

ペロブスカイト型鉄系フッ化物正極活物質の局所構造解析と電池特性評価

西嶋学、Irina D. Gocheva、土井貴之¹、岡田重人¹、山木準一¹

九大院総理工、九大先導研¹

【緒言】リチウムイオン二次電池は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 向けなどの大容量二次電池の需要が大きくなるといわれる。本研究の研究対象である FeF_3 正極は鉄系正極最大となる 700 mWh/g 以上の理論エネルギー密度を持つことを特徴とする。過去に Li 負極に対し FeF_3 の可逆な充放電特性の報告があるが、本研究では Li よりもコスト的に有利な Na 負極に対する充放電特性およびその充放電機構を調べることを目的とした。

【実験方法】 FeF_3/C 複合体を作製し、結着剤(PTFE)を加えてペレットに成型したものを正極とした。Na セルでは負極に金属 Na、また Li セルでは負極に金属 Li 用いてコインセルを作製し、電池特性の評価を行った。Li 及び Na 脱挿入後の電子構造の挙動を調べるために、充放電させたペレット正極の XAFS 測定を九州シンクロトロン光研究センター(BL15)にて透過法を用いて行った。

【結果】Fig. 1 の XANES スペクトルより Li セルの放電試料は吸収端位置が低エネルギー側にシフトし、 Fe^{2+} のピーク（約 7132 eV）と一致した。また Fe^{2+} に特有の t_{2g} プリエッジピークも検出できた。さらに充電により初期状態に復帰したことから、充放電により $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ の価数変化が可逆的に起こることを確認した。対して Na セルの放電試料からは Fe^{2+} の他に Fe^{3+} の混在が検出されたが、これは Na セルが 1 電子反応分の深い放電ができなかったことに起因する。さらに充電後には Fe^{3+} に戻りきれず Fe^{2+} の残存を示す 7132 eV 付近のショルダーが見られ、これは Na 系電解液の耐酸化電位が低いために充電後も Fe^{2+} が残ったことによる。以上のような充放電深度依存性はあるものの、 FeF_3 は Li に比べ約 2 倍のイオン体積を持つ Na に対してもインターカレーションホストとして同様に機能する有望な正極材料であることが確認できた。

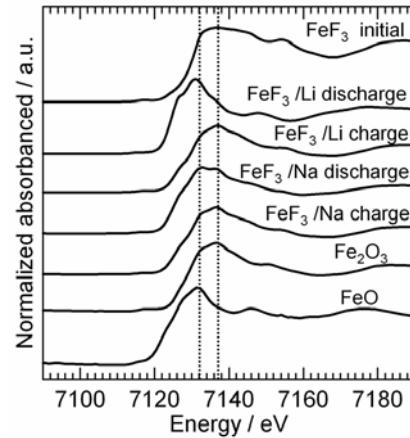


Fig. 1. Fe K-edge XANES spectra of FeF_3 .

ペロブスカイト型鉄系フッ化物正極活物質の局所構造解析と電池特性評価

○西嶋学¹、Irina D. Gocheva¹、土井貴之²、岡田重人²、山木準一²
(¹九大院総理工、²九大先導研)

研究背景

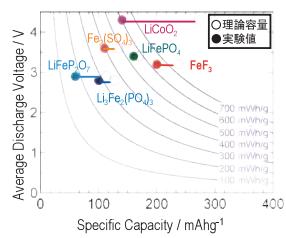


Fig. 1 現在のリチウム電池鉄系正極材料

Fe₃はオリビン型LiFePO₄を凌ぎ、鉄系正極材料中、最大のエネルギー密度を持つ

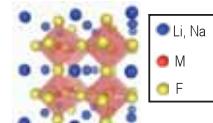
正極活物質	結晶構造	理論容量	実験値 (対Li負極)	著者
LiFePO ₄	オリビン型(Pmn)	170 mAh/g	160 mAh/g	A. Padhi et al.
Fe ₂ (SO ₄) ₃	ナシコン型(R3)	134 mAh/g	110 mAh/g	A. Manthiram et al.
Li ₂ Fe ₃ (PO ₄) ₂	ナシコン型(P21/n)	128 mAh/g	100 mAh/g	S. Okada et al.
Li _{1-x} Ni _x Fe ₂ O ₄	層状岩塩型(R3m)	285 mAh/g	190 mAh/g	K. Kubo et al.
Li ₂ FePO ₄	三斜晶系(P) [†]	155 mAh/g	135 mAh/g	J. Barker et al.
Li ₂ CoPO ₄	オリビン類縁型(Pmn)	149 mAh/g	90 mAh/g	S. Okada et al.
Fe ₃	ペロブスカイト型(R3c)	238 mAh/g	200 mAh/g	F. Beday et al.
VF ₃	ペロブスカイト型(R3c)	238 mAh/g	200 mAh/g	This work

Table 1 代表的鉄系およびフッ化物正極活物質

	Na	Li
標準電極電位 (V vs. SHE)	-2.714	-3.045
有効イオン半径 (Å)	1.16	0.96
埋蔵量比	1000	1
価格比	0.1	1

NaはLiに比べ、安価で豊富に存在

さらなるコスト削減が可能

Fig. 2 AMF₃ (A=Li, Na) フッ化物ペロブスカイト構造

AサイトにLiだけでなく、Naのような大きなカチオンも挿入可能であると期待

本研究の検討内容

Li負極よりもコスト的に有利なNa負極に対するFeF₃の充放電特性をコインセルを用いた充放電試験により、またその充放電機構をX線回折法、X線吸収分光法、メスバウア分光法により調べることを目的とした。

FeF₃の二次電池特性とXRD測定

正極ペレット作成

25 wt%のABと共に遊星ボールミルによる乾式混合(カーボンコート処理)
5 wt%のPTFEを加えペレット作成
コインセル: R2032(宝泉製)
正極(10 mm φ): 活物質+アセチレンブラック+PTFE = 70:25:5
○正極(15 mm φ): LiFePO₄ (本城金属)、Naダル (Aldrich製)
○負極(15 mm φ): LiMn₂O₄ (富山電品工業製)
○電解液: 1 mol dm⁻³ LiPF₆/EC+DMC (11 vol) (富山電品工業製)
1 mol dm⁻³ NaClO₄/PC (富山電品工業製)
○セパレーター: ポリプロピレン微多孔体 (セルガード社製)

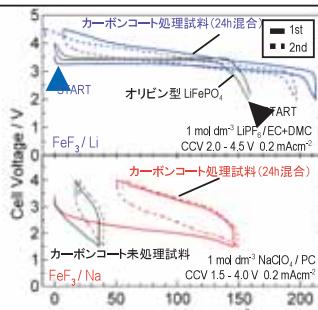


Fig. 3 FeF₃/Li, FeF₃/Na電池の充放電プロファイル
Liセルではカーボンコート処理でLiFePO₄を超える放電容量FeF₃がNaに對し可逆容量100 mAh/gのホストとして機能し得ることを初めて確認

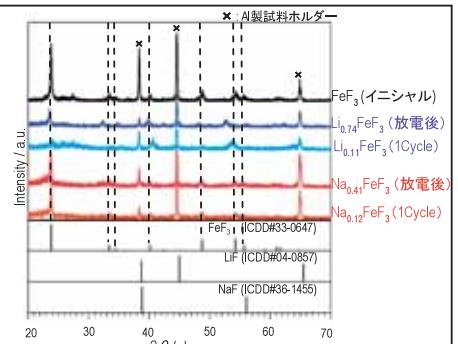
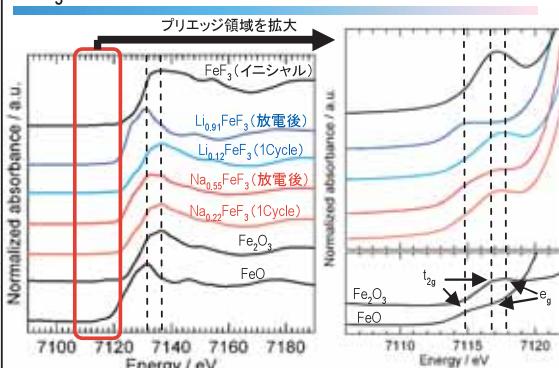
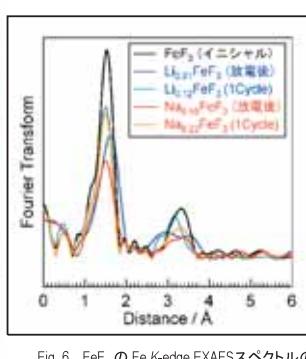


Fig. 4 FeF₃ペレット正極(充放電後の)のXRDパターン
Li/Naの脱挿入後もFeF₃の基本構造を維持

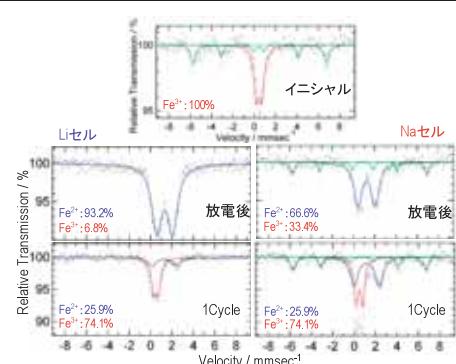
FeF₃のXANESスペクトルとメスバウアスペクトル



充放電過程におけるFe²⁺/Fe³⁺の値数変化が認められる
FeF₃はLiならびにNaのインターカレーション反応

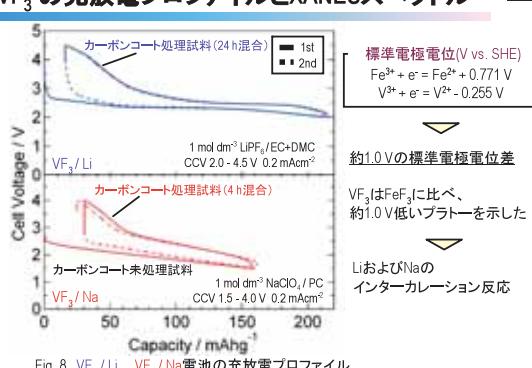


放電時にはFe³⁺よりイオン半径の大きなFe²⁺に変化するため、原子間距離は増大

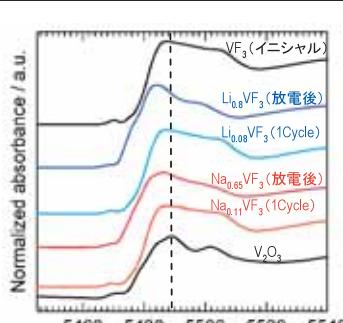


充放電反応がFe²⁺ (high spin) / Fe³⁺ (high spin) のレドックス反応であることがメスバウア測定からも確認

VF₃の充放電プロファイルとXANESスペクトル



同構造のVF₃でもFeF₃を凌ぐ容量をLi及びNaセルにて初めて確認



Feと同様な充放電によるV²⁺/V³⁺の値数変化が認められた

結論

• Na負極に対するFeF₃の二次電池特性

FeF₃がNaに對し平均放電電圧約2.2 V、可逆容量100 mAh/gのホストとして機能し得ることを初めて確認した(Fig. 3)。

• 充放電後のXRD測定

充放電後にFe₃やLiF、NaFは生成されず、FeF₃は基本構造を維持した(Fig. 4)。

• 充放電後のXAFS測定およびメスバウア測定

充放電過程においてFeF₃のLiセルおよびNaセルはFe²⁺/Fe³⁺のレドックス反応であり、LiならびにNaのインターカレーション反応であることがわかった(Fig. 5、Fig. 7)。

• VF₃の二次電池特性およびXAFS測定

同様の充放電によるV²⁺/V³⁺の値数変化が見られた(Fig. 8、Fig. 9)。