



リチウム鉄酸化物中の固体内酸素の分析

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。本実験ではメカニカルミリング処理を行った Li_5FeO_4 の電子状態追跡を行った。

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。得られた Li_5FeO_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 $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DMC} + 5\text{vol}\%\text{VC}$ 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。測定試料はセルを解体後、電極を DMC で洗浄、真空乾燥し、カーボンテープにて試料板に固定した。測定チャンバーへの導入はトランスファーベッセルを用いた。O *K*-edge XAS 測定は蛍光収量法と電子収量法にて測定し、解析には Athena を用いた³。

3. 結果および考察

図1にメカニカルミリング処理した Li_5FeO_4 の充放電前後における O *K*-edge XANES スペクトルを示す。充電前に見られた 530 eV のピークは四面体四配位の Fe^{3+} と結合する O 2*p* 軌道に帰属できる。充電後では 530 eV のピークは消失し、528 eV および 531 eV にピークが現れた。前者は Fe^{3+} の酸化により生成した Fe^{4+} と結合する O 2*p* 軌道、後者は非結合性 O 2*p* 軌道からの電子引き抜きにより生成した O_2^{2-} に帰属される。BL11S2 での Fe *K*-edge XAFS 測定より $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ レドックス反応の進行が示唆されているが、本測定より $\text{O}^{2-}/\text{O}_2^{2-}$ レドックスの進行も示唆された。今後 X 線回折測定と合わせ反応メカニズム考察を進める。

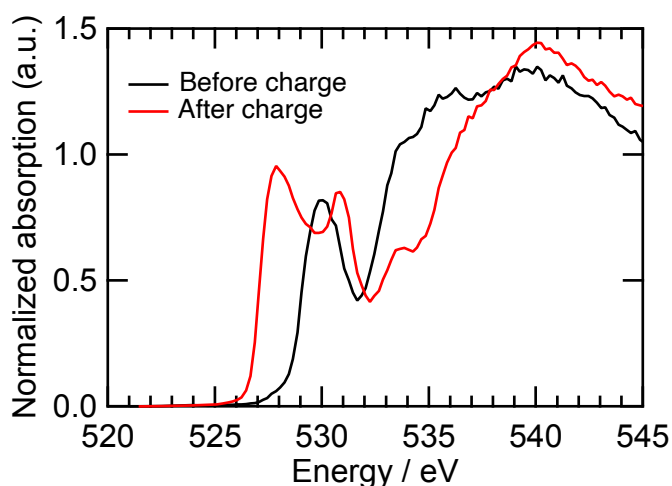


図1. Li_5FeO_4 の O *K*-edge XANES スペクトル

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).