. 発表標題 Mechanochemical Synthesis of Modified Li <sub>2</sub> OHB <sub>r</sub> to Improve Ionic Conductivity
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takayuki Yamamoto, Manoj Krishna Sugumar, Hinata Shiba, Naohiro Mitsukuchi, Munekazu Motoyama, Yasutoshi Iriyama
2. 発表標題 Mechanochemical synthesis of lithium-ion conducting solid electrolytes Li <sub>2</sub> OHX (X=Cl,Br) with anti-perovskite structure
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Manoj Krishna Sugumar, Kota Urabe, Takayuki Yamamoto, Munekazu Motoyama, Yasutoshi Iriyama
2. 発表標題 Room Temperature Synthesis of Anti-Perovskite Structured Li <sup>+</sup> -conductive Solid Electrolyte
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Manoj Krishna Sugumar, Takayuki Yamamoto, Munekazu Motoyama, Yasutoshi Iriyama
2. 発表標題 Novel approach on room temperature synthesis of anti-perovskite structured Li <sub>2</sub> OHB <sub>r</sub>
3. 学会等名 2nd World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 浦部晃太, 吉川慶佑, 山本貴之, 本山宗主, 入山恭寿
2. 発表標題 Li+伝導性低融点酸臭化物系固体電解質の合成と基礎物性の調査
3. 学会等名 2019年度電気化学会関西支部・東海支部合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------