

(様式第4号)

実施課題名※リチウムイオン二次電池用正極材料 lithium-doped FeF_3 における
充放電後の局所構造変化

English

Local structures of chemically-lithiated fluoride cathode for lithium ion secondary batteries.

著者氏名 岡田重人 小林栄次 智原久仁子 喜多條鮎子

English Shigeto Okada, Eiji Kobayashi, Kuniko Chihara, Ayuko Kitajou

著者所属 九州大学大学院 先導物質化学研究所

English Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

高電圧・高容量を持つ正極材料として注目されている FeF_3 の実用化には、リチウム含有負極もしくは、Li 含有 FeF_3 の開発が必要不可欠である。この問題を解決するために、有機錯体を用いたリチウムドーピング法による Li- FeF_3 の調整を試みた。その結果、Li- FeF_3 の結晶構造及び、局所構造は、 FeF_3 と比べてほとんど変化していないことが明らかとなった。しかしながら、Fe の価数は 2 価及び、3 価が混合していることが明らかとなった。これは、 FeF_3 表面や空隙にリチウムが安定な状態で存在しているためであることを示唆している。

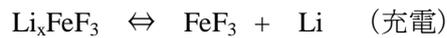
(English)

FeF_3 (Perovskite structure) has attracted much attention as positive electrode materials for Li-ion batteries due to its high voltage and large theoretical capacity. However, for practical use of FeF_3 , developments of a Li-contained negative electrode or LiFeF_3 which is not found in nature are demanded. To solve this problem, Li-contained FeF_3 was prepared by the lithium-doping method with using organic complexes. The data from XRD and EXAFS showed that the local and overall structure of Li- FeF_3 was not changed from that of pure FeF_3 . The XANES result revealed iron ions (Fe) in Li- FeF_3 existed in divalent (Fe^{2+}) and trivalent (Fe^{3+}) state, which suggests that lithium in Li- FeF_3 were absorbed/trapped on the surface and pores of FeF_3 without notable structure change.

2. 背景と研究目的：

次世代正極材料として注目されている安価な鉄系正極 LiFePO_4 を超えると考えられるフッ素化物正極材料の開発において、最もネックになっている点はフッ素フロー法・高温・高圧など高度な実験環境を要する合成方法である。本研究室ではフッ素フローを用いない合成法の確立に力を注いでおり、今回 Li-Na イオン化傾向を利用したイオン交換合成法およびリチウム有機錯体を用いたリチウムドーピング法を行った。リチウムドーピング法による合成物質中の遷移金属の価数変化や遷移金属及び、リチウム周辺の局所構造といったミクロな観点から本手法の有用性についての議論を行うことは

必要不可欠である。通常のフッ素化物正極材料中の遷移金属はフッ素の四面体・八面体といった構造をとることが知られている、そのためフッ素と遷移金属が強い結合を有すると推測されることから、リチウムドーピング後の FeF_3 の EXAFS の測定を行うことによって、遷移金属周辺の局所構造及び、電子状態について明らかにする。その結果から、リチウムドーピングの効果によるリチウムイオン電池の正極材料としての可能性について検討した。さらに、充電前後の正極ペレットにおける Fe-F の結合状態変化を比較し、充放電による Li 挙動および Fe の価数変化を明らかにすることによってその反応機構について検討を行った結果を報告する。



3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

試料は有機錯体を用いたリチウムドーピング法により10日間 FeF_3 にリチウムをドーピングさせたサンプル (Li-FeF_3) をアセチレンブラック (AB) と PTFE でペレット整形したサンプル及び、あらかじめ試験セル内にて充電を行った後、セルを開封してサンプリングしたペレットについて、鉄 K 吸収端の EXAFS スペクトル測定を行った。ただし、セルの開封から測定に至るまで、試料が大気中の水分に触れないようにアルゴン雰囲気下で行った。さらに、測定はアルミラミネートで密閉した状態で行った。EXAFS スペクトル測定は、BL-11 において透過法で行った。リチウムドーピングを行った Li-FeF_3 の充電前後の Fe の価数変化を明らかにするために、標準サンプルとして、 $\text{Fe} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の測定も同時に行った。

4. 実験結果と考察

Li-FeF_3 をペレット整形したサンプル及び、充放電後ペレットの XANES スペクトルを Fig.1 に示す。この結果から、 Li をドーピングしたサンプルの鉄の価数は 2 価と 3 価の混相となっていることが明らか

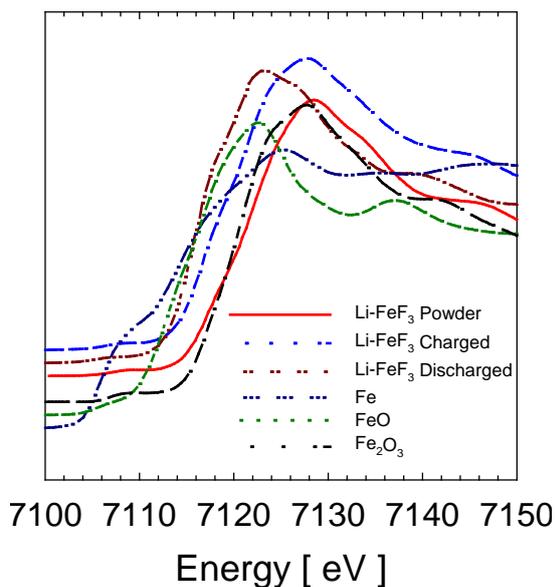


Fig.1 各サンプルの XANES スペクトル
(Li-FeF_3 、充電後 FeF_3 、放電後 FeF_3)

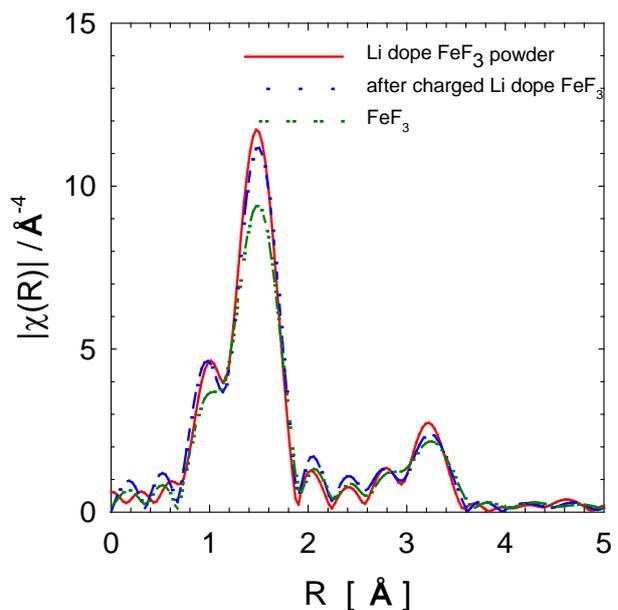


Fig.2 各サンプルの動径分布関数
(Li-FeF_3 、充電後 FeF_3 、pure FeF_3)

となった。このときの FeF_3 へのリチウムドーパ量は、原子吸光の結果から $0.7 \text{ mol/l mol-FeF}_3$ であった。そのため、試料中の鉄の一部はリチウムがドーパしたことによる影響を受けていないことが推測される。また、充電及び、放電後の鉄の価数は、それぞれ 3 価、2 価となっていることが明らかとなった。次に、 FeF_3 、 Li-FeF_3 及び、充電後のペレットの EXAFS スペクトルから計算した動径分布関数を Fig.2 に示す。この結果から、 FeF_3 の Fe-F 間距離は、 1.5 \AA である。リチウムドーパを行った Li-FeF_3 及び、充電後のサンプルにおける Fe-F 間距離も 1.5 \AA であり、リチウムドーパによる Fe-F 間距離への影響は見られなかった。さらに、 FeF_3 、 Li-FeF_3 及び、充電後における Fe-Fe 間距離は、 3.4 \AA であった。さらに、リチウムドーパを行った Li-FeF_3 の XRD 測定の結果は、 FeF_3 の XRD パターンと同じであり、ピークシフトも見られなかった。以上の結果から、 Li-FeF_3 は FeF_3 とほとんど同じ構造状態を保っていることが示唆された。このことより、有機錯体を用いたリチウムドーパ法において、リチウムイオンが、 FeF_3 の構造の深部にまで入り込んでいないことが推測される。

5. 今後の課題：

本研究において用いた Li-FeF_3 は、Li 含有量が $0.7 \text{ mol/l mol-FeF}_3$ であり、今後 Li 含有量の異なる $\text{Li}_x\text{-FeF}_3$ の構造状態及び、充放電メカニズムについて検討していくことにより、本材料の有用性についてさらに検討を進める。

6. 論文発表状況・特許状況

1) “Mechanochemical Synthesis of NaMF_3 (M=Fe, Mn, Ni) and Their Electrochemical Properties as Positive Electrode Materials for Sodium Batteries”,
I. Gocheva, M. Nishijima, T. Doi, S. Okada, J. Yamaki and T. Nishida, *J. Power Sources*, **187**(1), 247-252 (2009).

2) “Cathode Properties of Metal Trifluorides in Li and Na Secondary Batteries”,
M. Nishijima, I. Gocheva, S. Okada, T. Doi, J. Yamaki and T. Nishida, *J. Power Sources*, **190**(2), 558-562 (2009).

3) 特願 2007-083634, 「フッ化物正極作製法」, 岡田重人, イリーナ ゴチェバ, 西嶋学, 土井貴之, 山木 準一, 木藪敏康.

4) 特願 2008-086113, 「フッ化物電極活物質」, 岡田重人, イリーナ ゴチェバ, 西嶋学, 土井貴之, 山木 準一, 木藪敏康.

7. 参考文献

1) 西嶋学他, 第 75 回電気化学会講演要旨集, P.24(2008).

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

・ EXAFS リチウムイオン電池 正極材料