

正極材料 $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ の X 線全散乱法による結晶・非晶相の構造解析

Structural analysis of crystalline and amorphous phases of a cathode material

 $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ by X-ray total scattering measurement高輝度光科学研究センター¹ ^{○(PC)}廣井 慧¹, 尾原 幸治¹, 坂田 修身¹Japan Synchrotron Radiation Research Institute¹, ^{○(PC)}Satoshi Hiroi¹, Koji Ohara¹, Osami Sakata¹

E-mail: s_hiroi@spring8.or.jp

$\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ (LVOF) は高い理論容量 462 mAh/g を呈し、リチウムイオン電池 (LIB) の次世代の正極材料として実用化が期待されている[1]。しかしながら、LVOF は充放電サイクルに伴う充電容量の著しい劣化が確認されており、LIB への実装には容量劣化の抑制技術の開発や、劣化メカニズムの解明が求められる。LVOF の結晶構造は乱れた岩塩 (DRS) であり、充電によってその結晶相の一部が非晶相に変化し、微視的構造の変化が容量劣化に関与している可能性が示唆されている[2]。本研究では、LVOF の容量劣化メカニズムに関する知見を得るために、X 線全散乱測定と、得られた二体分布関数 (PDF) を利用した結晶・非晶分離解析を行った。

LVOF に対する X 線全散乱測定を、SPRING-8 の高エネルギー X 線回折ビームライン BL04B2 で行った。測定対象は pristine および複数回の充電・放電を施した粉末 LVOF 試料とした。試料の散乱強度を補正・規格化することにより構造因子 $S(Q)$ を得、そのフーリエ変換によって原子対相関関数 $G(r)$ を得た。PDF 解析によって観測された散乱強度を結晶相と非晶相の寄与に分離することで、詳細な構造解析を行った。図 1 は観測された散乱強度を主結晶相、不純物結晶相および非結晶相の寄与に分離した結果を示す。充電に伴う結晶相の干渉性散乱強度の減少のほか、非結晶相の寄与の有意な増大が確認された。この挙動はリチウムの脱離によって DRS 構造が崩壊し、非晶化したことを裏付けるものである。放電によって DRS 由来の Bragg ピークは回復することから、この構造変化は可逆的に進行する。充電試料における非結晶相の寄与の大半が生成した非晶相であると仮定し、RMC モデリングによって構築した 3 次元構造を図 2 に示す。非晶相は V イオンを中心に、アニオンを頂点とする四面体が連なって構成されていることが示された。

講演では、DRS 構造内の V イオンの乱れに注目した劣化メカニズムの提案を行う予定である。

[1] R. Chen et al., *Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 1401814.

[2] C. Baur et al., *RSC Adv.* 2016, 6, 65112.

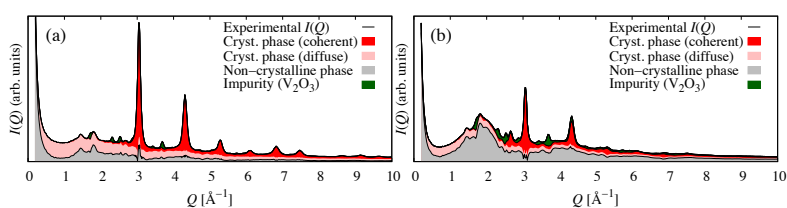


Figure 1 Partial scattering components of crystalline, non-crystalline, and impurity phase in the (a) Discharged and (b) Charged samples.

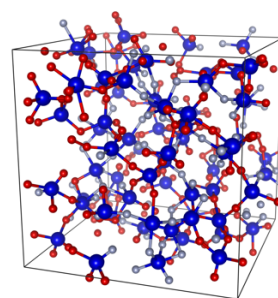


Figure 2 The atomic structural model obtained by the RMC model.