

(様式第 5 号)

実施課題名 コンバージョン系電極材料の相分離構造の解明
Phase separation structure of conversion type electrode

著者・共著者 氏名 堀 博伸, 西尾 陽*
Hironobu HORI, Akira NISHIO

著者・共著者 所属 九州大学先導物質化学研究所, *九州大学大学院総合理工学府
Institute for Materials Chemistry and Engineering
*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

共蒸着法により作製した Fe-LiF 混合薄膜電極のナノ相分離構造の充放電サイクル変化の温度依存性について小角 X 線散乱法(SAXS)を用いて調べた。充電前のサンプルの SAXS 測定において $q=1.5\sim 2.0\text{ nm}^{-1}$ 付近にブロードなピークを確認することができ、これはフッ化鉄の放電後の測定結果と同様であることから、混合薄膜のナノ構造はフッ化鉄の放電後のナノ構造と類似した共連続構造であると考えられる。この構造のサイズはサイクルに伴い粗大化していたが、充放電温度が高いほどより粗大化が進行する傾向が見られた。

(English)

This study investigated Small-angle X-ray Scattering (SAXS) measurements on the nano structure of Fe-LiF thin film cathodes. SAXS results obtained from the Fe-LiF thin films show the peak ($q=1.5\text{ to }2.0\text{ nm}^{-1}$) similar to that obtained from discharged FeF_2 . This peak position decreased with charge/discharge cycle, indicating that the size of Fe-LiF nano structures grow with cycle. Additionally, this size become bigger as the temperature increased.

2. 背景と目的

Fe-LiF 混合物はフッ化鉄のコンバージョン反応生成物を正極材料として使用したものであり、構成元素に Li を含んでいることから従来型の負極材料との組合せによりリチウムイオン電池を構成可能であるという利点を有しているものの、フッ化鉄同様に過電圧やサイクル劣化といった問題がある。この過電圧やサイクル劣化についてはコンバージョン反応により生成するナノ構造やその変化との間に関連性があるとの報告例があることから、これらのナノ構造の詳細を解明することは電池特性の改善の上でも非常に重要なものとなっている。

我々はこれまでに Fe-LiF 共蒸着薄膜を正極とすることで室温での充放電が可能であること、この共蒸着膜のナノ構造は FeF_2 の放電後のナノ構造と類似した共連続構造を有することやこの Fe-LiF 共蒸着薄膜のナノ構造がサイクルに伴い構造が粗大化していくことなどを確認している。

本研究では小角 X 線散乱(SAXS)測定法を用い、Fe-LiF 混合薄膜の充放電前後のナノ構造とそのサイクル変化、特に温度依存性について検討を行った。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

実験は、共蒸着法により Al 集電体上に Fe と LiF を共蒸着した薄膜電極を作製しこれを正極に、リチウム箔を負極としてセルを作製し、異なる温度にて充放電を行った後、セルを解体し取り出した正極

をサンプルとしてSAXS測定を行った。SAXS測定はビームラインBL11にて8 keV、カメラ長114 cmにて測定を行った。

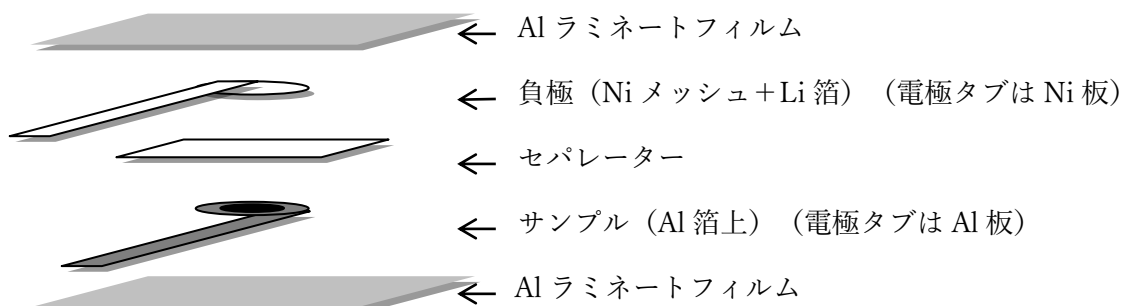


図3-1 サンプル（アルミラミセル）構造の概略図

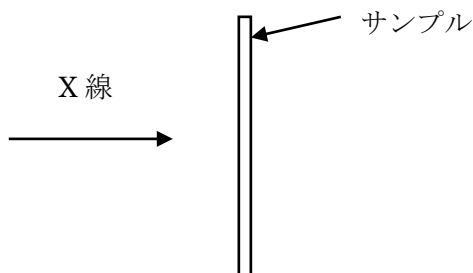


図3-2 SAXS測定レイアウト概略図

4. 実験結果と考察

図 4-1 は異なる温度にて 2 サイクル充放電した後の Fe-LiF 混合薄膜正極の SAXS 測定結果である。313 K のサンプルにおいて $q=1.5 \text{ nm}^{-1}$ 付近にピークが見られるが、333 K でのサンプルでは左側へそのピークがシフトしていることが確認できる。このことは同じサイクル数で比較した場合、充放電温度が高いほど電極内のナノ構造（共連続構造）がより粗大化することを示しており、ナノ構造の形成に温度依存性があることを示している

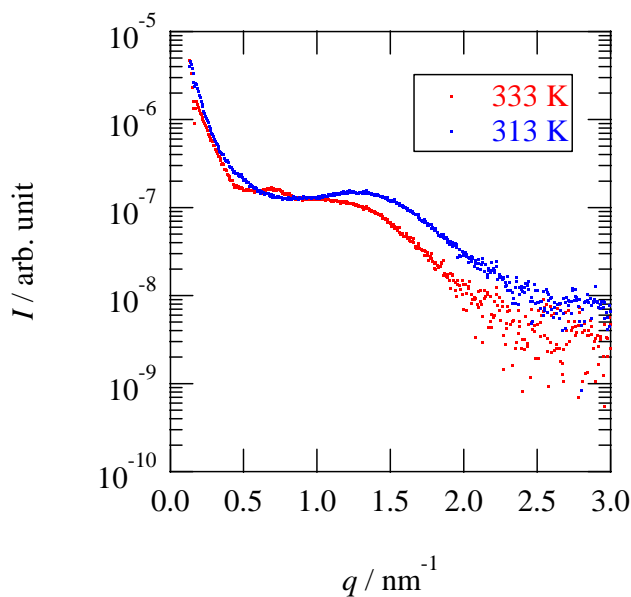


図 4-1 Fe-LiF 混合薄膜の SAXS 測定結果

5. 今後の課題

電極内のナノ構造サイズがサイクルと共に温度に対しても依存することが定性的に確認できた。今後さらに詳細に検討することにより定性的のみならず定量的な関係を明らかにしてゆく必要がある。

6. 参考文献

- (1) Wang, F. *et al.*, *Nat. Commun.* 3, 1201 (2012).
- (2) Li, L. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 3, 138 (2016).
- (3) 堀ほか、第 59 回電池討論会講演要旨集, 3C04 (2018).
- (4) Hori, H. *et al.*, *ELECTROCHEMISTRY* 83, 909 (2015).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)
該当なし

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)
Fe-LiF 混合薄膜、コンバージョン反応、SAXS

9. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末(2021 年 3 月 31 日)となります。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- ① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2022 年 3 月)
② ~~研究成果公報の原稿提出 (提出時期: 年 月)~~