



リチウム二次電池用鉄系正極材料の構造解析

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

ポータブル機器への応用などで広く利用されているリチウムイオン電池は近年自動車や定置用など大型機器への応用がさらに期待されている。資源的に豊富な鉄系材料のうち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が魅力的な材料である^[1,2]。炭素材料との複合化などによって近年比較的可逆性の高い系が得られているものの、実用化に向けてさらなる高性能化が求められている。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いる。また我々は特にイオン液体を用いて安全に高温で作動する二次電池の開発に取り組んでおり、高温作動による高いイオン伝導率と電極反応特性から室温では通常利用が難しい電極材料も、高温系では使用可能となる場合や分極が小さくなる場合があることを見出している^[3]。本研究では研究例が少ない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をシンクロトロンX線回折で追跡したのでこれを報告する。

2. 実験内容

トリルチル型 LiFe_2F_6 は出発物質である LiF 、 FeF_2 、 FeF_3 を化学両論比で混合し、ボールミル後高温処理することで合成した。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。充放電挙動は 2032 型コインセルを用いて行った。上記正極とリチウム金属負極を組み合わせ、セパレータにはガラス繊維濾紙を用いた。電解液には $\text{LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ (EC: エチレンカーボネート、DMC: ジメチルカーボネート) 有機電解液とビス (フルオロスルフォニル) アミド (FSA) 系イオン液体を用いた。カットオフ電圧は 3.4-4.3 V としたが、これは 0.5 電子分の酸化還元反応に対応する領域である。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

トリルチル型 LiFe_2F_6 を有機電解液やイオン液体中 25°C で充放電した結果、極めて限られた充放電容量しか得られず、過去の報告通り^[4] 25°C での電気化学的活性は低いことが分かった。一方でイオン液体を用いて 90°C で充放電を行った結果、理論容量に近い放電容量が得られ、高温で作動させることによってより高い SOC まで電極反応が進行することを確認した。

次に、充放電前、90°C での充電後、放電後の三試料についてシンクロトロン X 線回折測定を行った。充放電前の試料については過去に報告がある通りトリルチル構造に帰属される回折パターンが明瞭に得られた。充電後及び放電後試料からは、トリルチル構造を維持したままトポタクティックにリチウムイオンが出入りしていることが示唆された。

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).
4. P. Liao, J. Li, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 157, A355 (2010).