

 MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 2017/6/15
課題番号(Project No.) 2017AM0005 実験課題名(Title of experiment) 中性子回折法によるリチウムイオン電池用バナジウム系電極材料の充放電メカニズム解明 実験責任者名(Name of principal investigator) Wako Naoi 所属(Affiliation) K & W Inc., Division of Arts and Sciences	装置責任者(Name of responsible person) Wako Naoi 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA/BL20 実施日(Date of Experiment) 2017/4/14

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

<p>1. 実験目的(Objectives of experiment)</p> <p>リチウムインサージョン系負極材料である Li_3VO_4 (LVO) は、理論上 2 電子反応で 394 mAh g^{-1} の容量を発現し、主に $1.0\text{-}0.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ の反応電位を有するため、リチウム析出の危険性がなく、安全性を担保しつつ、ハイブリッドキャパシタのエネルギー密度の向上が期待できる。一方で、LVO 自体がリチウムイオン電池用負極としては比較的新しい材料であり、その反応メカニズムは完全解明には至っていない。これまでに電気化学活性過程(0.7 V 以下の反応電位を含んだ充放電: 例えば $0.1\text{-}2.5\text{V}$ 間での充放電)を経ることで、出発物質である LVO が活性化され、結晶構造が変化した活性化 LVO に変化して、可逆な充放電が可能となる事が明らかとなっている。本課題は、電気化学活性化による生成物 A 及び B に対する中性子回折を実施することで、バナジン酸リチウムの反応メカニズム解明に取り組んだ。</p>

<p>2. 試料及び実験方法</p> <p>Sample(s), chemical compositions and experimental procedure</p> <p>2.1 試料 (sample(s))</p> <ul style="list-style-type: none"> バナジン酸リチウム/多層カーボンナノチューブ複合体 充放電後サンプル A : バナジン酸リチウム/多層カーボンナノチューブ複合体 充放電後サンプル B : バナジン酸リチウム/多層カーボンナノチューブ複合体 <p>計 3 点</p> <p>2.2 実験方法(Experimental procedure)</p> <p>準備した上記の複合体粉末をグローブボックス内で直径 6mm のバナジウム製標準試料セルに封印し、室温にて粉末中性子回折(周波数:25 Hz, 出力:150 kW)を実施した。</p>

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

Fig.1 に Li_3VO_4 / MWCNT 複合体および充放電後サンプル Phase A 及び Phase B の粉末中性子回折パターンを示す。それぞれにパターンから充放電前の Li_3VO_4 に由来するピークが確認される。さらに、充放電後のサンプル A および B においては、充放電前の複合体には見られなかったいくつかのピークが見られる。しかしながら、回折データの SN 比が小さく、各ピークを用いた結晶構造解析を行うことは困難であった。要因としては、用いている出発物質自体がナノサイズでありピークがブロードになっていること、ナノカーボンを用いていることに由来していると考えられる。また電気化学活性化(充放電を行うため)させたサンプルを得るために電池セル構築、解体、洗浄などの工程を経ており、サンプル量を十分に確保出来ていなかったため、ピーク強度を十分に得ることが出来ず、解析が困難であったと言わざるを得ない。今後、合成手法の検討などを行い、充放電後サンプルの十分量の確保を行い、より精度よく中性子回折の実施を目指す。

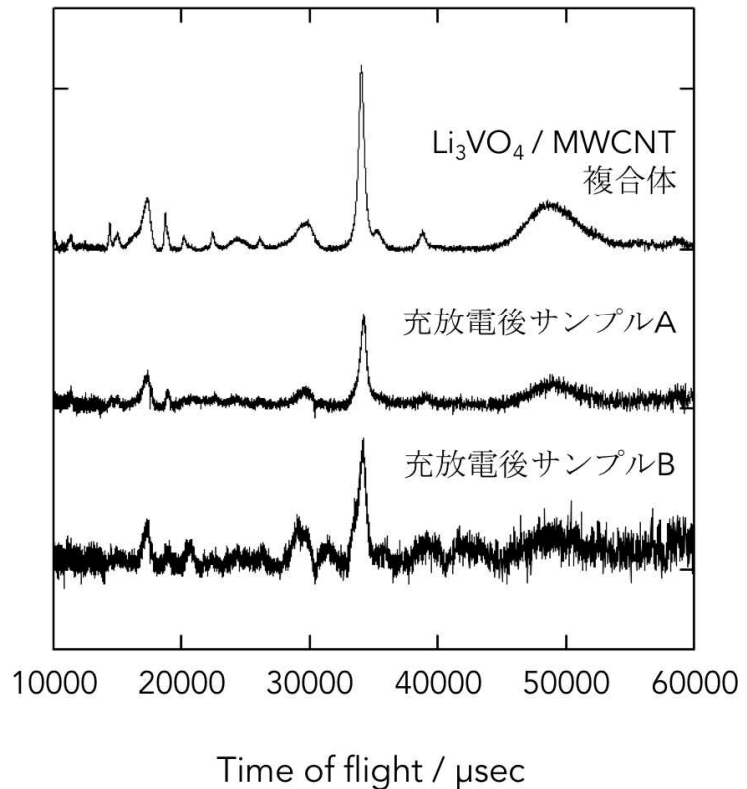


Fig. 1 Li_3VO_4 / MWCNT の粉末中性子回折パターン

4. 結論(Conclusions)

Li_3VO_4 / MWCNT 複合体および充放電後サンプル Phase A 及び Phase B の粉末中性子回折を行った。充放電後のサンプル A および B において、充放電前の複合体には見られなかったピークが確認された一方、SN 比の小ささから結晶構造解析には至らなかった。今後サンプルの再調整を行い、結晶構造解析に十分な回折パターンを得ることで、解析を進める予定である。