

In-situ XAFS 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

In-situ XAFS Analysis on Reaction Mechanism for Li_3VO_4 as a Negative Electrode for Li-ion Batteries

岩間 悦郎^a, 木須 一彰^a, 宮本 淳一^a, 折笠 有基^b, 直井 和子^c, 直井 勝彦^{a,c,d}
Etsuro Iwama^a, Kazuaki Kisu^a, Junichi Miyamoto^a, Yuki Oriksa^b, Wako Naoi^c, Katsuhiko Naoi^{a,c,d}

^a東京農工大学応用化学専攻, ^b立命館大学応用化学科,

^c有限会社ケー・アンド・ダブル, ^d次世代キャパシタ研究センター

^aDepartment of Applied Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology, ^bDepartment of Applied Chemistry, Ritsumeikan University, ^cDivision of Art & Innovative Technology, K & W Inc.

^dAdvanced Capacitor Research Center, Tokyo University of Agriculture and Technology

本研究では、リチウムイオン電池用負極材料 Li_3VO_4 (LVO)のリチウムイオン脱挿入反応における挿入メカニズム変化が与える影響を解明するために、充放電過程における V-O 結合距離変化に着目し、in-situ XAFS 測定を行なった。二相反応が進行する従来の LVO と電気化学活性化し固溶反応が進行する LVO(act-LVO)の比較から、SOC 変化(リチウム挿入量の増加)における V-O 距離の拡大が、act-LVO では抑制されている事が確認された。

キーワード: エネルギーデバイス、高出力型リチウムイオン二次電池、バナジウム酸リチウム、ナノコンポジット、in-situ XAFS 測定

背景と研究目的:

本課題は、車載用並びに定置用リチウムイオン電池(LIB)の低抵抗化を可能とするバイポーラ型セルの構築、及びその高エネルギー密度化に必要な Li_3VO_4 ナノ粒子負極材料の充放電メカニズム・電気化学活性化過程を解明する事を目的とする。各電位・充放電深度における Li_3VO_4 のリチウム脱挿入メカニズム及び反応の律速段階を明らかにすることで、申請者らが合成した Li_3VO_4 ナノ粒子への結晶学的・材料学的アプローチを見出し、安全・安定かつ高出力可能なバイポーラ型セルの創製を目指す。

バイポーラ型セルとは、集電体の片面に正極活物質層、他方に負極活物質層を設けたバイポーラ電極を積層し、電極間に電解質含有セパレータを介した構造を有する蓄電デバイスであり、単一セルあたりの高電圧化、部品点数の低減(軽量化)、単セル同士の電気抵抗の低減(高出力密度化)、不要空間の削減による体積あたりの高エネルギー密度化などが期待できる。また、バイポーラ用負極材料としては、反応電位範囲 0.5-1.0 V vs. Li/Li^+ で、高理論容量を有していることが望ましい。

リチウムイオン電池用負極材料として比較的新しい材料である Li_3VO_4 [1]は、平均反応電位が 0.9 V vs. Li/Li^+ 、リチウム吸蔵容量が約 400 mAh g^{-1} (0.5 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。数少ない競合材料 ($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 、2,6-Naph(COOLi)₂)と比較しても、密度(2.6 g cm^{-3})、簡便な合成手法(液相合成)の面で優れ、デバイス化における利点も多い。何より正極材料のコーティング材として利用される程リチウムイオン伝導性が高く、高出力化の可能性が多いにある材料である。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。一方で、 Li_3VO_4 の反応メカニズムには未だ解明されていない点が多く、 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明らかにされていない現象が多く存在している。これら基本的な電気化学的反応メカニズムを理解する事は、 Li_3VO_4 の更なる高性能化において必要不可欠である。

これまでに電気化学的手法や XRD による結晶構造解析などによって、リチウム吸蔵反応メカニズムの議論が行われ始めているが、部分的な解析に留まっており、全体の反応メカニズムを明ら

かにするには至っていない。特に上記で述べた初期の不可逆過程(電気化学活性化)[1]が、活性化後の Li_3VO_4 の電気化学特性にどのような影響を与えているかは定かでない。この検証を行うには、一般的な XRD 測定による巨視的観測だけでなく、V の価数変化、V-O の結合距離、デバイワラー因子などの微視的な観測が不可欠であり、この微視的な観測に最も有効な in-situ XAFS を用いる必要がある。本申請における in-situ XAFS 測定の結果を用い、より完成度の高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。この反応メカニズムが明らかになる事で、 Li_3VO_4 の高速化のみならず、同様に活性化過程が見られる正極材料である他材料の解析(例えば、申請者らが既に報告している高速化 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ナノ粒子)に応用可能であり、安定かつ高速充放電可能なバイポーラ型セルの開発への広がりが期待できる。

実験：

測定対象としては、リチウムイオン二次電池用負極を含むラミネートセルを用いた。セル構成は、アルミラミネートフィルムを外装として用い、電解液に 1M LiPF_6 EC/DEC(5/5 vol%)、対極にリチウムメタル、セパレータにポリプロピレン樹脂、集電体に銅(10 μm)を用いた。使用する負極は、LVO ナノ結晶/MWCNT 複合体[2]/ポリフッ化ビニリデン(結着剤)を 90/10 の割合で混合し、ドクターブレード法により 10 μm 程度で集電体に塗布した電極を用いた。In-situ XAFS 測定(BL14B2)は、X 線の光路にセルを設置した状態で、研究室から持ち込んだ充放電装置を用いて 1.0C レートにおける充放電反応を進めながら休止を行い、各電位・充放電深度において、透過法での XAFS 測定を行った。測定結果について、電子・局所構造の違いを明らかにすると共に、各電位・充放電深度(SOC 0% は 0 mAh g^{-1} および 2.5 V vs. Li に相当、SOC 100%は ca.150 mAh g^{-1} , 0.7 V vs. Li に相当)における電極の電気化学特性との相関を検討した。

結果および考察：

LVO ナノ結晶/MWCNT の電気化学評価により、活性化前・後によって、充放電カーブの形・充放電ヒステリシスが変化する[1-2]。明確なプラトー領域を示す活性化前の Li_3VO_4 (LVO; 0.7 V - 2.5 V vs. Li/Li^+ で常に充放電)と、プラトーが消失しスロープを持つ充放電挙動を示す活性化後の Li_3VO_4 (act-LVO; 0.1-2.5 V vs. Li/Li^+ で 20cycle 後(電気化学活性化))とで違いが存在し、その充放電電位ヒステリシスは act-LVO では 0.1 vs. Li/Li^+ 以下まで抑制された。さらにインピーダンス試験による抵抗比較、GITT 測定より算出したリチウムイオン拡散係数比較を行ったところ、act-LVO では、リチウム挿入による電荷移動抵抗の抑制およびリチウムイオン拡散係数の 100 倍向上が確認された。また、XRD 測定より、act-LVO では長期的な構造に由来するピークが確認されており、in-situ XRD からリチウム挿入に伴う XRD ピークの変化が二相反応から固溶反応へと転移している事も確認されている。充放電カーブのリチウム挿入量(SOC)変化における V K-edge XANES スペクトルを Fig.1 に示す。SOC 変化に伴って XANES スペクトルの立ち上がり部分のエネルギーがシフトしていることから、充放電によって構造の変化及び価数の起きている事がわかる。さらに EXAFS 領域をフーリエ変換して得られた原子間距離分布を Fig.2 に示す。LVO と act-LVO の比較から、SOC = 0%における V-O 距離はさほど変化がなく、V-O 距離からは短距離構造に大きな違いは確認できなかった。一方で、SOC 変化(リチウム挿入量の増加)における V-O 距離の拡大が、act-LVO では抑制されている事が確認された。以上の点から、電気化学活性化による結晶構造の変化が二相反応(プラトー)から固溶反応(スロープ)への変化を促し、リチウム挿入に伴う負荷(V-O 距離拡大)を抑制し、電荷移動抵抗の減少・拡散係数の大幅な向上に繋がり、LVO が持つ電気化学特性を向上させた事がわかった。

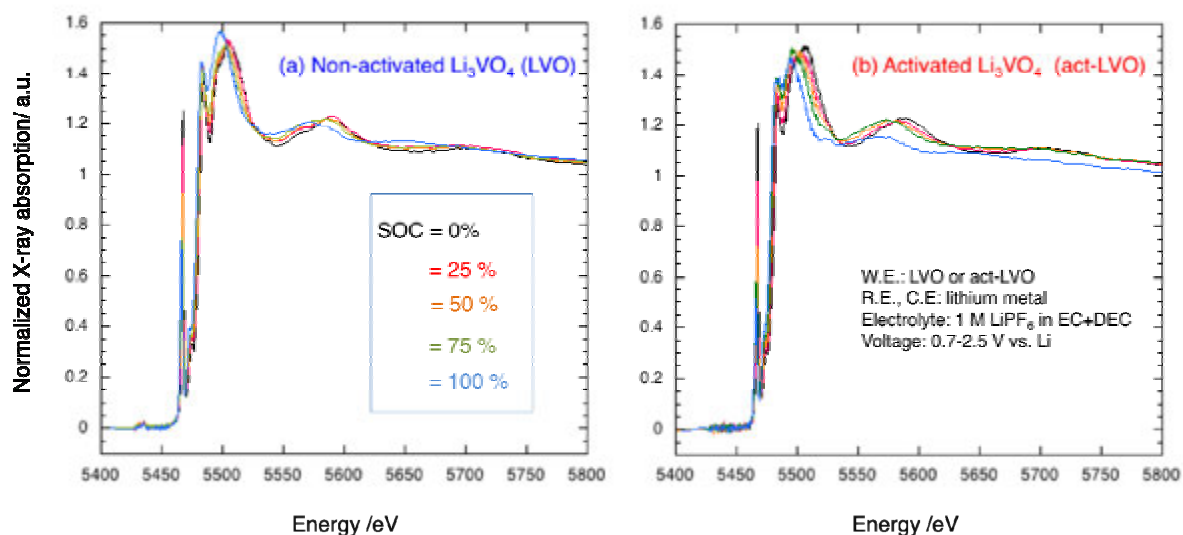


Fig.1. Normalized V K-edge XANES absorption spectra in the range of 5400 – 5800 eV for the (a) non-activated $\text{Li}_{3+x}\text{VO}_4$ and (b) activated $\text{Li}_{3+x}\text{VO}_4$ ($0 < x < 1$) with different states of charge (SOC) from 0 to 100 % at the 21th cycle.

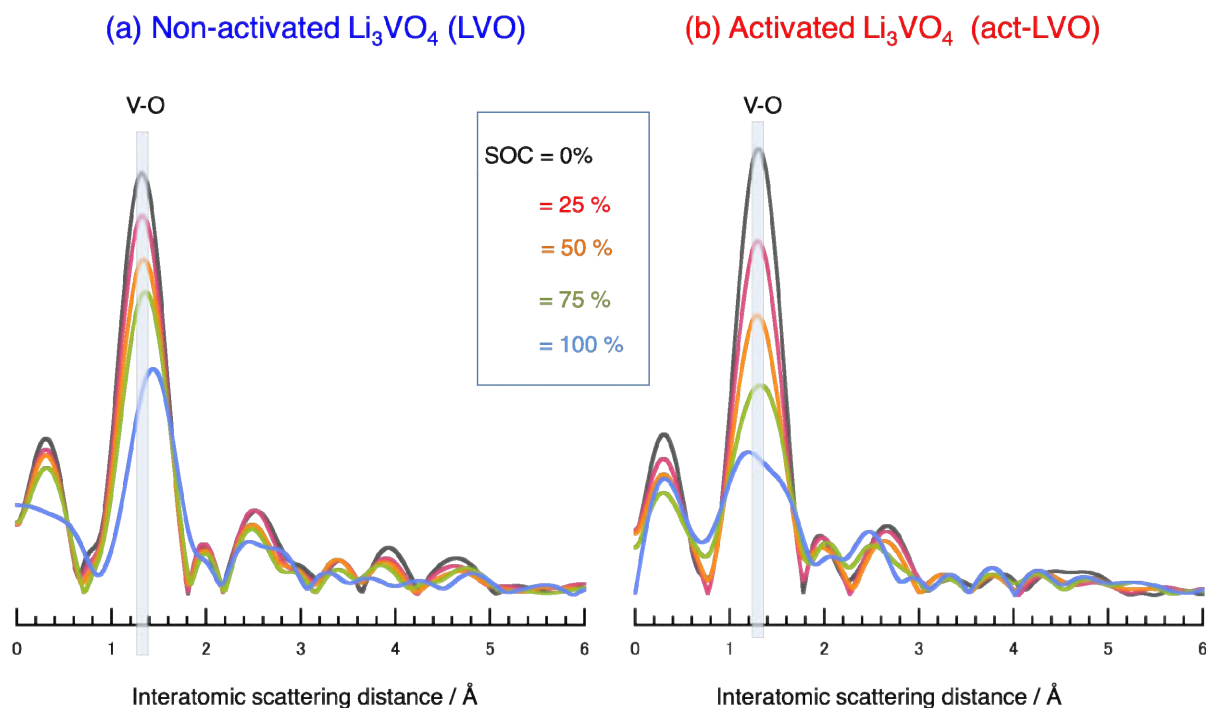


Fig.2. Fourier transformation of the V K-edge EXAFS spectra for the (a) non-activated $\text{Li}_{3+x}\text{VO}_4$ and (b) activated $\text{Li}_{3+x}\text{VO}_4$ ($0 < x < 1$) at different SOC from 0 to 100 % showing the change of the first-nearest neighboring V-O distance.

今後の課題：

他の分光測定等と組み合わせ、活性化過程の詳細なメカニズムを解明し、さらに高速化可能な、ないし電気化学活性化過程の制御可能な材料合成へ繋げていく。

参考文献：

- [1] H. Li *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **3** (4), 428 (2013).
- [2] E. Iwama *et al.*, *ACS Nano*, **10** (5) 5398(2016).