



リチウム鉄酸化物のドーピングによる結晶構造変化追跡

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。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 Å 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_5FeO_4 および Ge-doped Li_5FeO_4 の XRD パターンを示す。 Li_5FeO_4 では立方晶逆蛍石型構造に帰属可能な 16.7°、27.7°のピークが観察された。焼成した Li_5FeO_4 は直方晶であり、メカニカルミリング処理によりカチオンディスオーダーによりカチオンサイトが等価になり、立方晶化したと考えられる。Ge ドープした試料においても、同様に立方晶逆蛍石構造に帰属可能であった。Ge K-edge XANES (実験番号 202103047)の結果からカチオンサイトに Ge が固溶していると考えられるが、Ge ドープによる構造変化はなく、副生成物なしに固溶反応が進行したことが確認された。今後レドックス過程での構造変化を追跡する予定である。

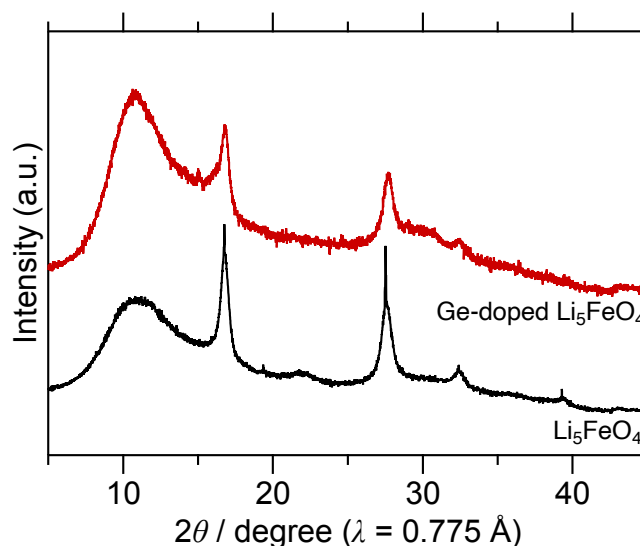


Fig.1 XRD patterns.

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).