

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750181

研究課題名(和文)新規フッ化鉄材料の開拓と二次電池用正極材料としての応用

研究課題名(英文)Development of new iron fluoride materials and their application as positive electrode materials in secondary batteries

研究代表者

松本 一彦(Matsumoto, Kazuhiko)

京都大学・エネルギー科学研究科・助教

研究者番号：30574016

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円、(間接経費) 660,000円

研究成果の概要(和文)：リチウム二次電池はエネルギー貯蔵デバイスとして広く利用されている。フッ化鉄は大容量を示す正極として注目されているが、さらなる高性能化が必要とされる。本研究ではフッ化物ゾルゲル法を用いて高比表面積フッ化鉄を合成し、その電気化学特性を調べた。

得られたフッ化鉄の性質は合成段階でのFe/HF比率やフッ素化温度に依存することが分かった。これらはアモルファス材料であり高い比表面積を持つ。充放電試験の結果Fe(III)からFe(II)への還元に対応する電位領域での容量は小さく、Fe(II)からFe(0)への還元に対応する容量が大きいことが分かった。その結果として、全体的には理論容量と同様の値が得られた。

研究成果の概要(英文)：Lithium secondary batteries are widely used as energy storage devices. Although iron fluoride (III) is considered to be an interesting positive electrode material with high capacity, its performance during the cycling using the three-electron reaction requires improvement. In this study, iron fluoride (III) with high surface area has been synthesized by a fluorolysis method and its electrochemical behavior was investigated.

Properties of the FeF₃ products depend on the Fe/HF ratio in preparation and fluorination temperature. They are amorphous and have high BET surface areas (the highest value of 140 m² g⁻¹). The charge-discharge tests demonstrated that the FeF₃ products show a small capacity in the voltage region of the reduction from Fe(III) to Fe(II) but a high capacity in the voltage region of the reduction from Fe(II) to Fe(0), resulting in a total capacity near the theoretical capacity for FeF₃.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：電池 フッ化物 正極 エネルギー

1. 研究開始当初の背景

高比表面積金属フッ化物は、Kemnitz らによって 2003 年に始めて報告された (E. Kemnitz, U. Groß, S. Rüdiger, C. S. Shekar, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4251.) 新しい材料であり、極めて強いルイス酸性サイトを持つことから、ルイス酸触媒としての応用が期待されているものである。実際に高比表面積 AlF_3 はクロロフルオロカーボンの不均化反応に高いルイス触媒性を発揮することも示されており、同様の性質を持つアルカリ土類フッ化物あるいはそれらと遷移金属フッ化物の混合系も引き続いて報告されている。一方でこれらの材料はアモルファス構造である、比表面積が非常に大きい (数百 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) というユニークな特徴を有しており、電気化学的な反応に利用すれば非常に興味深いと考えられるが、これまでにこれら高比表面積金属フッ化物を電極材料として応用した例はまったくない。これは合成方法が難しいことやフッ化物材料が未だに酸化物ほど広くは研究対象となっていないことなどが理由として挙げられる。

申請者はこれまでに高比表面積 AlF_3 をルイス酸として用いたグラファイト層間化合物の合成に取り組んで来る中で、Kemnitz らの方法を改良した独自の合成方法を確立してきた。一方で高比表面積金属フッ化物が構造的に特異な性質 (高比表面積でアモルファス) を持つ点に着目し、次世代二次電池の高性能化において重要な課題である新規正極材料として応用できるのではないかとこの着想に至った。ここでは特に、 AlF_3 と同じく 3 価の金属フッ化物で、同じ結晶構造 (*R-3c*) を持つフッ化鉄 (III) (FeF_3) に着目して研究を遂行する。またターゲットとしてはリチウム二次電池だけでなく、次世代電池として有望なナトリウム二次電池も含む。

FeF_3 のリチウム電池用正極材料としての研究は 1997 年に発表された Arai らの報告が最初である (H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J. Yamaki, *J. Power Sources* 68 (1997) 716.)。その後、2003 年にメカニカルミリングでカーボン材料と FeF_3 をナノコンポジット化することによって、電子伝導性に乏しい FeF_3 の正極特性が著しく向上することが報告された (F. Badway, N. Pereira, F. Cosandey, G. G. Amatucci, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1209.)。さらに近年はその充放電挙動の改善について多くの研究がなされている (M. Nishijima, I. D. Gocheva, T. Doi, S. Okada, J. Yamaki, T. Nishida, *J. Power Sources*, 190, (2009) 558. N. Yabuuchi, M. Sugano, Y. Yamakawa, I. Nakai, K. Sakamoto, H. Muramatsu, S. Komaba, *J. Mater. Chem* 21 (2011) 10035.)。 FeF_3 正極材料が魅力的な点としては、鉄が資源として豊富で安価、かつ低毒性、 Fe_2O_3 など酸化鉄材料と比較して高い充放電電位、(iii) 大きな充放電容量 (結晶性 FeF_3 ではコンバージョン反応を含めると

712 mAh g^{-1}) などが挙げられる。しかしながら、コンバージョン反応を利用するとサイクル特性が悪く、何らかの改良が必要とされている。

2. 研究の目的

前述のような背景のもとで、本研究の目的は高比表面積 FeF_3 について合成法の確立、化学的及び物理的性質の評価、基礎的電気化学的挙動の把握である。合成についてはすでに確立している AlF_3 についての合成方法を改良して、本目的に合うように条件 ($\text{Al}:\text{HF}$ 比、高比表面積化温度、反応後加熱処理温度など) を最適化する。化学的及び物理的性質の評価は試料自体の性質を把握するため線回折、比表面積測定などを用いて行う。基礎的電気化学的挙動の把握は 3 電極式セルでの初期的検討、2 電極式セルでの充放電特性の測定である。

本材料は比表面積が大きいこと、反応面積が増大し、高レートにおける充放電挙動に改善がみられることが期待される。

3. 研究の方法

これまでに純粋な高比表面積 FeF_3 の合成方法は報告がないが、過去の高比表面積 AlF_3 についての文献 (S. Rüdiger, G. Eltanany, U. Groß, E. Kemnitz, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 41 (2007) 299.) と申請者がこの材料の合成のために改良してきた装置を用いて合成を行う。まず、初期フッ素化処理として鉄 (III) アセチルアセトネートを出発物質として、これと無水フッ化水素をイソプロパノール中で反応させる (第 1 フッ素化プロセス)。ここで、Fe と F の比率は必ずしも 1:3 である必要はなく (下記の高比表面積化の過程でもう一度フッ素化するため)、Fe と F の比率を変化させたものを合成する。

得られたゲルは 70 °C で乾燥して、ドライゲルとした後、高比表面積化処理を行う。 AlF_3 の場合 CCl_2F_2 や CHF_3 などのハロメタンを用いた処理と無水 HF やフッ素ガスを用いた処理の両方について報告がある。本研究では後者の無水 HF やフッ素ガスを用いた処理を採用する。この方法では N_2 で希釈した無水 HF ($\text{N}_2 : \text{HF} = 20 : 1$) やフッ素ガスを所定の温度でゆっくりとドライゲルに反応させることで、表面から徐々にフッ素化を行い比表面積を大きくする (第 2 フッ素化プロセス)。

比表面積は BET 比表面積測定装置を用いて測定する。ここで比表面積が大きいものを得るには、フッ素置換が起こり得る中で出来るだけ低い温度が好ましいとされるため、反応温度についての最適化が必要である。試料については X 線回折法で結晶性を確認する。次にカーボン材料とのコンポジット化に関する検討を行う。カーボン材料としては、アセチレンブラックを用いて、遊星ボールミルにて高比表面積 FeF_3 とのコンポジット化を行う。結晶性 FeF_3 に関する過去の報告によ

ると、ミリング時間によって結晶性の低下やそれともなう充放電特性の低下が起こる。本材料はアモルファスであると予想されるため、ミリング時間の構造に対する影響については未知であり、初期的にはX線回折法とX線光電子分光法でミリング時間の影響を調べる。

電気化学測定はバインダーにPTFEを用い、高比表面積 FeF_3 とアセチレンブラックのコンポジット材料を電極とする。基礎的な電気化学特性は3電極式セルを用いて評価する。電解質にはリチウム電池の場合は $1\text{M LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ (1:1, EC: エチレンカーボネート, DMC: ジメチルカーボネート) を用いる。サイクリックボルタンメトリーで基礎的な電気化学特性を把握し、定電流充放電試験で、電極材料としての挙動を調べる。

4. 研究成果

フッ化物材料はいったん合成されると安定なものも多いが、取り扱いが難しい試薬を必要とする場合が多い。今回着目した高比表面積金属フッ化物もその一つであり、合成過程で無水フッ化水素が必要である。適切なフッ素系ポリマーを反応容器として反応を調べた。

本研究で得られた材料は反応温度と合成時のFeとHFの比率でその特性が大きく変化することが分かった。またフッ素ガスによる第2フッ素化プロセスでフッ化水素など酸化力のないガスを用いると試料が還元される傾向があった。またフッ素ガスを用いた場合でも温度があまり高いと還元される傾向が見られた。

得られた試料の中で代表的な FeF_3 は図1に示すようなXRD分析により FeF_3 (S.G.: R-3c) の(0 1 2)面および(0 2 4)面での回折ピークのみがわずかに見られる非晶質構造を有することがわかった。また元素分析よりF含有量は FeF_3 の理論値に近い値であった。一方、原料 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ のアセチルアセトン基に起因すると考えられるC不純物がわずかながら残存することが示唆された。図2に N_2 吸着等温線を示す。この吸着等温線からBET比表面積は $140\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であり、BJH細孔径分布は2-5 nm程度(メソ孔)に鋭いピークを持つことがわかった。次にFE-SEM像を図3に示す。FE-SEM観察により、得られた FeF_3 粉末は100-300 nm程度の粒径で不均一な形状を有することがわかり、数nm程度の細孔も観察された。

ボールミルによる影響も調べたが、長時間ボールミルを行うことで試料の還元が観測されることがあった。そのため、実験はミリングと冷却を交互に行う手法で行った。

サイクリックボルタンメトリーにより浸漬電位から卑な電位にスキャンすると $\text{Fe}(\text{III})$ から $\text{Fe}(\text{II})$ への還元、 $\text{Fe}(\text{II})$ から $\text{Fe}(\text{0})$ への還元ピークが観測された。この結果からこの材料では電気化学的にリチウム

イオンと反応し、電極材料として応答することが示唆された。

定電流充放電試験は 10mA g^{-1} の電流値で行ったところ、2Vより貴な電位領域で $\text{Fe}(\text{III})$ から $\text{Fe}(\text{II})$ への還元、1~2Vの電位領域で $\text{Fe}(\text{II})$ から $\text{Fe}(\text{0})$ への還元が観測された。本手法で合成されたものではない市販品の FeF_3 と充放電挙動を比較すると、市販品ではまず2V以上の領域で理論値の 237mA g^{-1} に近い値が得られるが、今回合成された FeF_3 は2V以上の領域では 100mA g^{-1} 程度の容量しか得られなかった。一方で1~2Vの電位領域では大きな容量が得られ、最終的には高電位領域で得られなかった容量も含めて理論値 (712mA g^{-1}) に近い容量が得られた。

通常の結晶性 FeF_3 をリチウム電池正極材料として用いた場合、 $\text{Fe}(\text{III})$ \rightarrow $\text{Fe}(\text{II})$ がトポタクティック型インサージョン反応、 $\text{Fe}(\text{II})$

\rightarrow $\text{Fe}(\text{0})$ が LiF の生成を伴うコンバージョン反応とされる。一方で高比表面積 FeF_3 はアモルファス構造を持つため、 LiF 生成サイトの増大はコンバージョン反応のサイクル特性改善に寄与すると考えられる。以上のような点から、本材料では結晶性の材料とは異なった反応メカニズムでリチウムイオンとの電気化学反応が進行していると考えられる。

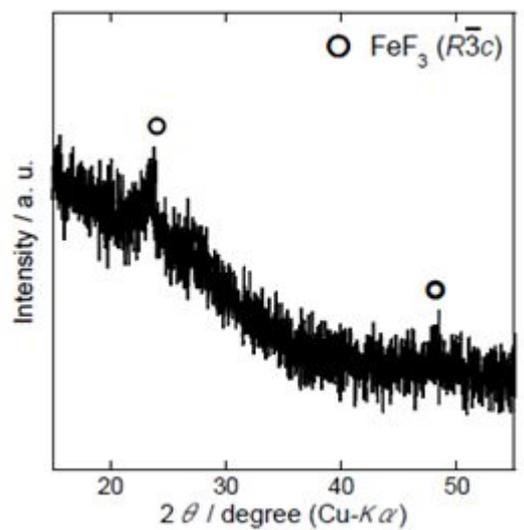


図1 フッ化物ゾルゲル法で合成された FeF_3 のX線回折パターン

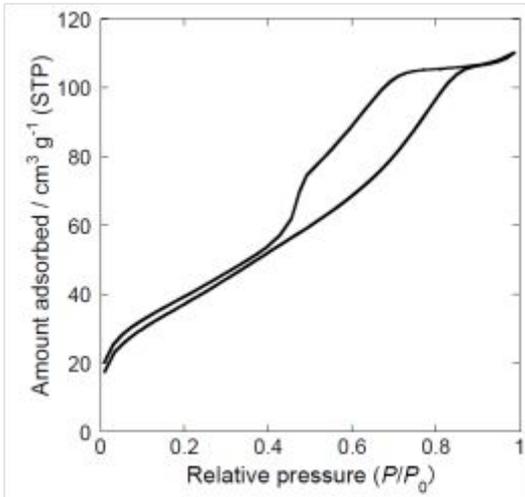


図2 フッ化物ゾル ゲル法で合成された FeF₃ の N₂ 吸着等温線

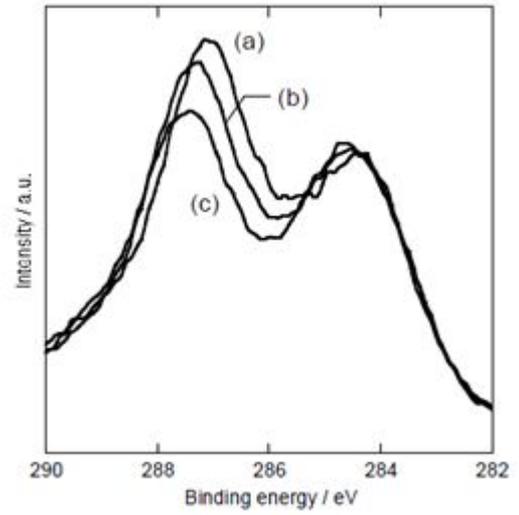
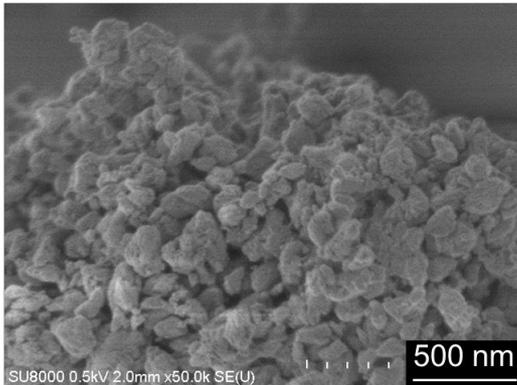


図4 フッ化物ゾル ゲル法で合成された FeF₃ の C1s X 線光電子分光スペクトル

(a)



(b)

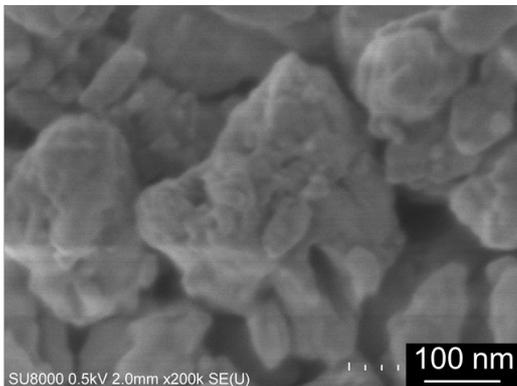


図3 フッ化物ゾル ゲル法で合成された FeF₃ の走査型電子顕微鏡写真

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計2件)

田和 慎也、松本 一彦、萩原 理加、リチウムイオン電池用高比表面積フッ化鉄(III)の合成、第36回フッ素化学討論会、平成25年10月3日、エポカルつくば

田和 慎也、松本 一彦、萩原 理加、フッ化物ゾル ゲル法による Li 二次電池正極用 FeF₃の合成、電気化学会第81回大会、平成26年3月31日、関西大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

松本 一彦 (MATSUMOTO, Kazuhiko)

研究者番号：30574016