

(様式第 5 号)

## XANES 測定を利用した $\text{FeF}_2$ 正極の充放電反応機構 Charge-discharge reaction mechanism of $\text{FeF}_2$ cathode using XANES measurement

喜多條 鮎子、山下真歩、大黒祐奈、水上 友  
Ayuko Kitajou, Maho Yamashita, Yuna Oguro, Yu Mizukami

山口大学  
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）

$\text{FeF}_2$  のコンバージョン反応を明らかとするために、Fe の XANES 測定を行った。放電反応時には、鉄の K 吸収端位置は低エネルギー側にシフトしていく様子が確認された。即ち金属鉄まで鉄が還元されていることが明らかとなった。また、XRD 測定結果においても同様に金属鉄の回折ピークが確認された。

#### (English)

To investigate the discharge-charge reaction for  $\text{FeF}_2$  cathode, we examined the valence state of Fe during the first discharge-charge cycle by XANES measurements. On discharge, the K-edge position of Fe evidently shifted to 7110 eV from 7120 eV following the discharge reaction down to 1.0 V from the initial state. In particular, the pre-edge feature at fully discharge state was agreement with that of metallic 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、 $\text{FeF}_3$  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、当グループでは、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  $\text{FeF}_3$  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、コンバージョン正極の根本的な正極特性改善に向けては、コンバージョン反応のみについて詳細を明らかにする必要がある。そこでコンバージョン反応のみで充放電が進行する  $\text{FeF}_2$  に着目し、各サイクル後の電極について鉄の価数変化と  $\text{FeF}_2$  の結晶構造変化を同時に明らかにすることでコンバージョン反応機構の詳細を明らかとしていく。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

BL11において、Fe/V K吸収端を用いたXANES及び、EXAFS測定を透過法にて行った。サンプルは、Liを電気化学的に挿入・脱離した $\text{FeF}_3$ の電極ペレットを測定する。電極ペレットは、混合正極：アセチレンブラック：ポリテトラフルオロエチレンを70：25：5で混合し、 $\phi 10$ で打ち抜き成型する。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、電解液に1M-LiPF<sub>6</sub>/EC:DMC、負極にLi金属を用いて作製したコインセルを充放電測定させる。充放電後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・乾燥させたもの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用いる。また、XRD測定は、上記の条件にて電池特性を行った後の $\text{FeF}_2$ 正極粉末を $\phi 0.5$  mmのガラスキャピラリーに詰め、波長=1.38082 Åを利用し、室温にて測定する。

### 4. 実験結果と考察

図1に $\text{FeF}_2$ 正極の充放電曲線及び、サイクル特性を示している。充放電曲線を見ると、サイクル深度が深まるにつれて、充放電過電圧が大きくなっていく様子が確認される。また、3 V付近に新たな放電平坦部が確認されていることから、充放電反応中に副反応などが進行している可能性が示唆された。加えて、サイクル特性を見てみると、2サイクル~10サイクルまでは、充電容量の方が放電容量よりも大きく、充電反応時に副反応が進行している可能性も示唆された。これらの結果から、充放電反応時の副反応の有無について検討を行うため、充放電サイクル中の $\text{FeF}_2$ 電極におけるFe K-edge XANES スペクトルの測定を行った。図2の結果から、初期の放電反応が進行するにつれて、金属鉄のXANES スペクトルに近づいていく様子が確認された。しかしながら、1.6 V以下の反応では、Fe K 吸収端位置の変化が鈍り始めていく様子が確認された。そのため、1.6 V以下の放電反応では、鉄のレドックスに加え、電解液の還元分解のような副反応が進行している可能性が示唆された。また、充電反応時には、初期の状態に完全に戻らない様子も確認され、初回サイクル時の不可逆容量は、鉄のレドックスが十分に進行しないことが要因であることも確認できた。

次に、XRD 測定結果を見てみると、放電反応時には、金属鉄の回折ピークが確認され、充電反応時には初期の $\text{FeF}_2$ の回折ピークに加え、金属鉄と考えられる回折ピークも確認できた。XANES の結果と同様、放電反応では、“ $\text{FeF}_2+2\text{Li}\rightarrow\text{LiF}+\text{Fe}$ ”の反応が進行し、充電反応では、完全に $\text{FeF}_2$ に戻らず、金属鉄の回折が残っており、やはり、鉄のレドックスが十分に進行しないことが不可逆容量の要因やサイクル特性の劣化の要因の一つである可能性が示唆された。

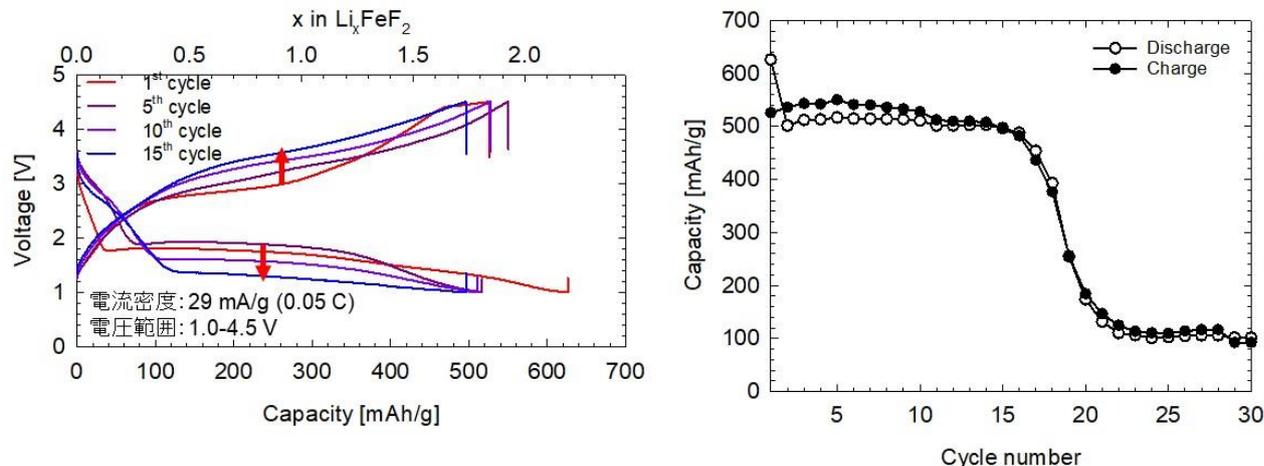


図1  $\text{FeF}_2$ の(左)充放電曲線及び、(右)サイクル特性

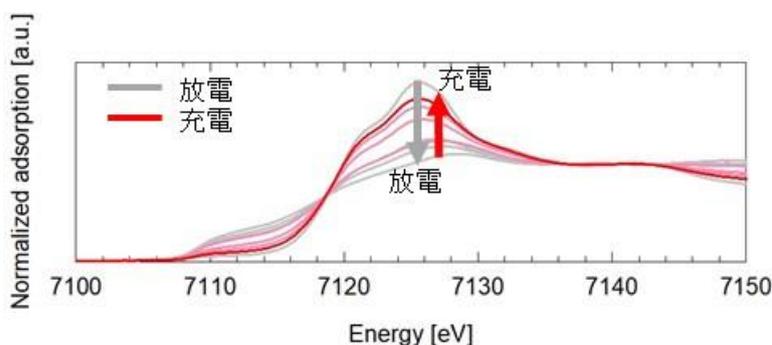


図2 充放電サイクル中のFe K-edge XANES スペクトル

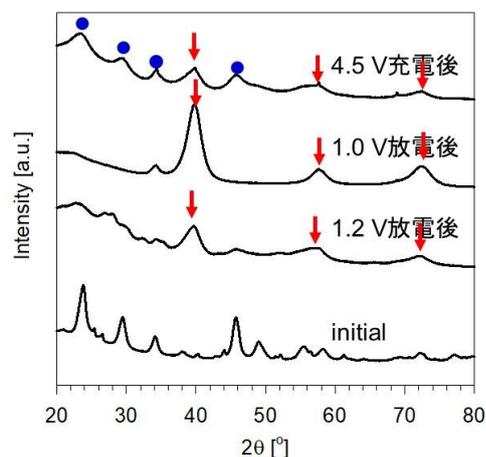


図3 充放電サイクル中の $\text{FeF}_2$ 電極のXRDプロファイル

## 5. 今後の課題

今回の測定において、放電反応時に副反応が生じている可能性に加え、初回サイクルに生じる不可逆容量の要因として未反応の金属鉄の残存であることが明らかとなった。しかしながら、充電反応時にどのような副反応が進行しているのかについては未だ明らかとなっていない。電極表面と電解液の界面における反応の可能性もあるため、電極最表面の検討を行う事が可能となる NEXAFS の測定などを行い、コンバージョン正極の改良点をさらに見出していく必要があると考えている。

## 6. 参考文献

H. Senoh, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interface*, **11**, 30959 (2019).

A. Kitajou, *et al.*, *Electrochemistry*, **85** (8), 427 (2017).

## 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)

○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 $\text{FeF}_3$ へのバナジン酸添加効果」

第60回電池討論会、1A02 (2019).

○喜多條 鮎子, 鹿野 昌弘, 栄部 比夏里, 岡田 重人

「コンバージョン正極の電池特性改善に向けたフッ化鉄正極の充放電反応機構の解明」

電気化学会第87回大会、1I01 (2020).

## 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。

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期： 2022年 3月)