

S19018

X線吸収分光法を用いたフッ化鉄系電極材料の反応機構の解明

X-ray Absorption Spectroscopy Studies on Reaction Mechanism of Iron Fluoride Electrode

松本 一彦^a, 鄭 亞雲^a, 折笠 有基^b, 萩原 理加^a
Kazuhiko Matsumoro^a, Yayun Zhen^a, Yuki Oriokasa^b, Rika Hagiwara^a

^a京都大学エネルギー科学研究科, ^b立命館大学生命科学部

^aGraduate School of Energy Science, Kyoto University, ^bCollege of Life Sciences, Ritsumeikan University

e-mail: k-matsumoto@energy.kyoto-u.ac.jp

フッ化鉄系材料はその高い理論容量から二次電池系正極材料としての利用が期待されているが、その性能を引き出すためには、詳細な反応機構の解析をもとに、材料設計や充放電反応の条件を的確に制御する必要がある。本研究では、90 °C程度の高い温度領域で動作させたフッ化鉄系電極試料について、X線吸収分光測定を行い、反応機構解明を試みた。得られた結果より、明確な吸収端ピークと EXAFS 振動成分が得られ、電子・局所構造解析を行うことにより、反応機構に関する知見が得られることが判明した。

Iron fluoride-based materials are one of the interesting active materials for lithium-ion battery because of their high theoretical capacity. However, their unknown reaction mechanism disturbs the further development of the performance. In this study, we tried to elucidate the reaction mechanism by X-ray absorption spectroscopy study on iron fluoride-based electrodes charged and discharged in the high temperature region of about 90°C. The X-ray absorption spectrum shows clear absorption edge peaks and clear EXAFS oscillation is obtained. The important information on the reaction mechanism can be obtained by conducting electronic and local structure analysis.

Keywords: Lithium-ion battery, Iron fluoride, Fe K-edge XAFS

背景と研究目的

リチウム二次電池はポータブル機器だけでなく、大型用途への展開も検討・実用化が進んでいる[1,2]。申請者らはこれまでに、有機電解液だけでなくイオン液体を用いてリチウム二次電池を中温域で作動させ、高性能化を進めることを検討してきた[3,4]。イオン液体を用いることによってより安全に広い温度域で高性能な二次電池を実現することができ、正負極材料や作動環境を広げることができる。

フッ化鉄系材料はその高い理論容量から二次電池系正極材料としての利用が期待されているが、フッ化物の低い電子伝導性と電気化学反応の遅さがネックとなり実用化が進んでいない。炭素材料とのコンポジット化によりある程度性能は改善されるものの、根本的な反応メカニズムについて議論が続いており、さらなる高性能化が難しい状況である。我々はこれまでに、イオン液体中 90 °C で FeF₃ を作動させることで、室温よりも分極が小さく作動できることを見つけている[5]。Figure 1 にイオン液体中 90 °C での充放電カーブを示すが、一電子反応に起因する電位平坦部およびなだらかに電位が減少する領域が、二電子目以降のコンバージョン反応に起因するプラトーと明確に分離されており、特にコンバージョン反応に起因するプラトーの電位が 25 °C と比較して 1 V 程度高くなっていることがわかる。しかしながら、活物質に低結晶性のナノ粒子を用いていることから、その反応機構については、十分な解析がなされておらず、材料設計のためには、X線吸収分光測定による、電子・局所構造の解析が有益である。そこで本研究では、充放電前後のフッ化鉄系電極について、Fe K-edge の X線吸収分光測定を実施し、その反応機構解析を行った。

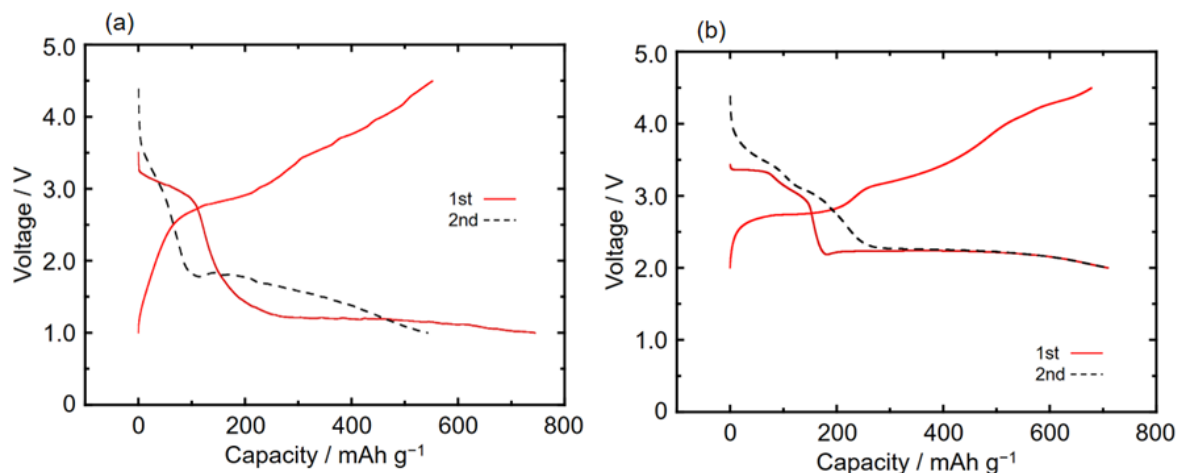


Figure 1 Discharge-charge curves of the FeF_3/AB electrode in (a) 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ at 25 °C and (b) $\text{Li}[\text{FSA}]-[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FSA}]$ at 90 °C (current density: 71.2 mA g^{-1} , cut-off voltages: (a) 4.5–1.0 V and (b) 4.5–2.0 V).

実験

電極材料をボールミルにより合成し、アセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレンを混合することで電極シートを作製した。これを用いて、充放電試験を行い、測定前後の電極試料について、洗浄し、大気非開放の状態ではビームラインへ持ち込んだ。立命館大学SRセンターのBL-3にて、Fe K-edgeのX線吸収分光測定を行った。分光結晶はSi(220)を用いて、透過法により計測した。

結果、および、考察： Figure 2(a)および(b)に電極試料の Fe K-edge X線吸収スペクトルおよび、EXAFS 振動をフーリエ変換した動径構造関数をそれぞれ示す。7120 eV 付近に吸収の立ち上がりが見られ、Fe K-edge のエネルギー位置に一致する。この吸収端は Fe 1s 軌道から Fe 4p 空軌道への遷移に由来するものである。その一方で、遷移金属で見られる吸収端手前で見られるプリエッジの構造はほとんど観測されていない。これは、Fe 3d 軌道の混成軌道による寄与が非常に少ないことを示唆している。吸収端より高エネルギー側では、明確な振動成分が観測されている。つまり、本実験で使用された電極試料であっても EXAFS 解析が可能であることを示している。振動成分を抽出し、フーリエ変換を行った動径構造関数では、最近接の Fe-F に由来する結合ピークと、第二近接のピークが観測されていることがわかる。以上から、本実験で使用されている電極活物質においても、XAFS による解析が可能であることが判明した。したがって、充放電前後での試料を比較することで、より明確な反応機構を解明することが可能である。

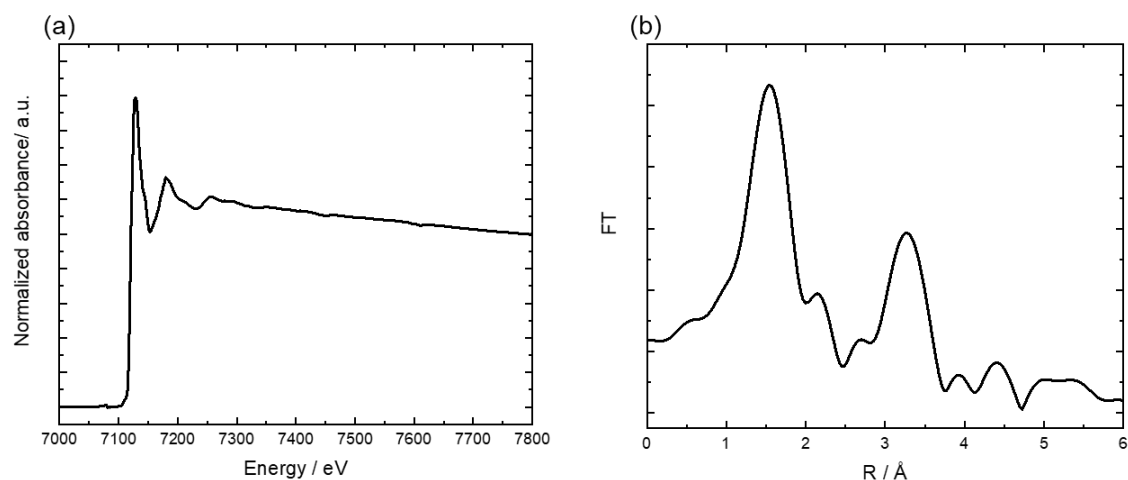


Figure 2 (a) X-ray absorption spectrum at Fe K-edge of the iron fluoride electrode. (b) Fourier transform $[\chi k^3]$ of EXAFS oscillation at Fe K-edge of the iron fluoride electrode.

参考文献

- [1] J.B. Goodenough, Y. Kim, Chem. Mater., 22, 587 (2010).
- [2] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, Energy Environ. Sci., 4, 3243 (2011).
- [3] J. Hwang, K. Matsumoto, and R. Hagiwara, Adv. Sustainable Syst., 2, 1700171 (2018).
- [4] K. Matsumoto, J. Hwang, S. Kaushik, C.Y. Chen, R. Hagiwara, Energy Environ. Sci., 12, 3247 (2019).
- [5] S. Tawa, K. Matsumoto, R. Hagiwara, J. Electrochem. Soc., 166, A2105 (2019).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は PRiME2020 にて成果公開予定である。