



# リン酸鉄リチウム酸化物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の高まる高性能化需要を受け、レアメタルフリー、高エネルギー正極材料の開発が求められている。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  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  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、レアメタルフリー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<sup>[1]</sup>。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 P を置換した  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  に対して構造評価を行った。

## 2. 実験内容

$\text{Li}_5\text{FeO}_4$  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。P 置換  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  は  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  と  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  を P/Fe = 0.2/0.8(mol/mol) の比で混合し、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させながら置換固溶させた。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<sup>[2]</sup>。

## 3. 結果および考察

Fig. 1 にメカニカルミリングにより合成した P 置換  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  の O K-edge XANES スペクトルを示す。以前の測定データとの比較より、P 置換前後で O K-edge XANES 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。充電後は 528 eV および 531 eV にピークが観察され、それぞれ  $\text{Fe}^{4+}\text{-O}$ 、 $\text{O}_2^{2-}$  に帰属された。また放電後にはこれらのピークは消失していた。これらの結果から、本材料はカチオンレドックスとアニオンレドックスが共に進行する系であることが確認された。

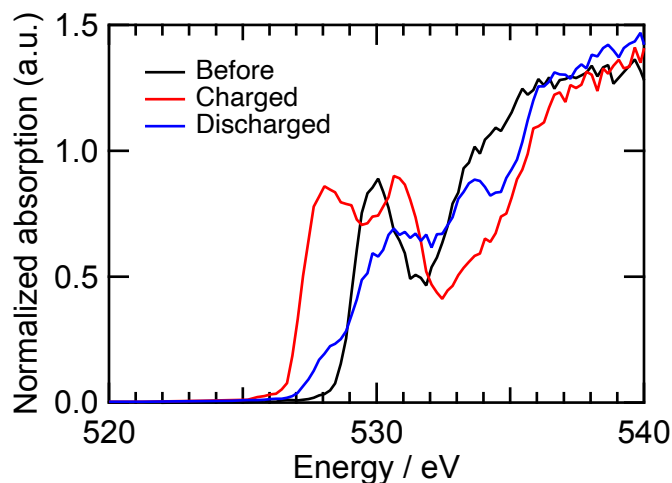


Fig. 1. P 置換  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  の初回充放電過程の O K-edge XANES スペクトル。

## 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).