

(様式第5号)

XANES 及び、XRD を用いたリチウム塩-遷移金属硫酸塩混合正極 の充放電反応機構の解明

Structure change of lithium salt-transition metal sulfate composite cathode during
charge-discharge process using XANES and XRD measurement

喜多條 鮎子、小林 栄次、津江 大介
Ayuko Kitajou¹, Eiji Kobayashi¹, Daisuke Tsunoe²

¹九州大学先導物質化学研究所、²九州大学総合理工学府、
¹IMCE, Kyushu Univ., ²ASEM, Kyushu Univ.

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

鉄系正極の中で高い作動電圧を有する LiFeSO_4F は、安価かつ環境負荷の小さい材料として注目されている。我々は、メカニカルミリング法を用いて非晶質 LiFeSO_4F を合成し、その正極特性について検討を行った結果、3.6 V の作動電圧で約 120 mAh/g の可逆容量が取り出せることを見出した。また、その充放電反応は、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ で進行していることが明らかとなった。

(English)

The LiFeSO_4F , which are a high voltage among iron-based cathode, is attractive because of its low cost and low environmental impact. We tried to prepare the amorphous LiFeSO_4F using dry-ball milling method. The amorphous LiFeSO_4F shows the reversible capacity of about 120 mAh/g, with an average voltage of 3.6 V. Moreover, these charge-discharge reactions were caused by $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redox.

2. 背景と目的

大型用リチウムイオン二次電池の次世代正極として、 LiFePO_4 に代表されるレアメタルフリーのオリビン正極が注目されているが、ポリアニオンの大きな分子量のためにその理論容量は 170 mAh/g にとどまっている。この容量上の制約を突破する方法の一つとして、1分子中に2つ以上のLiを含有することで理論容量の増大を狙う方法がある。特に、中心金属にバナジウムを用いた $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ に代表されるポリアニオン系正極があり、多電子反応系正極としての可能性を秘めている。その中でも、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ は、大きな理論容量 (217 mAh/g) を持つだけでなく、フッ素のインダクティブ効果による高電圧化も期待できる材料であることから注目されてきた。しかしながら、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中の Na と Li を電気化学的なイオン交換を施した $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)\text{F}_3$ の報告例のみであり、直接合成の報告例はない [1]。加えて、 LiFeSO_4F については、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ のレドックスでありながら、3.9 V の高電圧が発現する材料として注目されている。しかしながら、加圧条件下での合成が必要であり、簡易的な合成手法の確立が求められている。このような課題に対して、合成報告例のない LiFeF_3 と同じ組成を有する LiF-FeF_2 ナノコンポジット正極を調製し、初回充電時に “ $\text{LiF} + \text{FeF}_2 \rightarrow \text{FeF}_3 + \text{Li}$ ” の反応を引き起こすことで、平均電圧 3.58 V、約 190 mAh/g の可逆容量を取り出せることが報告されている [2]。この結果を基に、我々は合成報告例のない $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ や LiFeSO_4F と同じ組成を有する LiF-VPO_4 混合正極及び、 LiF-FeSO_4 混合正極を調製し、良好な電気化学特性を示すことを見出した。しかしながら、得られた混合正極は、すべて非晶質であり、実際にどのような充放電反応機構で進行しているかについては明らかにできていない。本課題では、XRD測定を行い二体分布関数 (PDF) 解析と EXAFS による動径分布関数から得られた結果を組み合わせることで初期構造の決定を行う。さらに、XANES測定を行うこ

とにより、充放電反応に伴う、価数変化及び、局所構造変化を明らかにすることで、各混合正極の充放電反応機構の解明を進める。以上の得られた結果を基に、さらなる混合正極の可能性を見出すことを目的としている。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

XRD測定

調製した非晶質試料及び、充放電サイクル後の電極ペレットについて、 $\phi 0.5$ mmのガラスキャピラリーに詰め、 $2\theta=5\sim 70^\circ$ で室温にて測定した。今回用いた波長は、 1.2 \AA で行っている。

XANES測定

BL11において、V、Mn、Fe K吸収端を用いたXANES及び、EXAFS測定を透過法にて行った。サンプルは、Liを電気化学的に挿入・脱離した $\text{LiF}\cdot\text{FeSO}_4$ 混合正極の電極ペレットを測定した。電極ペレットは、混合正極：アセチレンブラック：ポリテトラフルオロエチレンを70：25：5で混合し、 $\phi 10$ で打ち抜き成型した。電気化学的にLiを挿入した電極ペレットを作製するために、電解液に1M- $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$ 、負極にLi金属を用いて作製したコインセルを充放電測定させた。充放電後のコインセルをアルゴン雰囲気下のグローブボックスで解体し、DMCで洗浄・乾燥させたものをアルミラミネート内に密閉したものをサンプルとして用いた。

4. 実験結果と考察

図1に調製した $\text{LiF}\cdot\text{FeSO}_4$ 混合正極のXRDプロファイルを示す。その結果、非晶質を示すハローピークのみが観測されており、得られた試料は非晶質であるものと考えられる。加えて、TEM-EDX測定を行った結果、一つの粒子中にFe、F、S、Oが均一に分散していることを確認している。そのため、得られた試料は、 LiFeSO_4F の非晶質体であるものと考えられる。図2に得られた試料の充放電測定結果を示す。その結果、初回充電容量100 mAh/g、初回放電容量120 mAh/gと良好な充放電特性を示した。一般的な混合正極の場合、1サイクル目にLiFの電界分解反応が進行するため、1サイクル目と2サイクル目の充電プロファイルが大きく異なることが知られている[2]。しかしながら、今回得られた試料の充電プロファイルは、1サイクル目と2サイクル目はほとんど同じであることから、得られた試料はやはり非晶質 LiFeSO_4F であるものと考えられる。

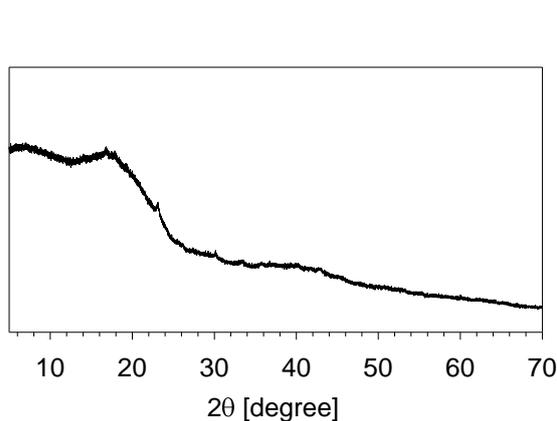


図1 得られた $\text{LiF}\cdot\text{FeSO}_4$ 混合正極のXRDプロファイル

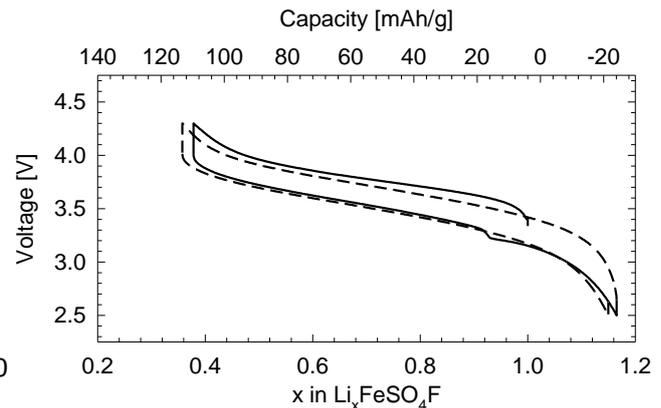


図2 得られた $\text{LiF}\cdot\text{FeSO}_4$ 混合正極の充放電曲線

次に、得られた $\text{LiF}\cdot\text{FeSO}_4\text{F}$ 混合正極の充放電サイクル後の電極ペレットについてXANES測定を行った結果を図3に示す。この結果から、初期の状態は Fe^{2+} であり、充電後に Fe^{3+} 、放電後は Fe^{2+} と変化していることがわかる。しかしながら、充放電曲線をよく見ると、充電量よりも放電量の方が多いために、初期状態が Fe^{2+} と Fe^{3+} の混合ではないかという可能性も考えられた。そのため、メスbauer測定も行い、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の成分量について検討を行ったが、XANESの結果と同様の結果であった。

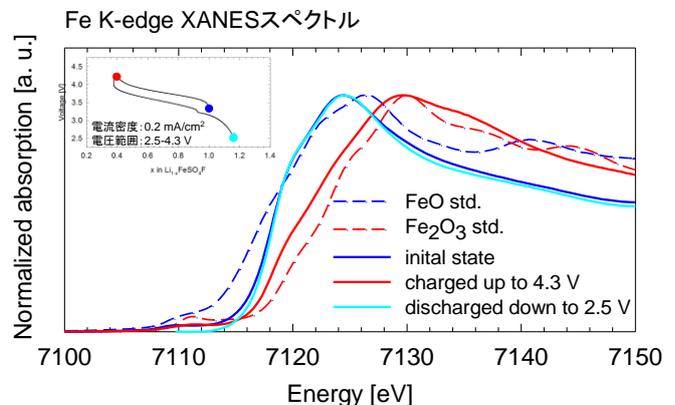


図3 LiFeSO_4F 正極の充放電サイクル後電極ペレットのXANES測定結果

現段階では、非晶質 LiFeSO_4F の充放電サイクル中の構造変化についてまでは検討できていないが、その詳細について検討を進めることにより、さらなる特性改善の可能性を見出すことができるものと期待している。

5. 今後の課題

今回の測定では、非晶質 LiFeSO_4F が生成している可能性が見出された。しかしながら、 LiFeSO_4F は、トリプライトとターボライトの異なる結晶系を有していることが知られているが、得られた非晶質 LiFeSO_4F がどちらの結晶構造に近いものであるかについて検討する必要がある。そのため、結晶質 LiFeSO_4F についても二体動径分布関数の計算などを進めていく必要があるものと考えている。

6. 参考文献

[1] J. Barker, R.K.B. Gover, A. Bryan, P Burns, *Solid State Ionics*, **177**, 1495 (2006).

[2] S.-W. Kim, K.-W. Nam, D.-H. Seo, J. Hong, H. Kim, H. Gwon, and K. Kang, *Nano Today*, **7**, 168 (2012).

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

A. Kitajou, E. Kobayashi, S. Okada

Electrochemical Performance of a Novel Cathode material “LiFeOF” for Li-ion Batteries
Electrochemistry, **83** (10), 885-888 (2015).

岡田重人, 喜多條鮎子, 木寺孝文, Nikolay Dimov

リチウムイオン電池用の正極活物質およびその製造方法

特願 2013-273362

岡田重人, 喜多條鮎子, 長野林太郎, 小林栄次

ナトリウム電池用の正極活物質およびその製造方法

特願 2013-100561

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

フッ化リチウム - 遷移金属化合物混合正極、リチウムイオン二次電池、X線分析

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2015年度実施課題は2017年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：

H28 年 12 月)

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期：

年 月)