

(様式第4号)

## EXAFS を用いた FeOF 正極の充放電過程における 局所構造変化の解明

Investigated of local structure for FeOF cathode during charge- discharge cycle

喜多條 鮎子<sup>1</sup> 小林 栄次<sup>2</sup>

Ayuko Kitajou, Eiji Kobayashi

1 九州大学炭素資源国際教育研究センター、2 九州大学先端物質化学研究所

1 Research and Education Center of Carbon Resources, Kyushu University,

2 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

FeOF の放電反応機構を明らかとするために、Fe K-edge EXAFS 測定を行った。その結果、FeOF のインサージョン反応領域では、*ex situ* XRD で得られた結果と同様に Fe 周辺の局所構造は初期構造と比べて大きく変化していた。一方、1.3 V まで放電深度を深めた場合、FeOF の放電反応はコンバージョン反応が進行していると考えられる金属鉄の構造であることが明らかとなった。

#### (English)

We analyzed the oxidation state of Fe in FeOF pellet after charge or discharge process using Fe K-edge EXAFS. From this result, the oxidation state of Fe changed from Fe<sup>3+</sup> to Fe<sup>0</sup>. This result was consistent with oxidation state change for Fe obtained from XPS measurement. Moreover, radial distribution function of Fe showed that the discharge reaction around 1.3 V is conversion reaction.

### 2. 背景と研究目的：

大型リチウムイオン電池用正極活物質として、低環境負荷と大容量を合わせ持つ鉄系材料が注目されている。しかしながら、鉄系正極材料で実用化されている LiFePO<sub>4</sub> においては、鉄二価/三価のインサージョン反応のみの反応であり、その理論容量は 170 mAh/g にとどまっている。これに対し、FeF<sub>3</sub> や FeF<sub>2</sub> などのフッ化鉄は、コンバージョン反応を用いることでサイクル性に課題を残すものの理論容量にして 712 mAh/g (FeF<sub>3</sub>) もしくは 571 mAh/g (FeF<sub>2</sub>) もの大容量を実現できる可能性を秘めている。さらに近年、同じく大容量鉄系コンバージョン正極候補としてフッ化酸化鉄 FeOF カーボンナノコンポジットが提案され、平均電圧 2 V、放電容量 430 mAh/g<sup>1)</sup> が達成されている。この系は 3 電子コンバージョン反応 (3Li + FeOF → Fe<sup>0</sup> + LiF + Li<sub>2</sub>O) を仮定するとその理論容量は FeF<sub>3</sub> を凌ぎ 885 mAh/g に達する。しかしながら、フッ化酸化物の合成は、高温・高圧が必要となる固相合成や不純物が含まれやすい液相合成が殆どであり、その電気化学特性の報告は少ない。本研究室では、熔融急冷法を用いた FeOF の合成に成功しており<sup>2)</sup>、初回放電容量が 936 mAh/g となることを明らかにしている。また、初回放電曲線で 2.6 V、1.8 V、0.9 V の三段の放電平坦部が見られた。各放電平坦における鉄の価数変化について、XPS を用いて検討した結果、1.8 V までは Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup> となり、その後 Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>0</sup> へ変化することを明らかとしているものの、局所構造変化からの詳細な放電反応メカニズムについては明らかにできていない。特に、10 サイクル後の放電容量は 32 mAh/g となり、3 電子反応に相当する深深度のサイクル性は低いが、1.3 V まででサイクル深度をとどめた場合の初回放電容量は、1.8 Li 分の反応に相当する 550 mAh/g であり、そのサイクル特性は、10 サイクル後放電容量で 347 mAh/g を維持することを明らかとしている<sup>3)</sup>。そこで本研究では、Fe K-edge XANES 及び、EXAFS 測定を行い充放電過程における Fe 局所構造変化及び、Fe の価数変化を明らかとし、放電深度によるサイクル特性の違い及び、充放電過程における詳細な電気化学反応メカニズムを明らかにしていくことを目的としている。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

正極として、FeOF、アセチレンブラック (AB) 及び、PTFE を重量比 70:25:5 で混合したものをφ10 mm のディスクに成形したものをを用いた。FeOF の電気化学特性は、電解液に非水系電解液 (1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:DMC = 1:1 in volume)、負極に Li 金属を用いた 2032 コインタイプセルで評価した。測定資料は、各深度まで電気化学的に Li を挿入させた後、Ar 雰囲気下で解体し、DMC で洗浄したものをを用いた。Fe K 吸収端の測定は、下記のように透過法を用いて行った。また、すべての試料は、Fe の価数変化を防ぐため、すべてアルミラミネートで密閉した。

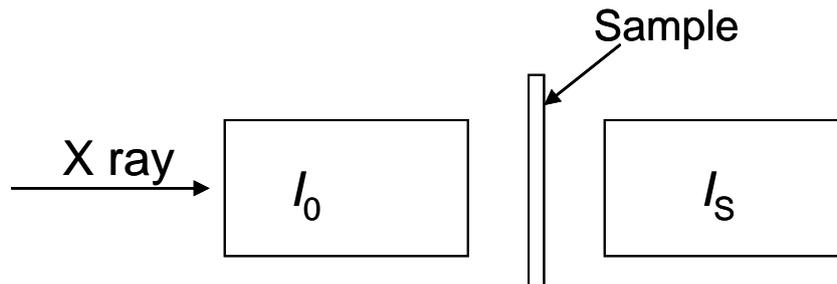


図 1 透過法による EXAFS 測定

### 4. 実験結果と考察

図 2 に電流密度 0.2 mA/cm<sup>2</sup>、電圧範囲 0.5~4.0 V で行った FeOF の充放電曲線を示す。この結果、初回放電曲線で 2.6 V、1.8 V、0.9 V の三段の放電平坦部が見られた。そこで、各放電深度における Fe の価数変化及び、局所構造変化について検討するため、図中に表記したポイントまで電気化学的に Li を挿入したサンプルについて EXAFS 測定を行った結果を図 3 に示す。その結果、放電深度が深まるにつれて、Fe の吸収端位置は低エネルギー側へシフトしており、XPS で得られている結果と同様に、FeOF の放電反応は鉄の価数変化により進行していることが示された。また、1s→3d に由来するプリエッジの形状は、放電深度が深まるにつれて変化していることがわかる。特に 2.0 V から 1.8 V まで放電深度を深めた場合に大きく変化している。これは、放電後の FeOF 電極を *ex situ* XRD 測定した結果においても 2.0 V から 1.8 V に放電深度を深めた場合、結晶構造が大きく変化することが明らかとなっている。このことから、Li が FeOF 内へ挿入するインサージョン反応により、Li<sub>1-x</sub>FeOF の別の構造へ変化している可能性が示唆された。次に、さらに放電深度を深めた FeOF 電極ペレットの XANES スペクトルは、金属鉄のスペクトルに似ており、1.8 V 以降の放電反応は鉄のコンバージョン反応により進行していることが明らかとなった。次に、得られた EXAFS スペクトルをフーリエ変換して動径分布関数の算出を行った (図 4)。その結果、初期構造から、インサージョン反応領域と考えられる 2.0 V カットまでは、Fe-O (F) 間距離は若干伸びていた。しかしながら、放電深度を 1.8 V まで深めた場合、Fe-O (F) 間距離は大きく変化していないものの、強度は著しく減少していることがわかる。さらに、第 2 配位圏以降のピーク形状は大きく変化しており、標準サンプルとして測定した FeO の動径分布関数とよく似ていることが明らかとなった。このことから、2.0 V 以降の放電反応において、Li-FeOF の結晶構造が大きく変化していると考えられ、これは、*ex situ* XRD で得られた結果とよい一致を示した。次に、コンバージョン反応領域と推測される 1.3 V 以降の動径分布関数は、標準サンプルである金属鉄とよい一致を示している。このことから、1.3 V 前後の放電反応は、鉄のコンバージョン反応によ

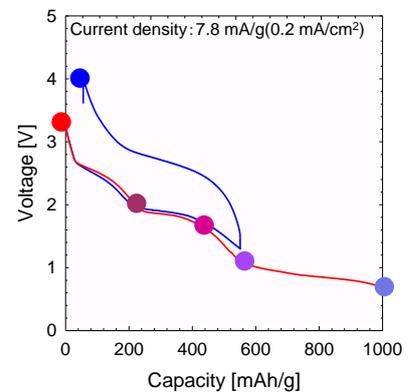


図 2 電流密度 0.2 mA/cm<sup>2</sup> の時の FeOF の充放電曲線

から、Li が FeOF 内へ挿入するインサージョン反応により、Li<sub>1-x</sub>FeOF の別の構造へ変化している可能性が示唆された。次に、さらに放電深度を深めた FeOF 電極ペレットの XANES スペクトルは、金属鉄のスペクトルに似ており、1.8 V 以降の放電反応は鉄のコンバージョン反応により進行していることが明らかとなった。次に、得られた EXAFS スペクトルをフーリエ変換して動径分布関数の算出を行った (図 4)。その結果、初期構造から、インサージョン反応領域と考えられる 2.0 V カットまでは、Fe-O (F) 間距離は若干伸びていた。しかしながら、放電深度を 1.8 V まで深めた場合、Fe-O (F) 間距離は大きく変化していないものの、強度は著しく減少していることがわかる。さらに、第 2 配位圏以降のピーク形状は大きく変化しており、標準サンプルとして測定した FeO の動径分布関数とよく似ていることが明らかとなった。このことから、2.0 V 以降の放電反応において、Li-FeOF の結晶構造が大きく変化していると考えられ、これは、*ex situ* XRD で得られた結果とよい一致を示した。次に、コンバージョン反応領域と推測される 1.3 V 以降の動径分布関数は、標準サンプルである金属鉄とよい一致を示している。このことから、1.3 V 前後の放電反応は、鉄のコンバージョン反応によ

り進行していることが明らかとなった。

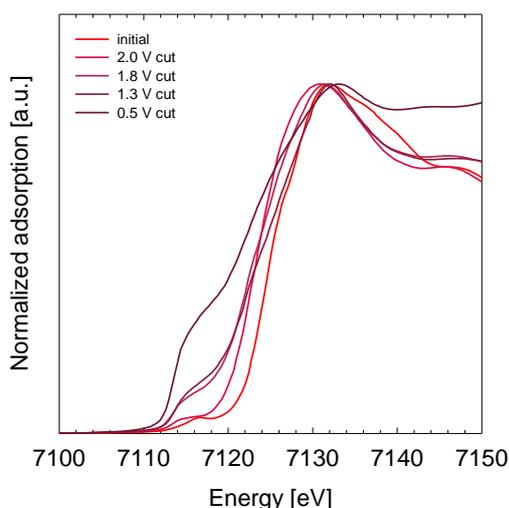


図 3 充放電後 FeOF の Fe K-edge XANES スペクトル

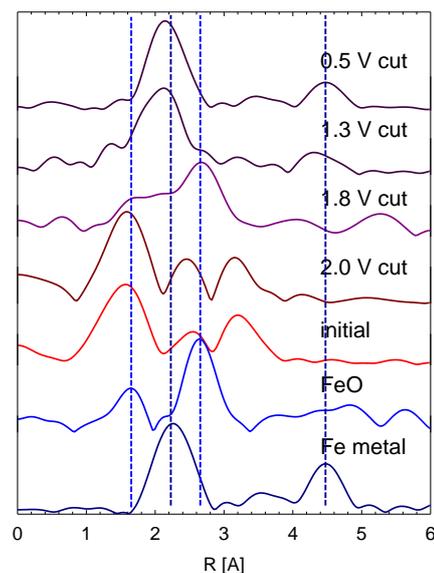


図 4 Fe の動径分布関数

## 5. 今後の課題：

今回の測定において、インサージョン領域の Fe 周辺の局所構造が大きく変化しており、*ex situ* XRD において  $\text{Li}_{1-x}\text{FeOF}$  の結晶構造が大きく変化している可能性が示されていたのと同様に、1.8 V まで放電深度を深めた場合、Fe の周辺構造は、初期構造と著しく変化していることが明らかとなった。しかしながら、この構造変化がどの領域から始まるのかなどについては明らかにすることができていない。そのため、今後 *in situ* EXAFS 測定セルを作成し、さらに詳細な FeOF の放電反応時の構造変化について Fe 周辺の局所構造変化から明らかにしていく必要があると考えている。

## 6. 論文発表状況・特許状況

## 7. 参考文献

- 1) N. Pereira, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **156**(6) (2009) A407.
- 2) A. Kitajou, *et al.*, 第 7 回新炭素資源学国際シンポジウム, (2011) P52 韓国
- 3) 喜多條鮎子ら、第 52 回電池討論会、(2011) 東京

## 8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

(例)

・リチウムイオン二次電池

電気化学反応により電極物質の構造中にゲストカチオンであるリチウムイオンが挿入脱離することで、エネルギーを蓄積供給することが可能な電池。現在、Graphite/LiCoO<sub>2</sub> の電極で商用化されている。

・XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)

照射する X 線の波長を連続的に変化させ、内殻電子の励起に起因して得られる吸収スペクトルを解析することにより、着目元素ごとの情報を得ることができる。