



フッ化鉄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, ナトリウム, 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、二次電池用正極材料としての利用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]。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。以前の研究でトリルチル型フッ化鉄材料 LiFe_2F_6 は、イオン液体電解液中 90°C において、トポタクティックに充放電する高電位領域(0.5 電子)と、 LiF と FeF_2 にコンバージョンする低電位領域(0.5 電子)があることが分かっている^[3]。今回は、いったんトリルチル型 LiFe_2F_6 からリチウムイオンを脱離した材料に、ナトリウムを挿入することでどのような構造変化が起きるかについて調べ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 *N*-メチル-*N*-プロピルピロリジニウム ビス（フルオロスルフォニル）アミド ($[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$)イオン液体（初回充電はリチウム系、以降はナトリウム系）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

BL5S2 にてシンクロトロン X 線回折測定を行った結果を、充放電曲線とともに Fig. 1 に示す。初期充電において二相共存反応でリチウムの脱離がおき、ナトリウム電解液中で放電することで、ナトリウムが挿入することが分かった。この挿入過程は二相共存反応ではなく固溶体形成反応と考えられ、最終的には FeF_2 に帰属されるピークが見られたと考えられる。その後の充電ではトリルチル型構造は再形成しないと考えられる。

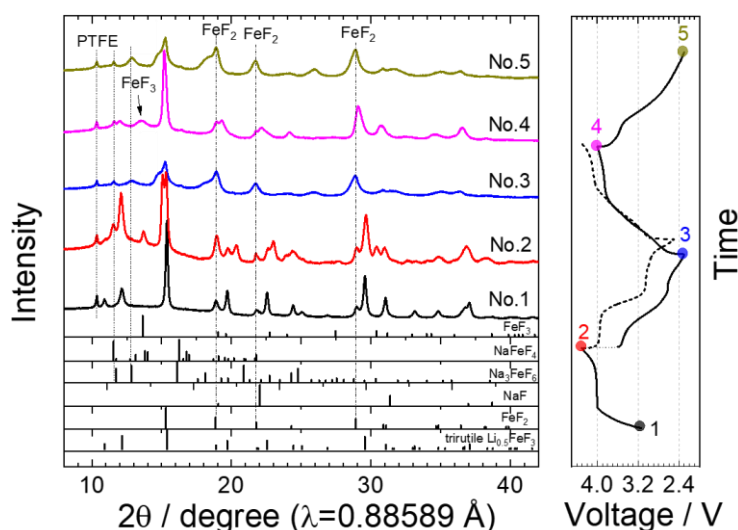


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the pristine, charged, and discharged LiFe_2F_6 electrode in $[(\text{Li},\text{Na})]/[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}]\text{-[FSA]}$.

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. Y. Zheng, S. Tawa, J. Hwang, Y. Orikasa, K. Matsumoto, R. Hagiwara, Chem. Mater., 33, 868 (2021).