

中性子回折法による活性化バナジウム系電極材料の結晶構造解析 II

(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、直接合成した活性化 Li_3VO_4 (活性化 LVO と称する)の結晶構造解析を目的とする。LVO は、理論容量 394 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 (H. Li *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 3(4), 428-432 (2013))、その反応メカニズムは完全解明には至っていない。

これまで申請者らの研究により、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。また活性化 LVO の X 線回折解析より、この結晶構造変化が、 Li^+ と V^{5+} のカチオン配列が無秩序化する”cation-disordering”によって引き起こされる可能性を示した。これを受け、本申請に先立ち、申請者らは、すでに課題番号 2017AM0005: 「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」において、MLF での測定を行っている。より詳細な活性化 LVO の結晶構造解明のためには、一般的な XRD 測定による重元素の解析だけではなく、リチウムなどの軽元素の原子配置から構造決定することが必要不可欠であり、リチウムの原子配置の観察に最も有効な中性子回折が最も有効なためである。しかしながら、電気化学活性化を効率的に行うためには、LVO のナノ粒子化およびナノカーボン(ここでは多層 CNT)との複合体が必要であるため複合体中の LVO ピーク強度の弱いサンプルを持ち要らざるを得なかった。また電気化学活性化のための充放電を行うために電池セルを組む必要があり、詳細な解析を行うために十分なピーク強度を確保するためのサンプル量の確保が困難であった。

Li_3VO_4 の高性能化に向けて、 Li^+ 吸蔵数、及びその吸蔵メカニズム、初期サイクルにのみ起こる不可逆的な反応などの反応メカニズムを明らかにする必要がある。特に活性化後に現れる新規結晶構造(活性化 LVO)の決定は、反応メカニズムの全体像を紐解く上で重要となる。一方、XRD 測定を用いた軽元素以外の結晶構造解析においては、構造決定においての情報が十分では無く、活性化 LVO の構造は完全に把握出来ていない。本実験においては、これらの課題を解決するために、リチウムなどの軽元素の回折情報が得られる中性子を用いて、結晶構造解析を行うことを目的とした。今回は 2017AM0032 に引き続き、粉末中性子回折解析を行い、活性化 LVO の結晶構造の解明を試みた。

2. Experiment

事前に作製した粉末状サンプルを持ち込み、バナジウム製サンプルホルダーに封入し、中性子回折の測定を行った。空気中で不安定なサンプルの測定においては、アルゴンガスで満たされた不活性雰囲気下グローブボックス内で、バナジウム製サンプルホルダー内へのサンプル封入を行った上で、中性子回

折の測定を行った。測定条件は、周波数 25 Hz, 出力 150 kW でダブルフレーム モードとした。

3. Results

本実験では、別途測定した粉末 X 線回折結果と今回の粉末中性子線回折の結果を組み合わせることで、活性化 LVO の酸素・バナジウム・リチウムの原子位置を決定し、結晶構造を同定した。Fig.1 および Table.1 に中性子線回折の結果と得られた格子定数と原子位置を示した。本解析により得られた Li のサイト位置が、X 線回折から得られたリートベルト解析の結果と良好な一致を示したことから、Li と V が同じサイトに占有されていること、すなわち Cation-Disordered LVO となっていることが示唆された。

なお、Cation-Disordered 構造

の初期構造モデルとしては、カチオン配列が消失したことで、実質 1 つのカチオンと 1 つのアニオンで構成されるウルツ鉱(ZnS)と同様な構造のイオン結晶としてみるができるため、空間群は $P6_3mc$ (ZnS と同形) を用いて精密化を行った。リートベルト解析の結果から得られた結晶のモデル図を Fig.1 に示した。

Cation-disordered-LVO は、酸化物イオンが hcp の骨格構造をとっており、酸化物イオンが形成する六面体サイト(二つの四面体を面共有したサイト)にカチオン種で

ある Li と V がランダムに配列した Cation-Disordered 構造をとることが示唆された。また六方晶で空間群は $P6_3mc$ でありウルツ鉱と同じ構造であった。

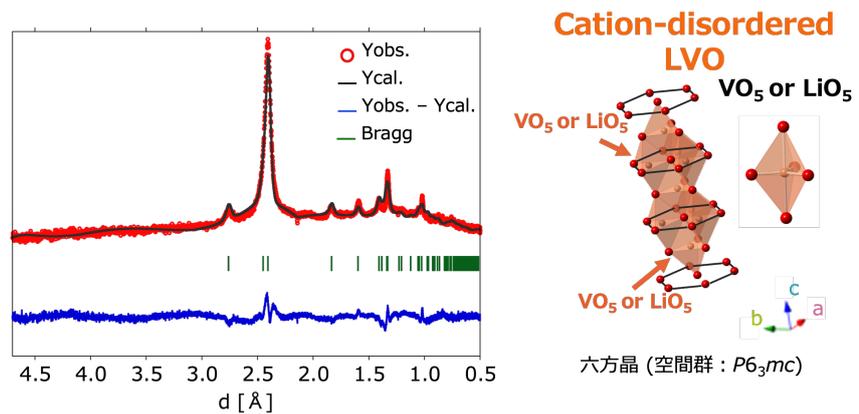


Fig. 1 Cation-disordered Li_3VO_4 の粉末中性子回折パターン

Table 1. Cation-disordered Li_3VO_4 のリートベルト解析結果

Space group	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$			
$P6_3mc$	3.1748(2)	3.1748(2)	4.9131(8)	42.88(6)			
Atom	Symbol	Wyckoff sites	x/a	y/b	z/c	B_{iso}	Occupancy
Li	Li^+	2b	0.333(3)	0.666(6)	-0.1404(6)	1.00(3)	0.75(1)
O	O^{2-}	2b	0.333(3)	0.666(6)	0.3866(6)	1.00(8)	1.000(2)
$R_{\text{wp}} = 4.3$ $R_p = 3.3$ $R_e = 1.6$ $\chi^2 = 7.43$							

4. Conclusion

活性化 LVO の粉末中性子回折を行うことで、XRD 測定では得られない Li の情報を得ることができ、Li と V が同じサイトに占有されている、すなわち cation-disorder 構造を取っていることがわかった。今回の解析結果に加え、物性解析と電気化学試験を組み合わせることで、出力特性向上の要因を明らかにしていく。