

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

(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。

今回、申請者らは、電気化学活性過程を経ず、活性化 LVO の直接合成に新たに成功した。この活性化 LVO 粉末に含有されているのは、活性化 LVO 単体であり、余計なナノカーボンを含まない。さらに活性化のために電池セルを組む必要がないため、測定必要量(1 g 以上)のサンプル量確保が可能となった。これにより、活性化 LVO の構造解析が格段に進むと考えている。また、この直接合成した活性化 LVO を、電気化学活性化 LVO と比較したところ、さらに電気化学特性が向上した結果も得られた。これまでに活性化 LVO を直接合成したという報告はなく(LVO の活性化についても申請者らの研究が初である。現在論文執筆中)、新規負極材料としても解析を行う意義が高いと考えている。

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

本実験では活性化、すなわち、cation-disorder 化をメカニカルミリングによって進行させた。Fig.1 に Li_3VO_4 cation order(黄), MCD-12hrs(緑), MCD_24hrs(赤)の粉末中性子回折パターン(左)および X線回折パターン(右)を示す。24h のボールミルにより、XRD では観測できない Li の配列も V と同様に、 $d > 3.3 \text{ \AA}$ に存在する Li と V のスタッキングに由来する秩序性が消失したことが強調される。24h ボールミル処理をした MCD_24hrs の中性子パターンを用いて、Li と O のみを精密化したところ、*Chem Mater.* (P. Rozier, E. Iwama, W. Naoi, *et al.* 2019)で示した活性化 LVO の構造モデルと同様の、空間群

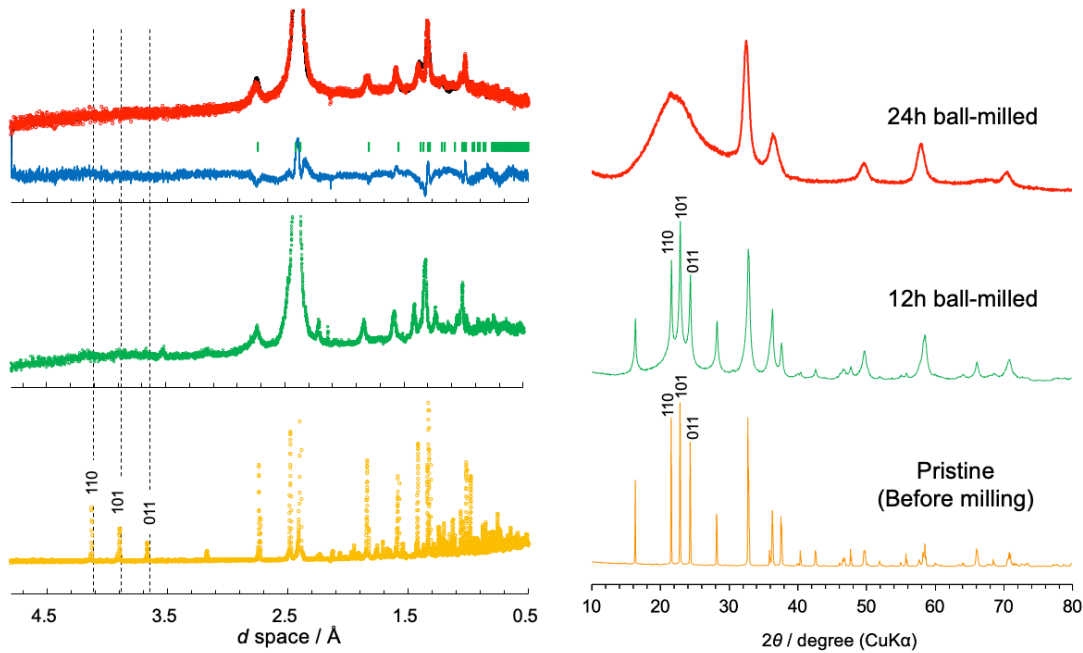


Figure. 1 Li_3VO_4 cation order(黄), MCD-12hrs(緑), MCD_24hrs(赤)の粉末中性子回折パターン(左)および X線回折パターン(右).

$P6_3mc$ を有する、cation-disorder モデルで良好にフィティングできた。この事実は、メカニカルミリングによって Li_3VO_4 を cation-disorder 化できることを示唆する。得られたデータから導き出された結晶構造モデル(Fig.2)も、本来バナジウムのみが占有するサイトに Li が存在することを示し、cation-disorder 化を支持する結果となった。

4. Conclusion

粉末中性子回折パターンの解析から、Li と O の酸素位置を同定することに成功し、活性化、すなわち、cation-disorder 化していることが示唆された。一方で、より精密な構造同定には X線回折結果との複合的な解析が不可欠であり、また本構造変化が常に同一の結果であることを今後別サンプルで追試する必要がある。

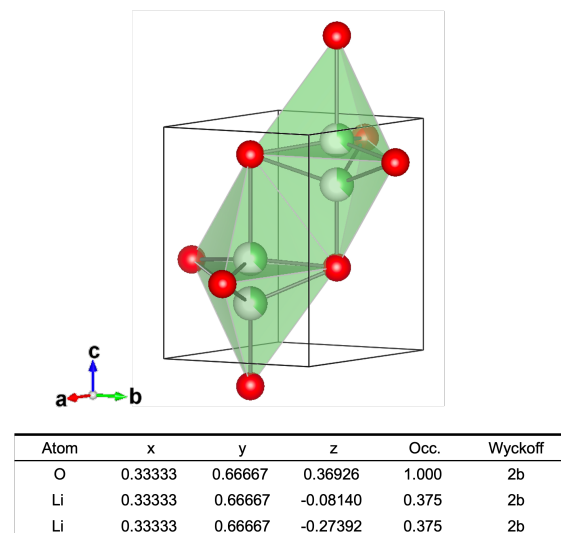


Figure.2 MCD_24hrs の粉末中性回折パターンから、Rietveld 解析によって導き出された結晶構造モデル (空間群 $P6_3mc$) .