

(様式第4号)

## リチウムイオン電池用正極材料 ( $\text{FeF}_3$ および $\text{VF}_3$ ) の 充放電過程における局所構造解析

Local structure study for cathode materials ( $\text{FeF}_3$  and  $\text{VF}_3$ )  
on lithium ion batteries

西嶋 学

Manabu Nishijima

九州大学 総合理工学府

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

岡田 重人

Okada Shigeto

九州大学 先導物質化学研究所

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

### 1. 概要

充電可能な二次電池正極としてフッ化物ペロブスカイト  $\text{FeF}_3$  および  $\text{VF}_3$  を用いたリチウムおよびナトリウム二次電池特性を調べ、その充放電過程を X 線回折装置やメスバウア測定により調べてきた[1]。本 XAFS 実験では、充電、放電状態における  $\text{FeF}_3$  および  $\text{VF}_3$  の配位構造や電子状態について調べるため、Fe および V の透過法による XAFS 測定を BL15 で、Li および Na の電子収量法による XAFS 測定 (XANES 領域のみ) を BL12 で行った。

We have studied the cathode properties of fluoride Perovskite  $\text{FeF}_3$  and  $\text{VF}_3$  for Li or Na secondary batteries. Besides, the charge/discharge mechanism was also measured by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. In this XAFS experiment, the local structure and valence states of charged and discharged  $\text{FeF}_3$  and  $\text{VF}_3$  were investigated using the transmission method (BL15) for Fe and V and the electron yield method (BL12) for Li and Na, respectively.

### 2. 背景と研究目的：

リチウムイオン二次電池は高い動作電位をもつため、携帯電子機器の小型電源などとして広く用いられており、今後、HEV 向けなどの大容量・高出力な電源としての需要も期待される。本研究の研究対象である  $\text{MF}_3$  型フッ化金属ペロブスカイト ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Ti}$ ) は、230mAh/g もの理論容量を持つ数少ないフッ化物正極の一つであり、 $\text{FeF}_3$  は第二世代の正極の本命とされる安価な鉄系正極  $\text{LiFePO}_4$  を超えるエネルギー密度を持つことを特徴とする。過去に Li に対し  $\text{FeF}_3$  の可逆な充放電特性の報告があるが、本研究ではこの系が Na 負極に対しても同様に可逆な充放電特性を示しうることを明らかにすべく、我々はコインセルを用いた電池特性の評価、

充放電後におけるペレット正極の X 線回折装置による結晶構造解析、またそれに伴う Fe の価数変化をメスバウア測定により調べてきた[1]。

本実験では、 $\text{FeF}_3$  および  $\text{VF}_3$  の充放電過程における原子の配位構造や電子状態の変化について調べることを目的としている。 $\text{FeF}_3$  に Li や Na がゲストとして可逆的にインターカレーション反応できる限界組成は  $\text{FeF}_3$  1 式量あたり 1 Li (Na) と考えられるが、その限界組成前後でゲスト挿入サイト、鉄の価数状態にいかなる変化が生じるかをメスバウアの結果と共にダブルチェックすることを目的とする。また、 $\text{FeF}_3$  と同様の正極特性を示す  $\text{VF}_3$  については、メスバウアを使い得ないため、XAFS が唯一の分析手段となる。

### 3. 実験内容:

フッ化第二鉄 ( $\text{FeF}_3$ ) または三フッ化バナジウム ( $\text{VF}_3$ ) をアセチレンブラックおよびPTFE (ポリテトラフルオロエチレン) と混合し、ペレット状に成型したものを正極に用いた。これら各電極を初期状態、放電状態 (LiおよびNaの挿入させたもの)、充電状態 (LiおよびNaを挿入、脱離させたもの) とし、FeおよびVの透過法によるXAFS測定をBL15で行った。標準試料には $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ を用いた。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ についてはセンターに用意された錠剤状のサンプルを用い、 $\text{V}_2\text{O}_3$ は $\text{V}_2\text{O}_3$  3.26 mgと窒化ホウ素 173.5 mgをメノウ乳鉢で10分間混合し、圧粉して錠剤にしたものを用いた。EXAFSデータの解析はリガク社製のREX2000を用いた。 $\mu_0(k)$ はcubic-spline法を用いて見積もり、バックグラウンドはVictoreen-1式を用いて差し引いた。抽出したEXAFS振動 $\chi(k)$ はピーク分離を良くするため、 $k^3$ の重みをかけてフーリエ変換を行い、動径構造関数を得た。この動径構造関数は位相シフトを考慮していないので、それぞれのピークを切り出してフーリエ逆変換を行い、最小二乗法でフィッティングさせることで配位数N、原子間距離R、電子の平均自由行程 $\lambda$ 、デバイ-ワラー因子を求めた。また各放電試料を用いて、LiおよびNaの電子収量法によるXAFS測定 (XANES領域のみ) をBL12で行った。測定方法は全電子収量法で行った。

### 4. 結果、および、考察:

Fig. 1. に  $\text{FeF}_3$  における Fe K-edge XANES スペクトルおよび  $\text{VF}_3$  における V K-edge XANES を示す。 $\text{FeF}_3$  イニシャル試料の吸収端位置は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}^{3+}$ の標準試料) と一致し、イニシャル試料の Fe は 3 価であることが確認できた。 $\text{FeF}_3/\text{Li}$  における放電試料はイニシャル試料に比べ吸収端位置が低エネルギー側にシフトし、この吸収端位置は  $\text{FeO}$  ( $\text{Fe}^{2+}$ の標準試料) のピークと一致した。これは Li の挿入に伴う Fe の価数の減少によるものと考えられ、放電により  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  の価数変化が起こることがわかり、それらはブリエッジ (Fig. 2.) から確認できた。さらに  $\text{FeF}_3/\text{Na}$  セルの正極における Fe K-edge XANES スペクトル、また  $\text{VF}_3/\text{Li}$  および Na セルの正極における V K-edge XANES スペクトルからも、充放電によりその遷移金属の同様な 2 価/3 価の価数変化を確認した。

$\text{FeF}_3$ 、 $\text{VF}_3$  の Li および Na セル正極における Fe および V の K-edge EXAFS からバックグラウンドを除去し、フーリエ変換することで求めた動径構造関数を Fig. 3. に、またこれらに逆フーリエ変換を施し、最小二乗法によりフィッティ

ングすることで求めた充放電過程における原子間距離の変化を Fig. 4. に示す。Li セルにおいては  $\text{FeF}_3$ 、 $\text{VF}_3$  それぞれの放電試料において、原子間距離のピークが正の方向へシフトすることが確認できた。これは  $\text{M}^{2+}$  のイオン半径が  $\text{M}^{3+}$  より小さいため、放電によるレドックス対 M の還元で M-F の結合距離が大きくなったためと考えられる。

一方、放電後、再び充電を行うことでレドックス対 M が元の 3 価に酸化されたため、M-F 原子間距離は減少し、イニシャル試料の値までほぼ戻っていることが Fig. 4. よりわかる。これに対し、Na セルにおいては放電時の原子間距離の変化が Li セルに比べて小さかった。これは Na セルの方が容量が小さいために、満放電状態での正極中に含まれる Na 量が Li 量に比べ少なかったことが原因と考えられる。

また各放電試料における Li および Na の K-edge XANES スペクトル (Fig. 5.) より、Li および Na の吸収ピークが全試料において確認でき、その結合エネルギーから、充放電過程において Li および Na は金属状態で表面に析出するのではなく、正極活物質マトリックス内に挿入され、イオン化された状態で存在していることが確認できた。

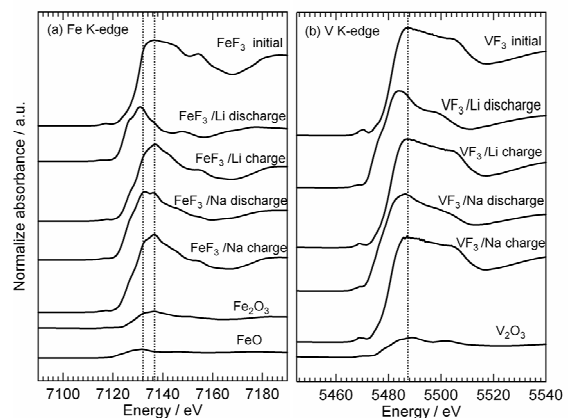


Fig. 1 (a) Fe K-edge spectra of  $\text{FeF}_3$  (b) V K-edge spectra of  $\text{VF}_3$ .

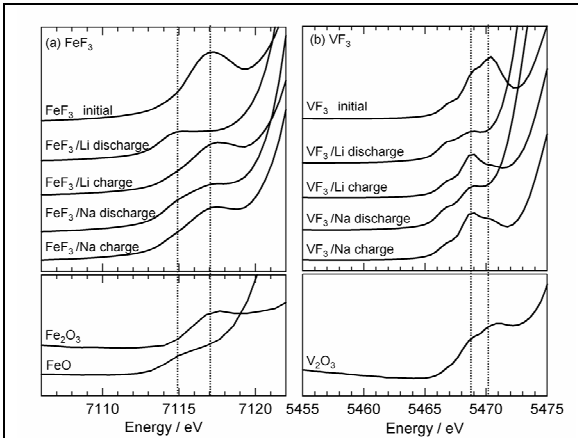


Fig.2. Pre-edge of the XANES spectra of FeF<sub>3</sub> (a) and VF<sub>3</sub> (b) .

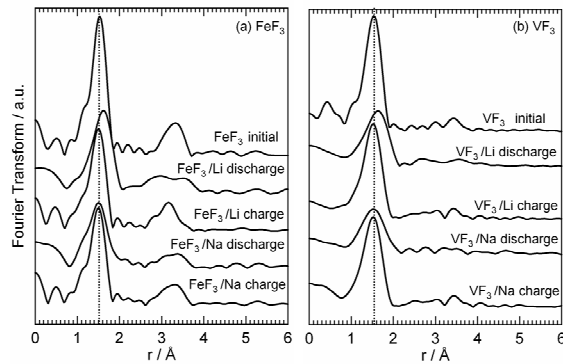


Fig. 3. (a)Fe K-edge FT spectra of FeF<sub>3</sub> (b)V K-edge FT spectra of VF<sub>3</sub>.

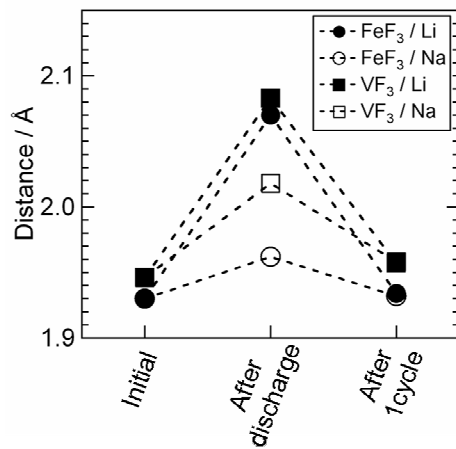


Fig. 4. Behaviour of interatomic distance between Fe and F during 1<sup>st</sup> charge/discharge cycle.

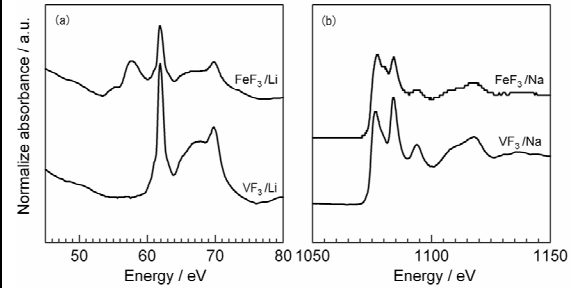


Fig. 5. (a)Li K-edge spectra of FeF<sub>3</sub> and VF<sub>3</sub> (b) Na K-edge spectra of FeF<sub>3</sub> and VF<sub>3</sub>.

### 5 . 今後の課題 :

・ XAFS を用いた他のフッ素化ペロブスカイト正極 TiF<sub>3</sub>、CoF<sub>3</sub>、MnF<sub>3</sub>の充放電過程における局所構造解析

### 6 . 論文発表状況・特許状況

特願:2006-311126

発明人:岡田重人、西嶋学、土井貴之、山木準一  
「表面コートフッ化金属電極活物質」

### 7 . 参考文献

[1]西嶋学他、第 47 回 電池討論会 講演要旨集、p.560 (2006) .

### 8 . キーワード

リチウムイオン電池、正極活物質、フッ化物ペロブスカイト、FeF<sub>3</sub>、VF<sub>3</sub>