



逆蛍石型固溶材料の電子状態分析

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。逆蛍石型リチウム酸化物は Li_2O の Li の一部が遷移金属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ソ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、種々の逆蛍石型固溶体を合成し、遷移金属の電子状態を調べた。

2. 実験内容

逆蛍石材料は Li_2O と FeOOH 、 MnO を混合、ペレット成型し、Ar 雰囲気下 700°C で焼成し合成した。得られた逆蛍石材料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 ラミジップに Ar 下で封入した。測定は透過法にて行い、解析には Athena を用いた³。

3. 結果および考察

Fig. 1 に Fe および Mn K-edge XANES スペクトルを示す。Fe K-edge では Li_5FeO_4 、 $\text{Li}_{5.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ ともに四面体配位 Fe に特徴的なプレッジおよび XANES スペクトルを示した。Mn K-edge では、 Li_6MnO_4 は四面体配位 Mn に帰属できた一方で $\text{Li}_{5.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ ではプレッジピーク強度が減少し、またシャープな XANES スペクトル形状を示したことから、八面体配位の Mn が存在していると考えられる。

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).
3. B. Ravel *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537 (2005).

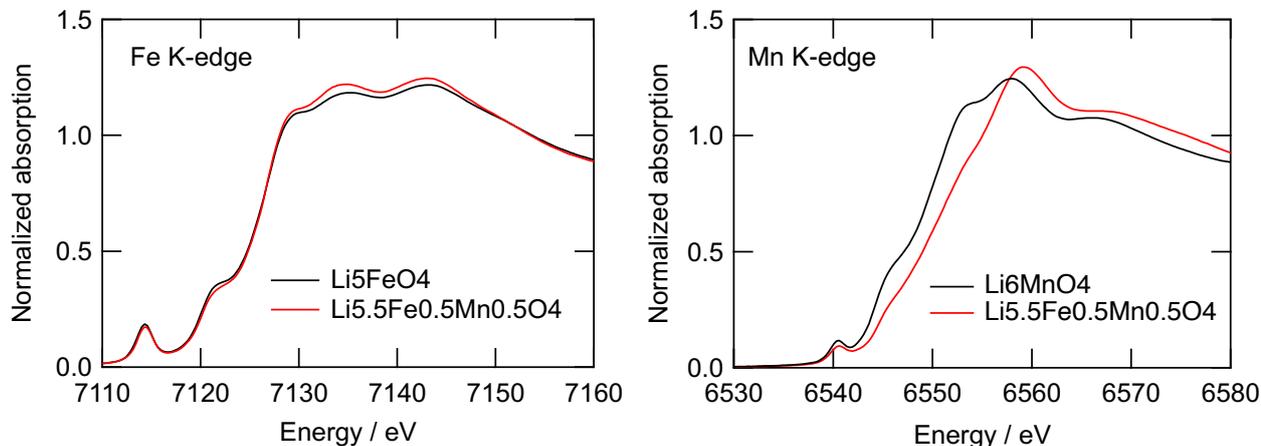


Fig. 1 Fe and Mn K-edge XANES spectra.