



リチウム二次電池用鉄系正極材料の構造解析 2

松本 一彦, 鄭 亞雲, 萩原 理加
京都大学大学院エネルギー科学研究科

キーワード：リチウム, フッ化鉄, イオン液体

1. 背景と研究目的

フッ化物電池材料は導電性が低く、リチウムイオン電池への実用化が難しいことが知られているが、資源的に豊富な鉄のフッ化物であるフッ化鉄は高い作動電圧と多電子反応を利用した高い放電容量を有するため、高性能化が期待されている^[1,2]。これまでに炭素材料とボールミルし、電子伝導性を改善することである程度容量が得られることが知られているが、筆者らは高温で作動させることで高い可逆容量とサイクル特性を引き出すことに取り組んでいる。イオン液体は難揮発性、難燃性などの特徴を有することから安全性の高い二次電池を構築する際に電解液として期待されており、これを用いた高温作動によって、高いイオン伝導率と電極反応特性から室温では利用が難しい電極材料も、使用可能となる場合や分極が小さくなる場合がある^[3]。以前の研究でトリルチル型フッ化鉄材料 LiFe_2F_6 のイオン液体電解液中における充放電挙動について概要を得ることができたので、今回はより詳細な相の同定を目指してシンクロトロンX線回折を行ったのでこれを報告する。

2. 実験内容

LiF 、 FeF_2 、 FeF_3 を化学両論比で混合しボールミルした後熱処理することで、トリルチル型 LiFe_2F_6 を合成した。得られた LiFe_2F_6 は導電助剤である炭素とバインダーである PTFE と混合した後、アルミニウムメッシュ集電体上に固定して正極とした。充放電測定は 2032 型コインセルを用いたハーフセル試験で調べた。電解液にはビス（フルオロスルフォニル）アミド(FSA)系イオン液体を用い、 90°C で測定した。充電状態と放電状態の試料について、セルを解体後ガラスキャピラリーに封管し、放射光X線回折測定で同定を行った。

3. 結果および考察

充放電前、 90°C での充電後、放電後の 5 試料について BL5S2 にてシンクロトロンX線回折測定を行った結果を右に示す。最初の充電ではリチウムの脱離に伴い二相共存域を経て、格子定数の異なる正方晶系へと変化することが分かった。その後 3.2 V までの放電では元のトリルチル型構造に戻り、さらに低い電位まで放電することで FeF_2 に帰属されるピークが見られた。その後の充電では初期充電の際と比べて酸化は進まずトリルチル型構造が残ることが分かった。

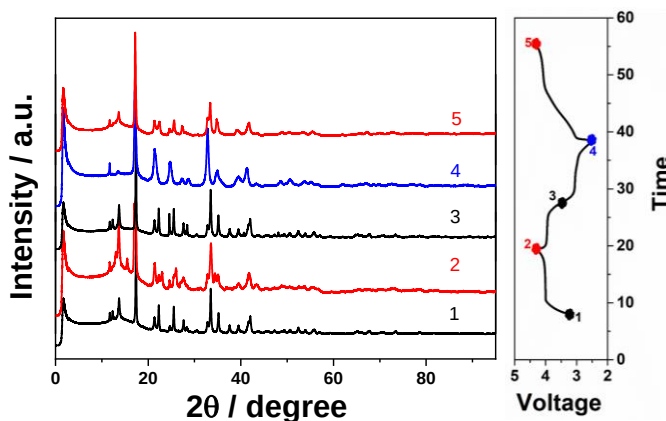


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the pristine, charged, and discharged Li_2FeF_6 electrode.

4. 参考文献

1. C. Li, K. Chen, X. Zhou, J. Maier, Npj Comput. Mater. 4, 22 (2018).
2. D. E. Conte, N. Pinna, Mater. Renew. Sustain. Energy. 3, 37 (2014).
3. S. Tawa, K. Matsumoto, R. Hagiwara, J. Electrochem. Soc., 166, A2105 (2019).