

(様式第 5 号)

XANES を利用した次世代蓄電池用正極材料の充放電反応機構の 解明

Reaction mechanism of the cathode for post Li-ion batteries using XANES measurement

喜多條 鮎子¹、坂本 遼²、西尾 陽²、謝宝偉²
Ayuko Kitajou¹, Ryo Sakamoto², Akira Nishio², Baowei Xie²

¹ 山口大学、² 九州大学
¹ Yamaguchi University, ² Kyusyu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）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（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

LiF を添加した FeF₃-導電性ガラスコンポジット正極の Fe 及び、V の価数変化において検討を行った。その結果、LiF を添加した場合には、初期サイクルにおける不可逆容量が減少することが明らかとなっている。その要因としては、Fe と V レドックスの可逆性が改善することが明らかとなった。

(English)

We investigated the valance change for LiF adding FeF₃-V₂O₅ glass composite during discharge-charge process using XANES measurement. It was clarified from the electrochemical measurement that LiF adding FeF₃-V₂O₅ glass composite showed smaller irreversible capacity than that of only FeF₃-V₂O₅ glass composite. The results for Fe and V K-edge XANES spectra were suggested that Fe and V redox in the LiF adding FeF₃-V₂O₅ glass reversibly proceed compared to the case of FeF₃-V₂O₅ glass without LiF.

2. 背景と目的

電気自動車のさらなる普及に向けて、次世代蓄電池として、コンバージョン反応を利用した正極材料開発が進められている。コンバージョン反応を利用した正極材料としては、FeF₃ が最も有望視されている。しかし、FeF₃+3Li⁺⇌Fe+3LiF の反応が繰り返し進行することで、放電反応時に生成する金属鉄が凝集するため、サイクル特性が悪いという課題を抱えている。さらに、深刻な課題として、充放電過電圧が大きいという点も解決されなければならない。これらの課題を解決する手法として、当研究室では、比較的高い電気伝導率を有する導電性ガラスを添加することを提案してきた。その結果、充放電過電圧の低減だけでなく、サイクル・レート特性といった FeF₃ で課題となっていた問題に対し、解決できうることを見出した。しかしながら、導電性ガラスを添加した場合、初回サイクルから 2 サイクル目において、大きな容量低減が生じるという課題も明らかとなっている。本課題では、この課題を解決するため、導電性ガラスへ Li 源をドーブした試料や FeF₃-導電性ガラスコンポジットへ Li 源を直接添加する手法による課題解決を進め、良好な結果が得られている。しかしながら、この Li 源のドーブ又は、添加が充放電反応にどのように寄与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、充放電反応後の Fe 及び、V の価数変化及び、局所構造変化から、Li 源含有 FeF₃-導電性ガラス正極の充放電反応機構を明らかとする。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定サンプルには、Liを電気化学的に挿入・脱離したLiF添加した FeF_3 -導電性ガラス混合塗布電極ペレットを用いた。正極の重量比はいずれも正極：アセチレンブラック：バインダーを70：25：5で混合し作製した。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：1M- $\text{LiClO}_4/\text{EC}:\text{EMC}$ (1:1 v/v)、負極：Li金属を用いて作製したコインセルをあらかじめ各条件での充放電測定を行い、そ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・乾燥させた正極をアルミラミネート内に密閉したものをex-situ XANES測定用サンプルとして準備した。

4. 実験結果と考察

図1にLiFを添加した FeF_3 -導電性ガラスコンポジット正極の各充放電電位における(a)Vおよび(b)FeのK吸収端を示す。この結果から放電時にVは5価から3価の状態へ、Feは3価から0価の状態へ還元され、充電時には初期状態(Vは5価、Feは3価)へ戻る可逆的なレドックスが進行していることが分かった。これまでに測定した FeF_3 -導電性ガラスコンポジット正極(LiF添加無)のVおよびFeのK吸収端プロファイルとの比較を行った結果、VおよびFeの放電時のプロファイルの変化は同様であったことに対し、充電末端における酸化状態は異なっており、LiF添加無の場合ではVおよびFeは伴に初期状態へ戻っていないことが示唆された。これらより、添加したLiFはこの系の正極の充電反応時に犠牲塩として機能し、VおよびFeのレドックスの可逆性を高める効果があることが分かった。この結果は、この系の正極のLiF添加が無い場合の電池反応における大きな初回不可逆容量(80 mAh g^{-1})がLiF添加により著しく改善することと一致し、Li源添加がこの系の初回不可逆容量の改善に有効であることを示している。したがって、今回のXANES測定により、 FeF_3 -導電性ガラスコンポジット正極の大きな初回不可逆容量の原因は、充電反応におけるVおよびFeの価数の不可逆性が主因であることが明らかとなった。

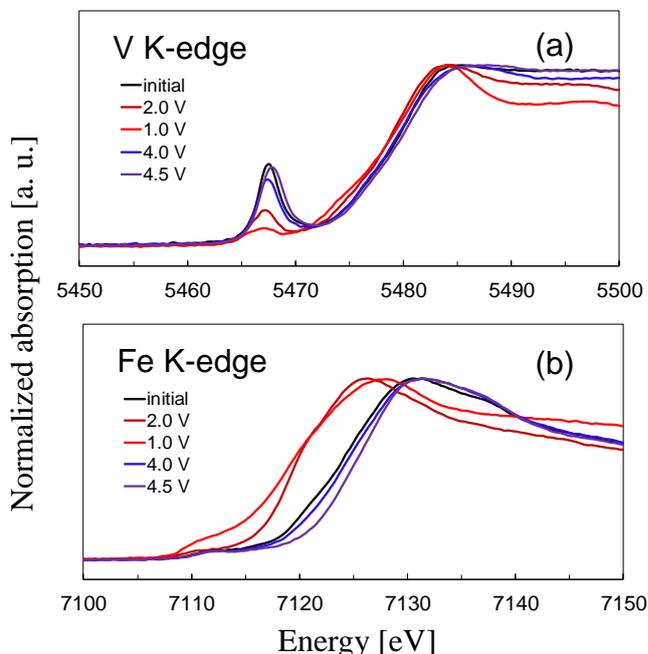


図1 LiFを添加した FeF_3 -導電性ガラスコンポジット正極の各充放電電位における(a)Vおよび(b)Fe K-edge XANESスペクトル

5. 今後の課題

LiFの添加により、Feレドックスの可逆性が向上している可能性が示唆された。しかしながら、pure FeF_3 では、サイクル劣化の要因としてLiFが寄与している可能性も報告されていることから、長期サイクルにおけるLiF添加がどのような影響を与えるのかなど、今後明らかにする必要があると考えている。

6. 参考文献

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. A. Kitajou, H. Komatsu, R. Nagano, S. Okada
Synthesis of FeOF Using Roll-Quenching Method and the Cathode Properties for Lithium-ion battery
J. Power Sources, **243**, 494-498 (2013).
2. A. Kitajou, E. Kobayashi, S. Okada
Electrochemical Performance of a Novel Cathode material “LiFeOF” for Li-ion Batteries
Electrochemistry, **83** (10), 885-888 (2015).
3. A. Kitajou, I. Tanaka, Y. Tanaka, E. Kobayashi, H. Setoyama, T. Okajima, S. Okada
Discharge and Charge Reaction of Perovskite-type MF_3 (M = Fe and Ti) Cathodes for Lithium-ion Battery
Electrochemistry, **85** (8), 427 (2017).

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)

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（2018年度実施課題は2020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： | 2020年 | 4月） |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | （提出時期： | 年 | 月） |