

(様式第4号)

EXAFSを用いたナトリウムイオン二次電池用フッ化物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 change for metal fluoride of Na-ion secondary battery during charge-discharge cycle

小林 栄次¹ 喜多條 鮎子²

Eiji Kobayashi, Ayuko Kitajou

1九州大学先導物質化学研究所、2九州大学炭素資源国際教育研究センター

1, Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

2 Research and Education Center of Carbon Resources, 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

FeF₃/Naの放電反応メカニズムについて検討するため、放電後のFeF₃電極ペレットのFe K-edge XANES測定を行った。その結果、放電深度を深めるにつれて、XANESスペクトルの形状変化がしていた。さらに、算出した動径分布関数を見るとNa挿入量が増加するにつれてFe-F間距離が伸びている。しかしながら、0.6V周辺の放電反応はコンバージョン反応と推測されるものの、金属鉄に由来するFe-Fe結合のピークが見られなかった。これは、金属鉄の結晶構造を作らず、鉄が微粒子化している可能性が示唆された。

(English)

We investigated FeF₃ discharge reaction mechanism for sodium ion batteries using Fe K-edge XANES measurement. Fe K-edge position of discharged pellet spectra shift to lower energy, when the discharge reaction progressed to 1.2 V from an initial state. At the discharge reaction less than 1.2 V, Fe K-edge position was shifted to still lower energy. Moreover, the small pre-edge feature near 7112 eV has changed, depending on sodium content per FeF₃. At the discharge reaction less than 1.2 V, the pre-edge feature is approaching metallic iron. These results suggested that the oxidation state of Fe changed from Fe³⁺ to Fe²⁺ down to 1.2 V, and that the oxidation state of Fe changed from Fe²⁺ to Fe⁰ less than 1.2 V discharge reaction.

2. 背景と研究目的：

リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノートパソコンの小型用電源からハイブリッド自動車・電気自動車などの大型電源としての利用分野の拡大が著しい。さらに、エネルギーシステムの改革が検討され始めており、太陽光や風力といった再生可能エネルギーが注目され始めている。このような自然エネルギーから発電する場合、電力平準化のためのエネルギー貯蔵システムの構築が求められている。これまでの大型蓄電池は、リチウムイオン電池に比べ、安価で環境負荷の小さなNaS電池がもっぱら実用に供されてきたが、300°Cもの高温でないと動作できないことがネックとなっており、室温駆動可能なナトリウムイオン二次電池の実現が期待されている。ナトリウムイオン二次電池の正極活物質候補として、400 mAh/g以上の放電容量を有するFeF₃やFeS₂のようなコンバージョン反応系正極材料が挙げられている^{1, 2)}。しかしながら、このようなコンバージョン反応系正極材料において、サイクル寿命が短いという克服すべき課題を抱えており、その充放電メカニズムがサイクル特性へ影響を与えていると考えられており、放電反応メカニズムの解明は、コンバージョン反応系正極材料の実用化に向けて必要不可欠であると考えている。これまで本研究室では、他のコンバージョン反応系正極活物質と比較して放電電圧の高いFeF₃vs.Naに着目し、その充放電特性について検討を進めてきた。しかしながら、FeF₃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。

3. 実験内容（試料、実験方法の説明）

正極として、 FeF_3 、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 $\phi 10$ mmのディスクに成形したものを用いた。 FeF_3 の電気化学特性は、電解液に非水系電解液（1 M $\text{NaClO}_4/\text{PC} = 1:1$ in volume）、負極にNa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Naを挿入させた後、Ar雰囲気下で解体し、PCで洗浄したものを用いた。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。

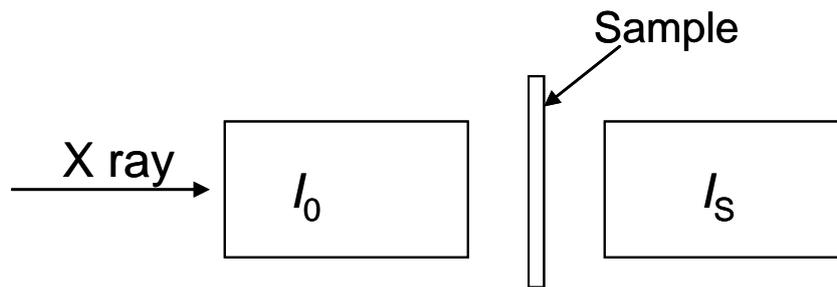


図1 透過法によるEXAFS測定

4. 実験結果と考察

図2に下限電圧0.5 V、電流密度 0.2 mA/cm^2 で充放電測定を行った FeF_3 対Naの充放電曲線を示す。その結果、2.0 Vにインサージョン反応と考えられる放電平坦部が見られる。その後、コンバージョン反応と考えられる放電反応が進行し、その放電容量は、2.4電子反応に相当する約580 mAh/gであった。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Na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、 FeF_3 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、 $1s \rightarrow 3d$ に由来するプリエッジの形状も、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1.2 Vから0.6 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、この領域において、インサージョン反応から、コンバージョン反応へ FeF_3 の反応機構が大きく変化したためと推測される。さらに詳細な局所構造変化について検討を行うため、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、Fe-F間距離は、放電深度が深まるにつれて伸びる傾向を示した。さらに、放電電圧0.6 Vでは、Fe-F間距離が大きく変化している。また、Fe-Fe間距離に由来する第2ピークがナトリウムの挿入量が増加するにつれて、ピーク強度が減少することがわかった。これは、Naが FeF_3 中のFe-Fe間に入り込むためにFe-Fe間距離が伸び、原子散乱因子の小さいNaによりEXAFS振幅が小さくなるために、第2配位圏が消失しているように見えるためと考えられる。一方、

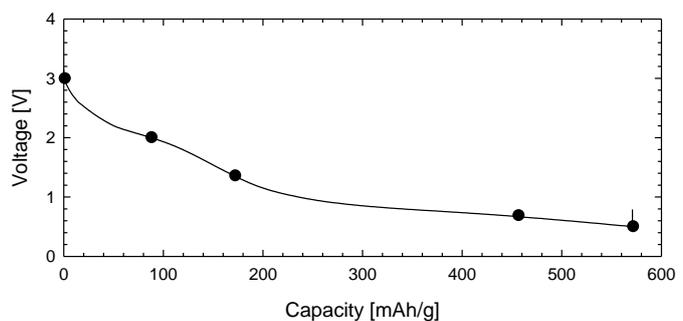


図2 電流密度 0.2 mA/cm^2 の時の FeF_3/Na 充放電プロフィール

コンバージョン反応領域と推測される 0.6・0.5 V 放電後のサンプルでは、金属鉄に由来するピークは見られなかった。しかしながら、第一配位圏のピークは、初期に比べ大きく伸びていることから、結晶構造を作らず微粒子化している Fe が存在している可能性があるものの、EXAFS の結果からは金属鉄の存在は明らかにすることができなかった。今後、XPS 測定やメスbauer測定により金属鉄の存在について検討して行く必要があると考えている。

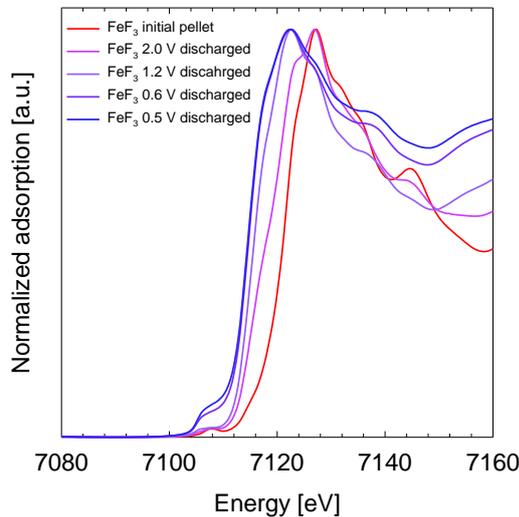


図3 充放電後 FeF₃ の Fe K-edge XANES スペクトル

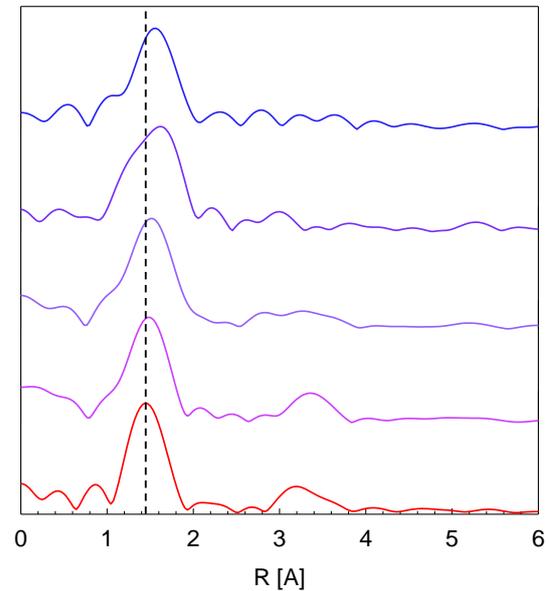


図4 EXAFS 振幅のフーリエ変換後の Fe 動径分布関数

5. 今後の課題：

鉄の価数変化についてさらなる検討を進めるため、XPS 測定やメスbauer測定を行う必要があると考えている。さらに、放電後だけでなく充電後のサンプルについても鉄の局所構造変化を明らかにすることにより、サイクル劣化の解明を進めていく必要がある。

6. 論文発表状況・特許状況

7. 参考文献

- 1) T. B. Kim *et al.*, *J. Alloys Compd.*, **449**, (2008) 304307.
- 2) I. Tanaka, *et al.*, *The 50th Battery Symposium in Japan* (2009).

8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

・ポストリチウムイオン二次電池

リチウムイオン二次電池の次世代型二次電池として期待されている電池。ナトリウム以外にも多価カチオンを用いたカルシウム、マグネシウムについての研究がなされている。ゲストカチオンをリチウム以外の物質に変えることで、価格を抑え、或いは容量出力を向上することを目指している。

・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。