

(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構造およびそのサイクルに伴う変化について小角 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ものと考えられる。またサイクルに伴いこのピークは低角側にシフトしていることから FeF₂ におけるナノ構造のサイクル変化と同様に混合薄膜のナノ構造は充放電サイクルに伴い粗大化しているものと考えられる。

(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 FeF₂. The peak position increase with cycle, indicating that the size of Fe-LiF nano structure increase with cycle.

2. 背景と目的

フッ化鉄 (FeF₂、FeF₃) はコンバージョン反応を利用することで多電子反応による充放電となるため従来の正極材料よりも大容量化が可能である。しかしながら構成元素に Li を含んでいないため対極(負極)側に Li 金属などの Li を含んだ負極材料が必要となるが、負極としての Li 金属は安全性など実用化には多くの課題がある。そのため炭素負極など Li を含まない従来型の負極材料との組合せが可能な Li 含有コンバージョン系正極が求められているが、その一つとしてコンバージョン反応(放電反応)生成物を正極材料として利用するものがある。フッ化鉄を例にとると、フッ化鉄は放電反応により金属 Fe と LiF が生成されるとされているが、この Fe と LiF の混合物を正極材料として利用しようというものである。これまでの研究から Fe と LiF の混合物を正極材料として利用するにはナノレベルでの混合が必要であるとされている。そこで我々はナノレベルでの混合を実現する方法として共蒸着法に注目し、作製した Fe : LiF = 1 : 1 混合薄膜が充放電可能であることやこの混合薄膜の充放電メカニズムが FeF₂ のものと類似していることなどを見出してきた。

しかしながらコンバージョン反応を利用した電極材料に共通した問題としてサイクル特性の悪さがあり、Fe-LiF 混合薄膜の場合も 10 サイクル程度で容量の急激な劣化が見られる。このようなサイクルに伴う容量劣化の要因の一つにナノサイズ金属 Fe の粗大化などが指摘されていることから、コンバージョン反応により形成されるナノ構造やその形成メカニズムを解明することは充放電特性の

改善の上で重要なものとなっている。

我々はこれまでにフッ化鉄系のコンバージョン反応に伴うナノ構造について小角X線散乱 (SAXS) を用いて評価できることや FeF_2 電極のナノ構造がサイクルに伴い粗大化していくことなどを確認している。また Fe-LiF 混合薄膜の場合においても同様に SAXS を用いたナノ構造評価が可能であることを見出している。

本件では SAXS 測定より Fe-LiF 混合薄膜の充放電前後のナノ構造とその変化やサイクル劣化との関連性についてより詳細な検討を行った。

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、リチウム箔を対極に、電解液には有機電解液もしくはイオン液体を用いセルを作製し充放電を行った後、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。

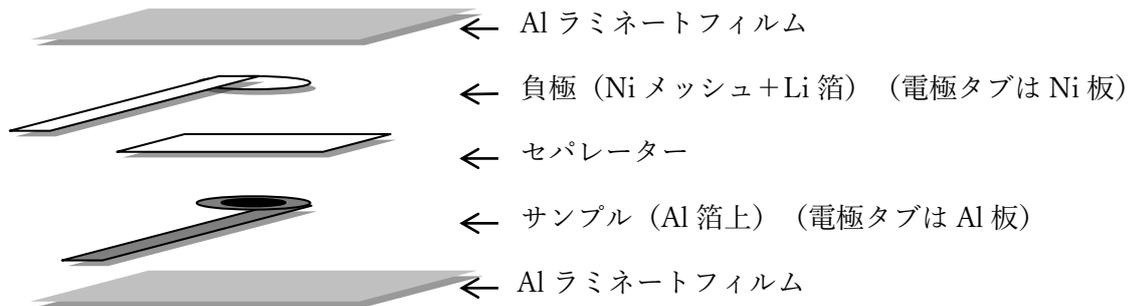


図3-1 サンプル (アルミラミセル) 構造の概略図

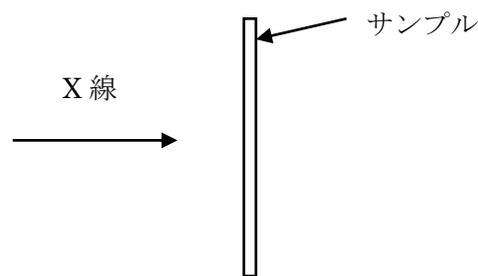


図3-2 SAXS測定レイアウト概略図

4. 実験結果と考察

有機電解液を用いて 25°C にて充放電させた場合は 10 サイクル程度で容量の急激な劣化が見られたのに対し、イオン液体を用いて 90°C で充放電させた場合では 10 サイクルを超えてもなお安定的に充放電可能であることが確認された。このように有機電解液とイオン液体を電解質として用いた場合に安定したサイクル特性が得られた原因としてナノ Fe 相のサイズの粗大化がイオン液体を用いることで抑制された可能性が考えられたため、有機電解液、イオン液体それぞれで充放電した際のナノ構造サイズのサイクルに伴う変化について SAXS 測定を用いて比較を行った。

図 4-1 は充放電前及び有機電解液での充放電後の各サイクルの Fe-LiF 混合薄膜の SAXS 測定結果である。充放電前のサンプルにおいて $q=1.5\sim 2.0 \text{ nm}^{-1}$ 付近においてピークを確認することができる。これは FeF_2 の放電後に見られるものと同じであり、 FeF_2 の放電後に形成される Fe と LiF 相のナノ構造と類似した構造が共蒸着法により形成されているものと考えられる。さらにこのピークはサイクルの進行に伴い低角側へ移動しており、これはサイクルに伴ってナノ構造が粗大化していることに対応しており、この点に関しても FeF_2 で見られたサイクルに伴いナノ構造が粗大化するという傾向との一致が見られた。

イオン液体にて充放電させた場合においても上記の有機電解液の場合と同様にサイクルに伴うナノ構造の粗大が見られたが、イオン液体で劣化せずに 50 サイクルまで安定的に充放電したサンプルのナノ構造サイズは、有機電解液を用い 10 サイクル程度で劣化した後のサンプルと比べより粗大化している結果となった。このことから、イオン液体を電解質とした場合に安定的なサイクル特性を示した理由がナノ構造の粗大化が抑制されたためであるとは言えず、少なくとも数十サイクルの範囲においてはサイクル特性へのナノ構造の粗大化の影響はほぼないものと考えることができる。

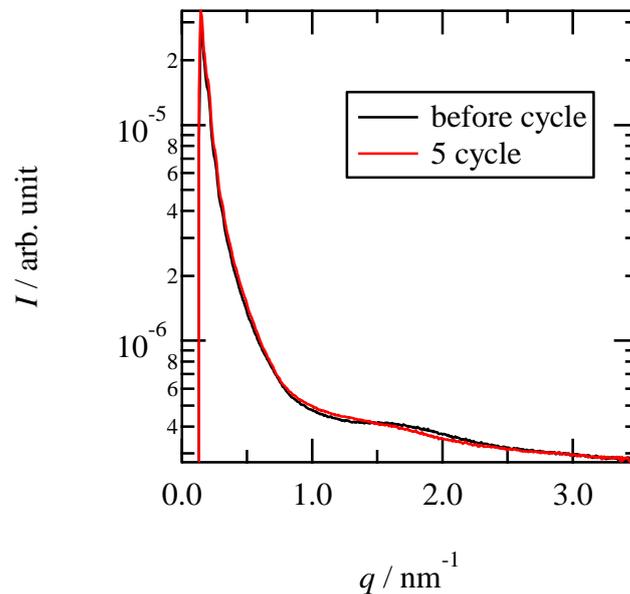


図 4-1 Fe-LiF 混合薄膜の充放電前および 5 サイクル後の SAXS 測定結果

5. 今後の課題

劣化との関連性は見られなかったものの、有機電解液とイオン液体とでは充放電後に得られるナノ構造サイズに違いが見られた。この要因として有機電解液での充放電は 25°Cで行っているのに対しイオン液体を用いた充放電では 90°Cと高温で行っていることから、イオン液体と有機電解液という電解質の違いの他に温度の違いによる可能性も考えられる。今後、ナノ構造の形成メカニズムを解明する上においてもナノ構造サイズと電解質の種類や充放電温度との関連性などを調べる必要がある。

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) |