

(2) 次世代リチウムイオン二次電池用正極活物質 FeF_3 の充放電機構の解明

喜多條鮎子、田中一郎、岡田重人 九州大学先導物質化学研究所

1. はじめに

現行市販電池の中でも最もエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池は、携帯電子機器の小型軽量化に大きく貢献してきたが、これからはさらに電気自動車やスマートグリッド用大型蓄電池としての利用が期待されている。しかしながら、現行のリチウムイオン二次電池で用いられている LiCoO_2 等のレアメタルの異常原子価状態を用いた遷移金属酸化物正極は充電状態で 200°C 以上の高温に晒されると電池内で酸素を放出するなど価格、安全性の点で課題が多く、これらの材料系のまま大型化するのは難しいのが現状である。現在、次世代リチウムイオン電池に適応可能な正極材活物質として有望視されているものに、鉄系非酸化物の FeF_3 や FeS_2 がある。これらは、安価な鉄系材料で、酸素を含まないため、酸素放出の恐れも無く、しかも 700 mAh/g 以上の放電容量を有するコンバージョン反応が可能であると考えられている[1, 2]。しかしこれらの正極がコンバージョン反応をしている確たる証拠はまだほとんど報告されておらず、またコンバージョン反応のサイクル劣化機構も明らかではない。そこで本研究では、EXFASを用いて FeF_3 の充放電反応中のFe価数及び、周辺の局所構造変化について検討を行った。

2. 結果と考察

2-1 充放電反応における FeF_3 正極の局所構造変化

Fig. 1に FeF_3 を対極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^{3+} の標準試料として用いた Fe_2O_3 と一致したことから、イニシャル試料のFeは3価状態であることが確認された。次に、 FeF_3 1式量当たり1Li量放電した（挿入した）試料はイニシャル試料に比べてピーク立ち上がり位置が低エネルギー側にシフトした。これは Fe^{2+} の標準試料として用いた FeO の立ち上

がり位置と一致し、Liの挿入に伴いFeの価数が $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ に還元したことを示唆するものである。

さらに、2Li放電した試料では、 Fe^{2+} と Fe^0 の2つの状態のFeが共存しているように見える。放電深度を3Li深さまで放電した試料では Fe^0 に起因するピークへ変化した。また、1Li、3Li量まで放電した後に初期状態まで充電した試料では共にイニシャルと同じ Fe^{3+} 状態に復帰していることが明らかとなった。

さらに、 FeF_3 においてどのような充放電反応が進行しているのかを明らかにするため、EXAFSスペクトルをフーリエ変換し、動径分布関数を計算した結果を

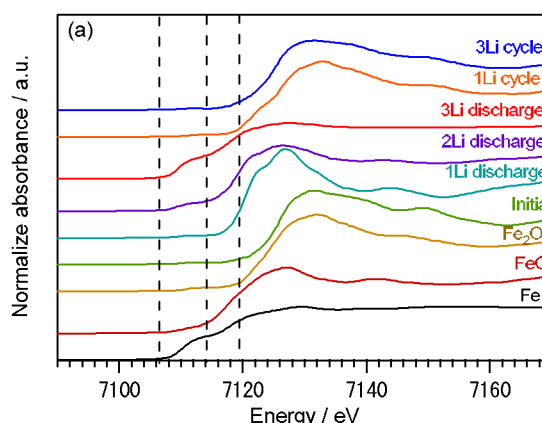


Fig. 1 充放電後 FeF_3 電極ペレットのFe K-edge XANES スペクトル

Fig. 2に示す。1Li量を放電した試料はイニシャル試料と比べ、Fe-F間距離と考えられる第一配位圏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、 FeF_3 の結晶構造内へのLi挿入に伴って、鉄が3価から2価に還元されたため、鉄のイオンサイズが拡大し、Fe-F間距離が伸びたことを反映した結果と考えられる。さらに、Fe-Fe間距離に由来すると考えられる第2配位圏のピーク強度が大きく減少している。これは、第2配位圏の領域に原子散乱因子の小さいLiが構造内に入り込むインサージョン反応が進行したためと考

えられる。次に、2Li量を放電した試料では、1Li量を放電した試料で見られたFe-F間距離に由来するピークに加え、金属Fe中のFe-Fe間距離に由来するピークが現れ、3Li量放電した試料においては、ほとんど金属Feに由来するピークに変化していることが鉄標準試料との比較により明らかとなった。一方、放電後、再び充電した試料のFeの局所構造は、イニシャルのFeF₃に類似の状態にまで戻っていることがわかり、XANES領域から求めた充放電に伴う鉄の価数変化挙動と矛盾しない結果となった。これらの結果から、FeF₃の1Li量までの放電反応は、インサージョン反応であり、その後、Fe⁰まで還元されるコンバージョン反応が進行する充放電挙動がXANES、EXAFS双方か

うると考えている。

参考文献

- [1] 田中一郎, 田中鷹, I. D. Gocheva, 土井貴之, 岡田重人, 山木準一, 西田哲明, 第50回電池討論会, **1A25**, 23 (2009).
- [2] T. B. Kim, J. W. Choi, H. S. Ryu, G. B. Cho, K. W. Kim, J. H. Ahn, K. K. Cho, and H. J. Ahn, *J. Power Sources*, **174**, 1275 (2007).

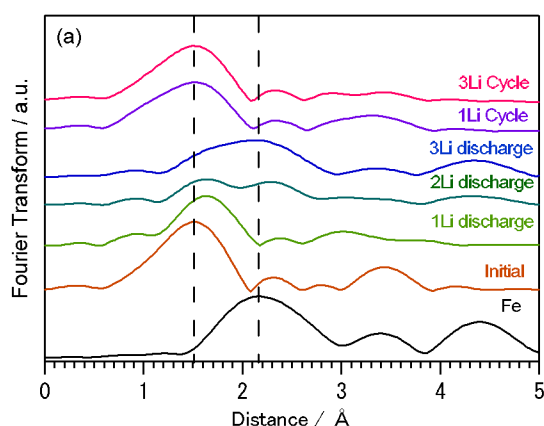
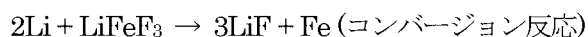
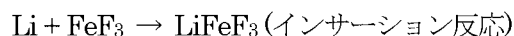


Fig. 2 EXAFS 振幅から計算された充放電後 FeF₃ 電極ペレットの動径分布関数

ら実験的に明らかとなった。

3. まとめ

充放電反応中のFeF₃電極中のFeのXANES及び、EXAFS測定を行ったことにより、FeF₃の充放電反応が、下記のような反応式で進行していることが明らかとなった。



しかしながら、FeF₃のサイクル劣化の原因の特定には至っておらず、サイクル深度を深めた場合にどのようにFe周辺の局所構造が変化していくのかについて今後さらに検討する必要がある。サイクル劣化の原因を特定できれば、次世代リチウムイオン二次電池用コンバージョン型正極活物質開発上で大きな指針となり