



In-situ XRD 測定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

岩間悦郎¹, 木須一彰¹, 宮本淳一¹, 直井和子², 直井勝彦^{1,2}
¹ 東京農工大学、²(有)ケー・アンド・ダブル

キーワード：*in operando* XRD, バナジン酸リチウム, 負極材料,

1. 背景と研究目的

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る Li_3VO_4 は、平均反応電位が $0.9 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 、リチウム吸蔵容量が約 400 mAh g^{-1} ($0.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ cut off) と高く、さらに長期サイクル安定性に優れた材料である。最大の難点はその低い電子伝導性 ($10^{-8} - 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$) であるが、申請者らは、超遠心力場におけるゾルゲル反応を利用し、ナノ結晶 (100 nm 程度) の Li_3VO_4 を多層カーボンナノチューブ上に高分散状態で担持させた複合体によって、 Li_3VO_4 の高速充放電化を成功させている。¹ 一方で、 Li_3VO_4 の反応メカニズムには、 Li_3VO_4 中への 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未解明な点が多く存在している。本申請における *in-situ* XRD 測定の結果を用い、反応モデル構築を行い、今後の材料設計のアプローチへと繋げる。

2. 実験内容

測定サンプルとしては、 Li_3VO_4 /多層カーボンナノチューブ複合体粉末を用い、リガク電池セルに組み込んで測定した。対極にリチウムメタル、セパレータにガラスファイバー、集電体兼 XRD 窓材にベリリウム板を用いた。前処理として、事前に $0.1 - 2.5 \text{ V vs. Li}$ 間で充放電を 10 サイクル行い、synchrotron での測定 ($9 \text{ keV} = 1.38 \text{ \AA}$) に臨んだ。1/2 C の電流値 ($1 \text{ C} = 400 \text{ mAh g}^{-1}$ (Li_3VO_4)) を流し充放電中に、 $15^\circ - 40^\circ 2\theta$ 間で XRD 測定を連続的に行う *in operando* 方式を採用した。

3. 結果および考察

図 1 に XRD 測定結果の一例を示す。充放電前の Li_3VO_4 /MWCNT 粉末 (図 1 一番下) と比較すると、10 サイクル充放電した後の Li_3VO_4 /MWCNT (図 1 下から 2 番目) は、回折パターンが大きく変化し、より単純になっている事が分かる。特に 20° 付近の強いピーク 3 本が消失し、 30° 付近のピークも大きく低角側にシフトしている。一方で、残ったピークは Li_3VO_4 への 2Li 挿入反応 ($\text{Li}_3\text{VO}_4 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_5\text{VO}_4$) に伴い、XRD パターンが大きく変化しており、初期構造とは異なる新たな Li_3VO_4 相へのリチウム挿入を示唆する結果となった。

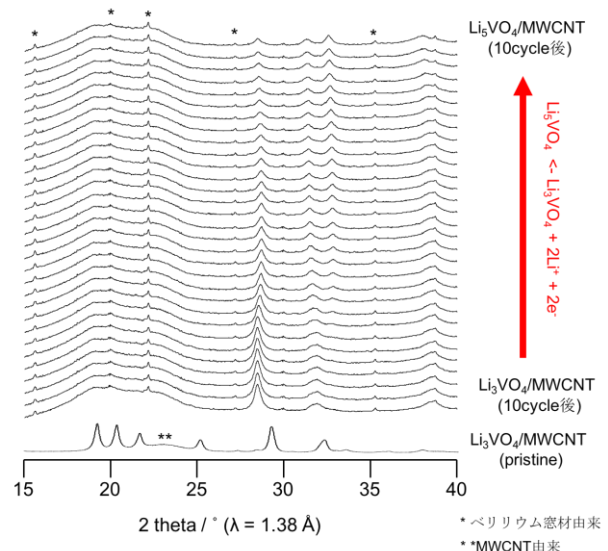


図 1 Li_3VO_4 /MWCNT *in situ* XRD パターン (例: 10cycle 後)

4. 参考文献

1. E. Iwama *et al.*, ACS Nano, **10** (5), 5398-5404 (2016).