



リン酸鉄リチウム酸化物材料のリンの電子状態分析

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 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、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^[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 P を置換した Li_5FeO_4 に対して P の電子状態を調べた。

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。P 置換 Li_5FeO_4 は Li_3PO_4 と Li_5FeO_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。P 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により合成した P 置換 Li_5FeO_4 の P K-edge XANES スペクトルを示す。2152.6 eV に PO_4 局所構造に帰属可能なホワイトラインが観測された。充電後には 2152.6 eV の強度が減少し、2157.8 eV に新たなピークが観察された。 Li_3PO_4 とは異なる局所構造に変化したと考えられ、今後詳細に解析を進める予定である。

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).

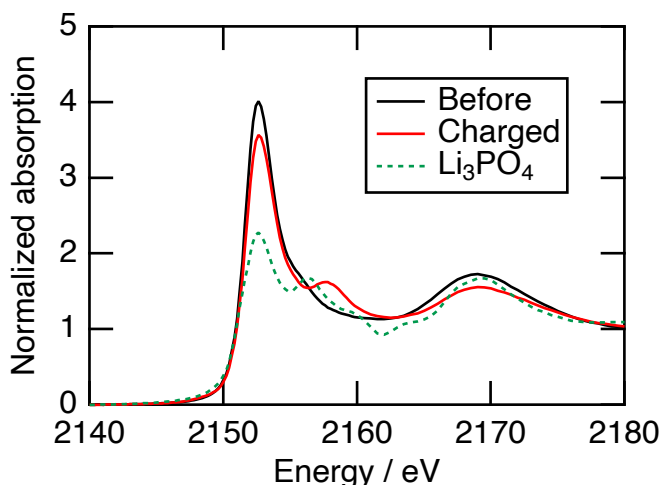


Fig.1 P 置換 Li_5FeO_4 の初回充電過程の P K-edge XANES スペクトル