

リチウムイオン二次電池用 ReO_3 型新規フッ化物正極 FeF_3 の 充放電過程における局所構造解析

田中一郎¹, 田中 鷹², Irina D. Gocheva¹, 岡田重人¹, 山木準一¹
九大先導研¹, 九大院総理工²

【緒言】現在、リチウムイオン二次電池用正極材料として LiCoO_2 ベースのレアメタル酸化物が携帯機器に広く用いられているが、電気自動車向けにリチウムイオン二次電池を大型化する際、コストと安全性が大きな問題となる。これら問題を解決するため次世代正極として安価な鉄ベースの LiFePO_4 の研究開発が盛んであるが、容量不足が指摘されている。そこで我々は FeF_3 に注目した。 FeF_3 は低分子量ゆえに 237mAh/g と LiFePO_4 の約 1.4 倍もの 1Li インサージョン反応を有し、さらには 2Li 分のコンバージョン反応を示す。しかし、深放電状態ではアモルファス化することもある。これまでこの充放電反応機構の詳細は明らかになっていなかった。本研究ではこのインサージョンおよびコンバージョン領域双方の充放電機構の解析を行った。

【実験方法】 FeF_3/C 複合体を作製し、結着剤 (PTFE) を加えてペレット成型したものを正極とした。負極には金属 Li 用いてコインセルを作製し充放電試験を行った。充放電に伴う Li の脱挿入の電子構造の挙動を調べるため、XAFS 測定を九州シンクロトロン光研究センター (BL11) にて透過法を用いて行った。

【結果】初期 FeF_3 の吸収端位置は Fe_2O_3 (Fe^{3+} の標準試料) と一致し、Fe は 3 価であることが確認できた。1Li 量を放電した試料は Initial 試料に比べ吸収端位置が低エネルギー側にシフトした。この吸収端位置は FeO (Fe^{2+} の標準試料) のピークとほぼ一致し、放電により Fe^{3+} から Fe^{2+} の還元が起こっていることが認められた。さらに 2Li, 3Li と放電するにつれ吸収端位置が低エネルギー側にシフトし、この吸収端位置は Fe foil (Fe^0 の標準試料) のピークとほぼ一致した。一方、その後の満充電した試料は Initial とほぼ同じ Fe^{3+} 位置に吸収端が復帰していることがわかった。

【謝辞】本研究は NEDO の「Li-EAD プロジェクト」の助成を受けて行われた。関係各位に深く感謝いたします。

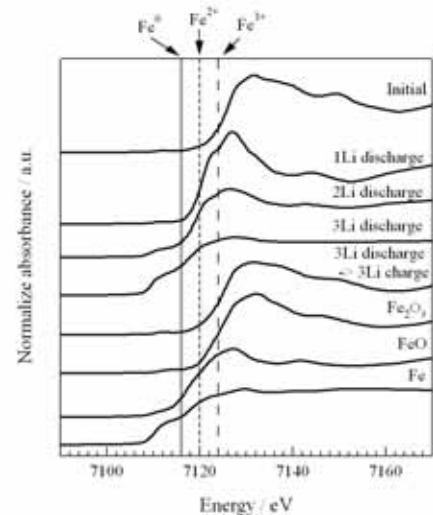


Fig. 1 Fe K-edge XANES spectra of FeF_3 pellets on the 1st discharge-charge cycle vs. Li.

リチウムイオン二次電池用 ReO_3 型新規フッ化物正極 FeF_3 の充放電過程における局所構造解析

○田中 一郎¹, 田中 鷹², Irina D Gocheva¹, 岡田重人¹, 山本準一¹
(¹九大先導研¹, ²九大院総理工²)

背景

○ FeF_3 正極活物質

表 1 代表的な鉄系正極の報告例

	結晶構造 (空間群)	理論容量 (mAh/g)	実用容量 (mAh/g)	平均放電電圧 (V)	実用エネルギー密度 (Wh/Kg)
$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	ナニ型 (P2 ₁ /n)	128	100 * 1	2.8	280
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	ナニ型 (P2 ₁ /a, R-3c)	134	134 * 2	3.5	469
LiFePO_4	オリビン型 (Pnma)	170	130 * 3	3.3	429
FeF_3	ヘキサキソ型 (R-3c)	237	80 * 4	3.1	248
			210 * 5	3.1	651 (22°C, 2.0-4.5V)
			367 * 6	1.7	624 (22°C, 1.5-4.5V)

○ FeF_3 の利点

- Feを使用するため低コスト、低環境負荷。
- 分子量が小さいため高容量。
- 酸素を内包しないので充電時高温下での酸素脱離による電池発熱の懸念が少ない。

○ FeF_3 の課題

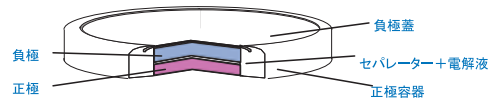
- イオン性が強いので導電性が悪い。
- 充放電反応メカニズムが十分には解明されていない。

目的

FeF_3 の充放電反応機構の解明

実験方法

コインセル: R2032



○ 正極 (10 mm φ): 活物質: アセチレンブラック: ポリテトラフルオロエチレン = 70:25:5
活物質: 添川理化学株式会社, アセチレンブラック: 電気化学工業株式会社
ポリテトラフルオロエチレン: ダイキン工業株式会社

○ 負極 (16 mm φ): Liメタル (本城金属株式会社)

○ 電解液: 1 mol dm⁻³ LiPF₆ / EC+DMC (1:1 vol.) (富山薬品工業株式会社)

コインセルを用いた充放電試験

X線回折測定
RIGAKU RINT
2100HLR/PC

X線吸収微細構造(XAFS)測定
九州シンクロトン光研究センター(BL11)で測定。
スペクトルの解析にはAthenaを使用。

疑似開回路電圧測定

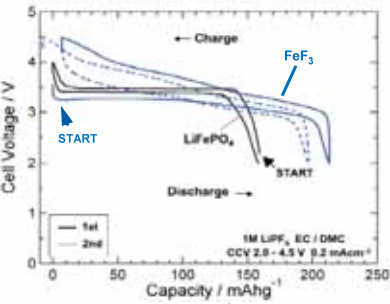
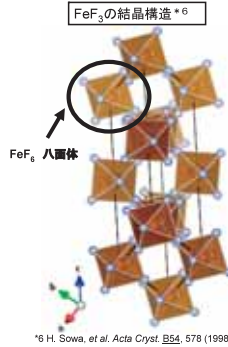


図1 LiFePO_4 と FeF_3 の充放電プロファイルの比較



*6 H. Sowa, et al. Acta Cryst. B54, 578 (1998)

FeF_3 はオリビン型 LiFePO_4 を凌ぎ、鉄系正極材料中最大の理論容量及び実験容量を持つ

結果

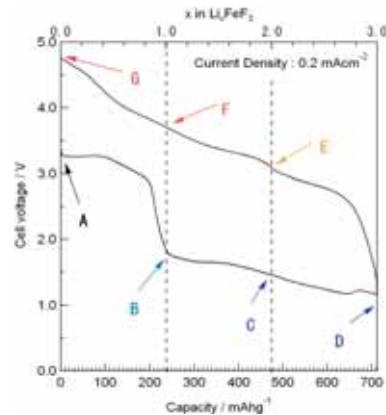


図2 充放電プロファイル

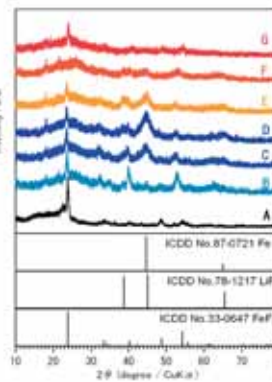


図3 充放電後のXRDプロファイル

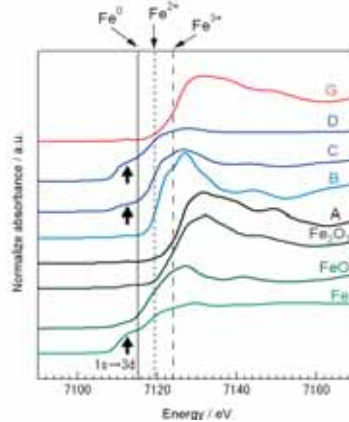


図4 充放電後のXANESスペクトル

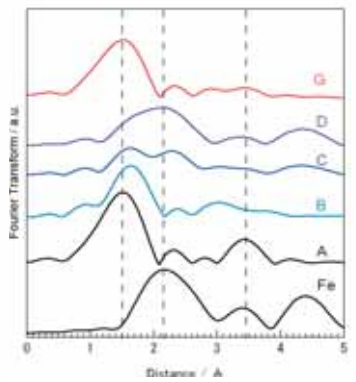


図5 充放電後のEXAFSスペクトル

放電と充電のプロファイルに大きな電位差がある
⇒ 充電と放電の反応機構が違う?

深放電したときにFeとLiFの存在が確認できるが充電ではほとんどピークが確認されなかった。

1Li分の放電をすると鉄の価数は初期の3価から2価へ、さらなる放電では鉄の0価が検出され、その後の充電では3価に戻ることがわかった。

1Li分の放電では鉄からの最近接であるフッ素の距離に広がりが見られ、さらなる放電ではFeと同じ位置のピークが観察された。その後の充電では初期の FeF_3 と同じ位置にピークが戻ることが分かった。

推定される充放電反応式



まとめ

リチウムイオン二次電池用正極活物質である FeF_3 の充放電反応メカニズムの解明にXRD, XAFS, 疑似開回路電圧測定を行った。

★放電によりFeとLiFの生成が確認された。

★放電と充電の反応はほぼ同じ経路をたどることがわかった。

謝辞

本研究はNEDOの「Li-EADプロジェクト」の助成を受けて行われた。関係各位に深く感謝いたします。

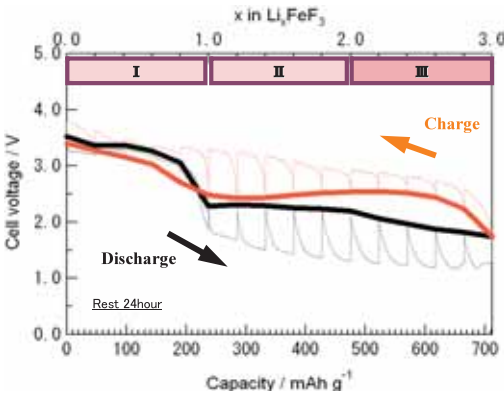


図6 疑似開回路電圧プロファイル

充電と放電は同じ反応機構であると予想される。