

## Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 正極物質の結晶構造

Crystal structure of Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cathode material

茂筑 高士<sup>1)</sup> 小澤 清<sup>1)</sup> 土屋 佳則<sup>1)</sup> 江口 美佳<sup>2)</sup> 井川 直樹<sup>3)</sup>  
Takashi MOCHIKU Kiyoshi OZAWA Yoshinori TSUCHIYA Mika EGUCHI Naoki IGAWA

<sup>1)</sup>NIMS <sup>2)</sup>茨城大 <sup>3)</sup>原子力機構

Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系は Li 量が大きく変化し、Li 量の増加とともに V-O ネットワークの歪み (puckering) が進行する。中性子回折によると、Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (x = 1) は、V-O ネットワークが大きく歪んだγ相の構造を持ち、Li 量の欠損がほとんどないと考えられる。

キーワード : 電池、正極物質、Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### 1. 目的

正極物質における Li の挿入離脱は、主に、正極物質内の遷移金属元素の酸化還元反応に伴うため、広い酸化還元領域を持つ正極物質が電池の高容量化に有利となる。Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系では V の価数が他の遷移金属元素よりも大きく変化するため、広い Li 量の変化 (x = 0 ~ 3) が可能となり、有望な正極物質として注目されている。しかしながら、Li 及び O を含めた精密な結晶構造解析に関する報告は少なく、本課題では粉末中性子回折によりこの系の結晶構造を詳細に決定することを目的とする。

### 2. 方法

高分解能粉末中性子回折装置 (HRPD) により正極物質 Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の粉末回折データを収集し、Rietveld 法により結晶構造解析を行った。ただし、JRR-3 の定期検査が長期にわたり延長し、予定されていたマシンタイムのうちの一部しか利用できなかったため、固相反応法により合成した Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (x = 1、仕込組成) 1 試料のみの測定を行った。

### 3. 研究成果

構造モデルとして、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 型 (α相) 構造の V-O ネットワークが Li の挿入によりジグザクに歪んだγ相の構造 (図 1、正方晶、空間群 *Pnma*) を採用すると、図 1 に示した解析パターンのように、測定データとの良好なフィッティングが得られる ( $R_w = 6.12\%$ )。このときの Li の席占有率は 0.99 (3) であり、標準偏差を考慮すると、Li サイトにはほとんど欠損がなく、試料は仕込組成通りの化学量論的組成を持つものと考えられる。

### 4. 結論・考察

γ-Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (x = 1) における歪んだ V-O ネットワークは、VO<sub>5</sub> ピラミッドを 2 つ含む V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ユニットが 2 種類連なることにより成り立ち、それぞれの V の原子価は、bond valence sum [1] によると、4.37 と 5.05 であった。母物質 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に Li を挿入していくと、Li の分布により原子価の異なる 2 種類の V が現れ、V-O ネットワークの歪みの要因になるものと考えられる。今後は、γ-Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (x = 1) にさらに Li を挿入した Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ω相) を作成し、Li の挿入と V-O ネットワークの歪みとの関係を解析する予定である。

### 5. 引用 (参照) 文献等

[1] I. D. Brown, D. Altermatt, Acta Crystallogr. B 41 (1985) 244.

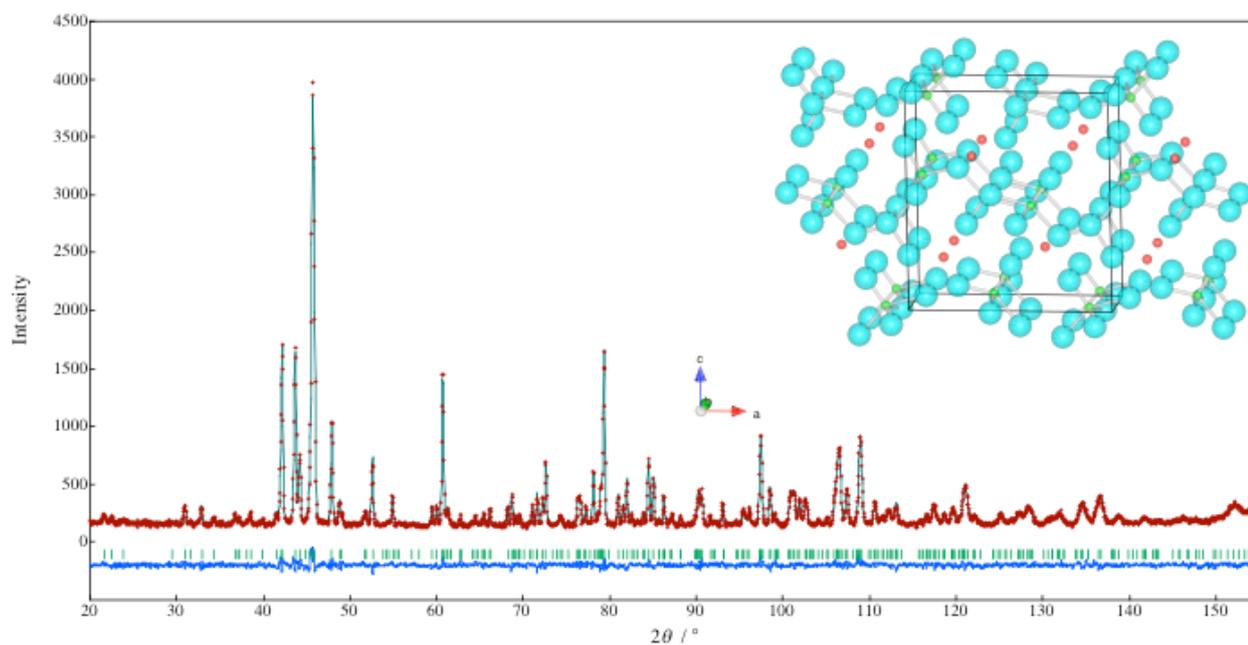


図1  $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x=1$ )の Rietveld 解析パターンと結晶構造