

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 III

(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, $0 < x < 1$, $\text{M} = \text{Ti}$ 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 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 Li_3VO_4 の反応メカニズム解析によって、 Li_3VO_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、 Li_3VO_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、構造変化や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。

上記のとおり、現時点で異原子価固溶型 LVMO 負極材料において、詳細な結晶構造や反応メカニズムは未解明のままである。また、近年解明された活性化 LVO(cation-disordered 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 (Li_3PO_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。

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。空气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

LVMO の代表サンプルとして $\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ の粉末中性子回折パターン、リートベルト解析結果、ならびに本解析結果から得られた結晶構造モデルを VESTA で表示した図、を Fig.1 にそれぞれ示す。前回申請時[2018AM0004]の中性子回折測定では、活性化 LVO、特に 24h 以上メカニカルミリング処

理を行った LVO の中性子回折パターンから $d > 3.3 \text{ \AA}$ のピークが著しく減衰していた。これは、cation-disorder 化に伴い 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示唆している。一方、本測定で得られた結果では $d > 3.3 \text{ \AA}$ でも明確にピークが観測でき、LVO 中への異原子(Ti)固溶の場合は、長距離構造が維持されていることが確認された。過去の別途測定した X 線回折解析と合わせてリートベルト解析を行ったところ、 $\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ には 6 種類の Li^+ サイトが存在し、2 種のメイン占有サイトと、4 種の低占有率サイトが存在していることがわかった。得られた解析結果から図示した結晶構造モデルを見てみると、これら低占有の Li^+ サイトは結晶構造全体に広く分散していることがわかる。以上の結果より、 $\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ の結晶構造中には、低占有の Li^+ サイトが広く分散しており、この低占有サイトが Li^+ 挿入に有利に働くと想定される。

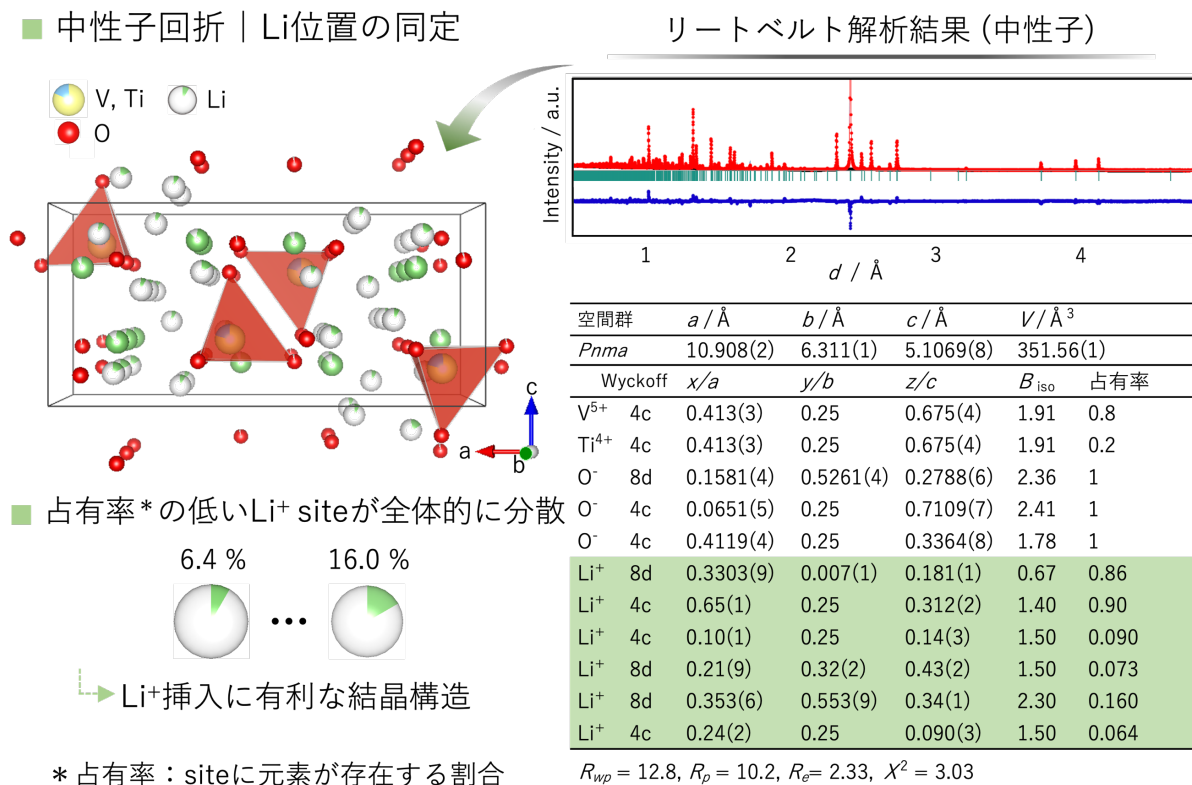


Figure 1. $\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ の粉末中性子回折パターン(右上)、X 線回折解析と複合したリートベルト解析結果(右下)、得られた結晶構造モデル(VESTA 使用). Li^+ サイトの黄緑色のついた部分は占有率を示している。

4. Conclusion

異原子価固溶型 $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (LVMO, $0 < x < 1$, $M = \text{Ti}$ etc...) 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た。X 線回折解析結果と合わせることで、 $\text{Li} \cdot \text{V} \cdot \text{Ti} \cdot \text{O}$ サイトの精密解析を行うことが可能となった。特に低占有 Li^+ サイトが $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 中に広く分散しており、この低占有 Li^+ サイトが Li^+ 挿入に有利に働くと考察された。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。