

Li 含有フッ化酸化物正極 LiFeOF のリチウムイオン電池特性

小林 栄次、喜多條 鮎子、岡田 重人
九大先導研

(本文)

大型リチウムイオン電池用正極活物質として、低環境負荷と大容量を合わせ持つ $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^0$ のコンバージョン反応を用いた大容量鉄系正極が注目されている。しかしながら、一般的にコンバージョン正極は、初期状態において Li を正極中に含有しておらず、炭素負極などとイオン電池を構成することが難しい。この問題を解決するために、Kim らのグループは、合成報告例のない LiFeF_3 と同じ組成を有するモル比 1:1 の 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 の可逆容量を報告している。本研究では、コンバージョン正極のひとつである FeOF 正極の放電生成物 (LiFeOF) と同じ組成を持つ $\text{LiF} + \text{FeO}$ 混合正極をメカニカルミリング法にて調製し、その電気化学的挙動及び、充放電反応機構について検討した。 LiF-FeO 混合正極は、 LiF と FeO をアルゴン雰囲気下において、24、48、72 時間で混合することで得た。得られた試料の充放電測定を行った結果、混合時間が長くなるにつれて増加する傾向が見られた。特に、72 時間混合した試料については、 LiF と FeO の混合物ではなく、新規材料である LiFeOF が得られたことが示唆された。発表では、 LiFeOF の詳細な電気化学特性及び、充放電反応機構について報告する。



Li含有フッ化氧化物正極LiFeOFのリチウムイオン電池特性

小林 栄次、喜多條 鮎子、岡田 重人
九州大学 先端物質化学研究所

Introduction

◆ 鉄系コンバージョン正極材料

表1 リチウム系及びナトリウムイオン電池における鉄系コンバージョン正極材料の報告例

	リチウムイオン電池		ナトリウムイオン電池	
	平均電圧	実用量	平均電圧	実用量
Fe ³⁺ ₂ O ₃	0.8 V	1000 mAh/g ¹⁾	-	-
Fe ³⁺ O ₄	1.7 V	884 mAh/g ²⁾	1.6 V	543 mAh/g ⁶⁾
Fe ³⁺ F ₃	2.1 V	600 mAh/g ^{3, 4)}	1.4 V	470 mAh/g ⁷⁾
Fe ²⁺ S ₂	1.4 V	586 mAh/g ⁵⁾	1.7 V	450 mAh/g ⁸⁾

1) S. Morzili, et al., *Electrochimica Acta*, 10, 1271 (1985).
2) R. Yu, et al., *Electrochimica Acta*, 56, 767 (2010).
3) N. Yamakawa, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 10325 (2009).
4) F. Badway, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 150, A1209 (2003).

5) S. Kostov, et al., *J. Power Sources*, 81-82, 709 (1999).
6) R. Nagano, et al., *The 53th Battery Symposium in Japan*, 1E30 (2012).
7) I. Tanaka, et al., *The 50th Battery Symposium in Japan*, 1A23 (2009).
8) T.B. Kim, et al., *J. Power Sources*, 174, 1275(2007).

◆ LiF-Fe₂ ナノ混合正極

I) S. W. Kim らによるLiF-Fe₂ ナノ混合正極⁹⁾



II) フッ化物から酸化物へ¹³⁾



III) リチウムからナトリウムへ¹⁰⁾



9) S. W. Kim, et al., *Nano Today*, 7, 168-173 (2012).
10) A. Kitajou, et al., *The 54th Battery Symposium in Japan abstract*, 3D20, (2013).

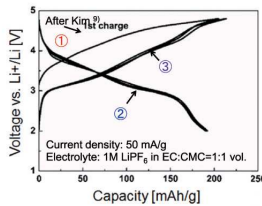


図1 LiF-Fe₂O₃ ナノ混合正極の充放電曲線⁹⁾

研究目的

- ・メカニカルミリング法によるLiF-FeO混合正極の作成
- ・LiF-FeO混合正極の電気化学特性と充放電反応機構の解明

Experiment

◆ LiF-FeO混合正極の作成

Preparation 1 1.2 LiF + FeO

- Ball-milled 24 h, 48 h, 72 h in Ar
- + 5 wt% AB
- Ball-milled 24 h in Ar
- + 20 wt% AB
- Ball-milled 3 h in Ar
- LiF-FeO/C

Preparation 2

- Ball-milled (24h, in Ar)
- 1.2 LiF + FeO
- Ball-milled 24 h, in Ar
- + 5 wt% AB
- Ball-milled 24 h, in Ar
- + 20 wt% AB
- Ball-milled 3 h, in Ar
- LiFeOF/C-Fine

◆ コインセル構成

- セルタイプ: R2032
 - 正極 (直径: 10 mm)
 - 活物質: * AB, ** PTFE
 - 電解液: 1M NaClO₄/PC
 - 露点: -80 °C
 - 負極 (直径: 15 mm) Li金属
 - セパレーター: ガラスフィルタ
 - 電解液: 1M NaClO₄/PC
 - 露点: -80 °C
- * AB: Acetylene Black
** PTFE: Polytetrafluoroethylene

◆ 充放電測定前後の構造解析 (ex situ XANES, XRD)

サンプル作成

- Ar 雰囲気グローブボックス内でコインセルを解体し電極を取出す
- 電極に付着した電解液をDMCに12時間浸し洗浄
- 電極を12時間真空乾燥する
- Ar雰囲気下で電極を汎用雰囲気セパレータ、またはアルミラミネードに密封する

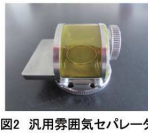


図2 汎用雰囲気セパレータ

XRD測定

粉末X線回折装置
(TTRIII, Cu-Kα, Rigaku)

XANES測定

九州シンクロトロン光研究センター (BL 11)
Si(1 1 1)ダブルモノクロメーター
透過法
Fe Kα (7110 eV)



図3 九州シンクロトロン光研究センター (BL 11)

Conclusion

- ・不活性雰囲気下の乾式ボールミルにより立方晶LiFeOF (Fm-3m)の単相合成に成功 (図4)
- ・得られたLiFeOFにてLiFePO₄を上回るLi含有鉄系正極最大のエネルギー密度730 Wh/kgを達成 (図5, 6, 表2)
- ・XANES鉄K端挙動により、次式LiFeOF放電-充電反応を確認 (図9, 10)
$$\text{LiFe}^{2+}\text{OF} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{Fe}^{3+}\text{OF} + \text{e}^-$$

Result and Discussion

◆ LiF-FeOのリチウム金属負極に対する正極特性

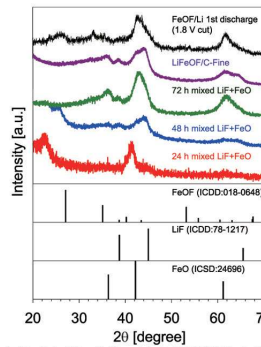


図4 それぞれのボールミル処理時間におけるLiF-FeO混合正極材料のXRDプロファイル

- ・72時間処理した後、FeOF正極の放電中間生成物と同じLiFeOFが得られた
- ・初回充電、放電容量は処理時間の長さに伴い増加した

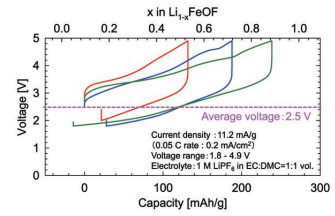


図5 各処理時間により得られたLiF-FeO混合正極の初回充放電曲線

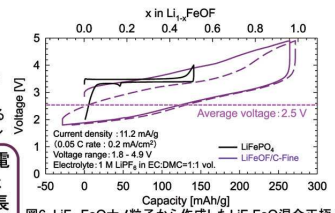


図6 LiF, FeOナノ粒子から作成したLiF-FeO混合正極とLiFePO₄の初回充放電曲線

表2 LiF-FeO混合正極の初回充電、及び放電容量とエネルギー密度

	初回充電容量(mAh/g)	初回放電容量(mAh/g)	エネルギー密度(Wh/kg)
24 h mixed LiF-FeO	132	110	275
48 h mixed LiF-FeO	188	160	400
72 h mixed LiF-FeO	238	253	633
LiFeOF/C-Fine	265	292	730

・得られたLiF-FeO/C-Fine混合正極材料は、電流密度0.2 mA/cm²においてLiFePO₄を上回るエネルギー密度730 Wh/kgを示した

◆ LiFeOFのLi₄Ti₅O₁₂負極に対する正極特性

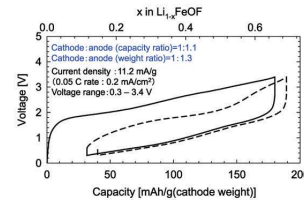


図7 LiF-FeO // LTOセルの初回充放電曲線

重量比、正極:負極=1:1.3
初回充電容量: 180 mAh/g
初回放電容量: 149 mAh/g

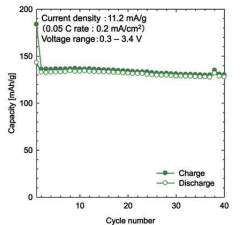


図8 LiF-FeO // LTOセルのサイクル特性
重量比、正極:負極=1:1.3

- ・LiFeOF // LTO セルは良いサイクル特性を示した

◆ 初回充放電後LiFeOF正極のEx situ XRD測定、及びXANES測定結果

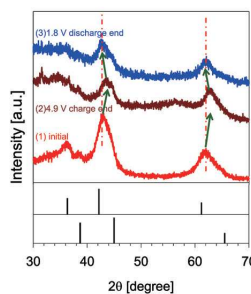


図9 初回充放電過程におけるLiFeOFのXRDプロファイル

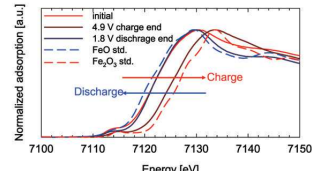


図10 初回充放電過程におけるLiFeOFのFe K-edge XANES スペクトル

表3 充放電過程におけるLiFeOFの格子定数変化

	a [Å]	V [Å ³]
Initial	4.24	76.2
4.8 V charge end	4.22	75.2
1.8 V discharge end	4.24	76.2

ΔV/V = -1.3%

- ・Liの挿入脱離に伴うLiFeOFの格子の膨張収縮(ΔV/V)は、1.3%
- ・XANES鉄K端挙動によりLiFeOFの充放電反応は、Fe²⁺/Fe³⁺レドックス