



リチウム挿入したバナジウムニオブ酸化物の 結晶構造解析

西村 真一, 山田 淳夫
東京大学

キーワード：リチウムイオン電池

1. 背景と研究目的

リチウムイオン電池は電気自動車や電子機器をはじめとしたあらゆる電源に利用され、エネルギーの効率的な利用のために不可欠な存在となっている。リチウムイオン電池への電力貯蔵を可能にする電極活物質は、その構造に格納できるリチウム量とそのエネルギー密度に直結するため、結晶構造とその中のリチウムの関係を知ることは、物質の設計において極めて重要である。本課題においては、表記の新奇なバナジウムニオブ酸化物をはじめとして、数種の電極活物質に電気化学反応によりリチウムを挿入した試料を対象として、結晶構造解析を行うことを目的として行なった。

2. 実験内容

電気化学的にプロトンを挿入した電極活物質(結着剤: PVDF 10wt%, 導電材: Super P カーボンブラック 10wt%)を集電体から剥離、粉碎してほうけい酸ガラスキャピラリ(直径 0.3 mm, Hilgenberg GmbH)に充填し、エポキシ接着剤で封じたものを測定試料とした。測定波長は 0.8 Å とし、露光時間は 3 分とした。

3. 結果および考察

電気化学反応に伴いリチウムが挿入された電極活物質の結晶構造は、挿入されたリチウムとホストの相互採用により、結晶構造に変化が現れる。今回測定対象とした物質については、すべて結晶相のままであり、基本的に骨格構造のトポロジーが保たれたトポケミカル反応であった。Fig.1 に、一例としてリチウムの存在位置まで含めて解析が完了したチタンリン酸塩酸化物の X 線回折図形を示す。リチウムの X 線散乱能は低いものの、精密化した骨格構造モデルを用いて差 Fourier 合成を行なったところ、リチウム占有位置に対応すると考えられる残差電子密度が得られた。この位置に Li を配置した結果、Fig.1 に示す通り、観測値を比較的良好に再現する結晶構造モデルを構築することができた。

特に表記のバナジウムニオブ酸化物についても同様にリチウム挿入状態について解析を進め、中性子回折とも組み合わせ解析を進めていく。

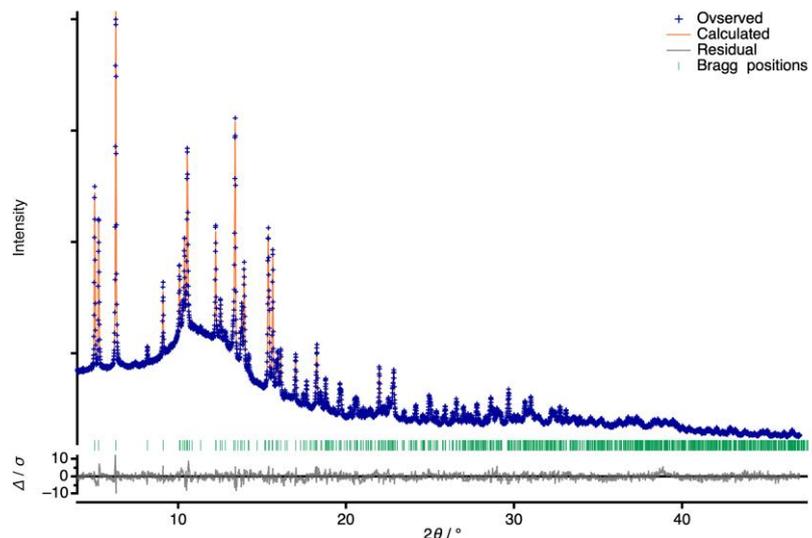


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of an electrochemically lithium-inserted electrode active material with its simulated intensity profile based on the final profile refinement.