

次世代キャパシタ構築に向けた  
高エネルギー・高パワー密度型電極材料の研究  
Material Design for Next-Generation Electrochemical  
Capacitors with High Power and High Energy Densities

松村圭祐  
Keisuke Matsumura

東京農工大学大学院工学府  
応用化学専攻

2022

## 目次

第 1 章 序論 .....	5
1.1 本論文の概要 .....	6
1.2 種々の蓄電デバイス .....	7
1.2.1 リチウムイオン電池 .....	7
1.2.2 電気二重層キャパシタ .....	9
1.2.3 ハイブリッドキャパシタ .....	10
1.3 直井研究室におけるこれまでの次世代蓄電デバイスの研究開発 .....	12
1.3.1 ナノハイブリッドキャパシタ .....	12
1.3.2 SuperRedox Capacitors (SRC) .....	14
1.4 新規負極材料の探索 .....	15
1.4.1 新規負極材料の探索指針 .....	15
1.4.2 インサーション反応型負極材料 .....	16
1.4.3 バナジン酸リチウム $\text{Li}_3\text{VO}_4$ 負極 .....	17
1.4.4 直井研究室における $\text{Li}_3\text{VO}_4$ 負極についての先行研究と実用化に向けた課題 .....	20
1.4 本研究の目的 .....	21
第 2 章 Cation-disorder 化を伴う $\text{Li}_3\text{VO}_4$ の活性化メカニズムと高速反応メカニ ズム .....	23
2.1 本章の目的と研究方策 .....	24
2.2 実験方法 .....	26
2.2.1 使用した材料 .....	26
2.2.2 ナノ結晶性 uc- $\text{Li}_3\text{VO}_4$ /MWCNT 複合体の合成 .....	26
2.2.3 $\text{Li}_3\text{VO}_4$ /MWCNT 複合体の電気化学特性評価 .....	26
2.2.4 <i>In situ/operando</i> XRD 測定 .....	27
2.2.5 <i>In situ</i> XAFS 測定 .....	27
2.3 結果と考察 .....	28

2.3.1 LVO の活性化過程における充放電試験.....	28
2.3.2 <i>In situ/operando</i> XRD 測定.....	33
2.3.3 <i>In situ</i> XAFS 測定.....	40
2.3.4 XRD および XAFS 測定結果から推定される LVO 負極の結晶構造変化.....	43
2.3.5 LVO 負極の活性化・反応メカニズムに関する考察.....	45
2.3.6 活性化 LVO の結晶構造に関する長距離秩序性の評価.....	48
2.4 本章の結論.....	54
第 3 章 $\gamma$ -Li <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> -Li <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub> -Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 擬三成分系 LISICON 型負極のレート特性向上に向けた共置換戦略.....	55
3.1 本章の目的と研究方策.....	56
3.2 実験方法.....	58
3.2.1 使用した材料.....	58
3.2.2 LVGePO/MWCNT 複合体の作製.....	58
3.2.3 物理化学的な材料評価.....	58
3.2.4 電気化学特性評価.....	59
3.3 結果と考察.....	61
3.3.1 結晶学的評価.....	61
3.3.2 電気化学特性評価.....	69
3.3.3 レート特性向上メカニズム.....	78
3.3.4 LVGePO 負極におけるレート特性の最大化.....	88
3.4 本章の結論.....	90
第 4 章 Spray-dry 法を用いたカプセル型 $\gamma$ -Li <sub>3.2</sub> V <sub>0.8</sub> Si <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub> 負極材料の創製と評価.....	91
4.1 本章の目的と研究方策.....	92
4.2 実験方法.....	94
4.2.1 使用した材料.....	94

4.2.2 $\gamma$ -LVSiO および $\gamma$ -LPSiO サンプルの調製 .....	94
4.2.3 $\gamma$ -LVSiO/C および $\gamma$ -LPSiO/C 複合体の調製 .....	94
4.2.4 カプセル型 $\gamma$ -LVSiO/C 複合体の物性評価 .....	95
4.2.5 カプセル型 $\gamma$ -LVSiO/C 複合体の電気化学特性評価 .....	95
4.3 結果と考察 .....	97
4.3.1 $\gamma$ -LVSiO のカプセル状炭素複合体の作製 .....	97
4.3.3 炭素成分についての分析 .....	108
4.3.4 バナジウムに由来する触媒的なカーボンの黒鉛化機構 .....	115
4.3.4 スプレードライ合成した $\gamma$ -LVSiO/C の電気化学的特性評価 .....	122
4.3.5 グラフィティックカーボンの電子伝導性への寄与 .....	132
4.3.6 $\gamma$ -LVSiO/C // uc-Li <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /MWCNT フルセルの構築 .....	133
4.4 本章の結論 .....	136
第5章 総括 .....	138
References .....	141
List of publications .....	151
List of presentations in international conferences .....	152
国内学会における発表リスト .....	152
List of awards .....	153
謝辞 .....	154

# 第 1 章 序論

## 1.1 本論文の概要

地球温暖化がもたらす環境への影響は、異常高温、大雨、干ばつ、季節間隔の変化など、人間社会の中で実感できる形にまで深刻化している。さらなる温度上昇は、生態系、水資源、食糧資源、感染症の媒介生物の分布などに大きな変化をもたらすと考えられ、人類の存続に関わる最重要の課題と認識されている。地球温暖化の主要因は、CO<sub>2</sub>、メタン、亜酸化窒素などの温室効果ガス排出量が上昇していることにある。IPCC の第 6 次評価報告書 (2019 年) によると、人為的な温室効果ガス総排出量に占めるガス別排出量では、化石燃料由来の CO<sub>2</sub> が全体の約 64% を占める<sup>1</sup>。CO<sub>2</sub> 排出量の増加は工業化と密接に関わっており、動力源の革命と共に急増してきた。18-19 世紀にかけて起こった産業革命以降、石炭火力による蒸気機関は世界中に広まり、19 世紀の終わりには世界の石炭由来の CO<sub>2</sub> 排出量はおおよそ 100 倍上昇した。19 世紀に入ると、石油を用いた重工業が発展し始め、第二次世界大戦をきっかけに石油の消費量は急増した。近年では、天然ガスやシェールガスなどの採掘技術も向上し、人類が扱える化石燃料は増加し続け、19 世紀から 21 世紀までに CO<sub>2</sub> の排出量は 3,500 倍以上に増加したことになる<sup>2</sup>。科学技術の発展と共にエネルギーの需要は加速し続けるため、人類の持続的な発展のためには、化石燃料以外のエネルギーの利用率を向上させていくことが不可欠であると言える。脱化石燃料を目標として、世界で最も期待されているエネルギー資源の一つは太陽光や風力を始めとする、自然環境の再生可能エネルギーである。しかしながら、太陽光発電や風力発電は天候の影響を大きく受け、安定的な電力供給が困難であり、大規模な導入には課題が山積している<sup>3</sup>。特に、発電した電力を保存することで安定な電力運用を実現するための蓄電デバイスは重要な技術の一つである。蓄電デバイスに求められる役割は再生可能エネルギーの貯蔵だけに留まらず、分散型電源、EV の動力、エネルギー回生、ポータブル電源など、電力を必要とするあらゆる場面へとその用途が急拡大している<sup>4-6</sup>。

このような背景から、蓄電デバイスへの性能要求は変化してきており、ポータブル電源に求められてきた小型・高エネルギー密度重視の開発から、高出力密度、高サイクル性、高安全性とのバランスが求められるようになった。しかしながら、高エネルギー密

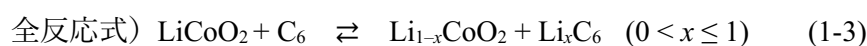
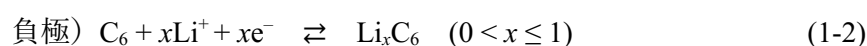
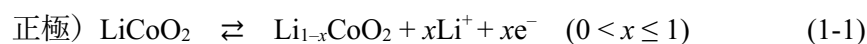
度を有するリチウムイオン二次電池は、出力・サイクル・安全性が十分ではなく、対して、高出力密度、高サイクル性、高安全性を有する代表的な蓄電デバイスとして知られる電気二重層キャパシタは、エネルギー密度の向上が困難である<sup>7,8</sup>。これらのデバイスは、既往の研究開発によって極めて高い精度で、その潜在的な材料特性がすでに引き出されており、今後の飛躍的な性能向上は難しい。そのため、本論文では、高エネルギー密度・高出力密度・高サイクル特性・高安全性を兼ね備えた次世代蓄電デバイスの構築を目指し、材料レベルからデバイスの再設計を行った。

## 1.2 種々の蓄電デバイス

次世代蓄電デバイスの構築に向けた材料設計の指針を決定するため、まず、現行の蓄電デバイスの特徴と課題を整理する。

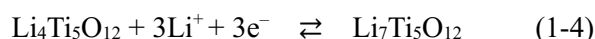
### 1.2.1 リチウムイオン電池

高いエネルギー密度とクーロン効率を有するリチウムイオン電池(Lithium Ion Battery: LIB)は、エネルギー貯蔵技術として不可欠な技術である<sup>9,10</sup>。モバイル機器、電気自動車、再生可能エネルギー貯蔵システム<sup>11,12</sup>など、その用途はますます多様化し、アプリケーションに応じた電池性能の細やかなチューニングが行われている。LIBは、可逆的にLi<sup>+</sup>を吸蔵・脱離可能な活物質を正極および負極に利用し、充電時に正極のLi<sup>+</sup>が負極に吸蔵されることで電気エネルギーを貯蔵する蓄電デバイスである。その際、Li<sup>+</sup>塩を含む電解液が両極間のイオン伝導体として振る舞う。代表的なLIBの構成は負極活物質にグラファイト、正極活物質にLiCoO<sub>2</sub>を用いており、下記に示す電池反応式でLi<sup>+</sup>の脱挿入反応が進行する。



LiCoO<sub>2</sub> やグラファイトは層状化合物であり、その層間にゲスト物質として Li<sup>+</sup> が脱挿入することから、大きな構造変化を起こさないスムーズな反応が進行する<sup>13-16</sup>。この反応をインターカレーション反応という。また、LiCoO<sub>2</sub> の反応電位は平均して 4 V vs. Li/Li<sup>+</sup> 程度であり、グラファイトの反応電位が 0.03–0.20 V vs. Li/Li<sup>+</sup> であることから 3.5 V を超える高セル電圧を実現可能である。一方で、このようなグラファイトの低い反応電位は安全性に関する課題にもなっている<sup>15,17</sup>。LIB を大電流で急速充電する、低温で使用する、劣化した高抵抗の LIB を使用する、といった条件では、局所的に負極に大きな過電圧がかかる。その際、グラファイト負極の反応電位は Li 金属が析出する 0 V vs. Li/Li<sup>+</sup> に対してのマージンをほとんど持たない。LIB の系中で、Li 金属は鋭利な樹状（デンドライト状）に析出することが知られており、これがセパレータを突き破り、正負極をショートさせることにより発生する瞬間的な大電流が、LIB の熱暴走・発火・爆発事故を起こした報告は多くある<sup>18</sup>。近年では、バッテリーマネジメントシステムによる精密な充放電の制御が行われることで安全性は向上しているが、材料の本質的な安全性の低さは依然として大きな課題である<sup>19</sup>。

グラファイト負極に対して、安全性を飛躍的に向上させた負極として、チタン酸リチウム Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO) 負極も商用化されている<sup>20-22</sup>。LTO はスピネル型構造（空間群：*Fd-3m*）を有する酸化物であり、四面体サイト（8a）を Li が占有し、八面体サイト（16d）を Li と Ti が 1:5 の比率でランダムに占有している<sup>23</sup>。反応電位は 1.55 V vs. Li/Li<sup>+</sup> であり、充放電プロファイルは単一のプラトー（平坦領域）のみを有し、下記に示す Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> との二相共存反応で進行する<sup>24</sup>。



このように高い反応電位を持つことから、Li 金属析出に対して本質的に大きな安全マージンを有しており、グラファイトを用いた LIB との差別化として、寒冷地使用、高速充電機能などを実現しつつ、高い信頼性を担保できる。また、LTO は結晶空間内に三次元に分布した空サイトに Li<sup>+</sup> が脱挿入する反応メカニズムを有し、充放電に伴う体積膨張がわずか 0.2 % である<sup>25</sup>。そのため、10,000 サイクルを超える非常に安定なサイクル



特性を実現できる。一方で、グラファイトと比べて1V以上高い反応電位は、正極と組み合わせた時のセル電圧が1V以上低下することを意味する。さらに、理論容量も  $175 \text{ mAh g}^{-1}$  と低いことから、エネルギー密度を向上させることが困難である。

### 1.2.2 電気二重層キャパシタ

電気二重層キャパシタ (EDLC) は、電極表面にイオンが物理的に吸着する電荷メカニズムを利用して動作する電気化学的エネルギー貯蔵デバイスである<sup>7</sup>。EDLC は、そのシンプルな動作メカニズムにより、高出力密度、長期サイクル性、低電気抵抗といった特長を有し、パワーアシストや高効率なエネルギー回生技術に利用されている<sup>8</sup>。また、充電特性にも優れており自動車の回生ブレーキや太陽光発電や風力発電などの不安定な電力を回収する用途にも利用される。EDLC に電圧が印加されると、正負極が分極し、電解液中のイオンが電荷補償のために電極表面へ引き寄せられることで、正極・負極表面に電気二重層が形成される。電気二重層に蓄積される静電容量  $C$  (Capacitance [F]) は平板コンデンサをモデルに考えると次式で定義される。

$$C = \int \frac{\epsilon}{l} dS \quad (1-5)$$

ここで、 $\epsilon$  [ $\text{F m}^{-1}$ ] は電解液の誘電率、 $l$  [m] は電気二重層の厚さ、 $S$  [ $\text{m}^2$ ] は電極表面積を表す。従って、EDLC のエネルギー密度を高めるためには電極表面積を大きくすることが不可欠であることから、正負極に比表面積の大きな活性炭電極を用いた対称なセル構成が一般的である<sup>26</sup>。

エネルギー密度を向上させるため、活性炭電極には、水蒸気賦活処理によってマイクロ細孔 (2 nm 以下) やメソ細孔 (2–50 nm) を増加させ、比表面積を  $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  を程度にしたものが広く使用され、電極重量あたり  $100\text{--}140 \text{ F g}^{-1}$  程度の容量密度を達成している<sup>27</sup>。さらなる比表面積の向上のために、賦活処理は様々な方法が検討されており、アルカリ賦活法では高比表面積 ( $1800\text{--}3400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )、高容量 ( $140\text{--}200 \text{ F g}^{-1}$ ) な電極を作成できる<sup>28</sup>。ただし、アルカリ賦活法で用いられる大量のアルカリは、危険性が高く、装置の腐食も懸念されることから、量産プラントを稼働させることが困難であり、量産

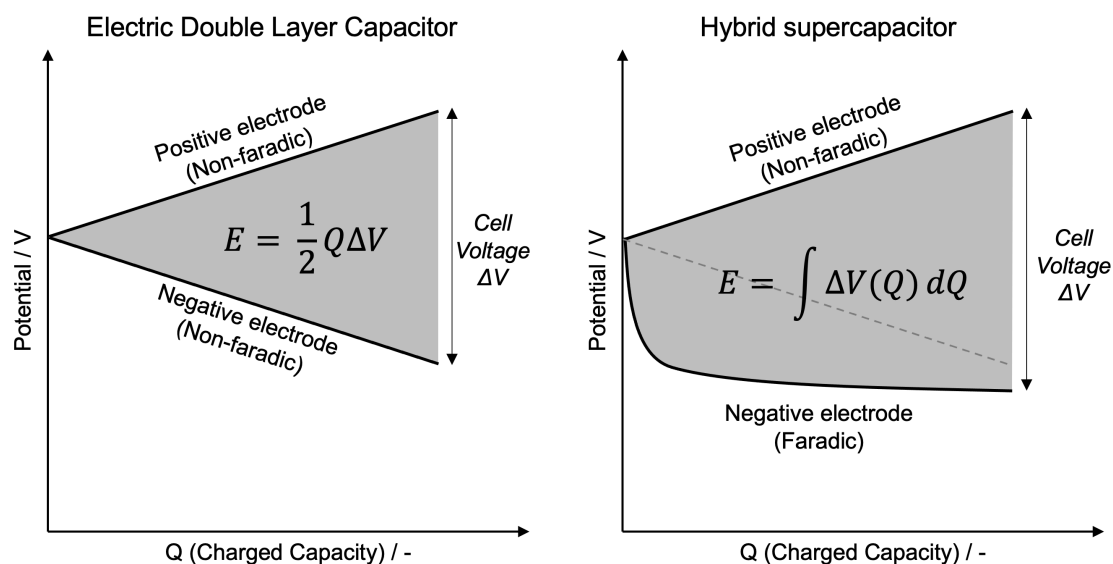
化・低コスト化に対する課題となっている。近年では、カーボンナノチューブやカーボンナノファイバーといった、ナノ構造体を持つカーボン材料も EDLC 用電極材料として研究されている<sup>29,30</sup>。これらのカーボンは、ナノ構造により高い比表面積 ( $100\text{--}1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) を、 $sp^2$  結合で構成される連続的なグラフェンレイヤーによって高い電気伝導率 ( $10\text{--}100\text{ S cm}^{-1}$  以上) が得られる上、活性炭よりも表面官能基が比較的少なく、副反応を抑制しやすいといったメリットも有する。

エネルギー密度を向上させるためのもう一つの指針は、EDLC の高電圧化である。EDLC に高電圧をかけると、正負極は大きく分極し、電解液は強い酸化・還元雰囲気になり、晒される。そのため、広い電位範囲で安定な電解液の設計が重要となる<sup>31,32</sup>。水系電解液は、溶媒の水が  $1.2\text{ V}$  程度の電圧で電気分解するため、広い電位窓を持った非水系の有機電解液が一般的である。代表的な溶媒としては、プロピレンカーボネートとアセトニトリルの二種類が挙げられ、 $2.5\text{--}3.5\text{ V}$  程度の電圧を実現できる。しかしながら、電極表面にしか電荷を蓄積できない動作原理の制限上、エネルギー密度は  $1\text{--}10\text{ Wh kg}^{-1}$  と LIB ( $10\text{--}100\text{ Wh kg}^{-1}$ ) よりも小さく、飛躍的な向上は見込めないことが EDLC の課題である。

### 1.2.3 ハイブリッドキャパシタ

車載用途やバックアップ電源用途では、LIB の高エネルギー密度 ( $80\text{ Wh kg}^{-1}$  以上) を維持しつつ、EDLC 並みの超高出力密度 ( $1,000\text{ W kg}^{-1}$  以上) を実現することが強く求められている<sup>21</sup>。それらの需要を満たすデバイスとして、EDLC の片極を電池材料で代替し、高エネルギー密度と高出力密度を実現した、ハイブリッドキャパシタは有望な候補として期待されている<sup>33,34</sup>。活性炭電極は電気二重層キャパシタと同様に物理吸着のみの反応を利用し、もう一方では電気化学的なファラデー反応を利用しているため、高エネルギー密度な電池的特性と、出力密度とサイクル性に優れるキャパシタ的特性を両立したデバイス設計が可能である。Fig. 1-1 に EDLC とハイブリッドキャパシタの分極図を示す。EDLC では両極に非ファラデー電極を用いるため、正負極の電位は充電された電荷  $Q$  の増加と共に直線的に増加・減少する。セル電圧は正極と負極の電位の差であるから、EDLC に蓄えられるエネルギー  $E$  は、正負極の電位プロファイルで囲まれ

た図中の編みかけ部分の面積に相当する。一方でハイブリッドキャパシタは、負極が一定の電位で反応するレドックス材料に置き換えられたことで、セル電圧、エネルギー密度が共に大きく増加している。



**Figure 1-1.** Polarization diagram of EDLC and hybrid supercapacitors. Gray-shaded area indicates a specific energy density.

このようなハイブリッドキャパシタを構築するためには、活性炭の高速・高サイクル・高安全な非ファラデー反応に対応できるような、高速なレドックス材料が必要であり、グラファイトやハードカーボンなどの炭素系材料<sup>17</sup>、TiO<sub>2</sub>(B)<sup>35</sup>、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(LTO)<sup>20-22</sup>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>36</sup>、TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>37</sup>などの金属酸化物、MXene<sup>38,39</sup>、Metal-organic framework (MOF)<sup>40,41</sup>などの層状化合物、といったインサージョン反応を示す材料、および、Si<sup>42</sup>、Sn<sup>43</sup>、TiS<sub>2</sub><sup>44</sup>などのコンバージョン反応・合金化反応を示す材料など、さまざまな負極材料の検討が行われてきた。特に、負極をグラファイトなどのカーボン材料に置き換えたハイブリッドキャパシタはリチウムイオンキャパシタ (LIC) と呼ばれ、商用化もされている<sup>45-47</sup>。動作電圧は最大で4V程度にまで向上可能である。しかしながら、前述した通りグラファイトの反応電位はリチウム金属の還元析出電位に近く、デンドライトと呼ばれる樹状析出したリチウム金属がセパレーターを突き破り、短絡を引き起こすリスクが

ある。したがって、LICの安全な取り扱いには細心の注意が必要であり、負極グラファイトの容量を半分程度に制限した余裕のある設計がなされている。安全性・高サイクル性・高出力性を重視し、チタン酸リチウム LTO を負極に用いるハイブリッドキャパシタの設計も行われている<sup>48-50</sup>。

## 1.3 所属研究室におけるこれまでの次世代蓄電デバイスの研究開発

筆者の所属する直井研究室はこれまでに再生可能エネルギーの効率的回収に利用できる蓄電デバイスとして、超低抵抗、長寿命、高信頼性を有する電気二重層キャパシタに着目し、その高電圧化・高エネルギー密度化を行ってきた。特に、悪天候時の微少な太陽光発電電力を回収するための蓄電装置としてキャパシタを利用し、不安定な電力をロスなく回収する電源システムの開発を材料研究レベルから進めている。太陽光発電などの大型電源から電力を回収する場合、その電圧は数百Vになる。従って、電源電圧に対応するために数百個のキャパシタセルを直列接続して電源モジュールを作製する必要があり、多量のキャパシタが必要になることから高コスト化、設置スペースの圧迫などが実用化に向けた課題となっていた。この課題の解決にはキャパシタ単セルあたりのエネルギー密度向上が不可欠であるため、直井研究室ではキャパシタの高エネルギー密度化に向けて、ハイブリッドキャパシタが研究されてきた。

### 1.3.1 ナノハイブリッドキャパシタ

先述の通り、ハイブリッドキャパシタは電気二重層キャパシタの片極を活性炭からレドックス材料に置き換えて構築される。しかしながら、物理的な吸脱着反応のみを利用し、電極自体の化学変化を起こさない活性炭電極の高速反応性とサイクル安定性は非常に高く、これに対応できるレドックス材料の開発は困難である。直井研究室ではこれまでにナノ結晶性の電極活物質を合成することで、結晶性材料のバルク内部へのイオン拡散距離を短縮し、結晶の表面近傍を利用した高速反応を目指すアプローチを行ってきた。

た。その中でも、Naoi らの報告したナノハイブリッドキャパシタは負極に CNF 等のナノカーボンと複合化した LTO、正極に活性炭を用いたハイブリッドキャパシタであり、特に優れた性能が報告されている<sup>21</sup>。その報告では、LTO にキャパシタ級の高速反応性を付与するため、超遠心力場を利用した複合化技術（UC 法）を用いて、導電性の高いカーボンナノファイバー上に、ナノサイズの LTO 結晶を高分散させた複合体が合成されている。Fig.1-2 にナノハイブリッドキャパシタのラゴンプロットを示した<sup>21</sup>。ナノハイブリッドキャパシタは電気二重層キャパシタの約 3 倍の体積エネルギー密度を達成しつつ、高いパワー密度を維持しており、キャパシタを利用した電源システムの大幅な省スペースを可能とした。なお、ナノハイブリッドキャパシタは重量エネルギー密度においても電気二重層キャパシタの 3 倍程度が実現している。

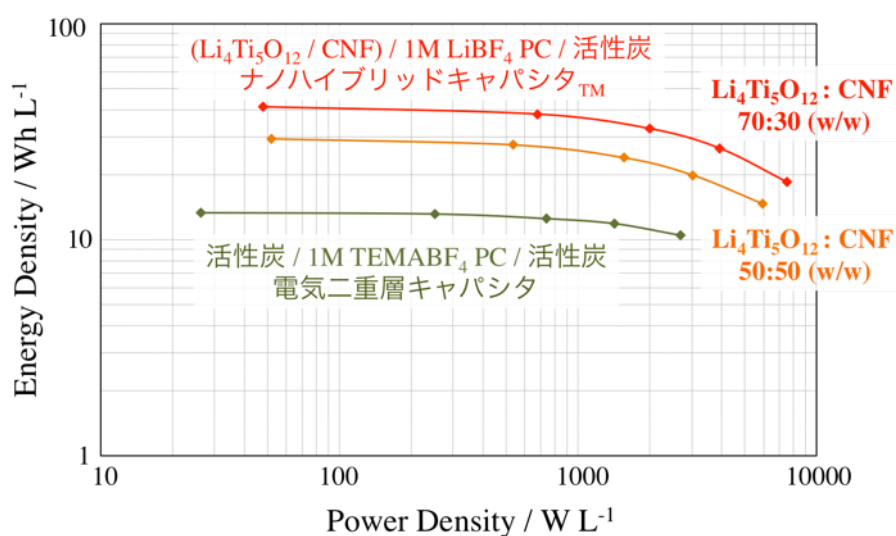


Figure 1-2. Ragone plots for EDLC and Nano-hybrid supercapacitors.<sup>21</sup>

### 1.3.2 SuperRedox Capacitors (SRC)

筆者の所属する直井研究室ではナノハイブリッドキャパシタを含め、高エネルギー密度型のハイブリッドキャパシタの構築を目指し、キャパシタ級の高サイクル性と高パワー密度と、電池級の高エネルギー密度を持った数多くの電極材料が研究されてきた。UC法によるナノ複合体合成の技術を用いることで正極 ( $\text{LiFePO}_4$ <sup>51</sup>、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>52</sup>)、負極 ( $\text{LTO}$ <sup>53</sup>、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$ <sup>54</sup>、 $\text{SnO}_2$ <sup>55</sup>、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ <sup>35</sup>) 共に、優れた特性を持つ材料が報告されている<sup>56</sup>。これらの材料技術を活かし、高速な電池材料のみでキャパシタ的な電気化学特性を実現することを目指したデバイスが SuperRedox Capacitors (SRC) である<sup>57</sup>。両極にファラデー反応を利用するレドックス材料を用いることでハイブリッドキャパシタよりも高いエネルギー密度を実現可能である。SRC の一例として、負極に LTO/カーボンナノファイバー複合体、正極にナノカーボンと複合化したリン酸バナジウムリチウム ( $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ : LVP) を用いたデバイスが報告されている<sup>57</sup>。LTO 負極の理論容量は  $175 \text{ mAh g}^{-1}$ 、反応電位は  $1.55 \text{ V vs. Li/Li}^+$  であり、LVP 正極理論容量は  $131 \text{ mAh g}^{-1}$ 、反応電位は  $4.1 \text{ V vs. Li/Li}^+$  (二電子反応) であることから、LTO//LVP セル全体の電圧は平均約  $2.5 \text{ V}$  となり、約  $60 \text{ Wh L}^{-1}$  のエネルギー密度を達成している。これは、前述のナノハイブリッドキャパシタの 2 倍、EDLC の 5 倍に相当する。重量エネルギー密度においても LTO//LVP セルは  $30\text{--}40 \text{ Wh kg}^{-1}$  と EDLC と比べて約 4 倍の向上が達成されている。

SRC のさらなる高エネルギー密度化を目指す場合、より高容量の電極材料を探索する、もしくは、セル電圧を向上させることが必要となる。特に、実用の場面では多数のセルを直列に接続し、電圧を必要量まで上げたモジュールが必要になるため、セル電圧を向上させるメリットは大きい。しかし、LVP 正極の反応電位  $4.1 \text{ V vs. Li/Li}^+$  は十分に高く、これ以上の反応電位では電解液の酸化分解が大きな課題となる。従って、負極材料を LTO よりも低い電位で反応する材料に置き換えることで、動作電圧を向上させることが有効だと考えられる。グラファイト負極は、リチウムイオン電池や LIC で最も一般的な負極材料であるが、 $\text{Li}^+$  の還元析出電位の近くで動作するため、急速充電時に危険性がある。そのため、SRC の高エネルギー密度化には、LTO とグラファイトの中間の反応電位 ( $0.3\text{--}1.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$ ) を持ち、高いサイクル特性 (10,000 サイクル以上) と高出力特性 ( $1,000 \text{ W kg}^{-1}$ ) を両立する新規負極材料の研究開発が必要とされる。

## 1.4 新規負極材料の探索

### 1.4.1 新規負極材料の探索指針

前項で論じたように、高エネルギー密度・高パワー密度・高安全性を実現する次世代蓄電デバイス SRC の構築において、LTO とグラファイトの中間の反応電位 (0.3–1.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>)、高いサイクル特性 (10,000 サイクル以上) と高出力特性 (1,000 W kg<sup>-1</sup>) を両立する新規負極材料の探索は最重要な研究課題である。負極材料は、その反応メカニズムによって 3 種類 (インサージョン反応、コンバージョン反応、合金化反応) に大別できる。

インサージョン反応型の負極材料は、グラファイトなどの層状化合物<sup>15,16</sup> や、TiO<sub>2</sub>(B) のようなトンネル状の拡散経路を持つ化合物<sup>35</sup>、LTO のような三次元の拡散経路を持つ化合物などが挙げられる<sup>22</sup>。結晶構造の母構造を維持したまま、キャリアイオンがその構造内を脱挿入することで進行する反応メカニズムであるため、非常に可逆性が高く、サイクル特性、出力特性に比較的優れている。

コンバージョン反応型の負極としては、CoO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> などの金属化合物が挙げられ、Li<sup>+</sup>の挿入に伴って金属化合物の化学結合の分解・再結合が生じることで比較的高い理論容量を示す<sup>58</sup>。しかしながら、充放電に伴って結晶構造が大きく変化するためにサイクル特性が悪く、反応抵抗も大きいことが欠点である。

合金化反応を示す負極としては、Si、Sn などが挙げられ、極めて大きな理論容量密度が特徴である<sup>59</sup>。一例として、Si 負極の理論容量は 4200 mAh g<sup>-1</sup> であり、グラファイト負極の約 11 倍に相当することからもその特徴が明らかである。しかし、反応に伴う体積膨張が大きく、Si 負極では最大 4 倍にも膨張するため、物理的な応力によって電極構造が破壊され、サイクル特性に劣るといった欠点がある。

以上の特性を鑑みて、理論容量は大きいもののサイクル安定性の悪いコンバージョン反応材料と合金化反応材料は、高サイクル性を狙う SRC の負極候補としては不適切であると考えられる。従って、本研究ではインサージョン反応型の負極材料の中から、最適な反応電位 (0.3–1.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>)、高いサイクル特性 (10,000 サイクル以上)、高出力

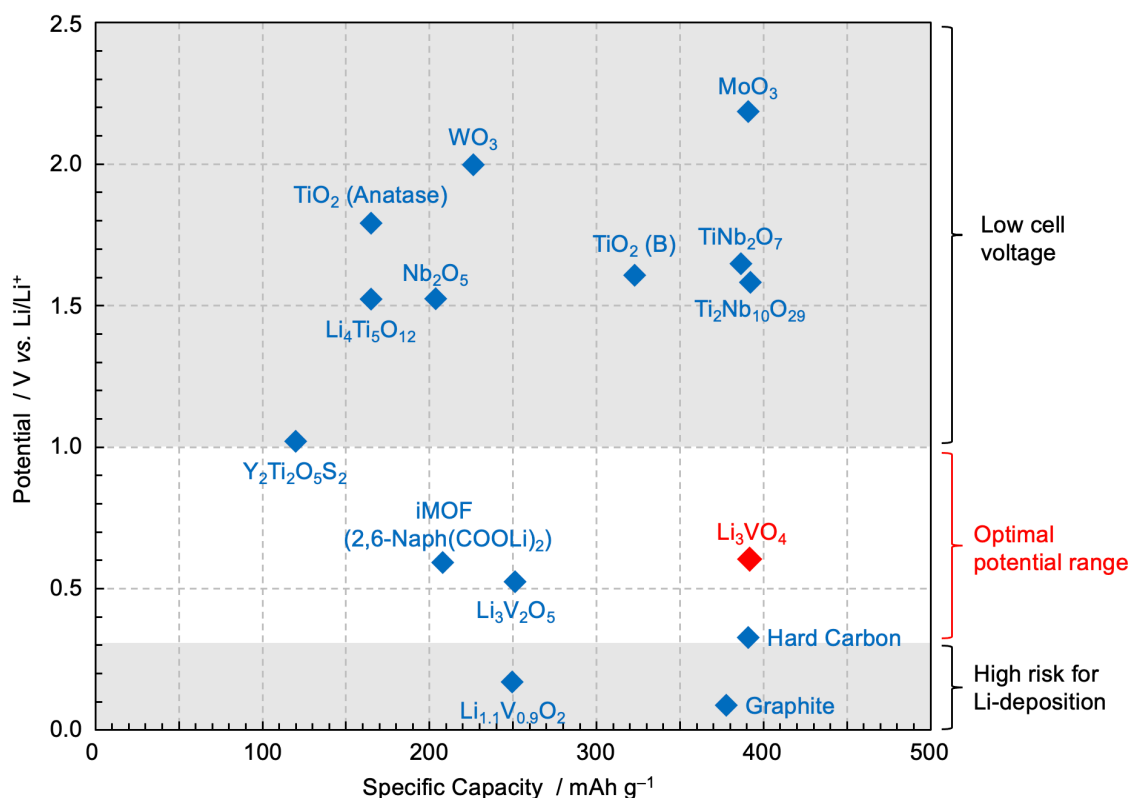
特性 ( $1,000 \text{ W kg}^{-1}$ ) を両立できる負極材料を選定することとした。

#### 1.4.2 インサージョン反応型負極材料

インサージョン反応型の負極材料の平均反応電位と理論容量について、主要な材料候補を Fig. 1-3 にマッピングした。まず、LIB およびハイブリッドキャパシタで実用化がなされている  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  負極を含む Ti 系負極を見ると、ほとんどの物質の反応電位が 1.5–2.0 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  に位置していることが分かる<sup>60,61</sup>。これは  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  の酸化還元反応に由来すると考えられる。層状酸硫酸化物である  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$  は Ti 系負極材料の中でも比較的低い電位を示すが、それでも平均で 1.0 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  程度であり、Ti 系負極が高電圧なセル設計には不向きであることが分かる<sup>62</sup>。Nb 系の酸化物についても同様に、 $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$  の酸化還元電位が高い<sup>60</sup>。対して、グラファイトやハードカーボンなどのカーボン系負極材料は反応電位が Li 金属の析出電位に近く、デンドライト発生などの安全性に対するリスクが高いと言える<sup>15,63</sup>。

続いて、V 系の負極材料に注目すると、0.2–1.0 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  の最適な電位範囲に材料候補があることが分かる<sup>64-68</sup>。V は  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 、 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 、 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$  が低電位で反応する上に、多電子反応が可能であることから、1 電子反応である Ti 系よりも高い理論容量を得やすい。特に、バナジウム酸リチウム  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  は、 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 、 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  に由来する理論容量が大きいこと ( $394 \text{ mAh g}^{-1}$ )、リチウムデンドライトの析出の恐れのない安全な反応電位 (0.3–1.0 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) を有することから、SRC 用の負極材料として最適であると考えた<sup>67</sup>。また、バナジウム酸化物は自然界にも多く存在しており、安定な構造を作りやすいことから、合成の簡易化、量産化、低コスト化の観点からも実用性に優れていると考えられる<sup>69</sup>。





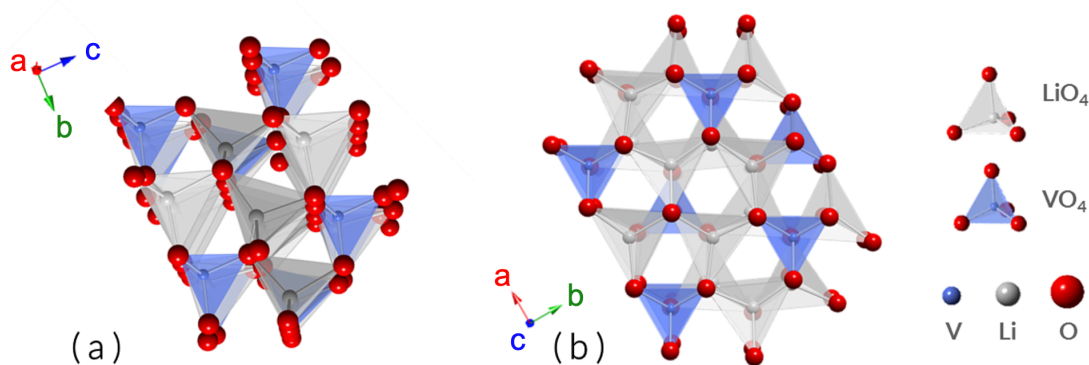
**Figure 1-3.** Specific-property map for insertion-type anode materials, showing their average reaction potential and specific capacity. <sup>40, 41, 60-68</sup>

### 1.4.3 バナジン酸リチウム Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> 負極

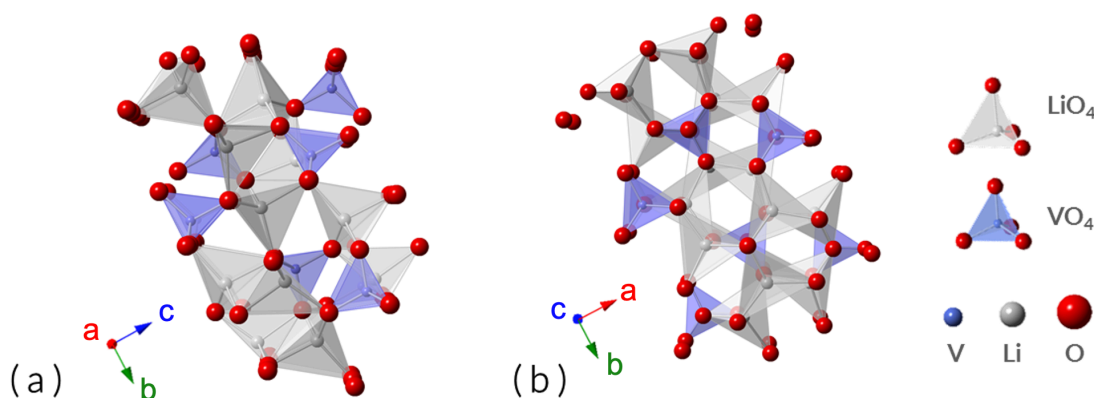
Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> (LVO) は、1990年代から第二高調波発生 (second harmonic generation) の特性を持つ光学材料として研究が行われた材料である <sup>70,71</sup>。その後、高い Li<sup>+</sup>イオン伝導性を持つことが見出され、固体電解質としての研究が盛んに行われた <sup>72-77</sup>。そのような高い Li<sup>+</sup>伝導性を活かし、三元系化合物 (LiNiCoMnO<sub>2</sub>) やオリビン型化合物 (LiMnPO<sub>4</sub>) などのリチウムイオン二次電池用正極活物質へのコーティング材として用いられた報告も多く存在する <sup>78-83</sup>。その後、2012年に LIB 用負極材料として利用できることが初めて報告された <sup>67</sup>。

Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> (LVO) の結晶構造は、典型的な Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 構造の類似系であり、常温で β 相 (空間群: *Pnm2*<sub>1</sub>) と呼ばれる構造を持ち、700 °C 以上の高温では γ 相 (空間群: *Pmna*) へと転移することが知られている <sup>84-87</sup>。酸化物イオンが六方最密充填 (hexagonal-close packing; hcp) 構造をとっており、酸化物イオン骨格が作る四面体サイトの半分を Li<sup>+</sup>と

$V^{5+}$ が占有する。Fig. 1-4 に示すように、 $\beta$ -LVO の結晶中では  $LiO_4$  および  $VO_4$  四面体が  $c$  軸方向に沿って同じ向きで配列している。対して、 $\gamma$ -LVO の結晶中では、Fig. 1-5 に示すように、 $LiO_4$  および  $VO_4$  の半数が逆向きの四面体位置を占有する。どちらの結晶相においても、半数の四面体サイトと全数の八面体サイトが空隙として広く開いており、 $Li^+$ 拡散経路として利用できることから、高い  $Li^+$ 拡散性 ( $\beta$ -LVO :  $10^{-12}$ – $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ <sup>88-90</sup>、 $\gamma$ -LVO :  $10^{-7}$ – $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ <sup>90,91</sup>) を有する。特に、高温相である  $\gamma$ -LVO の構造は、リチウム超イオン伝導体 (LISICON) と同形であり、 $Li^+$ 拡散性は  $\beta$  相よりも優れている。一方で、電子伝導性は低く ( $10^{-7}$ – $10^{-6} \text{ S m}^{-1}$ ) 高出力化に向けて、導電性の付与が重要となる<sup>92</sup>。

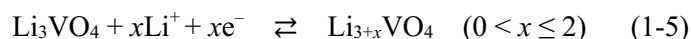


**Figure 1-4.** Schematics for  $\beta$ -LVO crystal structure viewed from (a)  $a$ -axis and (b)  $c$ -axis.



**Figure 1-5.** Schematics for  $\gamma$ -LVO crystal structure viewed from (a)  $a$ -axis and (b)  $c$ -axis.

LVO の反応式は以下の式で表され、 $V^{5+}/V^{4+}$ および  $V^{4+}/V^{3+}$ の酸化還元対によって、V 原子あたり最大で 2 電子反応を起こす<sup>67</sup>。



理論容量を算出すると、1 電子反応時  $197 \text{ mAh g}^{-1}$ 、2 電子反応時  $394 \text{ mAh g}^{-1}$  となり、LTO 負極を大きく超える値を有する。その詳細な反応メカニズムについては、*In situ* XRD 測定、第一原理計算などの手法により検討が行われているものの完全な解明には至っていない<sup>54, 85, 93</sup>。

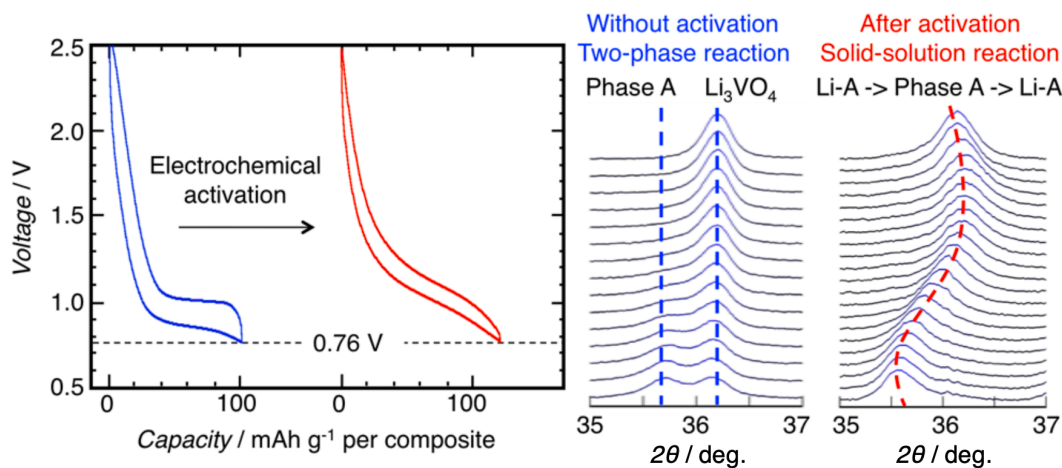
LVO の長期サイクル特性については、ゾルゲル法によって合成された LVO のサイクル試験結果により 5,000 サイクル後にも  $350 \text{ mAh g}^{-1}$  と大きな発現容量を維持することが報告されている<sup>94</sup>。この値は初期充放電容量の約 85 %に相当し、LVO の高いサイクル特性を明示する結果である。一方でレート特性については、結晶構造に起因する低い電子伝導性のために、高電流密度での充放電では大きな過電圧が発生し、著しく発現容量が低下することが報告されている。LVO の低い電子伝導性を補うため、粒子のダウンサイズ<sup>95</sup>、形態学的アプローチ（中空球化<sup>96-100</sup>、ナノファイバー化<sup>101-105</sup>、ナノ粒子化<sup>106-108</sup>）、カーボンコーティング<sup>85, 109-114</sup>、導電性カーボンとの複合化（LVO/graphene<sup>115-118</sup>、LVO/reduced graphene oxide<sup>94, 119-121</sup>、LVO/カーボンナノワイヤー<sup>122</sup>、LVO/多層カーボンナノチューブ<sup>54, 123, 124</sup>）といったアプローチが行われており、レート特性を向上できることが先行研究において報告されている。量産化・実用化の観点から考えると、スプレードライヤーを用いたカーボンコーティングや導電助剤との複合化のように、均一かつ大量の合成が可能な手法を選択することが重要となる<sup>106, 119, 121, 123, 125, 126</sup>。

#### 1.4.4 所属研究室における $\text{Li}_3\text{VO}_4$ 負極についての先行研究と実用化に向けた課題

筆者の所属する直井研究室では LVO 負極の高出力化を目指し、UC 法を用いたナノ結晶性 LVO/多層カーボンナノチューブ(MWCNT)複合体の合成が行われてきた<sup>54</sup>。Iwamara の報告したナノ LVO/MWCNT 複合体は、30–100 nm 程度の LVO ナノ結晶が MWCNT の表面上に接合した構造を有しており、ナノサイズ化と高電子伝導性のカーボンとの接続により高出力化が行われた。さらに、LVO の反応メカニズムについて、初期充放電サイクル過程で、 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  の酸化還元に伴う不可逆的な結晶構造変化が起こり、電気化学特性が変化することを報告した<sup>54</sup>。このような不可逆的变化は、0.7 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  以下の電位で生じることが示唆されており、レート特性の向上、充放電ヒステリシスの抑制といった電気化学特性の向上を伴うことから、電気化学的な活性化過程と呼ばれている。なお、0.7 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  以上で充放電を繰り返しても結晶構造は変化せず、活性化が起きることはない。Fig. 1-6 [Left]に示すように、活性化前後の充放電プロファイルと比較すると、充放電曲線がプラトーから、キャパシタ的なスロープ形状へと変化することが報告されている。また、充放電ヒステリシスが低減することから、フルセルのエネルギー効率が改善されることが見込まれる。LVO の活性化に関する詳細なメカニズムは明らかになっていないが、Fig. 1-6 [Right]に示すように、活性化に伴って LVO の充放電メカニズムが二相共存反応から固溶体反応へと変化する。しかしながら、活性化が反応過程のどの段階で起きるのか、活性化後の LVO の詳細な反応メカニズム、活性化 LVO の結晶構造の同定については未解明である。

LVO 負極の実用化に向けた課題としては、活性化過程が電池セル構築後に行う必要があることが挙げられる。製品化した電池セルが充放電中に結晶構造と充放電プロファイルが不可逆的に変化することは、セルのバラつき、正極との容量バランスの崩れといった問題を誘発するため、実用化において大きな課題となる。従って、LVO の活性化現象について、そのメカニズムを明らかにし、活性化後の LVO の電気化学特性を充放電初期から得られる材料設計とその直接合成が必要であると言える。また、導電助剤として多量の MWCNT (40 wt%) と LVO を複合化するアプローチは、高コスト化とエネルギー

一密度の低下を引き起こす。そのため、MWCNT との複合化に変わる新たな導電性の付与を量産性高く実現する新たな合成法が必要である。



**Figure 1-6.** Electrochemical activation process of  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ . [Left] Change in charge and discharge profiles within limited voltage range before and after activation. [Right] *In operando* XRD patterns for the  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  anode without and after activation, showing change in reaction mechanism from two-phase reaction to solid-solution reaction after activation. In this figure, “Phase A” means a  $\text{Li}^+$ -inserted crystal phase.<sup>54</sup>

## 1.4 本研究の目的

本研究では、高エネルギー密度・高パワー密度・高安全性を実現する次世代蓄電デバイス SRC の構築を目指し、LVO 負極の電気化学特性向上、LVO の活性化処理の合成段階での実現、量産可能な合成手法の開発を試みた。

まず、第 2 章では、LVO の電気化学的な活性化メカニズムに着目した。LVO の活性化は、レート特性向上、充電-放電間でのエネルギー効率改善、電位プロファイルのスロープ化といった、電気化学特性の向上をもたらす一方で、そのような充放電プロファイルの不可逆的な変化は、完全に制御することが難しく、正極と高度にバランスを取って構築されるべきフルセルの特性にバラつきを与えてしまう。従って、合成直後から可逆かつ高い特性を引き出すためのアプローチが必要とされているものの、活性化のメカニズムの詳細が未解明であることが大きな課題となっている。そこで、充放電過程における LVO の結晶構造変化を分析することで、その活性化メカニズムを明らかにすることを目指した。詳細な結晶構造の変化はサイクル前後での X 線回折測定 (XRD) およ

び電子顕微鏡による結晶格子の直接観察によって明らかにした。Li<sup>+</sup>の脱挿入に伴うリアルタイムの結晶相変化は、放射光施設を利用した *In situ* XRD 測定および *In situ* XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 測定を組み合わせることで解析した。さらに、活性化前後での LVO 結晶内の Li<sup>+</sup>伝導性変化を測定することで電気化学特性向上の要因を明らかにした。

第3章では、高い Li<sup>+</sup>伝導性を有する  $\gamma$  相の LVO ( $\gamma$ -LVO) を合成することで、第2章で得られた活性化 LVO と同等の充放電特性を引き出すことを試みた。 $\gamma$ -LVO は 700 °C 以上の高温でしか安定に存在できないものの、バナジウムを異種金属置換することで室温でも安定化させることができると報告されている<sup>87</sup>。また、 $\gamma$ -LVO を含む LISICON 型の結晶構造を持つ材料の Li<sup>+</sup>伝導性は、複数元素による共置換によって相乗的に向上することが、固体電解質の研究によって示されている<sup>73, 127, 128</sup>。そこで、Ge(IV)および P(V) による共置換によって、 $\gamma$ -Li<sub>3+x</sub>V<sub>1-x-y</sub>Ge<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>4</sub> を固相法で合成することで、共置換の効果を検証し、電気化学特性の向上を可能とする最適な化学組成を探った。

第4章では、LVO 負極の電子伝導性の低さ ( $10^{-7}$ – $10^{-6}$  S cm<sup>-1</sup>)<sup>92</sup> に着目し、Si(IV)単置換型の  $\gamma$ -Li<sub>3+x</sub>V<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>4</sub> ( $\gamma$ -LVSiO) 負極を、スプレードライ法により合成・カーボン複合化を行うことで、その電子伝導性の改善を試みた。既往の報告では、スプレードライ合成された LVO は体積密度の低い中空粒子を形成することが課題となっている<sup>125, 126</sup>。そこで本研究では、分散液の希釈度を精密に制御したスプレードライ法によって、過剰な凝集を抑制しつつ、高密度に中実した形態を持つ  $\gamma$ -LVSiO/carbon 複合体 (LVSiO/C) を合成することを目指した。さらに、LVSiO 粒子のビルドアップと同時に、カーボン源としてスクロースを複合化することで、カーボンが複合体全体にわたって均一に分散された構造を得られると考えた。合成された LVSiO/C の有する特異的なコア/シェル構造は SEM 観察によって明らかにした。得られたカーボンの結晶性は HR-STEM 観察、TG、Raman 測定によって分析され、アモルファスカーボンとグラフィティックカーボンの2種類の状態が共存していることを明らかにした。以上の検証に基づき、最適化された LVSiO/C 負極と高速な Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/MWCNT 正極を組み合わせた、0.4 mAh 級のフルセルを構築することで、高エネルギー・高パワー密度型の次世代エネルギーデバイスの実現可能性を検証した。

## 第2章 Cation-disorder 化を伴う $\text{Li}_3\text{VO}_4$ の活性化 メカニズムと高速反応メカニズム

## 2.1 本章の目的と研究方策

電気化学的エネルギー貯蔵デバイスは、社会の持続的発展を可能とするスマートモビリティ技術の中核を担っている。その中でも、電気二重層キャパシタ (EDLC) と呼ばれるスーパーキャパシタは、充放電時間が短く、長寿命の高出力デバイスとして大きな期待が寄せられている。活性炭電極と大容量のファラデー電極を組み合わせたハイブリッドキャパシタの設計は、スーパーキャパシタのエネルギー密度性能をさらに向上させ、その応用範囲を広げる有望な戦略の一つである<sup>129</sup>。非水系電解質で動作するハイブリッドシステムの負極として、 $\text{Li}^+$  インターカレーション材料が提案されている<sup>130</sup>。しかしながら、報告されている多くの負極材料は反応電位が  $1.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$  以上<sup>130-134</sup> と高く、正極と組み合わせた際の、セル電圧の低下を引き起こしてしまう。一方で、グラファイトのように低すぎる反応電位 ( $0.03\text{--}0.20 \text{ V vs. Li/Li}^+$ ) では、 $\text{Li}$  金属の析出に伴う安全性のリスクが顕在化する。そのような背景の中で、斜方晶系の  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  は安全な電位マージンを維持しながら高セル電圧を実現できる理想的な反応電位を有し ( $0.3\text{--}1.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$ )<sup>62, 67, 135</sup>、近年ハイブリッドキャパシタ用の有望な負極材料として注目されている<sup>54, 136</sup>。低温度域 ( $700 \text{ }^\circ\text{C}$  以下) で得られる  $\beta\text{-Li}_3\text{VO}_4$  は、 $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$  と同じ  $\text{ZnS}$ -ウルツ鉱型の結晶構造系に属している<sup>137</sup>。 $\text{PO}_4$  などのポリアニオンによる誘起効果とは反対に、豊富な  $\text{Li}$  による電子供与効果によって<sup>138</sup>、 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  および  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  の酸化還元電位は、 $\text{V}_2\text{O}_5$  で通常観測される  $3.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$  に対し<sup>139</sup>、 $0.3\text{--}1.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$  の範囲へと低下している。この反応電位は、 $\text{Ti}$  系負極の電位 ( $1.6 \text{ V vs. Li/Li}^+$ )<sup>131, 134</sup> より低く、同じ  $\text{V}$  系負極であり、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$  系に属する層状結晶構造を持った  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0.2 \text{ V vs. Li/Li}^+$ ) の電位<sup>64-66</sup> よりも高い。既往の報告では、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  は電子伝導性が低いものの、粒子径を小さくし、カーボンのマトリックス内に複合化させることで、 $50\text{C-rate}$  ( $= 20 \text{ A g}^{-1}$ ) 以上の優れたレート特性<sup>54</sup> と  $1,000$  サイクル以上の優れたサイクル特性<sup>100,125</sup> を達成している。 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  に対する  $\text{Li}$  インターカレーション反応のメカニズムは部分的に解明されており<sup>54</sup>、 $\text{Li}^+$  挿入に伴って中間準安定相  $\text{Li}_{3+x}\text{VO}_4$  ( $x \leq 1$ 、"Phase A"と報告されている) の形成が始まる。動作電位範囲を  $0.76 \text{ V vs. Li/Li}^+$  以上に制限すると可逆的に元の  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  に戻るが、 $0.7 \text{ V vs. Li/Li}^+$  以下の電位でさらに  $\text{Li}^+$  を挿入すると、新たに  $\text{Li}_5\text{VO}_4$  相が不可



逆的に形成される (“Phase B”と報告されている)。その後、Li<sup>+</sup>脱離の過程でさらなる構造変化が確認され、最初の Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> 構造に戻ることはないことが示された。この初期 10 サイクル程度の中で生じる不可逆的な Phase A から Phase B への構造変化は、充電放電曲線の電圧ヒステリシスを減少させ、レート特性を向上させることから、活性化過程と説明されており、得られた新しい結晶相は“活性化 Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>”と呼称されている。対して、0.76–2.50 V vs. Li/Li<sup>+</sup> の電位範囲では、Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>-Phase A の結晶相間で、二相共存反応メカニズムによる反応が可逆的に進行し、“非活性化 Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>”として報告されている。これらのメカニズム解明により、1 サイクル目とそれ以降の電気化学特性（形状および分極）の変化については説明できるが、不可逆的な結晶構造変化を伴う活性化過程が起きる理由、および、活性化 Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> の結晶構造は依然として明らかではない。

本研究では、放射光を用いた *in situ/operando* の X 線回折 (XRD) および *in situ* XAFS 測定技術を組み合わせることで、初期 20 サイクルの充放電で Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> に生じる結晶構造変化を経時的に分析し、活性化プロセスの要因を特定することを目的とした。これらの結晶構造解析に基づき、Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> の複雑な反応メカニズムについて、中間相 Phase A (Li<sub>3+x</sub>VO<sub>4</sub>,  $x \leq 1$ ) の形成から始まり、さらなる Li<sup>+</sup>挿入に伴ってカチオン配列が無秩序化した Li<sub>2</sub>VO<sub>2</sub> 型の結晶構造へと相転移するメカニズムを提案した。このようなカチオン配列が無秩序化した構造にも関わらず、電気化学特性が向上する要因について、六方最密充填 (hcp) 構造の酸素骨格の安定性を議論した。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 使用した材料

$\text{NH}_4\text{VO}_3$  (99%、関東化学)、クエン酸 (99.5%、Sigma-Aldrich)、エチレングリコール (99%、和光純薬工業)、 $\text{LiOH}$  (>98%、キシダ化学)を用いて  $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Multi-walled carbon nanotubes}$  (MWCNT)複合体を合成した。MWCNT は、直径 10–15 nm、長さ 10  $\mu\text{m}$ 、比表面積 240  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  のものを  $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$  合成に用いた<sup>54</sup>。

### 2.2.2 ナノ結晶性 $\text{uc-Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$ 複合体の合成

超遠心分離法 (uc 法)<sup>54, 56</sup>により、 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$  複合体を合成した。0.233 g の  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (2.00 mmol)、0.383 g のクエン酸 (2.00 mmol)、0.495 g のエチレングリコール (8.00 mmol)、0.143 g の  $\text{LiOH}$  (6.00 mmol) を秤量し、脱イオン水 20 mL 中に溶解させた。この溶液に 0.181 g (複合体あたり 40 wt%) の MWCNT を分散させ、80 °C で 5 分間 uc 処理を行なった。得られた混合物は真空下 130 °C で 12 時間乾燥させた。次に、乾燥粉末を大気条件下 300 °C で 3 時間焼成してクエン酸およびエチレングリコール由来のポリマーを除去し、 $\text{N}_2$  雰囲気下 800 °C で短時間焼成 (100 °C から 800 °C まで 3 分昇温後、すぐに室温まで約 20 分自然放冷) することで、 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$  複合体を合成した。

### 2.2.3 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$ 複合体の電気化学特性評価

$\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$  (正極) およびリチウム金属 (負極) 電極を用いて 2032 型コイルセルを作製した。まず、 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$  複合体とポリフッ化ビニリデン (PVdF) を 90 : 10 の重量比で *N*-methyl pyrrolidone (NMP) を溶媒として混合し、導電助剤を添加せずに、電極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体である銅箔に塗布し、80 °C、12 時間の真空乾燥を経て電極を作製した。なお、電極厚さは約 10  $\mu\text{m}$ 、積載重量は 1.0–1.5  $\text{mg cm}^{-2}$  となるように調整した。電解液には、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の混合溶媒 (体積比で 50 : 50) に溶解した六フッ化リン酸リチ

ウム ( $\text{LiPF}_6$ ) の 1.0 M 溶液を使用した (水分含有量 < 50 ppm、キシダ化学)。セパレータには厚さ 25  $\mu\text{m}$  のポリプロピレンフィルム (Celgard2400) 1 層を使用した。充放電試験は、0.1  $\text{A g}^{-1}$  の定電流モードで 2.5–0.1 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  の電位範囲内で行った (HJ-SD8、北斗電工)。 $\text{Li}^+$  の化学拡散係数の計測は、コインセルを用いた定電流間欠滴定法 (GITT) 試験により行なった。充電放電挙動を安定化させるため、GITT 測定前には、活性化電位 (2.5–0.1 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) および非活性化電位 (2.5–0.76 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) の 2 種の電位範囲で 20 回のプレサイクルを実施した。

## 2.2.4 *In situ/operando* XRD 測定

*In situ* および *operando* の両実験において、*in situ* XRD セル (Rigaku) を用いて測定を行なった。充放電は GITT モードで行い各充放電ステップは複合体あたり 23.6  $\text{mAh g}^{-1}$  (= 39.4  $\text{mAh g}^{-1}$  per LVO)、緩和時間は 60 分、C-rate は 0.1C (1C = 394  $\text{mA g}^{-1}$  per LVO) として *in situ* XRD セルをサイクルさせた。*In situ* XRD パターンは、緩和時間中に、0.025°  $\text{s}^{-1}$  のスキャン速度で、15°–60° の  $2\theta$  範囲において、XRD 回折計 Smart-lab (Rigaku、 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) を使用して測定した。シンクロトロンでの放射光 *operando* XRD 測定は、放射光施設 (あいちシンクロトロン光センター-BL8S1) において、同様のセルを用いて実施した。

## 2.2.5 *In situ* XAFS 測定

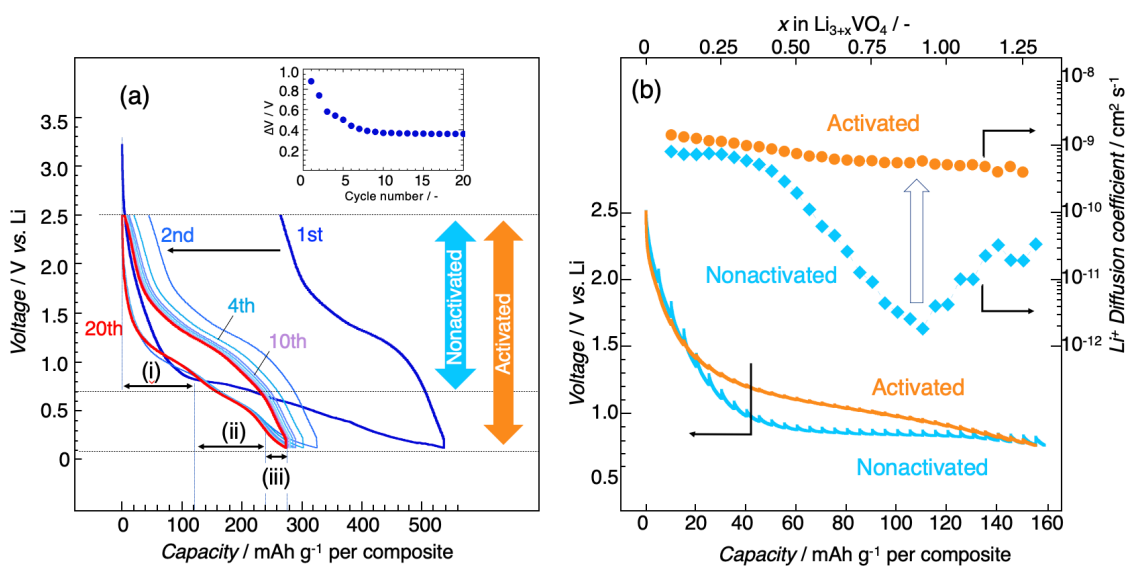
大型放射光施設 SPring-8 (兵庫県) の BL14B2 ビームラインにて、V-K 吸収端における X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を透過モードで *in situ* 測定した。測定セルとして、負極にリチウム金属箔、正極に  $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$  複合体を用いたラミネート型セル (パウチセル) を作製した。充放電は 2.5–0.1 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  の電位範囲で 0.1C-rate で 20 サイクル行い、XAFS スペクトルは様々な電位において電流を遮断し、20 分間の緩和によって定常状態に達した状態で測定した。

## 2.3 結果と考察

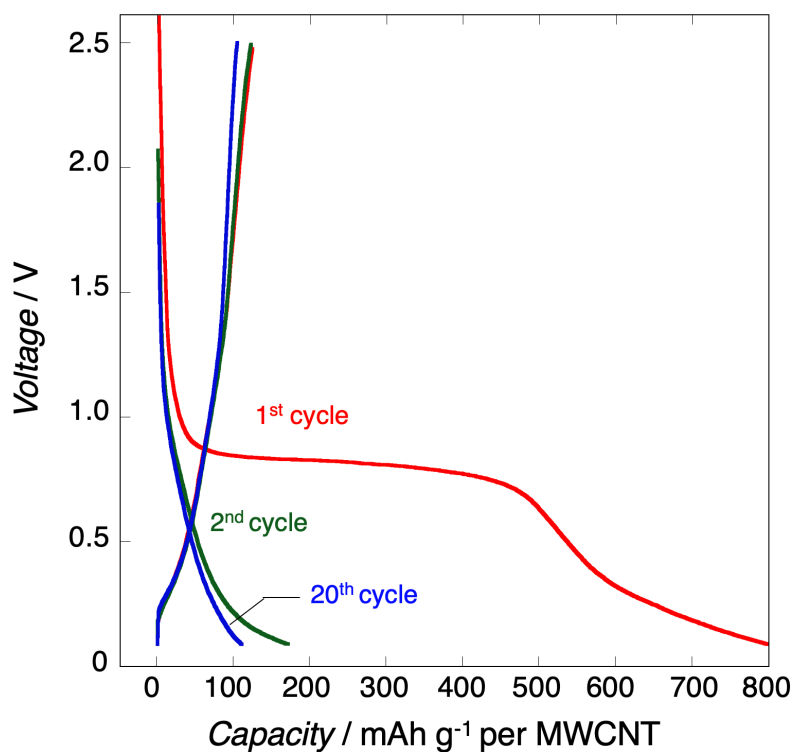
### 2.3.1 LVO の活性化過程における充放電試験

Fig. 2-1a に、超遠心分離法 (uc 法)<sup>54</sup> で作製した  $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{multiwalled carbon nanotube}$  (LVO/MWCNT) ナノ複合体の、電位範囲 2.5–0.1 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  における、初期 20 サイクルの充放電プロファイルを示す。1<sup>st</sup> discharge に見られる大きな不可逆容量は、MWCNT の寄与によるものであり (Fig. 2-2 参照)、以下では考慮しない。この不可逆的な寄与とは別に、1 サイクル目から 4 サイクル目にかけて、充放電カーブのスロープ化/急峻化と、それに伴って分極 ( $\Delta V$ ) が 0.9 V から 0.6 V へと大きく減少した (Fig. 2-1a [Inset])。その後、分極は徐々に減衰し、10 サイクル後には 0.4 V 付近で定常化し、電位プロファイルにそれ以上の変化は生じなかった。20 サイクル目以降に得られる定常的な電圧プロファイルは以下の 3 つの異なる反応領域を有していた。i) 1.3–0.7 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  ( $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  酸化還元対、1 Li 脱挿入に対応)、ii) 0.7–0.3 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  ( $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  酸化還元対、1 Li 脱挿入に対応)、iii) 0.3–0.1 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (MWCNT の寄与)。なお、それぞれの充放電プロファイルの傾きが変化した点を反応領域の境界と判断した。合計の発現容量は複合体重量あたりで  $274 \text{ mAh g}^{-1}$  であり、これは複合化された MWCNT 40 wt% の寄与 ( $100 \text{ mAh g}^{-1}$ 、Fig. 2-2 参照) を差し引くと、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  あたりの容量で  $390 \text{ mAh g}^{-1}$  に相当し、理論容量である  $394 \text{ mAh g}^{-1}$  と一致する。上記のような、最初の 10 サイクルに伴って電気化学特性が徐々に変化した実験事実は、既往の報告と同様、0.7 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  以下の電位における“LVO の活性化”が起きたことを示唆している<sup>54</sup>。このような活性化現象の有無と効果を確認するため、LVO/MWCNT のコインセルを活性化が起きる電位範囲 (2.5–0.1 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )、および、活性化が起きない電位範囲 (2.5–0.76 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) で 20 サイクルの充放電を行い、活性化 LVO と非活性化 LVO サンプルを得た。次に、同じ電位範囲 (2.5–0.76 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) での充放電プロファイルを GITT モードで比較測定した。Fig. 2-1b に示した放電曲線を比べると、活性化 LVO はスロープ形状 (固溶体反応)、非活性化 LVO はプラトー形状 (二相共存反応) を示した。さらに、拡散係数 ( $D_{\text{Li}}$ ) を比較すると、活性化プロセスによって  $D_{\text{Li}}$  が 2 桁増加していることが分かった。これは以前に報告され

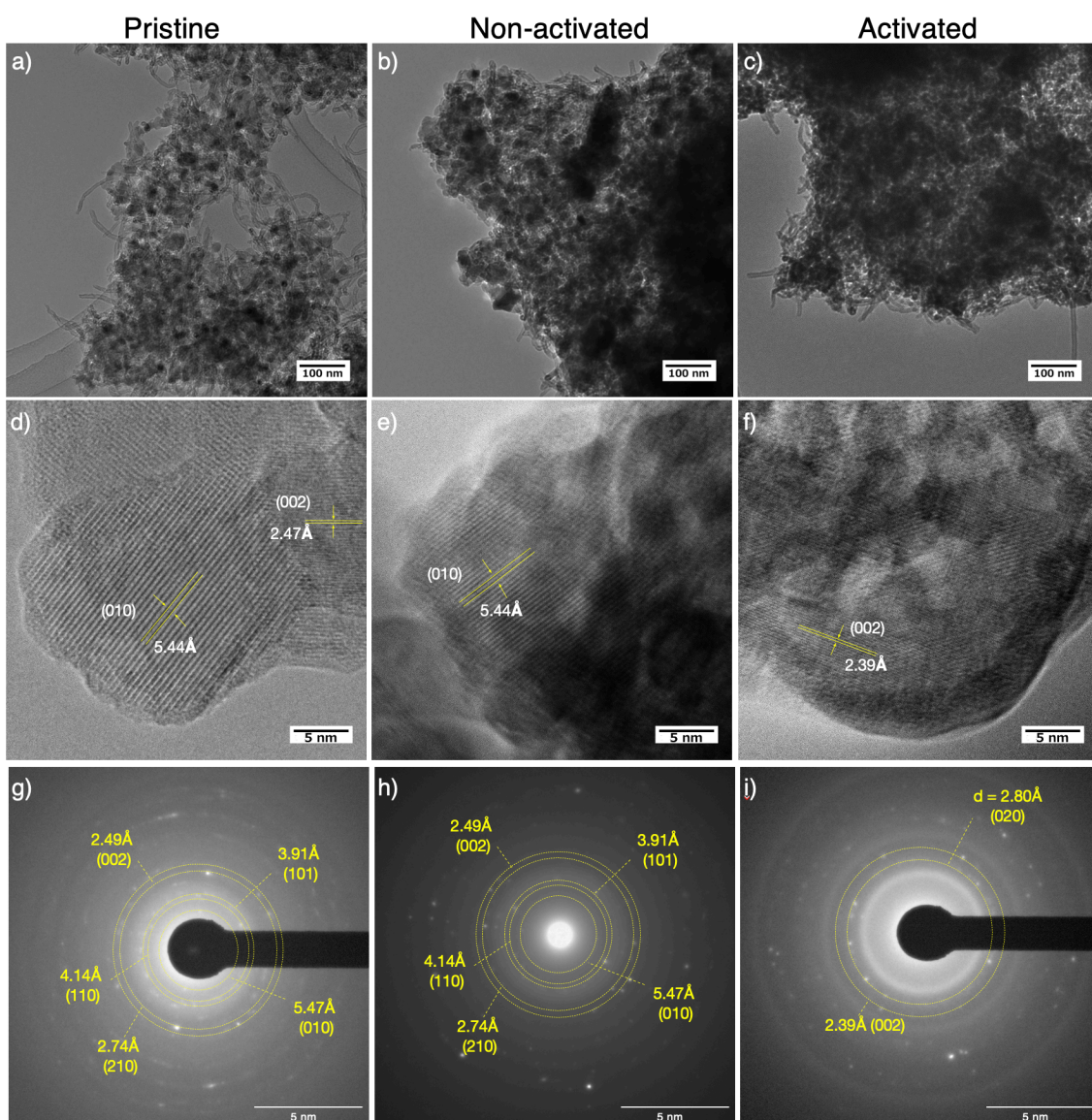
た活性化によるレート特性向上の傾向と一致する<sup>54</sup>。なお、活性化 LVO および非活性化 LVO の粒子・MWCNT との複合形態は活性化プロセスにより大きく変化しなかったことが、TEM 観察から確認された (Fig. 2-3a-c)。また、LVO 結晶にフォーカスした TEM 像を見ると、Pristine LVO、非活性化 LVO、活性化 LVO のいずれにおいても LVO 結晶の面間隔と一致する明確な格子縞が観察されており、活性化プロセス中に非晶質化や微細化も生じなかったことが分かる (Fig. 2-3d-f)。唯一の差異は格子縞の面間隔であり、Pristine と非活性化 LVO では  $d = 5.44 \text{ \AA}$  の格子縞および、制限視野回折における回折スポットが確認されるのに対し、活性化 LVO ではそのような広い面間隔を持つ格子縞は観察されず、 $d = 2.39 \text{ \AA}$  の格子縞が多く見られた。活性化 LVO の制限視野回折においても、 $d = 3 \text{ \AA}$  以上の面間隔の回折スポットは確認されず、代わりにリング状のハローパターンが観測された (Fig. 2-3g-i)。なお、非活性化 LVO の制限視野回折像では  $d = 5.44 \text{ \AA}$  の結晶面に対応する回折スポットの存在を示すためにビームストッパーを外した像を示した。以上の結果から、LVO の活性化プロセスは形態的な変化ではなく、結晶構造変化に起因していることが示唆された。詳細な結晶構造変化と、電気化学特性変化のメカニズムについては以降の項で議論する。



**Figure 2-1.** (a) Charge-discharge curves (from 1<sup>st</sup> to 20<sup>th</sup> cycle) of a Li/1M LiPF<sub>6</sub> EC+DEC / uc-Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/MWCNT (60/40) composite<sup>54</sup> half-cell at 0.25 C (1C = 394 mAh g<sup>-1</sup>). Inset: voltage hysteresis (ΔV) vs. cycle number. (b) Plots of Li diffusion coefficients and corresponding galvanostatic intermittent titration technique (GITT) lithiation curves for activated and nonactivated uc-Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/MWCNT. GITT tests were performed at 0.1C-rate with 30 min of rest time.



**Figure 2-2.** Charge/discharge curves at  $0.04 \text{ A g}^{-1}$  for uc-MWCNT during 1<sup>st</sup> (red), 2<sup>nd</sup> (green), and 20<sup>th</sup> (blue) cycles. The cell contains 10 mg of MWCNT powder (cathode) and a Li metal (anode). One layer of 420  $\mu\text{m}$ -thick glass fiber separator (Nippon Kodoshi) was used as a separator. The voltage was set from 0.1 V to 2.5 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  after the initial lithiation. uc-MWCNTs exhibited clear plateau during the first lithiation starting from *ca.* 0.9 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ , which can be also seen in the first lithiation shown in Fig. 2-1a. This irreversible plateau completely disappeared at the second cycle, leading to an irreversible capacity of  $670 \text{ mAh g}^{-1}$  of MWCNT. The reversible capacity at the 20<sup>th</sup> cycle was  $100 \text{ mAh g}^{-1}$ , which accounts for 14.5% of the total capacity for the uc- $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$  (60/40 in weight) composite.



**Figure 2-3** TEM images focused on composite morphology (a)-(c) and crystalline lattice (d)-(f) and ED patterns (g)-(i) for different three samples; (a), (d), (g) pristine  $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$ , (b), (e), (h) non-activated  $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$  (after 20 cycles between 0.76 and 2.5 V), and (c), (f), (i) activated  $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$  (after 20 cycles between 0.1 and 2.5 V). Yellow lines and rings indicate typical lattice planes and diffraction patterns corresponding to the  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  crystals. In the ED image of (h), the beam stopper was removed to show the diffraction spot close to the center of the image corresponding to a 5.47 Å wide crystal plane.

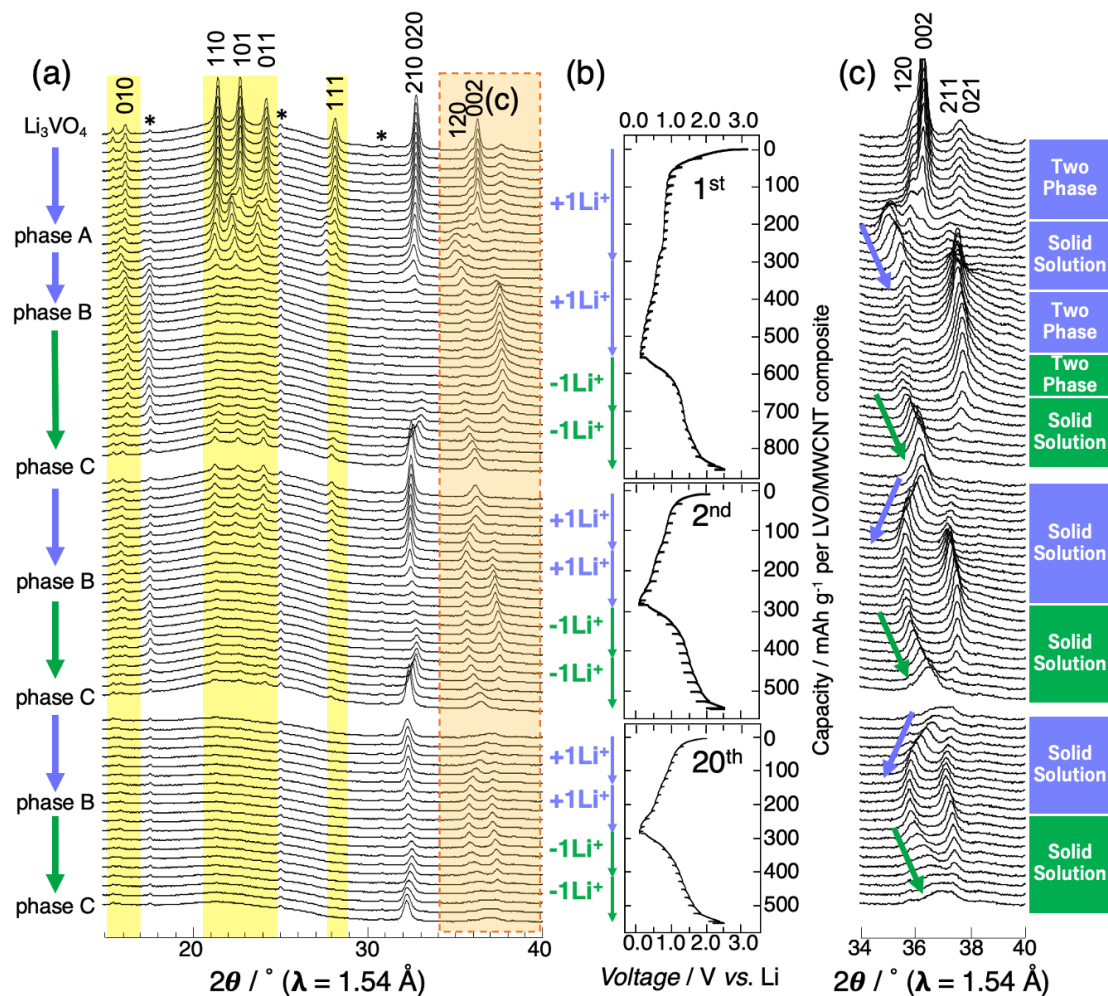


### 2.3.2 *In situ/operando* XRD 測定

前項では LVO の活性化が 0.76 V vs. Li/Li<sup>+</sup> 以下の電位で進行し、形態ではなく、結晶構造が大きく変化したことが示唆された。また、E. Iwama らはこのような活性化に伴い LVO の反応メカニズムが二相共存反応から固溶体反応へと変化することを *in situ* XRD を用いてすでに報告しているが<sup>54</sup>、活性化が反応過程のどの段階で起きるのか、活性化後の LVO の詳細な反応メカニズム、活性化 LVO の結晶構造の同定については未解明である。そこで、LVO の活性化過程における 1、2、20 サイクル目の *in situ* XRD を詳細に比較分析し、結晶構造変化の挙動の違いを明らかにした。1、2、20 サイクル目の充放電過程を測定した *in situ* XRD パターンを Fig. 2-4 に示す。前述したように、1 サイクル目における MWCNT 由来の不可逆的な容量成分 (Fig. 2-2) についての詳述は省き、活物質の酸化還元反応由来のリチウム脱挿入について議論する。各サイクル、各反応段階について詳細に説明する。まず、1 サイクル目の Li<sup>+</sup> 挿入過程について、XRD パターンの変化 (Fig. 2-4a) から、最初に Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> と Li<sup>+</sup> 挿入後の結晶相 Phase A (Li<sub>4</sub>VO<sub>4</sub>) の二相共存反応が進行し、続いて Phase A への Li<sup>+</sup> 挿入反応が、固溶体反応で進行したことが分かる。なお、二相共存反応では、反応前後の二種の XRD パターンはその強度比を変化させるのに対し、固溶体反応では、単一の XRD パターンが連続的なシフトを起こす。Phase A の固溶体反応については、Fig. 2-4c (青矢印) に示すように、Bragg ピークが高角度側 (面間隔が小さい) 方向に徐々にシフトしたことからも明らかである。さらに、電位が 0.7 V vs. Li/Li<sup>+</sup> 以下にまで下がると、Phase A への 2<sup>nd</sup> Li<sup>+</sup> 挿入が開始し、二相共存反応によって最終的に Phase B (Li<sub>5</sub>VO<sub>4</sub>) へと変化した。

次に、1 サイクル目の Li<sup>+</sup> 脱離過程について見てみると、Phase B の XRD パターンは徐々に消失し、新しい結晶相のピークが出現/成長する二相共存反応が進行し、次いで Bragg ピークが高角度 (面間隔が小さい) 方向にシフトする固溶体反応が進行した (Fig. 2-4c)。ここで、Li<sup>+</sup> 脱離後に得られた結晶相が、Phase A および Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> へと可逆的に戻っているかを検証するため、ピークシフトの方向に着目して考察する。1 サイクル目の Phase A への Li<sup>+</sup> 挿入、Phase B からの Li<sup>+</sup> 脱離は同じ方向で起きており (Fig. 2-4c 中の矢印を参照)、脱挿入時の挙動が不可逆的であることが示された。さらに、2 サイクル目の

Li<sup>+</sup>挿入では、Bragg ピークは低角度側にシフトしており、1 サイクル目の Phase A への Li<sup>+</sup>挿入とは逆になっていた。これらのことから、Phase B からの Li<sup>+</sup>脱離によって生成した結晶相は元々の Phase A および Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> には戻っておらず、新しい結晶相 (Phase C: Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>) へと転移したことが明らかとなった。加えて、活性化は 0.7 V vs. Li/Li<sup>+</sup>以下の充放電で起きることから、0.7 V vs. Li/Li<sup>+</sup>から始まる Phase A への 2<sup>nd</sup> Li<sup>+</sup>挿入 (二相共存反応) によって Phase B (Li<sub>5</sub>VO<sub>4</sub>) を生成するステップが、活性化を引き起こす不可逆な結晶構造変化に相当すると考えられる。また、Fig. 2-4a において黄色にハイライトされた角度領域が明示するように、これらの構造変化は初期 20 サイクルの間に徐々に進行しており、Phase A の XRD パターンが徐々に消失し、Phase B と Phase C に対応する XRD パターンのみへと変化していった。最終的に、20 サイクル目の XRD パターンで示されるように、高電位では Phase C、低電位では Phase B のみが関与する安定状態に到達した。これらの結果は、広く報告されている LVO の高い電気化学特性が、実際には Phase C (Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>) – Phase B (Li<sub>5</sub>VO<sub>4</sub>)系における反応によって得られており、過去に提案されたような、LVO の元々の結晶構造を維持したまま、終始可逆的な固溶体反応を進行するメカニズムによるものではないことを明確に示している<sup>67,85,140</sup>。また、前述した、LVO の活性化プロセスは、LVO から Phase C への結晶相の変化を意味していることが示唆された。

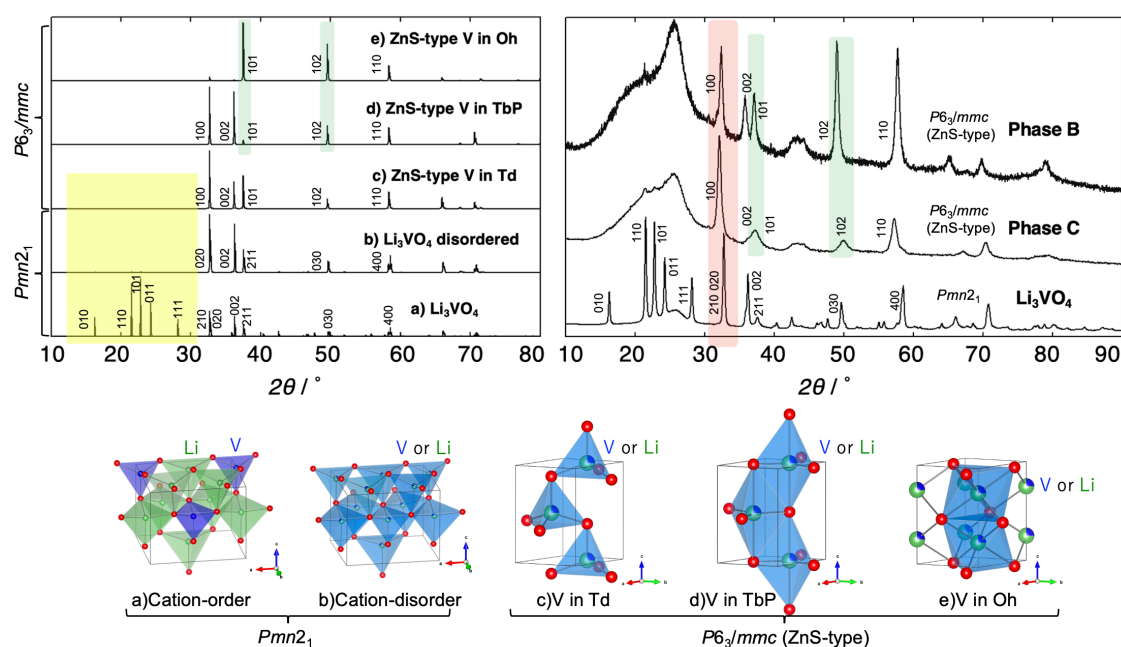


**Figure 2-4.** (a) *In situ* XRD patterns for (uc-Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/MWCNT (60/40)) at 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup>, and 20<sup>th</sup> cycles along with (b) corresponding lithiation-delithiation curves. (c) Magnified XRD patterns within the 2θ region between 34° and 40°.

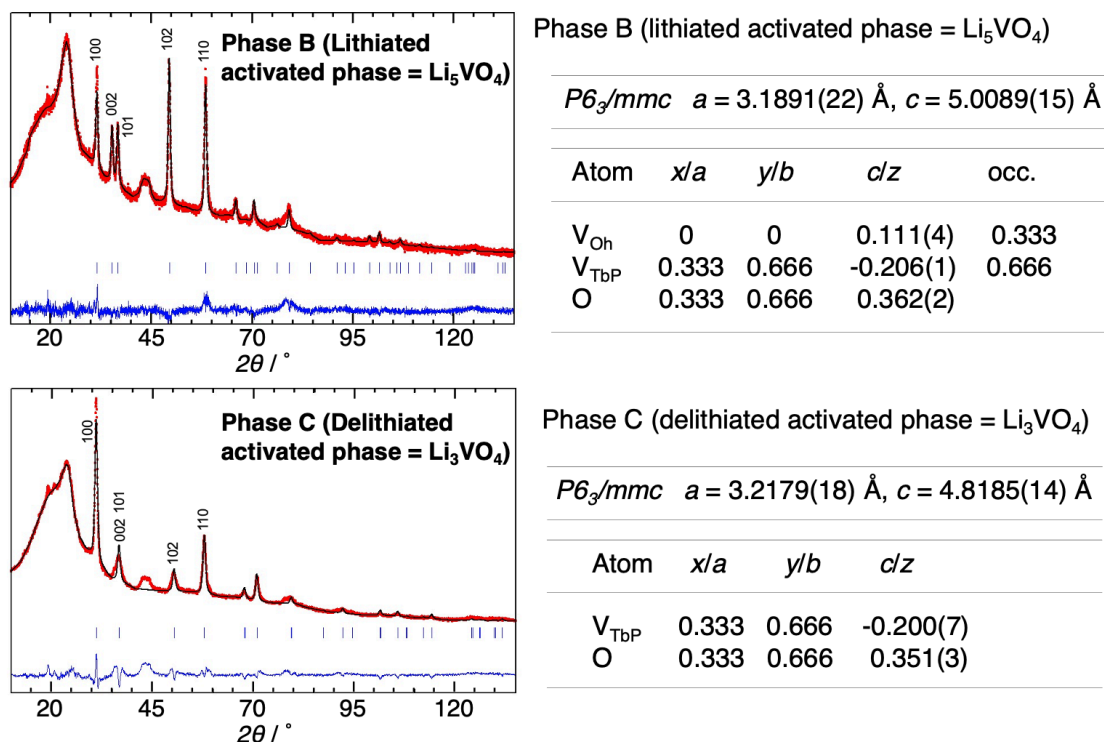
LVO の充放電反応前、Phase C、Phase B の結晶構造を明らかにするために、完全充電と放電の両方の状態で *ex situ* XRD 測定を行なった (Fig. 2-5)。 *ex situ* XRD 測定から得られたピーク位置は *in situ* XRD と顕著な違いはなく、Phase B と Phase C の両方が安定な物質であることが確認された。しかしながら、Phase B と Phase C の XRD パターンの強度は大きく減衰しており、正確な結晶構造の決定は困難であったため、Bragg ピークの位置から、空間群と格子パラメーターの推定を行った。 Fig. 2-5 [Top right] に示した XRD パターンから、Phase B および Phase C の Bragg ピークが、元々の Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> と比較して顕著に少なくなっていることがわかる。特に、2θ ≤ 30° のピークはブロードなハロー

パターンへと変化し、長距離の秩序構造が消失したことが示唆された。消失した  $2\theta \leq 30^\circ$  の範囲のピーク(010, 110, 101, 011, 111)は、Li と V の配列秩序に由来するピークである。そこで、結晶内の Li と V を同一サイトに位置付け、占有率を Li 75%、V25%とした結晶構造モデルを作成した Fig. 2-5b。Fig. 2-5 [Left]の黄色で示した範囲を見ると、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  中の Li と V サイトをランダム化させた結晶モデルの XRD パターンをシミュレーションした結果では、 $2\theta \leq 30^\circ$  の範囲のピークが消失することが確認できる。Li と V の配列秩序を失った  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  の結晶構造は、hcp 酸素内に四面体が整列しただけの構造であり、典型的なウルツ鉱構造 ( $P6_3/mmc$ ) と見なすことができる。このことは、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  構造 ( $Pmn2_1$ ) において Li と V サイトをランダム化させた結晶モデル (Fig. 2-5b) と、ウルツ鉱構造 ( $P6_3/mmc$ ) において四面体サイトに V を配置した結晶モデル (Fig. 2-5c) の XRD パターンのシミュレーション結果が概ね一致することからも明らかである。さらに、Fig. 2-5 に示した緑色の範囲に見られる、Phase C と Phase B の間でのピーク強度の変化は、ウルツ鉱構造 ( $P6_3/mmc$ ) における V の占有サイトの変化をさせることでシミュレートできることが分かった (Fig. 2-5c-e)。以上の検討を踏まえて、 $2\theta \leq 30^\circ$  の範囲のピークが消失した Phase C と Phase B はどちらも六方晶のユニットセルを有し、非常に対称な空間群  $P6_3/mmc$  を使用して指数付けできることが分かった (Fig. 2-6)。なお、ここでは V のサイト位置および格子定数の精密化のみを目的として、V と O のみを含む結晶モデルを採用した。Li を含めていない以上、厳密な原子位置、温度因子の議論はできないが、Phase C は V を四面体位置 (V in Td; Fig. 2-5c) としたモデルではフィッティングが不可能であり、V の位置が  $c$  軸方向に少しずれた三方両錐位置 (V in TbP; Fig. 2-5d) に近い構造を取っていることが示唆された。精密化された格子定数は、Phase C ( $\text{Li}_3\text{VO}_4$ ) では  $a = 3.218 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.819 \text{ \AA}$ 、Phase B ( $\text{Li}_5\text{VO}_4$ ) では  $a = 3.189 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.009 \text{ \AA}$  であった。 $\beta\text{-Li}_3\text{VO}_4$  の格子定数 (空間群:  $Pmn2_1$ 、 $a = 6.326 \text{ \AA}$ 、 $b = 5.446 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.947 \text{ \AA}$ ) と比較すると、 $a_{\text{LVO}} = 2 a_{\text{H}}$ 、 $b_{\text{LVO}} = 2 a_{\text{H}} \cos 30^\circ$ 、 $c_{\text{LVO}} = c_{\text{H}}$  の関係で結ばれていることがわかる (添え字 LVO と H はそれぞれ、 $\beta\text{-Li}_3\text{VO}_4$  と六方晶のユニットセルを意味する)。このような関係性が相転移および充放電前後にも維持されていることは、Phase C と Phase B の結晶構造が、元々の  $\beta\text{-Li}_3\text{VO}_4$  と同じ六方最密充填 (hcp) の酸素配列を維持していることを支持している。さらに、 $\beta\text{-Li}_3\text{VO}_4$  では対称性の低い空間群を用いた、Li と

V の配列秩序を含むスーパーセルで XRD パターンを指数付けする必要があるのに対し、Phase C と Phase B の結晶構造は、 $\beta$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$  よりも対称性が高く、Li と V の配列秩序を考慮しない小さなユニットセルで表現される (Fig. 2-5)。この事実は、Phase C と Phase B の結晶構造が、Li と V がランダムに分布した cation-disordered 構造へと転移したことを示唆している。このようなカチオン配列の無秩序化は、初期充放電サイクル時の  $\text{Li}^+$  の脱挿入過程によって引き起こされたと考えられ、LVO の活性化過程の主要因であると推定される。



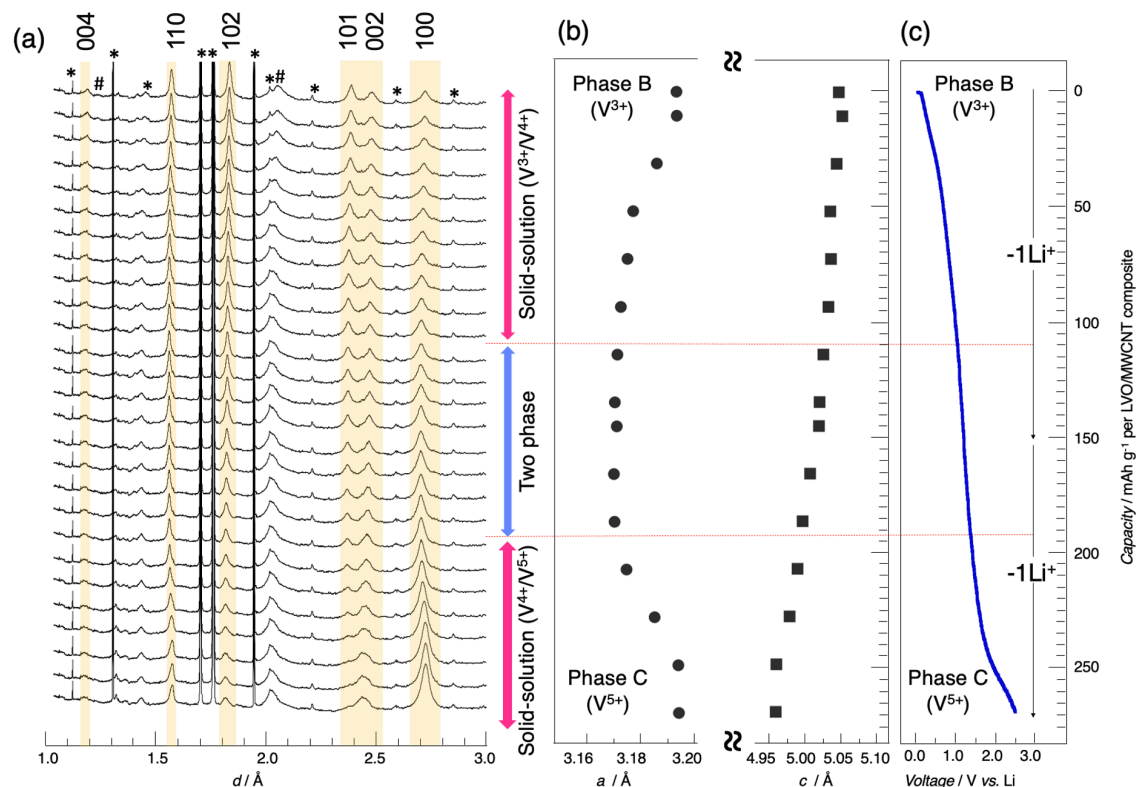
**Figure 2-5.** [Top left] (a)-(e) calculated XRD patterns for  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  with different site occupancy. (a) Pristine  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  structure as  $Pmn2_1$  with ordered Li and V orientation. (b) Pristine  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  structure as  $Pmn2_1$  with disordered Li and V orientation. (c-e) ZnS-type structure as  $P6_3/mmc$  with V in (c) tetrahedral, (d) trigonal-bipyramid, and (e) octahedral sites. [Top right] Experimental XRD patterns of pristine  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ , phase C, and phase B. The diffraction angles were recalculated in  $\lambda(\text{CuK}\alpha)$  for the easy comparison. [Bottom] Schematics of  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  crystal structure corresponding to the calculated XRD patterns shown in the top left.



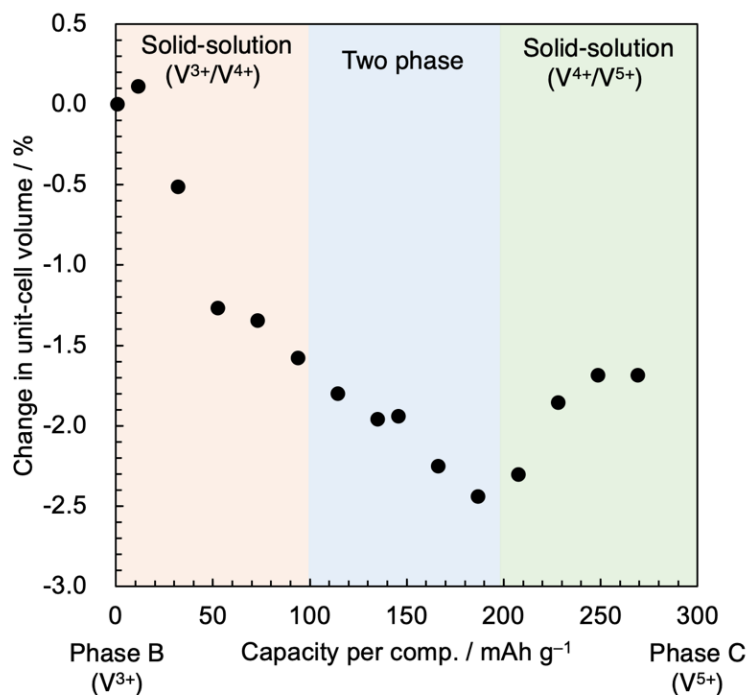
**Figure 2-6.** [Left] Refinement results of XRD patterns, and [Right] tabulated parameters of refinements for activated phases: phase B and phase C.

*Ex situ* XRD 解析から得られた Cation-disorder の ZnS 型結晶モデル (空間群  $P6_3/mmc$ ) を用いて、Phase C–Phase B 間の反応メカニズムを考察するため、20 サイクル後の定常化した結晶構造における結晶構造変化に着目した。XRD の分解能を向上させるため、20 サイクル目の XRD パターン変化について、高強度放射光施設における *operando* 測定を実施した。Fig. 2-7a に 20 サイクル目の充電過程 ( $\text{Li}^+$ 脱離) における高分解能 XRD パターンを面間隔  $d$  の関数として示した。得られた *operando* XRD パターン (Fig. 2-7a) から、反応全域にわたって、大きな Bragg ピークの変化がなく、体積変化が小さい、非常にスムーズな反応の進行が示唆された。格子定数の変化に注目すると、Fig. 2-7b に示したように、 $a$  軸 (=  $b$  軸) の格子定数の増減傾向が反応中期で逆転しており、1.0 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 未満 ( $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ の酸化還元) と 1.4 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 以上 ( $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ の酸化還元) の二つの固溶体反応、および、その切り替えに対応する 1.4–1.0 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ での二相共存反応の、3 段階で  $\text{Li}^+$ 脱離反応が進行していたことが明らかとなった。続いて、Fig. 2-8 に示すように、得られた格子定数変化から格子体積を算出し、発現容量を横軸としてプロットする

ことで活性化 LVO の  $\text{Li}^+$  脱離過程 (Phase B から Phase C) の体積変化を評価した。この図から、活性化後の  $\text{uc-Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$  の反応 (Phase B–Phase C 反応) における、ユニットセル体積の変化が最大でも  $-2.4\%$  であり、極めて体積変化の小さい負極反応が実現していることが確認された。各反応領域に分けて見ると、最初の固溶体反応 ( $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ ) で  $-1.3\%$  と大きく体積が減少しており、これは  $\text{Li}^+$  が脱離したことと、 $\text{V}^{3+}$  の酸化に伴って  $\text{V-O}$  結合が短縮したことによると考えられる。二相共存反応領域でも、継続して体積が減少し、最後の固溶体反応 ( $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ ) では逆に体積が約  $0.7\%$  微増した。これは、Fig. 2-7b に示したように、 $a$  軸長が延伸したことによると考えられる。このような  $\text{Li}^+$  の脱離に伴ってユニットセル体積が増加する理由としては、バナジウムが酸化して  $\text{V}^{5+}$  となることで正電荷密度が増加し、 $\text{V}^{5+}$  同士がクーロン相互作用により反発する力が体積膨張を引き起こしたと考察できる。このような遷移金属イオンによる反発現象は、 $\text{Li}$  層と遷移金属イオン層が交互に積層した、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  でも同様に確認されている<sup>141</sup>。



**Figure 2-7.** (a) Synchrotron *in operando* XRD patterns for  $\text{uc-Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$  (60/40) collected during the delithiation at 20 cycles (\* *in situ* cell Bragg peaks and # MWCNT Bragg peaks) with (b) refined  $a$  and  $c$  cell parameters and (c) electrochemical curve.



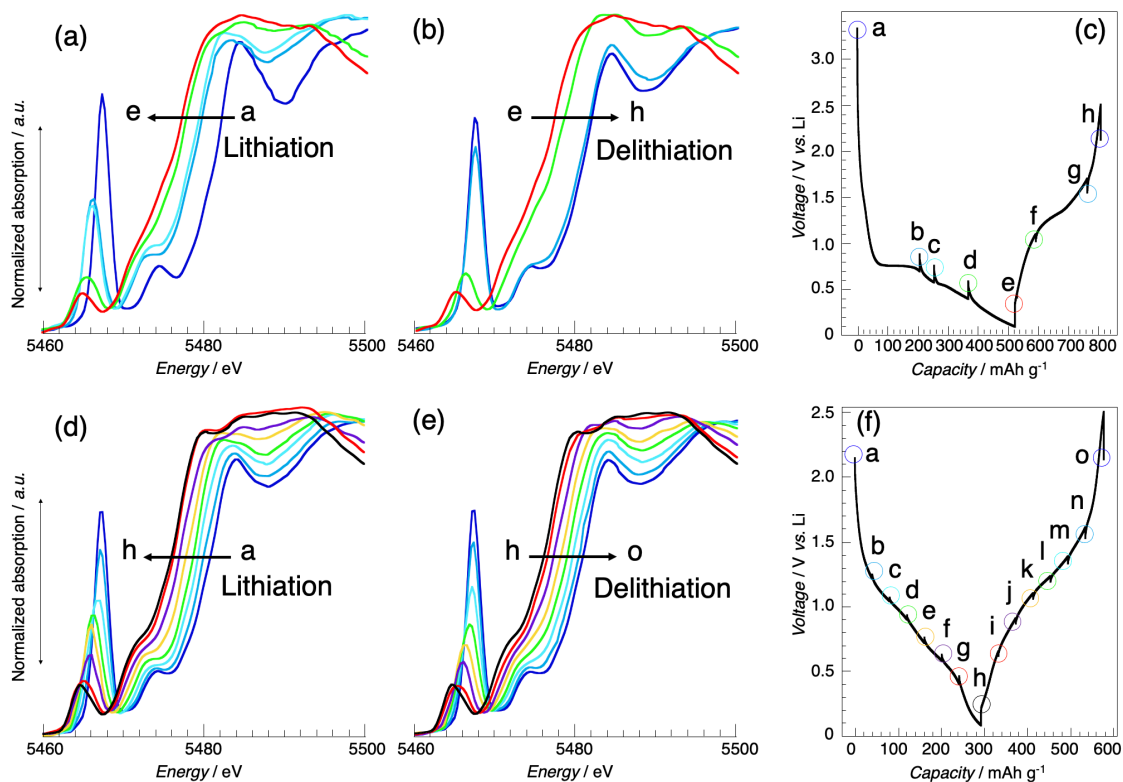
**Figure 2-8.** Change in the unit-cell volume for the uc-Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/MWCNT (60/40 in wt%) during the Li<sup>+</sup>-extracting process from the full-lithiated state (V<sup>3+</sup> in Phase B) to the full-delithiated state (V<sup>5+</sup> in Phase C). The unit-cell volume was calculated from the synchrotron *operando* XRD patterns shown in Fig. 2-7.

### 2.3.3 *In situ* XAFS 測定

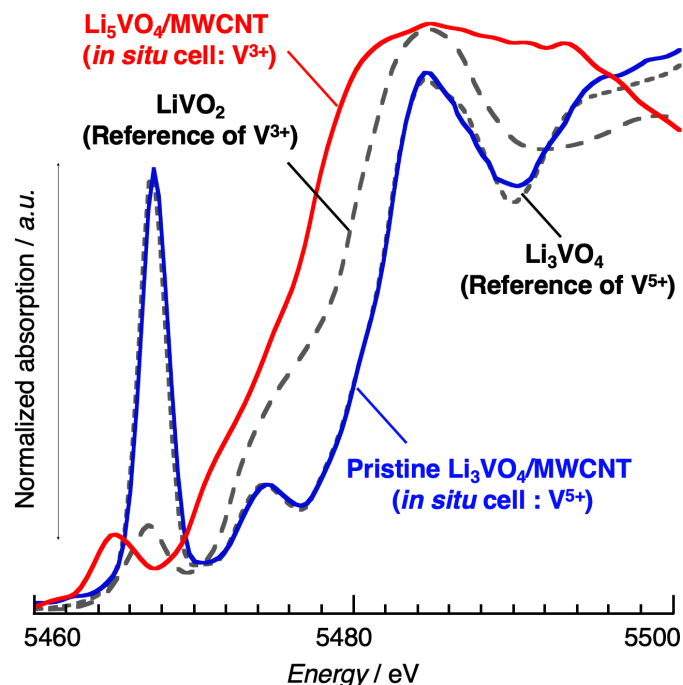
バナジウムの局所的な周辺環境とその変化に関するより詳細な情報を得るため、充放電中の V-K 吸収端 X 線吸収微細構造 (XAFS) スペクトルを 1 サイクル目 (活性化過程) と 20 サイクル目 (活性化後) において *in situ* 測定した (Fig. 2-9)。Li<sup>+</sup>脱挿入の過程で V-K 吸収端が可逆に低/高エネルギー値へシフトすることから、V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup>と V<sup>4+</sup>/V<sup>3+</sup>の 2 つの酸化還元対が、動作電位範囲全体で活性な酸化還元種であり、可逆的に反応していることが確認された。観測されたプレエッジピークに注目すると、Pristine Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/MWCNT および 2 Li<sup>+</sup>挿入後の Li<sub>5</sub>VO<sub>4</sub>/MWCNT において、5465 eV 付近に観測されたプレエッジピークの強度変化は、それぞれリファレンスである Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> (V<sup>5+</sup>) と LiVO<sub>2</sub> (V<sup>3+</sup>) の特徴とよく一致した (Fig. 2-10)。V-K 吸収端のプレエッジピークの変化を調べる



と (Fig. 2-9a)、サイクル中にバナジウムの周辺酸素に劇的な変化が起こったことが分かる。 $\text{Li}_3\text{VO}_4$ で観察されるような四面体サイト (Td) の  $\text{V}^{5+}$  に特有の鋭い強いピークから始まり、 $\text{Li}^+$ 挿入によって強度が低下し、歪んだ三角両錐体 (Trigonal bipyramid: TbP) または八面体サイト (Oh) に特有の分裂/ブロード化したプレッジピークへと変化した<sup>142</sup>。還元された  $\text{V}^{4+} \cdot \text{V}^{3+}$  は、 $\text{V}^{5+}$  のように歪みのない Td サイトでは安定に存在できず、価数に適した周辺の酸素環境へと遷移する必要がある、プレッジピークの変化はこのような周辺酸素の配置変化を意味している。次に、1 サイクル目の  $\text{Li}^+$ 脱離 (Fig. 2-9b) に注目すると、プレッジピークが低強度でブロードな形状から、高強度でシャープな形状へと可逆に回帰していた。これは、XRD と電気化学挙動の両方で確認された不可逆な構造変化と矛盾するように思われるが、 $\text{V}^{5+}$  が歪みのない Td サイトに戻るのではなく、歪んだ TbP または Oh サイトに不可逆的に移動したと考えることもできる。歪んだ Oh サイトや TbP サイトに存在する  $\text{V}^{5+}$  が、シャープで高強度のプレッジピークを示すことは、他のバナジウム系化合物の XAFS 測定結果として報告されており<sup>142, 143</sup>、本系においても、 $\text{V}^{5+}$  が TbP または Oh サイトを維持したまま、中心位置から酸素イオンに向かって小さくシフトすることで、 $\text{V}^{5+}$  に特徴的な短い  $\text{V}=\text{O}$  結合を形成したと考えられる。活性化後 (20 サイクル目、Fig. 2-9d-e) のプレッジピークの変化に注目すると、Phase C のシャープな高強度ピークから、Phase B のブロードな低強度ピークへと可逆かつスムーズに変化したことが確認され、酸素骨格の構造を大幅に変化させずに V の価数変化が進行していたことが明示された。



**Figure 2-9.** *In situ* V-Kedge XANES spectra recorded during lithiation (a) and delithiation (b) of a uc-Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/MWCNT sample at 1<sup>st</sup> cycle and corresponding charge-discharge curves (c). XANES spectra of lithiation (d) and delithiation (d) for the same uc-Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/MWCNT sample at the 20<sup>th</sup> cycle and its corresponding charge discharge curve (f).



**Figure 2-10.** V-K edge XANES spectra for the pristine  $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$  ( $\text{V}^{5+}$ ) and  $\text{Li}_5\text{VO}_4/\text{MWCNT}$  ( $\text{V}^{3+}$ ) in the *in situ* laminate type cell at 1<sup>st</sup> cycle, along with the spectra for reference powder samples;  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  ( $\text{V}^{5+}$ ) and  $\text{LiVO}_2$  ( $\text{V}^{3+}$ ). Spectra for the  $\text{Li}_5\text{VO}_4/\text{MWCNT}$  slightly shifts from the  $\text{LiVO}_2$  spectra despite the same formal valance number ( $\text{V}^{3+}$ ), which can be explained by oxygenated surroundings differing by including local structural distortions associated to different bond ionicity as already reported by Wong *et al.* <sup>143</sup>

### 2.3.4 XRD および XAFS 測定結果から推定される LVO 負極の結晶構造変化

XANES (局所構造) と XRD (長距離秩序) から推定される構造変化に基づいて、*ex situ* 測定した放射光データを用いて暫定的に結晶構造の精密化を行なった。しかし、すでに述べたように、活性化を完遂するためには充放電を 20 サイクルする必要があるため、ピーク強度が電解液およびその分解物によって減衰し、微細なピークまでは検知できない。そこで、最も対称的なユニットセル (ZnS-ウルツ鉱型) を用いることで、精密化するパラメータの数を制限し、cation-disordering が考慮された結晶モデルとして、V

と O の座標のみについて解析を行なった (Fig. 2-6)。XANES 分析では、活性化過程において V の周囲酸素の構造が劇的变化し、元々の Td サイトから、TbP および Oh サイトへの V の移動が示唆された。そのため、V が ZnS 構造の Td と Oh サイトに等しく分布している状態を出発モデルとして、Phase B と Phase C の精密化を行なった。V と O の z 座標、および、Td と Oh サイトの V の占有率を、V/O 比率 = 1/4 を維持しながら精密化した。どちらの相の場合も、V の z 座標は Td サイトから、正四面体の底面である三角形に向かってシフトしており、V が TbP サイトにシフトしたことが示唆された (Fig. 2-6)。V サイトの占有率の精密化により、Phase C (Li<sup>+</sup>挿入前) では V は主に TbP サイトに位置し、Phase B (Li<sup>+</sup>挿入後) では一部の V が Oh サイトにも存在していることが分かった。ex situ XRD の精密化の結果は結晶の平均構造の示唆に留まるが、operando XRD および in situ XAFS での議論と組み合わせることで、i) Phase C と Phase B の結晶構造が同じ hcp 配列の酸素骨格で構築されていた、ii) V は TbP と Oh サイトの両方にランダムに分布していた、iii) Phase B では Oh サイトに優先的に V が存在した、という結論を導くことができる。さらに、Phase B と Phase C の XRD パターンを対称性の高いウルツ鉱型のユニットセルを用いてシミュレーションできた事実は、V が Td から TbP または Oh サイトへと移動することに伴って、Li と V の配列秩序が活性化後に消失したことを示唆している。このようなサイト間のカチオン移動は、電気化学的な充放電プロセスでしばしば確認されており、金属カチオンと酸素間の結合の切断と再結合が生じたことを意味する。LVO の活性化プロセスにおいても同様の結合の切断と再結合が繰り返されたと考えられ、初期サイクルにおける大きな分極、および、完全な活性化状態に達するまでに少なくとも 10 サイクルが必要とされる要因であったと考察できる (Fig. 2-1)。このような充放電過程において徐々に進行する cation-disordering 現象は、Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> のような他の Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 構造 (LVO の同形) を有する化合物でも起こることが既に報告されている<sup>144</sup>。Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> の場合、電気化学的な Li<sup>+</sup>脱挿入によって Li と Fe のサイト位置が混合する一方で、Si は初期サイトを維持し続ける。このような構造変化は最初の 20 サイクルで徐々に進行し、LVO と同様に充放電の分極が次第に小さくなっていく。Li/Fe と Si で挙動が異なるのは、Li-O や Fe-O 結合と比較して、Si-O 結合が共有結合的であり切断と再結合が生じにくいためだと考えられる。なお、LVO においては Li-O と V-O

結合の共有結合性、Li<sup>+</sup> (0.76 Å) と V<sup>3+</sup> (0.64 Å)のイオン半径の差が小さいため、cation-disordering が達成されたと考えられる<sup>145</sup>。

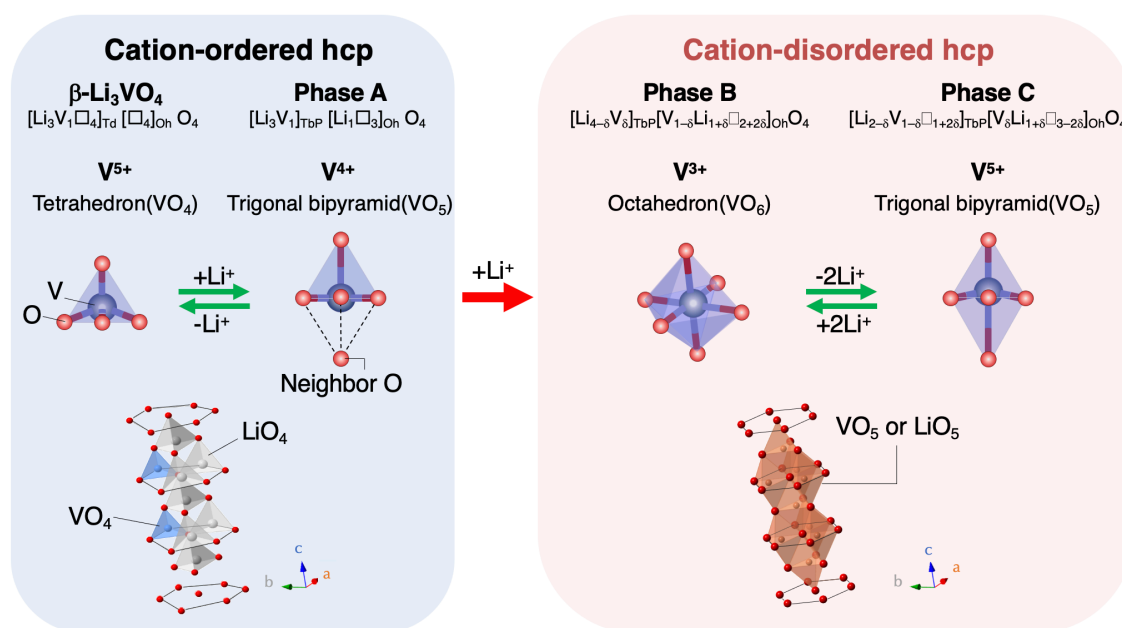
### 2.3.5 LVO 負極の活性化・反応メカニズムに関する考察

最後に、LVO の活性化における相転移のメカニズムと電気化学特性との関連性について議論する。Li<sup>+</sup>脱挿入と活性化過程において、酸素の hcp 骨格は一貫して変化しなかったことから、本系における結晶構造の変化は hcp 骨格内のサイト占有率の変化を考慮することで表現することができる。hcp のような最密充填構造のアニオン骨格内には、骨格を構築する酸素の数と同じ数の Oh サイトと、2 倍の数の Td サイトが存在する。hcp 骨格では、Td サイトと Oh サイトは面共有しており、安定性の理由から、それぞれのサイトは同時に占有されず、最大の半分までの占有率になるようにカチオン配置を安定化させる。また、Td サイトは、半数ずつ四面体の向きが上下（LVO の場合は *c* 軸方向に沿って）に反転した構造をとっており、2 つの四面体が面共有して三角両錐（TbP サイト）を形成する。従って、hcp 骨格におけるカチオンサイトは、[<sub>8</sub>Td[<sub>4</sub>Oh]O<sub>4</sub>、もしくは、[<sub>4</sub>TbP[<sub>4</sub>Oh]O<sub>4</sub>（は空孔、Td：四面体サイト、Oh：八面体サイト、TbP：三方両錐サイトの意）と表現できる。このような組成式で、LVO の相転移過程を記述していくと、Fig. 2-11 に示すように、元々の Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> は、[Li<sub>3</sub>V<sub>1-4</sub>]Td[<sub>4</sub>Oh]O<sub>4</sub> として表現される。続いて、Li<sup>+</sup>挿入された後に現れる Phase B について考える。2 Li が挿入された後、V は Td から TbP と Oh サイトへとシフトし、XAFS 測定から V は主に Oh サイトを占有していたことが明らかとなっている。また、Li の一部も Oh サイトを占有すると考えられるため、TbP と Oh の占有限界を考慮して、Phase B は [Li<sub>4-δ</sub>V<sub>δ</sub>]TbP[V<sub>1-δ</sub>Li<sub>1+δ-2+2δ</sub>]OhO<sub>4</sub> と記述できる。この式は、元々 Td サイトに存在した 3 Li が TbP サイトに、V は主に Oh サイトに遷移し、挿入された Li は TbP と Oh サイトを 1 当量ずつ占有したことを意味する。ここで、Phase B (Li<sub>5</sub>VO<sub>4</sub>) は Li<sub>2</sub>[(Li<sub>1/2</sub>V<sub>1/2</sub>)]O<sub>2</sub> と書き換えることができ、同じく hcp 骨格構造を持つ Li<sub>2</sub>VO<sub>2</sub> ([Li<sub>4-4</sub>]Td[V<sub>2-2</sub>]OhO<sub>4</sub>)<sup>64</sup> の Li 過剰系構造と解釈することが可能である。Li<sub>2</sub>VO<sub>2</sub> はそのままの組成では Li<sup>+</sup>の脱挿入を起こさず、V を Li で微量置換した、Li 過剰の組成 (Li<sub>1+x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> ⇌ Li<sub>2+x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>) においてのみ Li<sup>+</sup>脱挿入が開始する。また、Li<sub>2</sub>VO<sub>2</sub>

の結晶構造において、Li の Td サイトは稜共有しており、充放電過程では Li 同士の反発を最小化するために、Td サイトの Li のみが脱離する。同様に、Phase B においても Oh サイトよりも TbP サイトからの Li<sup>+</sup>脱離が優先されると考えられる。次に、Phase C への相転移について考える。operando XRD および in situ XAFS 測定の結果から、Phase C では、V が Td サイトから少しズレた TbP サイトを占有していたことが分かっている。また、先述したように Li が TbP サイトから優先的に脱離すると考えると、Li<sup>+</sup>脱離後の Phase C を  $[\text{Li}_{2-3}\text{V}_{1-3} \text{ }_{1+2\delta}]_{\text{TbP}}[\text{V}_3\text{Li}_{1+3} \text{ }_{3-2\delta}]_{\text{Oh}}\text{O}_4$  と表すことができる。この式は、TbP サイトを Li と V が 2 : 1 の比率でランダムに占有し、Oh サイトを主に Li が 1 当量分占有していることを意味する。同種の  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  層状化合物 ( $[\text{Li}_{2-6}]_{\text{Td}}[\text{V}_{2-2x} \text{ }_{\text{Li}_{2x-2}}]_{\text{Oh}}\text{O}_4$ ) と比較すると、Phase C では Li 層中に V が混在していることが特徴として挙げられる。この Li 層中の V が、層状化合物への異種金属ドーピングに見られる構造安定化効果をもたらし、Phase C–Phase B 間の充放電過程において、hcp 構造を維持したスムーズな結晶構造変化を実現した可能性が考えられる。一方で、 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  は Li<sup>+</sup>脱挿入に伴って fcc 骨格と hcp 骨格を行き来するため、大きな構造変化が生じる<sup>64</sup>。これらの違いから、活性化 LVO と層状  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  が、構造的には近いにも関わらず、異なる電気化学特性を示す理由を説明することができる。

まず、電気化学プロセス全体に渡って hcp 骨格が維持されたことで、Phase C–Phase B の可逆性を向上させ、 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  のサイクル特性 (50 サイクル未満)<sup>64, 146-150</sup> に比べ、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  は 2000 サイクル以上の高いサイクル安定性<sup>100</sup>を示したと考えられる。また、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  に対して 2 当量の Li が反応することで得られる理論容量  $394 \text{ mAh g}^{-1}$  は、 $\text{Li}_{1-x}[\text{Li}_x\text{V}_{1-x}]\text{O}_2$  ( $x=0$ ) に対して 1 当量の Li を交換した場合の理論値 ( $295 \text{ mAh g}^{-1}$ ) より 25% 高くなる。この際、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  における  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  および  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  の 2 つの酸化還元対は、 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  の  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$  よりも高い電位で動作するが、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  は結晶構造をスムーズに変化させる反応メカニズムによって充放電時の分極を抑えることができる。加えて、Phase C は非常に安定かつ合成しやすい  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  を電気化学的に充放電することで容易に得ることができる。これは、不安定な V の価数状態を精密に制御する必要がある  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  の合成<sup>64,66</sup> と比べて大きなメリットと言える。最後に、これまでに多く報告されてきた fcc 系  $\text{LiMO}_2$  層状化合物では、cation-disordering は発現容量の減少やレート特性の低下などの

顕著な性能低下を引き起こすのに対し<sup>151,152</sup>、活性化 LVO はそのような性能低下を起こさないばかりか、分極の抑制と  $\text{Li}^+$ 拡散係数の向上を得ることができた。本研究で示された Phase C と Phase B の可逆反応メカニズムは、cation-disordering によって性能向上する hcp 系化合物として初めての報告であり、新たな結晶設計の指針を与える結果と言える。



**Figure 2-11.** Overall redox mechanism of  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  without (left) and with (right) activation process. Without activation, the accommodation of the reversible  $5+/4+$  vanadium valence state is insured by a shift out of the center of the Td surrounding. With activation the reduction down to  $\text{V}^{3+}$  induce irreversible migration of V to Oh sites and further delithiation/lithiation proceed mainly *via* local distortion.

### 2.3.6 活性化 LVO の結晶構造に関する長距離秩序性の評価

活性化 LVO (Phase C) の結晶構造について、ここまで hcp 骨格を有する cation-disorder 構造 (空間群  $P6_3/mmc$ ) を用いて議論を行ってきた。Cation-disordered LVO の結晶構造中では Li と V を仮想的に同一サイトに存在するとして、化学組成に合わせて占有率を変更することで結晶を表現してきた。そのため、Fig. 2-5 に示したように、Li と V の配列秩序が完全に消失することで XRD パターンにおける  $2\theta < 30^\circ$  の長距離秩序ピークが消失する。実際に測定した活性化 LVO の XRD パターンにおいても、 $2\theta < 30^\circ$  のピークは消失しているものの、ブロードなハローパターンが  $10^\circ < 2\theta < 30^\circ$  の範囲に出現しており、これは一定の長距離秩序性が残存していることを意味している。活性化 LVO の長距離秩序性も含めた詳細な結晶構造を明らかにすることで、優れた電気化学特性を実現する結晶学的な要素を明らかにし、複雑な活性化処理なしに LVO の性能向上を果たすアプローチの指針が得られると期待される。しかしながら、XRD 測定では結晶の情報が平均化されて観測されるためこれ以上の評価は困難であるため、X 線全散乱測定を行い、二体分布関数 (Pair-distribution function: PDF) 解析により活性化 LVO の長距離秩序性の評価を行なった。PDF は結晶中において同一距離の位置関係に存在する原子対の存在確率を表し、ユニットセルよりも大きい数十 Å 以上の長距離構造を評価することができる。そこで、活性化 LVO の X 線全散乱パターンを測定し、元々の LVO の結晶構造 (Cation-order:  $Pmn2_1$ ) と cation-disorder ( $P6_3/mmc$ ) の 2 種の結晶モデルを用いて PDF 解析・フィッティングを行い、元々の LVO に存在した長距離の配列秩序がどの程度残存しているのかを評価した。Fig. 2-12 に測定した活性化 LVO の PDF 解析・フィッティング結果を示した。Fig. 2-12a は cation-order モデルでフィッティングを行なった結果であり、横軸で表される原子対の距離  $r$  が 10 Å 程度以下の範囲で良好なフィットが得られた。一方で、10 Å を超えて長距離領域になるほど誤差が大きくなっており、元々の LVO の結晶構造モデルと実際の結晶構造が乖離していることが分かる。それに対して、cation-disorder モデルでフィッティングを行なった Fig. 2-12b を見ると、短距離領域で誤差が大きく、長距離領域になるほど誤差が小さい結果が得られた。これらのフィッティング結果は、活性化 LVO の結晶において 10 Å 程度の微小領域では、XRD パターンが活性

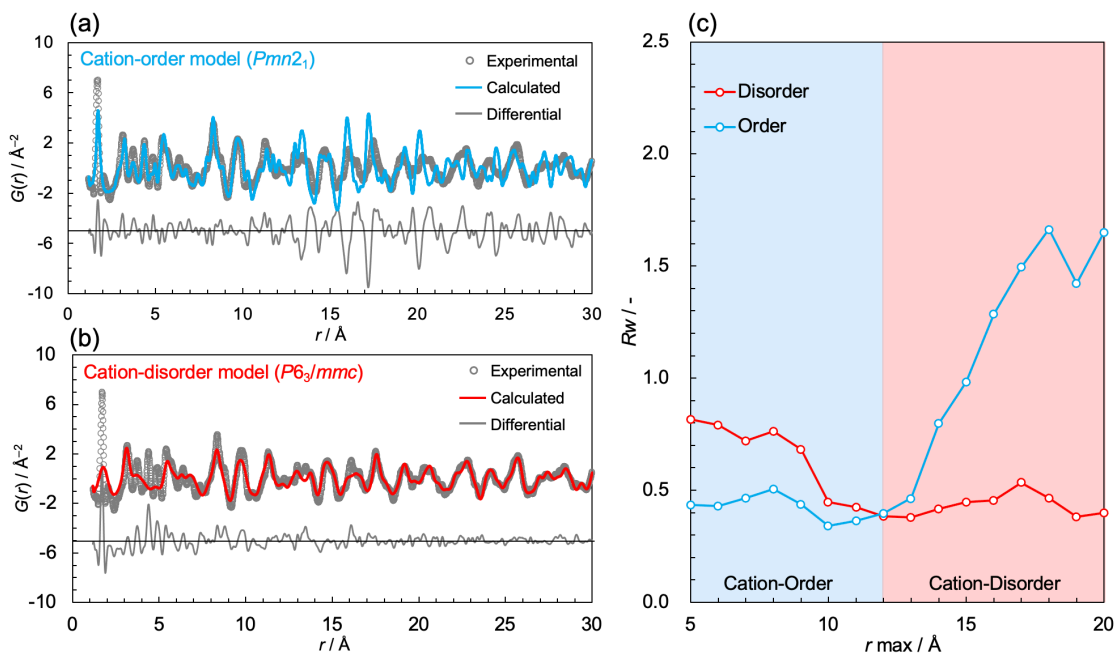


化 LVO とは全く異なる cation-order な結晶構造を有していることを意味する。さらに、活性化 LVO の結晶中で cation-order の構造を維持する領域のサイズを定量評価するため Box-car refinement を行なった。Box-car refinement はフィッティングする結晶モデルを固定し、評価する  $r$  幅を 5 Å に設定して、 $r$  範囲を 1 Å ずつずらして評価を行うことで、任意の結晶モデルの誤差を原子対距離の関数として解析する手法である。Fig. 2-12c に示すように、短距離領域では cation-order モデルが cation-disorder モデルよりも誤差が小さく、12 Å を超えた点から cation-order モデルの誤差が急増し、cation-disorder モデルよりも誤差が大きくなった。この結果から、12 Å 以下の範囲では活性化 LVO は cation-order の結晶構造を維持しており、12 Å 以上離れた原子対の情報を平均化した場合には cation-disorder モデルの結晶構造として観測されることが示唆された。12 Å は LVO のユニットセル ( $Pmn2_1$ ) 2-3 個分に相当する。

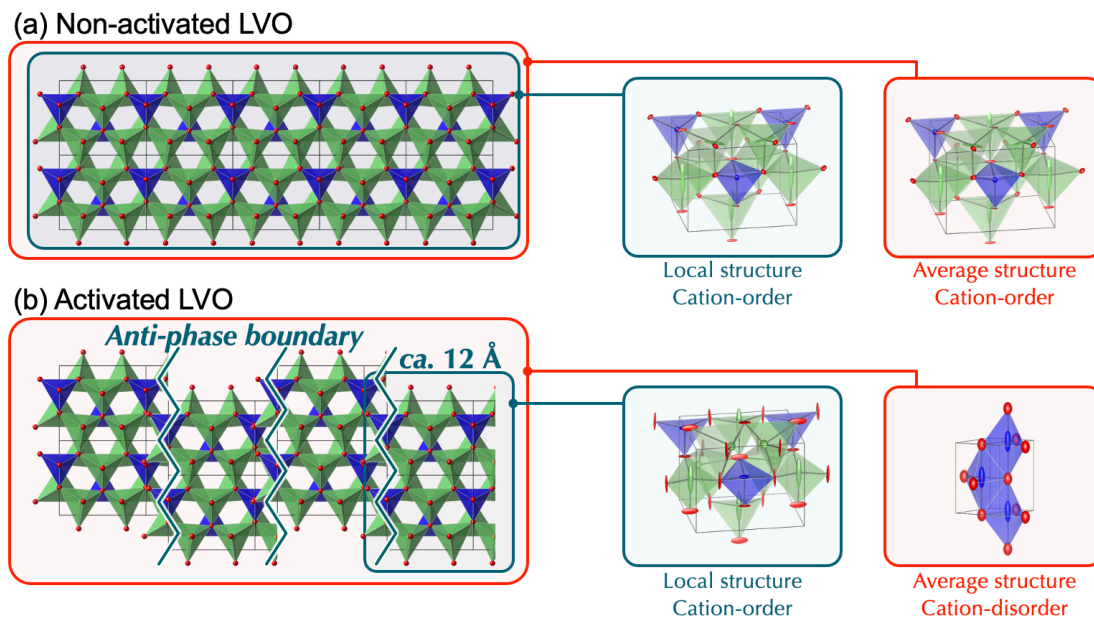
このような 2 つの異なる結晶モデルが 1 つの結晶中で共存する解析結果を説明するため、Fig. 2-13 に複数のユニットセルが連結したスーパーセルとしての結晶構造モデルを示した。Fig. 2-13a に示すように、非活性な元々の LVO は長距離に渡って cation-order な結晶配列を有しており、XRD 測定で観察される結晶の平均構造と、PDF 解析や XAFS 測定で観察される局所的な構造は一致し、全て cation-order な結晶構造として観測される。一方で、活性化 LVO の結晶構造は約 12 Å の微小な cation-order 構造が乱れながら連結した構造を有すると考察した。Fig. 2-14 の TEM 観察結果が示すように、活性化 LVO の一つ一つの結晶子は数十 nm サイズであるため、約 12 Å の微小な結晶領域の境界は完全には分断されておらず、多くの欠陥を含みながらアニオン骨格が連結した構造を取っていると考えられる。アニオンの hcp 骨格が連続していても、微小結晶領域の境界をまたいだカチオン配列秩序は位相が変化すると考えられ、結晶全体を平均化するとカチオン配列がランダムになったように観測される。そのため、活性化 LVO の XRD パターンは Li と V の配列秩序が消失したような結果となり、PDF 解析や XAFS 測定で観測する局所構造には cation-order な配列秩序が残存したと考察した。なお、結晶内部でこのように配列の位相が変化する境界は Anti-phase boundary と呼ばれている。活性化 LVO の結晶中に XRD ではブロードなハローパターンとしてしか観測されない Li と V の長距離配列が残存している証拠として、Fig. 2-14(right)の TEM 像中に 5.5 Å の広い格子縞

が観測された。この面間隔は cation-ordered LVO ( $Pmn2_1$ ) の XRD パターンにおいて  $2\theta=16^\circ$  付近に観測されるはずの (010) 面に相当する。さらに、Fig. 2-15 には活性化前後における LVO の (110) 面を観測した高解像度 TEM 像を示した。低倍率の画像では、活性化前後の LVO どちらにも長く連続した結晶格子が観測される。一方で、拡大した画像からは、活性化前の LVO が欠陥なく連続した結晶格子を有するのに対し、活性化後の LVO の結晶格子は 10 Å 程度の間隔で欠陥が存在し、屈曲した格子縞や位相が逆転した格子縞が観測された。以上の TEM 観察結果は、活性化 LVO は結晶全体として連続した結晶構造を有するが、局所的には 10 Å 程度の微小な結晶領域が欠陥を含めながら連結した構造を有しており、Fig. 2-13b に示した結晶構造モデルの妥当性を支持する。

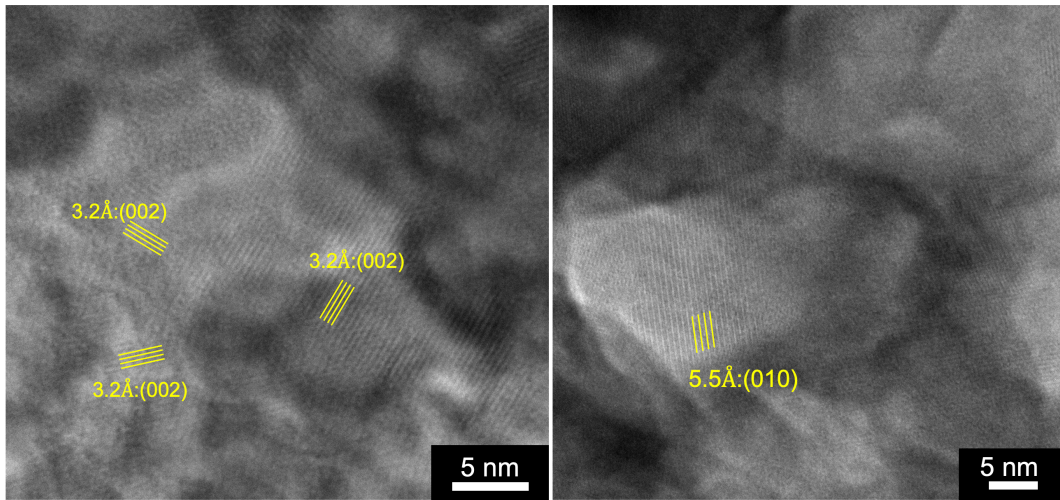
活性化 LVO (Phase C) が上記のような微小領域がズレながら連結した構造を取ることと電気化学特性が向上するメカニズムは明らかではないが、2Li 分の挿入に伴う大きな結晶構造変化においても hcp 骨格が維持されたことが大きな要因であると考えられる。前項 (2.3.5) で考察したように、Li 層と V 層が完全に分離した結晶構造を有する同種の  $\text{Li}_{1-x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  層化合物は Li の脱挿入に伴い hcp と fcc 骨格の間で転移を起こす<sup>64</sup>。一方で、活性化 LVO では Li 層と V 層が微小領域を隔ててズレながら連結するため、Li 挿入に伴う応力が結晶全体で分散され、hcp 骨格を維持したままスムーズな固溶体反応が進行した可能性が考えられる。



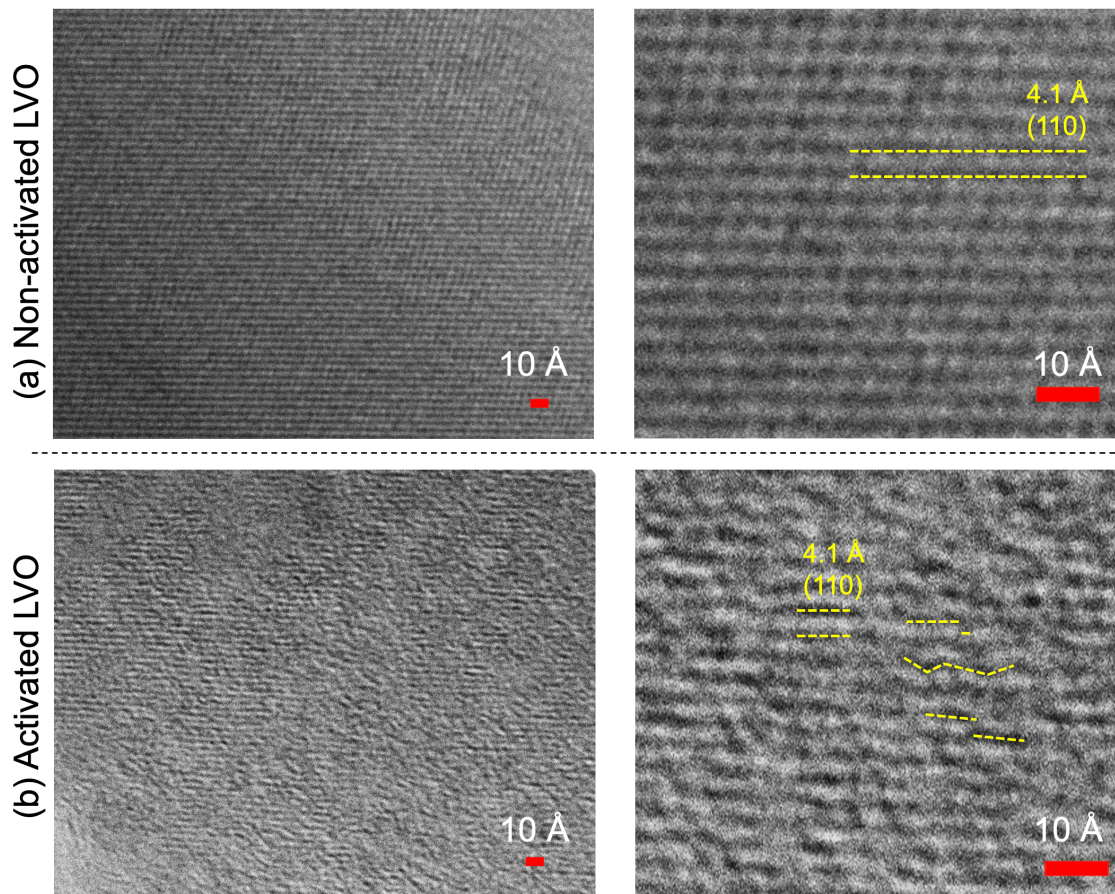
**Figure 2-12.** Pair-distribution function (PDF) analysis for the activated  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  powder. (a-b) Obtained PDF patterns for the activated  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  powder and fitting results, where crystal-structure model of (a) cation-ordered  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  ( $Pmn2_1$ ) and (b) cation-disordered  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  ( $P6_3/mmc$ ) were used as a fitting model, respectively. (c) Results of box-car refinement for the PDF patterns for the activated  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ , indicating that cation-ordered model was better fitted than cation-disordered model in shorter range of the pair-distribution of  $12 \text{\AA}$ .  $r$  range of the refinement was set to  $5 \text{\AA}$ .



**Figure 2-13.** Schematic illustration for crystal structures of (a) non-activated LVO and (b) activated LVO. (a) The crystal of non-activated LVO shows cation-ordered structures aligned over long distances, and locally and averagely identical cation-ordered LVOs can be observed. (b) The activated LVO crystal introduces anti-phase boundaries about every 12 Å, indicating that a cation-ordered structure can be observed locally, but a cation-disordered structure can be observed on average.



**Figure 2-14.** TEM images for activated LVO crystals, showing clear lattice fringes of 3.2 Å and 5.5 Å corresponding to the typical lattice planes of (002) and (010) planes in LVO crystal ( $Pmn2_1$ ).



**Figure 2-15.** HR-TEM images for the (110) planes in  $Pmn2_1$  model of (a) non-activated LVO and (b) activated LVO. (a) Straight lattice fringes were observed over long distances. (b) Disordered lattice fringes were observed.

## 2.4 本章の結論

$\text{Li}_3\text{VO}_4$  の  $\text{Li}^+$  脱挿入反応中に生じる複雑な相転移メカニズムを、放射光を用いた *in situ/operando* XRD および *in situ* XAFS 測定によって明らかにした。その結果、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  は初期充放電サイクルにおいて、 $\text{Li}/\text{V}$  配列の無秩序化 (cation-disordering) と、各カチオンの Td サイトから TbP/Oh サイトへの移動が生じたことが明らかになった。このような構造変化 (活性化) に伴い、充放電時の分極が抑制され、 $\text{Li}^+$  拡散性が大きく向上した。さらに、活性化後の  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  の結晶構造に残存する長距離のカチオン配列秩序について PDF 解析を用いて明らかにした。その結果、活性化後の  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  は結晶全体として連続した結晶構造を有するが、局所的には 10 Å 程度の微小な結晶領域が欠陥を含めながら連結した構造を有していることが分かった。 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  の活性化現象は、hcp 骨格を有する化合物において、cation-disordering によって電気化学特性が向上した初めての報告であり、fcc 骨格を有する類似のバナジウム系化合物に対して、大きな優位性を示す結果であった。この研究は、cation-disordered 構造を持つポリアニオン化合物の新しい設計指針を提示し、負極および正極の材料選択の可能性を大きく広げることができる。また、活性化後の  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  に近い結晶構造を作製することで、工業化に不利な電気化学的な活性化処理なしに、優れた電気化学特性を実現可能な新規  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  の設計指針を得ることができた。

第 3 章  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$ - $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$  擬三成分系  
LISICON 型負極のレート特性向上に向けた共置  
換戦略

### 3.1 本章の目的と研究方策

第2章では、LVOは充放電中にLi<sup>+</sup>の脱挿入が繰り返されることでcation配列が無秩序化し、充放電特性が向上することを明らかにした。しかしながら、電気化学的なcation-disorderingは精密な制御が難しく、電気化学特性のバラつきを誘発する。さらに、この変化は電池セルを組んだ後に起きることから、製品性能の安定性に直結する課題と言える。そのため、cation-disordered LVOと同等な性能を維持しつつ、より簡易的な合成ルートと、より安定な結晶相を有したLVO負極を新たに設計することが必要である。結晶内でのLi<sup>+</sup>の挿入/脱離反応を律速する重要な要因は、負極材料のLi<sup>+</sup>伝導性であり、これは結晶構造によってその大きさが本質的に決定される。一般に、Li<sup>+</sup>の拡散経路が広い二次元または三次元の骨格構造が、Li<sup>+</sup>の高速拡散に有利とされる。このような理由から、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub><sup>21,20,22</sup>、TiO<sub>2</sub><sup>35</sup>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>36</sup>、層状化合物であるMXene<sup>38,39</sup>や有機金属錯体<sup>41,40</sup>などのインサクション型負極材料は、その高いLi<sup>+</sup>伝導性と体積膨張の小さい反応機構により、比較的高いレート特性・サイクル特性を示す。これらの電極材料以外にも、固体電解質の分野では、リチウム超イオン伝導体(LISICON)<sup>88,89,153-155</sup>、ペロブスカイト<sup>156,157</sup>、ガーネット<sup>158,159</sup>、およびそれらの関連構造<sup>160-162</sup>など、結晶構造に着目した戦略的な高いイオン伝導材料の探索が行われている<sup>163</sup>。従って、このような固体電解質におけるLi<sup>+</sup>伝導性向上のための戦略は、高出力な負極材料の設計にも有益であると考えられる。

このような観点から、LISICON型の結晶構造を有する $\gamma$ -Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> ( $\gamma$ -LVO)負極は、2017年に $\gamma$ -Li<sub>3+x</sub>V<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>4</sub>が初めて負極として報告されて以来<sup>87</sup>、注目が高まっている。 $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の類似体である $\gamma$ -LVOの結晶構造は、LiO<sub>4</sub>とVO<sub>4</sub>四面体の三次元ネットワークを有し、Li<sup>+</sup>伝導経路として利用可能な多くの空隙を含んだ構造を持つことで、高いLi<sup>+</sup>伝導度(10<sup>-7</sup>-10<sup>-5</sup> S cm<sup>-1</sup>)<sup>74,91,164</sup>を発現する。さらに、 $\gamma$ -LVOはバナジウムの2電子反応(V<sup>5+</sup>/V<sup>3+</sup>)に基づく大きな理論容量(394 mAh g<sup>-1</sup>)を持ち<sup>67</sup>、最適な反応電位(0.4-1.3 V vs. Li/Li<sup>+</sup>)<sup>87,165</sup>により、リチウム金属析出に十分な安全マージンを維持しつつ、高いセル電圧を実現できる。また、充放電サイクル中の体積変化が小さく、 $\gamma$ -LVO結晶中ではスムーズなLi<sup>+</sup>の脱挿入が進行するため、高レート・高サイクル特性を達成できる<sup>164,166</sup>。通常、 $\gamma$ -LVOは高温(700℃以上)でのみ安定であり<sup>167</sup>、室温ではLi<sup>+</sup>伝導度の



低い  $\beta$  相 ( $10^{-12}$ – $10^{-10}$  S cm<sup>-1</sup>)<sup>88,89</sup> に転移してしまうが、 $\gamma$ -Li<sub>3+x</sub>V<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>4</sub><sup>87,165</sup>、 $\gamma$ -Li<sub>3.09</sub>Ge<sub>0.09</sub>V<sub>0.91</sub>O<sub>4</sub><sup>166</sup>、 $\gamma$ -Li<sub>3.08</sub>Cr<sub>0.02</sub>Si<sub>0.09</sub>V<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub><sup>164</sup> といった組成で報告されているように、V<sup>5+</sup> を Si<sup>4+</sup> または Ge<sup>4+</sup> で置換することで、 $\gamma$  相を室温でも安定に取り出すことができる。

LISICON 系化合物の電気化学特性を向上させるため、異種カチオンによる元素置換が広く行われており、特に、複数のカチオンを用いて共置換を行うことで Li<sup>+</sup> 伝導性を飛躍的に向上できることが報告されている<sup>73,127,128</sup>。Zhao らは共置換された擬三元系の固溶体 Li<sub>3.75±y</sub>(Ge<sub>0.75</sub>P<sub>0.25</sub>)<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>4</sub> を設計し、Li<sub>3.53</sub>(Ge<sub>0.75</sub>P<sub>0.25</sub>)<sub>0.7</sub>V<sub>0.3</sub>O<sub>4</sub> という組成において優れたバルク Li<sup>+</sup> 伝導度 ( $5.1 \times 10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup> at 25 °C) を示すことを明らかにした。この値は、単置換体 Li<sub>3.75</sub>(Ge<sub>0.75</sub>P<sub>0.25</sub>)O<sub>4</sub> ( $1.6 \times 10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup>) と比較して約 3 倍の伝導度である<sup>127</sup>。Deng らは、共置換型固溶体のイオン伝導度、置換元素のサイズ、電気陰性度の相関を解明し、“mixed polyanion effect”によって複数の置換元素がイオン伝導度を相乗的に高めると結論付けた<sup>128</sup>。 $\gamma$ -LVO および  $\beta$ -LVO 負極において、カチオン置換のアプローチを行なった研究はいくつか報告されている<sup>68</sup>。 $\beta$  相では、Mg<sup>168</sup>、Cu<sup>169,170</sup>、Mo<sup>171</sup>、Ca<sup>172,173</sup>、Ti<sup>174</sup>、Fe<sup>175</sup>、Cr<sup>176</sup>、Nb<sup>177</sup> が、 $\gamma$  相では、Si<sup>87,165</sup>、Ge<sup>166</sup>、Cr-Si<sup>164</sup> による置換が報告されている。しかしながら、 $\gamma$ -LVO 負極のレート特性向上に向けた共置換効果の有効性はまだ十分には検討されていない。

そこで本研究では、Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>、Li<sub>4</sub>GeO<sub>4</sub>、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> からなる擬三元系固溶体において、Li<sub>3+x</sub>V<sub>1-x-y</sub>Ge<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>4</sub> (LVGePO) の共置換結晶を簡易な固相焼成法によって合成し、結晶構造と電気化学特性の相関を調べた。まず、X 線回折 (XRD) 測定により試料の結晶相を同定し、相図の作成を試みた。Li<sup>+</sup> 脱離反応の速度は、Li 金属ハーフセルを用いた充放電試験、および、定電流間欠滴定法 (GITT)<sup>174</sup> によって評価した。これらの結果から、LVGePO 負極の化学組成、結晶相、レート特性の相関を明らかにした。さらに、電気化学インピーダンス分光法 (EIS) 測定、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、X 線光電子分光法 (XPS) による表面分析により、置換元素 Ge<sup>4+</sup> および P<sup>5+</sup> の電気化学的な役割を明らかにした。最後に、LVGePO 負極の化学組成と結晶相の最適化を行い、高出力な LISICON 型負極材料の有効な設計指針を構築すると共に、レート特性を最大化させた。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 使用した材料

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99%、富士フイルム和光純薬)、 $\text{V}_2\text{O}_5$  (99%、富士フイルム和光純薬)、 $\text{GeO}_2$  (>99%、関東化学)、および $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (99%、関東化学) を用いて、様々な目標組成の LVGePO 粉末を作製した。LVGePO 粉末の電子伝導度を高めるために、比表面積  $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  の多層カーボンナノチューブ (MWCNT) (宇部興産株式会社) を使用した。

### 3.2.2 LVGePO/MWCNT 複合体の作製

$\text{Li}_3\text{VO}_4\text{-Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$  の擬三元系固溶体として、 $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{P}_y\text{O}_4$  粉末を固相焼成法により合成した。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{GeO}_2$ 、および $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  粉末を混合し、遊星ボールミル (Planetary Micro Mill, Pulverisette 7 premium line: PL-7, Fritsch) を用いて、溶媒を用いずに 300 rpm で 30 分間粉砕した。得られた混合物を  $600^\circ\text{C}$  で 5 時間加熱した後、電気炉 (FO100、大和科学株式会社) を用いて  $900^\circ\text{C}$  で 8 時間焼成し、LVGePO 粉末を得た。異なる化学組成・結晶相が電気化学特性に与える影響を評価するために、得られた LVGePO 粉末 1 g をエタノール (7 mL) 溶媒中で、800 rpm、10 分間の湿式ボールミル粉砕を行い、粒子径を均一化させた。さらに、LVGePO の低い電子伝導度を補償するために、得られた LVGePO 微粉末に 20 wt% の MWCNT を加え、300 rpm で 12 時間乾式ボールミルを行うことで、LVGePO/MWCNT 複合体を作製した。

### 3.2.3 物理化学的な材料評価

LVGePO の結晶構造を分析するため、Cu-K $\alpha$  線 ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ 、40 kV、15 mA、Rigaku MiniFlex600) による XRD 測定を行なった。X 線回折パターンは、 $2\theta$  範囲  $10^\circ\text{-}80^\circ$ 、ステップ速度  $2.0^\circ \text{ min}^{-1}$  で測定した。結晶相の同定と格子定数の解析は XRD 解析ソフトウェア (PDXL、Rigaku) で行った。LVGePO/MWCNT 複合体の粒度分布や元素分布などの詳細な形態分析は、加速電圧 200 kV の走査型透過電子顕微鏡 (STEM、HITACHI Cs-corrected STEM HD-2700) およびエネルギー分散型分光法 (EDX、AMETEK) により

評価した。充放電サイクルによる電極表面構造の変化は、SEM (HITACHI S-5500) および Al-K $\alpha$  線 (15 kV、50 W) による表面 XPS 分析 (X-tool、ULVAC-PHI Inc.) により観察した。充放電サイクル後の電極サンプルは、ジエチルカーボネート (DEC) により電極表面を洗浄後、Ar 雰囲気下において 24 時間乾燥することにより得た。XPS スペクトルは、C-C 結合の C1s ピーク位置が 284.8 eV となるように帯電補正を行なった。XPS スペクトルのピーク分離とフィッティングは解析ソフト (COMPRO12) を使用して行った。

### 3.2.4 電気化学特性評価

LVGePO/MWCNT と Li 金属をそれぞれ正極と負極としてハーフセルを構築し、2032 型コインセルを用いて充放電試験を行った。電極は、LVGePO/MWCNT 複合体と、バインダーを 90 : 10 の質量比で混合し、導電助剤を加えずに作製した。バインダーには、*N*-メチルピロリドン (富士フイルム和光純薬) 溶剤に分散させたポリフッ化ビニリデン (PVdF、クレハ) を用いた。この混合物を Cu 箔上に塗布し、80 °C、真空下で 12 時間乾燥させた。電極の厚さは 20–25  $\mu\text{m}$ 、重量は 1.2–1.5  $\text{mg cm}^{-2}$  の範囲になるように調整した。電解液 (キシダ化学) には、エチレンカーボネート (EC) と DEC の 1 : 1 (体積比) 混合液を溶媒とする、六フッ化リン酸リチウム (LiPF<sub>6</sub>) の 1.0  $\text{mol dm}^{-3}$  (M) 溶液 (水含有量 < 50 ppm) を用いた。セパレータには、厚さ 25  $\mu\text{m}$  のポリプロピレンフィルム (Celgard2400) を 1 枚使用した。すべてのセルは、露点温度 -40 °C 以下のドライルームで組み立てた。レート特性試験は充放電装置 (HJ-SD8, 北斗電工製) を用いて、0.1–2.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup> の電位範囲、0.1–10 A g<sup>-1</sup> の電流密度で、定電流モード (CC-mode) により実施した。LVGePO 電極の Li<sup>+</sup> の化学拡散係数 ( $D_{\text{Li}^+}$  [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]) は定電流間欠滴定法 (Galvanostatic Intermittent Titration Technique; GITT) を用いて定量した。この際、印加電流パルスは 10 mA g<sup>-1</sup>、0.5 時間に設定し、準平衡状態に達するための緩和時間を 2 時間とした。緩和時間が十分な長さの場合、 $D_{\text{Li}^+}$  は Fick の第二法則に従い、式 (3-1) を用いて計算できる<sup>174</sup>。

$$D_{\text{Li}^+} = \frac{4}{\pi\tau} \left( \frac{m_{\text{B}} V_{\text{m}}}{M_{\text{B}} S} \right)^2 \left( \frac{\Delta E_{\text{s}}}{\Delta E_{\tau}} \right)^2 \left( \tau \ll \frac{L^2}{D_{\text{Li}^+}} \right) \quad (3-1)$$

ここで、 $\tau$  (s) は各電流パルス間の緩和間隔、 $m_B$  [g]と  $M_B$  [g mol<sup>-1</sup>]はそれぞれ活物質の質量と分子量、 $V_m$  [cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>]はモル体積であり、XRD 分析で求められた格子定数から推定した。 $S$  [cm<sup>2</sup>]は電極の幾何学的面積、 $L$  [cm]は電極の厚さ、 $\Delta E_\tau$  [V]は通電中のセル電圧の全変化、 $\Delta E_s$  [V]は通電後完全に緩和した開放電圧の変化である。

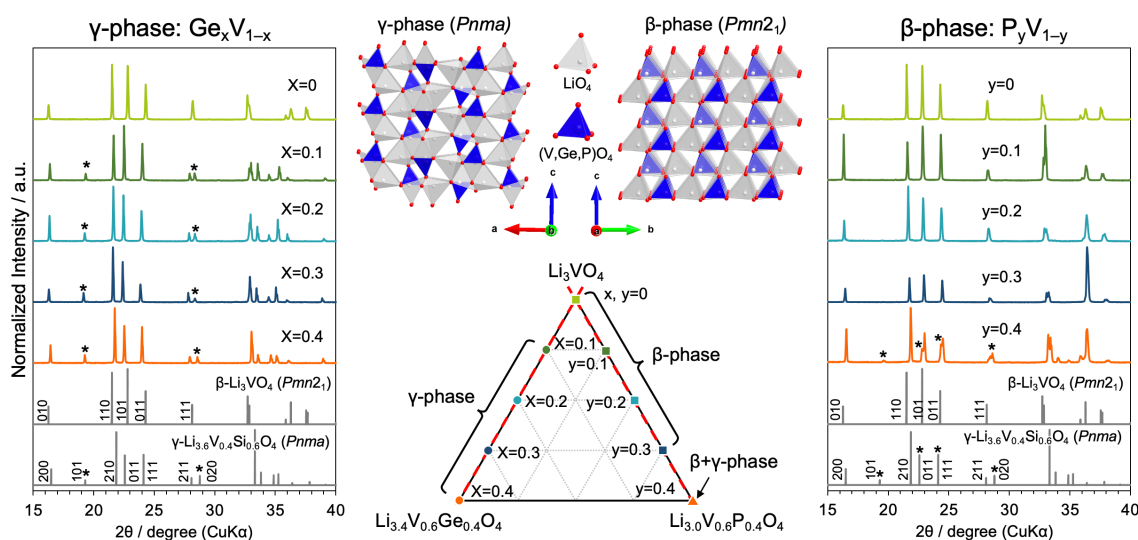
充放電サイクル後の LVGePO 電極の抵抗変化は、LVGePO/MWCNT (5 cm<sup>2</sup>) の 2 枚の同一電極を対向配置し、その間にリチウム金属対極を挿入した対称型ラミネート型セルを用いて、電気化学インピーダンス分光法 (EIS) によって評価した。EIS 測定に先立ち、電極の前処理とセルの組み立ては、既往の報告<sup>178</sup>と同様に行った。まず、LVGePO 電極を用いて、Li 金属対極を用いたハーフセルを構築し、0.1–2.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>、0.1 A g<sup>-1</sup> の CC モードで 20 回プレサイクルさせた。次に、定電流-定電圧 (CC-CV) モードで、定電流 (100 mA g<sup>-1</sup>) の 20 分の 1 に相当する 5 mA g<sup>-1</sup> 以下になるまで定電圧を印加し、電極電位を 0.4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>に制御した。電極電位の調整後、ドライルーム内でリチウム金属を取り出し、左右対称のラミネート型セルとして組み直した。次に、再組立したセルを恒温槽において、各温度 (30、35、40、45 °C) で 30 分間静置し、温度を安定化させた。最後に、ポテンショスタット (ModuLab XM ECS, Solartron Analytical) を用いて、10–1 MHz の周波数範囲、10 mV の振幅電圧で EIS 測定を行った。EIS スペクトルの分離とフィッティングは、インピーダンス解析ソフトウェア ZView により行った。

## 3.3 結果と考察

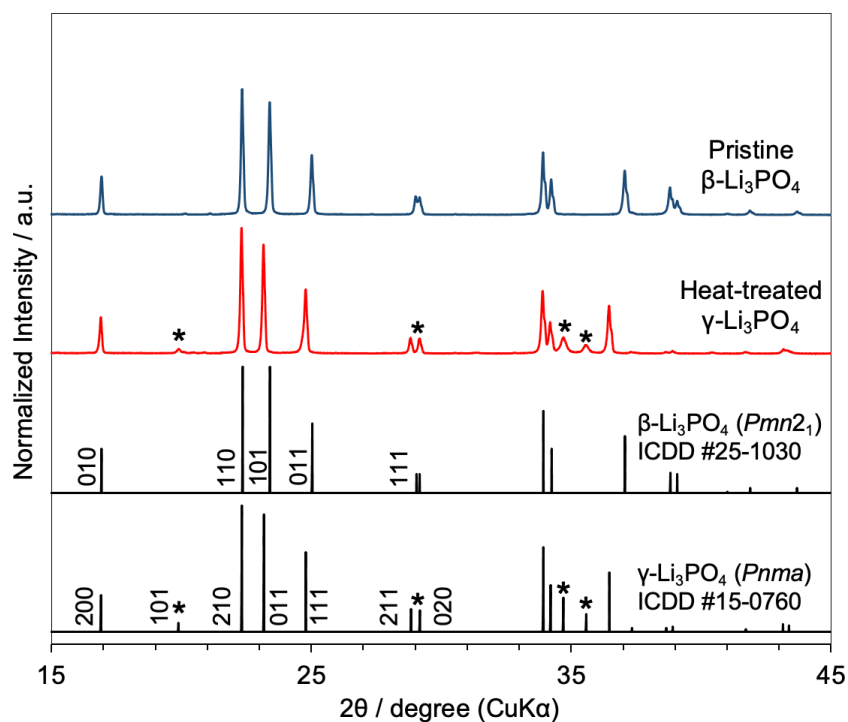
### 3.3.1 結晶学的評価

$\text{Li}_3\text{VO}_4$  (LVO)– $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  (LGeO)– $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (LPO) の擬三元系で表現される  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{P}_y\text{O}_4$  (LVGePO) 固溶体は、 $0 \leq x, y \leq 0.4$  の組成範囲において、固相焼成法によって合成した。以降、 $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{P}_y\text{O}_4$  試料は  $\text{Ge}_x\text{P}_y\text{V}_{1-x-y}$  と表記する（例： $\text{Li}_{3.1}\text{V}_{0.7}\text{Ge}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{O}_4 = \text{Ge}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{V}_{0.7}$ ）。まず、 $\beta$  相と  $\gamma$  相の相転移の境界条件を明らかにするために、異なる2つの二元系固溶体、 $(1-x)\text{Li}_3\text{VO}_4 - x\text{Li}_4\text{GeO}_4$  ( $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ : LVGeO,  $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) と  $(1-y)\text{Li}_3\text{VO}_4 - y\text{Li}_3\text{PO}_4$  ( $\text{Li}_3\text{V}_{1-y}\text{P}_y\text{O}_4$ : LVPO,  $0.1 \leq y \leq 0.4$ ) の合成と同定を行った。Fig. 3-1 [Left] の LVGeO ( $\text{Ge}_x\text{V}_{1-x}$ ) の XRD パターンに示すように、わずか 10 at% の Ge 置換 ( $x=0.1$ ) により、 $19^\circ$ 、 $28^\circ$ 、 $33^\circ$ – $35^\circ$  に  $\gamma$ -LVGeO (空間群  $Pnma$ ) の特徴的なピークが現れ、同時に 011 や 111 などの反射ピークの位置が低角側にシフトしていることがわかった。その他に  $\beta$ -LVO などの不純物に起因するピークはなく、純粋な  $\gamma$ -LVGeO の合成に成功したことが示された。一方で、LVPO 結晶 ( $\text{P}_y\text{V}_{1-y}$ ) については、Fig. 3-1 [Right] に示すように、30 at% の P 置換 ( $y=0.3$ ) でも  $\beta$  相構造が維持されていることが確認された。40 at% の P 置換 ( $y=0.4$ ) では、 $\beta$ -LVPO を主構造として維持したまま、 $\gamma$ -LVPO 構造に起因する小さな回折ピークが同時に出現した ( $\beta+\gamma$  相)。 $\beta$ - $\gamma$  相転移に必要な最小の置換率が LVGeO ( $x=0.1$ ) と LVPO ( $y=0.4$ ) の間で異なることは、両系で  $\text{Li}^+$  の数が異なることに起因する。 $\text{V}^{5+}$  を  $\text{Ge}^{4+}$  で異価置換する LVGeO 系では、電荷補償のために追加の  $\text{Li}^+$  を LVGeO 結晶の間隙に収容する必要があるが、 $\text{V}^{5+}$  を  $\text{P}^{5+}$  で等価置換する LVPO 系では  $\text{Li}^+$  および構成原子の総数は同じである。LVGeO におけるこのような格子間  $\text{Li}^+$  の収容は、 $\beta$  相構造を不安定化し、カチオン数が過剰な組成において熱力学的に有利な  $\gamma$  相への相転移を誘起する<sup>87</sup>。熱力学的に安定化される  $\gamma$ -LVGeO とは異なり、 $\gamma$ -LPO は  $\beta$ -LPO と比較して準安定 (+0.03 eV) なため<sup>179,180</sup>、本研究では 40 at% ( $y=0.4$ ) 以上の P 置換による  $\gamma$ -LVPO の生成は、速度論的な支配によって得られたと仮定した。この仮説は、LPO が  $600^\circ\text{C}$  以上の加熱によって不可逆的に  $\beta$  相から  $\gamma$  相へ転移し、冷却後も熱力学的には準安定な  $\gamma$  相が維持されるという先行報告からも支持される<sup>181</sup>。本研究の合成条件にお

いても、P 原子が  $\gamma$  相を安定化する効果があるかを検証するため、市販の  $\beta$ -LPO 粉末（純度 95 %、富士フイルム和光純薬）を 900 °C で 8 時間熱処理して  $\gamma$  相に転移させた後、25 °C の室温まで冷却して結晶相を同定した。Fig. 3-2 に示すように、市販の LPO 粉末の XRD パターンは  $\beta$  相構造を有する一方で、熱処理した LPO 粉末は 20°、29°、35°、36° に  $\gamma$  相構造に典型的な回折ピークが出現した。これらの結果は、 $\beta$ -LPO から  $\gamma$ -LPO への相転移が不可逆であることを明確に示している。以上のことから、LVPO 中の P 原子または  $\text{PO}_4$  ユニットの増加 ( $y \geq 0.4$ ) は、室温で準安定な  $\gamma$ -LVPO から熱力学的に安定な  $\beta$ -LVPO への再転移を速度論的に遅らせた可能性が示唆された。



**Figure 3-1.** Powder XRD patterns for [Left]  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$  ( $\text{Ge}_x\text{V}_{1-x}$ :  $0 \leq x \leq 0.4$ ) and [Right]  $\text{Li}_3\text{V}_{1-y}\text{P}_y\text{O}_4$  ( $\text{P}_y\text{V}_{1-y}$ :  $0 \leq y \leq 0.4$ ) synthesized *via* solid-state calcination at 900 °C for 8h. All the XRD patterns can be indexed to either  $\gamma$ -phase (space group: *Pnma*, ICDD #73-6058),  $\beta$ -phase (space group: *Pmn2*<sub>1</sub>, ICDD #56-1495), or their mixture. \* symbols stand for characteristic peaks which can be detected only in  $\gamma$ -phase XRD patterns, not in  $\beta$ -phase. [Middle] Schematic crystal structures of  $\gamma$ - and  $\beta$ -phases ( $\text{LiO}_4$  – grey and  $(\text{V}, \text{Ge}, \text{or } \text{P})\text{O}_4$  – blue tetrahedra) displayed above a quasi-ternary phase diagram of  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ – $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$ – $\text{Li}_3\text{V}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ . Positions of  $\text{LiO}_4$  and  $(\text{V}, \text{Ge}, \text{or } \text{P})\text{O}_4$  tetrahedra in schematics are quite similar, but their orientations are different; pointing in two opposite directions ( $\gamma$ -phase) or in the same directions ( $\beta$ -phase).

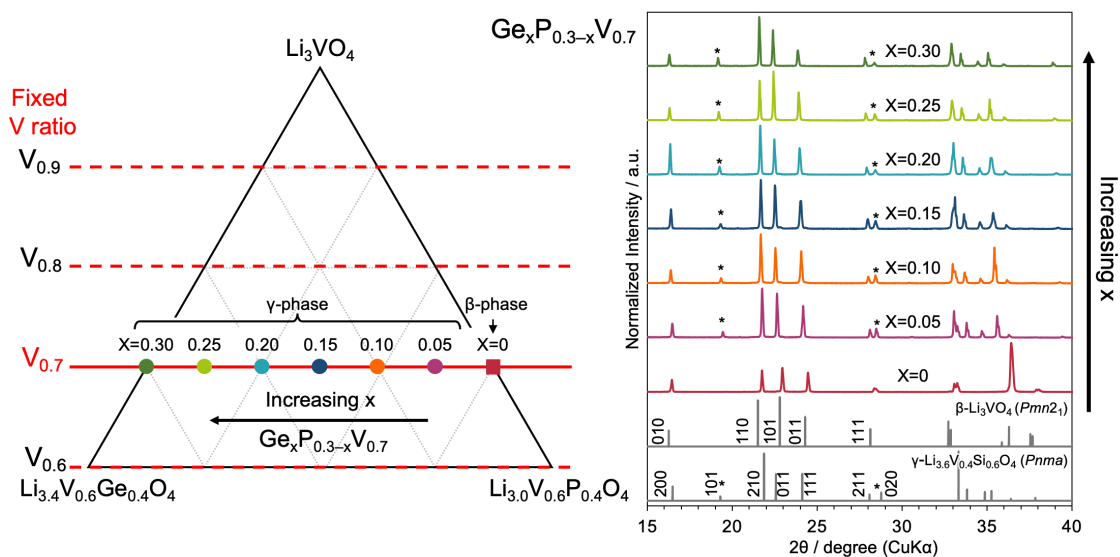


**Figure 3-2.** XRD patterns for pristine  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$  powder (95 %, FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Japan) and heat-treated  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$  powder. The heat treatment was carried out at 900 °C for 8 h, and the sample was obtained after cooling to room temperature at 25°C in an electric furnace. \* stands for a characteristic peak which can be detected only in  $\gamma$ -phase XRD patterns (reference:  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $Pnma$  space group, ICDD #15-0760), not in  $\beta$ -phase (reference:  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $Pmn2_1$  space group, ICDD #25-1030).

次に、LVO-LGeO-LPO (LVGePO) の三元系固溶体に組成範囲を拡張して、各原子の置換率と結晶相の相関を分析した。前述の二元系固溶体と同様に、相図における  $\gamma$  相と  $\beta$  相の境界条件を明らかにするため、LVGePO 中の V 原子比を 90, 80, 70, 60 at% に固定し、Ge/P 比の異なる LVGePO 化合物を合成した。Fig. 3-3 [Left] の相図上の  $V_{0.9}$ ,  $V_{0.8}$ ,  $V_{0.7}$ ,  $V_{0.6}$  と併記された直線は、それぞれ固定された V 原子比を示している。Fig. 3-3 [Right] には、広い Ge/P 比を検討した V 70 at% における LVGePO ( $\text{Ge}_x\text{P}_{0.3-x}\text{V}_{0.7}$ ) の XRD パターンを示した。 $V_{0.7}$  線上の  $\text{Ge}_x\text{P}_{0.3-x}\text{V}_{0.7}$  の 7 サンプルのうち、 $x = 0.30, 0.25, 0.20, 0.15, 0.10, 0.05$  に対応する 6 つの XRD パターンは  $\gamma$  相に指数付けされ、 $\text{P}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  ( $x = 0$ ) のみ  $\beta$  相に指数付けされた。各サンプルの格子定数とユニットセル体積は XRD 解析ソフト (PDXL, リガク) により算出し (Table 3-1)、各パラメータを  $\text{Ge}_x\text{P}_{0.3-x}\text{O}_4$  の化学組成の  $x$  の関数としてプロットした (Fig. 3-4)。なお、 $Pmn2_1$  のユニットセルは  $Pnma$  の 2 倍の対称性を持ち、 $a_{Pnma} = 2b_{Pmn2_1}$ ,  $b_{Pnma} = a_{Pmn2_1}$ ,  $c_{Pnma} = c_{Pmn2_1}$  の関係を持つ。Fig. 3-4 に示すように、6 つの  $\gamma$ -LVGePO のユニットセルの格子定数とセル体積は、Ge 含有量 ( $x$ ) の増加とともに比例的に増加し、3 原子間のイオン半径<sup>145</sup> の順序 ( $\text{P}^{5+}$  (0.017 nm)  $<$   $\text{V}^{5+}$  (0.036 nm)  $<$   $\text{Ge}^{4+}$  (0.039 nm)) とよく対応している。セルパラメータの変化は直線的であり、Vegard の法則に従っていることから、三元系の組成においても  $\gamma$ -LVGePO 化合物の合成の成功が裏付けられた。一方、 $x = 0.05$  ( $\text{Ge}_{0.05}\text{P}_{0.25}\text{V}_{0.7}$ ) と  $x = 0$  ( $\text{P}_{0.3}\text{V}_{0.7}$ ) の間では、 $c$  軸の不連続な短縮とそれに伴うユニットセルの不連続な減少が見られる。このような格子定数の急激な変化は、 $\beta$  相と  $\gamma$  相の境界の存在を示唆している。

その他の V 原子比の XRD パターン ( $V_{0.9}$ ,  $V_{0.8}$ ,  $V_{0.6}$ ) は、Fig. 3-5, 3-6, 3-7 に示した。全体として、全ての試料の結晶相は、 $\beta$  相構造 (空間群:  $Pmn2_1$ )、 $\gamma$  相構造 (空間群:  $Pnma$ )、混合相 ( $\beta+\gamma$  相) の典型的な 3 相であることが確認された。具体的には、Ge 10 at% 以上の化学組成では  $\gamma$  相が得られた。Ge 5 at% の組成では、 $\text{Ge}_{0.05}\text{P}_{0.05}\text{V}_{0.9}$  が  $\beta$  相を主とする  $\beta+\gamma$  混合相が確認された。一方で  $\text{Ge}_{0.05}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.8}$  では主として  $\gamma$  相が得られており、同じ Ge 含有量にも関わらず、共存する P の含有量によって  $\gamma$  相の安定性が異なることがわかる。この結果は、上述した LVO-LPO 二元系における、P 原子の速度論的な  $\gamma$  相安定化効果を支持する。

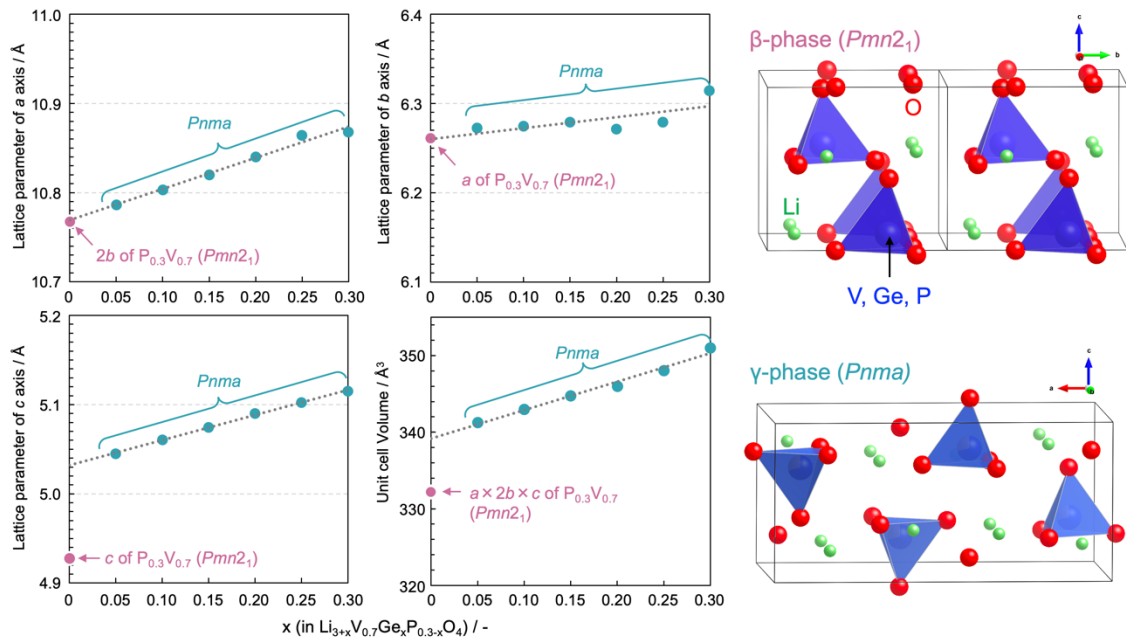




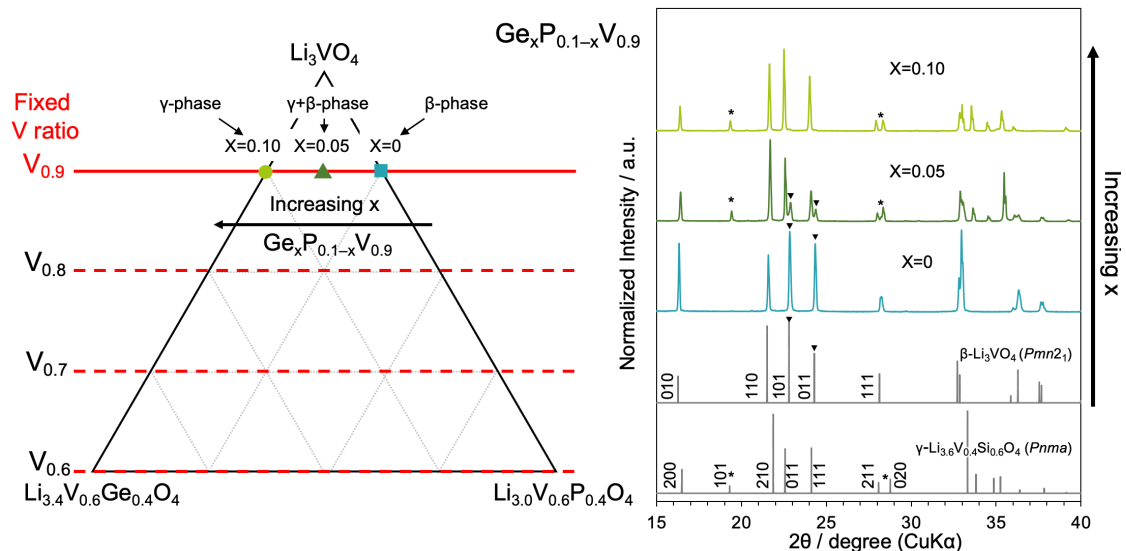
**Figure 3-3.** [Left] Quasi-ternary phase diagram of  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ – $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$ – $\text{Li}_3\text{V}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ . A solid red line (denoted as  $V_{0.7}$ ) represents a composition of  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{0.7}\text{Ge}_x\text{P}_{0.3-x}\text{O}_4$  (denoted as  $\text{Ge}_x\text{P}_{0.3-x}\text{V}_{0.7}$ ;  $0 \leq x \leq 0.3$ ). [Right] XRD patterns for  $\text{Ge}_x\text{P}_{0.3-x}\text{V}_{0.7}$  where  $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ , and  $0.30$ , corresponding to colored dots on  $V_{0.7}$  line. \* symbols stand for characteristic peaks which can be detected only in  $\gamma$ -phase XRD patterns (reference:  $\gamma$ - $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_4$ ,  $Pnma$  space group, ICDD #73-6058), not in  $\beta$ -phase (reference:  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$ ,  $Pmn2_1$  space group, ICDD #56-1495).

**Table 3-1.** Lattice parameters and unit-cell volume for LVGePO powders with different Ge/P ratios and fixed V content of 70 at%, which were estimated from corresponding XRD patterns shown in Fig. 3-3 [Right].

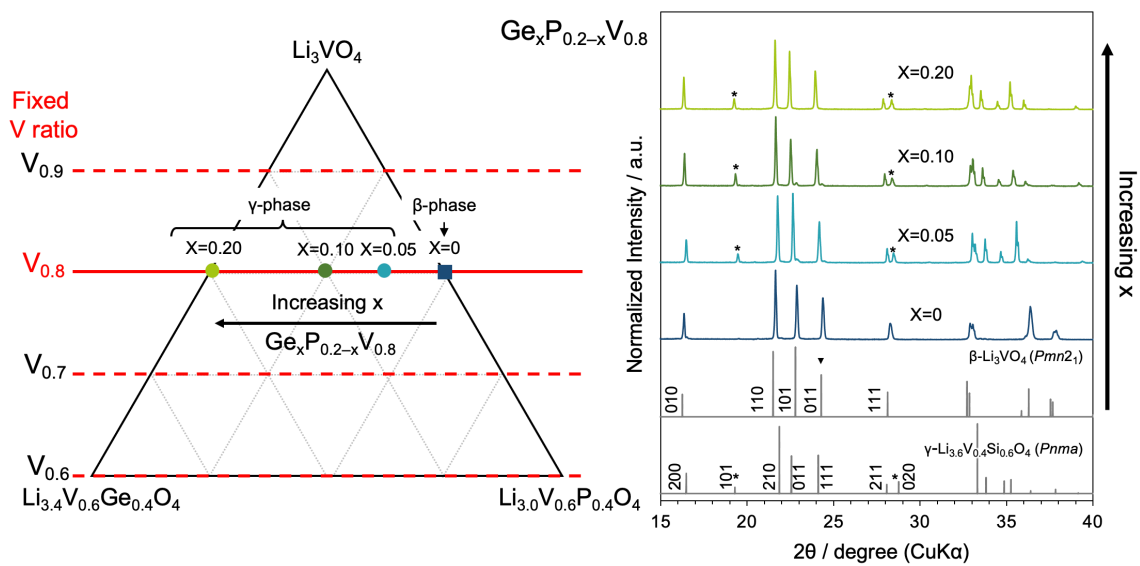
Entry	Space Group	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$
$\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$	$Pnma$	10.868(11)	6.314(1)	5.115(2)	351.0(2)
$\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.05}\text{V}_{0.7}$	$Pnma$	10.864(18)	6.279(4)	5.102(2)	348.1(3)
$\text{Ge}_{0.2}\text{P}_{0.1}\text{V}_{0.7}$	$Pnma$	10.841(21)	6.271(4)	5.090(9)	346.0(5)
$\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$	$Pnma$	10.822(11)	6.279(6)	5.075(1)	344.8(1)
$\text{Ge}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{V}_{0.7}$	$Pnma$	10.803(16)	6.274(8)	5.061(3)	343.0(2)
$\text{Ge}_{0.05}\text{P}_{0.25}\text{V}_{0.7}$	$Pnma$	10.786(13)	6.272(1)	5.045(2)	341.3(1)
$\text{P}_{0.3}\text{V}_{0.7}$	$Pmn2_1$	6.261(21)	5.384(2)	4.928(3)	166.1(2)



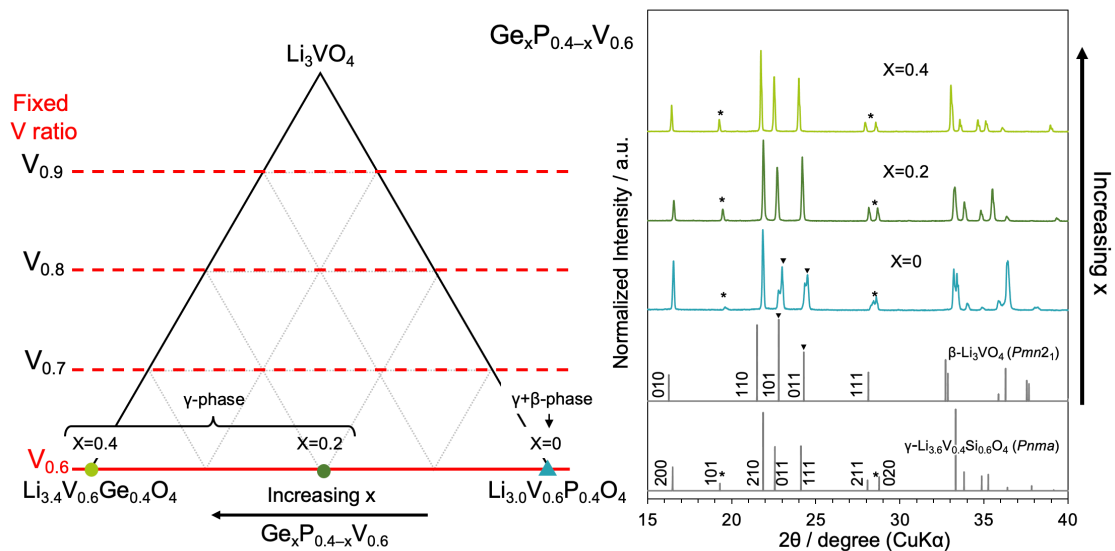
**Figure 3-4.** Plots for the lattice parameters of  $a$ ,  $b$ , and  $c$  axes for the  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{0.7}\text{Ge}_x\text{P}_{0.3-x}\text{O}_4$  crystals as a function of  $x$  in the chemical composition. The parameters were plotted as  $a_{Pnma} = 2b_{Pmn2_1}$ ,  $b_{Pnma} = a_{Pmn2_1}$ ,  $c_{Pnma} = c_{Pmn2_1}$  for comparing the two distinct unit cells with different space groups.



**Figure 3-5.** XRD patterns for LVGePO powders with various substitution ratio of Ge/P, and a fixed V ratio at 90 at% as indicated by the red line ( $V_{0.9}$ ) in a quasi-ternary phase diagram (denoted as  $\text{Ge}_x\text{P}_{0.1-x}\text{V}_{0.9}$ ).



**Figure 3-6.** XRD patterns for LVGePO powders with various substitution ratio of Ge/P, and a fixed V ratio at 80 at% as indicated by the red line ( $V_{0.8}$ ) in a quasi-ternary phase diagram (denoted as  $Ge_xP_{0.2-x}V_{0.8}$ ). The obtained  $Ge_{0.1}P_{0.1}V_{0.8}$  and  $Ge_{0.05}P_{0.15}V_{0.8}$  patterns show mainly  $\gamma$ -phase peaks with negligible small  $\beta$ -phase peaks at  $23^\circ$  and  $24^\circ$ .



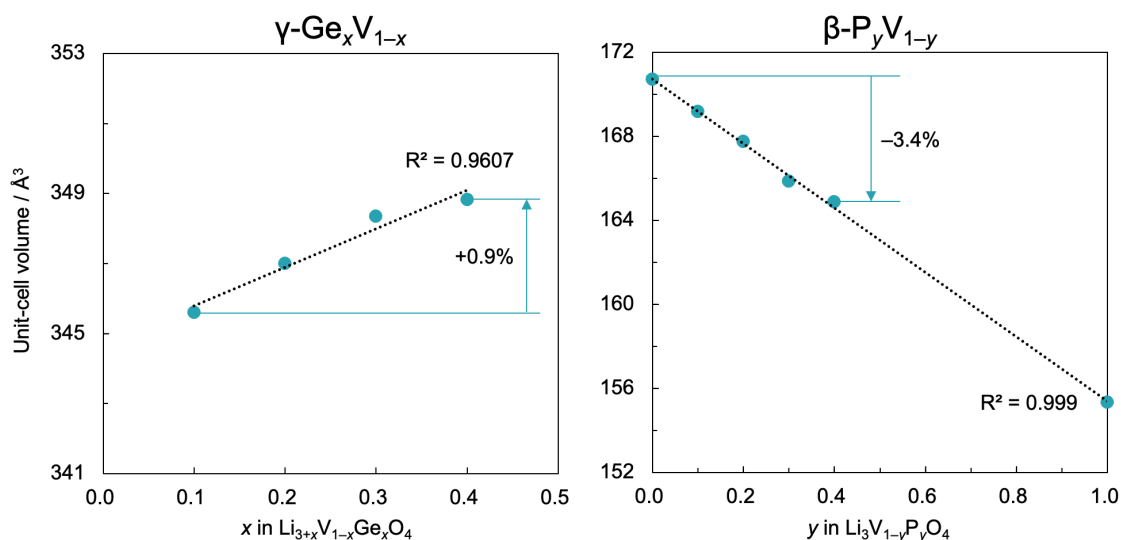
**Figure 3-7.** XRD patterns for LVGePO powders with various substitution ratio of Ge/P, and a fixed V ratio at 60 at% as indicated by the red line ( $V_{0.6}$ ) in a quasi-ternary phase diagram (denoted as  $Ge_xP_{0.4-x}V_{0.6}$ ).

得られたサンプルの化学組成が、原料の仕込み比通りになっているかどうかを検証するため、XPS 測定による定量分析を行った。まず、XPS から得られた置換元素の組成比 (Ge/V、P/V、Ge/P/V) と仕込み比を Table 3-2 に示した。ここでは二元系および三元系固溶体  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{0.7}\text{Ge}_x\text{P}_{0.3-x}\text{O}_4$  の代表として、 $x=0, 0.15, 0.30$  における結果を示した。見積もられた組成比は、10%以下の誤差で仕込み比と一致することが確認された。

次に、二元系固溶体である  $\gamma\text{-Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$  ( $\gamma\text{-Ge}_x\text{V}_{1-x}$ ) ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) と  $\beta\text{-Li}_3\text{V}_{1-y}\text{P}_y\text{O}_4$  ( $\beta\text{-P}_y\text{V}_{1-y}$ ) ( $0 \leq y \leq 1.0$ ) について、XRD パターンから計算したユニットセル体積と置換比率との相関をプロットした (Fig. 3-8)。ここで、 $\gamma\text{-Ge}_x\text{V}_{1-x}$  における  $x=0$  と  $x=1.0$  の組成は、 $\gamma\text{-Ge}_x\text{V}_{1-x}$  の空間群 ( $Pnma$ ) と異なるため ( $x=0: Pmn2_1$  と  $x=1.0: Cmc2_1$ )、プロットから除外した。 $\gamma\text{-Ge}_x\text{V}_{1-x}$  のユニットセル体積は Ge 量の増加に伴って+0.9%増加しており、イオンサイズの大小関係 ( $\text{P}^{5+} (0.017 \text{ nm}) < \text{V}^{5+} (0.036 \text{ nm}) < \text{Ge}^{4+} (0.039 \text{ nm}) \ll \text{Li}^+ (0.059 \text{ nm})$ ) から、 $\text{Ge}^{4+}$  が  $\text{Li}^+$  ではなく  $\text{V}^{5+}$  を置換したことを示唆する。同様に  $\beta\text{-P}_y\text{V}_{1-y}$  における P 増加に伴うユニットセル体積の減少は、 $\text{P}^{5+}$  が  $\text{V}^{5+}$  を置換したことを示唆する。また、 $\gamma\text{-Ge}_x\text{V}_{1-x}$  と  $\beta\text{-P}_y\text{V}_{1-y}$  のプロットはどちらも線形性を維持しており、仕込み比通りの置換・固溶体形成が進行したことを示す。Fig. 3-4 で示したように、これらの線形性は、三元系固溶体 ( $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{0.7}\text{Ge}_x\text{P}_{0.3-x}\text{O}_4$ ) においても維持されており、仕込み比に比例して元素置換が行われたことを示唆する。以上の議論から、本実験系における置換割合 (<V 40 at%) において、Ge と P は仕込み比通りに結晶中に導入されたと結論づけた。特に、 $\text{P}^{5+} (0.017 \text{ nm})$  と  $\text{V}^{5+} (0.036 \text{ nm})$  はイオン半径が2倍異なるにも関わらず、Fig. 3-8 に示すように  $\beta\text{-Li}_3\text{VO}_4$  から  $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$  までの組成範囲で固溶割合に対する格子体積の線形性が維持されており、結晶に広い異種元素の受け入れ性があると言える。このような広い固溶範囲を持つ要因として、LVO が Li 過剰系であることが挙げられる。Li 過剰な結晶構造では、遷移金属イオンがイオン半径の大きな異種元素で置換されても結晶全体の格子体積への変化は比較的小さくなる。また、 $\text{Li}^+$  は結晶中でキャリアイオンとして動けるほど温度因子が高く、結晶中で占有位置が厳密に決まっていないため、置換元素周辺の局所的な歪みを緩和するように  $\text{Li}^+$  が安定な配置を取る可能性が考えられる。

**Table 3-2.** V/Ge/P composition ratio for  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{0.7}\text{Ge}_x\text{P}_{0.3-x}\text{O}_4$  ( $x = 0.30, 0.15, 0$  as representatives) estimated from XPS measurements.

Entry	Atomic ratio (XPS) / at%			Dose ratio / at%		
	V	Ge	P	V	Ge	P
$\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}\text{O}_4$ ( $x=0.30$ )	68	32	-	70	30	-
$\text{Li}_3\text{V}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}_4$ ( $x=0$ )	67	-	33	70	-	30
$\text{Li}_{3.15}\text{V}_{0.7}\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{O}_4$ ( $x=0.15$ )	68	16	16	70	15	15

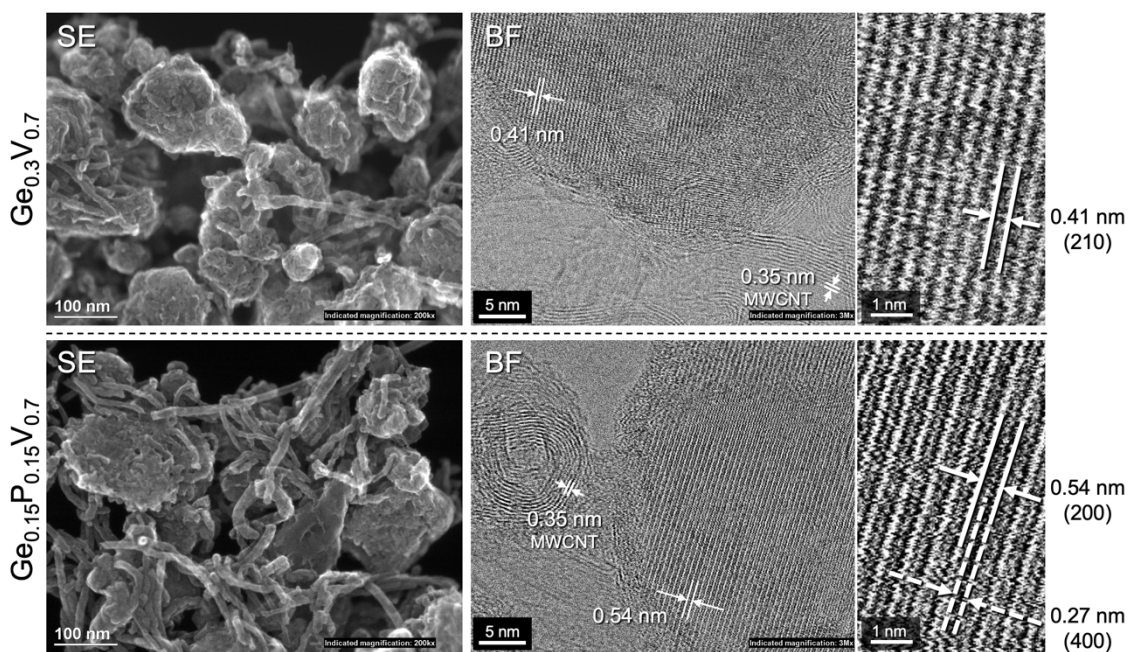


**Figure 3-8.** Plots for the unit-cell volume for the  $\gamma\text{-Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$  ( $\gamma\text{-Ge}_x\text{V}_{1-x}$ ) and  $\beta\text{-Li}_3\text{V}_{1-y}\text{P}_y\text{O}_4$  ( $\beta\text{-P}_y\text{V}_{1-y}$ ) crystals as a function of  $x$  and  $y$  in the chemical composition. The parameters were estimated from the XRD patterns in Fig. 3-1.

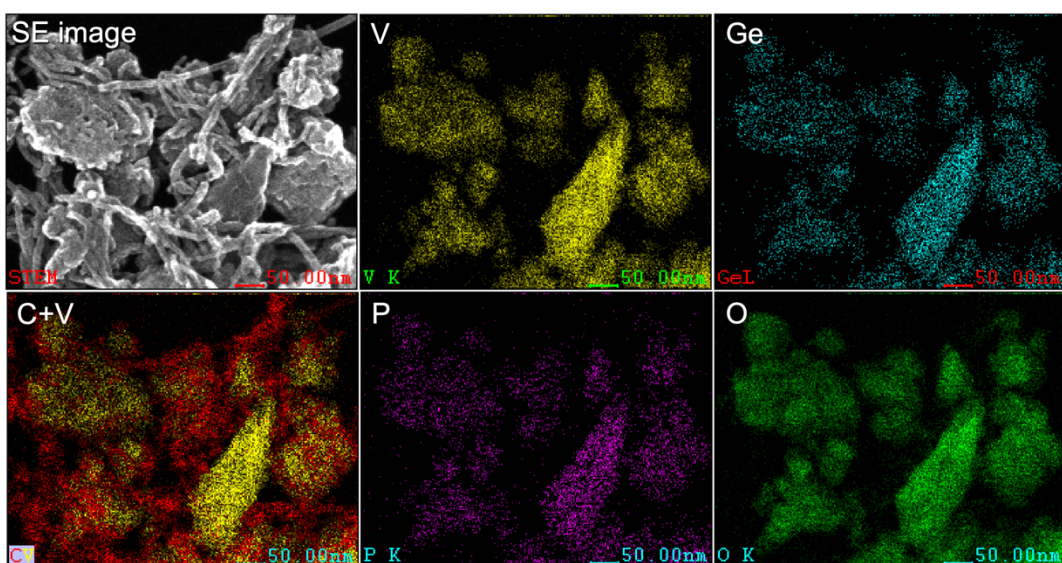
### 3.3.2 電気化学特性評価

Ge と P による共置換の発現容量とレート特性への影響を確認するため、合成した LVGePO サンプルの電気化学特性評価を行った。結晶構造の影響を正確に比較するため、サンプル間の粒径分布と電子伝導パスの差異は最小限にすることが望まれる。そこで、電気化学特性評価の前に、全ての LVGePO サンプル粉末を機械的に粉碎し、20 wt%の多層カーボンナノチューブ(MWCNT)と混合した。得られたサンプルの形態について、二元系および三元系固溶体の代表として、 $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  ( $x = 0.3$ ) および  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  ( $x = 0.15$ ) の STEM 画像を Fig. 3-9 に示した。二次電子 (SE) 像

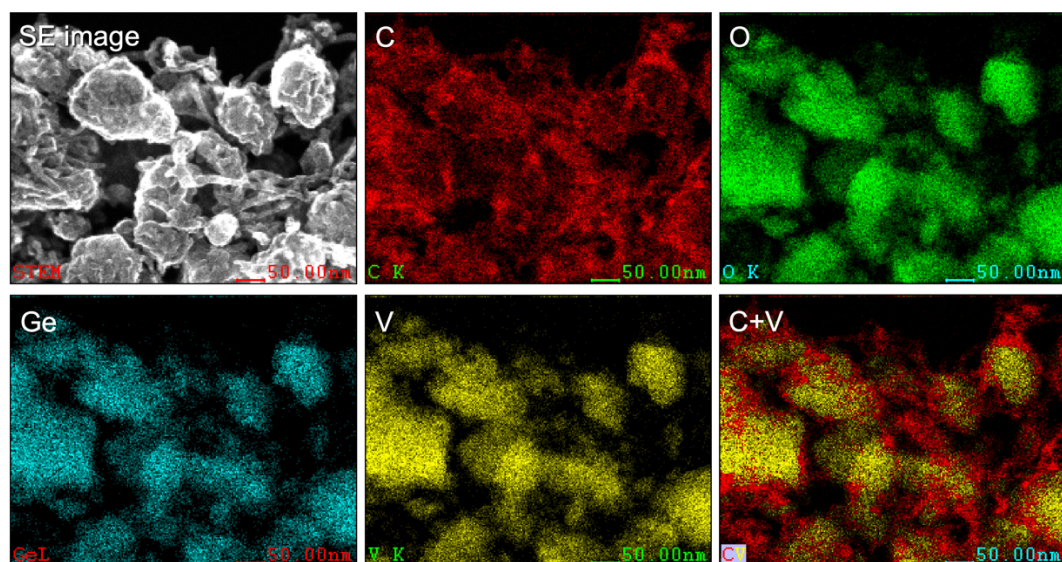
は、両サンプルが直径 50–200 nm の球状のナノ粒子がほどけた MWCNT ネットワーク内に高分散した同様の複合形態を有していることを示している。高分解能明視野 (BF) 画像では、MWCNT に接合したナノ結晶の格子縞が明瞭に示されている。Ge<sub>0.3</sub>V<sub>0.7</sub> ナノ結晶の BF 拡大像は、Ge<sub>0.3</sub>V<sub>0.7</sub> の (210) 面に対応する  $d = 0.41$  nm の格子縞が確認された。同様に、Ge<sub>0.15</sub>P<sub>0.15</sub>V<sub>0.7</sub> ナノ結晶においては、(200) 面に対応する  $d = 0.54$  nm の格子縞、および、(200) 面の間に (400) 面に対応する  $d = 0.27$  nm の格子縞が確認された。さらに、Ge<sub>0.15</sub>P<sub>0.15</sub>V<sub>0.7</sub>/MWCNT (Fig. 3-10) と Ge<sub>0.3</sub>V<sub>0.7</sub>/MWCNT (Fig. 3-11) のエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) による元素マッピングは、Ge と P 原子が、V および O 原子の分布と同じ領域に、相分離なく均一に分布していることを示している。これらの結果は、LVGePO の結晶相が長時間の激しい機械的粉砕の後でも維持されていることを示唆する。



**Figure 3-9.** STEM images for the [Top]  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  and [Bottom]  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  composites prepared by solid-state calcination with subsequent mechanical carbon compositing. Secondary electron (SE) images of [Top left]  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  and [Bottom left]  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  composites showing that spherically shaped nanoparticles of 50–200 nm in diameter are well entangled in the unbundled MWCNT networks. [Top right] Magnified bright field (BF) image of  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  crystals displaying crystal fringes of  $d = 0.41$  nm, corresponding to the (210) planes of the  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  crystal along with 0.35 nm wide fringes of MWCNT. [Bottom right] Magnified BF image of  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  showing high contrast fringes of  $d = 0.54$  nm, with low contrast layer of  $d = 0.27$  nm (dashed line) appearing between the high contrast fringes, corresponding to the (200) and (400) planes of the  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  crystal, respectively.



**Figure 3-10.** STEM image and EDS elemental maps of the  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  composites prepared by solid-state calcination with following mechanical milling. The images clearly show a homogeneous distribution of V, Ge, P, and O, indicating successful synthesis of a single phase  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$ . SE image and a combined elemental map of C+V demonstrate that  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  nanoparticles of 50–200 nm in diameter are well dispersed in the unbundled MWCNT network.

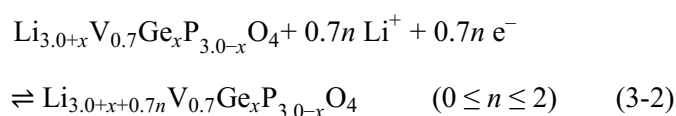


**Figure 3-11.** STEM image and EDS elemental maps of the  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  composites. Same as the  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  shown in Fig. 3-10, the images clearly show a homogeneous distribution of V, Ge, and O, indicating successful synthesis of a single phase  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  without any phase separation. SE image and a combined elemental map of C+V demonstrate that  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  nanoparticles of 50–200 nm in diameter are well dispersed in the unbundled MWCNT network.



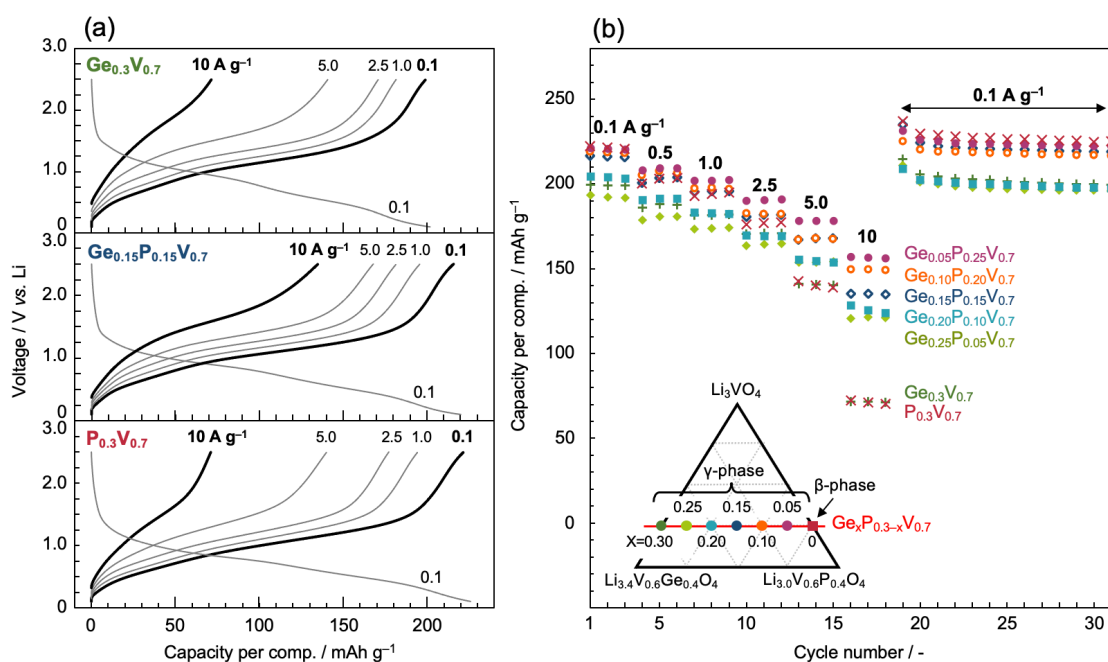
LVGePO の電気化学特性と Ge/P 比の相関を調べるために、 $\text{Ge}_x\text{P}_{0.3-x}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  ( $x = 0-0.3$ )を用いて、異なる充電電流密度 ( $\text{Li}^+$ 脱離反応)、 $0.1-2.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ の電位範囲におけるレート特性試験を Li 金属を対極としたハーフセルを構築して実施した。典型的な 3 ケースとして、二元系固溶体  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  ( $x = 0.3$ )と  $\text{P}_{0.3}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  ( $x = 0$ )、および、三元系固溶体  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  ( $x = 0.15$ ) について得られた充放電曲線を Fig. 3-12(a)に示す。全てのサンプルが  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{3+}$ の 2 電子反応に起因する、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  系材料の典型的な pseudocapacitive なスロープ形状の電位プロファイルを示した<sup>67,87,164</sup>。  $0.1 \text{ A g}^{-1}$  の低電流密度における複合体総重量あたりの発現容量は  $\text{P}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  ( $225.6 \text{ mAh g}^{-1}$ ) >  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  ( $215.9 \text{ mAh g}^{-1}$ ) >  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  ( $202.0 \text{ mAh g}^{-1}$ )の順になった。P の割合が高いほど発現容量が大きい理由は、Ge と比べて P の原子量 (P:  $30.97 \text{ u}$  < Ge  $72.64 \text{ u}$ ) が小さく、活物質重量が軽くなったためである。  $10 \text{ A g}^{-1}$  の高電流密度においても、 $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  の充電曲線の形状は維持されたが、 $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  および  $\text{P}_{0.3}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  の充電曲線は  $10 \text{ A g}^{-1}$  で急峻化した。この結果は、P と Ge の共置換により、充電反応の過電圧が抑制されたことを示している。また、Fig. 3-12(b)に 7 種類の  $\text{Ge}_x\text{P}_{0.3-x}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ )について電流密度を上げた際の発現容量変化を示した。20 サイクル分のレート特性試験の後、全てのサンプルの容量は初期状態を維持していたことから、本試験から得られたレート特性はサイクル劣化の影響を受けていないことが確認された。

Fig. 3-13 に 7 種類の  $\text{Ge}_x\text{P}_{0.3-x}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  ( $x = 0-0.3$ ) 試料の  $10 \text{ A g}^{-1}$ における容量発現率 (発現容量/理論容量) をまとめた結果をプロットした。ここで、導電助剤として加えた多層カーボンナノチューブの影響を除外するため、活物質重量 (LVGePO) あたりの発現容量を算出した。活物質重量あたりの発現容量は、多層カーボンナノチューブ 20 wt%分の容量 ( $0.2 \times 99.4 \text{ mAh g}^{-1}$ ; Fig. 3-14) を差し引いた後に算出した。理論容量は V の 2 電子反応式(3-2)に基づき、式(3-3)を用いて算出した。

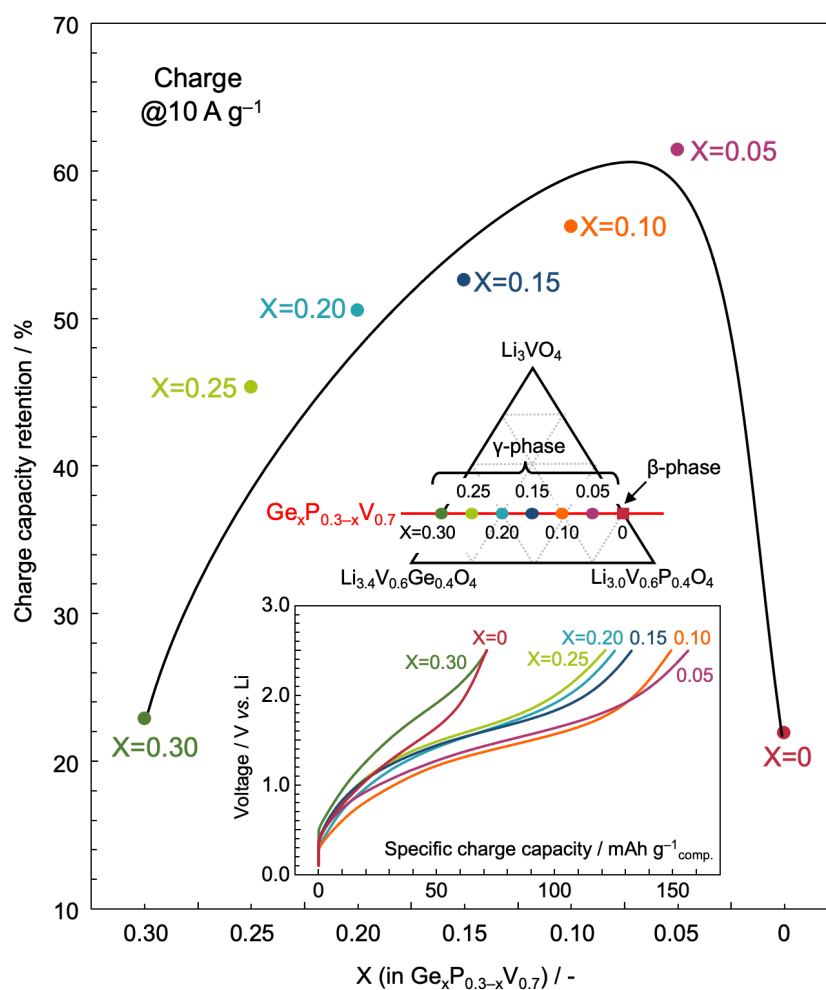


$$C_{\text{theo.}} = \frac{0.7n \times F}{M} \quad (3-3)$$

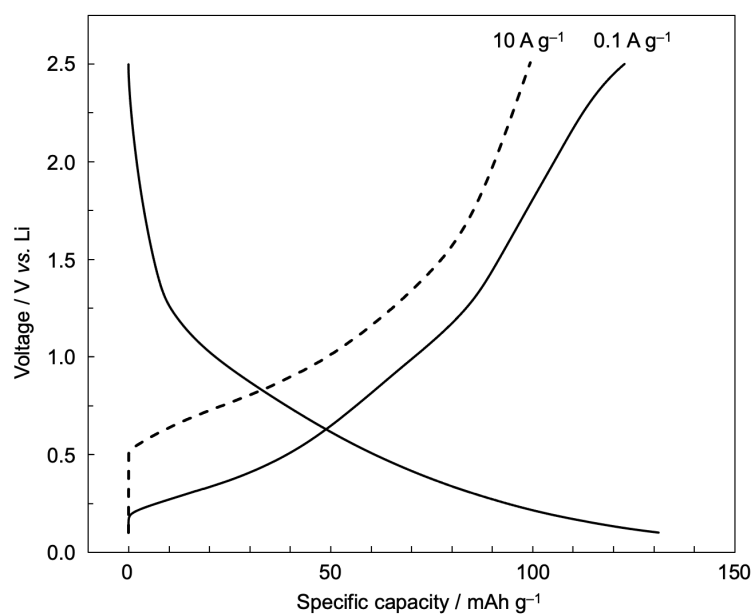
ここで  $n$  は反応電子数および脱挿入する Li<sup>+</sup>数、 $F$  はファラデー定数、 $M$  は  $\text{Ge}_x\text{P}_{0.3-x}\text{V}_{0.7}$  の式量を示す。Fig. 3-13 に示すように、三元系固溶体 ( $x = 0.05\text{--}0.25$ ) は二元系 ( $x = 0$  および  $0.3$ ) に比べ、いずれも優れたレート特性 (約 2 倍の容量発現率) を示した。さらに、5 種の三元系固溶体を比較すると、 $x$  の値が小さいほど、すなわち固体中の P 原子比が大きいほど容量発現率が高いという一定の傾向が見られた。このような傾向は、Fig. 3-12 で示唆したように、P の増加に伴い充電反応の過電圧が低下することによると考えられ、Fig. 3-13 [Inset] に示した充電曲線にも同様の傾向が確認された。なお、P の原子比が最も大きいにもかかわらず、 $x = 0$  ( $\text{P}_{0.3}\text{V}_{0.7}$ ) で容量発現率が急激に減少するのは、 $\beta$  相よりも  $\gamma$  相の方がレート特性が優れていることを示唆している。結晶への P 導入による性能向上の要因については、電気化学インピーダンス分光法 (EIS) と表面分析を用いて解析し、以降の項において議論する。



**Figure 3-12.** (a) Charge/discharge curves of a half-cell consisting of Li/1 M LiPF<sub>6</sub> EC + DEC (vol 1:1)/Li<sub>3+x</sub>V<sub>0.7</sub>Ge<sub>x</sub>P<sub>0.3-x</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT (denoted as Ge<sub>x</sub>P<sub>0.3-x</sub>V<sub>0.7</sub>,  $x = 0.30, 0.15, 0$  as representatives) at various charge current density of 0.1–10 A g<sup>-1</sup> and fixed discharge current density of 0.1 A g<sup>-1</sup>, where the horizontal axis represents specific capacity per total weight of composites including LVGePO powder and MWCNTs. The operation voltage was set to 2.5–0.1 V vs. Li. (b) Comparison for the rate performances for Ge<sub>x</sub>P<sub>0.3-x</sub>V<sub>0.7</sub>/MWCNT for seven different compositions with fixed V<sub>0.7</sub> ratio shown in the quasi-ternary phase diagram of Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>–Li<sub>3.4</sub>V<sub>0.6</sub>Ge<sub>0.4</sub>O<sub>4</sub>–Li<sub>3.0</sub>V<sub>0.6</sub>P<sub>0.4</sub>O<sub>4</sub>.



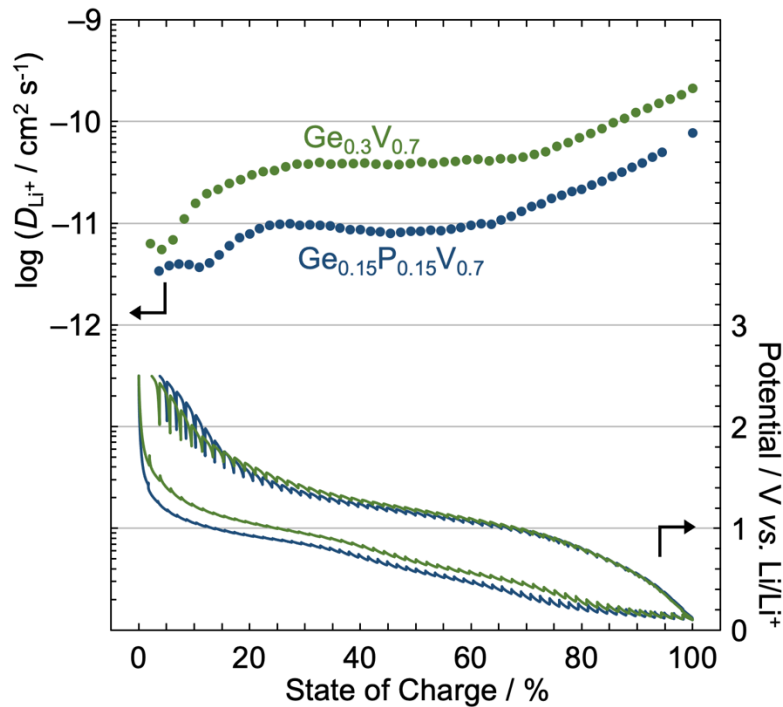
**Figure 3-13.** Plots of charge (delithiation) capacity retention vs.  $x$  (in  $\text{Ge}_x\text{P}_{0.3-x}\text{V}_{0.7}$ ) obtained for Lithium-metal half-cells consisting of Li metal anode,  $\text{Ge}_x\text{P}_{0.3-x}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  cathode, and EC and DEC mixture (1:1 v/v) dissolving 1 M of  $\text{LiPF}_6$ . Charge capacity retention stands for a ratio of exhibited charge capacity at  $10 \text{ A g}^{-1}$  over the theoretical capacity of  $\text{Ge}_x\text{P}_{0.3-x}\text{V}_{0.7}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ). [Inset] Charge curve profiles of  $\text{Ge}_x\text{P}_{0.3-x}\text{V}_{0.7}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) at  $10 \text{ A g}^{-1}$  displayed below the quasi-ternary phase diagram of  $\text{Li}_3\text{VO}_4\text{--Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4\text{--Li}_{3.0}\text{V}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ .



**Figure 3-14.** Charge / discharge curves at 0.1 and 10 A g<sup>-1</sup> for a half cell of Li-metal/1 M LiPF<sub>6</sub> dissolved in EC+DEC (1:1 in volume)/MWCNT. One layer of 25 μm thick polypropylene film (Celgard2400) was used as separator. The operation voltage was set from 0.1 to 2.5 V vs. Li. Exhibited charge (delithiation) capacity were 122.8 mAh g<sup>-1</sup> at 0.1 A g<sup>-1</sup> and 99.4 mAh g<sup>-1</sup> at 10 A g<sup>-1</sup>.

### 3.3.3 レート特性向上メカニズム

LVGePO の三元系固溶体におけるレート特性向上メカニズムを明らかにするために、まず  $\text{Li}^+$  拡散係数 ( $D_{\text{Li}^+}$ ) を、GITT 法を用いて測定した (Fig. 3-15)。 $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  と  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  の GITT プロファイルは、どちらも過電圧が小さい充放電ステップを示した。各電位ステップと緩和過程から求めた  $D_{\text{Li}^+}$  は、レート特性に優れる  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  で  $10^{-11}$ – $10^{-12}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  であり、 $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  の  $10^{-11}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  よりわずかに低かった。従って、固体内の  $\text{Li}^+$  拡散性以外にレート特性向上の要因があると考えられる。また、これらの結果は、LISICON 系固体電解質において、共置換によりバルクのイオン伝導度が向上するという既往の報告と矛盾する<sup>73, 127, 128</sup>。これは、負極材料と固体電解質の  $\text{Li}^+$  拡散プロセスの違いに起因すると考えられる。前者は  $\text{Li}^+$  の脱挿入過程で酸化還元種の価数変化および体積変化を伴うのに対し、後者は、酸化還元反応なしに体積変化を最小限に抑えて格子間を  $\text{Li}^+$  が移動する。



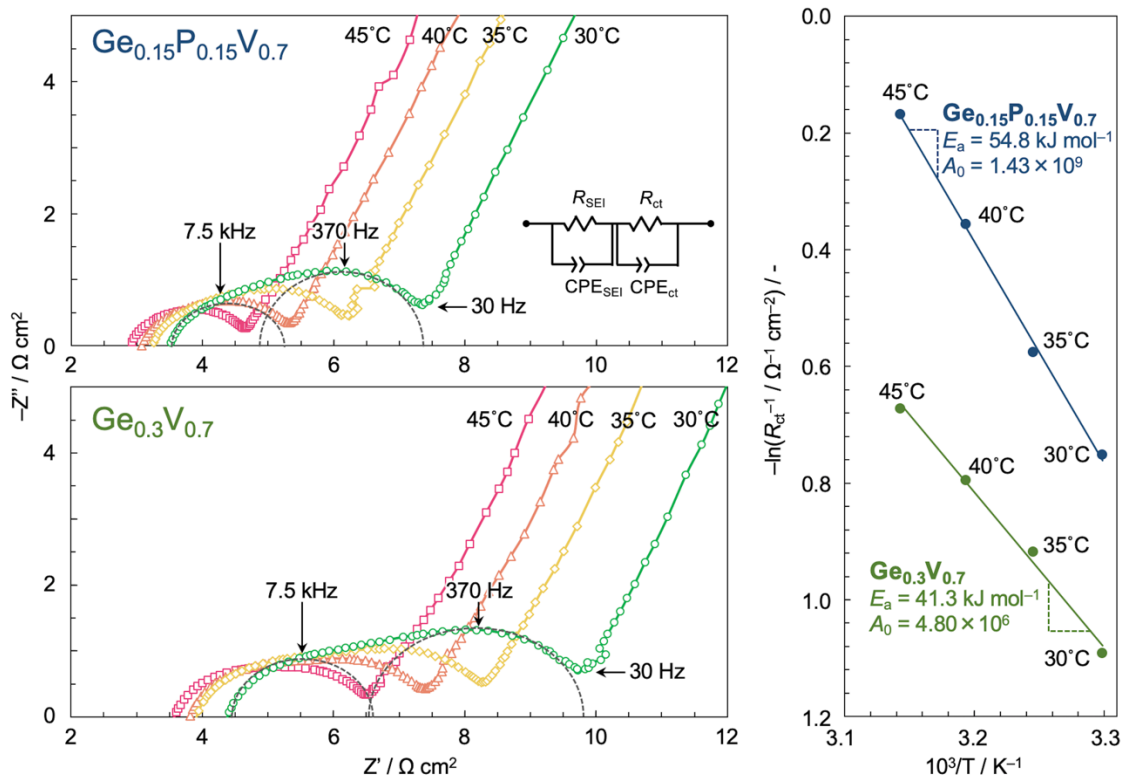
**Figure 3-15.** GITT profiles and the corresponding diffusion coefficient of  $\text{Li}^+$  ( $D_{\text{Li}^+}$ ) calculated using Equation 1 of a half-cell consisting of  $\text{Li}/1 \text{ M LiPF}_6$  in EC + DEC (1:1 v/v)/ $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  and  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$ . The applied current pulse is  $10 \text{ mA g}^{-1}$  for 0.5 h followed by a relaxation time for 2 h.

LVGePO 結晶における P 導入によるレート特性向上の別要因を明らかにするために、EIS 測定を行った。P を含まない二元系固溶体と P を含む三元系固溶体の代表として、 $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  ( $x = 0.3$ ) と  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  ( $x = 0.15$ ) のナイキストプロットを Fig. 3-16 [Left] に示す。EIS 測定を実施するため、各測定電極は Li 金属を対極としたラミネート型セルを構築し、20 回のプレサイクルを行った後、定常状態に到達するまで 0.4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>で充電を行なった。充電後、Li 金属対極をセルから取り除き、 $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  と  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  の 2 つの電極について EIS 測定を行なった。得られた両試料のナイキストプロットには、7.5 kHz の高周波数に Solid-electrolyte interface (SEI) の抵抗 ( $R_{\text{SEI}}$ ) に起因する半円が、370 Hz の中間周波数に V<sup>3+</sup>/V<sup>5+</sup>の酸化還元 (Li<sup>+</sup>脱挿入) を担う電荷移動抵抗 ( $R_{\text{ct}}$ ) に起因する半円が現れた。なお、 $R_{\text{SEI}}$  の半円は充放電サイクル前には見られず、サイクル後に現れることを確認した (Fig. 3-17)。両試料の EIS パラメータは、Fig. 3-16 [Inset]に示した等価回路に基づいてフィッティングを行うことで算出し、Table 3-3 にまとめた。なお、静電容量と時定数は、以下の式(3-4)および式(3-5)により算出した。

$$C = T^{1/p} R^{(1-p)/p} \quad (3-4)$$

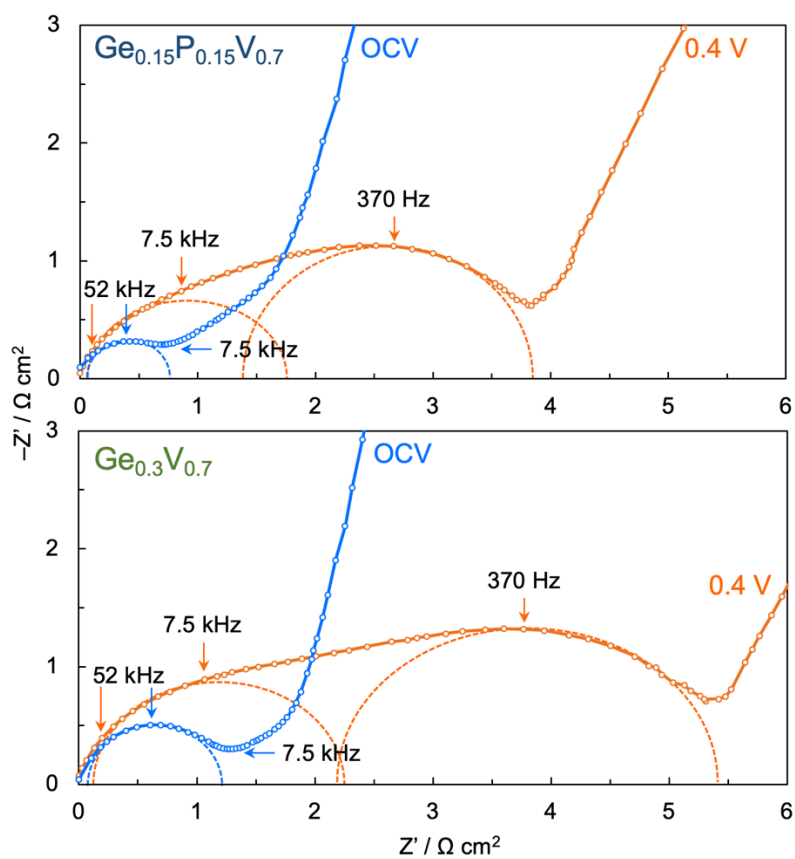
$$\tau = RC = RT^{1/p} R^{(1-p)/p} = (RT)^{1/p} \quad (3-5)$$

ここで、 $C$  (F cm<sup>-2</sup>) はキャパシタンス、 $R$  ( $\Omega$  cm<sup>2</sup>) は抵抗、 $\tau$  (s)は時定数、 $T$  (F s<sup>p-1</sup>)は Constant phase element (CPE) の定数項、 $p$  (無次元数)は CPE の指数である。 $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  の SEI ( $\tau_{\text{SEI}}$ )と電荷移動 ( $\tau_{\text{ct}}$ )の時定数は、それぞれ  $2.1 \times 10^{-5}$  と  $5.9 \times 10^{-4}$  であり、 $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  と同じオーダーであった。 $R_{\text{SEI}}$  と  $C_{\text{SEI}}$  の積である  $\tau_{\text{SEI}}$  は形成された SEI に固有の電氣的性質を示すことから<sup>182</sup>、 $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  と  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  の両試料で同様の  $\tau_{\text{SEI}}$  が得られたことは、P 置換に関わらず SEI の組成に大きな違いがないことを意味する。同様に、 $\tau_{\text{ct}}$  の値がほとんど同じであることから、両試料の電荷移動反応の機構 (V<sup>3+</sup>/V<sup>5+</sup>の酸化還元反応) に差異がないことが分かる。抵抗値を比較すると、 $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  は  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  と比べて、 $R_{\text{SEI}}$ 、 $R_{\text{ct}}$  が共に約 30%抑制されており、Fig. 3-13 のレート特性向上の傾向と一致した。



**Figure 3-16.** [Left] Nyquist plots for  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  and  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  at different temperatures ranging from 30 to 45 °C on symmetric laminate-type cells using two identical electrodes charged at 0.4 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Prior to EIS measurements, i) both electrodes were pre-cycled for 20 times, ii) their electrode potential was controlled to be 0.4 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  by constant current-constant voltage (CC-CV) mode, and iii) assembled symmetric cells were placed in a climate chamber for 30 min to stabilize their temperature. For CC-CV mode, the constant voltage was applied until the observed current became below  $5 \text{ mA g}^{-1}$ , which corresponds to 1/20 of the constant current ( $100 \text{ mA g}^{-1}$ ). Applied frequency ranged from 10 to 1 MHz with a perturbation signal of  $\pm 10 \text{ mV}$ . [Inset] Applied equivalent model to deconvolute the two semicircles attributed to  $R_{\text{SEI}}$  ( $\omega = 7.5 \text{ kHz}$ ) and  $R_{\text{ct}}$  ( $\omega = 370 \text{ Hz}$ ). [Right] Arrhenius plots of  $R_{\text{ct}}$  as well as derived activation energy ( $E_a$ ) and frequency factor ( $A_0$ ) for  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  and  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  at temperatures between 30 and 45 °C.





**Figure 3-17.** Nyquist plots for  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  and  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  at  $30^\circ\text{C}$  on symmetric laminate-type cells using two identical electrodes before cycles at open circuit voltage (OCV) and after 20 cycles, which were charged at  $0.4\text{ V vs. Li/Li}^+$  by constant current-constant voltage (CC-CV) mode. Applied frequency ranged from 10 to 1 MHz with a perturbation signal of  $\pm 10\text{ mV}$ . Prior to comparison, intersections with horizontal axis corresponding to solution resistances were normalized to zero. Semicircles at significantly high frequency of 52 kHz shown in the OCV results correspond to the grain boundary resistances.

**Table 3-3.** Estimated EIS parameters of the Ge<sub>0.3</sub>V<sub>0.7</sub>/MWCNT and Ge<sub>0.15</sub>P<sub>0.15</sub>V<sub>0.7</sub>/MWCNT electrodes.

Entry	SEI			Charge transfer		
	$R_{SEI} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{SEI} / \text{F cm}^{-2}$	$\tau_{SEI} / \text{s}$	$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{ct} / \text{F cm}^{-2}$	$\tau_{ct} / \text{s}$
Ge <sub>0.3</sub> V <sub>0.7</sub>	2.7	$7.8 \times 10^{-6}$	$2.1 \times 10^{-5}$	3.0	$2.0 \times 10^{-4}$	$5.9 \times 10^{-4}$
Ge <sub>0.15</sub> P <sub>0.15</sub> V <sub>0.7</sub>	1.9	$2.2 \times 10^{-5}$	$4.1 \times 10^{-5}$	2.1	$2.7 \times 10^{-4}$	$5.7 \times 10^{-4}$

$R$ : resistance,  $C$ : capacitance,  $\tau$ : time constant. All parameters are derived from fitting to the EIS data measured at 30 °C using the equivalent circuit shown in Fig. 3-16.  $C$  and  $\tau$  are calculated using Equations 3-2 and 3-3, respectively.

次に、LVGePO の Li<sup>+</sup>脱挿入の高速反応性に反比例するパラメータである  $R_{ct}$  の抑制にさらに着目し、30–45 °C の異なる温度で測定した EIS スペクトル (Fig. 3-16 [Left]) と式(3-6)を用いて、電荷移動過程の活性化エネルギー ( $E_a$ ) と頻度因子 ( $A_0$ ) を算出した。

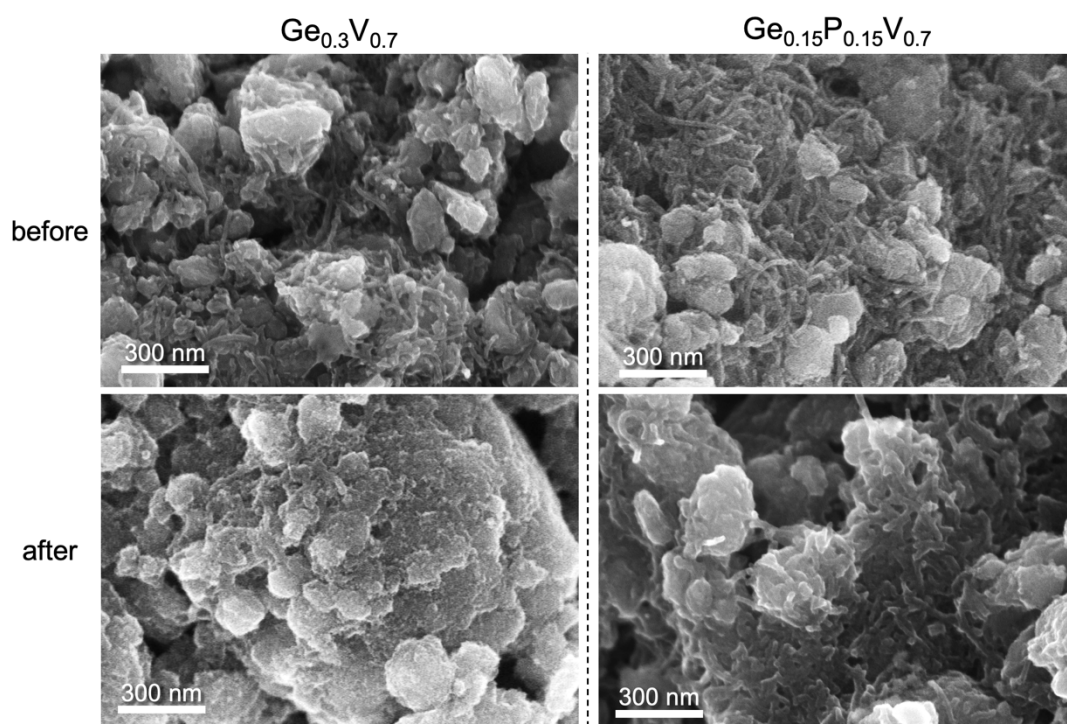
$$\ln R_{ct}^{-1} = -E_a \times RT^{-1} + \ln A_0 \quad (3-6)$$

ここで、 $R$  ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) は気体定数、 $T$  (K) は絶対温度である。Fig. 3-16 [Right]に  $\ln R_{ct}^{-1}$  vs.  $T^{-1}$  の半対数プロットと算出した  $E_a$ 、 $A_0$  を示す。Ge<sub>0.15</sub>P<sub>0.15</sub>V<sub>0.7</sub>/MWCNT の  $E_a$  は Ge<sub>0.3</sub>V<sub>0.7</sub>/MWCNT ( $41.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) に比べて  $54.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  とわずかに大きく、一方で  $A_0$  は Ge<sub>0.3</sub>V<sub>0.7</sub> に比べて 3 桁増加していた。従って、LVGePO 三元系固溶体において Ge を P で置換することで  $R_{ct}$  が減少する主な理由は、 $A_0$  の大幅な増加であると考えられる。一般に、 $A_0$  は活物質の表面積や反応サイト数に比例する<sup>183,184</sup>。Fig. 3-9 に示した STEM 像より、サイクル前の両試料には粒子径や形態に明らかな違いが見られなかったことから、サイクル後の両試料間の表面性質の違いが  $A_0$  の増加に関与していると考えられることができる。

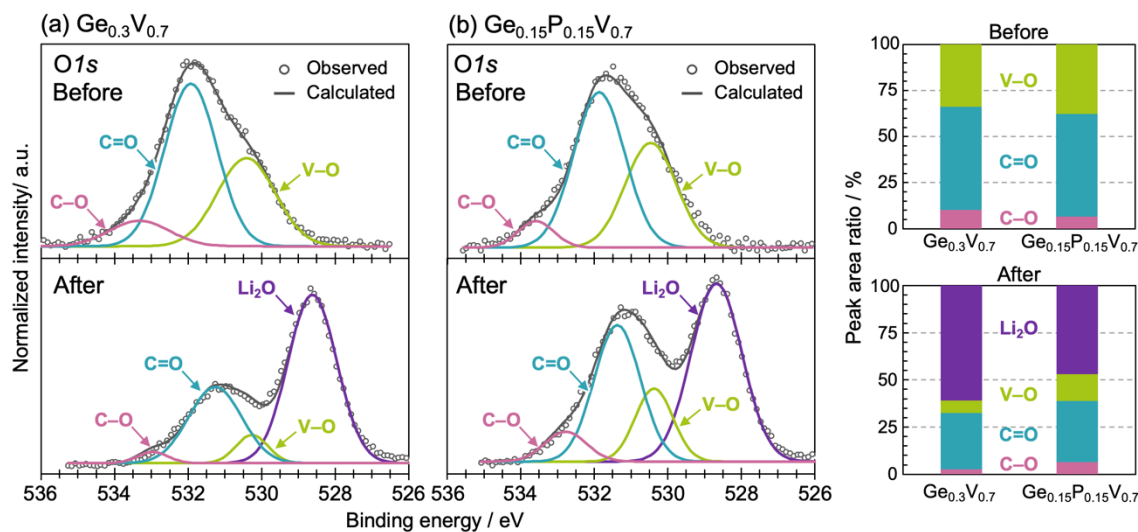
この仮説を検証するため、20 サイクル後の Ge<sub>0.3</sub>V<sub>0.7</sub>/MWCNT と Ge<sub>0.15</sub>P<sub>0.15</sub>V<sub>0.7</sub>/MWCNT 電極の SEM 観察を行った。Fig. 3-18 に示したように、充放電サイクル後の Ge<sub>0.3</sub>V<sub>0.7</sub>/MWCNT 電極は、Ge<sub>0.3</sub>V<sub>0.7</sub> 粒子と MWCNT が共に厚い堆積物で完全に覆われて

いた。さらに、SEM 像の大部分が著しくチャージアップしていることから、厚い堆積物は電子伝導性の低い SEI であることが示唆される。一方、 $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  では、 $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  に比べて SEI の析出が少なく、粒子形状が充放電サイクル後にも確認できる。これらの観察結果は、P 原子の導入によって SEI の生成が抑制され、サイクル後にも被覆されずに存在する  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  粒子表面の活性サイトの数が  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  に比較して増加し、その結果  $A_0$  が大幅に増加したことで、 $R_{ct}$  が抑制されたことを示唆する。また、SEI 生成の抑制は、その膜厚に反比例する  $C_{SEI}$  の変化からも支持される。 $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  は  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  と比較して、 $C_{SEI}$  が 2.8 倍に増加しており (Table 3-3 参照)、これは SEI 膜の膜厚減少に起因していると考えられる。

さらに、 $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  における P 原子の SEI 抑制効果を裏付けるため、XPS 分析を行った (Fig. 3-19)。O1s スペクトルが示すように、LVGePO 結晶に起因する V-O ピーク<sup>185</sup> が  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  と  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  の両試料の充放電サイクル前のスペクトルにおいて明確に確認できる。対して充放電サイクル後には、SEI に起因する  $\text{Li}_2\text{O}$  ピークがスペクトル全体の支配的なピークとして出現した。このような  $\text{Li}_2\text{O}$  ピークに比べ、 $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  の V-O ピークは大きく減少し、 $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  では依然として V-O ピークの強度を維持していた。以上の EIS、SEM 観察、XPS の結果から、LVGePO 結晶に対する P 原子の置換は、SEI の生成を抑制し、結晶表面の活性反応サイトの増加とそれに伴う電荷移動反応における  $A_0$  の向上をもたらし、結果的に  $R_{ct}$  と  $R_{SEI}$  が抑制されたと結論付けることができる。P 置換による SEI 生成抑制のメカニズムはまだ明確に解明されていないが、結晶表面に P-O 結合が存在することが一つの重要な要素と考えられる。Table 3-4 に示すように、P-O 結合の共有結合性 (67.7%) は他 3 種の金属-酸素結合の中で最も高い (Li-O: 22.0%, V-O: 44.1%, and Ge-O: 60.0%)。共有結合性の高い P-O 結合を持つ結晶表面は、Ge-O 結合や V-O 結合に比べて、触媒的な電解質 (溶媒) 分解に対して不活性である可能性がある<sup>186</sup>。同様の効果は、P をドーブしたグラファイトでも報告されており、ドーブなしのグラファイトに比べ、薄く緻密な SEI 層が形成されるとされている<sup>187</sup>。



**Figure 3-18.** SEM images for the electrodes of  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  and  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  before and after charge/discharge cycling. [Left] The image for the  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  after cycling clearly displays thick deposits filling mesh structure of MWCNTs and surfaces of  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  particles. [Right] The image for the  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  after cycling clearly shows that the tubular structure of MWCNTs is still observed with relatively few deposits.



**Figure 3-19.** O 1s XPS spectra of  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  and  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}/\text{MWCNT}$  before and after 20 cycles of charge/discharge. V–O peak derived from the LVGePO crystal with C–O and C=O of MWCNT were observed in both spectra for  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  and  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  before cycling. (a) After cycling for  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$ , the  $\text{Li}_2\text{O}$  peak of SEI becomes dominant and the V–O peak almost disappears. (b) For  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$ , the  $\text{Li}_2\text{O}$  peak has relatively small area with remaining the V–O peak, as shown in bar graphs of the estimated peak area ratio.

**Table 3-4.** Electric negativity of the constituent elements of the LVGePO crystals. Ionicity and covalency of bonds between each element with oxygen were calculated by the Pauling’s method.

Element	Electric negativity / -	Ionicity of oxygen bond / %	Covalency of oxygen bond / %
O	3.44	-	-
Li	0.98	78.0	22.0
V	1.63	55.9	44.1
Ge	2.01	40.0	60.0
P	2.19	32.3	67.7

さらに、P の導入による  $R_{ct}$  の抑制の要因を考察するため、 $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  および  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  の電荷移動過程における律速段階の活性化状態に着目して評価した。熱統計力学によれば、反応抵抗に直結する化学反応の速度は、反応の中で最もエネルギーの高い状態における活性化 Gibbs 自由エネルギー ( $\Delta G^\ddagger$ ) の大小によって決定する。また、式 (3-7) に示すように、 $\Delta G^\ddagger$  は活性化エンタルピー ( $\Delta H^\ddagger$ ) と活性化エントロピー ( $\Delta S^\ddagger$ ) によって決まる。 $\Delta H^\ddagger$  と  $\Delta S^\ddagger$  は Eyring の式 (3-8) から求めることが可能であり、この式は Arrhenius の式と同様、 $1/T$  を変数とする一次関数と見ることができ。そのため、左辺に相当する  $\ln(hk/k_B T)$  を  $1/T$  を横軸としてプロットして得られる直線の傾き、および、切片からそれぞれ、 $\Delta H^\ddagger$  および  $\Delta S^\ddagger$  を見積もることができる。得られたパラメータから式 (3-7) により  $\Delta G^\ddagger$  が求まる。なお、式 (3-8) において、 $k$  は反応速度定数、 $h$  はプランク定数、 $k_B$  はボルツマン定数、 $R$  は気体定数、 $\kappa$  は透過係数 (通常 1 とする) である。反応速度定数  $k$  は Fig. 3-16 の Arrhenius plot から見積もられた  $E_a$  と  $A_0$  を用いて式 (3-9) から算出した。

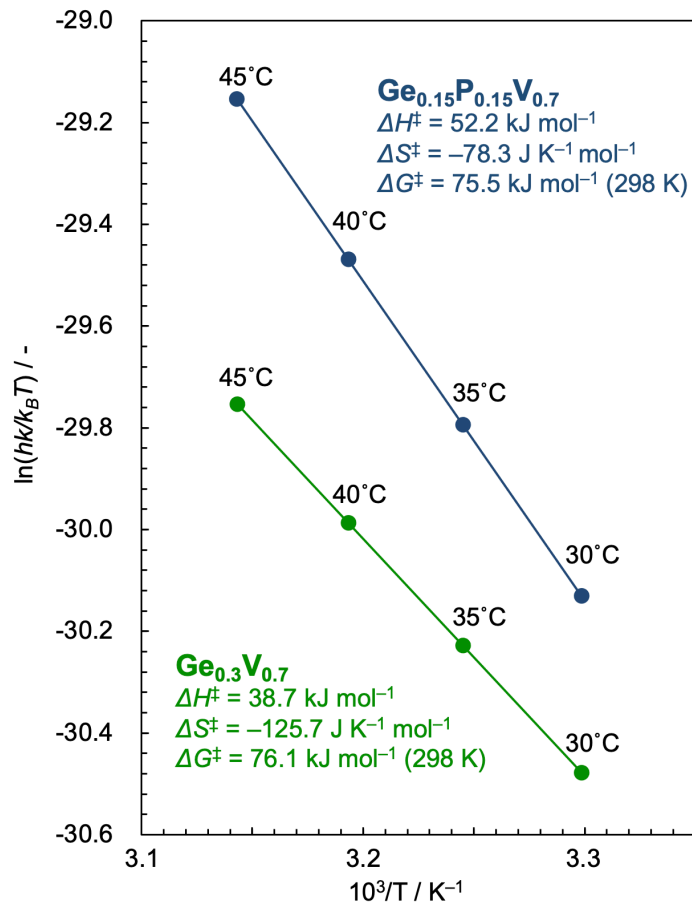
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (3-7)$$

$$\ln\left(\frac{hk}{k_B T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \kappa\right) \quad (3-8)$$

$$k = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3-9)$$

Fig. 3-20 に  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  および  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  の電荷移動抵抗についての Eyring plot を示した。Plot から読み取った傾きと切片から式(3-8)を用いて  $\Delta S^\ddagger$  および  $\Delta H^\ddagger$  を算出した。得られた  $\Delta S^\ddagger$  を比較すると  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  ( $-78.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) および  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  ( $-125.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) となり、P の導入によって  $\Delta S^\ddagger$  はより正の値へと変化した。 $\Delta S^\ddagger$  はより正になるほど  $\Delta G^\ddagger$  は減少するため、 $R_{ct}$  抑制の要因であったと言える。 $\Delta S^\ddagger$  は始状態と活性化状態のエントロピーの差であるから、より正の  $\Delta S^\ddagger$  を有する  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  は活性化状態の構造の自由度が  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  よりも高いことを示唆する。P の導入による結晶構造上の変化に注目すると、P のイオン半径は V および Ge の半分以下であり ( $\text{P}^{5+} (0.017 \text{ nm}) < \text{V}^{5+} (0.036 \text{ nm}) <$

$\text{Ge}^{4+}$  (0.039 nm)、結晶内で  $\text{Li}^+$  が拡散する空間を広くする効果が期待できる。同様に、結晶表面における  $\text{Li}^+$  の拡散経路・脱挿入サイトも広がっていると考えられる。従って、P 導入により  $\text{Li}^+$  が脱挿入可能なサイト位置が広がることで、 $\text{Li}^+$  が脱挿入する活性化状態の構造の自由度が高まり、 $\Delta S^\ddagger$  よりの値へと変化した可能性が示唆される。一方で、 $\Delta H^\ddagger$  を比較すると  $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  ( $52.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) および  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  ( $38.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) となり、P の導入によって  $\Delta H^\ddagger$  は増大した。 $\Delta H^\ddagger$  が増大すると  $\Delta G^\ddagger$  が増加するため  $R_{\text{ct}}$  は増加傾向になる。これは P の導入によるレート特性向上の傾向と反する。 $\Delta H^\ddagger$  増加の要因は詳細には分からないが、電解液の溶媒和構造の変化や被膜 SEI 内の  $\text{Li}^+$  拡散性の変化が考えられる。また、P の導入により共有結合性の高い P-O 結合が結晶表面に増加し、結晶-電解液界面における電子伝導性が低下し、電荷移動反応のエンタルピーが増加した可能性が示唆される。算出した  $\Delta H^\ddagger$  および  $\Delta S^\ddagger$  から 298 K における  $\Delta G^\ddagger$  を計算すると、 $\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{V}_{0.7}$  ( $75.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) および  $\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.7}$  ( $76.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) となり、両サンプルに大きな差異は認められず、P 導入による  $\Delta G^\ddagger$  の低減効果はわずかであった。 $\Delta G^\ddagger$  に差がなかったことから、本評価による考察を  $R_{\text{ct}}$  増減の要因へと直接的に帰結することは難しいものの、P 導入による  $\Delta S^\ddagger$  の増加の傾向は存在する可能性がある。より正確な議論を行うためには、活物質単体の交換電流密度を精密に測定し、P 導入による反応速度定数の変化を決定する必要がある。



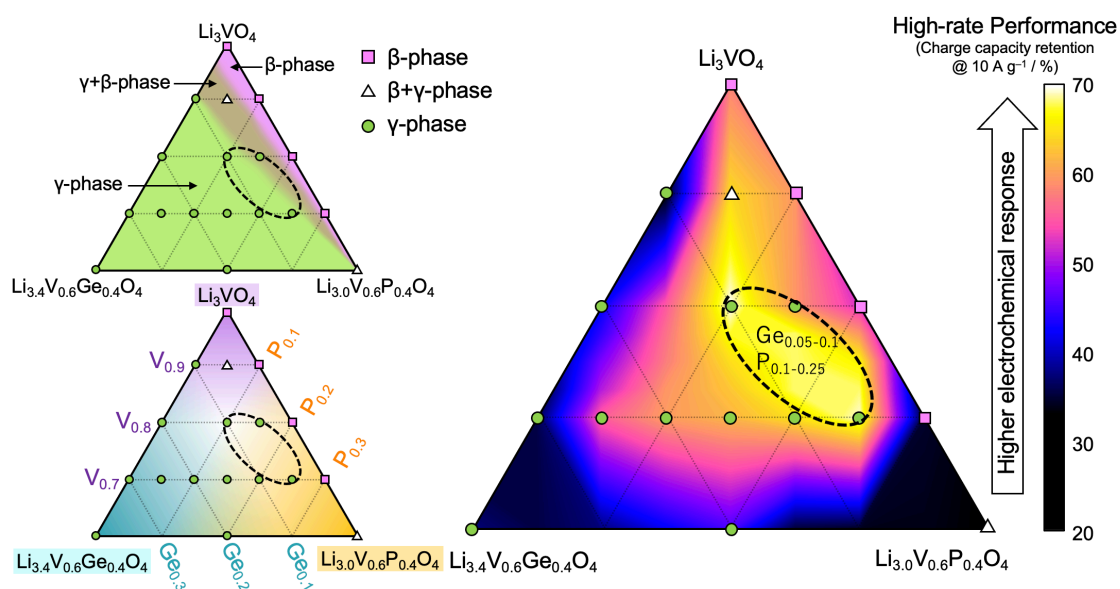
**Fig. 3-20.** Eyring plots of reaction rate constants for charge-transfer process as well as derived transition enthalpy ( $\Delta H^\ddagger$ ), transition entropy ( $\Delta S^\ddagger$ ) and transition Gibbs-free energy ( $\Delta G^\ddagger$ ) for Ge<sub>0.15</sub>P<sub>0.15</sub>V<sub>0.7</sub> and Ge<sub>0.3</sub>V<sub>0.7</sub> at temperatures between 30 and 45 °C.

### 3.3.4 LVGePO 負極におけるレート特性の最大化

最後に、V/Ge/P 比、結晶相形成、レート特性の関係を擬三元系相図にまとめ、LVGePO 負極のレート特性を最大化する V/Ge/P 組成を明らかにした (Fig. 3-21)。Fig. 3-21 [Right] は、三元系固溶体 (Ge<sub>x</sub>P<sub>y</sub>V<sub>1-x-y</sub>; 0 ≤ x+y ≤ 0.4) が二元系固溶体と比較して高いレート特性を発現することを示している。なお、Ge<sub>x</sub>P<sub>y</sub>V<sub>1-x-y</sub> の V 原子比は、より高い理論容量を得るためには V 原子比を大きくすることが望ましいが、三元固溶体系で γ 相の結晶構造を保持するためには V<sub>0.9</sub> 以下に維持する必要がある。最も高い容量発現率は Fig. 3-21 の点線で示される楕円内の Ge<sub>0.05-0.1</sub>P<sub>0.25-0.1</sub>V<sub>0.7-0.8</sub> の組成で得られ、10 A g<sup>-1</sup> (約 40C-rate) で理論容量に対して約 70%の容量が維持された。この組成範囲の結晶相-組成図 (Fig.3-



21 [Left]) における位置を見ると、 $\gamma$  相の結晶構造を維持できる最小限の Ge を含む組成の中で、最大限の P 比を持つ組成がレート特性に優れることが示される。この組成において、Ge および P 原子は、高い  $\text{Li}^+$  伝導性を有する結晶構造と活物質表面の安定化をそれぞれ実現していると考えられる。



**Figure 3-21.** [Right] A capacity retention mapping to maximize the high-rate electrochemical performance (charge capacity retention) of LVGePO by controlling V/Ge/P ratio: (○)  $\gamma$ -phase LVO structure, (□)  $\beta$ -phase LVO structure, and (△) their mixed phase ( $\beta+\gamma$ -phase). Dotted ellipse corresponds to the specific compositions of  $\text{Ge}_{0.05-0.1}\text{P}_{0.1-0.25}\text{V}_{0.7-0.8}$  with the highest P content in  $\gamma$ -phase, which exhibit the highest capacity retention. Phase diagrams of [Left-top] allotropes ( $\beta$ -phase in pink,  $\gamma$ -phase in green, and  $\beta+\gamma$ -phase in brown) and [Left-bottom] V-Ge-P compositions (V-rich in purple, Ge-rich in light blue, P-rich in yellow) in the  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ – $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$ – $\text{Li}_{3.0}\text{V}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$  system. Corresponding XRD patterns are shown in Fig. 3-1, 3-3, 3-5, 3-6, and 3-7.

### 3.4 本章の結論

$\text{Li}_3\text{VO}_4\text{-Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$  の擬三元系の結晶性  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{P}_y\text{O}_4$  (LVGePO) 固溶体を、固相焼成法を用いて合成した。XRD 分析によりこれらの結晶相は典型的な  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  の結晶多形である  $\beta$  相、 $\gamma$  相、それらの混合相のいずれかとして同定され、これらの結晶相と V/Ge/P 組成比の関係性を明らかにした。結晶相は  $\text{Ge}^{4+}$  の置換比に敏感に制御され、5 at% 以上の  $\text{Ge}^{4+}$  を含む組成では単相の  $\gamma$  相構造が得られた。また、 $\text{P}^{5+}$  には  $\gamma$  相構造を速度論的に安定化させる効果が示唆された。さらに、化学組成、結晶相、レート特性の相関を明らかにすることで、LVGePO 結晶における各カチオンの異なる役割： $\text{V}^{5+}$  (酸化還元)、 $\text{Ge}^{4+}$  ( $\gamma$  相安定化)、 $\text{P}^{5+}$  (SEI 生成抑制) を明確に示した。これらのカチオンの相乗的な効果により、共置換された三元系 LVGePO 負極は、LVGeO と LVPO の二元系を用いた場合と比較して高いレート特性を発現した。特に、高電流密度である  $10 \text{ A g}^{-1}$  (約 40C-rate) における充電容量発現率 ( $\text{Li}^+$  脱離) は、 $\gamma\text{-Li}_{3.05\text{-}3.1}\text{V}_{0.7\text{-}0.8}\text{Ge}_{0.05\text{-}0.1}\text{P}_{0.1\text{-}0.25}\text{O}_4$  の化学組成範囲で最大化され、約 70 % を維持した。さらに、EIS 測定を用いて、Ge と P の共置換が電荷移動過程の頻度因子を 3 桁増加させ、SEI と電荷移動の抵抗を抑制することを明らかにした。このように、本章は LISICON 型負極材料における共置換戦略の有効性を示し、次世代の蓄電デバイスの構築を大きく推進する。

## 第 4 章 Spray-dry 法を用いたカプセル型 $\gamma$ -

$\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$  負極材料の創製と評価

## 4.1 本章の目的と研究方策

第2章では、LVO結晶が充放電中に cation-disordering を起こし、電気化学特性が飛躍的に向上するメカニズムを解明し、第3章では異種元素によるVの置換によって高Li<sup>+</sup>伝導な $\gamma$ -LVMOを合成することで、cation-disordered LVOに匹敵する充放電特性を、簡易的に得られることを明らかにした。しかしながら、これらの結晶構造はLi<sup>+</sup>の拡散性に優れるものの、どれも電子伝導性が低く ( $10^{-7}$ – $10^{-6}$  S cm<sup>-1</sup>)<sup>92</sup>、その性能を最大限に引き出すことができていない。そこで、本章ではSi<sup>4+</sup>単置換型の $\gamma$ -Li<sub>3+x</sub>V<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>4</sub> ( $\gamma$ -LVSiO)負極を合成し、その電子伝導性の改善を試みた。 $\gamma$ -LVSiOは、理論容量 287–377 mAh g<sup>-1</sup> ( $x=0.05$ – $0.3$ , V<sup>3+</sup>/V<sup>5+</sup>)、反応電位 0.4–1.3 V vs. Li/Li<sup>+</sup>を有し、高いセル電圧とLTO (175 mAh g<sup>-1</sup>)を超えるエネルギー密度が得られるとともに、リチウムデンドライト析出のリスクに対し十分な安全マージンを保つことができる<sup>92, 188</sup>。一方で $\gamma$ 相のLVOは高温でのみ安定な結晶相 (700 °C以上)であり、室温では安定な $\beta$ -Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> ( $\beta$ -LVO)へと直ちに転移してしまうが、LVO中のV<sup>5+</sup>をSi<sup>4+</sup>で置換することにより、室温で $\gamma$ 相を安定化させることが可能である<sup>188</sup>。また、 $\gamma$ -LVSiOの結晶構造はリチウム超イオン伝導体 (LISICON)の類似体であることから、 $\beta$ -LVO ( $10^{-12}$ – $10^{-10}$  S cm<sup>-1</sup>)<sup>88-90</sup>よりも高いLi<sup>+</sup>伝導度 ( $10^{-7}$ – $10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup>)<sup>90, 91</sup>を示す。 $\gamma$ -LVSiOのLi<sup>+</sup>伝導性は、第3章で示されたLISICON系負極材料に対する元素置換アプローチによって、さらに向上することが期待される。また、第2章で示した通り、 $\beta$ -LVOはLi<sup>+</sup>とV<sup>5+</sup>のcation-disorderingにより、サイクル初期に不可逆的なプロファイル変化を起こす一方で、 $\gamma$ -LVSiOは1サイクル目から可逆的な電気化学的プロファイルを示す<sup>92, 188</sup>。これは実際のデバイス設計の際に正極とのプロファイルのズレを起こしづらいという大きな利点となる。しかしながら、 $\gamma$ -LVSiOは $\beta$ -LVOと同様に材料本来の電子伝導度が低い ( $10^{-7}$ – $10^{-6}$  S m<sup>-1</sup>)<sup>92</sup>。このような材料の本質的な問題を解決するために、粒子のダウンサイズ<sup>95</sup>、形態学的アプローチ (中空球化<sup>96-100</sup>、ナノファイバー化<sup>101-105</sup>、ナノ粒子化<sup>106-108</sup>)、カーボンコーティング<sup>85, 109-114</sup>、導電性カーボンとの複合化 (LVO/graphene<sup>115-118</sup>、LVO/reduced graphene oxide<sup>94, 119-121</sup>、LVO/カーボンナノワイヤー<sup>122</sup>、LVO/multi-walled carbon nanotubes<sup>54, 123, 124</sup>)といったアプローチが行われてきた。特に、スプレードライヤーを用いたカーボンコーティングや導電助

剤との複合化は、量産化や均一性の面で非常に有効であることが報告されている<sup>106, 119, 121, 123, 125, 126</sup>。大型のスプレードライヤーを用いれば、精密に形態を制御しながら1時間当たり数トンの材料を合成することができる。しかし、 $\beta$ -LVO/Cを用いた研究で既に報告されているように、従来のスプレードライ法では、中空のシェル構造が形成してしまい、内部の体積密度が低く、エネルギー密度を大きく犠牲にする点が課題であった<sup>125, 126</sup>。

スプレードライ法で得られる形態はその供給液の性質に大きく依存することが知られているため、本研究では、分散液の希釈度を精密に制御したスプレードライ法によって、過剰な凝集を抑制しつつ、高密度に中実した形態を持つ $\gamma$ - $\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$ /carbon 複合体 ( $\gamma$ -LVSiO/C) の合成を試みた。さらに、 $\gamma$ -LVSiO 粒子のビルドアップと同時に、カーボン源としてスクロースを複合することで、カーボンが複合体の全体にわたって均一に分散された構造の形成を目指した。合成された $\gamma$ -LVSiO/Cは、厚さ200 nmの外殻中に、カーボンコートされた直径約50 nmの $\gamma$ -LVSiO ナノ粒子が充填された、ユニークなカプセル状の構造を有していることがわかった。さらに、 $\gamma$ -LVSiOの表面には特異的にグラフィティックカーボンが生成しており、粒子間にはアモルファスカーボンが隙間を埋めるように存在する、連続的なカーボンネットワークが形成されていた。これらの構造、成分比を検討するため、電子顕微鏡およびX線回折による $\gamma$ -LVSiO/Cの形態学および物理化学的な特性評価を実施した。カーボン量と黒鉛化度は熱重量測定(TG)とラマン分光法により定量化した。さらに、グラフィティックカーボンおよびアモルファスカーボンの生成について、バナジウムの触媒効果に着目し、 $\gamma$ - $\text{Li}_{3.2}\text{M}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$  (M=P, V) におけるVとPの比較からそのメカニズムを検討した。加えて、アモルファスカーボンとグラフィティックカーボンの電気化学的な役割を解明し、最適化することで、導電助剤の添加なしに優れた電気化学特性を引き出せることを明らかにした。

以上の検証に基づき、最適化された $\gamma$ -LVSiO/C負極と高速な $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /MWCNT正極を組み合わせた、0.4 mAh級のフルセルを構築することで、高エネルギー・高パワー密度型の次世代エネルギーデバイスの実現可能性について検証した。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 使用した材料

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (99%、富士フイルム和光純薬)、 $\text{V}_2\text{O}_5$ (99%、富士フイルム和光純薬)、及び  $\text{SiO}_2$ (99%、富士フイルム和光純薬)を用いて、 $\gamma$ -LVSiO 粉末を調製した。 $\gamma$ - $\text{Li}_{3.2}\text{P}_{0.8}\text{Si}_{10.2}\text{O}_4$  ( $\gamma$ -LPSiO)粉末の合成には、 $\text{V}_2\text{O}_5$  の代わりに $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (99%、関東化学)を用いた。炭素源としてスクロース(99%、富士フイルム和光純薬)を用いた。

### 4.2.2 $\gamma$ -LVSiO および $\gamma$ -LPSiO サンプルの調製

$\gamma$ -LVSiO 粉末は固相焼成法により合成した。固体粉末原料として、 $\text{V}_2\text{O}_5$  を 2.4694 g (V 原子基準で 0.8 当量)、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を 4.2135 g (Li 原子基準で 3.2 当量+5 wt%)、 $\text{SiO}_2$  を 0.4079 g (Si 原子基準で 0.2 当量)秤量し、遊星ボールミル (Planetary Micro Mill, Pulverisette 7 premium line: PL-7, Fritsch)を用いて 300 rpm で 30 分間粉碎した(乾式ボールミル処理)。この際、過剰量(+5 wt%)の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は、Li 源の揮発損失を補填するために、目的の化学量論に追加して加えた。次に、標準的な電気炉(FO100、ヤマト科学)を用いて、得られた混合物を 600 °C で 5 時間加熱した後に、次いで 900°C で 8 時間焼成し、 $\gamma$ -LVSiO 粉末を得た。 $\gamma$ -LPSiO 粉末も同様の手順で合成した。原料として固体粉末の $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  を 4.0773 g (P 原子基準で 0.8 当量)、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を 4.7907 g (Li 原子基準で 3.2 当量+ 5 wt%)、 $\text{SiO}_2$  を 0.4637 g (Si 原子基準で 0.2 当量)秤量し、混合物をボールミル混合した後に、焼成して  $\gamma$ -LPSiO 粉末を得た。

### 4.2.3 $\gamma$ -LVSiO/C および $\gamma$ -LPSiO/C 複合体の調製

$\gamma$ -LVSiO/C 複合体はスプレードライ法により合成した。まず、合成した  $\gamma$ -LVSiO 粉末 (1 g) を、エタノール溶媒 (7 mL) を用いて湿式ボールミル (PL-7) により 10 分間 800 rpm で粉碎した。次に、溶媒の大部分を除去するためにエバポレータで乾燥した後、真空下、80 °C で一晩乾燥させた。乾燥した  $\gamma$ -LVSiO 粉末は、スプレードライの供給液を調製するため、カーボン源として異なる量のスクロース (10–50 wt%) と共に脱イオン

水 ( $10 \text{ g L}^{-1}$ ) に分散させた。次に、スプレードライヤー (B-290、BUCHI) を用いて、入口温度  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 、乾燥空気流量 (Aspirator rate)、試料供給流量、噴霧ガスの  $\text{N}_2$  流量をそれぞれ、 $38 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ 、 $7.5 \text{ mL min}^{-1}$ 、 $473 \text{ L h}^{-1}$  に設定して白色の分散液を噴霧乾燥した。噴霧乾燥された前駆体を赤外炉 (SSA-P610CP、ADVANCE RIKO) を用いて、 $\text{N}_2$  フロー下で  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 、5 時間焼成することでスクロースを炭化させ、 $\gamma\text{-LVSiO/C}$  複合体を得た。また、 $\gamma\text{-LVSiO/C}$  複合体と同様のスプレードライ工程を経て、 $\gamma\text{-LPSiO/C}$  複合体も作製した。

#### 4.2.4 カプセル型 $\gamma\text{-LVSiO/C}$ 複合体の物性評価

合成したカプセル型  $\gamma\text{-LVSiO/C}$  の結晶相の同定と構造解析は X 線回折法 (XRD) を用いて行った。(Rigaku MiniFlex600、Cu K $\alpha$  線、 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ 、作動電圧  $40 \text{ kV}$ 、 $15 \text{ mA}$ )。XRD パターンは  $2\theta$  範囲  $10^\circ\text{--}80^\circ$ 、スキャンレート  $2.0^\circ \text{ min}^{-1}$  で測定した。カプセル型  $\gamma\text{-LVSiO/C}$  複合体の形態と元素分布は、走査型電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX、Hitachi S-5500) を併用して評価した。カプセル内の粒子のナノ構造は、走査型透過電子顕微鏡 (STEM、HD-2700、日立) を用いて評価した。TG 測定は、写真撮影装置付きの熱重量・示差熱分析装置 (STA200RV、日立) を用いて、合成空気フロー中 ( $20\% \text{ O}_2$ ,  $80\% \text{ N}_2$ ) で実施した。 $\gamma\text{-LVSiO/C}$  のラマンスペクトルは、HORIBA LabRAM HR Evolution Raman spectrometer を用いて測定した。比表面積は、 $\text{N}_2$  吸脱着等温線の測定結果から算出した (BELSORP-max、Bel Japan)。

#### 4.2.5 カプセル型 $\gamma\text{-LVSiO/C}$ 複合体の電気化学特性評価

$\gamma\text{-LVSiO/C}$  (正極) と Li 金属 (負極) 電極を用いて、2032 型コインセルを組み立てた。正極は、 $\gamma\text{-LVSiO/C}$  複合体とカルボキシメチルセルロースナトリウムおよびスチレンブタジエンゴム (CMC/SBR) を重量比  $95 : 2.5 : 2.5$  となるように純水中で混合し、導電助剤を加えずに作製した。この混合物を Cu 箔上に塗布し、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、真空下で 12 時間乾燥した。電極の厚さは  $19\text{--}21 \text{ }\mu\text{m}$  で、積載重量は  $1.8\text{--}2.4 \text{ mg cm}^{-2}$  の範囲内に調整した。電解液は、キシダ化学製のエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC)

の 1:1 (体積比) 混合溶媒に溶解させた、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) の 1.0 M 溶液を用いた (水分含有量は 50 ppm)。セパレータには厚さ 25  $\mu\text{m}$  のポリプロピレンフィルム (Celgard2400) を 1 層使用した。電気化学特性は、0.1–10  $\text{A g}^{-1}$  の各電流密度で、0.1–2.5 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  の電位範囲で、定電流モードを用いて評価した (HJ-SD8, 北斗電工)。グラフィティックカーボンの効果を調べるための電極は、活物質とアスペクト比の大きい導電助剤として単層カーボンナノチューブ (0.2 wt%、TUBALL<sup>TM</sup>、OCSiAl) を混合して作製した。この  $\gamma\text{-LVSiO/C}$  を用いたフルセルのレート特性とサイクル特性を実証するため、 $\gamma\text{-LVSiO/C}$  負極と  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (LVP)/多層カーボンナノチューブ(MWCNT)正極を組み合わせた 0.4 mAh クラスのラミネート型セルを作製した。なお、LVP/MWCNT は、既報の通り、優れたレート特性とサイクル特性を有することから正極材料として選択した<sup>189</sup>。電解液には 1 M  $\text{LiBF}_4/\text{EC}+\text{DEC}$  (1:1 体積比) を使用した。フルセルの充放電に先立ち、各電極は Li 金属を用いた  $\text{Li}^+$  プレドープングを既報の方法で行った<sup>190</sup>。摘記すると、 $\gamma\text{-LVSiO/C}$  負極を、カットオフ電位 0.6 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ 、保持時間を 1 時間として、定電流定電圧 (CC-CV) モードで充電した後、セルを開封して Li 金属電極を取り出し、再度組み立てることでセルを作製した。ラミネート型、コイン型セルともにドライルーム (露点温度  $-40^\circ\text{C}$  以下) で組み立てた。電気化学インピーダンス分光法 (EIS) は同一の  $\gamma\text{-LVSiO/C}$  電極 ( $5\text{ cm}^2$ ) 2 枚からなる対称型ラミネート型セルを用いて実施した。なお、EIS 測定は、OCV (完全放電状態: 充電状態 (SOC) = 0%) において、10 mHz から 1 MHz の周波数範囲内で 10 mV の交流振幅信号を用いて実施した。

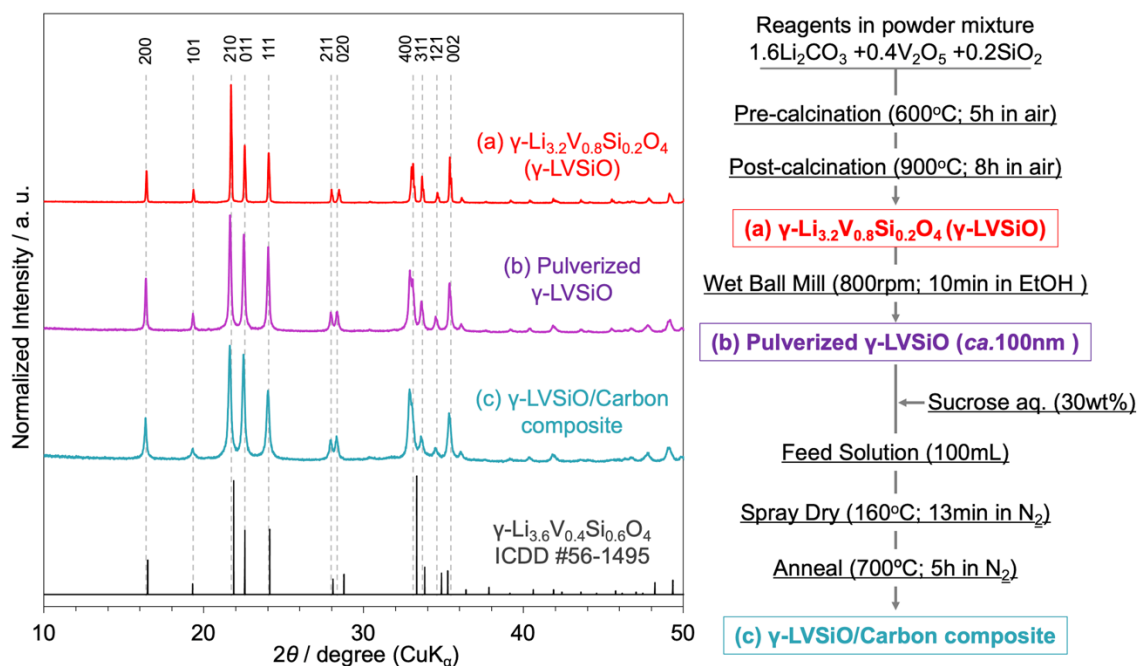


## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 $\gamma$ -LVSiO のカプセル状炭素複合体の作製

特徴的なダブルカプセル構造を有する  $\gamma$ -LVSiO カーボン複合体 ( $\gamma$ -LVSiO/C) は Fig. 4-1 のスキームに示すように、固相反応、ボールミル粉碎、スプレードライおよび炭化処理を経て合成した。なお、量産化を見据えて炭素源には低コストかつカーボンコート原料として一般的に使用される糖類であるスクロースを使用した。糖類の中でもスクロースは低コストの部類であり、水溶液の粘度も高すぎないため、スプレードライ工程での装置の詰まりを防ぐことができる。X線回折分析 (XRD、Fig. 4-1) および誘導結合プラズマ質量分析により、 $\gamma$  相の結晶構造 (空間群  $Pnma$ ) および  $\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$  の化学組成が同定され、これらはスプレードライ/炭化処理後も維持されていることを確認した。なお、全ての XRD ピークは参照したパターンに比べて低い  $2\theta$  角度に見られたが、これは組成中の Si 置換率の違いによるものである (試料:  $\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$ 、参照:  $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_4$ )。V-K edge XAFS 測定から得られた粉末サンプルの XANES および EXAFS プロファイルを図 4-2 に示す。Fig. 4-2a に示すように、固相焼成後の各合成段階において XANES スペクトルの吸収端は変化しておらず、reference である  $\text{V}_2\text{O}_5$  (V) の吸収端に近い値を示したことから、バナジウムは目的通り +5 の価数で結晶中に存在することが確認された。また、pre-edge ピークは  $\text{VO}_4$  四面体に特長的なシャープな形状であり、 $\gamma$ -phase の LVSiO 結晶構造と良好な一致を示した。Fig. 4-2b に示すように、全サンプルの EXAFS スペクトルは V-O 結合に対応する第一近接ピークを示し、それらは同一の位置に出現した。従って、合成プロセス中に V-O 距離は変化せず、結晶がスプレードライ/炭化処理後も維持されたことが裏付けられる。得られた XRD パターンから、200、020、002 ピークの半値全幅 (FWHM) を用いて Scherrer の式 (式 4-1) から計算した  $\gamma$ -LVSiO の平均結晶子サイズを Table 4-1 に示した。合成時 (固体焼成後)、ボールミル処理後、スプレードライ/炭化処理後の試料について、結晶子サイズはそれぞれ 120、70、50 nm であった。700 °C での炭化処理により粒子が成長する可能性があるにもかかわらず、スプレードライ/炭化処理後の結晶子サイズはボールミル処理後に比べて 30 % 小さくなっていた。こ

のような結晶子サイズの減少は、スプレードライ前の分散液中で  $\gamma$ -LVSiO の部分的な溶解が起きた可能性を示唆しており、これは過去に報告のある“water-etched LVO”での現象に類似している<sup>100, 191</sup>。



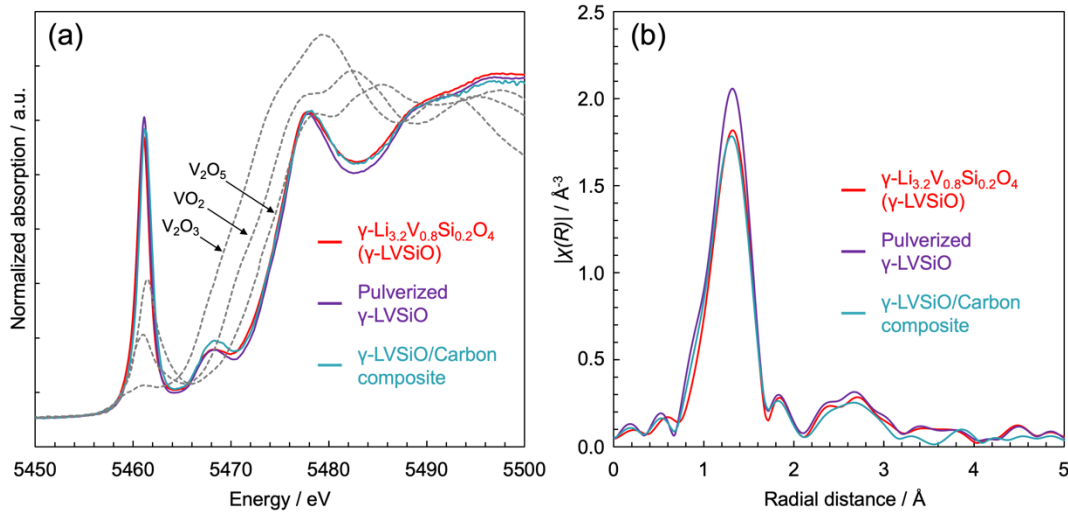
**Figure 4-1.** Synthetic flowchart of  $\gamma$ - $\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$ /Carbon composites ( $\gamma$ -LVSiO/C) with XRD patterns of resulting  $\gamma$ -LVSiO powders at each step of the procedure. First, reagents in powder mixture ( $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0.4\text{V}_2\text{O}_5 + 0.2\text{SiO}_2$ ) were two-step-calcinated to obtain the crystalline (a)  $\gamma$ -LVSiO granules, where pre-calcination was performed to eliminate unevenness of the reagent temperature before crystallization in post-calcination. Then, resulting  $\gamma$ -LVSiO granules were pulverized into (b) nano-powders of  $\gamma$ -LVSiO ( $\phi = ca. 100 \text{ nm}$ ) by high-energy wet-ball milling in ethanol solvent. The pulverized  $\gamma$ -LVSiO (1 wt%) were dispersed in sucrose aqueous solution (30 wt%) to prepare feed solution, which was subsequently spray-dried in dried hot  $\text{N}_2$  for a short time (*ca.* 13 min). Obtained dry- $\gamma$ -LVSiO/Sucrose granules were annealed in  $\text{N}_2$  for carbonization, resulting in (c)  $\gamma$ -LVSiO/Carbon composite. All XRD patterns for (a)  $\gamma$ -LVSiO, (b) pulverized  $\gamma$ -LVSiO, and (c)  $\gamma$ -LVSiO/Carbon composite are indexed to the  $\gamma$ -phase structure (space group: *Pnma*) without any impurity peaks, with reference to the pattern of  $\gamma$ - $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_4$  from the ICDD database (#56-1495). The shape of the XRD peaks is clearly broadened with progress in the synthetic steps, indicative of downsizing in the crystallite size (tabulated in Table 4-1).

**Table 4-1.** The peak full width at half maximum of the XRD patterns for the  $\gamma$ -LVSiO samples at each step of the synthetic procedure (as shown in Figure 4-1) with the corresponding crystallite size calculated by the Scherrer equation<sup>192, 193</sup> (eq. 4-1).

	FWHM/ deg			Crystallite size (Scherrer) / Å		
	200	020	002	200	020	002
$\gamma$ -LVSiO	0.0713(8)	0.078(2)	0.0679(6)	1175(13)	1099(32)	1283(12)
Pulverized $\gamma$ -LVSiO	0.096(3)	0.143(7)	0.116(3)	875(24)	599(28)	749(18)
$\gamma$ -LVSiO/Carbon composite	0.136(6)	0.187(8)	0.155(13)	616(28)	458(19)	564(48)

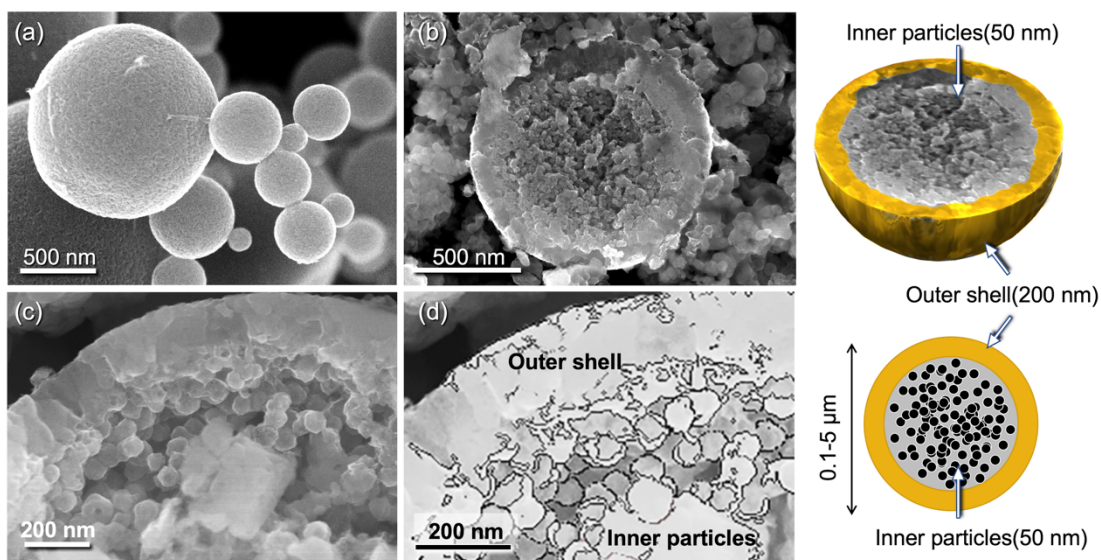
$$B = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4-1)$$

In the equation,  $B$  is the mean size of the crystallite domains,  $\beta$  is the FWHM,  $\theta$  is the Bragg angle,  $\lambda$  is the X-ray wavelength,  $K$  is the Scherrer constant where  $K=0.9$ .

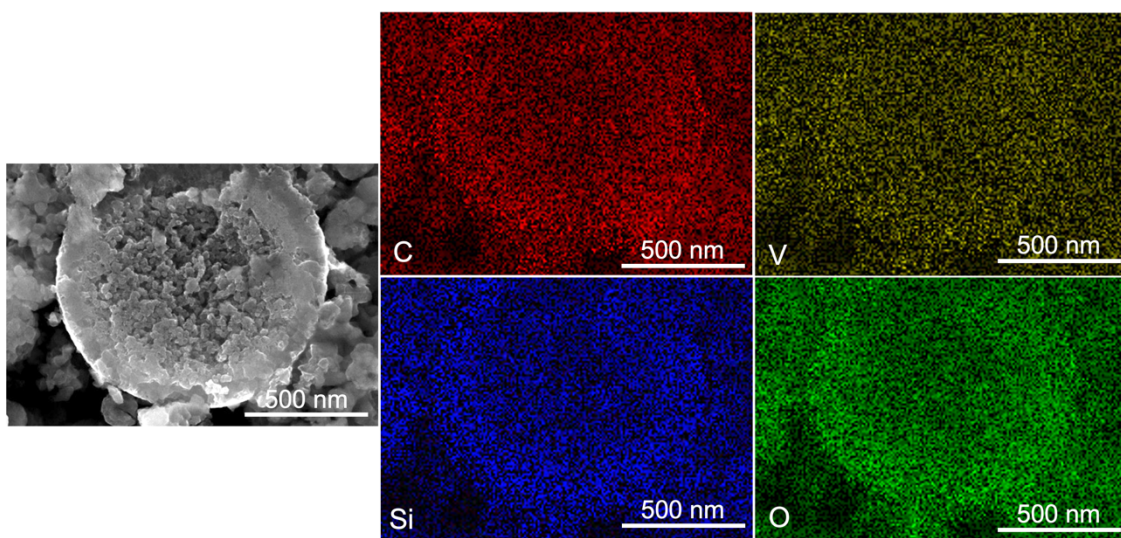


**Figure 4-2.** X-ray absorption fine structure (XAFS) spectra measured in transmission mode at the beamline BL01B1 of the synchrotron radiation facility Spring-8 (Hyogo, Japan). (a) V-K edge XANES spectra for the  $\gamma$ -LVSiO powder samples at each step of the synthetic procedure (as shown in Figure 4-1) along with the spectra for reference powder samples of  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{V}^{5+}$ ),  $\text{VO}_2$  ( $\text{V}^{4+}$ ), and  $\text{V}_2\text{O}_3$  ( $\text{V}^{3+}$ ). These spectra for the  $\gamma$ -LVSiO are well overlapped with a sharp pre-edge peak at *ca.* 5460 eV, corresponding to the reported typical spectra of  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$  crystals<sup>124</sup>. (b) Corresponding radial distribution functions obtained from Fourier transformation of the  $k^2$ -weighted EXAFS signals. Those of the three samples exhibited a single peak at same radial distance of *ca.* 1.35 Å from vanadium, indicating existence of the nearest-neighbor oxygen atom.

次に、得られた  $\gamma$ -LVSiO/C 試料のユニークなマクロ/ナノ構造が確認するため、高分解能 SEM 観察により形態観察を行なった。Fig. 4-3a は、複合体がスプレードライに特有な球状構造 (直径 0.1–5  $\mu\text{m}$ ) を有しており、噴霧された液滴が表面張力によって球を形成したことを示している。球体の断面画像 (Fig. 4-3b) は、得られた複合体が、外殻とその内部に存在する粒子から構成される、ユニークなカプセル構造を有していたことを示している。この構造は、これまでに報告されたスプレードライ合成した LVO の有する、中空な外殻のみを有する構造とは異なっていた<sup>125</sup>。拡大した SEM 像 (Fig. 4-3c) とそのトレース画像 (Fig. 4-3d) から、内部粒子と外殻の詳細な形態が明らかになった。均一な大きさの内部ナノ粒子の直径は約 50 nm で、XRD から計算された平均結晶子サイズとよく一致した。また、外殻は 200 nm 程度の厚みを有し、内部ナノ粒子は過密化せず、適度な空隙を含んで内包されていた。 $\gamma$ -LVSiO/C カプセルの断面の EDS 元素マッピング (Fig. 4-4) からは、C 原子および、他の原子 (V, Si, O) が複合体全体に均一に分布していることを確認した。このような高度に分散した炭素は、700 °C、5 時間の炭化処理において、ナノ粒子間に存在していると考えられ、結晶子サイズの増大 (50 nm) を防ぐ緩衝材の役割を果たしたと考えられる。なお、 $\gamma$ -LVSiO/C の断面は、サンプル粉末をバインダーと混合して銅箔上に塗布し、乾燥して得た電極を断面切り出し用のカッターで裁断することで材料断面を作り出した。電極化することでサンプル粒子を固定して裁断することが可能となる。



**Figure 4-3.** HR-SEM images of the resulting  $\gamma$ -LVSiO-carbon composite ( $\gamma$ -LVSiO/C) powders prepared by spray-dry method from a dilute feed solution containing 1 wt% ball-milled  $\gamma$ -LVSiO pretreated powders and 30 wt% sucrose. Any other conditions are the same throughout entire experiments that are described in the experimental section. (a) The image displays sphere-shaped structure with multiple dimensions ranging from 0.1 to 5  $\mu\text{m}$  in diameter. (b) The cross-sectional image clearly demonstrates the existence of outer shell of 100–200 nm in thickness as illustrated in 3D-fashion. (c) Magnified view of the cross-section of the image of (b) clearly shows thick outer shell as well as many nanoparticles encapsulated in sphere. (d) The trace image emphasizing the size and shapes of the inner particles which displays the uniform dimensions typically 50 nm in diameter



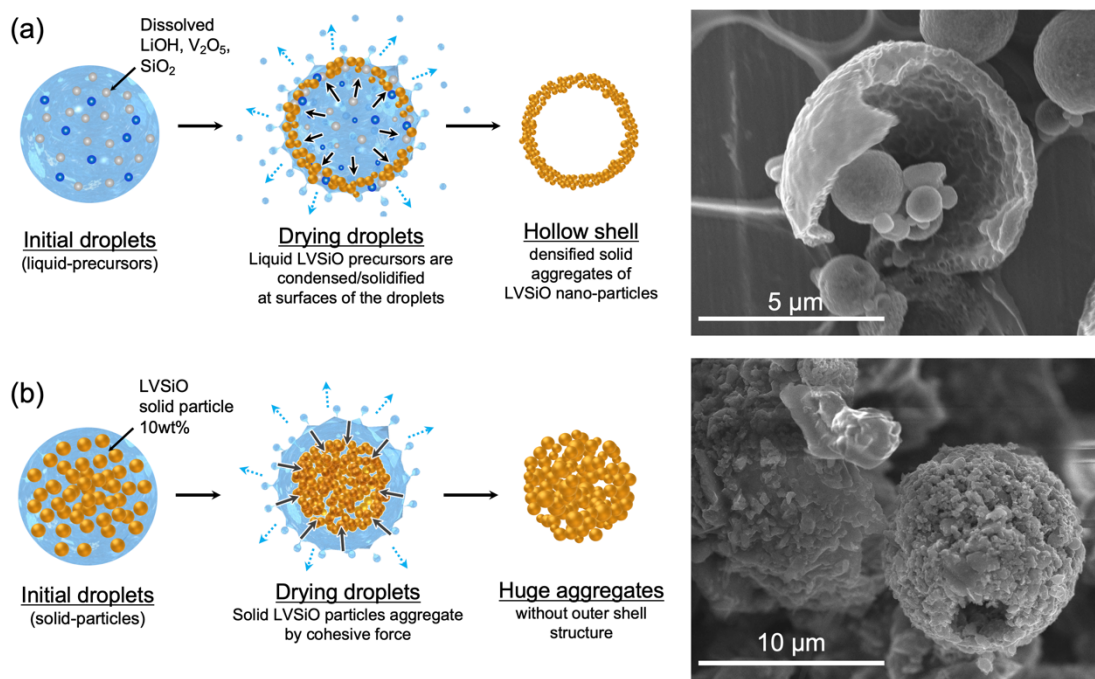
**Figure 4-4.** SEM images and EDS elemental maps for the cross-section of the  $\gamma$ -LVSiO/C (as shown in Figure 4-3b) prepared by spray drying with 30 wt% sucrose. Elemental maps of carbon, vanadium, silicon, and oxygen are shown in red, yellow, blue, and green, respectively.

$\gamma$ -LVSiO の特徴的なダブルカプセル構造の形成メカニズムを解明するために、i) 液相の  $\gamma$ -LVSiO として、最終的に得られる  $\gamma$ -LVSiO が水に対して 1 wt% となるように Li、V、Si 源 (LiOH、 $V_2O_5$ 、 $SiO_2$ ) とスクロースを溶解した水溶液、および、ii) 固相の  $\gamma$ -LVSiO として、ボールミルした  $\gamma$ -LVSiO 粉体 (水に対して 10 wt%) とスクロースを含む高濃度の分散液の 2 種類の供給液をスプレードライした。Fig. 4-5 に示した SEM 画像より、2 種の供給液からは明確に異なる形態が得られている。供給液 i) からは Fig. 4-5a に示されるように薄い緻密化した外殻構造のみが得られ、供給液 ii) からは Fig. 4-5b に示されるように外殻を持たない  $\gamma$ -LVSiO 粒子の巨大な凝集体が得られた。2 種の供給液から得られた対照的な結果は、 $\gamma$ -LVSiO/C の特異的なダブルカプセル構造の外殻と内部粒子が、2 つの異なる乾燥メカニズムが同時に進行することで形成された可能性を示唆している<sup>194</sup>。特に重要な点は、本合成法で使用した原料供給液の濃度が 1 wt% と低く、原料が液相ではなくボールミルした  $\gamma$ -LVSiO 固体粒子であることであり、本系の供給液は、過去の報告にあるスプレードライ法と比較して“超希薄な固相分散液”と見なすことができる<sup>195-198</sup>。また、前項で述べたように (Fig. 4-1 および Table 4-1 における XRD 分析)、 $\gamma$ -LVSiO 粒子はスクロース水溶液中に部分的に溶解し、 $Li^+$ 、 $H_xVO_4^{(3-x)-}$ 、 $H_xSiO_4^{(4-x)-}$ などのイオン化した状態で存在しており、これらの化学種は NMR 分光法により特定している (Fig. 4-6)。超希薄分散液中では、 $\gamma$ -LVSiO の固形分のみならず、このようなイオン化した前駆体水溶液が、スプレードライ後に得られる複合体の形態に大きな影響を与える可能性がある。これらの事実を考慮し、Fig. 4-7 に示すように、 $\gamma$ -LVSiO の特徴的な外殻と内部粒子の形成メカニズムとして、瞬間的な水分蒸発のダイナミクスに伴う内外二方向の凝集/造粒メカニズムを提案した。Fig. 4-7a に示すように、噴霧された液滴の初期段階 (射出後約  $10^{-6}$  秒<sup>199</sup>) では、ノズル形状に制御される球状の超希薄スラリーが形成される。この液滴は 1 wt% の  $\gamma$ -LVSiO 固体粒と、液相でイオン化された  $\gamma$ -LVSiO 原料を含む。射出から約  $10^{-2}$  秒後<sup>199</sup>、液滴は温度 160 °C の乾燥  $N_2$  ガスの螺旋気流中で、瞬時に水を蒸発させる (Fig. 4-7b)。このような水分蒸発は、液滴内部から外向きの水分の流れを誘発する (Fig. 4-7b: 青矢印)。この水分の移動は、スプレードライされた液滴で生じる毛細管現象<sup>200,201</sup>によって、溶解した液相の前駆体を液滴表面に運ぶ (Fig. 4-7b: 黒矢印)。そして、徐々に凝縮した液相の  $\gamma$ -LVSiO 前駆体は固化し、殻状の凝集

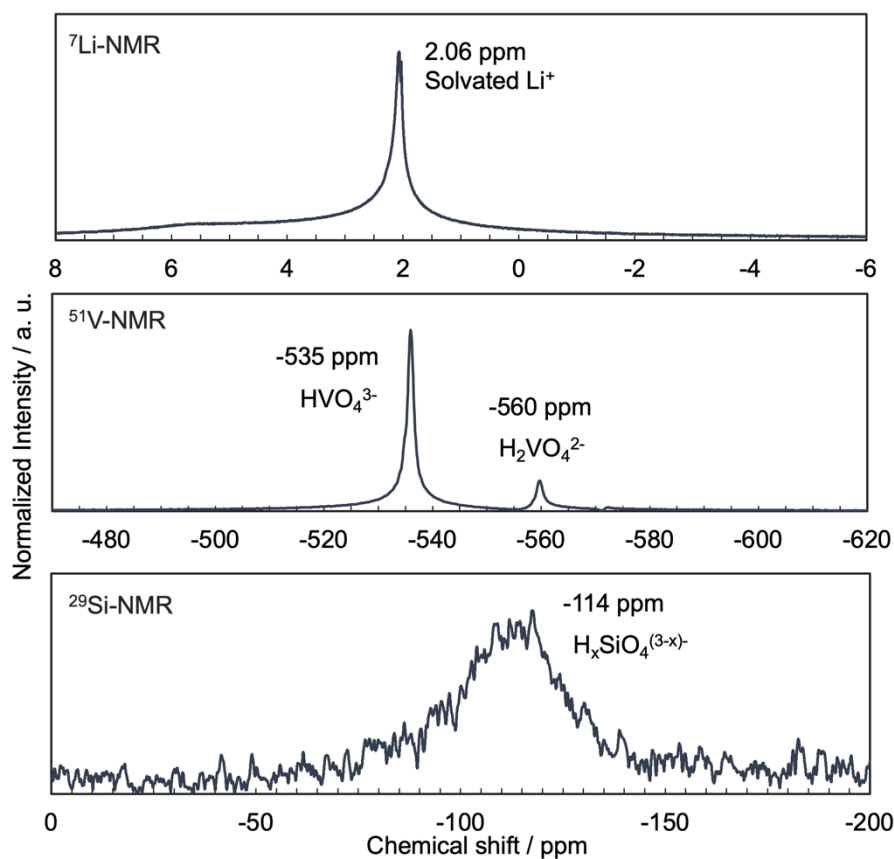
体を形成する。このような凝縮・凝集機構により、最終的に厚い固体の外殻が形成されたと考えられる。一方、固相の  $\gamma$ -LVSiO ナノ粒子は、強い内向きの凝集力 (Fig. 4-7b<sub>2</sub>: 灰色矢印) を受けて、内部粒子が凝集した中実構造を形成したと考えられる。この凝集構造は、供給液の希釈度によって制御され、 $\gamma$ -LVSiO 分散液の濃度を 1 wt% にすることで、過剰な凝集を抑制することができたと考えられる。そのため、希釈度 10 wt% の供給液から合成した場合には巨大な凝集体を形成した (Fig. 4-5)。LVSiO 固形分濃度と形態の相関は Fig. 4-8 (Left) に示したように、固形分濃度 2 wt% までは球状の外観構造が維持されたものの、固形分濃度 4 wt% 以上では大きな一次粒子で形成された凝集構造が観察された。このような一次粒子径の増大は充放電反応の抵抗増加に繋がり、Fig. 4-8 (Right) に示すように、低出力時、高出力時の発現容量が低下を引き起こしたことから、希釈度を 1 wt% に制御することが高速反応性に必要であると考えられる。

以上より、原料の供給液を希薄分散液 (1 wt%) とすることで、LVSiO 粒子が一部溶解した液相と残存する固相粒子が共存した状態を作り出し、 $\gamma$ -LVSiO の固相粒子と  $\gamma$ -LVSiO 前駆体の液相を有する液滴が、それぞれ異なる乾燥過程を経ることでコア/シェルの 2 つの異なる特徴を有するダブルカプセル構造 (Fig. 4-3) が形成されたと考察した。従来のスプレードライ法では、液相原料のみを使用することで外殻構造のみを持つ低密度な中空粒子が形成される、もしくは、固形分濃度が高い固相原料の分散液を使用することで、巨大な凝集体が得られていた。このようなスプレードライによる精密な形態制御は、従来にない希薄な分散液を供給液として調製することで実現可能な点であることから、極めて簡易的かつ汎用的にナノ材料合成に適用できる可能性がある。

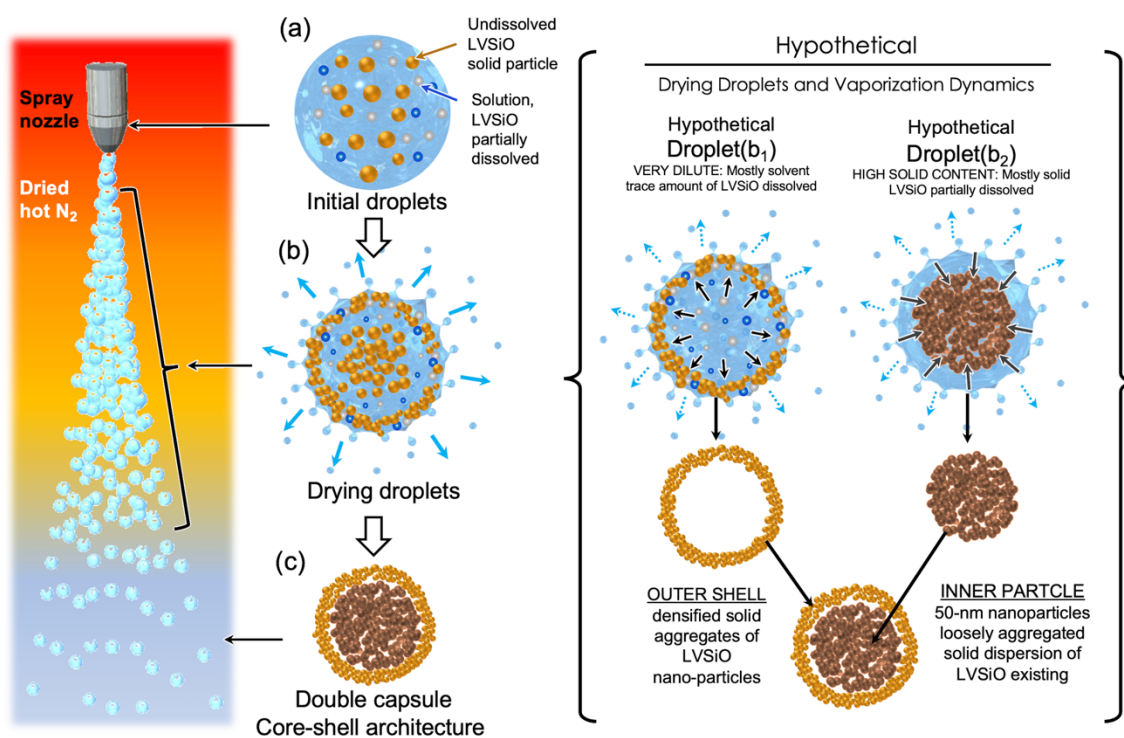




**Figure 4-5.** SEM images for the  $\gamma$ -LVSiO/C synthesized in the two distinct spray-dry conditions of the feed solution with different nature: (a) Spray dry synthesis from the feed solution containing liquid-phase  $\gamma$ -LVSiO precursors prepared by dissolving LiOH,  $V_2O_5$ , and  $SiO_2$  powder reagents (mass of the resulting  $\gamma$ -LVSiO to be 1 wt%) into the sucrose aqueous solution (sucrose 30 wt%). The sprayed droplets are subsequently ejected into a dry hot  $N_2$  spiral turbulence at 160 °C, which instantly evaporates water from the droplet. The dissolved  $\gamma$ -LVSiO precursors are condensed/solidified at the droplet surfaces due to capillary action (indicated as black arrows), resulting in the hollow shell structure. SEM image for the collapsed  $\gamma$ -LVSiO/C shell clearly shows the hollow structure without any inner particles. (b) Spray dry synthesis from the feed solution containing solid-phase  $\gamma$ -LVSiO particles with high concentrations of 10 wt% in the sucrose aqueous solution (sucrose 30 wt%). In the sprayed droplets, solid  $\gamma$ -LVSiO particles aggregate by cohesive force (indicated as grey arrows), resulting in the huge aggregates without the outer shell structure, as confirmed in the SEM image.

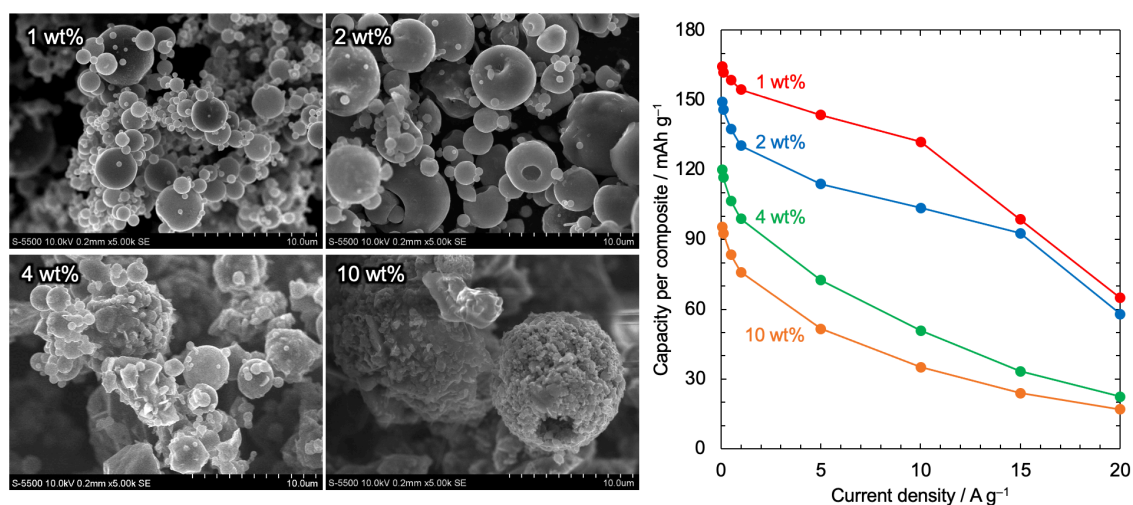


**Figure 4-6.** NMR spectra of  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{51}\text{V}$ , and  ${}^{29}\text{Si}$  for the  $\gamma$ -LVSio dilute dispersion (solid content = 1wt%) as an original feed solution. The observed  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{51}\text{V}$ , and  ${}^{29}\text{Si}$  peaks were identified as a solvated  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}_x\text{VO}_4^{(3-x)-}$ , and  $\text{H}_x\text{SiO}_4^{(4-x)-}$ , respectively. The observed  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{51}\text{V}$ , and  ${}^{29}\text{Si}$  peaks were identified as a solvated  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}_x\text{VO}_4^{(3-x)-}$ , and  $\text{H}_x\text{SiO}_4^{(4-x)-}$  oligomers, respectively, corresponding to the peak shift value of references for  ${}^7\text{Li}$  <sup>202</sup>,  ${}^{51}\text{V}$  <sup>203</sup>,  ${}^{29}\text{Si}$  <sup>204</sup>.



**Figure 4-7.** Schematic illustration for the procedure of the spray-dry synthesis of carbonized  $\gamma$ -LVSiO nanoparticles/granules composites. This explains a consecutive water release/vaporization dynamic from sprayed droplets of the original feed solution, which finally resulted in a unique double capsule structure of  $\gamma$ -LVSiO as shown in Fig. 4-3. (a) An initial stage of a droplet as sprayed (more precisely *ca.*  $10^{-6}$  s after ejection<sup>199</sup>) forms the nozzle typically spherical-shaped ultra-dilute aqueous slurry/dispersion (due to high surface tension). The constituent of the droplets is pretreated (ball-milled)  $\gamma$ -LVSiO solid grains (1 wt%), as well as a liquid-phase ionized  $\gamma$ -LVSiO elements which are partially dissolved. (b) Approximately  $10^{-2}$  s after ejection<sup>199</sup>, the droplets are then subject to hot dried  $N_2$  spiral turbulence at a temperature of 160 °C, which instantly evaporates water from the droplets. (c) About 1 s after ejection<sup>199</sup>, peculiar core/shell architecture (indicated in Fig. 4-3) are formed because of the above drying sequence. Such distinct core/shell structure may well be explained by postulating two-way agglomerate/granulate-building mechanisms with instant water evaporation dynamics as suggested below. Two hypothetical droplets ( $b_1$  and  $b_2$ ) are postulated for basis of the below consideration. The droplet ( $b_1$ ) contains liquid-phase partially ionized  $\gamma$ -LVSiO precursor slurry of  $Li^+$ ,  $H_xVO_4^{(3-x)-}$ , and  $H_xSiO_4^{(4-x)-}$  (characterized by NMR, see Fig. 4-6). Vaporization of droplets starts at their surfaces that induces the constant flow of water outwards (indicated as blue arrows). This flow dynamics (indicated as black arrows) due to capillary action makes the precursors gradually condensed at the droplet surfaces to build a shell-shaped granules. Such a condensation/aggregation finally leads to the formation of a thick solid OUTER SHELL. To explain the formation of inner particles, we need to postulate another extreme case namely high solid-content droplet. The droplet ( $b_2$ ) undergoes different pathway when they are subject to dry. Droplet ( $b_2$ ) is mostly solid-phase  $\gamma$ -LVSiO nanoparticles that experience a strong inward cohesive force (grey arrows) letting the particles get together to build a core which resulted in aggregated INNER PARTICLE. The double capsule (Fig. 4-3) which has two distinct characteristics in their structures is considered as thus

formed by postulating the above drying processes (b<sub>1</sub>) and (b<sub>2</sub>).



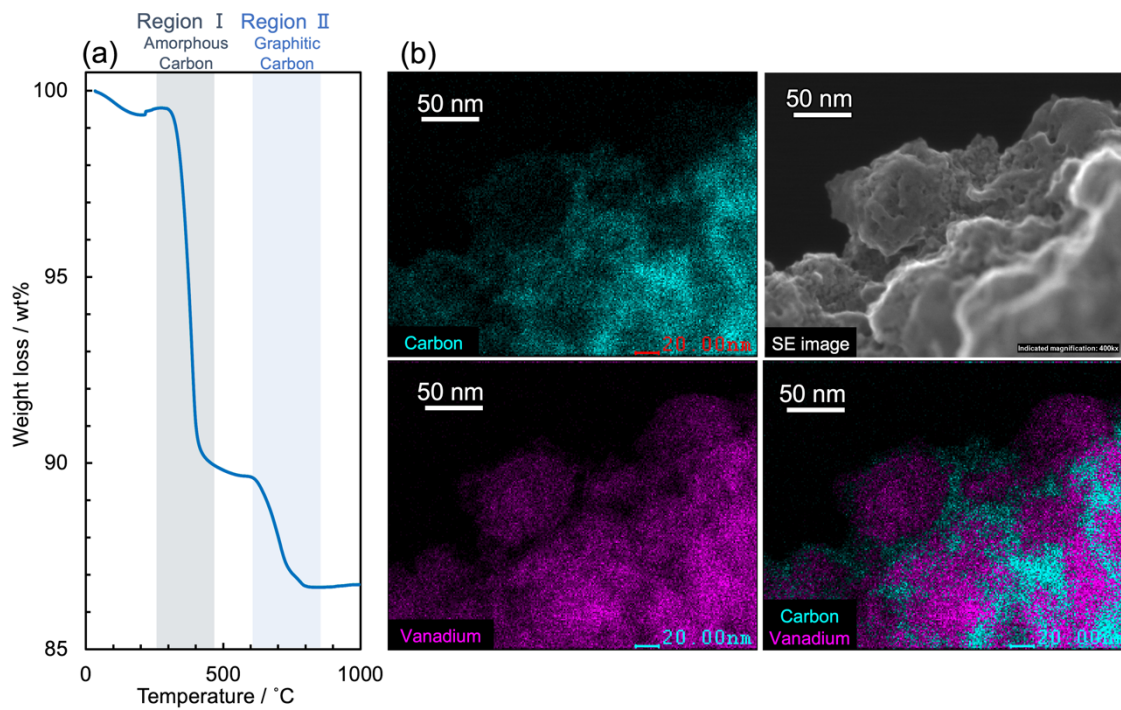
**Fig. 4-8.** (Left) SEM images of the  $\gamma$ -Li<sub>3.2</sub>V<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>/C (Suc. 30 wt%) synthesized by the spray-drying method from the original feed solution containing four different solid content of the  $\gamma$ -Li<sub>3.2</sub>V<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> particles of 1, 2, 4, 10 wt%. (Right) Plots for capacity vs. current density, showing rate performances for they- $\gamma$ -Li<sub>3.2</sub>V<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>/C composites obtained from different solid content.

### 4.3.3 炭素成分についての分析

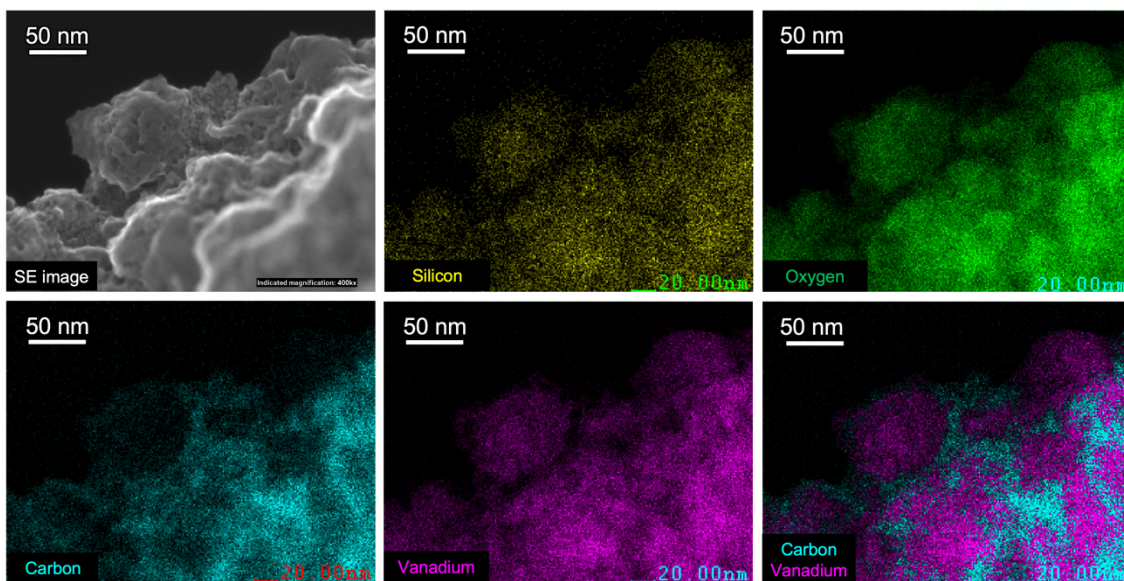
スクロース由来の炭素量を定量するために、 $\gamma$ -LVSiO/C の熱重量分析 (TG) を実施した。得られた TG 曲線を Fig. 4-9a に示す。200 °C 以下で観察される小さな重量減少 (<1 wt%) は、吸着した水の除去に起因するものと考えられる。200 °C 以上では、250–450 °C (Region I : 7.9 wt%) と 600–850 °C (Region II : 2.6 wt%) の二つの温度範囲でそれぞれ重量減少が見られた。これらのカーボンは、その燃焼温度から、それぞれアモルファスカarbon (Region I) とグラフィティックカーボン (Region II) に相当する<sup>205</sup>。Fig. 4-9b に示した高分解能 STEM 像および EDS 元素マッピングから、V、Si、および O 原子 (Si、O 原子については Fig. 4-10 を参照) が存在する  $\gamma$ -LVSiO ナノ粒子の周囲を埋めるように、C 原子が分布していたことが確認された。また、炭素とバナジウムの元素分布をを重ねたマッピングからは、 $\gamma$ -LVSiO ナノ粒子間の隙間を完全に埋めるように生成した連続的なカーボンネットワークがはっきりと確認できる。

さらに、 $\gamma$ -LVSiO/C の高解像度の明視野 STEM 像は、 $\gamma$ -LVSiO ナノ粒子の周囲にア

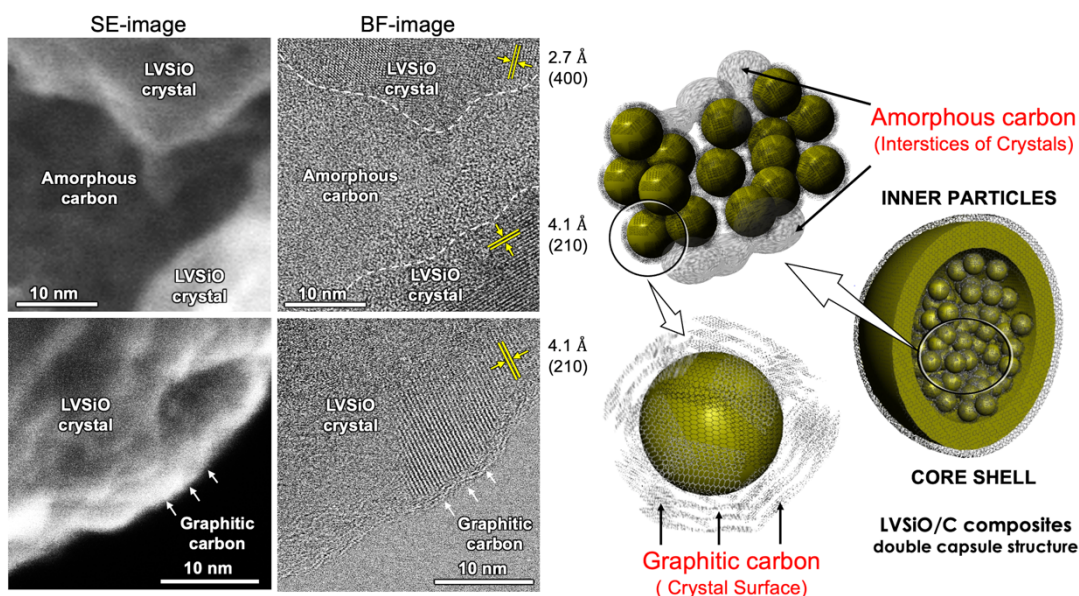
アモルファスカーボンとグラフィティックカーボンが存在したことを示している。Fig. 4-11 (upper) に示されるように、典型的な  $d$  間隔  $2.7 \text{ \AA}$  ((400) 面) および  $4.1 \text{ \AA}$  ((210) 面) の格子縞を有する  $\gamma$ -LVSiO ナノ結晶子間に、非結晶のアモルファスカーボンが観察され、アモルファスカーボンが複合体中の連続的な導電ネットワークの役割を果たしていることが示唆された。一方で、 $\gamma$ -LVSiO ナノ結晶の表面に着目すると、Fig. 4-11 (lower) に示されるように、2-4 積層した層状のグラフィティックカーボンが観察された。以上をまとめると、 $\gamma$ -LVSiO/C 複合体の模式図 (Fig. 4-12 right) に示すように、球状の  $\gamma$ -LVSiO/C 複合体 (直径  $0.1\text{--}5 \mu\text{m}$ ) は、特有のダブルカプセル構造中に 2 種のカーボンを有しており、 $\gamma$ -LVSiO 結晶表面の  $sp^2$  グラフィティックカーボン層 (厚さ  $1\text{--}2 \text{ nm}$ ) と結晶間隙のアモルファスカーボン (長さ  $10\text{--}100 \text{ nm}$ ) の組み合わせにより、後述する効率的な電子伝導特性を発現できると考えられる。



**Figure 4-9.** Characterization for the carbonaceous materials in the  $\gamma$ -LVSiO/C sample using (a) thermogravimetric (TG) measurement and (b) HR-STEM observation focusing on INNER PARTICLES (as shown in Figure 4-7). (a) TG curves for the  $\gamma$ -LVSiO/C clearly demonstrate that two-steps-weight loss between 250–450 °C (Region I) and 600–850 °C (Region II), corresponding to the combustion of amorphous and graphitic carbon, respectively. (b) EDS elemental maps of carbon, vanadium, and carbon/vanadium are also shown for the same region of the SE image. The comparison of the Secondary electron (SE) image with the elemental map (Carbon + Vanadium) clearly suggest that  $\gamma$ -LVSiO nanoparticles (50 nm or less) are interconnected with continuously filled carbon network. As shown in Figure 4-10, incidentally, the other elements (Si and O) are in the same way as the V distribution, indicative of the existence of the  $\gamma$ -LVSiO crystals which are completely separated by connecting carbon phase.



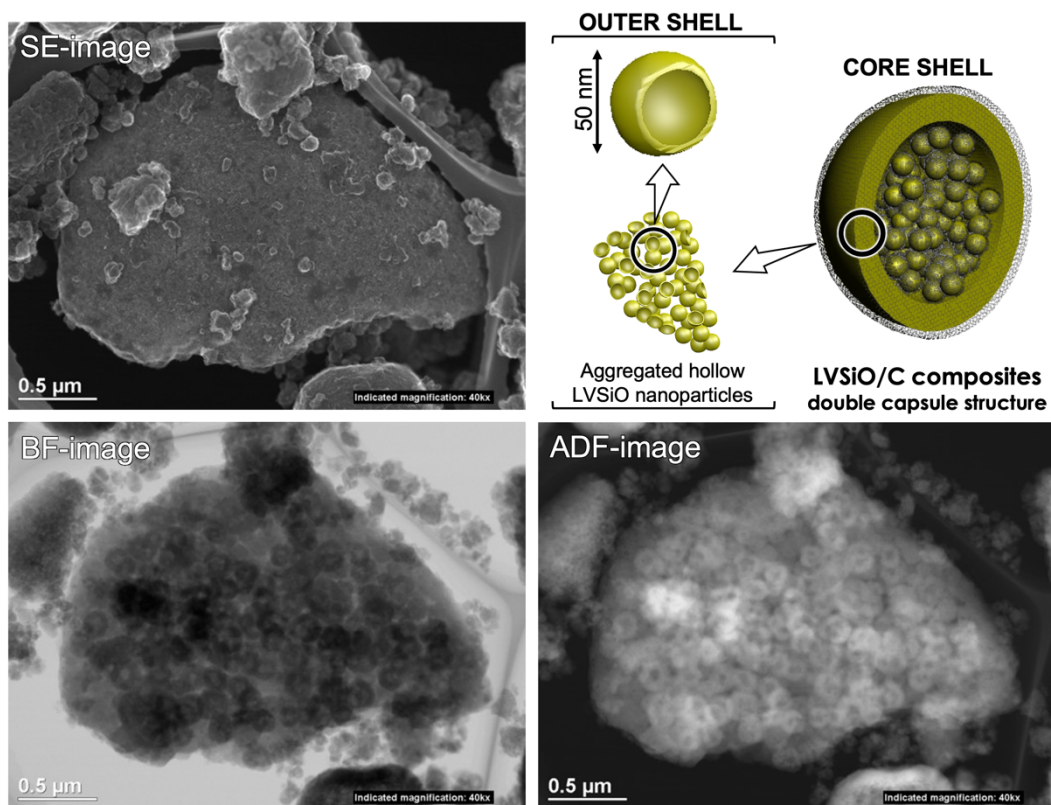
**Figure 4-10.** HR-STEM image focusing on the INNER PARTICLES of the  $\gamma$ -LVSiO/C capsule (30 wt% sucrose) as shown in Figure 4-9, with EDS elemental maps of carbon, oxygen, silicon, and vanadium. The constituent elements of  $\gamma$ -LVSiO (vanadium, silicon, and oxygen) are distributed in the same way, indicative of the existence of the  $\gamma$ -LVSiO crystals which are completely separated by connecting carbon phase.



**Figure 4-11.** SE and Bright-field (BF) STEM images for the  $\gamma$ -LVSiO/C sample (as shown in Figure 4-3) focusing on the INNER PARTICLES in the core/shell architecture. The SE image (upper) together with the respective BF image clearly indicates that disordered amorphous carbon fills the interstices among the  $\gamma$ -LVSiO crystallites, as illustrated in the right side of the STEM images (upper). The crystallites have clear lattice fringes of  $d = 2.7$  and  $4.1$  Å, corresponding to (400) and (210) planes of  $\gamma$ -LVSiO, respectively. On the other hand, the set of SE (lower) and BF (lower)-images displays the existence of another carbon which is very likely graphitic carbon ( $d = ca. 3.6$  Å) with 2–4 stacked layers exactly placed the edge of the  $\gamma$ -LVSiO crystallites (as illustrated beside the STEM images (lower)).

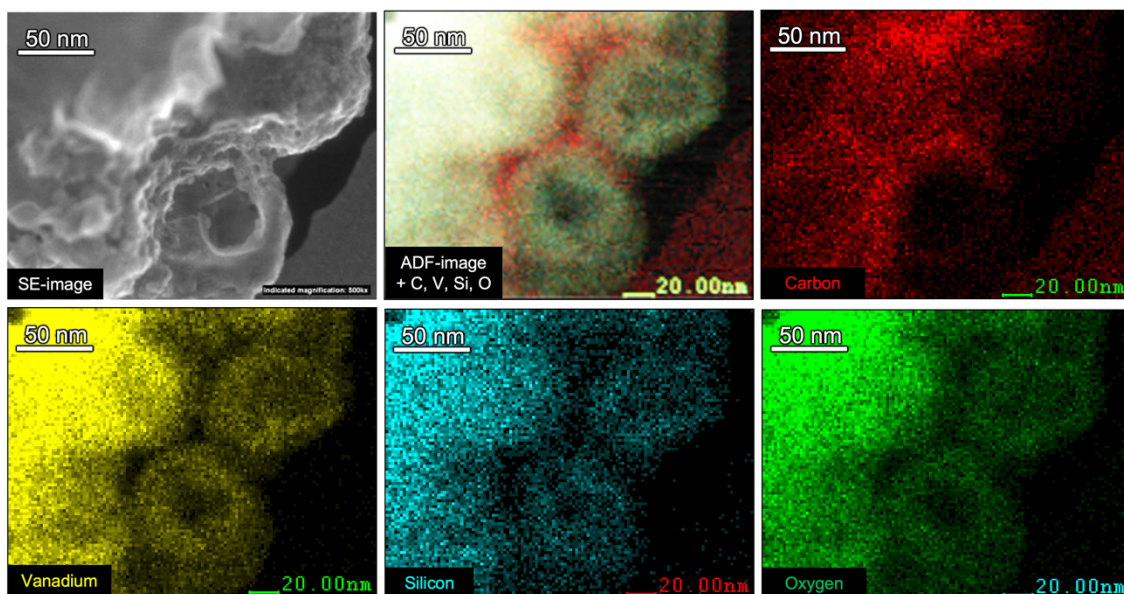


続いて、STEM 観察により詳細な外殻構造と、EDS 元素マッピングによる炭素成分の分析を行なった。Fig. 4-12 に、外殻の二次電子 (SE) 像、環状暗視野 (ADF) 像、明視野 (BF) 像を示した。SE 像は外殻が過密で隙間のない構造を示している一方で、ADF および BF 像からは、外殻が中空またはリング状のナノ粒子 (直径 20–50nm) で構成され、空隙を多く含んでいる構造が確認された。外殻を構成する単一粒子に焦点を当てた SE 拡大像および元素マップから、中空粒子は V、Si、O の均一な組成を持っており、 $\gamma$ -LVSiO であることが示唆された (Fig. 4-13)。また、炭素だけは他の元素と異なる領域にマッピングされており、ADF 像と全元素マップの合成像から、炭素は粒子間を埋めるように独立して存在することがわかった。このような中空粒子と炭素のマトリックスで構成される外殻構造は、カプセル内部への電子・イオンのスムーズな伝導を実現し、高速な充放電を可能とすると考えられる。



**Figure 4-12.** HR-STEM images for the  $\gamma$ -LVSio/C composites (Sucrose 30 wt%) focusing on the OUTER SHELL (as shown in Figure 4-7). Secondary electron (SE) image displays the collapsed shell structure. Bright field (BF) and annular dark field (ADF) images clearly indicate that the

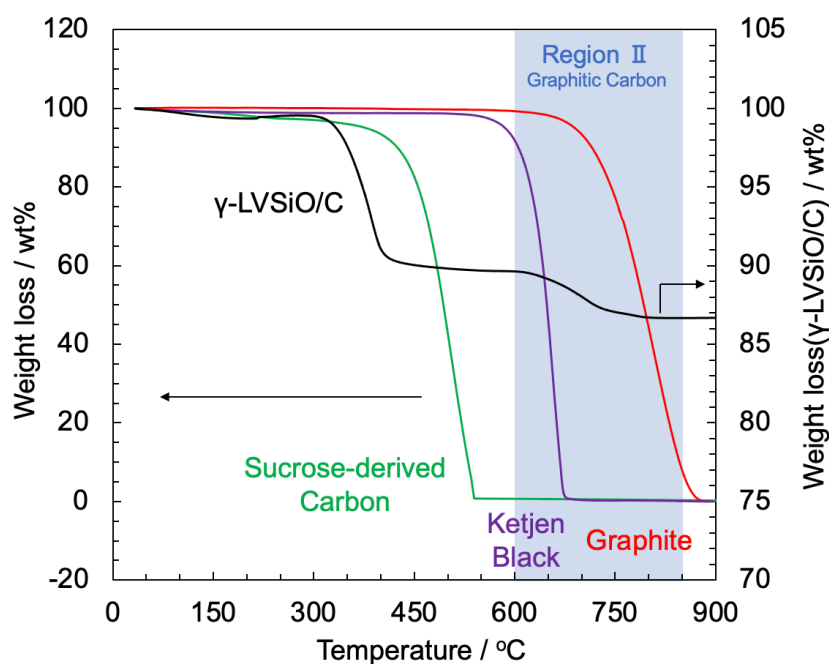
OUTER SHELL is constituted with the aggregated hollow nanoparticles, as illustrated in the upper right. The interstices among the hollow nanoparticles are displayed as low contrast in the BF- and ADF-images, indicative of existence of relatively lighter elements than that of the hollow nanoparticles.



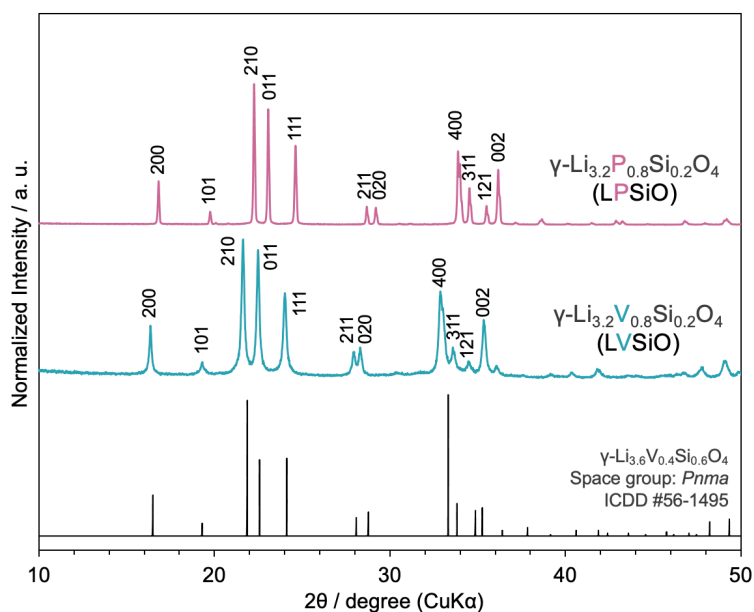
**Figure 4-13.** HR-STEM images and EDS elemental maps for the  $\gamma$ -LVSiO/C composites (Sucrose 30 wt%) focusing on the constituent  $\gamma$ -LVSiO nanoparticle of the OUTER SHELL (as shown in Figure 4-12). The SE-image together with the distribution of constituent element of  $\gamma$ -LVSiO (vanadium, silicon, and oxygen) displays hollow nanoparticles of  $\gamma$ -LVSiO (*ca.* 50 nm). The combined image of the ADF-image with all elemental maps clearly suggests the existence of the carbon independently to fill the particles interstices.

#### 4.3.4 バナジウムに由来する触媒的なカーボンの黒鉛化機構

先述したように、 $\gamma$ -LVSiO 結晶表面には 2-4 層のグラフェン層が生成したことが STEM 観察から確認された (Fig. 4-11)。しかし、本研究で適用した炭化温度 (700 °C) は一般的に報告されている温度 (1000 °C 以上) に比べて低く、 $\gamma$ -LVSiO ナノ結晶の表面にあるスクロースは何らかの触媒的作用によって黒鉛化が進行したと推察される<sup>206</sup>。簡易的な検証として、 $\gamma$ -LVSiO 非存在下でスクロースのみを炭化した場合の TG 測定を行ったところ、得られたカーボンの TG 曲線はアモルファスカーボンに相当する Region I のみを示したことから、この仮説は支持される (Fig. 4-14: 緑色線)。加えて、 $sp^2$  性の異なるカーボン種として、Ketjen Black (KB)、グラファイトの TG 燃焼カーブを Fig. 4-14 に示す。各カーボンの燃焼温度は  $sp^2$  性の増加 (スクロース炭化物 < KB < グラファイト) に伴って上昇しており、Region II (600–850 °C) において燃焼した  $\gamma$ -LVSiO/C 中のカーボン種が高い  $sp^2$  性を有することを示す。これまでの研究で報告されているように、ある種のバナジウム合金や酸化物は黒鉛化の触媒として作用することが知られている<sup>206-208</sup>。したがって、 $\gamma$ -LVSiO に含まれるバナジウムが、そのナノ粒子表面近傍でスクロースを触媒的に黒鉛化した可能性は否定できない。このような  $\gamma$ -LVSiO 中のバナジウムの触媒的黒鉛化効果を検証するために、 $\gamma$ -LVSiO/C と、 $V^{5+}$  を  $P^{5+}$  で置換した類似体  $\gamma$ -Li<sub>3.2</sub>P<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>/C ( $\gamma$ -LPSiO/C) を、全く同じスプレードライ法で合成し、生成したカーボンを比較した。 $\gamma$ -LPSiO の XRD パターンは、 $\gamma$ -LVSiO と同じ空間群  $Pnma$  に指数付けされ (Fig. 4-15)、不純物ピークは観察されなかった。なお、 $\gamma$ -LPSiO のピークは全て  $\gamma$ -LVSiO よりも高い  $2\theta$  角度にシフトしており、 $P^{5+}$  のイオン半径が  $V^{5+}$  (0.36 Å) よりも小さいこととよく一致している<sup>145</sup>。

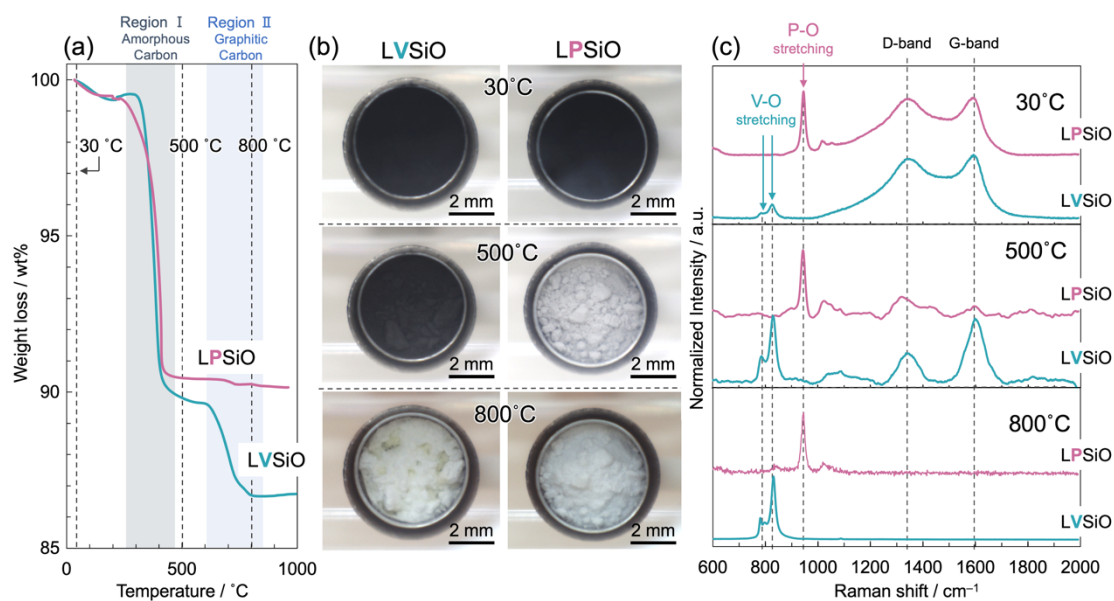


**Figure 4-14.** TG curves for sucrose-derived carbon, Ketjen black, and graphite along with the  $\gamma$ -LVSiO curve, indicating combustion temperatures of each carbonaceous substances. The sucrose-derived carbon was synthesized by annealing sucrose granules in the same condition as the  $\gamma$ -LVSiO/C synthesis (700 °C; 5 h in  $N_2$ ).



**Figure 4-15.** XRD patterns of P-substituted  $\gamma$ -LPSiO/C and  $\gamma$ -LVSiO/C synthesized by the spray dry method were indexed as the same  $\gamma$ -phase crystal structure whose space group was  $Pnma$ .

次に、 $\gamma$ -LPSiO 粉末をスクロース溶液に分散させ、その分散液をスプレードライ/炭化して  $\gamma$ -LPSiO/C を得た。得られた  $\gamma$ -LPSiO/C の TG 曲線を  $\gamma$ -LVSiO/C と並べて Fig. 4-16a に示すと、 $\gamma$ -LVSiO/C が 2 段階の重量減少を示したのに対し、 $\gamma$ -LPSiO/C はアモルファスカーボンの燃焼に対応する Region I での 1 段階のみの重量減少が見られた。TG 測定中の両試料の 30、500、800 °C の 3 つの異なる温度でのサンプル画像を Fig. 4-16b に示す。どちらの粉末試料も 30 °C では黒色であったが、温度が上昇すると色の違いが顕著になった。アモルファスカーボンが全て燃焼した後の 500 °C では、 $\gamma$ -LVSiO/C はグラフィティックカーボンの存在により依然として黒色のままであったが、 $\gamma$ -LPSiO/C は白色に変化しており、アモルファスカーボンのみが存在することが確認された。 $\gamma$ -LVSiO/C は 800 °C でようやく白色に変化し、グラフィティックカーボンがすべて燃焼したと分かる。さらに、各温度における両試料の支配的な炭素種を特定するために、30、500、800 °C でラマン分光測定を行なった。得られた Fig. 4-16c のラマンスペクトルから、D バンド (Disordered、 $1350\text{ cm}^{-1}$ ) と G バンド (Graphitized、 $1590\text{ cm}^{-1}$ ) のピークの強度比 ( $I_D/I_G$  比) を算出し、Table. 4-2 にまとめた。30 °C では、両試料とも  $I_D/I_G$  比が 1 に近い類似のラマンスペクトルを示し、これはアモルファスカーボンの報告値に相当する<sup>209</sup>。500 °C でのアモルファスカーボンの燃焼後、 $\gamma$ -LPSiO/C ではラマンスペクトルの強度が急激に減少し、残留した灰化分 (0.2 wt%) のみが存在した。 $\gamma$ -LVSiO/C では、 $I_D/I_G$  比が 0.448 まで減少し、これはグラフィティックカーボンの報告値とよく一致したことから、残留したカーボンはグラフィティックカーボンであったと分かった<sup>210</sup>。800 °C では、 $\gamma$ -LVSiO と  $\gamma$ -LPSiO のみのラマンスペクトルが観測され、炭素の G バンドと D バンドは完全に消滅した。この結果から、 $\gamma$ -LVSiO/C のグラフィティックカーボン生成は、バナジウムの触媒効果に起因することが明らかとなった。



**Figure 4-16.** (a) TG curve for the  $\gamma$ -LVSiO/C clearly shows the two-steps-weight loss between 250–450 °C (Region I) and 600–850 °C (Region II), corresponding to the combustion of amorphous and graphitic carbon, respectively, while  $\gamma$ -LPSiO/C has only amorphous carbon loss. (b) Recorded photographs during TG measurements at 30, 500, and 800 °C indicate that the sample color of  $\gamma$ -LVSiO/C and  $\gamma$ -LPSiO/C changes from black (carbon) to white (original particles). The  $\gamma$ -LPSiO sample at 500 °C shows white color, where  $\gamma$ -LVSiO/C maintains black color derived from graphitic carbon. (c) Raman spectra of  $\gamma$ -LVSiO/C and  $\gamma$ -LPSiO/C after cooling down from 30, 500, and 800 °C reveal the crystallinity of the residual carbon from D-band and G-band peaks observed at 1350 cm<sup>-1</sup> and 1590 cm<sup>-1</sup> (the G/D ratios are tabulated in Table 4-2). Before heating up (30 °C), large peaks of carbon with high  $I_D/I_G$  ratios are found for both samples, indicative of the existence of the disordered phase. After combustion of the amorphous carbon (500 °C), the  $\gamma$ -LVSiO spectra shows low  $I_D/I_G$  ratio of graphitized phase, beside of the weak carbon peaks in the  $\gamma$ -LPSiO sample. All carbon peaks are completely disappeared at 800 °C.

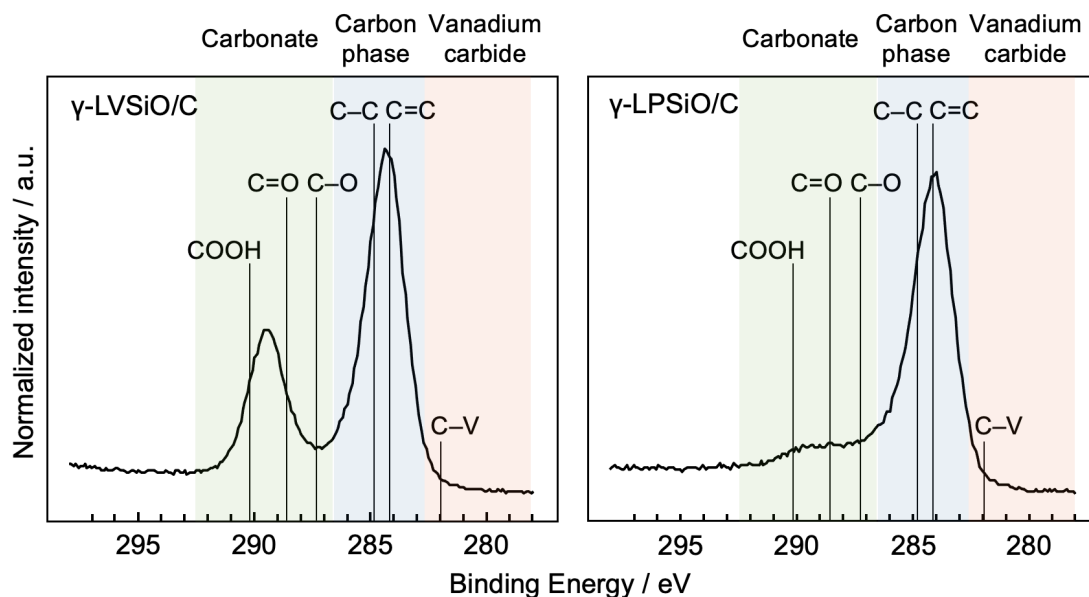
**Table 4-2.** The  $I_D/I_G$  ratios of  $\gamma$ -LVSiO/C and  $\gamma$ -LPSiO/C at three different temperatures; before heating up (30 °C), after combustion of the amorphous carbon (500 °C), and graphitic carbon (800 °C).

Sample	$I_D/I_G$ ratio		
	30 °C	500 °C	800 °C
$\gamma$ -LPSiO/C	0.935	1.96	-
$\gamma$ -LVSiO/C	0.980	0.448	-

$\gamma$ -LVSiO 中のバナジウムが触媒活性を示すメカニズムをより詳細に考察するため、触媒活性を示した $\gamma$ -LVSiO/C と触媒活性を示さなかった $\gamma$ -LPSiO/C について、結晶表面とカーボン間の相互作用を XPS 測定により評価した。Fig. 4-17 に示した  $C1s$  XPS スペクトルから、両サンプル共に C-V 結合 (282 eV) は現れなかったことから、結晶相とカーボン相の間に C-V 共有結合は存在せず、それぞれ分離して存在することが確認された。一方で、 $\gamma$ -LVSiO/C では 289 eV に C-O もしくは C=O 結合のピークが強く現れており、このピークは $\gamma$ -LPSiO/C には見られなかった。カーボン結合が変化したことから、まず、生成カーボン種の構造変化が起きた可能性を検討する。両サンプルにおけるスクロースの炭化条件は共存する結晶の違い以外全て同じであり、カーボン生成における変化はその結晶-スクロース界面で局所的に生じたと考えられる。しかし、 $\gamma$ -LVSiO の表面で生成したカーボンは  $sp^2$  性の高いグラフィティックカーボンであるため、炭化率は $\gamma$ -LPSiO/C 中のカーボンよりも高く、C-O や C=O 結合が増加するとは考えづらい。一方で、 $\gamma$ -LVSiO 結晶表面上の酸素とカーボンの結合が形成した可能性は十分に考えられる。V-O 結合は P-O 結合よりもイオン結合性が高く、 $\gamma$ -LVSiO 表面の末端酸素は $\gamma$ -LPSiO 表面よりも負電荷が局在化した状態にあり、反応性が高いと考えられる。従って、Fig. 4-17 で見られた C-O、C=O 結合ピークの増加は C-O-V 結合の形成を示唆すると考えた。Fig. 4-18 に示すように、 $\gamma$ -LVSiO 表面上の酸素はグラファイトと同じく hcp 構造を有していることから、結晶表面の酸素と結合した炭素は結晶の表面形状に沿って配列し、層状のカーボン種の核生成を促進する可能性がある。このように形成したカーボン層が基

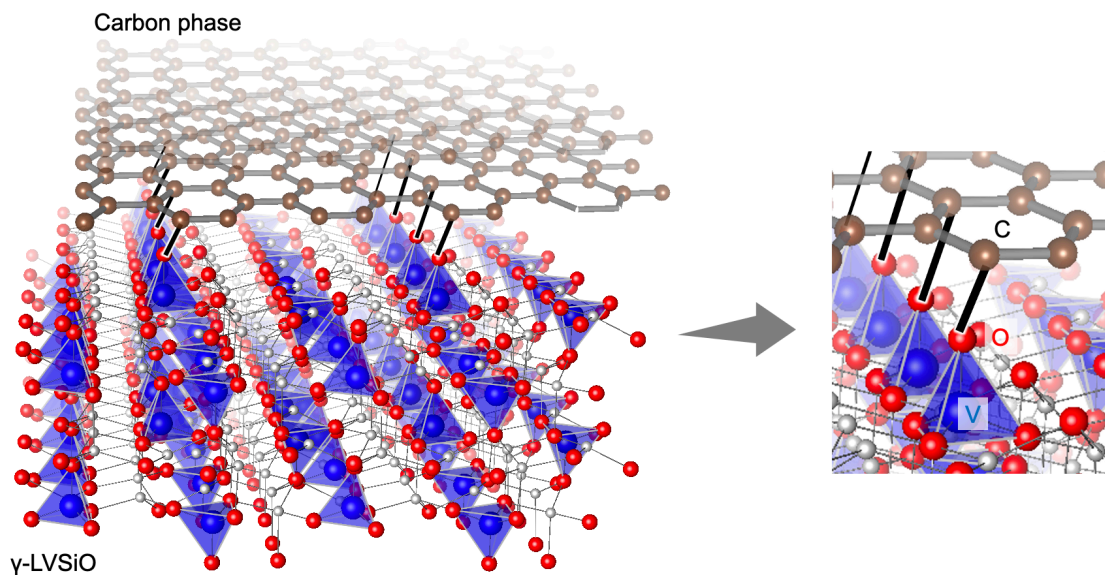
盤となって2-4層のカーボン層が積層したと考察した。

さらに、結晶中の  $d$  軌道とグラフィティックカーボン間の  $\pi$  軌道の相互作用を考察するため、Fig. 4-19 に示すように、炭化前後の電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルの測定を行なった。ESR スペクトルは、不対  $d$  電子を持つ微量の  $V^{4+}$  を検出することができる。スプレードライ後/炭化前の  $\gamma$ -LVSiO/C 前駆体では、核スピン  $^{51}\text{V}$  ( $I=7/2$ ) により平行成分と垂直成分がそれぞれ分裂した  $V^{4+}$  に特有の ESR スペクトルが観測された<sup>211</sup> (Fig. 4-19a)。一方、炭化後は  $V^{4+}$  が明らかに減少し、導電性グラフィティックカーボンに典型的な単一のピークが観測された<sup>212</sup> (Fig. 4-19b)。この結果から、黒鉛化の機構に  $V^{4+}$  が関与している可能性が示唆された。 $V^{4+}$  による効果としては、 $V^{4+}$  の  $d$  電子が  $\text{C}=\text{C}$  の反結合性  $\pi^*$  軌道に逆供与されることで、 $V^{4+}$  と  $sp^2$  炭素との親和性が向上したことが考えられる。このような  $sp^2$  炭素が  $\gamma$ -LVSiO 表面で安定化される効果によって黒鉛化の活性化エネルギーが低下し、700 °C の低温で触媒的な黒鉛化が実現したと考察した。

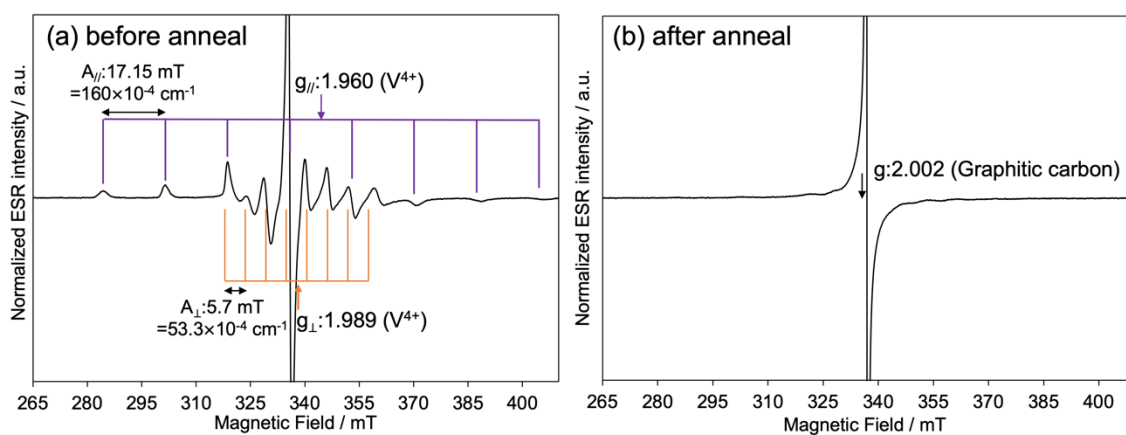


**Figure 4-17.**  $C1s$  XPS spectra for  $\gamma$ -LVSiO/C and  $\gamma$ -LPSiO/C with reference peak positions of vanadium carbide, carbon phase, and carbonate species<sup>213-215</sup>. The  $\gamma$ -LVSiO/C spectra clearly show the two peaks at 284 eV and 289 eV, corresponding to the C-C or C=C bonds and oxidated carbon peaks (C-O, C=O, or COOH bonds), respectively, without any C-V bonding. In contrast, the  $\gamma$ -LPSiO/C spectra mainly shows C-C or C=C bonds with negligible carbonate peaks.





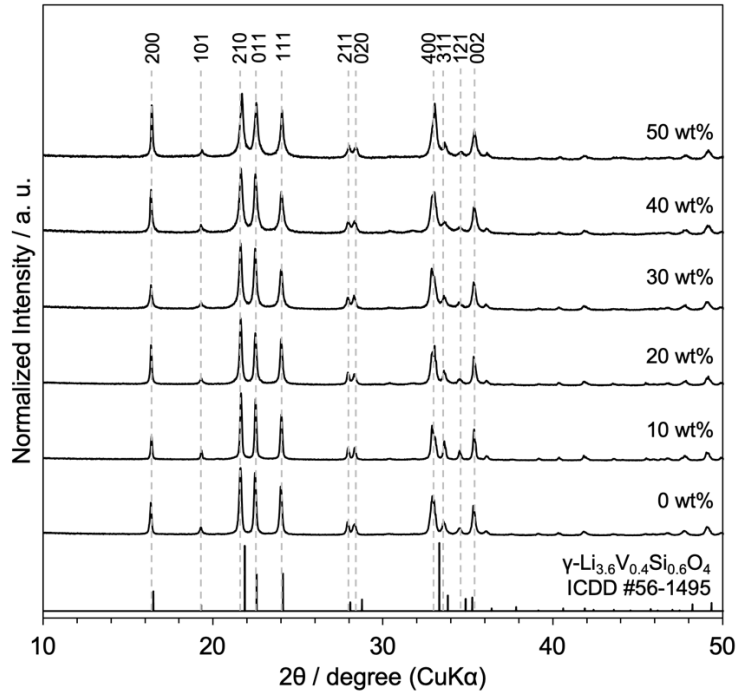
**Figure 4-18.** Schematic images of arrangement of a carbon layer along with the surface of  $\gamma$ -LVSiO crystal owing to the possible C–O–V bonds.



**Figure 4-19.** ESR spectra of the spray-dried  $\gamma$ -LVSiO with sucrose 30 wt% (a) before and (b) after annealing, where  $g$  and  $A$  are the anisotropic  $g$ -factor and the hyperfine coupling parameter, respectively. (a) The split ESR peaks typical of  $V^{4+}$  with parallel ( $g = 1.960$ ) and perpendicular component ( $g = 1.989$ ) was detected before annealing. (b) The peaks of  $V^{4+}$  clearly disappeared and another ESR peak specific to the graphitic carbon ( $g = 2.002$ ) appeared.

#### 4.3.4 スプレードライ合成した $\gamma$ -LVSiO/C の電気化学的特性評価

電気化学特性に対するグラフィティックカーボンとアモルファスカーボンの寄与を区別するために、様々な比率のグラフィティック/アモルファスカーボンを有する  $\gamma$ -LVSiO/C 複合体の合成を行なった。合成は、ボールミル粉碎した  $\gamma$ -LVSiO 粒子を 1 wt% 含む分散液に、異なる量のスクロースを添加し、スプレードライと続く炭化処理をすることで実施した。Fig. 4-20 に示すように、0–50 wt% のスクロースを用いた  $\gamma$ -LVSiO/C 試料 (Suc. 0、10、20、30、40、50 wt% と示す) の XRD パターンは、全て不純物のない  $\gamma$ -LVSiO 構造として同定されており、これはスクロースの添加量に関わらず  $\gamma$ -LVSiO/C の合成が成功したことを意味する。X 線回折ピークの幅はスクロースの添加量に依存しており、結晶子サイズが  $\gamma$ -LVSiO 粒子の周りに形成されるカーボンの量に依存していたことが分かる。200、020、002 反射に対応する 3 つの XRD ピークの半値全幅から、Scherrer の式<sup>193</sup> (式 4-1) を用いて算出した結晶子サイズとその平均値を Table 4-3 に示した。また、結晶子サイズは Halder-Wagner 法<sup>216</sup>によっても推定した。平均結晶子サイズは Suc. 0 から Suc. 10 wt% までわずかに増加した後、Suc. 30 wt% まで連続的に減少し、Suc. 30 wt% 以上でほぼ一定になった。これらの結果は、700 °C での熱処理中に生じる粒子成長が、炭化したスクロースの被覆によって抑制されたこと、また、Suc. 30 wt% の添加量で 1 wt% の  $\gamma$ -LVSiO 粒子の表面をおおよそ全て被覆できたことを示唆する。

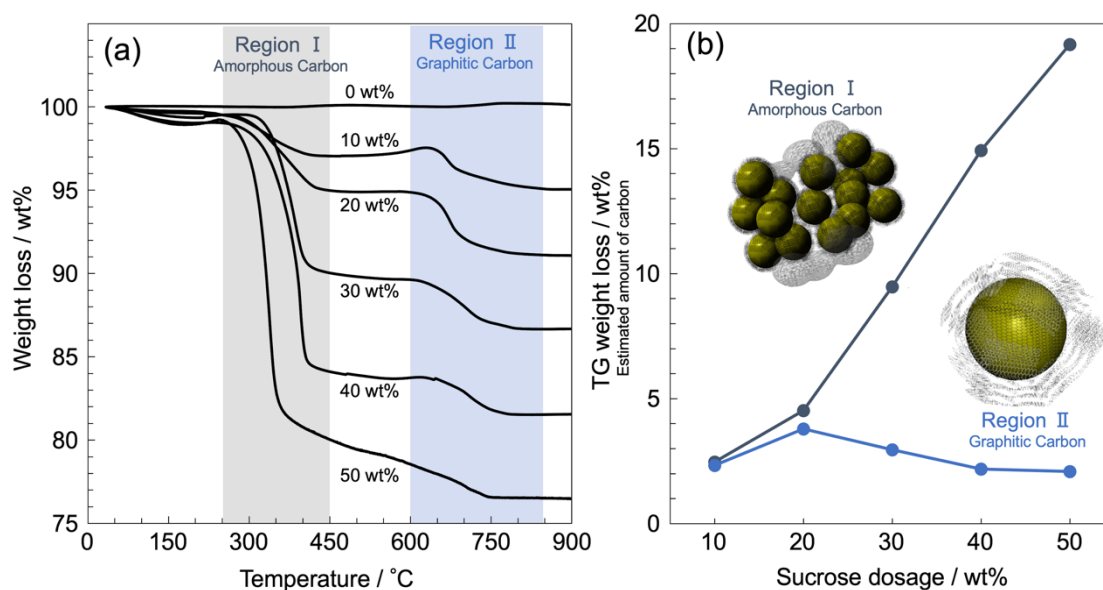


**Figure 4-20.** XRD patterns for the  $\gamma$ -LVSiO/C composites synthesized from six types of feed solutions with different sucrose dosage in concentration of 0–50 wt%. All XRD patterns are indexed as the space group  $Pnma$  of the of the  $\gamma$ -phase structure, with reference to  $\gamma$ - $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_4$  (ICDD #56-1495). The FWHM of the XRD patterns increases with increase in the sucrose dosage, which are summarized in Table 4-3 with calculated crystallite size.

**Table 4-3.** Comparison of the full width of half maximum (FWHM) of XRD peaks and crystallite size of  $\gamma$ -LVSiO/C composites prepared with various sucrose amount.

	FWHM/ deg			Crystalline size / Å				
	200	020	002	200	020	002	Average	Halder-Wagner
Suc. 0 wt%	0.1042(15)	0.117(2)	0.1293(14)	804(11)	733(15)	674(7)	737(7)	795(65)
Suc. 10 wt%	0.090(3)	0.115(4)	0.119(9)	934(28)	744(23)	731(53)	803(21)	813(69)
Suc. 20 wt%	0.072(3)	0.0206(6)	0.186(18)	1164(43)	416(12)	469(45)	683(21)	451(56)
Suc. 30 wt%	0.094(4)	0.241(12)	0.201(14)	892(41)	355(18)	434(31)	560(18)	313(63)
Suc. 40 wt%	0.110(5)	0.271(12)	0.198(13)	762(37)	316(14)	441(29)	506(16)	346(56)
Suc. 50 wt%	0.085(5)	0.318(16)	0.23(3)	987(55)	269(14)	385(46)	547(24)	269(51)

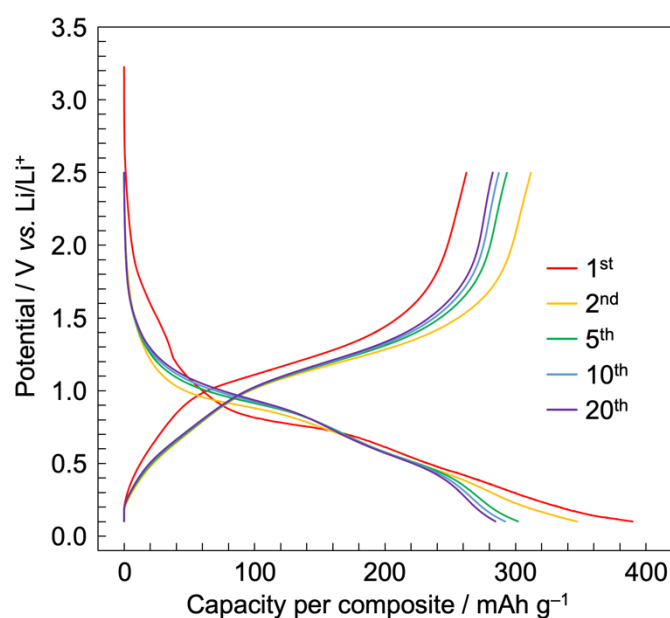
次に、合成した6つのサンプルについてTG分析を行い、得られた $\gamma$ -LVSiO/C複合体内のアモルファスカーボンおよびグラフィティックカーボンの重量比率を算出した(Fig. 4-21)。Fig. 4-21aのTG曲線が示すように、Region I (250–450 °C: アモルファスカーボン)の重量減少量は、スクロースの添加量によって明確な差が生じたことが分かった。Region IのTG損失から推定されるアモルファスカーボン量をFig. 4-21bのようにプロットしたところ、スクロースの添加量の増加に比例してアモルファスカーボン量が増加したことが明らかになった。Region II (600–850 °C: グラフィティックカーボン)では、Region Iと異なり、スクロースの添加量に関わらず、TG損失はほとんど変化しなかった。同様にグラファイトカーボン量を算出すると、2.1–3.8 wt%でほぼ一定であり、Suc. 20 wt%で最も高い値(3.8 wt%)を示した。グラフィティックカーボンは前述したように、 $\gamma$ -LVSiO表面近傍で触媒的に黒鉛化が進行して生成することから、その生成量は $\gamma$ -LVSiO粒子の表面積に大きく依存するはずであり、スクロース添加量に依らず一定量のグラフィティックカーボンが生成したのだと考えられる。Fig. 4-11に示すように、 $\gamma$ -LVSiO/C内に形成されたアモルファスカーボンは、 $\gamma$ -LVSiO粒子間の間隙を埋めており、 $\gamma$ -LVSiO粒子間の電子伝導パスとして重要な役割を果たしている可能性が示唆されている。



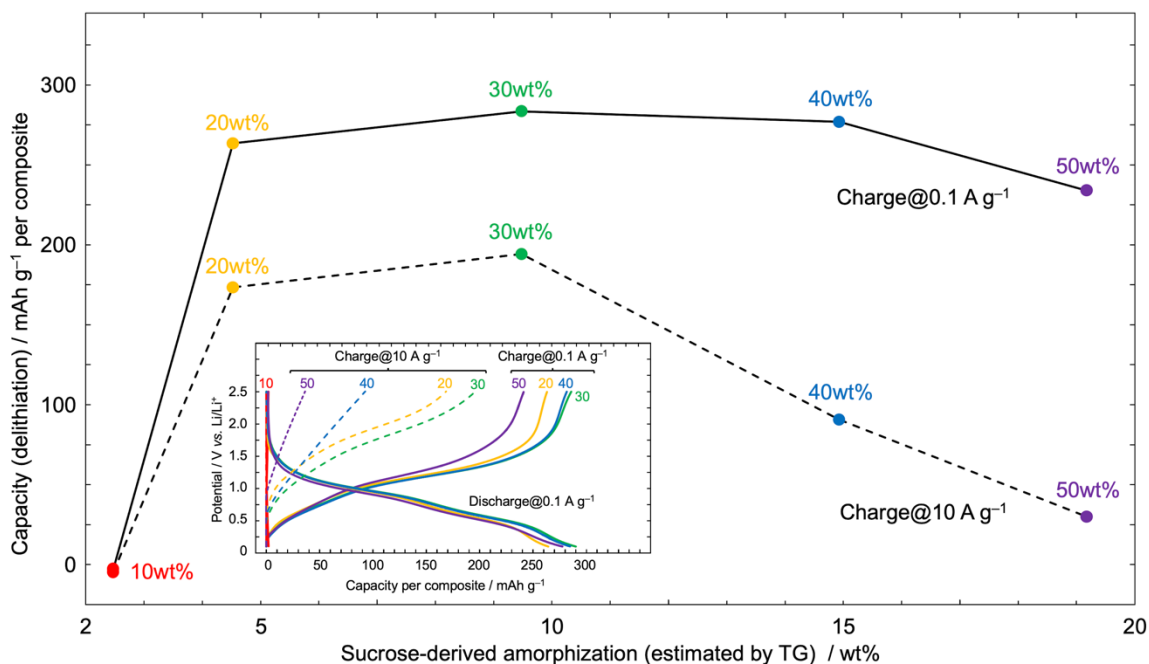
**Figure 4-21.** (a) TG curves for the  $\gamma$ -LVSiO/C composites synthesized from six types of feed solutions with different sucrose dosage in concentration of 0–50 wt%. All TG measurements were performed at a sweep rate of  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  under a synthetic airflow of 20%  $\text{O}_2$  + 80%  $\text{N}_2$ . Weight losses are observed in the range of 250–450  $^{\circ}\text{C}$  (Region I) and 600–850  $^{\circ}\text{C}$  (Region II), corresponding to combustion of the amorphous and graphitic carbon, respectively, while Suc. 0 wt% exhibits no obvious weight losses. (b) Estimated amount of amorphous and graphitic carbon from the TG weight loss for the  $\gamma$ -LVSiO/C composites as a function of the sucrose dosage. With increase in sucrose concentration, amorphous carbon amount increases proportionally, while graphitic carbon is almost constant.

アモルファスカーボン量と電気化学特性の相関を明らかにするために、 $\gamma$ -LVSiO/C を用いた Li 金属対極のハーフセルを構築し、レート特性試験を実施した。Fig. 4-22 に、 $\gamma$ -LVSiO/C (Suc. 30 wt%) の  $0.1\text{ A g}^{-1}$ 、初期 20 サイクルの充放電プロファイルを示す。0.4–1.3 V vs. Li/Li<sup>+</sup>で観測された可逆で pseudocapacitive なスロープ形状のプロファイルは、 $\gamma$ -LVSiO 中の  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{5+}$ の可逆な 2 電子の酸化還元反応に対応し<sup>92, 188</sup>、最初のサイクルで 0.7 V vs. Li/Li<sup>+</sup>付近に観測された非可逆なプラトーは電解質の還元分解に対応する<sup>217</sup>。5 種類の  $\gamma$ -LVSiO/C 試料 (Suc. 10–50 wt%) について、レート特性とスクロース由来のアモルファスカーボン量との相関を明らかにするため、低レートと高レート ( $0.1$  および  $10\text{ A g}^{-1}$ ) での発現容量を、スクロース添加量の関数としてプロットした (Fig. 4-23)。低レート ( $0.1\text{ A g}^{-1}$ ) では、スクロースの添加量が 20 wt% (Suc.20 wt%) を超え

ると急激に発現容量が増加し、Suc. 30 wt%での容量は  $288 \text{ mAh g}^{-1}$  (複合体あたり)に達した。これは理論容量 ( $279 \text{ mAh g}^{-1}$ ) の 103%に相当する。なお、理論容量は 20 at%の  $\text{Si}^{4+}$ 置換量と合計 12.5 wt%のカーボンの重量を加味して算出した。スクロースの添加量を 50 wt%まで増加すると発現容量は徐々に減少したものの、 $230 \text{ mAh g}^{-1}$ と比較的高い容量を示した。高レート ( $10 \text{ A g}^{-1}$ ) では、発現容量は Suc. 30 wt%で最大となり、Suc. 40、50 wt%では 100、50  $\text{mAh g}^{-1}$ と急激に低下した。充電曲線 (Fig. 4-23 [inset]) に注目すると、Suc.40–50 wt%の曲線形状は、 $0.1 \text{ A g}^{-1}$ の低速充電時に比べて、 $10 \text{ A g}^{-1}$ で曲線が急峻になり、過剰量のアモルファスカーボン (13.4–17.8 wt%) がイオンの拡散過電圧を増大させたことが示唆された。一方、Suc. 10 wt%のようなアモルファスカーボンの量が少ない (2.47 wt%) 場合、 $0.1 \text{ A g}^{-1}$ という低い電流密度でも 3 V 以上の大きな IR ドロップが生じたために容量を発現しなかったと考えられ、これは  $\gamma$ -LVSiO 粒子間の電子伝導パスが途切れていたことを示唆している。これらの結果は、電子伝導およびイオン拡散の経路のバランスをとるために、アモルファスカーボン量の最適化が重要であることを示している。



**Figure 4-22.** Charge/discharge profiles for 20 cycles of a half-cell consisting of  $\text{Li}/1 \text{ M LiPF}_6 \text{ EC} + \text{DEC}$  (vol 1:1)/ $\gamma$ -LVSiO/C (synthesized in 30 wt% of sucrose dosage) at  $0.1 \text{ A g}^{-1}$ .



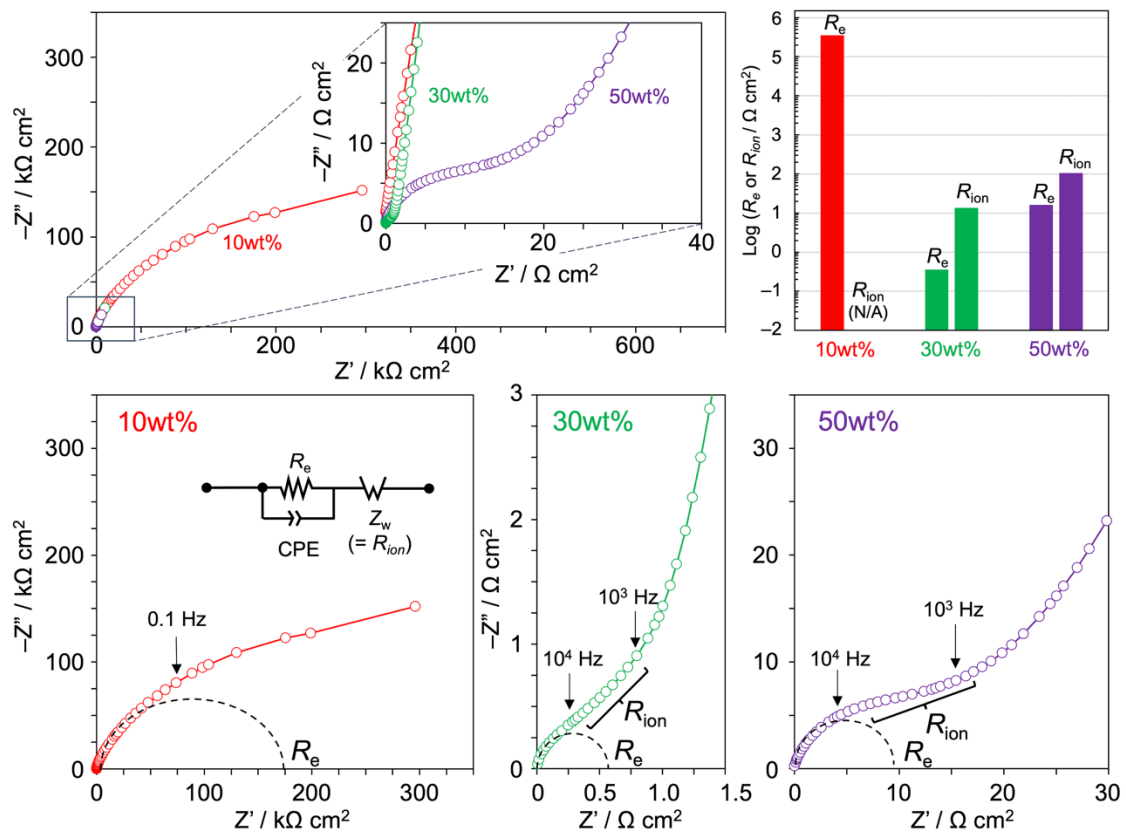
**Figure 4-23.** The correlation between rate performance and amorphous carbon amount (estimated by TG in Figure 4-21) for the  $\gamma$ -LVSiO/C. The rate performance test was performed using a half-cell consisting of Li/1 M LiPF<sub>6</sub> EC + DEC (vol 1:1)/spray-dried  $\gamma$ -LVSiO/C (synthesized from different sucrose dosage of 10–50wt%) at different charge current density of low-rate (0.1 A g<sup>-1</sup>) and high-rate (10 A g<sup>-1</sup>) with constant discharge density (0.1 A g<sup>-1</sup>). The corresponding potential profiles are shown in the inset. The rate performances are clearly correlated to the amount of amorphous carbon. The capacity retention at 10 A g<sup>-1</sup> is maximized at 9.8 wt% of amorphous carbon (30 wt% of sucrose dosage), which deteriorates with increase/decrease in amount of the amorphous carbon.

アモルファスカーボンが  $\gamma$ -LVSiO/C 複合体の抵抗に及ぼす影響をさらに検討するために、対称型ラミネートセルを用いた電気化学インピーダンススペクトル (EIS) 測定を Suc. 10、30、50 wt%で行った。これらのサンプルはそれぞれアモルファスカーボンが不足 (2.5 wt%)、最適 (9.5 wt%)、過剰 (19.2 wt%) の典型的なケースを表している。Fig. 4-24 に示すように、Suc. 10 wt%の EIS スペクトルには、粒界の電子抵抗 ( $R_e$ ) に起因する  $300 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  を超える巨大な半円が観測された。アモルファスカーボンの増加に伴い、Suc. 30 wt%では  $R_e$  は  $0.358 \Omega \text{ cm}^2$  と急激に減少した。一方で、Suc. 50 wt%までアモルファスカーボンが増加すると、 $R_e$  は  $13.6 \Omega \text{ cm}^2$  に増加しており、これは Suc. 30 wt%と比較して Suc. 50 wt%のグラフィティックカーボン量が若干少ないこと、および、 $\gamma$ -LVSiO 結晶の表面が、電子伝導性の低いアモルファスカーボンで過剰に覆われたためであると考えられる。複合体内部での電解液拡散を意味するイオン抵抗( $R_{ion}$ )は、中間周波数 ( $10^4$ – $10^3 \text{ Hz}$ ) における直線的なスペクトル成分から算出した<sup>218</sup>。Suc. 30 wt%と Suc. 50 wt%の  $R_{ion}$  はそれぞれ 16.2、 $106 \Omega \text{ cm}^2$  であり、 $R_e$  よりも顕著に大きく ( $> 8$ – $45$  倍)、 $\gamma$ -LVSiO/C 複合体の抵抗成分において、 $R_{ion}$  が支配的であることが分かった。また、Suc. 30 wt% から 50 wt% にかけて、 $R_{ion}$  が大きく増加したことが、Suc. 50 wt%が Suc.30 wt% に比べて劣ったレート特性を示した要因であったと推察される。

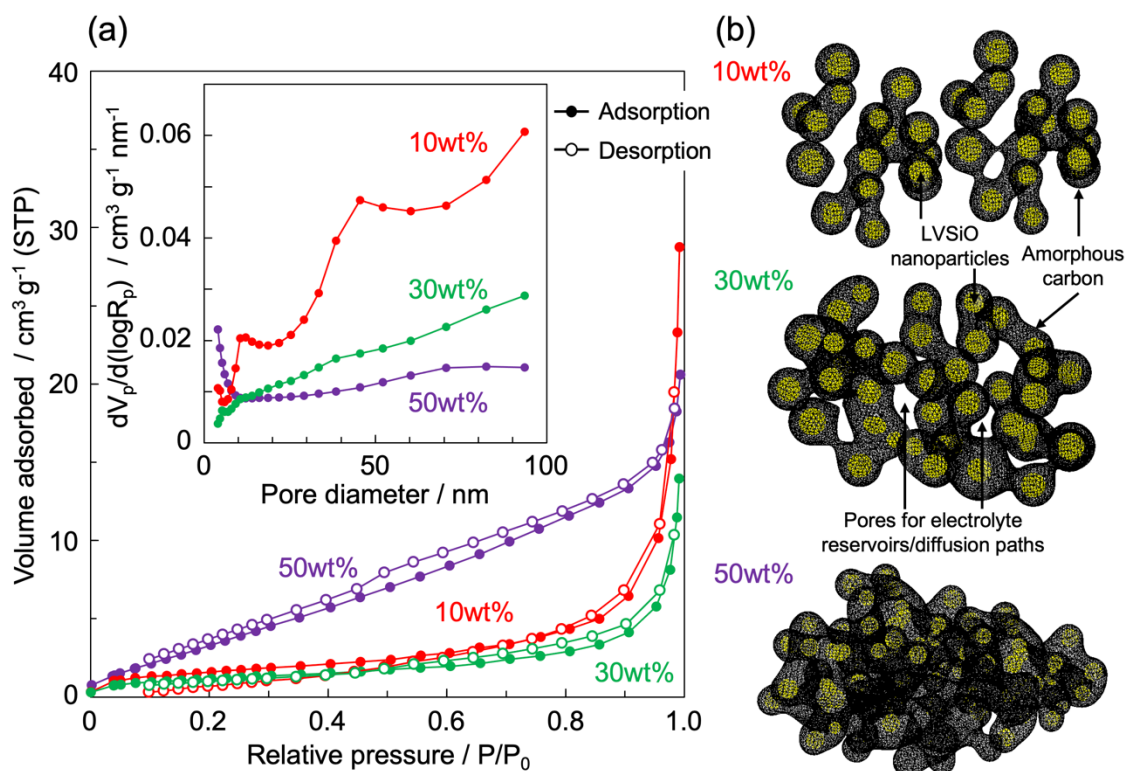
さらに、 $R_{ion}$  とアモルファスカーボン量の関係性を複合体の構造から考察するため、窒素吸着・脱着測定を Suc. 10、30、50 wt%に対して実施した。Fig. 4-25 に示すように、Suc. 50 wt%の等温線は、小さいが明確なヒステリシスを持つ Type-II 型に分類される。一方で、ヒステリシスは Suc. 10、30 wt%の等温線には見られなかった。これらの結果は、Suc. 50 wt%の複合体内部にマイクロ/メソ孔が形成していたことを示している。事実、Suc.50 wt%の Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面積は  $24.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  で、3つのサンプルの中で最も大きかった (Suc. 10 wt%と 30 wt%はそれぞれ  $6.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  および  $4.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )。しかし、Barrett-Joyner-Halenda (BJH) プロット (Fig. 4-25a [Inset]) から分かるように、Suc. 50 wt%は電解液が浸透できないほど小さな 10 nm 以下の細孔分布を多く有していることが分かった。一方で、他の複合体には 10 nm 以上の細孔分布がより多く存在していた。これらの結果から、Suc. 50 wt%では、過剰なアモルファスカーボン (19.2 wt%) が 10 nm を超える細孔を埋め尽くし、Fig. 4-25b に示すように  $\gamma$ -LVSiO 結晶の表面への



イオン拡散が妨げられ、 $R_{\text{ion}}$ が増加したと結論づけた。最適な量のアモルファスカーボン (Suc. 30 wt%) では、多孔質構造を持つ連続的なカーボンのネットワークが構築され、電子伝導経路と電解液の供給/拡散経路の両方が複合体にもたらされる。一方、アモルファスカーボンが不足すると (Suc. 10 wt%)、電子伝導のためのカーボンネットワークが断絶され、 $R_e$ が急増したと考察した。なお、Suc. 30 wt%の BET 比表面積は  $4.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であり、これは、過去の報告においてスプレードライ合成された、内部構造を持たない中空 LVO 粒子の報告値 ( $128.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>125</sup> の 1/30 に相当し、SEM で観察された高密度なカプセル形態 (Fig. 4-3) をさらに特徴づける結果と言える。



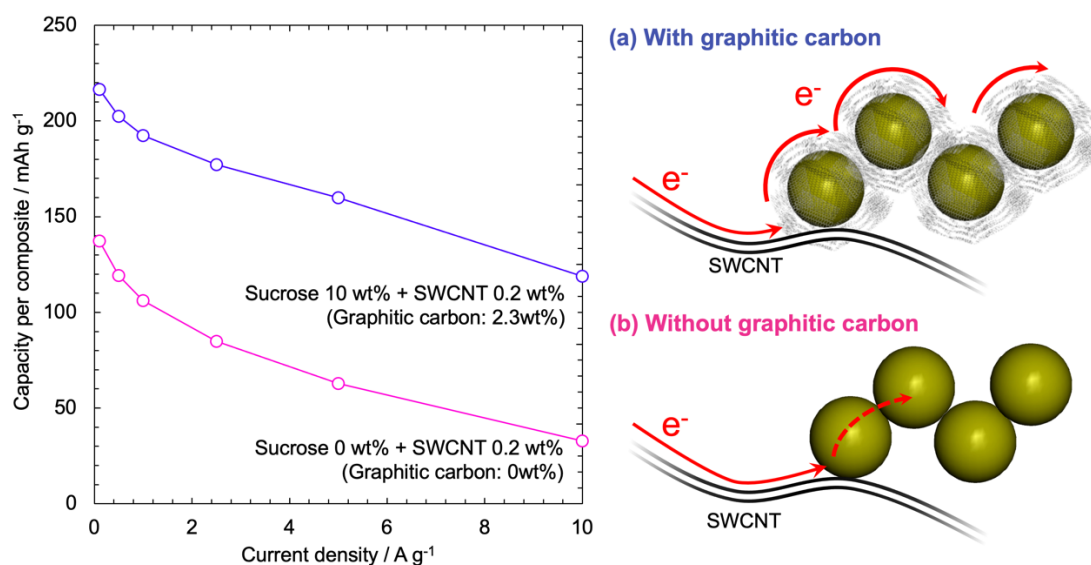
**Figure 4-24.** Nyquist plots for the  $\gamma$ -LVSiO/C (synthesized from 10, 30, and 50 wt% of sucrose dosage), whose solution resistances have been subtracted to align the intersection with the horizontal axis at zero point. All measurements were conducted by using a symmetric blocking cell at 0% of state of charge. The corresponding equivalent circuit is shown in the inset. Sucrose 10 wt% sample shows a huge semicircle derived from electronic resistance of the grain boundary ( $R_e$ ). Sucrose 30 and 50 wt% samples exhibit the collapsed semicircle (high frequency: *ca.*  $10^4$  Hz) and inclined liner component (low frequency: *ca.*  $10^3$  Hz), corresponding to the resistance of  $R_e$  and ionic resistance of the electrolyte diffusion ( $R_{ion}$ ). Estimated resistances (summarized in a bar graph) are minimized in the sucrose 30 wt%.



**Figure 4-25.** (a) Nitrogen adsorption (closed circle) and desorption (open circle) isotherms of the  $\gamma$ -LVSIO/C (synthesized in 10, 30, and 50 wt% of sucrose dosage). Based on the Brunauer-Emmett-Teller theory, the specific surface area of the sucrose 10, 30, 50 wt% samples were estimated to be 6.8, 4.4, 24.0  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectively. The Barrett-Joyner-Halenda plots shown in the inset clearly demonstrate that the pores volumes ( $\phi > 10 \text{ nm}$ ) decreased with increase in the sucrose dosage. (b) Schematic illustration for the change in morphology of the  $\gamma$ -LVSIO/C with increase in the carbon content. An optimal amount of amorphous carbon (sucrose 30 wt%) constructs continuous carbon network with pores existing in the interstices for electrolyte reservoirs/diffusion paths. A shortage of amorphous carbon (sucrose 10 wt%) causes disconnection of the carbon network for the electronic conduction. Excessive carbon (sucrose 50 wt%) fills the pores in the composite structure.

### 4.3.5 グラフィティックカーボンの電子伝導性への寄与

$\gamma$ -LVSiO/C複合体の電子伝導におけるグラフィティックカーボンの寄与を実証するため、グラフィティックカーボン含有/非含有の2つのモデル試料として、Suc. 0 wt% (含有カーボンなし)と Suc. 10 wt% (グラフィティックカーボン 2.3 wt%、アモルファスカーボン 2.5 wt%) の比較実験を行った。両試料とも、アモルファスカーボン量が不足しているために、長距離の電子伝導パスが存在しないため、長さ 5  $\mu\text{m}$  以上の単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を 0.2 wt% 添加し、 $\gamma$ -LVSiO 粒子間の電子伝導を確保するようにした。Fig. 4-26 に示したように、Suc. 10 wt% が  $0.1 \text{ A g}^{-1}$  で発現した容量は  $216.5 \text{ mAh g}^{-1}$  であり、グラフィティックカーボンを持たない Suc. 0 wt% の 1.6 倍であった。  $10 \text{ A g}^{-1}$  まで電流密度を増加させても、Suc. 10 wt% は Suc. 0 wt% よりも優れたレート特性を維持した。この結果は、Fig. 4-26a, b に示したように、グラフィティックカーボンが  $\gamma$ -LVSiO 粒子表面に電子伝導を付与したことで、活物質の利用率を向上させたことを示唆する。



**Figure 4-26.** The electrochemical contribution of the graphitic carbon of the  $\gamma$ -LVSiO/C. (Left) Rate performances (delithiation) of  $\gamma$ -LVSiO/C synthesized with 0 or 10 wt% of sucrose dosage, which mostly carbonize into the graphitized phase. Single-walled carbon nanotubes (SWCNT) are added as a long-range electronic conduction, instead of the amorphous carbon. (Right) Schematic illustrations of the effect of graphitic carbon where active material particles (yellow balls), graphitic carbon (black layer), electronic pathways (yellow line) and SWCNT (black line) are shown. (a) Sucrose 10 wt% samples with SWCNTs that include the graphitic carbon layers,

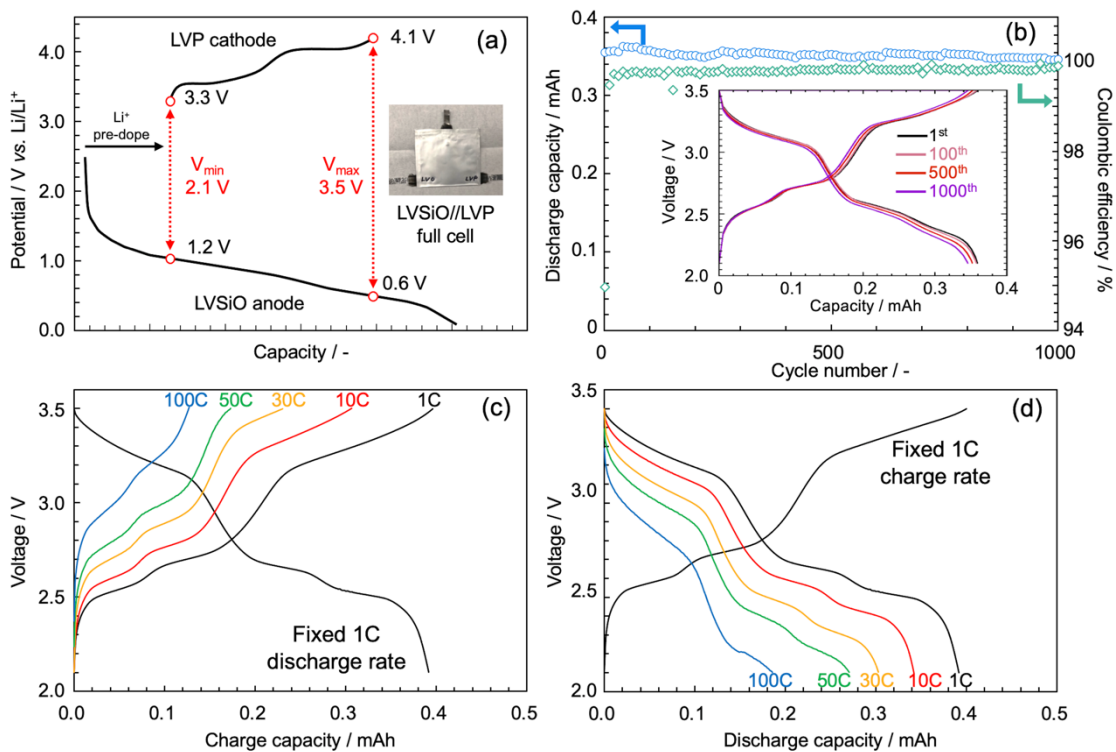
where electrons conduct on the surface of the particles. (b) Sucrose 0 wt% samples with SWCNTs that has the no graphitic carbon where only particles contacted with SWCNT are electrochemically active.

#### 4.3.6 $\gamma$ -LVSiO/C // uc-Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/MWCNT フルセルの構築

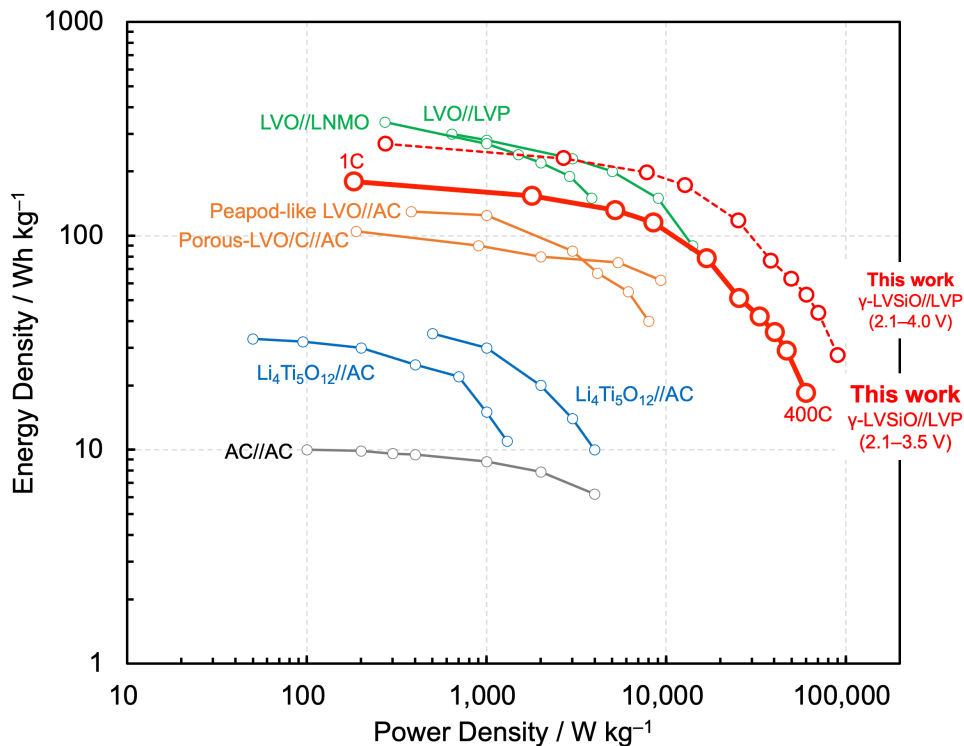
最後に、最適化した  $\gamma$ -LVSiO/C 複合体負極 (Suc. 30 wt%) と Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LVP)正極を組み合わせて、バナジウム系材料を用いた 0.4 mAh 級フルセルを構築した。LVP 正極には、超遠心分離法 (uc 処理) で合成した uc-LVP/MWCNT 複合体を使用した<sup>189</sup>。この複合体は、結晶性の高い LVP ナノ粒子 (直径 10–100 nm) が、MWCNT マトリックス中に高分散した構造を有しており、高い C-rate (300C-rate) でも 96 mAh g<sup>-1</sup> と高容量を維持するレート特性と、1 万サイクル以上の優れたサイクル特性が得られている。フルセルの充放電サイクルに先立って必要となる各電極の動作電位の調整/最適化は、既往の報告にあるように、Li<sup>+</sup>プレドープによって行なった (Fig. 4-27a)<sup>190</sup>。Suc. 30 wt%/uc-LVP/MWCNT フルセルは、10C/10C-rate、1,000 サイクル後においても、容量劣化や充放電曲線の歪みが見られなかった (Fig. 4-27b)。また、Fig. 4-27c および d に示すように、このフルセルは優れたレート特性を示し、30C-rate (2 分充電)、100C-rate (36 秒放電) の高レートでも低レート時の最大容量約 50 %の容量を発現した。Suc. 30 wt%/uc-LVP/MWCNT フルセルのこのような優れた性能は、Suc.30 wt%が高エネルギー密度・高パワー密度・高サイクル特性を有する次世代蓄電デバイスの負極として有望であることを実証する結果と言える。

最後に、他の材料・デバイスとの比較として、Fig. 4-28 に既存の電気二重層キャパシタ・ハイブリッドキャパシタ・LVO 負極を使用したリチウムイオン電池のエネルギー密度とパワー密度をまとめた Ragone plot を示した。本系は、長期サイクル寿命を安定させるために、使用電圧範囲を制限したものの (2.1–3.5 V: Fig. 4-28 赤色実線)、既存の電気二重層キャパシタ (AC/AC: Fig. 4-28 灰色線)、チタン酸リチウム (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) および LVO 負極を使用したハイブリッドキャパシタ (LVO//AC: Fig. 4-28 オレンジ色線,

Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>//AC: Fig. 4-28 青色線) よりも高いエネルギー密度 (180 Wh kg<sup>-1</sup>) が得られた。これは LVO を使用した新型リチウムイオン電池系 (約 300 Wh kg<sup>-1</sup>: Fig. 4-28 緑色線) と比べて、エネルギー密度が低いものの、本研究の目標としていた、既存リチウムイオン電池のエネルギー密度 (100–200 Wh kg<sup>-1</sup>) に匹敵する値と言える。また、本研究で作製したフルセルの使用電圧範囲を最大化した場合 (Fig. 4-28 赤色破線: 2.1–4.0 V)、LVO を使用したリチウムイオン電池系に匹敵するエネルギー密度も実現可能だと試算された。パワー密度に関しては、これまでにない 400C-rate (9 秒放電) でも動作することが確認され、キャパシタ級の高出力密度 (10 kW kg<sup>-1</sup>) でも、バッテリー級のエネルギー密度 (100 Wh kg<sup>-1</sup>) が維持されたと言える。長期サイクル特性についても、本実験系は 1,000 サイクルにおいて 90%以上の容量維持率が得られていることから、エネルギー密度・出力密度・サイクル特性については、目標性能を満たす設計を実現したと考えられる。実用化に向けては、実際のアプリケーションと電源システム全体の設計を通して、直流抵抗値や高温特性・低温特性の必要値を割り出し、デバイスを最適化することが望まれる。



**Figure 4-27.** Full cell performances of 0.4 mAh-class laminate-type cells composed of ( $\gamma$ -LVSIO/C of Suc. 30 wt%)/1 M LiBF<sub>4</sub> EC + DEC (vol 1:1)/(uc-Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/MWCNT) operated in a voltage range of 2.1–3.5 V. (a) Potential profiles of  $\gamma$ -LVSIO anode and LVP cathode in the full cell configuration, where the operation voltage and N/P ratio are optimized by Li<sup>+</sup> pre-dope for long cyclability, as previously reported<sup>190</sup>. (b) Plots of capacity and coulombic efficiency during cyclability tests at a constant charge-discharge current density of 10C. (Inset) Corresponding voltage profiles at the 1<sup>st</sup>, 100<sup>th</sup>, 500<sup>th</sup>, and 1000<sup>th</sup> cycles (c) Voltage profiles at different charge currents of 1, 10, 30, 50, 100 C (1C = 0.4 mA) with a fixed discharge current of 1C. (d) Voltage profiles at different discharge currents with a fixed charge current of 1C.



**Fig. 4-28.** Ragone plots for the 0.4 mAh-class laminate-type cells composed of  $\gamma$ -LVSiO/C//uc- $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{MWCNT}$  ( $\gamma$ -LVSiO//LVP) and other reported energy storages. **[Red line]** Result of the rate-performance test for  $\gamma$ -LVSiO//LVP full cell operated in a limited voltage range of 2.1–3.5 V (Fig. 4-27a). **[Red-dotted line]** Simulated Ragone plot for our full cell with utilizing full-reaction range for the  $\gamma$ -LVSiO anode (1.2–0.1 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ), operated in a full voltage range of 2.1–4.0 V. **[Grey and blue lines]** Plots for conventional supercapacitor (AC//AC)<sup>48</sup> and hybrid supercapacitors ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ //AC)<sup>48, 219</sup>. **[Orange lines]** Plots for reported LVO-based hybrid supercapacitors of porous-LVO/C//AC<sup>220</sup> and peapod-like LVO//AC<sup>122</sup>. **[Green lines]** Plots for LVO-based Li-ion batteries of LVO// $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO)<sup>109</sup> and LVO//LVP<sup>126</sup>, which were operated in the voltage range of 2.2–4.5 V and 1.0–4.5 V, respectively.

## 4.4 本章の結論

1 wt%の  $\gamma$ -LVSiO 粒子と 30 wt%のスクロース水溶液（炭素源）を原料とし、スプレードライ/炭化合成法を用いることで、特異的なダブルカプセル構造を有する  $\gamma$ -LVSiO ナノ結晶のカーボン複合体を合成することに成功した。得られた  $\gamma$ -LVSiO/C 複合体は高い結晶性を有し、リチウム超イオン伝導体 (LISICON) と類似の結晶構造を持つことが確



認められた。SEM 観察から、均一な  $\gamma$ -LVSiO 内部粒子 (直径 50 nm) が外殻 (厚さ 200 nm) に内包されたカプセル構造が明らかになった。なお、STEM 観察によって、外殻が  $\gamma$ -LVSiO の中空粒子とカーボンのマトリックスで構成された特異な形態を有していることが分かった。このような特異的なコア/シェル構造を得るための重要な条件は、固相の  $\gamma$ -LVSiO を 1 wt% だけ含む超希薄分散液をスプレードライの供給液として用いることであり、これが噴霧された際の乾燥メカニズムを本章で提示した。HR-STEM 観察と TG 測定により、複合化したカーボンがアモルファス/グラフィティックカーボンの 2 相に分かれて存在することが確認された。 $\gamma$ -LVSiO ナノ粒子の表面はグラフィティックカーボンで均一に被覆されており (厚さ 1–2 nm)、これが  $\gamma$ -LVSiO 表面に電子伝導性を付与することで、電極中における  $\gamma$ -LVSiO の有効利用率が向上した。なお、グラフィティックカーボンは  $V^{4+}$  の触媒効果により  $\gamma$ -LVSiO 表面近傍に選択的に形成されたと考えられ、この仮説はバナジウムを含まない  $\gamma$ - $Li_{3.2}P_{0.8}Si_{0.2}O_4$  との対照実験によって実証された。一方、アモルファスカーボンは  $\gamma$ -LVSiO ナノ粒子の間隙を埋めるように生成しており、連続的な中距離の電子伝導ネットワーク (長さ 10–100 nm) を形成していた。さらに、ハーフセル試験によって、アモルファスカーボン量と  $\gamma$ -LVSiO のレート特性との強い相関を明らかにした。アモルファスカーボンが過剰 (14 wt% 以上) になると複合体内の直径 10 nm 以上のポアが埋没することで電解液拡散のイオン抵抗が上昇し、不足すると (5 wt% 以下) 電子伝達パスが遮断され、電子抵抗が増大した。スクロース添加量を 30 wt% に最適化した (総カーボン量 12.4 wt%) ところ、優れた電子・イオン伝導パスが形成され、導電助剤を一切追加することなく、 $10\text{ A g}^{-1}$  で  $199\text{ mAh g}^{-1}$  と優れたレート特性を発現した。最後に、 $\gamma$ -LVSiO/C 負極と  $Li_3V_2(PO_4)_3$ /MWCNT 正極を組み合わせた 0.4 mAh 級フルセルを構築し、100C-rate において 50% の容量を維持する急速放電特性と 10C/10C-rate において 1,000 サイクル後にも容量劣化しない高いサイクル特性を実証した。

## 第5章 総括

高エネルギー密度/高パワー密度/高サイクル特性を実現する次世代蓄電デバイスの構築を目指し、負極材料  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  の高性能化に向けた、基礎的な反応メカニズム解析、結晶構造の最適化、理想的な材料形態を実現する合成手法、フルセルデバイスにおける実証試験を包括的に行なった。

第1章では、近年の社会的背景、市場要求と照らし合わせた次世代蓄電デバイスの重要性を議論し、その実現に向けた新規負極材料の調査を行なった。高エネルギー密度/高パワー密度/高サイクル特性を得るための指針として、高い可逆反応性を持ったインターカレーション反応型の負極材料に注目し、その中でも  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  負極が大きな優位性を持つことを提示した。さらに、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  負極の先行研究を整理することで、実用化に向けた課題を抽出し、本研究の目的と解決方策を決定した。

第2章では、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  の  $\text{Li}^+$  脱挿入反応中に生じる複雑な相転移メカニズムを、放射光を用いた *in situ/operando* XRD および *in situ* XAFS 測定によって明らかにした。その結果、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  は初期充放電サイクルにおいて、 $\text{Li}/\text{V}$  配列の無秩序化 (cation-disordering) と、各カチオンの Td サイトから TbP/Oh サイトへの移動が生じたことが明らかになった。このような構造変化に伴い、充放電時の分極が抑制され、 $\text{Li}^+$  拡散性が大きく向上した (電気化学的活性化)。 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  の活性化現象は、hcp 骨格を有する化合物において、cation-disordering によって電気化学特性が向上した初めての報告であり、fcc 骨格を有する類似のバナジウム系化合物に対して、大きな優位性を示す結果であった。この研究は、cation-disordered 構造を持つポリアニオン化合物の新しい設計指針を提示し、負極および正極の材料選択の可能性を大きく広げることができる。

第3章では、 $\text{Li}_3\text{VO}_4\text{-Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$  の擬三元系の  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{P}_y\text{O}_4$  (LVGePO) 固溶体を、固相焼成法を用いて合成することで、活性化後の  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  負極と同等の性能を活性化プロセスなしに引き出した。これらの結晶相は XRD 測定によって同定され、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  の結晶多形である  $\beta$  相、 $\gamma$  相、それらの混合相のいずれかに決定された。特に、 $\gamma$  相の結晶構造を持つ LVGePO 負極では、初期充放電サイクルから可逆に優れた充放電特性を発現することが明らかとなった。これらの結晶相と  $\text{V}/\text{Ge}/\text{P}$  組成比の関係性を分析し

たところ、結晶相は  $\text{Ge}^{4+}$  の置換比に対して敏感に制御され、5 at%以上の  $\text{Ge}^{4+}$  を含む組成では単相の  $\gamma$  相構造が得られることが判明した。また、 $\text{P}^{5+}$  には  $\gamma$  相構造を速度論的に安定化させる効果があると示唆された。さらに、化学組成、結晶相、レート特性の相関を明らかにすることで、LVGePO 結晶における各カチオンの異なる役割： $\text{V}^{5+}$ （酸化還元）、 $\text{Ge}^{4+}$ （ $\gamma$  相安定化）、 $\text{P}^{5+}$ （SEI 生成抑制）を明確に示した。これらのカチオンの相乗的な効果により、共置換された三元系 LVGePO 負極は、LVGeO と LVPO の二元系を用いた場合と比較して高いレート特性を発現した。特に、高電流密度である  $10 \text{ A g}^{-1}$  (約 40C-rate) における充電容量発現率 ( $\text{Li}^+$  脱離) は、 $\gamma\text{-Li}_{3.05\text{-}3.1}\text{V}_{0.7\text{-}0.8}\text{Ge}_{0.05\text{-}0.1}\text{P}_{0.1\text{-}0.25}\text{O}_4$  の化学組成範囲で最大化され、約 70% を維持した。さらに、EIS 測定を用いて、Ge と P の共置換が電荷移動過程の頻度因子を 3 桁増加させ、SEI と電荷移動の抵抗を抑制することを明らかにした。このように、本章は LISICON 型負極材料における共置換戦略の有効性を示し、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  負極の結晶学的な設計指針を明確に提示した。

第 4 章では、スプレードライ法を用いた形態学的なアプローチから、 $\gamma\text{-Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$  (LVSiO) 負極の電子伝導成向上を試みた。1 wt% の  $\gamma\text{-LVSiO}$  粒子と 30 wt% のスクロース水溶液 (炭素源) を原料とし、スプレードライ/炭化合成法を用いることで、特異的なダブルカプセル構造を有する  $\gamma\text{-LVSiO}$  ナノ結晶のカーボン複合体 ( $\gamma\text{-LVSiO/C}$ ) を合成することに成功した。得られた  $\gamma\text{-LVSiO}$  の結晶性と複合体構造を明らかにし、その形成に対して、噴霧液の希釈度が大きな制御因子であることを示した。HR-STEM 観察と TG 測定により、複合化したカーボンがアモルファス/グラフィティックカーボンの 2 相に分かれて存在することが確認され、それぞれ、粒子間/粒子表面の電子伝導性を向上させたことが判明した。なお、グラフィティックカーボンは  $\text{V}^{4+}$  の触媒効果により  $\gamma\text{-LVSiO}$  表面近傍に選択的に形成されたと考えられ、この仮説はバナジウムを含まない  $\gamma\text{-Li}_{3.2}\text{P}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$  との対照実験によって実証された。 $\gamma\text{-LVSiO}$  のレート特性を最大化するため、カーボン量の最適化を行った結果、スクロース添加量を 30 wt% にすることで (総カーボン量 12.4 wt%)、優れた電子・イオン伝導パスが形成され、導電助剤を一切追加することなく、 $10 \text{ A g}^{-1}$  で  $199 \text{ mAh g}^{-1}$  という優れたレート特性を発現した。最後に、 $\gamma\text{-LVSiO/C}$  負極と  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{MWCNT}$  正極を組み合わせた 0.4 mAh 級フルセルを構築し、100C-rate において 50% の容量を維持する急速放電特性と 10C/10C-rate において 1,000 サ

イクル後も容量劣化しない高いサイクル特性を引き出すことで、高エネルギー・高パワー密度型の次世代エネルギーデバイスの実現性を実証した。

# References

1. C. Parmesan, M. D. Morecroft, Y. Trisurat, R. Adrian, G. Z. Anshari, A. Arneth, Q. Gao, P. Gonzalez, R. Harris, J. Price, N. Stevens, and G. H. Talukdar, in *Terrestrial and Freshwater Ecosystems and their Services. In: Climate Change 2022: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, H.-O. Pörtner, D. C. Roberts, M. Tignor, E. S. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Craig, S. Langsdorf, S. Löschke, V. Möller, A. Okem and B. Rama, eds., p. 197-377, Cambridge University Press, (2022).
2. D. Gilfillan and G. Marland, *Earth Syst. Sci. Data*, **13**, 1667-1680 (2021).
3. S. Chu and A. Majumdar, *Nature*, **488**, 294-303 (2012).
4. H. Budde-Meiwes, J. Drillkens, B. Lunz, J. Muennix, S. Rothgang, J. Kowal, and D. U. Sauer, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, **227**, 761-776 (2013).
5. M. Fetcenko, S. Ovshinsky, B. Reichman, K. Young, C. Fierro, J. Koch, A. Zallen, W. Mays, and T. Ouchi, *Journal of Power Sources*, **165**, 544-551 (2007).
6. T. Kim, W. Song, D.-Y. Son, L. K. Ono, and Y. Qi, *Journal of Materials chemistry A*, **7**, 2942-2964 (2019).
7. P. Simon and Y. Gogotsi, *Nature Materials*, **19**, 1151-1163 (2020).
8. M. Salanne, B. Rotenberg, K. Naoi, K. Kaneko, P. L. Taberna, C. P. Grey, B. Dunn, and P. Simon, *Nature Energy*, **1**, 1-10 (2016).
9. M. Armand and J. M. Tarascon, *Nature*, **451**, 652-657 (2008).
10. P. Zhu, D. Gastol, J. Marshall, R. Sommerville, V. Goodship, and E. Kendrick, *Journal of Power Sources*, **485**, 229321 (2021).
11. J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**, 359-367 (2001).
12. S. Choi and G. Wang, *Advanced Materials Technologies*, **3**, 1700376 (2018).
13. Y. Lyu, X. Wu, K. Wang, Z. Feng, T. Cheng, Y. Liu, M. Wang, R. Chen, L. Xu, and J. Zhou, *Advanced Energy Materials*, **11**, 2000982 (2021).
14. Z. Chen and J. Dahn, *Electrochimica Acta*, **49**, 1079-1090 (2004).
15. H. Zhang, Y. Yang, D. Ren, L. Wang, and X. He, *Energy Storage Materials*, **36**, 147-170 (2021).
16. Y. Li, Y. Lu, P. Adelhelm, M.-M. Titirici, and Y.-S. Hu, *Chemical Society Reviews*, **48**, 4655-4687 (2019).
17. P. Jezowski, O. Crosnier, E. Deunf, P. Poizot, F. Beguin, and T. Brousse, *Nature Materials*, **17**, 167-173 (2018).
18. Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, and C. Chen, *Journal of Power Sources*, **208**, 210-224 (2012).
19. L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, and M. Ouyang, *Journal of Power Sources*, **226**, 272-288 (2013).
20. E. Zhao, C. Qin, H. R. Jung, G. Berdichevsky, A. Nese, S. Marder, and G. Yushin, *Acs Nano*, **10**,

- 3977-3984 (2016).
21. K. Naoi, W. Naoi, S. Aoyagi, J. Miyamoto, and T. Kamino, *Accounts of Chemical Research*, **46**, 1075-1083 (2013).
  22. T. F. Yi, S. Y. Yang, and Y. Xie, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 5750-5777 (2015).
  23. H. Zhang, Y. Yang, H. Xu, L. Wang, X. Lu, and X. He, *InfoMat*, **4**, e12228 (2022).
  24. B. Zhao, R. Ran, M. Liu, and Z. Shao, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **98**, 1-71 (2015).
  25. G. Xu, P. Han, S. Dong, H. Liu, G. Cui, and L. Chen, *Coordination Chemistry Reviews*, **343**, 139-184 (2017).
  26. O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, and R. Kötz, *Carbon*, **43**, 1303-1310 (2005).
  27. A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, *Journal of Power Sources*, **157**, 11-27 (2006).
  28. Y. Gao, Q. Yue, B. Gao, and A. Li, *Science of the Total Environment*, **746**, 141094 (2020).
  29. V. V. Obreja, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **40**, 2596-2605 (2008).
  30. P. Bondavalli, D. Pribat, J.-P. Schnell, C. Delfaure, L. Gorintin, P. Legagneux, L. Baraton, and C. Galindo, *The European Physical Journal-Applied Physics*, **60**, 10401 (2012).
  31. J. Krummacher, C. Schütter, L. Hess, and A. Balducci, *Current Opinion in Electrochemistry*, **9**, 64-69 (2018).
  32. B. Pal, S. Yang, S. Ramesh, V. Thangadurai, and R. Jose, *Nanoscale Advances*, **1**, 3807-3835 (2019).
  33. C. Choi, D. S. Ashby, D. M. Butts, R. H. DeBlock, Q. Wei, J. Lau, and B. Dunn, *Nature Reviews Materials*, **5**, 5-19 (2019).
  34. P. X. Han, G. J. Xu, X. Q. Han, J. W. Zhao, X. H. Zhou, and G. L. Cui, *Advanced Energy Materials*, **8**, 1801243-1801243 (2018).
  35. K. Naoi, T. Kurita, M. Abe, T. Furuhashi, Y. Abe, K. Okazaki, J. Miyamoto, E. Iwama, S. Aoyagi, W. Naoi, and P. Simon, *Advanced Materials*, **28**, 6751-6757 (2016).
  36. V. Augustyn, J. Come, M. A. Lowe, J. W. Kim, P. L. Taberna, S. H. Tolbert, H. D. Abruña, P. Simon, and B. Dunn, *Nature Materials*, **12**, 518-522 (2013).
  37. Y. Li, Y. Wang, R. Cai, C. Yu, J. Zhang, J. Wu, C. S. Tiwary, J. Cui, Y. Zhang, and Y. Wu, *Journal of Colloid and Interface Science*, **610**, 385-394 (2022).
  38. X. Zhang, L. Wang, W. Liu, C. Li, K. Wang, and Y. Ma, *Acs Omega*, **5**, 75-82 (2020).
  39. Q. Z. Zhu, J. P. Li, P. Simon, and B. Xu, *Energy Storage Materials*, **35**, 630-660 (2021).
  40. N. Ogihara, N. Ohba, and Y. Kishida, *Science Advances*, **3**, e1603103 (2017).
  41. R. Mikita, N. Ogihara, N. Takahashi, S. Kosaka, and N. Isomura, *Chemistry of Materials*, **32**, 3396-3404 (2020).
  42. Y. B. An, S. Chen, M. M. Zou, L. B. Geng, X. Z. Sun, X. Zhang, K. Wang, and Y. W. Ma, *Rare Metals*, **38**, 1113-1123 (2019).
  43. F. Sun, J. Gao, Y. Zhu, X. Pi, L. Wang, X. Liu, and Y. Qin, *Scientific Reports*, **7**, 40990 (2017).
  44. L. Zhang, D. Sun, J. Kang, H. T. Wang, S. H. Hsieh, W. F. Pong, H. A. Bechtel, J. Feng, L. W.

- Wang, E. J. Cairns, and J. H. Guo, *Nano Letters*, **18**, 4506-4515 (2018).
45. A. Jagadale, X. Zhou, R. Xiong, D. P. Dubal, J. Xu, and S. Yang, *Energy Storage Materials*, **19**, 314-329 (2019).
  46. B. Li, J. Zheng, H. Zhang, L. Jin, D. Yang, H. Lv, C. Shen, A. Shellikeri, Y. Zheng, and R. Gong, *Advanced Materials*, **30**, 1705670 (2018).
  47. P. Han, G. Xu, X. Han, J. Zhao, X. Zhou, and G. Cui, *Advanced Energy Materials*, **8**, 1801243 (2018).
  48. H.-G. Jung, N. Venugopal, B. Scrosati, and Y.-K. Sun, *Journal of Power Sources*, **221**, 266-271 (2013).
  49. B.-G. Lee and S.-H. Lee, *Journal of Power Sources*, **343**, 545-549 (2017).
  50. K. Naoi, S. Ishimoto, J.-i. Miyamoto, and W. Naoi, *Energy & Environmental Science*, **5**, 9363-9373 (2012).
  51. K. Naoi, K. Kisu, E. Iwama, S. Nakashima, Y. Sakai, Y. Orikasa, P. Leone, N. Dupré, T. Brousse, and P. Rozier, *Energy & Environmental Science*, **9**, 2143-2151 (2016).
  52. K. Naoi, K. Kisu, E. Iwama, Y. Sato, M. Shinoda, N. Okita, and W. Naoi, *Journal of the Electrochemical Society*, **162**, A827 (2015).
  53. K. Naoi, S. Ishimoto, Y. Isobe, and S. Aoyagi, *Journal of Power Sources*, **195**, 6250-6254 (2010).
  54. E. Iwama, N. Kawabata, N. Nishio, K. Kisu, J. Miyamoto, W. Naoi, P. Rozier, P. Simon, and K. Naoi, *Acs Nano*, **10**, 5398-5404 (2016).
  55. K. Kisu, M. Iijima, E. Iwama, M. Saito, Y. Orikasa, W. Naoi, and K. Naoi, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 13058-13068 (2014).
  56. E. Iwama, P. Simon, and K. Naoi, *Current Opinion in Electrochemistry*, **6**, 120-126 (2017).
  57. N. Okita, E. Iwama, and K. Naoi, *Electrochemistry*, **88**, 83-87 (2020).
  58. M. V. Reddy, G. Subba Rao, and B. Chowdari, *Chemical Reviews*, **113**, 5364-5457 (2013).
  59. W.-J. Zhang, *Journal of Power Sources*, **196**, 13-24 (2011).
  60. S. Lou, Y. Zhao, J. Wang, G. Yin, C. Du, and X. Sun, *Small*, **15**, 1904740 (2019).
  61. G.-N. Zhu, Y.-G. Wang, and Y.-Y. Xia, *Energy & Environmental Science*, **5**, 6652-6667 (2012).
  62. H. Oki and H. Takagi, *Solid State Ionics*, **276**, 80-83 (2015).
  63. E. Buiel and J. Dahn, *Electrochimica Acta*, **45**, 121-130 (1999).
  64. A. R. Armstrong, C. Lyness, P. M. Panchmatia, M. S. Islam, and P. G. Bruce, *Nature Materials*, **10**, 223-229 (2011).
  65. F. Pourpoint, X. Hua, D. S. Middlemiss, P. Adamson, D. Wang, P. G. Bruce, and C. P. Grey, *Chemistry of Materials*, **24**, 2880-2893 (2012).
  66. B. Gędziorowski, Ł. Kondracki, K. Świerczek, and J. Molenda, *Solid State Ionics*, **262**, 124-127 (2014).
  67. H. Q. Li, X. Z. Liu, T. Y. Zhai, D. Li, and H. S. Zhou, *Advanced Energy Materials*, **3**, 428-432 (2013).

68. S. B. Ni, J. L. Liu, D. L. Chao, and L. Q. Mai, *Advanced Energy Materials*, **9**, 1803324 (2019).
69. G. Zhan, Z. Yao, W. C. Ng, H. Li, M. X. Lim, Y. Zhi, S. N. Koh, and C.-H. Wang, *Journal of Cleaner Production*, **240**, 118188 (2019).
70. S. Sakata, Y. Nagoshi, H. Nii, N. Ueda, and H. Kawazoe, *Journal of Applied Physics*, **80**, 3668-3673 (1996).
71. Z. Li, Q. Liu, Y. Wang, T. Iitaka, H. B. Su, T. Tohyama, Z. H. Yang, and S. L. Pan, *Physical Review B*, **96**, 35205 (2017).
72. V. Shigh, S. Singh, and K. Gaur, *Chinese Journal of Physics*, **47**, 61-70 (2009).
73. G. W. Zhao, K. Suzuki, T. Seki, X. Y. Sun, M. Hirayama, and R. Kanno, *Journal of Solid State Chemistry*, **292**, 121651 (2020).
74. S. S. Gundale and A. V. Deshpande, *Journal of the Electrochemical Society*, **165**, A2563-A2568 (2018).
75. E. I. Burmakin, I. G. Shekhtman, V. N. Alikin, and G. K. Stepanov, *Soviet Electrochemistry*, **17**, 1454-1457 (1981).
76. E. I. Burmakin and V. N. Alikin, *Inorganic Materials*, **23**, 731-733 (1987).
77. M. Bose, A. Basu, D. Mazumdar, and D. N. Bose, *Solid State Ionics*, **15**, 101-107 (1985).
78. Y. Z. Dong, Y. M. Zhao, H. Duan, and Z. Y. Liang, *Electrochimica Acta*, **132**, 244-250 (2014).
79. B. Zhang, P. Y. Dong, H. Tong, Y. Y. Yao, J. C. Zheng, W. J. Yu, J. F. Zhang, and D. W. Chu, *Journal of Alloys and Compounds*, **706**, 198-204 (2017).
80. W. L. Wang, Z. L. Yin, Z. X. Wang, X. H. Li, H. J. Guo, and D. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, **646**, 454-460 (2015).
81. X. Pu and C. H. Yu, *Nanoscale*, **4**, 6743-6747 (2012).
82. Y. J. Liu, Q. L. Wang, X. Q. Wang, T. C. Wang, Y. Y. Gao, M. R. Su, and A. C. Dou, *Ionics*, **21**, 2725-2733 (2015).
83. M. Yu, J. Li, and X. H. Ning, *Electrochimica Acta*, **368**, 137597 (2021).
84. E. V. Yakovleva, O. V. Yakubovich, and O. V. Dimitrova, *Crystallography Reports*, **59**, 699-704 (2014).
85. Z. Y. Liang, Z. P. Lin, Y. M. Zhao, Y. Z. Dong, Q. Kuang, X. H. Lin, X. D. Liu, and D. L. Yan, *Journal of Power Sources*, **274**, 345-354 (2015).
86. D. J. Kim, B. E. Jun, C. S. Kim, H. K. Kim, G. S. Jeon, J. N. Kim, and Y. H. Hwang, *Journal of the Korean Physical Society*, **42**, S1068-S1071 (2003).
87. C. Y. Liao, Y. W. Wen, Z. G. Xia, R. H. Qin, X. Liu, Y. Yu, B. Shan, T. Y. Zhai, and H. Q. Li, *Advanced Energy Materials*, **8**, 1701621 (2018).
88. A. R. Rodger, J. Kuwano, and A. R. West, *Solid State Ionics*, **15**, 185-198 (1985).
89. S. Muy, J. C. Bachman, H. H. Chang, L. Giordano, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, W. G. Zeier, and Y. Shao-Horn, *Chemistry of Materials*, **30**, 5573-5582 (2018).
90. G. Zhao, K. Suzuki, T. Seki, X. Sun, M. Hirayama, and R. Kanno, *Journal of Solid State Chemistry*, **292**, 121651 (2020).



91. A. Khorassani and A. R. West, *Journal of Solid State Chemistry*, **53**, 369-375 (1984).
92. G. Liang, L. Yang, Q. Han, G. Chen, C. Lin, Y. Chen, L. Luo, X. Liu, Y. Li, and R. Che, *Advanced Energy Materials*, **10**, 1904267 (2020).
93. R. Asakura, C. Bolli, P. Novak, and R. Robert, *Chemelectrochem*, **7**, 2033-2041 (2020).
94. Q. D. Li, Q. L. Wei, J. Z. Sheng, M. Y. Yan, L. Zhou, W. Luo, R. M. Sun, and L. Q. Mai, *Advanced Science*, **2**, 1500284 (2015).
95. M. X. Zhang, X. Zhang, Z. X. Liu, H. F. Peng, and G. K. Wang, *Ionics*, **26**, 4129-4140 (2020).
96. C. K. Zhang, C. F. Liu, X. H. Nan, H. Q. Song, Y. G. Liu, C. P. Zhang, and G. Z. Cao, *Acs Applied Materials & Interfaces*, **8**, 680-688 (2016).
97. Y. Shi, J. Z. Wang, S. L. Chou, D. Wexler, H. J. Li, K. Ozawa, H. K. Liu, and Y. P. Wu, *Nano Letters*, **13**, 4715-4720 (2013).
98. Y. Shi, J. Gao, H. D. Abruna, H. J. Li, H. K. Liu, D. Wexler, J. Z. Wang, and Y. P. Wu, *Chemistry-a European Journal*, **20**, 5608-5612 (2014).
99. Q. D. Li, Q. L. Wei, Q. Q. Wang, W. Luo, Q. Y. An, Y. A. Xu, C. J. Niu, C. J. Tang, and L. Q. Mai, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 18839-18842 (2015).
100. Q. D. Li, J. Z. Sheng, Q. L. Wei, Q. Y. An, X. J. Wei, P. F. Zhang, and L. Q. Mai, *Nanoscale*, **6**, 11072-11077 (2014).
101. Z. Xu, D. B. Li, J. Xu, J. L. Lu, D. M. Zhang, and S. B. Ni, *Electrochimica Acta*, **384**, 138386 (2021).
102. D. B. Li, Z. Xu, D. M. Zhang, and S. B. Ni, *Ionics*, **27**, 4705-4712 (2021).
103. Z. Xu, D. M. Zhang, J. L. Lu, C. Y. Pei, T. Li, T. Xiao, and S. B. Ni, *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 24002-24011 (2021).
104. R. H. Qin, G. Q. Shao, J. X. Hou, Z. Zheng, T. Y. Zhai, and H. Q. Li, *Science Bulletin*, **62**, 1081-1088 (2017).
105. Z. Xu, J. L. Lu, D. B. Li, D. M. Zhang, D. Z. Yang, and S. B. Ni, *Journal of Alloys and Compounds*, **893**, 162178 (2022).
106. J. N. Ye, J. X. Cheng, W. Q. Xiao, L. Xi, F. Xie, and Y. J. Hu, *New Journal of Chemistry*, **42**, 13241-13248 (2018).
107. X. N. Xu, F. E. Niu, C. S. Wang, Y. J. Li, C. L. Zhao, J. Yang, and Y. T. Qian, *Chemical Engineering Journal*, **370**, 606-613 (2019).
108. D. Zhao and M. H. Cao, *Acs Applied Materials & Interfaces*, **7**, 25084-25093 (2015).
109. L. F. Shen, S. Q. Chen, J. Maier, and Y. Yu, *Advanced Materials*, **29**, 1701571 (2017).
110. G. Q. Shao, L. Gan, Y. Ma, H. Q. Li, and T. Y. Zhai, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 11253-11260 (2015).
111. X. T. Wang, B. Qin, D. Sui, Z. H. Sun, Y. Zhou, H. T. Zhang, and Y. S. Chen, *Energy Technology*, **6**, 2074-2081 (2018).
112. Z. Y. Liang, Y. M. Zhao, Y. Z. Dong, Q. Kuang, X. H. Lin, X. D. Liu, and D. L. Yan, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **745**, 1-7 (2015).

113. H. Park, W. Jae, and J. Kim, *Journal of Alloys and Compounds*, **767**, 657-665 (2018).
114. Z. Y. Liang, Y. M. Zhao, L. Z. Ouyang, Y. Z. Dong, Q. Kuang, X. H. Lin, X. D. Liu, and L. Yan, *Journal of Power Sources*, **252**, 244-247 (2014).
115. Z. L. Jian, M. B. Zheng, Y. L. Liang, X. X. Zhang, S. Gheytani, Y. C. Lan, Y. Shi, and Y. Yao, *Chemical Communications*, **51**, 229-231 (2015).
116. S. B. Ni, J. C. Zhang, J. J. Ma, X. L. Yang, and L. L. Zhang, *Journal of Power Sources*, **296**, 377-382 (2015).
117. M. X. Zhang, L. Dong, C. W. Zhang, F. X. Yin, H. F. Peng, and G. K. Wang, *Journal of Power Sources*, **468**, 228364 (2020).
118. M. X. Zhang, R. J. Bai, S. King, F. X. Yin, H. F. Peng, and G. K. Wang, *Energy Storage Materials*, **43**, 482-491 (2021).
119. Y. Yang, J. Q. Li, J. X. Huang, J. X. Huang, J. Zeng, and J. B. Zhao, *Electrochimica Acta*, **247**, 771-778 (2017).
120. J. Cao, D. M. Zhang, P. P. Sun, D. Z. Yang, and S. B. Ni, *Ionics*, **27**, 1041-1048 (2021).
121. H. C. Liu, P. Hu, Q. Yu, Z. H. Liu, T. Zhu, W. Luo, L. Zhou, and L. Q. Mai, *Acs Applied Materials & Interfaces*, **10**, 23938-23944 (2018).
122. L. F. Shen, H. F. Lv, S. Q. Chen, P. Kopold, P. A. van Aken, X. J. Wu, J. Maier, and Y. Yu, *Advanced Materials*, **29**, 1700142 (2017).
123. Y. Yang, J. Q. Li, D. Q. Chen, and J. B. Zhao, *Journal of the Electrochemical Society*, **164**, A6001-A6006 (2017).
124. P. Rozier, E. Iwama, N. Nishio, K. Baba, K. Matsumura, K. Kisu, J. Miyamoto, W. Naoi, Y. Orikasa, P. Simon, and K. Naoi, *Chemistry of Materials*, **30**, 4926-4934 (2018).
125. Y. Yang, J. Q. Li, X. Y. He, J. Wang, D. Sun, and J. B. Zhao, *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 7165-7168 (2016).
126. J. Xu, D. M. Zhang, Z. P. Zhang, and S. B. Ni, *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 10345-10353 (2021).
127. G. W. Zhao, K. Suzuki, M. Yonemura, M. Hirayama, and R. Kanno, *Acs Applied Energy Materials*, **2**, 6608-6615 (2019).
128. Y. Deng, C. Eames, B. Fleutot, R. David, J. N. Chotard, E. Suard, C. Masquelier, and M. S. Islam, *Acs Applied Materials & Interfaces*, **9**, 7050-7058 (2017).
129. M. Salanne, B. Rotenberg, K. Naoi, K. Kaneko, P. L. Taberna, C. P. Grey, B. Dunn, and P. Simon, *Nature Energy*, **1**, 16070 (2016).
130. V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, *Energy & Environmental Science*, **7**, 1597-1614 (2014).
131. E. Zhao, C. Qin, H.-R. Jung, G. Berdichevsky, A. Nese, S. Marder, and G. Yushin, *ACS Nano*, **10**, 3977-3984 (2016).
132. V. Augustyn, J. Come, M. A. Lowe, J. W. Kim, P.-L. Taberna, S. H. Tolbert, H. D. Abruña, P. Simon, and B. Dunn, *Nature Materials*, **12**, 518-522 (2013).
133. J. Li, Z. Tang, and Z. Zhang, *Chemistry of Materials*, **17**, 5848-5855 (2005).

134. K. Naoi, T. Kurita, M. Abe, T. Furuhashi, Y. Abe, K. Okazaki, J. Miyamoto, E. Iwama, S. Aoyagi, W. Naoi, and P. Simon, *Advanced Materials*, **28**, 6751-6757 (2016).
135. N. Ogihara, T. Yasuda, Y. Kishida, T. Ohsuna, K. Miyamoto, and N. Ohba, *Angewandte Chemie*, **126**, 11651-11656 (2014).
136. H. Y. Wei, D. S. Tsai, and C. L. Hsieh, *Rsc Advances*, **5**, 69176-69183 (2015).
137. B. Dong, R. Jarkaneh, S. Hull, N. Reeves-McLaren, J. J. Biendicho, and A. R. West, *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 1408-1413 (2016).
138. A. K. Padhi, V. Manivannan, and J. B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society*, **145**, 1518-1520 (1998).
139. A.-M. Cao, J.-S. Hu, H.-P. Liang, and L.-J. Wan, *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 4391-4395 (2005).
140. C. Liao, Q. Zhang, T. Zhai, H. Li, and H. Zhou, *Energy Storage Materials*, **7**, 17-31 (2017).
141. T. Ohzuku and Y. Makimura, *Research on Chemical Intermediates*, **32**, 507-521 (2006).
142. T. Yamamoto, *X-Ray Spectrometry*, **37**, 572-584 (2008).
143. J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer, and D. H. Maylotte, *Physical Review B*, **30**, 5596-5610 (1984).
144. A. Nyttén, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, and J. O. Thomas, *Electrochemistry Communications*, **7**, 156-160 (2005).
145. R. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*, **32**, 751-767 (1976).
146. N.-S. Choi, J.-S. Kim, R.-Z. Yin, and S.-S. Kim, *Materials Chemistry and Physics*, **116**, 603-606 (2009).
147. J. H. Song, H. J. Park, K. J. Kim, Y. N. Jo, J.-S. Kim, Y. U. Jeong, and Y. J. Kim, *Journal of Power Sources*, **195**, 6157-6161 (2010).
148. W.-T. Kim, Y. U. Jeong, H. C. Choi, Y. J. Kim, J. H. Song, H. Lee, and Y. J. Lee, *Journal of Applied Electrochemistry*, **41**, 803 (2011).
149. J. Ahn, S. H. Oh, J. H. Kim, B. W. Cho, and H. S. Kim, *Journal of Electroceramics*, **32**, 390-395 (2014).
150. W.-T. Kim, Y. U. Jeong, H. C. Choi, Y. J. Lee, Y. J. Kim, and J. H. Song, *Journal of Power Sources*, **221**, 366-371 (2013).
151. N. Yabuuchi, M. Nakayama, M. Takeuchi, S. Komaba, Y. Hashimoto, T. Mukai, H. Shiiba, K. Sato, Y. Kobayashi, A. Nakao, M. Yonemura, K. Yamanaka, K. Mitsuhashi, and T. Ohta, *Nature Communications*, **7**, 13814 (2016).
152. J. Lee, A. Urban, X. Li, D. Su, G. Hautier, and G. Ceder, *Science*, **343**, 519 (2014).
153. N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, and A. Mitsui, *Nature Materials*, **10**, 682-686 (2011).
154. P. G. Bruce and A. R. West, *Materials Research Bulletin*, **15**, 379-385 (1980).
155. J. G. Kamphorst and E. E. Hellstrom, *Solid State Ionics*, **1**, 187-197 (1980).
156. Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, and M. Wakihara, *Solid State*

- Communications*, **86**, 689-693 (1993).
157. J. Lu and Y. Li, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **32**, 9736-9754 (2021).
  158. L. Xu, J. Li, W. Deng, H. Shuai, S. Li, Z. Xu, J. Li, H. Hou, H. Peng, G. Zou, and X. Ji, *Advanced Energy Materials*, **11**, 2000648 (2021).
  159. Q. Liu, Z. Geng, C. Han, Y. Fu, S. Li, Y.-b. He, F. Kang, and B. Li, *Journal of Power Sources*, **389**, 120-134 (2018).
  160. L. Zhou, N. Minafra, W. G. Zeier, and L. F. Nazar, *Accounts of Chemical Research*, **54**, 2717-2728 (2021).
  161. Y. Kato, S. Hori, and R. Kanno, *Advanced Energy Materials*, **10**, 2002153 (2020).
  162. B. Tao, C. Ren, H. Li, B. Liu, X. Jia, X. Dong, S. Zhang, and H. Chang, *Advanced Functional Materials*, **32**, 2203551 (2022).
  163. J. C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.-H. Chang, N. Pour, S. F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, and Y. Shao-Horn, *Chemical Reviews*, **116**, 140-162 (2016).
  164. G. S. Liang, L. T. Yang, Q. Han, G. Y. Chen, C. F. Lin, Y. J. Chen, L. J. Luo, X. H. Liu, Y. S. Li, and R. C. Che, *Advanced Energy Materials*, **10**, 1904267 (2020).
  165. Y. Chikaoka, R. Okuda, T. Hashimoto, M. Kuwao, W. Naoi, E. Iwama, and K. Naoi, *Electrochimica Acta*, **423**, 140558 (2022).
  166. J. B. Deng, C. P. Lv, T. Jiang, S. Y. Ma, X. H. Liu, and C. F. Lin, *Advanced Science*, **9**, 2106003 (2022).
  167. D. J. Kim, B. E. Jun, C. S. Kim, H. K. Kim, G. S. Jeon, J. N. Kim, and Y. H. Hwang, *Journal of the Korean Physical Society*, **42**, 1068-1071 (2003).
  168. Y. Z. Dong, Y. M. Zhao, H. Duan, P. Singh, Q. Kuang, and H. J. Peng, *Journal of Power Sources*, **319**, 104-110 (2016).
  169. H. Ben Yahia, M. Shikano, and Y. Yamaguchi, *Journal of Power Sources*, **320**, 43-48 (2016).
  170. I. Mulaudzi, Y. Zhang, G. F. Ndlovu, Y. P. Wu, M. A. Legodi, and T. van Ree, *Electroanalysis*, **32**, 2635-2641 (2020).
  171. Y. Z. Dong, H. Duan, K. S. Park, and Y. M. Zhao, *Acs Applied Materials & Interfaces*, **9**, 27688-27696 (2017).
  172. J. F. Zhou, B. C. Zhao, J. Y. Song, B. Z. Chen, X. H. Ma, J. M. Dai, X. B. Zhu, and Y. P. Sun, *Chemistry-a European Journal*, **23**, 16338-16345 (2017).
  173. H. T. Huu, N. H. Vu, H. Ha, J. Moon, H. Y. Kim, and W. Bin Im, *Nature Communications*, **12**, 3081 (2021).
  174. C. N. Mu, K. X. Lei, H. X. Li, F. J. Li, and J. Chen, *Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 26196-26201 (2017).
  175. X. Q. Liu, G. S. Li, D. Zhang, D. D. Chen, X. Y. Wang, B. Y. Li, and L. P. Li, *Electrochimica Acta*, **308**, 185-194 (2019).
  176. G. S. Liang, X. X. Jin, C. H. Huang, L. J. Luo, Y. J. Chen, and C. F. Lin, *Functional Materials Letters*, **13**, 2050005 (2020).

177. L. Zhao, H. Duan, Y. M. Zhao, Q. Kuang, Q. H. Fan, L. Chen, and Y. Z. Dong, *Journal of Power Sources*, **378**, 618-627 (2018).
178. K. Kisu, S. Aoyagi, H. Nagatomo, E. Iwama, M. T. H. Reid, W. Naoi, and K. Naoi, *Journal of Power Sources*, **396**, 207-212 (2018).
179. Y. A. Du and N. A. W. Holzwarth, *Physical Review B*, **76**, 174302 (2007).
180. N. A. W. Holzwarth, N. D. Lepley, and Y. A. Du, *Journal of Power Sources*, **196**, 6870-6876 (2011).
181. L. Popović, B. Manoun, D. de Waal, M. K. Nieuwoudt, and J. D. Comins, *Journal of Raman Spectroscopy*, **34**, 77-83 (2003).
182. S. Ishimoto, Y. Asakawa, M. Shinya, and K. Naoi, *Journal of the Electrochemical Society*, **156**, A563 (2009).
183. I. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *Journal of Power Sources*, **172**, 933-937 (2007).
184. Z. Ogumi, *Electrochemistry*, **78**, 319-324 (2010).
185. S. B. Ni, J. C. Zhang, J. J. Ma, X. L. Yang, L. L. Zhang, X. M. Li, and H. B. Zeng, *Advanced Materials Interfaces*, **3**, 1500340 (2016).
186. F. Shi, P. N. Ross, H. Zhao, G. Liu, G. A. Somorjai, and K. Komvopoulos, *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 3181-3184 (2015).
187. H. C. Tao, S. L. Du, F. Zhang, L. Y. Xiong, Y. Q. Zhang, H. Ma, and X. L. Yang, *Acs Applied Materials & Interfaces*, **10**, 34245-34253 (2018).
188. C. Liao, Y. Wen, Z. Xia, R. Qin, X. Liu, Y. Yu, B. Shan, T. Zhai, and H. Li, *Advanced Energy Materials*, **8**, 1701621 (2018).
189. K. Naoi, K. Kisu, E. Iwama, Y. Sato, M. Shinoda, N. Okita, and W. Naoi, *Journal of the Electrochemical Society*, **162**, A827-A833 (2015).
190. Y. Chikaoka, R. Okuda, E. Iwama, M. Kuwao, W. Naoi, and K. Naoi, *Electrochemistry*, **89**, 204-210 (2021).
191. J. Xu, P. Liang, D. M. Zhang, C. Y. Pei, Z. P. Zhang, S. Y. Yang, and S. B. Ni, *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 17270-17280 (2021).
192. P. Scherrer, *Mathematisch-Physikalische Klasse*, **2**, 98-100 (1918).
193. J. I. Langford and A. J. C. Wilson, *Journal of Applied Crystallography*, **11**, 102-113 (1978).
194. W. J. Jr. Walker, J. S. Reed, and S. K. Verma, *Journal of the American Ceramic Society*, **82**, 1711-1719 (1999).
195. A. Stunda-Zujeva, Z. Irbe, and L. Berzina-Cimdina, *Ceramics International*, **43**, 11543-11551 (2017).
196. H. Liu, Y. Liu, L. An, X. Zhao, L. Wang, and G. Liang, *Journal of the Electrochemical Society*, **164**, A3666-A3672 (2017).
197. J. Gao, Z. Huang, J. Li, X. He, and C. Jiang, *Ionics*, **20**, 301-307 (2014).
198. C.-W. Chang-Jian, E.-C. Cho, J.-H. Huang, J.-H. Huang, J.-A. Chou, B.-C. Ho, K.-C. Lee, and Y.-S. Hsiao, *Journal of Alloys and Compounds*, **773**, 376-386 (2019).

199. D. E. Dobry, D. M. Settell, J. M. Baumann, R. J. Ray, L. J. Graham, and R. A. Beyerinck, *Journal of Pharmaceutical Innovation*, **4**, 133-142 (2009).
200. T. Breinlinger, A. Hashibon, and T. Kraft, *Powder Technology*, **283**, 1-8 (2015).
201. T. Mori, H. Imazeki, K. Yamamoto, and K. Tsuchiya, *Ceramics International*, **43**, 11170-11176 (2017).
202. J. W. Akitt and A. J. Downs, *Chemical Communications*, 222-224 (1966).
203. D. Rehder, T. Polenova, and M. Bühl, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, G. A. Webb, ed., Vol. 62, p. 49-114, Academic Press, (2007).
204. C. D. Pilgrim, C. A. Colla, G. Ochoa, J. H. Walton, and W. H. Casey, *Communications Chemistry*, **1**, 67 (2018).
205. J. Adelene Nisha, M. Yudasaka, S. Bandow, F. Kokai, K. Takahashi, and S. Iijima, *Chemical Physics Letters*, **328**, 381-386 (2000).
206. A. Ōya and H. Marsh, *Journal of Materials Science*, **17**, 309-322 (1982).
207. L. Tang, Q. Y. Mao, Z. H. You, Z. Yao, X. D. Zhu, Q. F. Zhong, and J. Xiao, *Carbon*, **188**, 336-348 (2022).
208. A. Oya and S. Otani, *Carbon*, **17**, 131-137 (1979).
209. M. Armandi, B. Bonelli, F. Geobaldo, and E. Garrone, *Microporous and Mesoporous Materials*, **132**, 414-420 (2010).
210. O. A. Maslova, M. R. Ammar, G. Guimbretière, J. N. Rouzaud, and P. Simon, *Physical Review B*, **86**, 134205 (2012).
211. J. Krzystek, A. Ozarowski, J. Telser, and D. C. Crans, *Coordination Chemistry Reviews*, **301**, 123-133 (2015).
212. J. G. Castle, *Physical Review*, **92**, 1063-1063 (1953).
213. O. C. Compton, B. Jain, D. A. Dikin, A. Abouimrane, K. Amine, and S. T. Nguyen, *ACS Nano*, **5**, 4380-4391 (2011).
214. J. Xia, H. Guo, G. Yu, Q. Chen, Y. Liu, Q. Liu, Y. Luo, T. Li, and E. Traversa, *Catalysis Letters*, **151**, 3516-3522 (2021).
215. A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, and J. Hamilton, *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 17009-17019 (2011).
216. N. C. Halder and C. N. J. Wagner, *Acta Crystallographica*, **20**, 312-313 (1966).
217. C. Y. Liao, Y. W. Wen, B. Shan, T. Y. Zhai, and H. Q. Li, *Journal of Power Sources*, **348**, 48-56 (2017).
218. L. L. Zhou, S. Y. Shen, X. X. Peng, L. N. Wu, Q. Wang, C. H. Shen, T. T. Tu, L. Huang, J. T. Li, and S. G. Sun, *Acs Applied Materials & Interfaces*, **8**, 23739-23745 (2016).
219. V. Aravindan, J. Gnanaraj, Y.-S. Lee, and S. Madhavi, *Chemical Reviews*, **114**, 11619-11635 (2014).
220. X. N. Xu, F. Niu, D. P. Zhang, C. X. Chu, C. S. Wang, J. Yang, and Y. T. Qian, *Journal of Power Sources*, **384**, 240-248 (2018).

# Reference materials

## List of publications

### (1) 第2章に関連

Patrick Rozier, Etsuro Iwama\*, Nagare Nishio, Kazuhisa Baba, Keisuke Matsumura, Kazuaki Kisu, Junichi Miyamoto, Wako Naoi, Yuki Orikasa, Patrice Simon, and Katsuhiko Naoi\*, "Cation-Disordered  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ : Reversible Li Insertion/Deinsertion Mechanism for Quasi Li-Rich Layered  $\text{Li}_{1+x}[\text{V}_{1/2}\text{Li}_{1/2}]\text{O}_2$  ( $x = 0-1$ )", *Chemistry of Materials*, **30**(15), 4926-4934 (2018).

DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b00721

### (2) 第3章に関連

Keisuke Matsumura, Etsuro Iwama\*, Yuka Tomochika, Taro Matsuura, Wako Naoi, and Katsuhiko Naoi\*, "Co-substitution Strategy for Boosting Rate-Capability of Lithium-Superionic-Conductor (LISICON)-Type Anode Materials in  $\gamma\text{-Li}_3\text{VO}_4\text{-Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$  Quasi-Ternary-System", *Journal of The Electrochemical Society*, **170**, 010524 (2023).

DOI: 10.1149/1945-7111/acaf40

### (3) 第4章に関連

Keisuke Matsumura, Etsuro Iwama\*, Kenta Takagi, Naoki Hashizume, Yu Chikaoka, Naohisa Okita, Wako Naoi, and Katsuhiko Naoi\*, "Spray-Drying Synthesis and Vanadium-Catalyzed Graphitization of a Nanocrystalline  $\gamma\text{-Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4/\text{C}$  Anode Material with a Unique Double Capsule Structure", *Journal of Materials Chemistry A*, **11**, 1841-1855 (2023).

DOI: 10.1039/D2TA07825B

## List of presentations in international conferences

1. ○K. Matsumura, K. Takagi, I. Takizawa, E. Iwama, Y. Orikasa, W. Naoi, P. Rozier, P. Simon, K. Naoi, *Effects of Cation-Disordering in  $Si^{4+}$ -Substituted  $Li_3VO_4$  As a Negative Electrode for Superredox Capacitors*, PRiME 2020 (ECS, ECSJ, & KECS Joint Meeting), A03-0557, Honolulu, USA(Online), October 2020.
2. ○K. Matsumura, K. Baba, K. Takagi, E. Iwama, W. Naoi, Y. Orikasa, P. Rozier, P. Simon, K. Naoi, *Mechanochemical synthesis of high capacity and ultrafast anode material; cation-disordered  $Li_3VO_4$* , International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors 2019, P41, Nante, France, May 2019.
3. ○K. Matsumura, K. Takagi, E. Iwama, W. Naoi, Y. Orikasa, P. Rozier, P. Simon, K. Naoi, *Crystallographic approaches to enhance kinetics of  $Li_3VO_4$  as a pseudocapacitive negative electrode*, 6th International Conference on Advanced Capacitors, ICAC2019, P-01, Nagano, Japan, September 2019.
4. ○K. Matsumura, N. Hashizume, E. Iwama, W. Naoi, P. Rozier, P. Simon, K. Naoi, *Spray dry synthesis of capsule-like  $\gamma$ - $Li_{3.2}V_{0.8}Si_{0.2}O_4/C$  nanocomposite for pseudocapacitive anode material*, International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors 2022, P24, Bologna, Italy, July 2022.

## 国内学会における発表リスト

1. ○松村圭祐、馬場一久、岩間悦郎、直井和子、直井勝彦、「メカノケミカル法を用いた Cation-Disordered  $Li_3VO_4$  の合成と負極特性評価」、『第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018』、P7-104、東京、2018 年 10 月
2. ○松村圭祐、馬場一久、高木健太、岩間悦郎、直井和子、直井勝彦、「メカノケミカル法を用いた Cation-Disordered 構造を有する  $Li_3VO_4$  負極の合成と高速充放電反応の実現」、『電気化学会第 86 回大会』、3O02、京都、2019 年 3 月
3. ○松村圭祐、高木健太、岩間悦郎、直井和子、直井勝彦、「高速  $Li^+$  拡散を可能とする  $Si^{4+}$  置換型バナジウム酸リチウム  $Li_{3+x}V_{1-x}Si_xO_4$  の負極特性評価」、『第 60 回電池討論会』、1B15、京都、2019 年 11 月
4. ○松村圭祐、高木健太、瀧澤樹、椎名猛、岩間悦郎、直井和子、直井勝彦、「キャパシタ級の高速反応に向けた Si 置換型バナジウム酸リチウムの  $Li^+$  拡散性向上アプローチ」、『電気化学会第 87 回大会』、2L03、愛知、2020 年 3 月
5. ○松村圭祐、高木健太、瀧澤樹、椎名猛、橋詰直輝、岩間悦郎、折笠有基、直井和子、直井勝彦、「スプレードライを用いたカプセル型カーボンナノ複合体構造を有するバナジウム酸リチウム負極の創製」、『第 61 回電池討論会』、2C11、名古屋 (Online)、2020 年 11 月
6. ○松村圭祐、高木健太、瀧澤樹、松浦太郎、橋詰直輝、岩間悦郎、直井和子、折笠有基、直井勝彦、「スプレードライ法によるカプセル型カーボンナノ複合体構造を有するバナジウム酸リチウム負極の合成」、『電気化学会第 88 回大会』、1M06、Online、2021 年 3 月



7. ○松村圭祐、橋詰直樹、石村健介、岩間悦郎、直井和子、直井勝彦「スプレードライ合成した  $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$  複合体のナノカーボンカプセル構造形成メカニズムの解明」、『第 62 回電池討論会』、1B08、神奈川、2021 年 11 月
8. ○松村圭祐、瀧澤樹、松浦太郎、岩間悦郎、直井和子、直井勝彦、「カチオン配列制御によるバナジン酸リチウム負極の高出力化と充放電反応メカニズム解析」、『第 62 回電池討論会』、1B09、神奈川、2021 年 11 月

## List of awards

1. 電気化学会第 88 回大会、優秀学生講演賞、「スプレードライ法によるカプセル型カーボンナノ複合体を有するバナジン酸リチウム負極の合成」、2021 年 3 月 24 日

## 謝辞

本論文は多くの方々の御指導、御協力の下、完成することができました。ここに記して深く感謝し御礼申し上げます。本研究全般を進めるにあたって終止懇切なる御指導、御鞭撻賜りました東京農工大学大学院 工学研究院 直井勝彦教授に心から御礼申し上げます。本論文の審査において、副査をお引き受け頂いた、東京農工大学大学院 工学研究院 熊谷教授、平野教授、前田准教授、村上准教授、岩間准教授に感謝申し上げます。本研究を進めるにあたって数多くの御教示、御指導賜りました、東京農工大学大学院 工学研究院 岩間悦郎准教授、東京農工大学大学院 工学研究院 沖田尚久助教、有限会社 K & W 直井和子様心より感謝申し上げます。