

(様式第 5 号)

次世代 Li イオン二次電池用電極材料における充放電反応機構 Charge-discharge reaction mechanism of electrode materials for next-generation Li-ion batteries

喜多條 鮎子¹、山下 真歩²、大黒 祐奈²、水上 友²
Ayuko Kitajou¹, Maho Yamashita², Yuna Ooguro², Yu Mizukami²

1 山口大学 大学研究推進機構、2 山口大学 創成科学研究科

1 Organization for Research Initiatives, Yamaguchi University, 2 Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi 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）

次世代 Li イオン二次電池用正極として、高コストパフォーマンスと大容量が同時に達成できるコンバージョン正極が注目されている。本課題では、コンバージョン正極の実用化を目指し、コンバージョン反応のみで充放電が進行する FeF_2 に着目し、その充放電反応機構について明らかとした。その結果、 FeF_2 の初回の不可逆容量は、鉄のレドックス反応が十分に進行していない可能性が示唆された。

(English)

The conversion-type cathode which can achieve both high cost performance and large reversible capacity, has attracted attention for large-scale Li-ion batteries. To adapt conversion-type cathodes to beyond lithium-ion batteries, it is necessary to understand the conversion reaction in detail. We investigated the reaction mechanism of FeF_2 in which the discharge/charge reaction proceeds only by conversion reaction, using XANES measurement. From the result, it was cleared that FeF_2 had a large irreversible capacity due to insufficient redox of iron.

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、 FeF_3 が最も有望視されているが、 $\text{FeF}_3 + 3\text{Li} \rightleftharpoons \text{Fe} + 3\text{LiF}$ 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、充放電圧過電圧の低減だけでなく、サイクル・レート特性といった FeF_3 で課題となっていた問題に対し、解決できることを見出した。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。この課題を解決するため、更なるコンバージョン反応機構の解明を進める必要があることも同時に明らかとなった。本課題では、鉄コンバージョン反応機構を明らかとするため、熱分解法により粒子径を制御した FeF_3 の充放電反応機構の解明に加え、コンバージョン反応のみで充放電が進行する FeF_2 についても Fe K-edge XANES 測定を行い詳細な局所構造変化について検討を行う。

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 FeF_2 塗布電極を用いた。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 LiPF_6 EC:DMC (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に電流密度 29 mA/g、電圧範囲 1.0-4.5 V で充放電を行った FeF_2 の充放電曲線を示す。その結果、初回放電容量は、 FeF_2 の理論容量 (571 mAh/g) を超える 630 mAh/g を示した。また、初回充電容量は約 500 mAh/g であり、約 100 mAh/g の大きな不可逆容量を示す事が明らかとなった。また、サイクル特性についても 15 サイクル程度ではほとんど容量劣化は見られないのに対し、その後、急激に劣化する傾向が見られた。この要因について検討するため、充放電サイクル後の XANES 測定を行った。図2に充放電サイクル後の電極について Fe K-edge XANES 測定を行った結果を示す。その結果、初回放電反応後は、金属鉄に由来する XANES プロファイルを示した。しかし、初回充電反応後は、初期の状態に戻らず、 Fe^{2+} と金属鉄が混合している状態であると考えられる。さらにサイクルを進行させた 5 サイクル目の充放電後の XANES スペクトルを見てみると、放電時には金属鉄の状態まで還元し、充電後では、初期の状態に戻っている傾向が見られた。しかしながら、初回充放電後に残存した金属鉄はその後の充放電反応に寄与している可能性が低いことから、初期の状態で生成した金属鉄が、電解液中へ溶出している可能性もあることが示唆された。

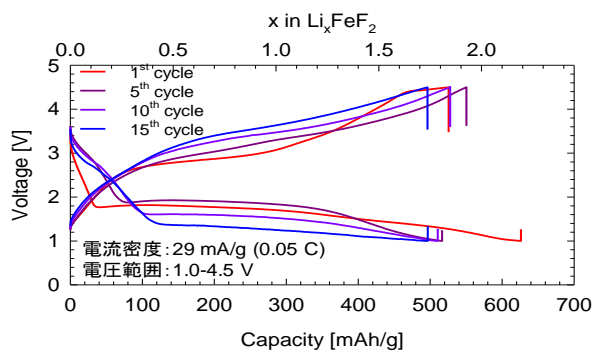


図1 FeF_2 の充放電曲線

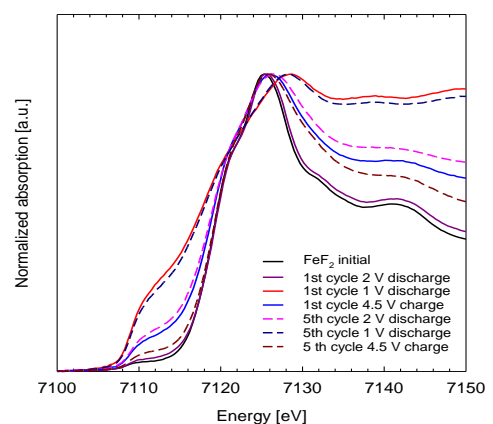


図2 充放電後 FeF_2 の Fe K-edge XANES スペクトル

5. 今後の課題

今回の測定において、初回の放電反応時に生成した金属鉄が5サイクル後には完全に消失することが明らかとなった。5サイクル目までの充電容量は、放電反応よりも多い傾向があり、金属鉄の溶出の可能性が見出された。今後は、5サイクル目までの各充電・放電末端での鉄の価数変化について連続的に検討することで、金属鉄の溶出の可能性についてさらに検討を進めていく必要があることが見出された。

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)

A. Kitajou, I. Tanaka, Y. Tanaka, E. Kobayashi, H. Setoyama, T. Okajima, S. Okada
Discharge and Charge Reaction of Perovskite-type MF₃ (M = Fe and Ti) Cathodes for Lithium-ion Battery
Electrochemistry, **85** (8), 427 (2017).

喜多條鮎子、鹿野昌弘、栄部比夏里、岡田重人
熱分解法を用いて合成した FeF₃ へのバナジン酸添加効果
第60回電池討論会、1A02 (2019).

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)

鉄コンバージョン正極、次世代 Li イオン電池、XANES 測定

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。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)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: 2021年 4月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期: 年 月) |