



リン酸鉄リチウム酸化物材料の結晶構造解析

中村祐輝，小林弘明
東北大学

キーワード：リチウムイオン電池，二次電池正極，逆蛍石型酸化物

1. 背景と研究目的

リチウムイオン電池は電気自動車の実用化を見据え高エネルギー密度化が求められている。リチウムイオン電池正極の高容量化の指針として、酸素レドックス反応の活用が着目されている。逆蛍石型リチウム鉄酸化物 Li_5FeO_4 は Li_2O の Li の一部が Fe と空孔によって規則的に置換された構造を取り、脱挿入可能なリチウム量が多く、高容量正極材料として研究されている。我々のグループでは、カチオンディスオーダーにより逆蛍石型材料のアニオンレドックスを可逆に進行させ、高容量化を実現している¹。最近の研究では更なる正極特性向上を目指し異種金属元素を置換した材料開発を進めており、Ge を置換した Li_5FeO_4 において正極特性向上を見出している²。本実験では、P を導入した Li_5FeO_4 に対する構造評価を行った。

2. 実験内容

Li_5FeO_4 は Li_2O と FeOOH を混合、ペレット成型し、Ar 雰囲気下 900°C で焼成し合成した。P 置換 Li_5FeO_4 は Li_5FeO_4 と Li_3PO_4 を遊星ボールミルにてメカニカルミリング処理し合成した。粉末 X 線回折測定は試料粉末をリンデマンガラスキャピラリーに封入し、二次元半導体検出器(PILATUS 100K)にて透過法で行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 にメカニカルミリング処理によって P を導入した Li_5FeO_4 を示す。比較として、以前 BL5S2 で測定したメカニカルミリング処理 Li_5FeO_4 のパターンも同時に示す。 Li_5FeO_4 では立方晶逆蛍石型構造に帰属可能な 16.7° 、 27.7° のピークが観察され、Rietveld 解析からカチオンディスオーダー型立方晶逆蛍石($\text{Li}_{5/8}\text{Fe}_{1/8}$) $_2\text{O}$ に帰属された。焼成した Li_5FeO_4 は直方晶であり、メカニカルミリング処理によりカチオンディスオーダーによりカチオンサイトが等価になり、立方晶化したと考えられる。P を導入した試料においても不純物ピークは観測されず、立方晶逆蛍石構造内に P が導入されている、あるいはアモルファスとして存在すると考えられる。今後 P K-edge XAFS 測定により導入した P の電子状態についてさらに評価を進める。

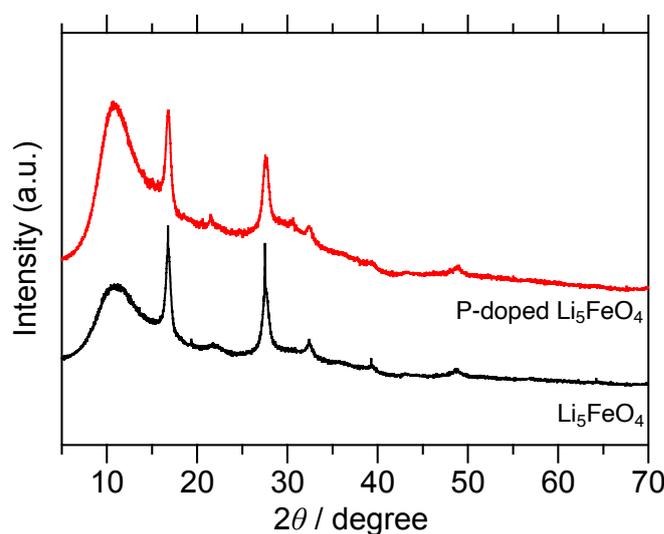


Fig. 1 XRD patterns.

4. 参考文献

1. H. Kobayashi *et al.*, *ACS Appl Mater. Interfaces*, **12**, 43605–43613 (2020).
2. 中村祐輝ら，第 62 回電池討論会，3A14 (2021).