

令和 3 年 5 月 28 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01707

研究課題名(和文) 誘電体ナノ分極界面を利用した超高出力全固体リチウム二次電池の実現

研究課題名(英文) Development of all solid state Li ion battery with ultra high power density via incorporating dielectric nano interface

研究代表者

寺西 貴志 (Teranishi, Takashi)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：90598690

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：これまでに電解液系リチウムイオン電池(液系LIB)において、電極-電解質界面に最適な誘電体界面を導入することで、高速電荷移動が実現できることを見出した。本研究は、液系LIBで得た知見を全固体電池に適用させたものである。まず、液系LIBにおいて、界面における高速電荷移動経路と、関連する界面素反応を特定した。続いて、疑似全固体電池、硫化物系全固体電池に対して誘電体界面を導入し、それらの出力改善を試みた。液系LIBの知見をもとに、全固体電池界面の電荷移動機構に対する誘電体の効果について検証、考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、難燃性の無機固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池(全固体LIB)の開発が急速に進んでいる。全固体電池の最大の課題は、固体界面の高い電荷移動抵抗であり、この抵抗低減が今後、全固体LIBを社会実装していく上で必要不可欠となる。我々は、これまで従来液系LIBにおいて、誘電分極界面を介した新しい電荷輸送モデルを見出している。全固体LIBにおいても高速界面電荷移動が実現できれば、我が国の蓄電池学術分野に革新的な知見を与えることは間違いない。

研究成果の概要(英文)：We report fast charge transfer along the Li-ion pathway via incorporating an adequate dielectric layer at the electrolyte-electrode interface for the liquid electrolyte based lithium ion batteries (Conv. LIB). The dielectric interface was applied to the all solid state lithium ion batteries (ASS LIB). First, the fast Li transfer route and the involved elementary reactions at the interface were determined in the Conv. LIB. The dielectric interface was then utilized to the quasi-ASS LIB as well as sulfide based ASS LIB. The contribution of dielectric layer to ASS LIB interface was consequently interpreted by the experimental results obtained in Conv. LIB.

研究分野：誘電体セラミックス

キーワード：リチウムイオン電池 全固体電池 誘電体界面 界面電荷移動

1. 研究開始当初の背景

主として動作安全性の観点から、難燃性の無機固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池(以下、全固体 LIB)の開発が急速に進んでいる。特にハイブリッド自動車(HEV)や電気自動車(EV)に搭載可能な次世代車載蓄電池への展開を見据え、LIB 本来の高いエネルギー密度(～200Wh/kg)を維持しつつ、高速充放電特性、すなわち出力密度をキャパシタ並み(～2500W/kg)に改善した全固体電池の開発需要が高まっている。近年、硫化物系固体電解質 Li-Sn-Si-P-S において、有機電解液に匹敵する Li バルク導電率(1.1×10^{-2} S/cm)が報告されており[1]、電解質内部の Li 輸送抵抗は大幅に低減されつつある。一方、活物質—固体電解質界面においては、結晶接合面における Li 空乏層、すなわち空間電荷層の存在が報告されている[2]。この高抵抗層を通過する Li は著しく減速し、電池の出力特性を大きく律速する。言い換えれば、全固体 LIB の高出力化には界面電荷移動抵抗の劇的な低下が不可避ということになる。我々は、これまで従来型の液系 LIB において、誘電分極界面を介した新しい電荷輸送モデルを提案している。液系 LIB における高速電荷移動メカニズムを明らかにするとともに、最適な界面相を全固体 LIB に適用することで、早期社会実装の実現に向けて、全固体 LIB の出力特性を大きく改善しようと期待する。

2. 研究の目的

本研究は、まず従来型液系 LIB において、誘電体界面を介した高速電荷移動メカニズムを明らかにすることを第一目的とする。さらに、本知見を全固体電池に適用し、全固体 LIB における誘電体界面の効果について検証することを第二目的とした。

3. 研究の方法

(1) 液系 LIB における電池評価

活物質として汎用材料である LiCoO₂(LCO)を使用した。LCO に対して、ゾルゲル法などの液相反応法により各種誘電体界面を複合化した。従来液系 LIB において、対極 Li の 2032 型コインセルを用いて充放電試験を行った。充放電レートは 0.1C (1C=160 mA/g) から、各レート 5 サイクルずつ段階的に速度を引き上げていき、最終的に 100C の高速レートまで評価を行った。充放電試験の評価にあたり、複合体と導電助剤 (Acetylene Black), ポリマー(PVDF)を一定割合(7:2:1 wt%)で混合し、正極シートを作製した。電解質は 1mol/L LiPF₆とした。EC:DEC (3:7 v), DMC など種々の電解液を用いて評価した。

(2) 薄膜電池評価

液系 LIB におけるモデル実験として、パルスレーザー堆積法(PLD)を用いた正極薄膜電池評価を行った。正極は LCO, 担持誘電体は BaTiO₃(BTO)に固定とした。積層膜構造は 50nm BTO(001)/130nm LCO(104)/50nm SrRuO₃(100c)/SrTiO₃(100)とした。電池試験は(1)で記載した液系 LIB 系と同条件とした。

(3) 疑似全固体・硫化物系全固体電池評価

完全全固体電池評価の前に、疑似全固体電池を用いた検証実験を行った。粒径約 50nm の BTO ナノ粒子を LCO 表面に高分散状態で担持させた。固体電解質として非晶質 Li₃PO₄層を 0.75μm の厚さで RF スパッタ法により正極シート上に成膜した。セルは正極電荷移動が律速抵抗となる疑似全固体構造とした(図 1)。

続いて、硫化物系全固体電池を用いて誘電体界面の効果検証を行った。電解質には Li₃PS₄(LPS), 正極には LPS と BTO-LCO の複合正極(活物質:電解質=70:30 wt.), 負極は Li-In とした。液系 LIB 同様、段階的に充放電レートを増大させながら電池試験を行った。

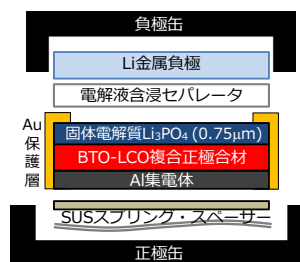


図 1 疑似全固体電池構造

4. 研究成果

(1) 液系 LIB を用いた界面高速電荷移動メカニズムの検証

まず、様々な誘電体界面と電解液溶媒の組み合わせで電池急速充放電試験を行った。結果、界面誘電体と電解液溶媒の比誘電率が近い時に、急速充放電特性が最も改善するという結果を得た(図 2)。さらに、NVT ensemble 法を用いた第一原理—分子動力学(DFT-MD)計算を行った。誘電体上への Li 溶媒和イオンの吸着エネルギー、および誘電体上における Li の脱溶媒和エネルギーが、活物質 LCO 上におけるそれらより大幅に低く、誘電体表面において反応がより進行しやすいことが分かった(図 3)。一連の検証実験から、Li イオンの高速電荷移動経路(放電時)を図 4 の通り推定した。界面誘電体と電解液溶媒の誘電率が同程度の時、(i)電解液を拡散した溶媒和 Li は、まず(ii)誘電体表面に吸着する。その後、(iii)同表面で脱溶媒和を起こし、(iv)誘電体表面での拡散を経て、(v)誘電体—活物質—電解質の三相界面(Triple Phase Interface, TPI)近傍に到着する。さらに、Li は(vi)最も近いインターカレーションサイトまで移動し、そこでの酸化還元反応を経

その後、(vii)活物質内にインターカレーションする、という経路を辿ることが推定された。

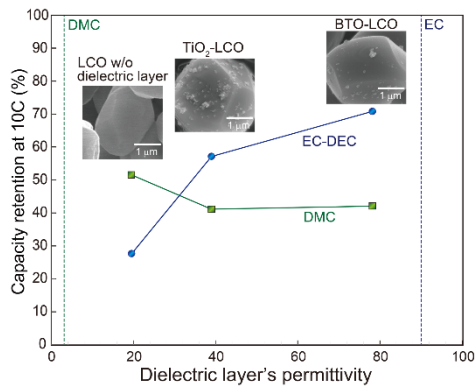


図2 各種電解液・誘電体の組み合わせによる電池特性

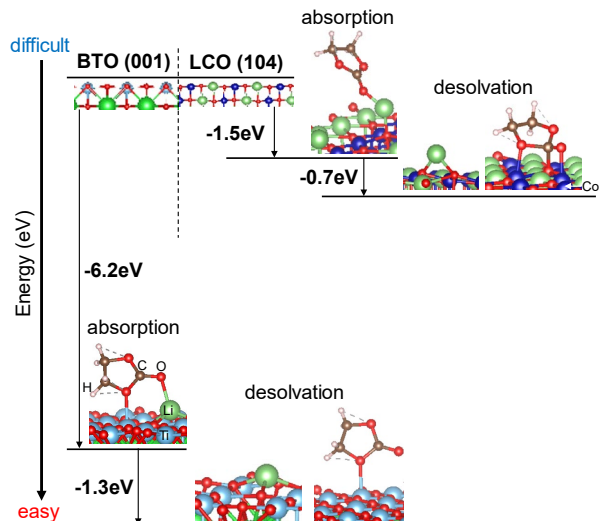


図3 DFT-MD 計算による界面素反応エネルギー

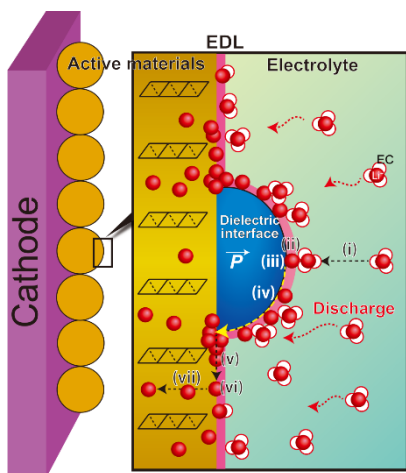


図4 液系 LIB における界面高速電荷移動経路

(2) TPI 密度制御による出力改善

研究成果 (1) において、TPI が Li 挿入脱離過程の活性起点であることが明らかとなった。このことから、TPI 密度を増大させることで、効果的に出力特性を改善できると考えた。ここでは、液系 LIB をベースとして、TPI 密度を効率的に増大させることで、更なる出力改善を目指した。ここで、TPI 密度は LCO 表面積 1mm² 中に含まれる TPI 長 (μm) と定義する。

図 5 は、PLD 法により成膜した BTO パターン電極における 50C (72 秒満充放電) 容量の TPI 密度依存性である。BTO 被覆率を 25% に固定として、TPI 密度のみ系統的に変化させた。結果、TPI 密度の増大に伴い、単調に 50C 高レート容量は改善した。このことは、(1) で推定した通り、TPI が Li 移動経路における活性起点であることを支持する結果である。TPI 密度を増大させることで、誘電体界面を介した高速電荷移動経路が増加し、出力特性を効果的に改善できることが分かった。

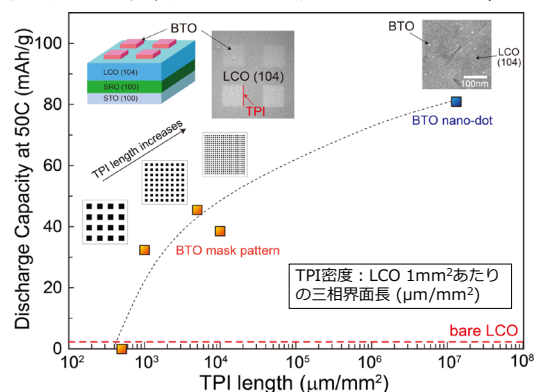


図5 PLD 法により作製した複合正極膜における 50C 容量の TPI 密度依存性

(3) 疑似全固体電池を用いた誘電体界面の効果検証

液系 LIB において最適化した添加量の BTO を LCO に担持させた複合正極を用いて、疑似全固体電池による効果検証を行った。レート特性の結果を図 6 に示す。最大電流レート 10C [1C=160mA/g(LCO), 6 分間満充放電] において、未処理 LCO は電気容量が全く得られていないのに対し、BTO 担持正極では同一レートで 50~60mAh/g の容量を維持していることが分かる。従来の液系 LIB に比べて全体的として特性は劣化しているものの、界面電荷移動律速である場合、誘電体界面が全固体 LIB の出力改善に対しても効果的である可能性が示された。

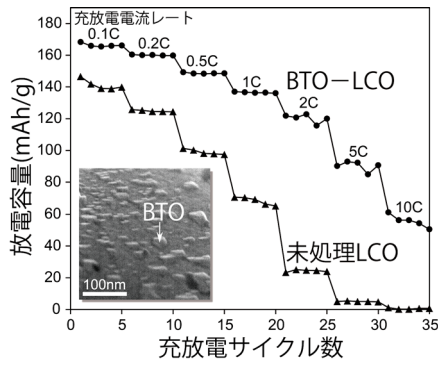


図6 疑似全固体電池におけるレート特性

(4) 誘電体界面を導入した硫化物系全固体電池の作製と評価

最後に、完全全固体電池として硫化物系 LIB を用いた誘電体の効果検証を行った. 図7に 0.064 mA/cm^2 10 サイクル目の充放電曲線(左)と、レート特性を示す(右). 0.13 mA/cm^2 までの低レート域では BTO 担持試料が未処理品に対して僅かに容量が大きい一方、劇的な改善とは言えず、 0.25 mA/cm^2 以上の高レートでは電池特性は逆転した. 今回の結果のみでは、誘電体界面による大幅なレート改善効果は確認されたとは言えなかった. 全固体電池においては、脱溶媒和反応は存在しないことから、誘電体界面が影響を与える素反応は表面吸着や固体表面拡散などに限定されると考えられる. 今後、薄膜電池などのモデル系での検証を進めるとともに、DFT-MD による固体界面の素反応エネルギー計算を行い、全固体電池における誘電体界面の効果見極めを行う.

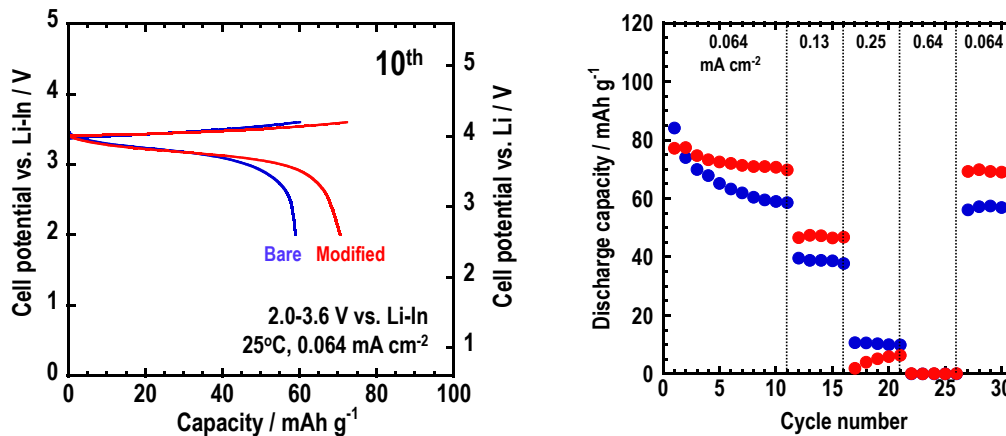


図7 10 サイクル目の充放電曲線(左)と、階段レート特性(右)

<引用文献>

- [1] Y. Sun, R. Kanno et al., *Chem. Mater.*, **29**, 5858 (2017).
- [2] J. Haruyama et al., *Chem. Mater.*, **26**, 4248 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|----------------------------|
| 1. 著者名 T. Teranishi, K. Kozai, S. Yasuhara, S. Yasui, N. Ishida, K. Ishida, M. Nakayama, A. Kishimoto | 4. 巻 494 |
| 2. 論文標題 Ultrafast charge transfer at the electrode-electrolyte interface via an artificial dielectric layer | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 J. Power Sources | 6. 最初と最後の頁 229710(1-8) |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jpowsour.2021.229710 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Z. Yang, S. Suzuki, N. Tanibata, H. Takeda, M. Nakayama, M. Karasuyama, I. Takeuchi | 4. 巻 1 |
| 2. 論文標題 Efficient Experimental Search for Discovering a Fast Li-Ion Conductor from a Perovskite-Type $\text{Li}_x\text{La}_{1-x}\text{NbO}_3$ (LLNO) Solid-State Electrolyte Using Bayesian Optimization | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C | 6. 最初と最後の頁 152-160 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.0c08887 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 N. Tanibata, M. Kato, S. Takimoto, H. Takeda, M. Nakayama, H. Sumi | 4. 巻 1 |
| 2. 論文標題 High Formability and Fast Lithium Diffusivity in Metastable Spinel Chloride for Rechargeable All-Solid-State Lithium-Ion Batteries | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Adv. Ener. & Sustain. Res. | 6. 最初と最後の頁 2000025(1-7) |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/aesr.202000025 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 R. Kobayashi, Y. Miyaji, K. Nakano, M. Nakayama | 4. 巻 8 |
| 2. 論文標題 High-throughput production of force-fields for solid-state electrolyte materials | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 APL Materials | 6. 最初と最後の頁 81111 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0015373 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 M. Harada, H. Takeda, S. Suzuki, K. Nakano, N. Tanibata, M. Nakayama, M. Karasuyama, I. Takeuchi | 4. 巻 8 |
| 2. 論文標題 Bayesian-optimization-guided experimental search of NASICON-type solid electrolytes for all-solidstate Li-ion batteries | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 J. Mater. Chem. A | 6. 最初と最後の頁 15103-15109 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ta04441e | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 N. Tanibata, S. Takimoto, K. Nakano, H. Takeda, M. Nakayama, H. Sumi | 4. 巻 2 |
| 2. 論文標題 Metastable Chloride Solid Electrolyte with High Formability for Rechargeable All-Solid-State Lithium Metal Batteries | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 ACS Materials Lett. | 6. 最初と最後の頁 880-886 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialslett.0c00127 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Z. Yang, R. Ward, N. Tanibata, H. Takeda, M. Nakayama, T. Asaka | 4. 巻 124 |
| 2. 論文標題 Arrangement in La1/3NbO3 Obtained by First-Principles Density Functional Theory with Cluster Expansion and Monte Carlo Simulation | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C | 6. 最初と最後の頁 9746-9754 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c01350 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------|
| 1. 著者名 K. Nakano, Y. Noda, N. Tanibata, H. Takeda, M. Nakayama, R. Kobayashi, I. Takeuchi | 4. 巻 8 |
| 2. 論文標題 Exhaustive and Informatics-Aided Search for Fast Li-Ion Conductor with NASICON-Type Structure Using Material Simulation and Bayesian Optimization | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 APL Materials | 6. 最初と最後の頁 41112 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0007414 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|----------------------|
| 1. 著者名 S. Yasuhara, S. Yasui, T. Teranishi, Y. Yoshikawa, T. Taniyama, M. Itoh | 4. 巻 441 |
| 2. 論文標題 The effect of relative permittivity of surface supporting materials for high-speed rechargeable LiCoO ₂ cathode film | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 J. Power Sources | 6. 最初と最後の頁 227194 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2019.227194 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|----------------------|
| 1. 著者名 S. Yasuhara, S. Yasui, T. Teranishi, Y. Yoshikawa, T. Taniyama, M. Itoh | 4. 巻 109 |
| 2. 論文標題 The effects of BaTiO ₃ nanodots density support on epitaxial LiCoO ₂ thin-film for high-speed rechargeability | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Electrochem. Commun. | 6. 最初と最後の頁 106604 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2019.106604 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 S. Yasuhara, S. Yasui, T. Teranishi, K. Chajima, Y. Yoshikawa, Y. Majima, T. Taniyama, M. Itoh | 4. 巻 19 |
| 2. 論文標題 Enhancement of Ultrahigh Rate Chargeability by Interfacial Nanodot BaTiO ₃ Treatment on LiCoO ₂ Cathode Thin Film Batteries | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Nano Lett. | 6. 最初と最後の頁 1688-1694 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.8b04690 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 9件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 寺西 貴志, 山中 亮治, 近藤 真矢, 岸本 昭, 三村 憲一, 加藤 一実, 安原 颯, 安井 伸太郎 |
| 2. 発表標題 誘電体を介したリチウムイオン電池界面の高速電荷移動 |
| 3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 寺西 貴志 |
| 2. 発表標題 誘電体ナノ粒子を利用したリチウムイオン電池の超高出力化 |
| 3. 学会等名 日本粉体工業技術協会計装測定分科会第40回計装測定講演会（招待講演） |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 寺西 貴志, 香西 海星, 岸本 昭 |
| 2. 発表標題 誘電体界面がLiイオン電池の電荷移動素反応に与える効果 |
| 3. 学会等名 セラミックス協会第33回秋季シンポジウム |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 寺西 貴志 |
| 2. 発表標題 電磁波焼結による電極-固体電解質界面の形成と分析 |
| 3. 学会等名 第7回電池材料解析ワークショップ（招待講演） |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Takashi TERANISHI, Ryoji YAMANAKA, Kaisei KOZAI, Akira KISHIMOTO |
| 2. 発表標題 Artificial dielectric SEI for Li ion battery with high power density |
| 3. 学会等名 OptoX Nano 2019（招待講演）（国際学会） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takashi TERANISHI, Kaisei KOZAI, Sou YASUHARA, Shintaro YASUI, Akira KISHIMOTO, Mitsuru ITOH |
| 2. 発表標題 Dielectric Layer Coating onto Electrode Materials for Li Batteries with Ultrahigh Power Density |
| 3. 学会等名 JK-ceramics 36 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takashi Teranishi, Yumi Yoshikawa, Kaisei Kozai, Akira Kishimoto |
| 2. 発表標題 Artificial Dielectric Interfaces for Lithium Ion Battery with Ultrahigh Power Density |
| 3. 学会等名 19th US-Japan seminar (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takashi Teranishi, Yumi Yoshikawa, Akira Kishimoto |
| 2. 発表標題 Artificial Dielectric Interface for Li Ion Battery with Ultrahigh Rate Capability |
| 3. 学会等名 ICMAT 2019 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Takashi Teranishi, Sou Yasuhara, Shintaro Yasui, Kaisei Kozai, Ryoji Yamanaka, Mitsuru Itoh, Akira Kishimoto |
| 2. 発表標題 Dielectric Interface for Li Ion Battery with Ultrahigh Rate Capability |
| 3. 学会等名 PACRIM13 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 寺西貴志 |
| 2. 発表標題 Artificial dielectric interface for Li battery with ultrahigh rate capability |
| 3. 学会等名 iCAMP2018 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 寺西貴志 |
| 2. 発表標題 Dielectric Interface for Ultrahigh Rate Lithium Ion Batteries |
| 3. 学会等名 JCFMA10 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 猪原匡洸 |
| 2. 発表標題 疑似全固体電池を用いた誘電体界面の効果検証 |
| 3. 学会等名 強的秩序とその操作に関わる研究グループ第8回研究会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 寺西貴志 |
| 2. 発表標題 Dielectric Interface for Ultrahigh Rate Lithium Batteries |
| 3. 学会等名 EMRS 2018 Spring (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 猪原匡洸 |
| 2. 発表標題 Dielectric SEI for All Solid State Lithium Ion Battery with High Power Density |
| 3. 学会等名 IFAAP 2018 (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|--|---|----|
| 研究分担者 | 中山 将伸 (Nakayama Masanobu) (10401530) | 名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授 (13903) | |
| 研究分担者 | 秋本 順二 (Akimoto Junji) (20356348) | 国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究チーム長 (82626) | |
| 研究分担者 | 岸本 昭 (Kishimoto Akira) (30211874) | 岡山大学・自然科学研究科・教授 (15301) | |
| 研究分担者 | 安井 伸太郎 (Yasui Shintaro) (40616687) | 東京工業大学・科学技術創成研究院・助教 (12608) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|