



# 逆蛍石型構造を有する $\text{Li}_{5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 正極材料の遷移金属、および酸素の電子状態評価

田港 聡, 後藤 綾介  
三重大学大学院工学研究科

キーワード：リチウムイオン電池, 正極材料, 逆蛍石型構造

## 1. 背景と研究目的

近年、EV やポータブルデバイスの発達により、特に高エネルギー密度な電池の実用化が要求されている。リチウムイオン二次電池の負極には黒鉛材料や金属リチウムが用いられており、高い容量を示す。一方で正極材料は、その半分の容量しか引き出せておらず、高エネルギー密度な電池の実現には正極を高容量化させる必要がある。本申請では、初回サイクルに実用電極と比べて高い容量を示した、逆蛍石型構造を有する  $\text{Li}_{5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  の高容量反応を示す機構を調べるために、軟 X 線吸収分光から酸化還元対である Fe、Mn、O の電子状態を評価した。合成時、充放電時の電子状態を明らかに出来れば、今後の正極開発の設計指針となり得る。

## 2. 実験内容

$\text{Li}_{5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  の合成は固相法で行った。焼成時におけるリチウムの組成ずれを考慮して、 $\text{Li}_2\text{O}$  は 10 mol. % 過剰に加えた。 $\text{Li}_{5.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$  については、ボールミル処理を行い、粒子径を小さく整えた試料を作製した。合成した試料について、XRD 測定による相同定を行った。また、試料と導電剤 Ketjen Black (KB)、結着剤 Poly tetra fluoro ethylene (PTFE) をそれぞれ 20 : 4 : 1 の重量比で混合して正極合剤を作製した。測定試料は  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 、 $\text{Li}_{5.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$  とした。作成した正極合材を X 線吸収分光の試料に用いた。BL7U において、TEY(全電収量法、表面側)、FY(蛍光法、バルク側)について同時測定を行った。O-K 端、Fe-L 端、Mn-L 端、Li-K 端とし、測定は室温にて真空下で行った。

## 3. 結果および考察

合成試料について相同定を行った結果、 $x = 0$  の試料では  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  の単一相、 $x = 0.6$  では  $\text{Li}_6\text{MnO}_4$  型構造の単一相であることが分かった。Fig.1 に  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 、 $\text{Li}_{5.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$ 、ボールミル処理後  $\text{Li}_{5.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$  の O-K 端 XAS スペクトル (いずれも KB、PTFE と混合した合剤試料) を示す。青で示した  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  のスペクトルでは 530、536、542 eV 付近に吸収ピークが観測された。Mn が固溶した  $\text{Li}_{5.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$  のでは 530 eV 付近のピーク強度が減少し、新たに 533 eV 付近に吸収ピークが観測された。よりイオン性の強いマンガンイオンが固溶することで Mn-O 結合における酸化物イオンの電荷密度が変化した可能性が考えられる。今後、Mn の固溶量依存性を検討する等によって、酸化物イオンの電子状態解析を進める必要がある。また  $\text{Li}_{5.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$  のミリング処理によって、533 eV 付近の吸収ピークがブロード化したものの、全体のスペクトルに顕著な変化は見られず、ミリング処理により局所構造は保たれていることが示唆された。

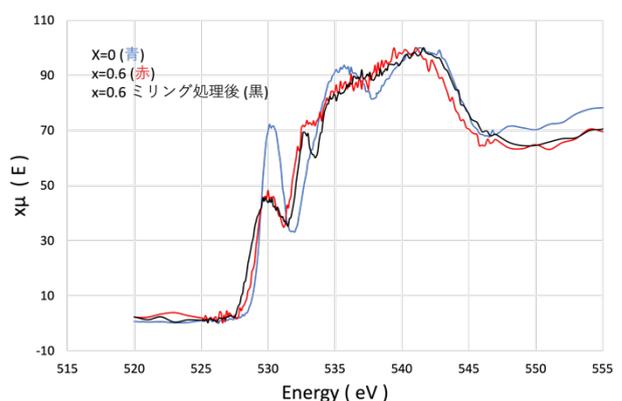


Fig. 1  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 、 $\text{Li}_{5.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$ 、ボールミル処理後  $\text{Li}_{5.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$  の O-K 端 XAS スペクトル