



## フッ化鉄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, 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<sup>[1,2]</sup>。筆者らは、難揮発性、難燃性などの利点から高温特性に優れたイオン液体を用いることで、トリルチル型フッ化鉄材料  $\text{LiFe}_2\text{F}_6$  が  $90^\circ\text{C}$  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、 $\text{LiF}$  と  $\text{FeF}_2$  にコンバージョンする低電位領域(0.5 電子)があることを明らかにした<sup>[3]</sup>。また、過去の研究で  $\text{LiFe}_2\text{F}_6$  からリチウムイオンを脱離した材料に、ナトリウムを挿入できることが分かっているが、今回の研究では、サイクルを経ることでこの材料がどのような構造変化を起こすかを明らかにしたのでこれを報告する。

### 2. 実験内容

トリルチル型  $\text{LiFe}_2\text{F}_6$  は  $\text{LiF}$ 、 $\text{FeF}_2$ 、 $\text{FeF}_3$  を化学両論比でボールミルした後、熱処理することで合成した。得られた  $\text{LiFe}_2\text{F}_6$  は PTFE バインダーとアセチレンブラック導電助剤と混合した後、アルミニウムメッシュ集電体上に固定して正極とした。充放電測定には 2032 型コインセルを用い、リチウム対極を用いたハーフセル試験を行った。電解液には 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス (フルオロスルフォニル) アミド ( $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FSA}]$ ) 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、 $90^\circ\text{C}$  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 (BL5S2) で同定を行った。

### 3. 結果および考察

シンクロトロン X 線回折測定を行った結果を、充放電曲線の結果と合わせて Fig. 1 に示す。リチウム脱離ののち、初期放電において、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。さらに低い電位まで放電することで、正方晶系の  $\text{FeF}_3$  の反応と  $\text{FeF}_2$  へのコンバージョンが起こるが、サイクルを繰り返すことで、立方晶  $\text{FeF}_3$  と直方晶  $\text{NaFeF}_3$  を含む反応に変化することが分かった。

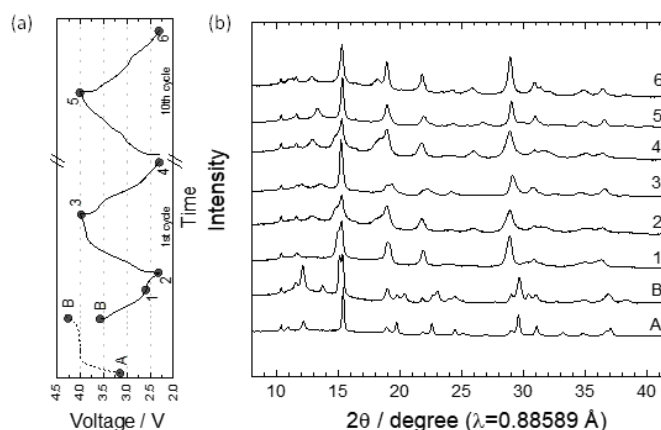


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the pristine, charged, and discharged  $\text{LiFe}_2\text{F}_6$  electrode in  $[(\text{Li,Na})]/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}]-[\text{FSA}]$ .

### 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).