

(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 九州大学先端物質化学研究所, \*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)

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相にナノレベルで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in-situ 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共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Fe-LiF混合薄膜サンプルの充放電時のナノ構造変化のin-situでの測定を行い、充放電に伴うナノ構造の変化について調べた。その結果、ex-situで見られた共連続構造に特徴的なリング状のパターンが発現する散乱角度付近の強度が充電に伴い減少していくこと、一方で放電時には増加していく傾向がそれぞれ確認できた。これらのことからFe-LiF混合薄膜のナノレベルの共連続構造は充電時・放電時にそれぞれ消滅・形成する傾向であると考えられる。

### (English)

Iron fluoride cathodes decompose into two phases, Fe metal nano phase and LiF nano phase, in conversion reaction. Wang et al. have reported that Fe and LiF phases are interconnected, 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 the Fe-LiF thin film cathode, respectively, indicate the ring pattern similar as that obtained from metal alloy during spinodal decomposition, suggesting that the bicontinuous structure of Fe and LiF is formed in the discharged iron fluoride and in the Fe-LiF thin film cathode. This study investigated electrochemical and in-situ SAXS measurements on the Fe-LiF thin films. The scattering intensity from the bicontinuous structure in the Fe-LiF thin film decreased during charge step and increased during discharge step. This results indicate that the bicontinuous structure of Fe and LiF in the Fe-LiF thin film have a tendency to disappear with charge and to be formed with discharge step.

## 2. 背景と目的

フッ化鉄のナノ構造解析に関するこれまでの研究例にWangらによるFeF<sub>2</sub>の放電時のナノ構造の変化をin-situでTEM観察したのものがある(1)。それによると放電に伴いFe相とLiF相がナノサイズで形成されると共に、その形成メカニズムがいわゆるスピノーダル分解に似たものであるとの指摘が

なされている。またLiらはTEM観察より放電後のフッ化鉄電極がFeとLiFのbicontinuous networksを形成しているとしている(2)。このように放電時のコンバージョン反応に伴い形成されるナノ構造が合金や高分子などの相分離構造の一つである共連続構造と類似性があることから、散乱法を用いることでフッ化鉄系のナノ構造の解析が十分に可能であると予想される。

実際、我々はこれまでに $\text{FeF}_2$ や $\text{FeF}_3$ のコンバージョン反応により生成されるFe相とLiF相の相分離構造についてX線小角散乱法(SAXS)を用いて調べることにより放電後のナノ構造の散乱パターンがリング状となること、サイクルに伴う構造サイズやモルフォロジー変化を捉えることが可能であることなどを見出している(3)。またフッ化鉄の逆コンバージョン系電極の一つであるFe-LiF混合薄膜(4)においてもSAXS測定を行い、Fe-LiF混合薄膜からリング状の散乱パターンが得られることや、充放電サイクルに伴いナノ構造サイズが増大することなどを見出している。

本研究においては、Fe-LiF混合薄膜を用いたセルを作製し充放電測定とSAXS測定を同時に行うことで、充放電に伴うFe-LiF混合薄膜内のナノ構造の変化の詳細について同一サンプルを用いて追跡することにより、フッ化鉄系のコンバージョン反応に伴うナノ構造変化のメカニズムを明らかにしていくことを目的としている。

### 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、リチウム箔を対極に、セパレーターにポリオレフィン系、電解液には1 M  $\text{LiPF}_6 / \text{EC}:\text{DMC} = 1:1$  (vol)を用いたセルを作製しサンプルとした。in-situ測定はサンプルを充放電しながら、同時にX線小角散乱(SAXS)測定を行った。充放電条件は電圧範囲1.5 Vから4.5 V、電流 $2 \mu\text{A}$  ( $2.5 \mu\text{A cm}^{-2}$ )、充電スタートにて行った。SAXS測定はビームラインBL11にて8 keV、カメラ長116 cmにて測定を行った。

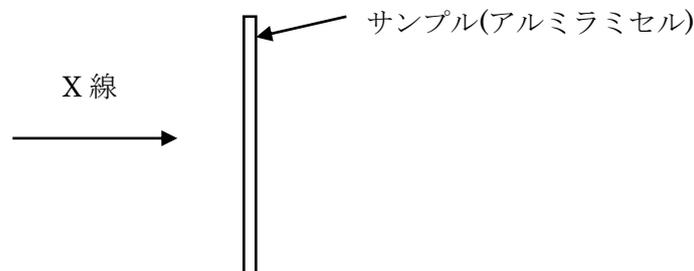


図3-1 SAXS測定レイアウト概略図

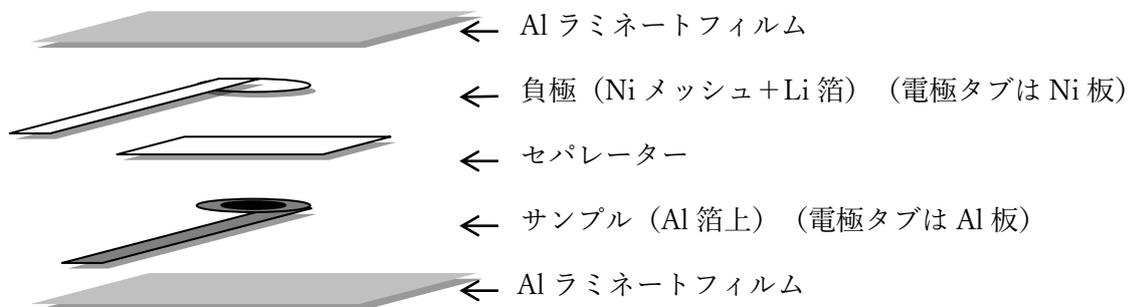


図3-2 サンプル (アルミラミセル) 構造の概略図

### 4. 実験結果と考察

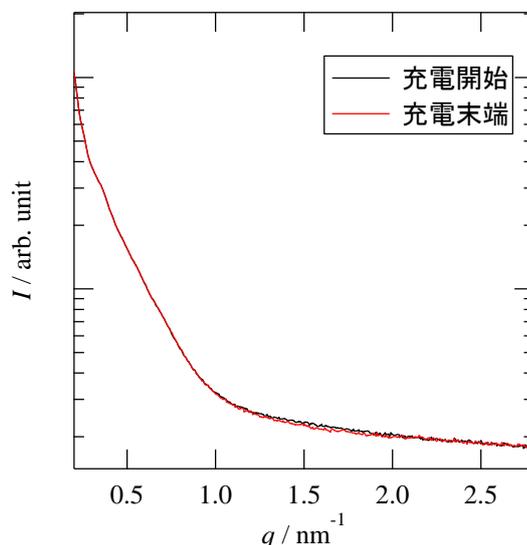


図 4-1 グラフは Fe-LiF 混合薄膜を正極としたラミセルをサンプルとした in-situ SAXS 測定結果で、黒色が充電開始時の、赤色が充電末端のそれぞれ散乱曲線である。

図 4-1 は充電させながらラミセル状態のまま in-situ SAXS 測定を行った結果で、充電開始時と充電末端（終了）時の散乱曲線をそれぞれ示したものである。いずれの場合も、ラミセル部材やアルミ集電体由来と思われる散乱曲線の強度が低波数側からなだらかに減少しているのが確認できる。一方で  $q=1.0\sim 2.0\text{ nm}^{-1}$  付近において充電開始と充電終了時の散乱強度にわずかながら違いを確認することができる。この範囲は、これまでの ex-situ での SAXS 測定結果から混合薄膜電極内に形成された共連続構造由来と思われる散乱ピークが見られる位置であることから、この散乱強度変化は Fe 相と LiF 相とで構成された薄膜内の共連続構造が充電に伴い消失してゆく傾向にあることを反映したものである。また放電時についても同様に SAXS の in-situ 測定を行ったところ放電の進行と共に同じ範囲の散乱強度が増加しており、放電時には共連続構造が生成傾向にあることを示していると思われる。しかしながら薄膜のみで測定した場合と比較してラミセルをサンプルとした場合、ラミセルを構成する部材の散乱や吸収などの影響が大きく、薄膜内の共連続構造由来の散乱ピークの位置などを明確に確認できない結果となり、充放電に伴うナノ構造サイズの変化の詳細の確認までには至らなかった。

## 5. 今後の課題

通常のラミネートタイプのセルにおいても充放電に伴う構造の変化の傾向は確認できたものの、その変化はわずかであり明確なピークとしてまでは確認できず、構造のサイズ変化など定量的な議論が可能なデータの取得にまでは至らなかった。これはサンプルの薄膜からの散乱強度が弱くラミセル部材の散乱などの影響を大きく受けてしまうことが要因であると考えられる。今後、混合薄膜の充放電に伴うナノ構造を in-situ SAXS 測定でとらえるためには測定セルの構造の再検討など混合薄膜由来の散乱以外の影響を出来る限り抑えるための何らかの対策が必要であると考えられる。

## 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 薄膜、コンバージョン反応、X 線小角散乱法

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)~~