

(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, 古澤 将樹  
Hironobu HORI, Masaki FURUSAWA

著者・共著者 所属 九州大学先導物質化学研究所  
Institute for Materials Chemistry and Engineering

- ※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）

フッ化鉄は放電時にコンバージョン反応と呼ばれる電極反応によりFe相とLiF相の2相に分離した状態になることが知られている。この際に形成されるナノ構造形態の形成機構がいわゆるスピノーダル分解と類似しているとの報告がWangらによりTEM観察を元になされている。一方で我々はこれまでにフッ化鉄の放電後サンプルやFe-LiF混合薄膜サンプルのナノ構造についてX線小角散乱法を用い測定することで連続構造に特徴的なリング状のパターンが得られることを見出している。本研究では特に薄膜サンプルの充放電時のナノ構造変化のin-situでの測定をめざし、ラミセルサンプルでの測定が可能かどうかの検証を行った。その結果薄膜サンプルの場合においても、放射光を用いた測定では実験室系とくらべ短時間でナノ構造の散乱パターンを得ることが可能であることが分かり、今後、放射光を用いたin-situでの充放電-小角散乱同時測定によるコンバージョン反応やその劣化メカニズムの解明が期待できる。

### (English)

Iron fluoride cathodes decompose into Fe metal nano phase and LiF nano phase in conversion reaction. Wang et al. have reported that Fe and LiF phases are interconnected and form a bicontinuous network, which morphological evolution resembles spinodal decomposition. In our previous work, the small-angle X-ray Scattering (SAXS) patterns obtained from the discharged iron fluoride and Fe-LiF thin film indicate the ring pattern similar as that obtained from metal alloy during spinodal decomposition. This study investigated possibility of in-situ SAXS electrochemistry for conversion reaction of Fe-LiF thin film. The SAXS pattern from Fe-LiF thin film in pouch cell can be obtained by synchrotron radiation, with shorter measurement time and better signal than laboratory-type one. These results indicate SAXS will be powerful tool for analyzing of conversion reaction mechanism.

## 2. 背景と目的

フッ化鉄は安価で大容量な鉄系コンバージョン正極として期待されているが、従来のインサージョン系正極と比較してサイクルに伴う容量劣化が激しいことや、Liを含有していないといった課題がある。このうち容量劣化に関しては、TEM観察により得られた研究結果などから放電反応により生成するFeのナノ粒子サイズと容量劣化との関連性が指摘されている。このFeのナノ粒子に関しては、放電反応であるコンバージョン反応により生成するFe相とLiF相とで形成されるナノ構造の形態が合金等の相分離形成メカニズムであるスピノーダル分解と類似しているといった報告がこれまでになされている。そこでこれらの研究を元に我々はフッ化鉄のナノ構造の解析にX線小角散乱測定

(SAXS)を適用することにより、これまでにフッ化鉄電極の SAXS 測定結果から共連続構造を有した構造のサンプルの場合に特徴的にみられるリング状の散乱パターンがコンバージョン反応後の電極サンプルにおいても得られることや、これら SAXS 結果からナノ構造形態変化やそのサイズ変化を調べることが可能であることなどを見出している。

一方、フッ化鉄におけるもう一つの課題として Li 原子を含有していないといったものがある。これはフッ化鉄が Li を含有していないことから、対極（負極）側にリチウム金属といった Li 含有物を使用する必要があるといった問題で、現状ではリチウム金属負極の実用化は安全性の面などから、依然として困難な問題となっている。そのため、別の対策法として正極側に Li を含んだ状態のものを利用する方法が検討されている。これはフッ化鉄の放電生成物である金属鉄と LiF の混合物を正極として利用するもので、この場合、負極に炭素系負極など従来型のものを組み合わせて使用可能であるといった利点がある。我々はこれまでに Fe と LiF の混合薄膜による研究を行い、充電によりフッ化鉄が生成することで充放電が可能であることなどを見出している。

この Fe-LiF 混合薄膜においても SAXS 測定でリング状の散乱ピークが確認できており、このことから混合薄膜電極のナノ構造は、コンバージョン反応後のフッ化鉄電極で見られるナノ構造と類似した構造が生じているものと考えられる。さらにはサイクルに伴い、これらの構造サイズなどに変化が見られることなどもこれまでの実験により確認している。

この薄膜電極の充放電やその劣化メカニズムをより詳細に解明するためには ex-situ 測定のみならず in-situ での測定も必要であると考えられるが、実験室レベルの装置を用いた実験では長時間での測定が必要であるほか装置の構造上の制約などもあり、現状においては in-situ 測定を行えていない。一方で BL11 での測定の場合、輝度が高い放射光での測定のため短時間での測定が可能と考えられ、測定試料周りの自由度も比較的高いことから実験室系と比較して in-situ での測定がより容易に実現可能であると考えられる。

これらのことから本研究においては in-situ に向けた予備測定としてアルミラミ内に薄膜を入れたものをサンプルとして、実験室系の装置より短期間での測定が可能かどうかの確認を行った。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

実験は Fe と LiF を共蒸着した薄膜電極をサンプルとした。充放電後については、薄膜電極を正極として、リチウム箔を対極、電解液に 1 M LiPF<sub>6</sub> / EC:DMC = 1:1 (vol) を用いてセルを作製し充放電を行った後、正極を取り出しこれをサンプルとした。X線小角散乱(SAXS)測定はビームライン BL11 にて 8 keV、カメラ長 113 cm にて測定を行った。各試料は Al ラミ内に各薄膜電極を入れた状態にて測定を行い、リファレンスとして Al ラミのみでの測定も合わせて行った。

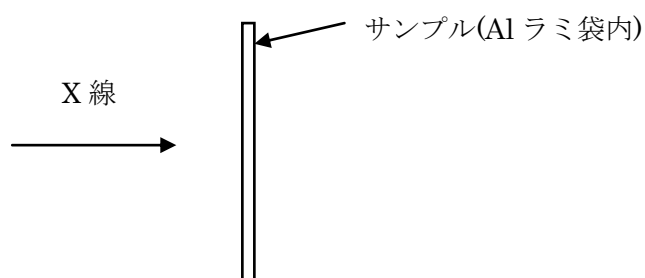


図3-1 SAXS測定レイアウト概略図

### 4. 実験結果と考察

図 4-1 は Fe-LiF 混合薄膜についての SAXS 測定結果であり、比較のために Al ラミのみでの測定結果も合わせて示している。この二つの結果を比較すると、薄膜の入ったサンプルからのみにおいて  $2\theta$  で  $2^\circ$  から  $2.5^\circ$  付近にピークを確認することができる。また、対応する 2 次元での結果においてリング状のパターンとなっていることも確認できているほか、別途これまでの実験室系にて行った薄膜のみでの測定結果とも一致しており、このピークは Fe-LiF 薄膜のナノ構造（共連続構造）に由来するものと考えられる。この BL11 での測定は実験室系での場合と異なり比較的短い時間での測定でピークを確認することができることから、測定時間間隔の面では充放電させながらの in-situ 測定が十分可能であると考えられる。このほか充放電させた後の薄膜サンプルにおいてもリング状のピークが確認された。

一方で、Al ラミ袋のみのサンプルにおいて  $1^\circ$  以内のより低角側にスロープ状のピークが見られた。これはラミセル部材由来の何らかの構造を反映したのと考えられる。このピークに関してはサ

サンプル依存性があり、対応する構造がラミセルの個体差や測定場所などに依存しているものと推察される。このピークについてはナノ構造由来の散乱ピーク位置とは異なっているもののバックグラウンド処理などにおいて問題になる可能性があると思われる。

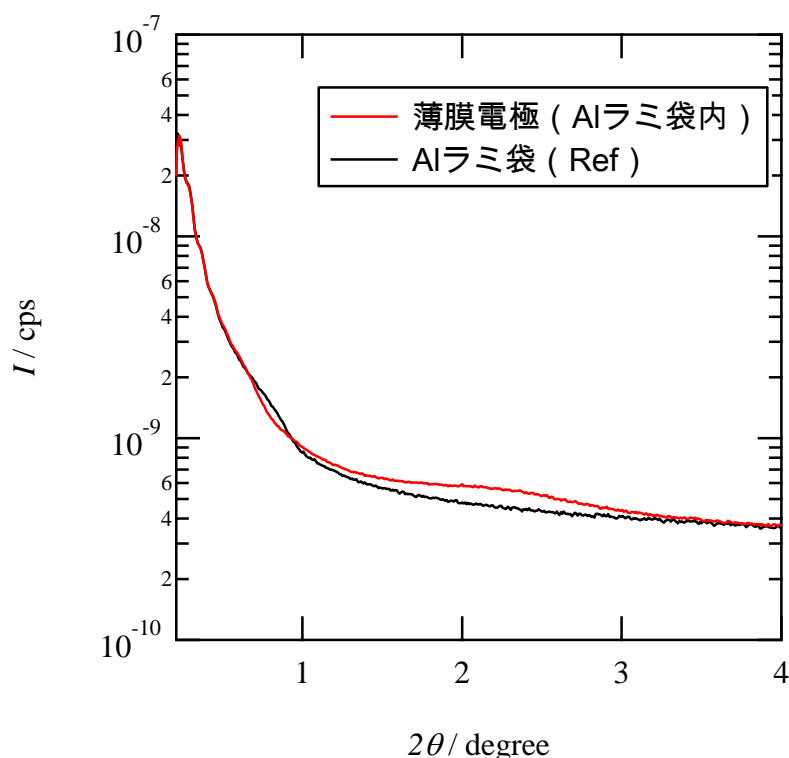


図 4-1 Fe-LiF 混合薄膜電極の SAXS 測定結果

## 5. 今後の課題

Fe-LiF 混合薄膜電極をラミセル内に入れた状態で測定した場合においてもある程度の測定時間で測定可能であることが分かった。この測定時間に関しては、実験室系の装置と比較すれば短時間での測定が可能であった。一方でラミセル由来のピークが低角側で見られる場合があることも確認された。今後、薄膜電極を用いた in-situ 測定を行うにはセル構造や測定方法などのさらなる検討が必要と考えられる。

## 6. 参考文献

- 1) Wang, F. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 18828 (2011).
- 2) Wang, F. et al., *Nat. Commun.* **3**, 1201 (2012).

## 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)

## 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)

コンバージョン反応、薄膜電極、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(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。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：2020年3月)    |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | (提出時期：____年__月__) |