



蓄電材料の酸素の電子状態分析

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は電気自動車の実用化を見据え高エネルギー密度化が求められている。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。我々のグループでは、カチオンディスオーダーにより逆蛍石型材料のアニオンレドックスを可逆に進行させ、高容量化を実現している¹。最近の研究では更なる正極特性向上を目指し異種金属元素を置換した材料開発を進めており、本実験では Ge を置換した Li_5FeO_4 に対して構造評価を行った。

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。Ge 置換 Li_5FeO_4 は Ge 源として GeO_2 を Ge/Fe = 0.2/0.8 (mol/mol) の比で添加し同様の焼成により合成した。得られた試料は遊星ボールミルにてメカニカルミリング処理しカチオンディスオーダー化させた。O K-edge XAS 測定は全電子収量法と蛍光収量法にて測定し、解析には Athena を用いた²。

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_5FeO_4 および Ge-doped Li_5FeO_4 の O K-edge XANES スペクトルを示す。Ge ドープ前後でスペクトル形状に大きな変化はなく、530 eV に $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ 混成軌道に帰属できるピークが観察された。Fe K-edge XANES および Ge K-edge XANES (実験番号 202103047) の結果から Ge はカチオンサイトに置換固溶している事が示唆されており、骨格構造が変化しなかったため O K-edge XANES スペクトルが変化しなかったと考えられる。また、Ge-O に帰属される 532.5 eV のピークは Li-O に帰属されるピーク位置に近く、識別が困難であった。今回の実験ではサンプルマウント時のエラーにより十分な実験時間を確保できなかったため、今後追実験を行いレドックスメカニズム追跡を進める予定である。

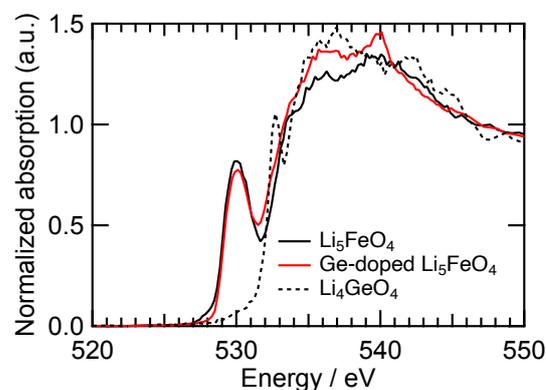


Fig.1 O K-edge XANES spectra.

4. 参考文献

1. H. Kobayashi *et al.*, *ACS Appl Mater. Interfaces*, **12**, 43605–43613 (2020).
2. B. Ravel *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).