



リチウム鉄酸化物のレドックス過程の鉄の電子状態追跡

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_3FeO_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が、充放電時の大きな構造変化に由来する可逆性の乏しさが課題である¹。我々のグループでは、逆蛍石型リチウム複酸化物をメカニカルミリング処理によりナノ粒子化及びカチオンディスオーダー化することで可逆容量の大幅な向上を見出している²。実験番号 2020D4017 にて、充放電による $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ のレドックス反応が示唆されており、本実験では $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ の繰り返しレドックスの可逆性を調べた。

2. 実験内容

Li_3FeO_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。得られた Li_3FeO_4 を遊星ボールミルにてメカニカルミリング処理した。試料、ケッチェンブラック、ポリテトラフルオロエチレンを重量比 75:20:5 で混練し、Al メッシュに圧着し正極とした。正極、金属 Li 負極、1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}+5\text{vol}\%\text{VC}$ 電解液からなるコインセルを作製し、充放電試験を行った。Fe K-edge XAS 測定試料はセルを解体後、電極を DMC で洗浄、真空乾燥し、アルミラミジップに封入した。測定は透過法にて行い、解析には Athena を用いた³。

3. 結果および考察

Fig. 1 にメカニカルミリング処理した Li_3FeO_4 の 10 サイクル充放電前後における Fe K-edge XANES スペクトルを示す。10 回目においても充電による吸収端エネルギーの高エネルギーシフト、放電による低エネルギーシフトが観察され、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ レドックス反応の進行が示唆された。また、9 回目放電後と 10 回目放電後はスペクトルがほぼ重なり、Fe レドックスは高い可逆性を有することが示唆された。

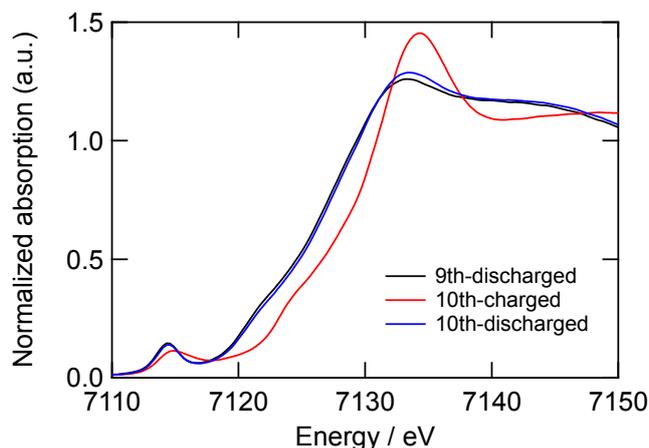


Fig. 1 Fe K-edge XANES spectra.

4. 参考文献

1. C. Zhan *et al.*, *Nat. Energy*, **2**, 963–971 (2017).
2. H. Kobayashi *et al.*, *ACS Appl Mater. Interfaces*, **12**, 43605–43613 (2020).
3. B. Ravel *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).