

整理番号	H28-J-182	報告者氏名	林 直 顕
------	-----------	-------	-------

研究課題名 *in-situ* メスバウア効果による酸化鉄/Li 電池の充放電機構の解明

<代表研究者> 機関名：一般財団法人 生産開発科学研究所 職名：学術参与 氏名：林 直顕

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のような金属酸化物と Li を電極として電池を構成すると、 $\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^0 + 3\text{Li}_2\text{O}$ のような「コンバージョン反応」と呼ばれる可逆的な充放電反応が進行する。理論容量が約 1000mAh/g と、非常に大容量であることから期待されている。実際の電池の充放電過程での電極中でどのような変化が起こっているか、その状態変化を知ることは重要である。本研究では電池を作動させながら、その場測定を行う、「*in-situ* メスバウア効果測定」の技術を確立し、電池の充放電過程を調べた。

初期状態の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では鋭く磁気分裂したスペクトルが現れ、強い反強磁性磁気秩序を反映したメスバウアスペクトルが現れる。放電の開始とともに電圧は 2.8V から急速に低下した。このとき鉄は Fe^{3+} に替わって Fe^{2+} 成分が現れるとともに、常磁性ピークへと変化した。放電開始直後は、 Li^+ は酸化鉄格子内の空隙へ侵入するが、その後は Li_2O の形成により元の酸化鉄粒子が微細化され、 Fe^{2+} に替わって金属鉄ナノ粒子の形成が進むことに対応している。また、金属鉄成分は $\alpha\text{-Fe}$ の超常磁性状態から想定される単純 singlet よりも、やや歪んだピーク形状であり、周囲に Li_2O が析出する特異な微細構造ナノ粒子中の表面と内部の二層構造を反映していると考えられる。

一方、充電過程では酸素を放って Li イオンが脱離してゆくとともに、ナノ鉄微粒子が酸化され再び Fe^{3+} 状態へ戻る反応が起こる。充電開始直後に急速に電圧が上昇し、 Fe^0 に替わって Fe^{3+} 成分の増大が見られた。最終的に 3.2V で Fe^{3+} が主成分で Fe^{2+} を少量含んだ状態となった。放電過程とは異なる経路で酸化反応が進むことを示しており、形成される特異な鉄ナノ粒子構造が充放電挙動に影響を与えていることを示唆している。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

準備中

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

研究背景と目的

近年の強い性能向上要求に応える革新的なリチウムイオン二次電池の研究開発が世界的に加速している。金属酸化物を電極に用いたリチウムイオン電池もその一つで、 $M^0 \rightleftharpoons M^{+}$ 間の価数変化を利用するために単位重量当たりの容量が大きくとれることから注目されている。例えば Fe_2O_3 と Li を電極として電池を構成すると、コンバージョン反応 ($\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^0 + 3\text{Li}_2\text{O}$) と呼ばれる 1000mAh/g の大きな容量のとれる反応が進行する[J.M.Tarascon et al., *J. Electrochem. Soc.* **150**, A1643 (2003)など]。

実際の電池の充放電過程での電極中でどのような変化が起こっているか、その状態変化を知ることが重要である。メスバウア分光法は鉄やスズなど対象元素が限られるものの、その価数、配位、磁性等の情報が得られる優れた測定手段であるが、電池電極を測定するためには、途中で充・放電を停止して、セルを解体して電極をとりだして、測定を行う必要があるため作動中の状態を観測しているとは言えなかった。本研究では電池を作動させながら、その場測定を行う、「*in-situ* メスバウア効果測定」の技術を確立し、各種酸化鉄の充放電過程を、鉄に焦点を当てながら非破壊かつ連続的に観察して、さらなる発展につながる情報を得ることを目的としている。

in-situ メスバウア効果測定

メスバウア分光法は、原子核による γ 線の共鳴吸収を測定する実験法である。筆者らは各種鉄化合物の中の鉄イオンの電子状態(価数、構造、磁性等)の解明を行うとともに、特色ある新規鉄酸化物の開発も行ってきた。電極材料、電解質、導電材、集電材などからなる複合系である実電池の充放電過程を的確に知ることはなかなか難しいが、メスバウア分光法を用いると、中心的役割を務める鉄だけに焦点を当てた観察ができるので、解析のあいまいさを大きく減じることができる。これはメスバウア効果のもたらす非常に大きな利点である。

電池の電極中では非平衡な状態の中で酸化還元反応が進行するが、途中で充・放電を停止して、セルを解体して電極をとりだした後に測定を行う *ex-situ* 測定に対して、本研究では各種の工夫を加えて電池を作動させながらその場観測 (*in-situ* 測定) を目指した。*in-situ* 測定には、電池を構成する測定セルに γ 線が効率よく透過する構造を持たせることが重要である (図 1)。通常、メスバウア効果測定は 1 試料の測定につき 2 日程度の時間をかけるが、このように試料や機材を調整することにより、2~3 時間で 1 測定ができるようになった。

メスバウア効果では、現れるピークの相対面積が各成分の原子比に対応する。 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^0 はそれぞれ特徴のあるスペクトルを示すので、これらの混合比を求めるのは比較的容易である。30mAh/g の比較的低い電流密度を設定し、放電の開始とともにメスバウア測定を開始して、約 3 時間毎に積算したスペクトルを採取する作業を繰り返した。

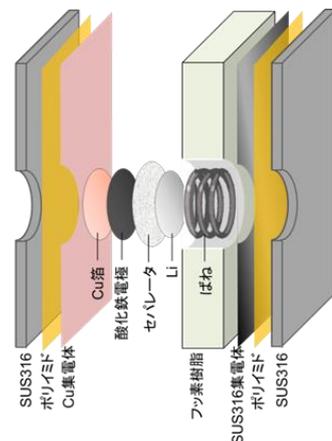


図1 *in-situ*メスバウア効果測定セル

結果と考察

図2に充放電曲線と図3に主要な個所のメスバウアスペクトルを示す。図2の充放電曲線中の点は、メスバウア測定を開始/終了箇所を示している。0が初期状態であり、その後は点間に記入された番号が図3中の対応する箇所のメスバウアスペクトルである。メスバウア測定を開始から終了までにかかる約3時間の間に充放電が進むため、その間に変化する鉄の平均化された状態がスペクトルとして反映されることとなる。

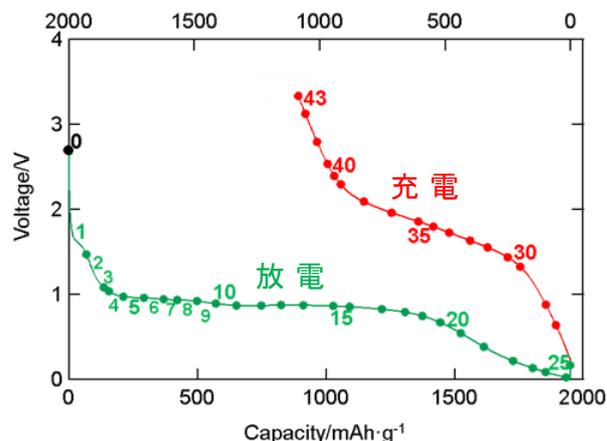


図2 充放電曲線

放電過程

まず、放電過程では電圧は2.8Vから開始されたが、急速に電圧が低下し、一旦傾きが緩やかになった後、再び低下して、約1Vで長く平坦な領域が出現した。一方、メスバウアスペクトルは初期状態では鉄は3価で磁気転移温度が室温よりもかなり高いため、鋭い磁気分裂のある六本のピークが現れた。放電の進行とともに常磁性ピークが急速に増大した。放電曲線が一旦緩やかになる箇所（番号2）においては、Tarasconらは微細な粒子原料を用いると鉄酸化物格子間に Li^+ が侵入しやすくなり、 LiFe_2O_3 や $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ のような中間相を形成するとしている。加えて、 Li_2O 析出により組織の微細化が進むため、急速に初期状態である Fe_2O_3 ピークが減じているものと考えられる。

図4の各価数成分の変化グラフでは、番号5付近で Fe^{2+} 成分の比率が最大となり、それ以降 Fe^0 成分が替わって増してゆくことが分かる。本来の金属鉄($\alpha\text{-Fe}$)は、高い磁気転移温度の強磁性体であるが、還元で生成する金属鉄成分は、約2nmのナノ粒子である。この場合、室温では超常磁性状態となって、メスバウアスペクトルには磁気分裂は見られない。放電が進むにつれ、 Fe^0 成分のピークの重心の位置を示す IS （アイソマーシフト）値は徐々に小さくなる方向へシフトし、 $IS=0\text{mm/s}$ ($\alpha\text{-Fe}$ の IS 値)に近づく傾向が見られた。このことは生成したばかりの鉄ナノ粒子が Fe^0 に比較してやや価数の高い状態(Fe^{0+})にあることを示唆している。鉄イオンの平均価数の変化グラフ（図4）では、 Fe^{0+} 状態を考慮していないため、1400~2000mAh/g（番号19~25に対応）で鉄の変化はないが、スペクトル自体は徐々に鋭くなる変化も見られる。また、コンバージョン反応電極系では大きな初期不可逆容量の存在があるため、理論容量を大きく超えた放電曲線となっている。

Fe^0 成分のピークは最低二種類のピークから解析された。鉄ナノ粒子について考察すると、その大きさと表面積から、最表面にある鉄原子数と内側にある鉄原子数を計算した場合、ほぼ3:2の比率となることになる。これに対応した解析により、スペクトルをよく再現がすることができた。

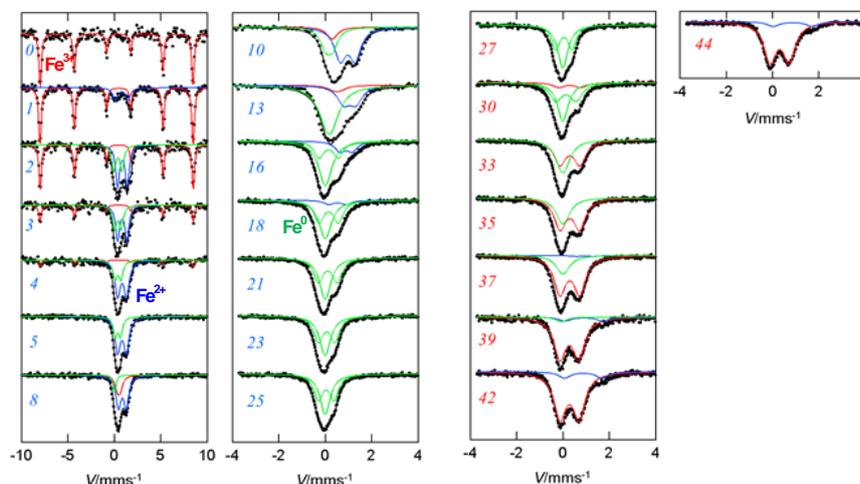


図3 充放電に伴うメスバウアスペクトルの変化

充電過程

充電開始とともに電圧の急速な上昇が見られた。このときメスバウアスペクトルは充電が進むにつれ、3価成分の割合が徐々に増し始め、 Fe^0 と Fe^{3+} 成分の共存状態となった。常識的には放電過程の $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ に対して、充電過程では逆向きの $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ と表される変化が起きると期待されるが、実際の充電過程では、ほとんどの部分で Fe^{2+} を経ず酸化されることが分かった。このことは鉄のナノ粒子構造に関連があると考えられる。まず析出した Li_2O 粒子が離脱していく反応が起こり、このとき鉄ナノ粒子構造を保ちつつ、徐々に酸化されていく。そのため、放電過程で見られるような酸化鉄格子間サイトへのLiイオンの侵入は起こらず、2価状態が安定化され易い Li-Fe-O 複合体の形成がほとんど起こらない。最終的に3.2Vで Fe^{3+} が主成分に Fe^{2+} を少量含んだ状態となった。 Fe^{2+} 成分は鉄粒子の表面近傍でわずかに形成されるのみであろうと考えられる。

初期の頃のリチウムイオン二次電池は鉄を含まない LiCoO_2 や LiNiO_2 系などが開発されてきたが、最近では Li(Fe,MnCo)O_2 系やオリビン型リン酸鉄系など鉄を含んだ電極材料の開発が進んだほか、鉄空気電池など次世代の電池についても鉄が重要な働きを示す可能性があり、当分野でのメスバウア効果の必要性は高まってきている。更に充放電を行いながら測定する*in-situ*メスバウア測定は例が極めて少なく、これからの発展が期待される。

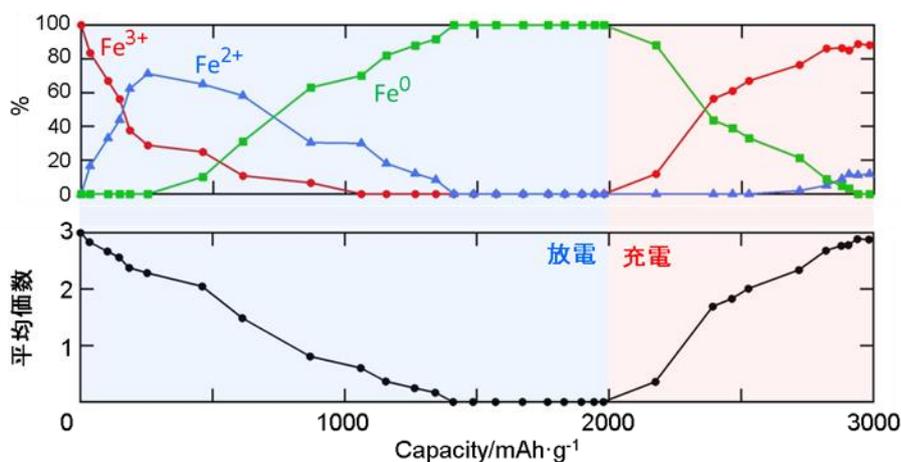


図4 容量と鉄の価数成分の比率の関係