

# 中性子回折法を用いたバナジウム系正極材料の長期サイクル充放電機構の解明

(有)ケー・アンド・ダブル 直井 和子

## 1. Introduction

持続可能なエネルギー循環社会の実現に向けて、太陽光などの再生可能エネルギーを効率良く受入れ、循環することができる蓄電池が求められている。その中でも太陽光の発電 I-V 特性をそのまま受け入れることができる電気二重層キャパシタは、再生可能エネルギーと相性が良い蓄電池である。しかし、エネルギー密度が低いため、システムとして実用化には至っていない。この問題を根本的に解決する手段として、高パワー・高エネルギーを有する次世代蓄電池(ハイブリッドキャパシタ、スーパーレドックスキャパシタ)の構築を目指している。次世代蓄電池を構成する電極材料として、大幅に高速化したリチウムインサージョン系材料を独自の手法により創製してきた。中でも申請者らが合成したリン酸バナジウムリチウム  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /カーボン複合体では、充放電時間が 7.5 秒と大幅な高速化を実現した。本材料を正極材料として用い、すでに高速化を達成している負極材料チタン酸リチウム  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を組み合わせたフルセルを構築したが、組み合わせただけでは容量劣化が生じた。その要因についてはこれまでは明らかにされていなかったが、申請者らによって  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正極からの V 溶出が引き金となることを突き止めた。予め負極側に電気化学的処理を施すことで、10,000 回の充放電でも劣化しない充放電サイクル安定性を示した(容量維持率 77%)。この成果を元に、根本的に  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正極からの V 溶出を抑制することを試みている。その手法として、異種元素固溶によって  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  結晶を安定化させることを試みており、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正極からの V 溶出が抑制されていることを確認している。しかしながら、その抑制メカニズムは明らかになっていない。そのメカニズムが明らかになれば、高速充放電特性を損なわずにさらなる電気化学特性向上を達成するための材料・デバイス設計の指針を得ることができる。申請者らが構想する次世代蓄電池(ハイブリッドキャパシタ、スーパーレドックスキャパシタ)の実現だけでなく、高速充放電可能なリチウムイオン二次電池や全固体電池の開発などへのさらなる広がりが期待できる。

そこで、本課題では高パワー・高エネルギーを有する次世代蓄電池(ハイブリッドキャパシタ、スーパーレドックスキャパシタ)の実現に向けて、申請者らが合成した異種元素固溶  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正極材料の結晶構造解析・充放電メカニズム解析を行うことを目的とする。中性子回折によって Li サイトも含めた結晶構造解析を行い、Li サイトの原子位置、占有率、電子密度などの情報から、電気化学特性向上の要因を考察する。

## 2. Experiment

粉末状の  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /カーボン複合体について、バナジウム製サンプルホルダーに事前封入し、メールインサービスを利用して BL20(iMATERIA)にて中性子回折測定を行う。測定条件は、出力 600kW でダブルフレームモードとする。得られた回折パターンより、結晶構造解析ソフト Z-Rietveld を用いて解析を行う。

## 3. Results

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /カーボン複合体の粉末中性子回折パターンおよび結晶構造解析ソフト Z-Rietveld を用いた全パターンフィッティングの結果を Fig.1, 2 に示す。Fig.1 には Ti をドーピングした  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /カーボン複合体、Fig.2 には Mn をドーピングした  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /カーボン複合体の結果を示す。いずれの複合体も固溶させた異種元素の割合に応じて格子定数の変化が観測された。このことから、異種元素が  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  結晶中に固溶されたことが示唆された。また、異種元素の種類によって、固溶割合を変化

させた時の格子定数の増減の傾向が異なることが確認された。このことから、固溶元素の種類によって結晶構造が変化、すなわち結合距離や Li サイトの占有率、電子密度、結晶性などが変化していることが示唆された。これが  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /カーボン複合体の電気化学特性向上・V 溶出抑制に寄与した一因であると考察している。

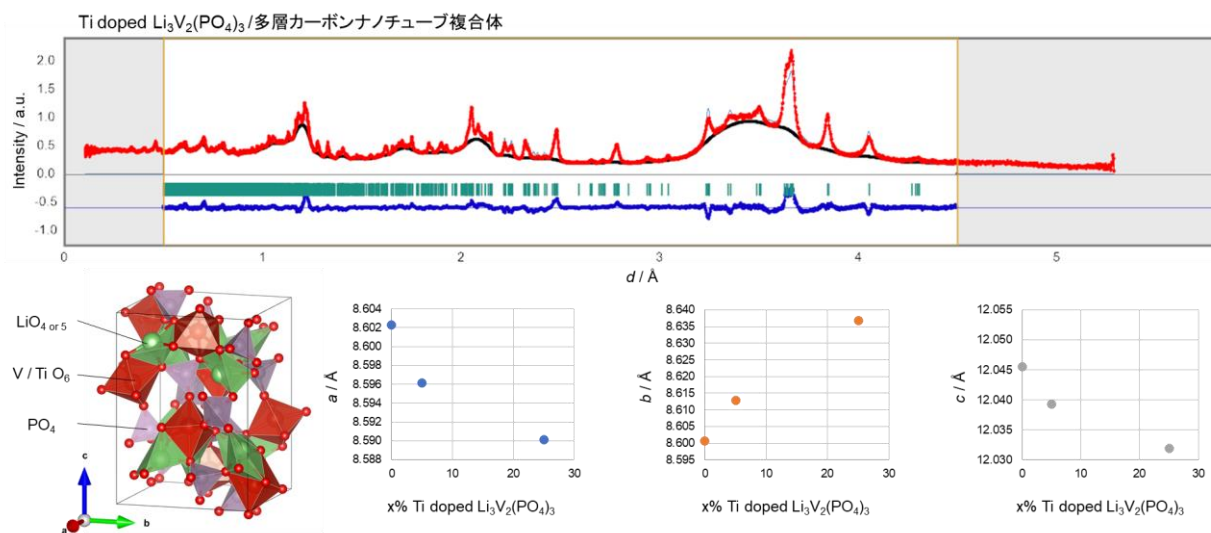


Fig. 1 Ti をドーブした  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /カーボン複合体の粉末中性子回折パターンと格子定数

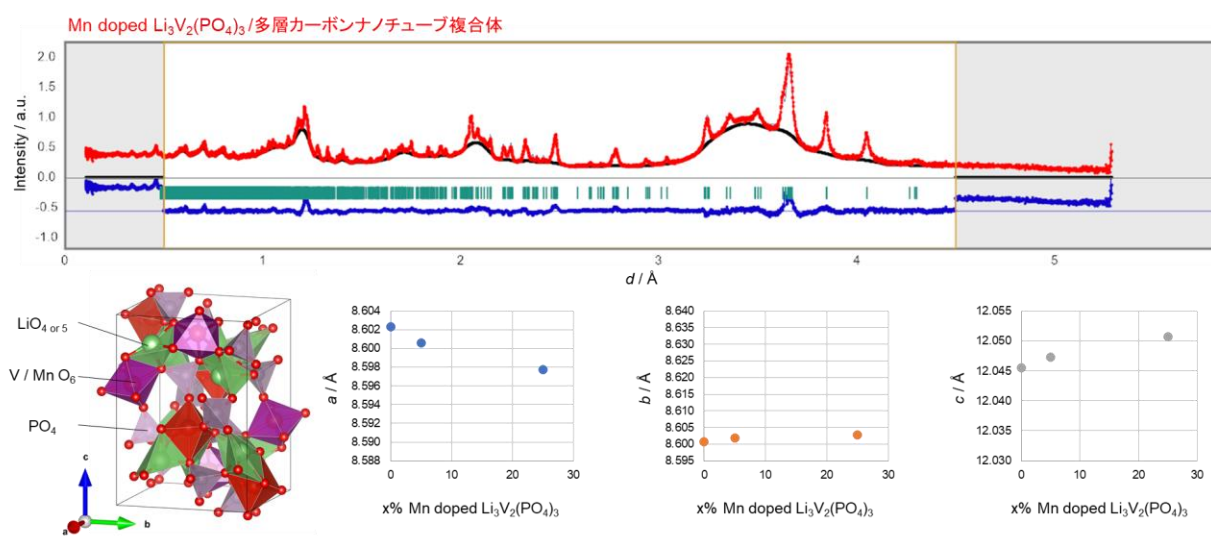


Fig. 2 Mn をドーブした  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /カーボン複合体の粉末中性子回折パターンと格子定数

#### 4. Conclusion

異種元素固溶  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /カーボン複合体の粉末中性子回折パターンを得ることで、XRD 測定では得られない Li サイトの情報を得ることができ、より詳細に結晶構造解析を行うことができた。中でも固溶元素種によって格子定数の増減の傾向が異なっており、結晶構造が変化したことが示唆された。これが  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /カーボン複合体の電気化学特性向上・V 溶出抑制に寄与した一因であると考察している。今後は今回の解析結果に加え、Li 拡散経路を可視化し、物性解析と電気化学試験を組み合わせることで、電気化学特性向上・V 溶出抑制の要因を詳細に解明していく。