

リチウム二次電池正極材の精密構造解析

利用者 小澤 清、茂筑高士
所属 (独)物質・材料研究機構

1. はじめに

充放電にともなうリチウム二次電池正極材の構造変化を正確に把握することは、電池の高性能化、あるいは安全性の向上にとって重要な研究テーマである。特に、ハイブリッド自動車の電源、あるいは燃料電池の二次電源としてリチウム二次電池の需要が拡大している現在、本研究は、正極材内部の微細構造制御技術と並んで不可欠な研究テーマとなっている。

本応募課題は、正極材物質として Li_xVO_2 を取り上げ、充放電にともなって変化するその構造を、粉末X線回折、及び粉末中性子回折の併用によって精密に解析することを目的とした。

Li_xVO_2 は Li_xNiO_2 と同じ層状構造、空間群(Rm)をとる。 Li_xNiO_2 は高い電位をもつリチウム二次電池として期待されるが、充放電にともない容易に構造変化を起こし(LiとNiの3a、3bサイト間でのdisorder)、しかもその変化は不可逆的であることが知られている。同じような構造変化は Li_xVO_2 でも起こる。粉末X線回折、及び粉末中性子回折の併用によって、このような構造変化を詳細に解析することは、実用的にも、あるいは学術的にも意義深い。

2. 実験方法

Li_xVO_2 粉末は固相反応法によって合成した。すなわち、出発原料として、 Li_2CO_3 及び V_2O_5 粉末を化学両論比で混合し、 H_2 ガス気流中で500、次いで700で加熱反応させた。

生成物中Li及びV量をICP分析によって決定した。また、得られた粉末について、粉末X線回折、及び粉末中性子回折を実施した。

3. 実験結果

ICP分析の結果、生成物中のLiとVの量はモル比でほぼ1:1であった。粉末X線回折パターンは Li_xVO_2 (Rm)の単相を示していた。

粉末中性子回折のデータを基に行ったリートベルト解析の結果を表に示す。リートベルト解析の結果からは、Liは3bサイトのみに存在し、酸素空孔の存在が確認できた。一方、粉末X線回折のデータを基に行ったリートベルト解析からは、Vは3aサイトのみに存在することが確認できた。

Table. Summary of the Rietveld refinement for the material of LiVO_2 .

Space group	Atom	Site	Wyckoff positions			Site occupancy	B (\AA^2)	R factors
Lattice parameters (\AA)								
$R\bar{3}m$	V	3a	0	0	0	1.0	0.4	$R_{wp} = 0.083$
$a = 2.8381(2)$	Li	3b	0	0	0.5	1.0	1.7(4)	$R_{exp} = 0.034$
$c = 14.8200(8)$	O	6c	0	0	0.25582(9)	0.96(2)	0.6(3)	$R_F = 0.025$

4. まとめ

粉末X線回折、及び粉末中性子回折の併用によって、 Li_xVO_2 の構造を精密に決定することができた。また、粉末中性子回折の結果からは、酸素空孔の存在が確認できた。 Li_xVO_2 中のVとLiのdisorderについては、一部の研究者によって酸素空孔との関連が報告されているが、本結果はこの点と関連しても興味深い。

現在、 Li_xVO_2 粉末を正極材の原料としたリチウム二次電池セルを作製中である。今後、このセルを用いて充放電実験を行い、それにともなって起こる Li_xVO_2 の構造変化について検討を行う予定である。