

# 中性子回折法によるバナジウム系負極材料のリチウム脱挿入メカニズム解析

(有)ケー・アンド・ダブル 直井 和子

## 1. Introduction

本課題は、申請者らが合成に成功した、蓄電デバイス(リチウムイオン電池ないしハイブリッドキャパシタ)用途の新規負極材料、異原子価固溶型  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (LVMO,  $0 < x < 1$ ,  $\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}$  etc...)の充放電メカニズム解析を目的とする。LVO は、理論容量  $394 \text{ mAh g}^{-1}$  を持つ負極材料であり、その平均反応電位は  $0.9 \text{ V vs. Li/Li}^+$  と、すでに実用化された負極材料である  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO,  $1.55 \text{ V vs. Li/Li}^+$ ) および graphite ( $0.2\text{--}0.05 \text{ V vs. Li/Li}^+$ ) のちょうど中間点に位置する材料である。LTO よりも電位が低い点から、より高エネルギー密度化が期待でき、また graphite ほど電位が低すぎないため(リチウム金属析出の危険性がないため)安全性が担保された負極材料として、着目されている。アルミニウムとリチウムの合金化する電位以上での反応電位制御( $0.4 \text{ V vs. Li/Li}^+$  以上)も可能であることから、アルミニウム集電体の適用によるセルの軽量化が可能となる。さらに 3000-5000 サイクル以上の充放電サイクルが報告されており、長期充放電サイクル特性も期待できることから、特にサイクルが重視されるハイブリッドキャパシタ材料としての利用も期待できる。一方、これまで申請者らが中心に行ってきた  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  の反応メカニズム解析によって、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  をキャパシタ負極材料として利用するためには、電気化学的ないしメカノケミカル的に「活性化」を行い、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  結晶中の Li と V のランダム配列(cation-disorder)および配位状態変化(cation-shift)という2つの変化が必要である事が明らかとなっている。今回申請者らが着目する異原子価固溶型 LVMO は、前述の活性化 LVO に類似した充放電挙動を示すことが確認されているが、本材料に関する負極材料としての報告は現時点で一報のみ(C. Liao *et al.*, *Adv. Mater. Energy*, 2018)であり、またその内容も電気化学特性のみに特化したものである。そのため、本材料について、変化や構造価数変化を含んだ詳細な充放電メカニズムは現在も明らかとなっていない。近年解明された活性化 LVO の反応メカニズムと比較することで、LVO への Li 脱挿入の高速化(固溶反応化)に関する知見を得ることができる。この反応メカニズムが明らかになる事で、LVMO のキャパシタ材料としての応用のみならず、LVO や LVMO に類似した構造を取る材料 ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$  やポリアニオン系:  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ) の解析に応用可能であり、高速充放電可能なリチウムイオン電池用電極材料や固体電解質開発等へのさらなる広がりが期待できる。蓄電デバイス(リチウムイオン電池ないしハイブリッドキャパシタ)用途の負極材料  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  の高性能化に向けて、申請者らが新規合成した異原子価固溶型  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (LVMO,  $0 < x < 1$ ,  $\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}$  etc...)の結晶構造解析・充放電メカニズム解析を目的とする。特に、in situ 測定によるリチウム脱挿入時の構造変化解析を一つの最終的な目標として設定しており、本課題申請中では、in situ 測定条件の確立を短期的目的としている。

## 2. Experiment

In situ 測定用にラミネート型のセルを作製し、BL20(IMATERIA)にて中性子回折の測定を行った。活物質として  $\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$  (LVSiO)を選定し、LVSiO 粉末と多層カーボンナノチューブを 60:40 in wt% で混合した複合粉末と、ポリフッ化ビニリデンを 90:10 in wt% で混合し Cu 集電体に塗工したものを電極として用いた。また、Li 電極ないし黒鉛電極を対極として、ガラス繊維をセパレータとして使用した。電解液には  $1.0 \text{ M LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}(1:1 \text{ in vol.})$  を用いた。得られた回折パターンより、結晶構造解析ソフト Z-Rietveld を用いて解析を行った。

### 3. Results

Figure 1 に粉末 LVSiO、ならびに代表的なサンプルとして充放電を想定した *in situ* graphite/ LVSiO セルの中性子回折パターンを示す。粉末 LVSiO では  $d = 0.5 - 5 \text{ \AA}$  の範囲で明確に確認できた LVSiO の回折ピークが、*in situ* graphite/ LVSiO セルの回折パターンでは、部材の回折ピーク強度にほぼ隠れてしまっていることがわかる。 $d = 3.4 \text{ \AA}$  付近に、僅かに 221 ないし 411 ピークの回折ピークが確認できるのみであり、他条件のセルにおいても、ほとんど代わり映えないデータとなった。このため、現時点で充放電を行ったとしても回折ピークの変化を追える段階ではないと判断した。今後、LVSiO の回折強度を劇的に向上させるセルを構築する必要がある。

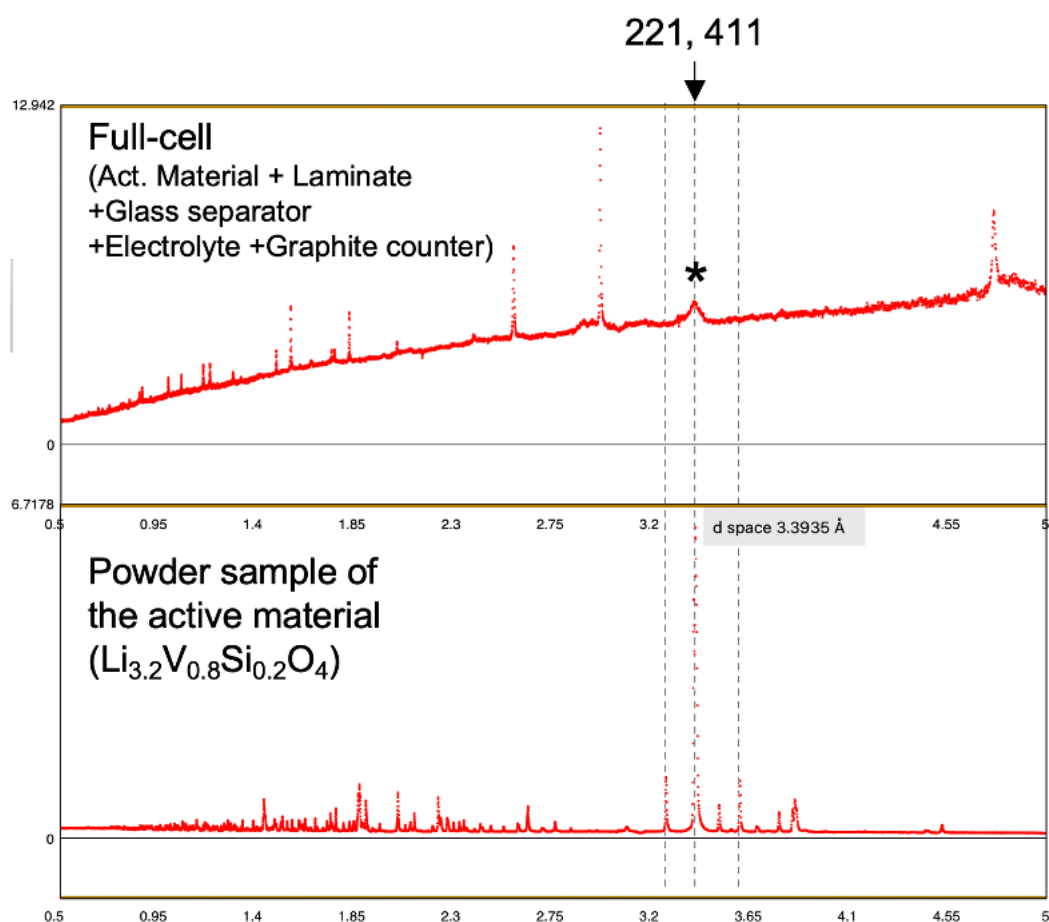


Figure. 1 *in situ* graphite/ LVSiO セルおよび LVSiO 粉末の中性子回折パターン.

### 4. Conclusion

上記のとおり、本申請における測定結果から、現状の *in situ* セルの構成では、Li<sup>+</sup>脱挿入に伴う回折ピークの変化を追従し解析することは不可能であると結論づけられた。今後は、各部材の構成を検討し、特に塗工電極厚みすなわち集電体上の活物質重量を増加させることや、集電体として Cu 箔ではなく、Cu メッシュを採用し透過率を向上させること、などが検討事項として挙げられる。