

(様式第4号)

リチウムイオン二次電池用正極材料である
FeF₃の各充放電深度における局所構造解析

Local structure study for fluoride cathode material FeF₃ on lithium ion batteries

田中 一郎
Ichiro Tanaka

岡田 重人
Shigeto Okada

九州大学 先導物質化学研究所
Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

1. 概要

大容量・高出力用途としてのリチウムイオン二次電池の正極材料として注目している FeF₃ (理論容量：230 mAh/g) の充放電過程の解明のため Fe K 吸収端 XAFS 測定を行った。1Li 反応 (放電) ではインターカレーション反応が起こり、さらに Li と反応させるとコンバージョン反応が起こった。その後、充電すると初期の材料に戻ることがわかった。また、この材料は Li だけでなく Na に対しても Li と同様な充放電過程が起こることがわかった。

(English)

We are paying attention to FeF₃ as a positive material of the lithium-ion battery as high-capacity and high output. Measurement of XAFS on the Fe K edge was carried out to investigate charge and discharge process of FeF₃. The intercalation reaction happened first when FeF₃ was made to react with Li, and, next, the conversion reaction took place. Afterwards, it returned to an initial material when charging it. The charge and discharge process similar to Li happened to not only Li but also Na in this material.

2. 背景と研究目的：

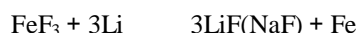
現在、リチウムイオン二次電池は高い動作電位をもつため、携帯電子機器の小型電源などとして多く用いられており、今後、HEV 向けなどの大容量・高出力な二次電池の需要が大きくなるといわれている。本研究の研究対象である MF₃ 型フッ化金属ペロブスカイト (M=Co, Fe, Mn, V, Ti) は、230 mAh/g もの理論容量を持つ数少ない正極材料の一つであり、その中でも FeF₃ は第二世代の正極材料の本命とされる安価な鉄系 LiFePO₄ を超えるエネルギー密度を持つことを特徴とする。またこの材料は Li だけでなく Na に対しても充放電できることを平成19年に九州シンクロトロン光研究センター殿の装置をお

借りし明らかにすることに成功している[1]。

本実験では、これまでに明らかにできたフッ化第二鉄 (FeF₃) の充放電過程よりさらに深放電状態にした材料の配位構造や電子状態について調べることを目的としている。FeF₃ 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 (式量当たり 1Li(Na)) することは明らかにできたが、更に深放電することにより下記反応式に従う可逆的コンバージョン反応を起こすことが予想されているが、未だにその可逆性と反応機構が明らかにされていないためである。



(浅放電：インターカレーション反応)



(深放電：コンバージョン反応)

充電方向 , 放電方向

3 . 実験内容 :

本実験で用いる試料は、フッ化第二鉄 (FeF_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充放電したものである。これら試料を初期状態、1電子、2電子、3電子分放電状態 (Li または Na とともに実施)、充電状態 (1電子、3電子分の Li または Na を挿入後、脱離させたもの) にしたものを、BL11にてXAFS測定 (Feの透過法) を実施した。標準試料にはFe箔、FeO、 Fe_2O_3 を用いた。Fe箔は真空ラミネートパックし、FeO と Fe_2O_3 は試料4.5 mgと窒化ホウ素170.0 mgをメノウ乳鉢で10分間混合し、圧粉し厚さ10 mmの錠剤にしたものを用いた。EXAFSデータの解析はフリーソフトのAthenaを用いた。バックグラウンドはAutobkで差し引き、抽出したEXAFS振動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分布関数を得た。

4 . 結果、および、考察 :

Fig. 1(a)に FeF_3 に対極 Li で充放電した試料の Fe K-edge XANES スペクトルを示す。イニシャル試料の吸収端位置は Fe_2O_3 (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。1 Li 量を放電した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 FeO (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った。次に 2Li 量を放電した試料は Fe^{2+} と Fe^0 が混合しているようにみえる。さらに 3Li 量を放電した試料は Fe^0 に起因するピークが顕著になった。また 1Li、3 Li 量を放電した後に充電した試料はイニシャルと同じ Fe^{3+} になっていた。Fig. 1(b)には FeF_3 に対極 Na で充放電した試料の Fe K-edge XANES スペクトルを示す。結果は充放電により Li の場合を同じようなシフトが Na でも観測された。

Fig.2 (a)に FeF_3 に対極 Li で充放電した試料の動径分布関数を示す。1 Li 量を放電した試料はイニシャル試料に比べ、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 Fe^{2+} のイオン半径が Fe^{3+} より小さいため、Fe - F の結合距離が大きくなったためと考えられる。2Li 量を放電した試料は 1Li 量を放電した試料と同じ位置と Fe に起因していると思われる位置にピークが現れ、それは 3Li 量放電した試料ではより顕著になった。放電後、再び充電を行うことでイニシャル試料の値までほぼ戻っていることがわかる。これに対し、Fig.2 (b)に示すように対極 Na で充放電した試料においても Li

と同様な結果を示した。

以上をまとめると FeF_3 の充放電メカニズムは 1Li 量を反応 (放電) させるとインターカレーション反応で LiFeF_3 を生成し、その後、2、3Li 量を反応させると LiFeF_3 が Fe 還元され、充電では初期の FeF_3 にもどることが分かった。またこの充放電過程は Na に対しても同様であった。

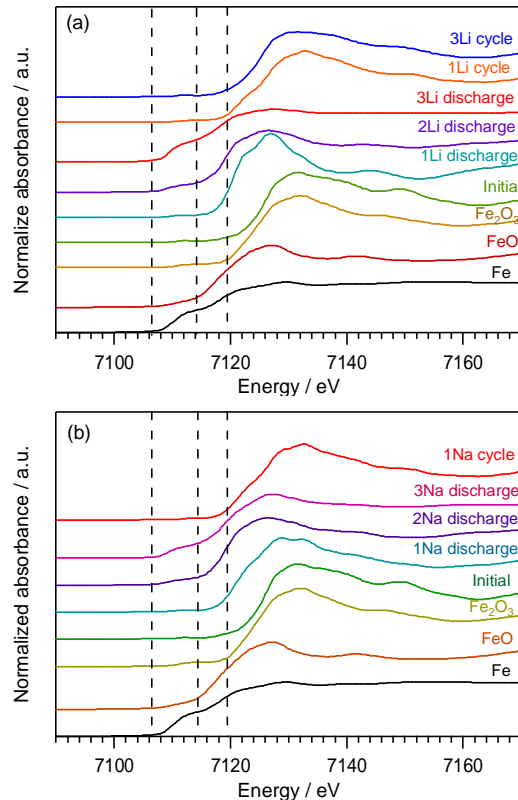
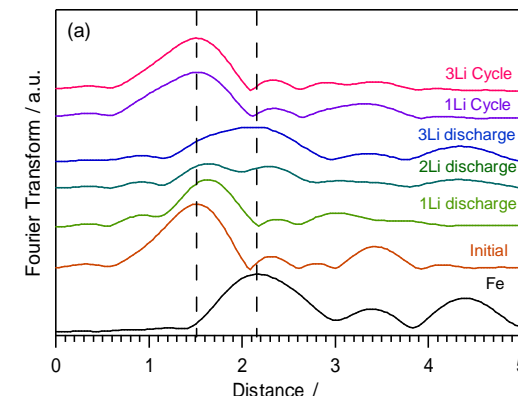


Fig. 1 (a) Fe K-edge spectra of Li cells (b) Na cells.



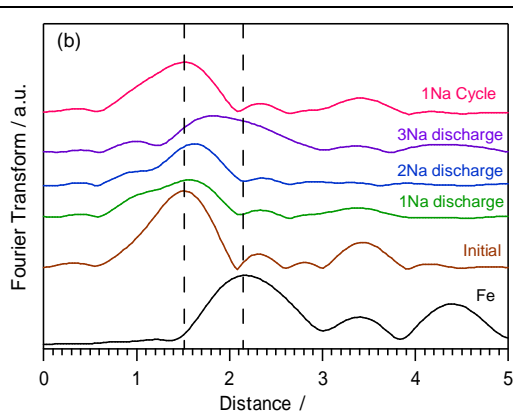


Fig. 2 (a) Fe K-edge FT spectra of Li cells (b) Na cells.

5. 今後の課題：

将来有望視されている FeF_3 の充放電メカニズムは分かったが、この材料は繰り返し充放電すると容量劣化が著しい。この劣化メカニズムの解明が今後の課題である。

6. 論文発表状況・特許状況

- 1) “Mechanochemical Synthesis of NaMF_3 (M=Fe, Mn, Ni) and Their Electrochemical Properties as Positive Electrode Materials for Sodium Batteries”, I. Gocheva, M. Nishijima, T. Doi, S. Okada, J. Yamaki and T. Nishida, *J. Power Sources*, **187**(1), 247-252(2009).
- 2) “Cathode Properties of Metal Trifluorides in Li and Na Secondary Batteries”, M. Nishijima, I. Gocheva, S. Okada, T. Doi, J. Yamaki and T. Nishida, *J. Power Sources*, **190** (2), 558-562(2009).
- 3) 特願 2007-083634, 「フッ化物正極作製法」, 岡田重人, イリーナ ゴチェバ, 西嶋学, 土井貴之, 山木 準一, 木藪敏康.
- 4) 特願 2008-086113, 「フッ化物電極活物質」, 岡田重人, イリーナ ゴチェバ, 西嶋学, 土井貴之, 山木準一, 木藪敏康.

7. 参考文献

- 1) 西嶋学他, 第 75 回 電気化学会 講演要旨集, P.24(2008).

8. キーワード

リチウムイオン二次電池, 正極活物質, フッ化物ペロブスカイト, FeF_3 , インターカレーション, コンバージョン