

様式 I

博士学位論文調査報告書

論文題目

Iron Fluoride-Based Positive Electrode Materials for Secondary Batteries  
Using Ionic Liquid Electrolytes (イオン液体電解質を用いた二次電池用フッ  
化鉄系正極材料)

申請者 Zheng Yayun

最終学歴 令和 4年 3月  
京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻博士後期課程  
研究指導認定見込

学識確認 平成 年 月 日 (論文博士のみ)

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
(主査) 教授 萩原 理加

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
教授 佐川 尚

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
教授 野平 俊之

( 続紙 1 )

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	Zheng Yayun
論文題目	Iron Fluoride-Based Positive Electrode Materials for Secondary Batteries Using Ionic Liquid Electrolytes (イオン液体電解質を用いた二次電池用フッ化鉄系正極材料)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、次世代の電力貯蔵用大型リチウム二次電池、ナトリウム二次電池用の正極材料として、高容量、高エネルギー密度、低毒性や豊富な資源量などの特長を有するフッ化鉄について、特にその高容量を発現することを可能にした、使用温度領域が広く、かつ安全性の高いイオン液体電解質[C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][FSA] (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide) 中での充放電反応を詳しく解析し、明らかにしたものである。本論文は、全7章より成っている。</p> <p>第1章は序論であり、エネルギー貯蔵デバイスとしてのリチウム二次電池およびナトリウム二次電池、その正極材料について、概説している。さらに、これまで検討されている金属フッ化物正極としての二元系、ならびに多元系金属フッ化物について述べている。また、これらを踏まえて、本研究の目的とその意義について述べている。</p> <p>第2章では、本研究で用いた実験装置や薬品および材料、その取扱い、電極活物質の合成法や電極の作製方法について説明している。また、電気化学計測や電極材料の試験および分析、キャラクタリゼーションや評価方法について述べている。</p> <p>第3章では、上述のイオン液体電解質中における、結晶性トリルチル型 LiFe<sub>2</sub>F<sub>6</sub> の90℃での反応機構を定電流間欠滴定法 (GITT) や放射光 X線回折 (XRD) 測定、リートベルト法による構造最適化、X線吸収微細構造 (XAFS) 測定により明らかにしている。3.2-4.2 V の電位範囲では、トポタクティックな二相共存で可逆的な充放電反応が進行する。2.5 V までの放電では LiF と FeF<sub>2</sub> が生成するコンバージョン反応が起こる。ここからの充電では、もとの結晶性 LiFe<sub>2</sub>F<sub>6</sub> あるいは菱面体 FeF<sub>3</sub> に戻ることはなく、Li と Fe がディスオーダーした低結晶性の LiFe<sub>2</sub>F<sub>6</sub> が生ずることを明らかにした。</p> <p>第4章では、2種類の酸化還元活性な遷移金属を含有する、カチオンがディスオーダーしたルチル型の Li<sub>1.2</sub>MnFe<sub>1.2</sub>F<sub>6.8</sub> の Li 挿入・脱離機構を詳細に調べている。放射光 XRD 測定と X線光電子分光 (XPS) 測定により、2.5-4.5 V の電位範囲で、放電に伴いトポタクティックな Mn(II)/Mn(III)、Fe(II)/Fe(III)の酸化還元反応により、ルチル型 MnF<sub>2</sub> と FeF<sub>2</sub> が LiF とともに生成する反応が進行することを明らかにした。充電ではこれらの逆反応が可逆に進行することも確認している。さらに放電が進行すると 2.5-2.0 V の電位範囲で Mn、Fe、LiF が生ずるコンバージョン反応が進行し、Mn(II)/Mn(0)、Fe(II)/Fe(0) の還元が 2.3V 付近の電位プラトーに対応することを見出した。</p> <p>第5章では、トリルチル型 LiFe<sub>2</sub>F<sub>6</sub> の脱 Li により合成された正方晶 FeF<sub>3</sub> の、ナトリウム二</p>			

次電池正極としての充放電挙動を調べ、放射光 X 線回折・リートベルト解析により相同定を行っている。2.6-4.0 V の電位範囲における 0.2 Na<sup>+</sup>の挿入・脱離は、正方晶の構造を保持したままトポタクティックな二相共存反応で可逆に進行する。電位範囲を 2.3-4.0 V へ拡張すると、FeF<sub>3</sub> と直方晶 NaFeF<sub>3</sub> との間の充放電になるが、トポタクティックな正方晶相の Na<sup>+</sup>の可逆挿入脱離も一部残ることを明らかにした。

第 6 章では、第 5 章で充放電中に生成することが確認された直方晶 NaFeF<sub>3</sub> を、NaF と FeF<sub>2</sub> の高エネルギーボールミリングと熱処理により化学的に合成することに成功した。粒径を小さくし、炭素被覆を行い、本研究で用いたイオン液体電解質の使用により可能となる 90°C での電池作動によって、活物質としての利用率が著しく向上することを示した。充放電中に中間相である Na<sub>0.5</sub>FeF<sub>3</sub> が生成することが GITT 測定と放射光 XRD 測定により確認され、観測された 2 つのプラトー電位は、NaFeF<sub>3</sub> と Na<sub>0.5</sub>FeF<sub>3</sub>、Na<sub>0.5</sub>FeF<sub>3</sub> と FeF<sub>3</sub> の二相共存反応に対応することを明らかにした。直方晶 NaFeF<sub>3</sub> は、400 回の充放電サイクルの間、安定に作動することを確認した。

第 7 章では、総括として、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、リチウムイオン電池およびナトリウムイオン電池用高容量正極として期待されるフッ化鉄系材料の充放電反応に伴う相構造変化を詳しく解析したものである。充放電反応は、本正極材料が特に性能を発揮する 90°Cでの運転を可能にする[C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][FSA] (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide)イオン液体電解質中で行われた。得られた主な成果は以下の通りである。

1. 定電流間欠滴定法(GITT)ならびに放射光X線回折により、90°Cにおける結晶性トリルチル LiFe<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の充放電反応は、3.2-4.3 V vs. Li<sup>+</sup>/Liの電位範囲において、トポタクティックな二相共存反応で可逆的に進行することを明らかにした。また、さらに2.5 Vまでの放電ではLiFとFeF<sub>2</sub>が生成するコンバージョン反応が進行し、2.5 Vからの充電ではトリルチル LiFe<sub>2</sub>F<sub>6</sub>には戻らず、最終的にLiとFeにディスオーダーのあるトリルチル構造が生成することを明らかにした。
2. 放射光X線回折ならびにX線光電子分光(XPS)測定により、カチオンにディスオーダーのあるルチル構造のLi<sub>1.2</sub>MnFe<sub>1.2</sub>F<sub>6.8</sub>の充放電反応は、2.5-4.5 V vs. Li<sup>+</sup>/Liの電位範囲において、Mn(II)/Mn(III)、Fe(II)/Fe(III)の両者の酸化還元反応がトポタクティックなりチウムの挿入脱離とともに可逆的に起こるが、2.0 Vへのさらなる放電では、LiFとFeF<sub>2</sub>、MnF<sub>2</sub>への不可逆的なコンバージョン反応が進行し、後者は最終的にLiFと金属Fe、Mnへと還元されることを明らかにした。
3. トリルチル LiFe<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の脱リチウムで電気化学的に合成した正方晶 FeF<sub>3</sub>では、Naの可逆的挿入脱離反応が2.6-4.0 V vs. Na<sup>+</sup>/Naで起き、カットオフ電位を2.3 Vまで下げると、サイクルを重ねるごとに放電過程でNaの挿入により直方晶 NaFeF<sub>3</sub>が生じ、さらにその充電により立方晶 FeF<sub>3</sub>が生ずるが、もとの正方晶 FeF<sub>3</sub>へのNaの挿入脱離反応も一部残ることを、充放電測定とX線回折により明らかにした。
4. 直方晶 NaFeF<sub>3</sub>を高エネルギーボールミリングと熱処理により合成した。また、GITT測定と放射光X線回折測定より、直方晶 NaFeF<sub>3</sub>と立方晶 FeF<sub>3</sub>の間で、直方晶 Na<sub>0.5</sub>FeF<sub>3</sub>を介した二相共存反応により、Naの可逆的挿入脱離が起こることを明らかにした。

本論文で得られた知見は、資源量の豊富な大容量正極活物質として注目されているフッ化鉄系材料の充放電挙動を明らかにしたものであり、電力貯蔵用大型リチウム二次電池また、ナトリウム二次電池を開発する上で有用である。本論文の成果は、エネルギー科学分野の基礎から応用にわたり、大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年2月22日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日：令和 年 月 日以降