

# 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 2

(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,  $0 < x < 1$ ,  $\text{M} = \text{Si}$  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:  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ) 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,  $0 < x < 1$ ,  $\text{M} = \text{Si}$  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。本課題申請に先立ち、課題番号[2019AM0023]において、実際の充放電条件に基づいた in situ 測定セルを作製し測定を行ったが、試料ピークを確認するに至らなかった。この結果に基づき、本申請では in situ 測定セル中の各部材が中性子測定に与える影響の検証を行い、in situ 測定セルの改良に繋げる。

## 2. Experiment

活物質として  $\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$  (LVSiO)を選定した。課題番号[2019AM0023]における結果(金属リチウムを用いた Li ハーフセルでは望んだ結果が得られなかった)を踏まえ、対極、ラミネート部材、セパレータ、集電体、電極材料がそれぞれ異なる in situ ラミネート型セルを作製し、BL20(IMATERIA)にて中性子回折の測定を行った。塗工電極の構成部材・材料比(活物質・導電助剤・バインダー)は[2019AM0023]と基本同じ条件とした。

### 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(ラミネートのみ、ラミネート+ガラスセパレータ、ラミネート+電解液)の中性子回折パターンを示す。本測定では、前申請課題 [2019AM0023]における測定結果を参考に、得られる LVSiO の強度比をできるだけ向上させるために、Cu 箔

よりも透過性の高い集電体として Cu メッシュを選択し、LVSiO の電極厚みも 2 倍以上として塗工電極を作製した。前課題測定では、 $d = 3.4 \text{ \AA}$  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った。本課題の測定では、結論としていずれの条件においても、前課題同様に 221 ないし 411 ピーク( $d = 3.4 \text{ \AA}$  付近)の回折ピークが確認できるのみであり、前課題からの大幅な改善は得られなかった。また、充放電を試みたものの、LVSiO ピークのシフトも特に観測できず、ピークの強度が低い点が大きな課題として残った。一方で、一番シンプルな in situ セル構成条件(= LVSiO 電極をラミネートで封止したもの)においても、回折ピーク強度が十分でないこともわかった。本測定で使用したラミネート部材は、XAFS 等の測定に最適化されたものであった。そのため、中性子測定用に材料自体を再検討することが今後の課題として挙げられる。

### 4. Conclusion

前課題に引き続き、in situ セルにおいて LVSiO の中性子回折ピークを十分な強度で測定するまでには至らなかった。一方で、セルの封止に用いるラミネート部材そのものの再検討が必要であるという、今後につながる重要な示唆も得られた。

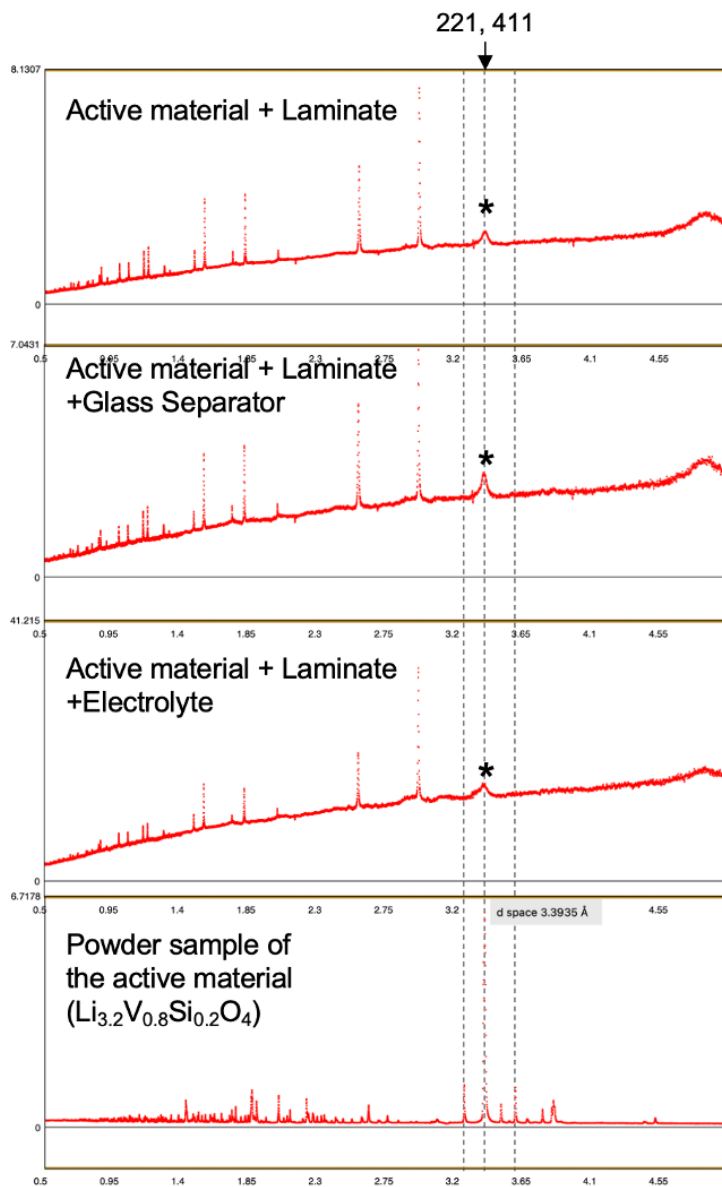


Figure 1. 異なる部材の組み合わせの in situ LVSiO セル(ラミネートのみ、ラミネート+ガラスセパレータ、ラミネート+電解液)および LVSiO 粉末の中性子回折パターン。