

(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, 江口 勝也\*  
Hironobu HORI, Katsuya EGUCHI\*

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)

フッ化鉄は放電時にコンバージョン反応と呼ばれる反応により 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 Fe 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ほか、Wang らにより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 TEM 観察を元になされている<sup>1,2</sup>。一方で我々はこれまでにフッ化鉄の放電後サンプルのナノ構造について X 線小角散乱 (SAXS) 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。本研究では上記の放電時のナノ構造変化の in-situ での測定をめざし、まずは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。その結果放射光での測定を行えばラミセル状態での測定においても短期間で散乱パターンを得ることが可能であることが分かったことから、今後 in-situ での充放電-小角散乱同時測定を用いた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.<sup>1,2</sup> In our previous work, the small-angle X-ray Scattering (SAXS) pattern obtained from the discharged iron fluoride indicates 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 iron fluorides. The SAXS pattern from discharged iron fluoride cathodes in the pouch cell can be obtained by synchrotron radiation, with shorter measurement time and better signal than laboratory-type one. These results indicates SAXS may be a 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などの課題がある。この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ほか、Wang らにより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成メカニズムと、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の類似性が指摘されている<sup>1,2</sup>。コンバージョン反応に伴う Fe と LiF 相の相形

成と合金などの相分離構造形成メカニズムとの間に類似性が見られるのであれば、コンバージョン反応についても合金などの相分離同様に小角散乱法を用いたナノ構造の形態やサイズなどの定性・定量的な評価が可能であると推察される。実際、我々はこれまでに実験室レベルでの X 線小角散乱測定 (SAXS) において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サンプルにおいても得られることや、これらの SAXS の結果からナノ構造形態やそのサイズの変化を調べることが可能であることを見出している。

コンバージョン反応を利用した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可能な限り実用電池に近いセル形状での 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。しかしながらこれまでの実験室レベルの装置を用いた実験では充放電後の電池を解体し取り出した正極サンプルを用い長時間での測定をおこなっており、さらには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 に向けた予備的実験として通常のラミセルを測定試料として用いることで実験室系の装置よりも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、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{FeF}_2$  の各正極電極を用いた。 $\text{FeF}_3$  及び  $\text{FeF}_2$  については、活物質：アセチレンブラック (AB)：結着材 (PVdF 等) = 70:25:5 (wt%) にて Al 集電体上に塗布した塗布電極を正極として、またリチウム箔を対極とし、電解液に 1 M  $\text{LiPF}_6$  / EC:DMC = 1:1 (vol) を用いてセルを作製し充放電を行った。SAXS 測定については充放電後のセルをサンプルとしてビームライン BL11 にて 8 keV、カメラ長 114 cm で測定を行った。また比較の為、実験室系の装置 (NANOSTAR) を用い線源 Cu-K $\alpha$  (50 kV, 100 mA)、カメラ長 107 cm にて SAXS 測定を行った。

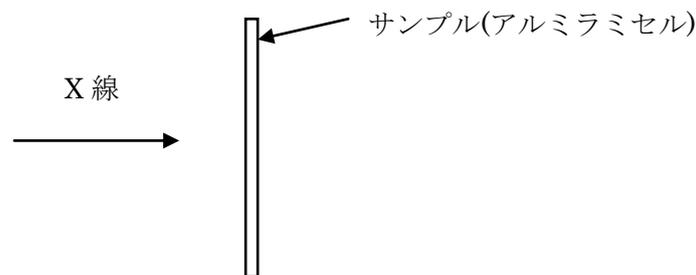


図3-1 SAXS測定レイアウト概略図

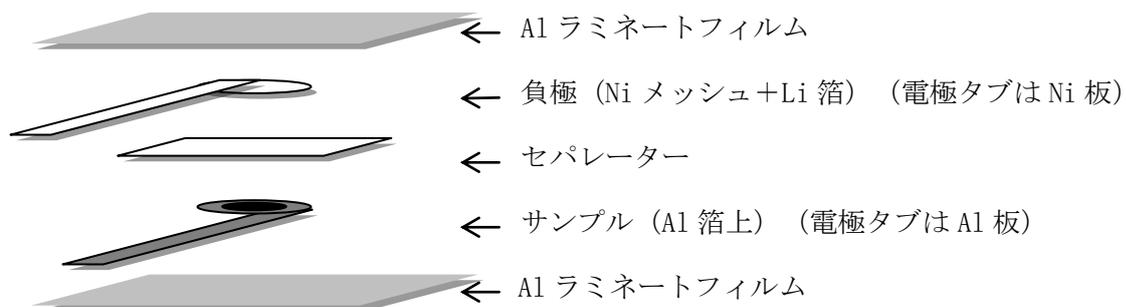


図3-2 サンプル (アルミラミセル) 構造の概略図

### 4. 実験結果と考察

図 4-1 は  $\text{FeF}_2$  塗布正極を用いたラミセルの放電後サンプルにおける SAXS 測定結果である。放射光を用いた場合と実験室系の Cu-K $\alpha$  線源を用いた場合のいずれにおいても  $2\theta$  が  $2^\circ$  から  $3^\circ$  にかけてピークを確認することができた。このピークは正極のみで測定した場合にも見られ、放電反応 (コンバージョン反応) に伴い形成された Fe 相と LiF 相の共連続構造由来のものと考えられる。このように塗布電極がラミセル内にある状態においても明確なピークを確認することが可能であることが確認できた。実験室系と放射光での測定結果を比較した場合、実験室系では短時間の積算による測定ではピーク位置などは確認できるものの S/N 比の悪いノイズの大きな測定結果となるのに対し、放射光の場合は、短時間の測定においても S/N 比の良いノイズの少ない測定結果となった。

これらのことより塗布電極の場合、実験室系、放射光いずれの場合においてもラミセル状態のままでの測定が可能であり、さらに放射光を用いた場合はより短時間での測定が可能であることから、充

放電過程のコンバージョン反応に伴い形成される Fe 相と LiF 相の相分離構造の時分割測定などを行うには放射光を線源に用いた測定がより適していることが分かった。

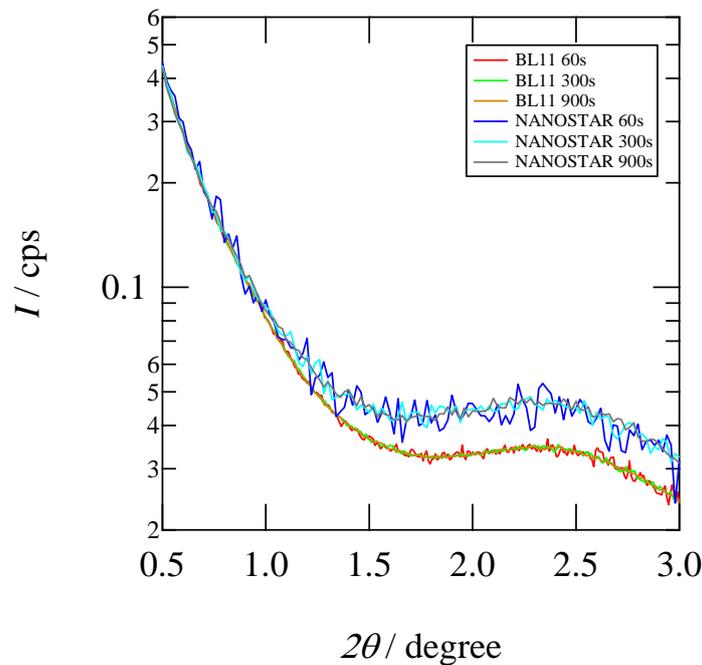


図 4-1 FeF<sub>2</sub> 正極を用いたラミセルサンプルの放電後の SAXS 測定結果。BL-11 が放射光、NANOSTAR が Cu-K $\alpha$  をそれぞれ線源に用いた結果で、各時間は測定積算時間。いずれの測定も同一セルにて測定したもの。

## 5. 今後の課題

塗布電極の場合、現状のセル形状でも通常の充放電条件での測定を行いながらの SAXS 同時測定が可能と考えられる。ただし充放電測定を安定的に測定する為には、セルの温度を 25°C 一定などの温度を安定させながら測定する必要がある、実際の in-situ 測定を行うには温度を一定に保持するホルダーなどを用意する必要があると考えられる。

## 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)

Conversion reaction、Iron fluoride、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) |