



## 次世代リチウムイオン電池正極の粉末 XRD 解析 3

折笠 有基, 松井 瞭治  
立命館大学生命科学部

### 1. 背景と研究目的

ケイ酸鉄リチウム ( $\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$ ) は、式量あたりのリチウム含有量が既存の正極材料に比べて 2 倍であり、鉄の 2 価-4 価の酸化還元反応が利用できれば、劇的なエネルギー密度の向上が期待できる<sup>(1,2)</sup>。また、地殻中に豊富な原料を用いているため、低コスト化に有利であり、 $\text{SiO}_4$  の強固な共有結合により安定な結晶構造を有している。しかしながら、鉄の 4 価が不安定であるために、現状では、2 電子の反応を可逆に実現できていない<sup>(3)</sup>。その一方で、近年 J. Billaud らは、ケイ酸鉄リチウムのリチウム組成が過剰になるように不定比を制御することで、イオン伝導パスが拡張することを報告している<sup>(4)</sup>。そのため、ケイ酸鉄リチウムの場合、不定比組成制御の材料設計が電気化学特性を改善する可能性がある。そこで本研究では、鉄の 2 価-3 価の酸化還元反応を最大限活用することを目的として、ケイ酸鉄リチウムの不定比組成化合物を合成した。得られた試料の結晶構造を解析し、充放電特性とともに、ケイ酸鉄リチウムの材料設計の指針を検討した。

### 2. 実験内容

$\text{Li}_x\text{Fe}^{2+}_{4-x/2}\text{SiO}_4$  ( $x = 2.2, 2.1, 2, 1.9, 1.8, 1.7$ ) を固相法により合成した。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$  を所定比で秤量し、遊星ボールミルにて、600 rpm で 24 時間粉碎混合した。その後、回収した粉末を 10 MPa の圧力でペレット成型し、Ar 気流下で、800°C、6 時間で焼成した。生成物は、放射光 X 線回折測定 (SR-XRD) 及び走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて結晶構造とモルフォロジーを観察した。

### 3. 結果および考察

合成した  $\text{Li}_x\text{Fe}^{2+}_{4-x/2}\text{SiO}_4$  ( $x = 2.2, 2.1, 2, 1.9, 1.8, 1.7$ ) の SR-XRD の測定結果を Fig.1 に示す。合成した試料のピーク位置は、報告されているケイ酸鉄リチウムの X 線回折データを用いて指数付けを行った。その結果、 $\text{Li}_{2.2}\text{Fe}_{0.9}\text{SiO}_4$  と  $\text{Li}_{2.1}\text{Fe}_{0.95}\text{SiO}_4$  の SR-XRD の結果について、斜方晶系の空間群 Pmnb に帰属されるピーク、それ以外の  $\text{Li}_x\text{Fe}^{2+}_{4-x/2}\text{SiO}_4$  ( $x = 2, 1.9, 1.8, 1.7$ ) の SR-XRD の結果について、単斜晶系の空間群  $\text{P}2_1/n$  に帰属されるピークが確認された。しかしながら、 $\text{Li}_x\text{Fe}^{2+}_{4-x/2}\text{SiO}_4$  ( $x = 1.9, 1.8, 1.7$ ) では、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  に帰属されるピークが確認され、ピーク位置とピーク面積比から  $\text{Li}_{1.8}\text{Fe}_{1.1}\text{SiO}_4$  と  $\text{Li}_{1.7}\text{Fe}_{1.15}\text{SiO}_4$  では、 $\text{Li}_x\text{Fe}^{2+}_{4-x/2}\text{SiO}_4$  の固溶体と  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  の二相が共存していることが示された。

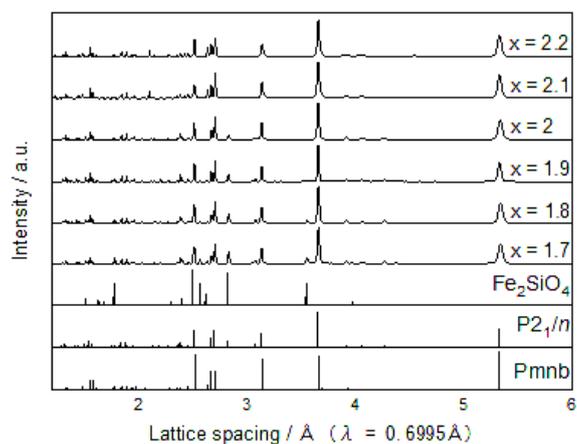


Fig. 1  $\text{Li}_x\text{Fe}_{4-x/2}\text{SiO}_4$  ( $x = 2.2, 2.1, 2, 1.9, 1.8, 1.7$ ) の XRD パターン

### 4. 参考文献

- (1) A. Nyten, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, J.O. Thomas, *Electrochem. Commun.* **7**, 156-160 (2005).
- (2) A. Nyten, S. Kamali, L. Haggstrom, T. Gustafsson, J.O. Thomas, *J. Mater. Chem.* **16**, 2266-2272 (2006).
- (3) D. P. Lv, J. Y. Bai, P. Zhang, S. Q. Wu, Y. X. Li, W. Wen, Z. Jiang, J. X. Mi, Z. Z. Zhu, Y. Yang, *Chem. Mater.* **25**, 2014-2020 (2013).
- (4) J. Billaud, C. Eames, N. Tapia-Ruiz, M.R. Roberts, A.J. Naylor, A.R. Armstrong, M.S. Islam, and P.G. Bruce, *Adv. Energy Mater.* **7**, 1601043 (2017).