



リチウム挿入したニオブ酸化物電極の結晶構造解析

西村 真一, Sung-hyun PARK, 山田 淳夫
東京大学

キーワード：リチウムイオン電池、電極材料

1. 背景と研究目的

近年、リチウムイオン電池は電気自動車や定置型蓄電システムなどの高性能エネルギー貯蔵デバイスとして急速に普及しており、その安全性・出力密度・長寿命化の観点から、負極材料の高性能化が強く求められている。従来のグラファイト負極は高容量である一方、リチウム析出による安全性の問題や低温での反応遅延が課題である。そのため、より高い反応電位で可逆的にリチウムを挿入・脱離できる金属酸化物系材料が注目されている。

ニオブと他の遷移金属を含む複合酸化物は多様な結晶構造を呈し、その多くが構造内に存在する空隙が豊富であることから、電気化学的なリチウム挿入反応が可能な物質が数多く存在する。近年では、 ReO_3 型を元に結晶学的せん断構造を導入した一連の物質群が大きな注目を集めている。我々は、バナジウムを導入したニオブ酸化物において新規の結晶相を複数発見し、その解析を多角的に進めている。

本研究では、放射光 X 線回折を用いてリチウム挿入に伴うバナジウムニオブ酸化物電極の結晶構造変化を解析することを目的とした。得られた知見は、酸化物系負極の反応安定性および高速充放電特性の起源解明に資することが期待される。

2. 実験内容

固相法で合成した試料粉末は磨砕後に直径 0.3 mm のほうけい酸ガラスキャピラリーに充填して測定試料とした。電気化学的にリチウムを挿入した電極試料については、集電体金属箔から剥離後にカミソリ等で微細化し、同じく直径 0.3 mm のほうけい酸ガラスキャピラリーに充填してエポキシ接着剤で封をして測定試料とした。測定波長は 0.8 Å とし、室温下で 2~5 min 露光で測定した。

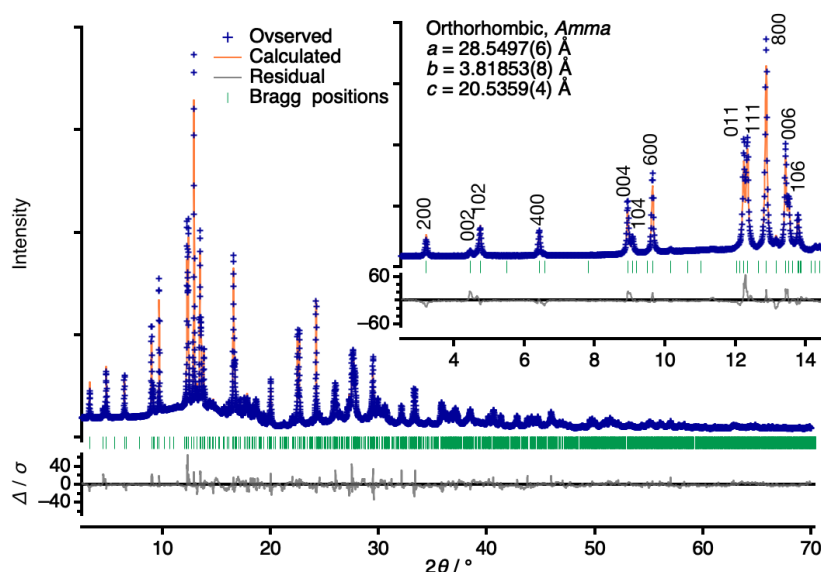


Fig. V-Nb 酸化物のプロファイルフィット結果

3. 結果および考察

種々合成試料粉末及び電気化学的 Li 挿入反応後の試料について、Rietveld 解析を行なった。その一例として、V-Nb 酸化物粉末の結晶構造解析を行った結果を Fig. に示す。直方晶 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ と同形の結晶構造モデルで観測強度は概ね再現できたが、鋭い Bragg 反射に加えて散漫散乱も確認され、結晶構造に多くの欠陥が存在していることを示唆している結果となった。この試料に Li を挿入した試料についても解析を進めて、その電極としての特性とともに論文化を進めている。