

(様式第 5 号)

## ナトリウムイオン二次電池用正極 FeOF の充放電過程における EXAFS による局所構造変化の解明

### Study on local structure of FeOF cathode during charge-discharge cycle for Sodium-ion battery

堀 博伸、喜多條 鮎子、小林 栄次

Hironobu Hori<sup>1</sup>, Ayuko Kitajou<sup>2</sup>, Eiji Kobayashi<sup>1</sup>

1 九州大学先端物質化学研究所、2 九州大学炭素資源国際教育研究センター

1 Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University,

2 Research and Education Center of Carbon Resources, Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二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。(トライアルユースを除く)

#### 1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

FeOF vs. Na 電池の放電反応機構を明らかとするために、Fe K-edge EXAFS 測定を行った。その結果、初期状態から 0.8V 放電時まで、放電深度が深まるにつれて XANES の立ち上がり位置が低エネルギー側へシフトしていることが明らかとなった。また、この領域の放電反応では、鉄の価数は+3 から+2 へ変化しており、コンバージョン反応を示唆する金属鉄の存在は確認できなかった。

#### (English)

We analyzed the oxidation state of Fe in FeOF pellet after charge or discharge process using Fe K-edge EXAFS. Notably, the Fe K-edge position was shifted to 7112 eV from 7113 eV, when the discharge reaction progressed to 0.8 V from the initial state. This suggested that oxidation state of iron was changed from +3 to +2 at discharge reaction down to 0.8 V. On the other hand, metallic iron was not confirmed down to 0.8 V. The discharge reaction down to 0.8 V was not progressed by the conversion reaction of FeOF to Fe, NaF and Na<sub>2</sub>O.

#### 2. 背景と目的

Li イオン電池の大型化につれ、電極材料のコストと環境負荷低減が大きな課題となっており、負極では Li から Na へ、正極では Co から鉄系正極へと研究対象がシフトしつつある。その中でも FeF<sub>3</sub> や Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は安価な鉄系正極でありながら Li だけでなく Na に対しても大容量コンバージョン正極として機能しうる特徴が注目される。Fe<sup>3+</sup>→Fe<sup>0</sup> のコンバージョン反応を用いた Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の理論容量 1006 mAh/g に対し FeF<sub>3</sub> のそれは 712 mAh/g に留まるが、ギブスエネルギーから試算される平均放電電圧は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 1.63 V に対し、FeF<sub>3</sub> の方は 2.74 V と高い。これら双方の特徴を併せ持つハイブリッド正極として FeOF があるが、高圧合成やレーザー蒸着法以外の簡便な合成方法がないため、正極特性の報告は未だごく限られている<sup>1)</sup>。一方、我々は単ロール溶融急冷装置を用いる簡便な FeOF 合成方法を見だし、対 Li ではほぼ 2Li の充放電反応に相当する可逆容量を報告した<sup>2)</sup>。そのため本研究室では、Na イオン二次電池用安価大容量コンバージョン正極としての FeOF の電気化学挙動について検討を進めてきた。特に、Li よりもイオン半径が 2 倍近く大きい Na を用いるナトリウムイオン二次電池用コンバージョン正極は、体積変化などの問題から、サイクル特性に大きな問題を抱えている。そこで本研究では、FeOF 正極による電気化学挙動及び、充放電サイクル中の構造変化について XAS 測定を行うことで、中心金属である鉄の価数変化や局所構造変化について検討を行った。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

正極として、FeOF、アセチレンブラック (AB) 及び、PTFEを重量比70:25:5で混合したものをφ10 mmのディスクに成形したものをを用いた。FeOFの電気化学特性は、電解液に非水系電解液 (1 M NaClO<sub>4</sub> in PC)、負極にNa金属を用いた2032コインタイプセルで評価した。測定試料は、各深度まで電気化学的にNaを挿入させた後、Ar雰囲気下で解体し、DMCで洗浄したものをを用いた。Fe K吸収端の測定は、下記のように透過法を用いて行った。また、すべての試料は、Feの価数変化を防ぐため、すべてアルミラミネートで密閉した。

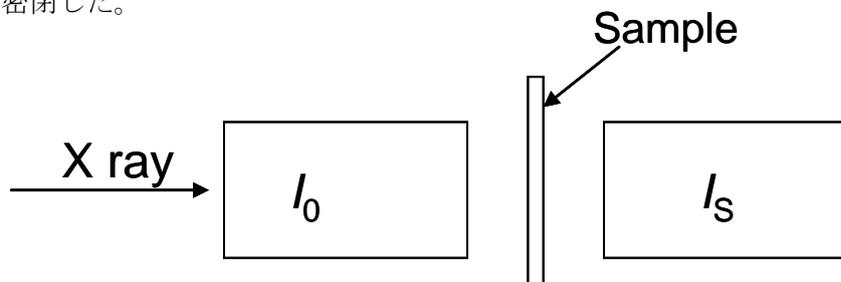


図1 透過法による EXAFS測定

### 4. 実験結果と考察

図2に電流密度: 11 mA/g (0.023 mA/cm<sup>2</sup>)、電圧範囲: 0.05 - 4.0 V で室温にて行った FeOF/Na の充放電曲線を示す。図中、比較のため、FeOF/Li の充放電曲線も破線で示している (電流密度: 11 mA/g、電圧範囲: 0.7 - 4.0 V)。FeOF/Li では、3 段の放電平坦部が認められたのに対し、FeOF/Na では、単調減少型で分極が大きく、その放電容量は 2 電子反応に相当するものの対 Li セルよりは小さかった。これは、Li の 2 倍のイオン体積の Na との充放電において FeOF のコンバージョン反応速度が遅くなるためと考えられる。図3に各電圧範囲で充放電を行った場合のサイクル特性を示す。その結果、1 電子反応に相当する電圧範囲 0.8-4.0 V までの領域で比較的良好なサイクル特性を示すことが明らかとなった。そのため、比較的サイクル特性の良い、0.8-4.0 V までの領域でどのような価数変化、構造変化をしているかについて検討するため、Fe K-edge XANES 測定を行った (図4)。その結果、放電深度が深まるにつれて、Fe K 吸収端の位置は、低エネルギー側へシフトしていることがわかる。また、初期 FeOF の鉄の価数は、標準サンプルである Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の吸収端の位置と同じであることから、Fe<sup>3+</sup>OF であることがわかる。一方、最も放電深度が深い 0.8 V 放電時の吸収端位置は、FeO の吸収端位置とほとんど同じであることから、この領域での鉄の価数変化は、3 価から 2 価へ変化していることが明らかとなった。加えて、1s→3d 遷移に由来するプリエッジの形状は、放電深度が深まるにつれて変化していることがわかる。これは、ナトリウムが FeOF の構造中に挿入されることにより、鉄周辺の対称性が崩れるためと推測される。鉄周辺の局所構造変化について検討するため、得られた EXAFS スペクトルをフーリエ変換して動径分布関数の算出を行った (図5)。その結果、Na が FeOF 構造内へ挿入することで、Fe-O(F)間距離が広がっていることがわかる。さらに、2.5 Å 付近に新たなピークが見られ始め、Na 挿入量が増加するにつれて、ピーク強度が高くなっていることがわかる。このピークは、Fe-Na に由来するピークと推測される。このことから、0.8 V までの放電反応は、FeOF 構造内へナトリウムが挿入するインサージョン反応が進行しているものと考えられる。

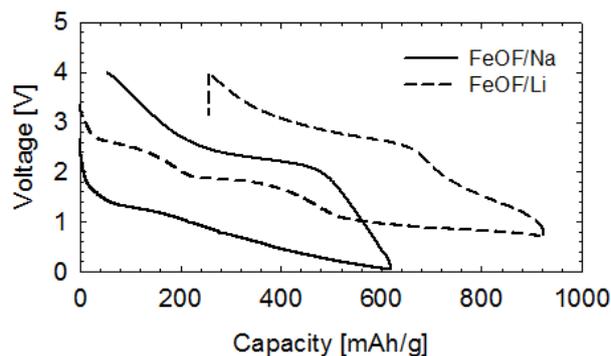


図 2 FeOF vs. Na or Li の充放電曲線

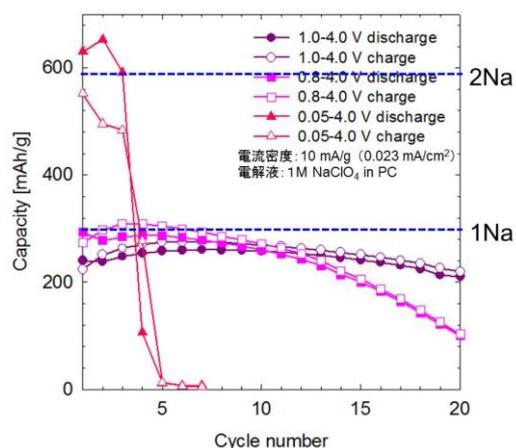


図 3 FeOF vs. Na のサイクル特性

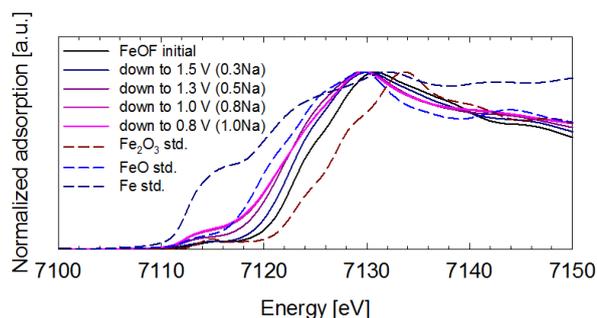


図 4 充放電後電極ペレットの Fe K-edge XANES スペクトル

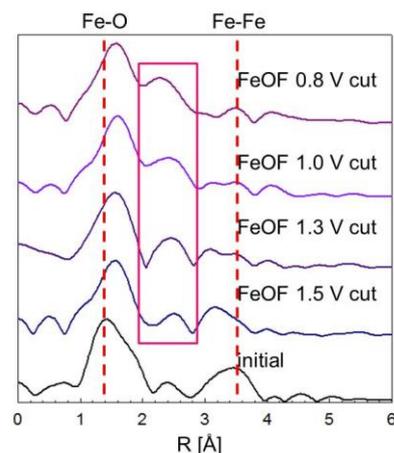


図 5 算出した動径分布関数

## 5. 今後の課題

一般的に、コンバージョン正極では、初期状態において Na を正極中に含有していないため、炭素負極などとイオン電池を構成することが難しい。そのため、今回明らかにした Na-FeOF 相を合成することが可能となれば、約 300 mAh/g という大容量の充放電が可能になると考えられる。この解決策として、現在 NaF-FeO 混合正極の電気化学特性について検討しており、この充放電メカニズムについて明らかにすることで、FeOF vs. Na 電池で得られている電気化学特性に匹敵し、かつ、安全性も向上させることができる炭素負極とのイオン電池の構成が可能になると考えている。

## 6. 参考文献

- 1) F. J. Brink, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **155** (2000) 359.
- 2) A. Kitajou, *et al.*, *J. Power Sources*, in press

## 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)

- 1) ナトリウムイオン電池用の正極活物質およびその製造方法  
岡田重人、喜多條鮎子、長野林太郎、小林栄次  
特願 2013-100561

- 2) A. Kitajou, *et al.*, *J. Power Sources*, in press

## 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)

・ XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)

照射する X 線の波長を連続的に変化させ、内殻電子の励起に起因して得られる吸収スペクトルを解析することにより、着目元素ごとの情報を得ることができる。

・ ポストリチウムイオン二次電池

リチウムイオン二次電池の次世代型二次電池として期待されている電池。ナトリウム以外にも多価カチオンを用いたカルシウム、マグネシウムについての研究がなされている。ゲストカチオンをリチウム以外の物質に変えることで、価格を抑え、或いは容量出力を向上することを目指している。

**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下さい。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下さい（2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。）

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期： 2015年 1月）