



高エネルギーX線全散乱測定による バナジウムリチウム結晶の秩序無秩序性解析

松村圭祐, 岩間悦郎, 引地悠華, 齊藤大祐, 直井勝彦
東京農工大学

キーワード：リチウムイオン電池、バナジウムリチウム、Cation-Disorder、PDF 解析

1. 背景と研究目的

本実験の目的は、超高パワー・高エネルギー密度を有する Li-ion 電池用材料 Li_3VO_4 (LVO) について、そのイオン脱挿入反応の可逆性および高速性を実現するためのカチオン無秩序構造 (cation-disorder) を解明することにある。Cation-disorder とは、結晶中のカチオン配列が無秩序化する一方で、アニオン骨格は維持されている構造であり、LVO の場合は cation-disorder 化により結晶内部のイオン拡散性が約 100 倍向上し、高出力化が達成される¹。今回、スプレードライを用いた新規合成法を開発し、熱力学的には準安定相である Cation-Disordered Li_3VO_4 (CD-LVO) の極めて簡易的な合成に成功した。しかし、その結晶形成メカニズムは明らかにはなっていない。本実験では、結晶構造およびその合成メカニズムを解析するため、合成条件 (温度、濃度、処理時間) の異なるサンプルにおける、高エネルギーX線散乱+PDF 解析による短距離-長距離秩序構造の変化を測定する。

2. 実験内容

乾燥速度が、結晶の order/disorder 度合いに与える影響を検証するため、乾燥時間の異なるサンプルを作製し、得られた乾燥粉末を石英ガラスキャピラリー (直径 0.3 mm) に封入し、BL5S2 ビームラインにおいて、二次元検出機 PLATUS 四連装を用いて $2\theta=132$ deg ($Q_{\text{max}}\sim 18.5 \text{ \AA}^{-1}$) の角度範囲、露光時間は 1 shot=20 min、使用波長は 0.62 \AA (20 keV) として測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に示すように、得られた XRD パターンは $2\theta=132$ deg まで極めて高精度に測定された。また、乾燥時間が短くなるほど、強度が低下することが確認され、最も乾燥時間の短い Spray Dry 合成品の 12 deg 以下のピークが消失した diffraction パターンに近づいた。続いて、超広角での測定データを用いて Pair-Diffraction Function (PDF) を得た。1.7 Å 付近に観測される V-O 結合に帰属されるピークは変化しない一方で、長距離規則性 (高 r 領域) になるほどピークが消失/減衰した。この傾向は、以前に報告した cation-disordered LVO の特徴と一致しており²、短距離領域において微細な結晶性 local domain が維持されていることが確認された。すなわち、原料溶液の乾燥速度が local domain サイズを決定し、全体の order/disorder 度合いを決定するファクターであることを突き止めた。

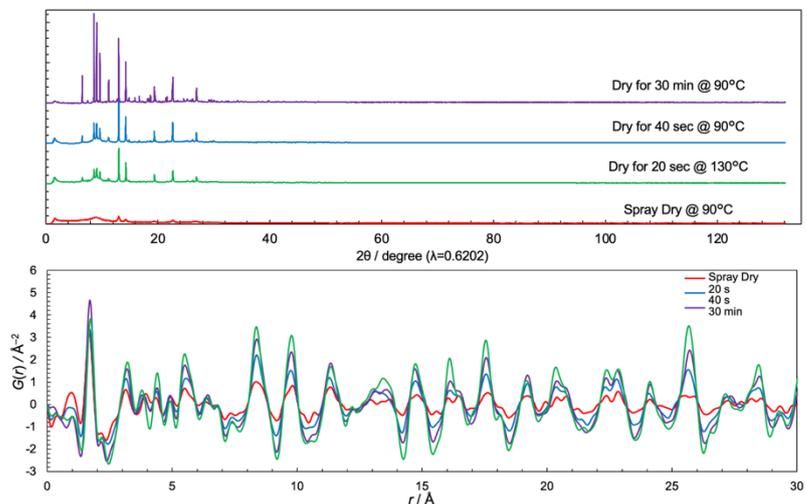


Fig 1. 得られたDiffraction patternおよびPDF解析結果

4. 参考文献

1. E. Iwama *et al.*, *ACS Nano*, 2016, **10**(5), 5398-5404.
2. K. Matsumura *et al.*, *Small*, 2024, **20**(49), 2405259.