



リチウム鉄酸化物のレドックス過程の結晶構造変化追跡

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。本実験ではメカニカルミリング処理を行った Li_3FeO_4 の充放電反応における結晶構造解析を行った。

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。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 \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

Fig. 1 にメカニカルミリング処理した Li_3FeO_4 の充放電前後における XRD パターンを示す。充電前は立方晶逆蛍石型構造を取っていたが、充電後は逆蛍石型構造に帰属されるピークは消失した。代わりに岩塩型構造に帰属されるピークが確認され、放電後は減少した。リートベルト解析により、このピークは不規則岩塩型構造を取る Li_2FeO_3 であることが示唆された。 Li_3FeO_4 から Li 引き抜きによる Li_2FeO_3 への反応は Li_2O が副生すると考えられるが、XRD では観測されず、アモルファスとなっていると考えられる。

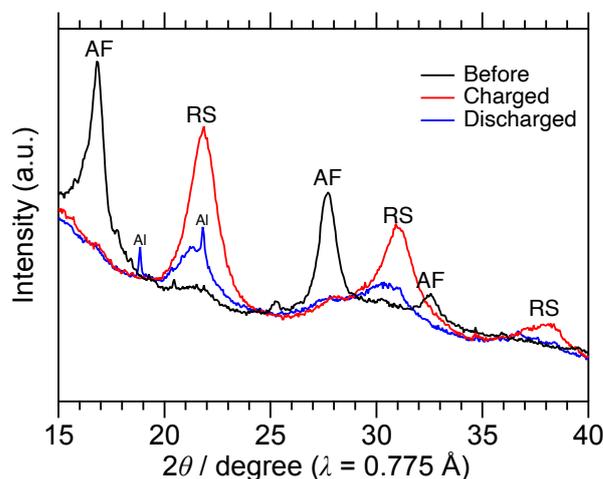


Fig. 1 XRD patterns during charge/discharge. AF: antifluorite; RS: rocksalt.

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).