FeF_3 正極の放電に伴う Fe ナノ粒子の生成

Formation of Fe nanoparticles after discharge for the FeF_3 cathode

京都大 [1], 産総研 [2] ○高見 剛 [1], 松井 啓太郎 [2], 鹿野 昌弘 [2], 栄部 比夏里 [2],
福永 俊晴 [1]

Kyoto Univ. [1], AIST[2] ○Tsuyoshi Takami[1], Keitaro Matsui[2], Masahiro Shikano[2], Hikari Sakaebe[2],
Toshiharu Fukunaga[1]

E-mail: t-takami@saci.kyoto-u.ac.jp

リチウムイオン電池には $LiCoO_2$ 正極などにおけるインターカレーション反応が用いられている。車載用などの需要を考慮すると、さらに高いエネルギー密度が要求されている。コンバージョン反応を主とした FeF_3 正極では、

$$FeF_3 + Li^+ + e^- \rightleftarrows LiFeF_3 \text{ (or } FeF_2 + LiF) \quad (1)$$

$$LiFeF_3 \text{ (or } FeF_2 + LiF) + 2Li^+ + 2e^- \rightleftarrows 3LiF + Fe \quad (2)$$

のように、計 3 電子が反応に関与するため高容量が可能になる。しかし、コンバージョン反応の機構、特にサイクルに伴う容量劣化と反応生成物との関係が不明である。

そこで、(2)のコンバージョン過程で生成する Fe に注目して、Fe の粒径評価を目的とした。特に、TEM 測定が困難である合剤に対して、磁化測定により粒径を高精度に評価できたことが意義深い。磁化の温度依存性、磁場依存性に加え、緩和時間依存性を測定した結果、Fe は数 nm の粒径を有するナノ粒子で存在することがわかった。図 1 からわかるように、標準的な電解質(LPF/EC-DMC)を用いた場合、15～20 サイクルにおける粒径増加と容量劣化が対応していた[1]。この知見に基づき、溶媒を DMC から PC へ変えると、粒径の急激な増加は抑制された[2]。この結果、例えば 30 サイクルにおいて従来値の 4.5 倍の高容量を達成できた。さらに最近の系統的な研究から、FeF_3 電池の高容量化には Fe 粒子のナノサイズ化と高分散化が鍵であることを見出した。

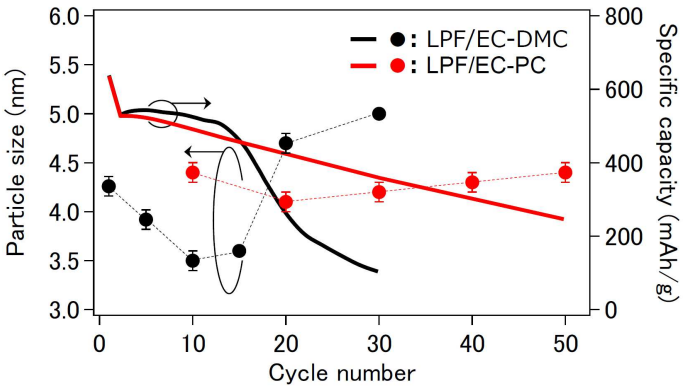

Fig. 1 Specific capacity and particle size of the Fe particles as a function of cycle number. LPF, EC, DMC, and PC denote $LiPF_6$, ethylene carbonate, 1,2-dimethyl carbonate, and propylene carbonate, respectively.

[1] T. Takami *et al.*, J. Alloys Compd. **769**, 539 (2018).
[2] T. Takami *et al.*, AIP Advances **9**, 045301 (2019).

© 2020年 応用物理学会