



リチウムイオン電池用バナジウム系電極材料の構造解析

直井和子¹, 岩間悦郎², 宮本淳一², 直井勝彦²
 1 有限会社ケーアンドダブル, 2 東京農工大学

キーワード：Li₃VO₄, Cation-Disordered 構造, リチウムイオン電池/キャパシタ用負極材料

1. 背景と研究目的

リチウムイオン電池用負極としては比較的新しい材料である Li₃VO₄ は、平均反応電位が 0.9 V vs. Li/Li⁺、リチウム吸蔵容量が約 400 mAh g⁻¹ (0.5 V vs. Li/Li⁺ cut off) と高く、さらに長期サイクル安定性に優れた材料である。最大の難点はその低い電子伝導性 (10⁻⁸ - 10⁻¹⁰ S cm⁻¹)¹ であるが、申請者らは、超遠心力場におけるゾルゲル反応を利用し、ナノ結晶 (100nm 程度) の Li₃VO₄ を多層カーボンナノチューブ上に高分散状態で担持させた複合体によって、Li₃VO₄ の高速充放電化を成功させている¹。一方で、Li₃VO₄ の反応メカニズムには未だ解明されていない点が多く、Li₃VO₄ 中への Li⁺ 吸蔵数、及びその吸蔵メカニズム、初期サイクルにのみ起こる不可逆的な反応など明らかにされていない現象が多く存在している。これまでの解析結果より、初期サイクルにおける Li⁺ 挿入により Li₃VO₄ とは異なる新たな結晶相変化 (cation-disorder 化) が起こり、Cation-disordered Li₃VO₄ へリチウムが可逆に脱挿入する事を突き止めた^{1,2}。本申請では、シンクロトロン粉末 XRD 測定を行い、最終的には pair distribution function (PDF) 解析へ繋げることを目的としている。PDF 解析導入により、中期の周期構造を含めた詳細な構造モデル構築、そして今後の材料設計のアプローチへと繋げる。

2. 実験内容

測定サンプルとしては、合成した Li₃VO₄ 粉末を用いた。粉末は事前にキャピラリー (リンデマンガラス, 直径 0.5mm, Hilgenberg GmbH) 中に封入して測定を行った。封入は、不活性雰囲気下 (グローブボックス: Ar) で行った。BL5S2 ビームラインの X 線粉末回折装置を用いて、測定条件を種々変更し回折測定を実施した (20 keV)。散乱 X 線は 4 器の 2 次元半導体検出器 (PILATUS) により観測した (2θ = 0.03 - 132.54°)。バックグラウンドとして空の容器の回折強度も同様に観測した。

3. 結果および考察

Li₃VO₄ 粉末およびブランクである capillary の XRD 測定結果を Fig.1 に示す。2θ = 8.75° 付近に見られる特徴的なブロードピークおよび 2θ = 10° 以上に見られるピークともに過去の測定結果² と一致し、測定に用いた粉末が cation-disordered 構造 Li₃VO₄ であることを確認できた。一方で、対象サンプルのピーク強度 (測定 60min.) は cation-disordered 構造所以か、同条件で測定したブランクのピーク強度と比較しても十分な強度とは言えず、PDF を用いた中長距離構造解析 (q = ~15Å⁻¹) を複数のサンプルに対し実行するには困難が想定される。今後は、より高いエネルギーの X 線を利用する等、測定条件の変更が必要と考えられる。

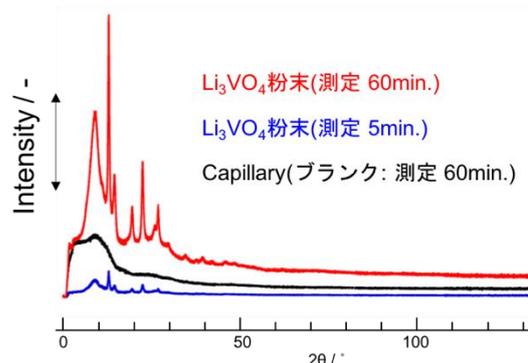


Fig.1 Capillary 粉末 XRD 測定結果.

4. 参考文献

1. E. Iwama *et al.*, *ACS Nano*, **10**(5), 5398-5404 (2016).
2. P. Rozier *et al.*, *Chem. Mater.*, **30**(15), 4926-4934 (2018).