



## リチウム鉄酸化物の結晶構造解析

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  $\text{Li}_3\text{FeO}_4$  は  $\text{Li}_2\text{O}$  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<sup>1</sup>。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<sup>2</sup>。本実験ではメカニカルミリング処理を行った  $\text{Li}_3\text{FeO}_4$  の結晶構造解析を行った。

### 2. 実験内容

$\text{Li}_3\text{FeO}_4$  は  $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{FeOOH}$  を混合、ペレット成型し、Ar 雰囲気下  $900^\circ\text{C}$  で焼成し合成した。得られた  $\text{Li}_3\text{FeO}_4$  を遊星ボールミルにてメカニカルミリング処理した。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、入射 X 線波長  $0.775 \text{ \AA}$  を用い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

図 1 に  $\text{Li}_3\text{FeO}_4$  のメカニカルミリング処理前後における XRD パターンを示す。Pristine は空間群  $Pbca$  の立方晶逆蛍石型構造に帰属された。メカニカルミリング後のサンプルはピークがブロード化し結晶子サイズの低下が見られたが、空間群  $Fm-3m$  の立方晶逆蛍石型構造に帰属可能なピークのみ残存していることが確認され、カチオンディスオーダーにより直方相から立方晶への構造変化が示唆された。

### 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).

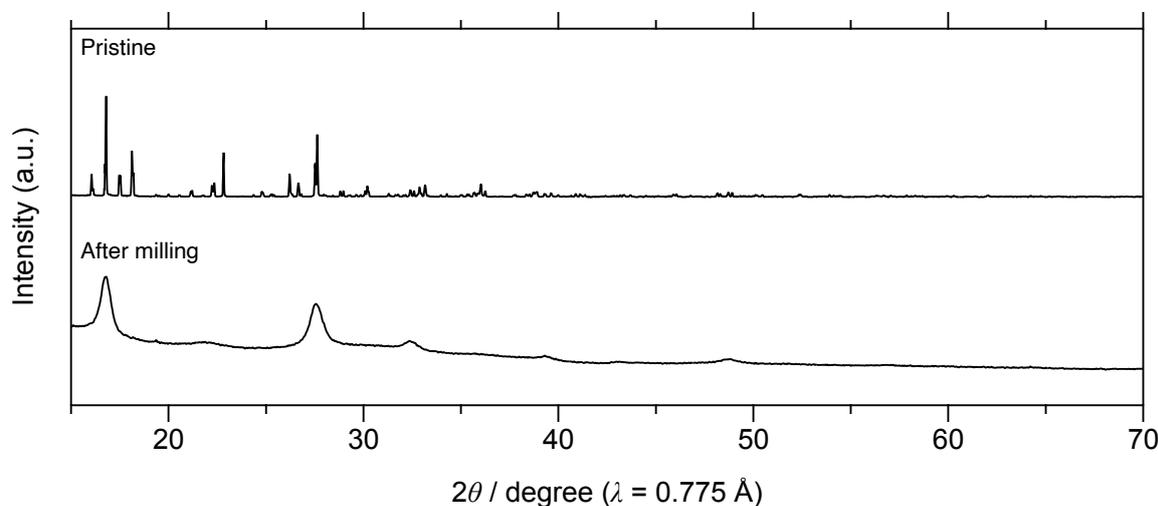


図 1.  $\text{Li}_3\text{FeO}_4$  の XRD パターン。