

Li_xV₂O₅ 正極物質の結晶構造

Crystal structure of Li_xV₂O₅ cathode material

茂筑 高士¹⁾ 土屋 佳則¹⁾ 小澤 清¹⁾ 江口 美佳²⁾ 井川 直樹³⁾

Takashi MOCHIKU Yoshinori TSUCHIYA Kiyoshi OZAWA Mika EGUCHI Naoki IGAWA

¹⁾物質・材料研究機構 ²⁾茨城大学 ³⁾原子力機構

(概要)

広い Li 量 x の変化が可能な Li_xV₂O₅ の結晶構造を中性子回折により解析した。その結果、V-O ネットワークの歪みの増大とともに挿入できる Li 量が増加し、Li 量 x に応じて異なる構造が安定されることが確認された。

キーワード：リチウムイオン二次電池、正極物質、結晶構造、Li_xV₂O₅

1. 目的

Li の挿入脱離は主に遷移金属元素の酸化還元に伴うため、広い酸化還元領域を持つ正極物質がリチウムイオン二次電池の高容量化に有利となる。Li_xV₂O₅ 系では V の価数が大きく変化するため、広い Li 量の変化 ($x = 0 \sim 3$) が可能となり、有望な正極物質として注目されている。また、Li (Mn, Co, Ni)O₂ を Li_xV₂O₅ とコンポジット化することによりサイクル耐久性が向上する報告もある。しかしながら、V の干渉性中性子散乱長がきわめて小さいため、Li_xV₂O₅ 系の中性子回折による精密な結晶構造解析の報告はほとんどない。本課題では、X 線回折により解析を併用することで、V に関する情報を補完し、Li_xV₂O₅ 系の結晶構造解析を試みた。

2. 方法

Li_xV₂O₅ 系には Li 量 x の異なるいくつかの相が存在し、図 1 のような放電特性を持つ。V₂O₅ から放電反応により生成した ε-Li_{0.5}V₂O₅ ($x = 0.5$)、固相反応法により合成した γ-LiV₂O₅ ($x = 1$) 及び γ-LiV₂O₅ から放電反応により生成した ω-Li_{2.8}V₂O₅ ($x = 2.8$) に関して、室温において中性子回折データを収集し、Rietveld 解析プログラム RIETAN-FP[1] により結晶構造を解析した。

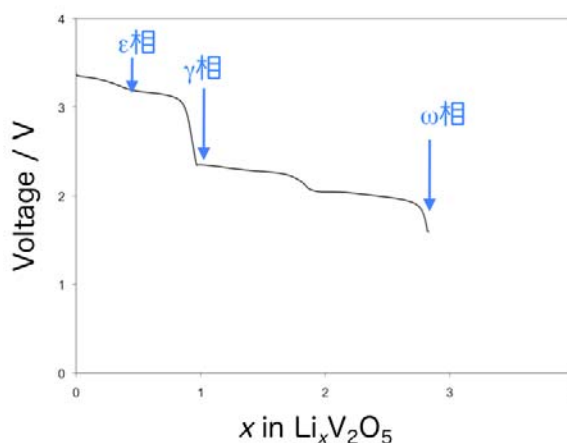


図 1 Li_xV₂O₅ 系の放電特性

3. 研究成果

ε-Li_{0.5}V₂O₅ は V₂O₅ 型構造 (図 2、斜方晶、空間群 *Pmmn*) で、γ-LiV₂O₅ は V-O ネットワークが Li の挿入によりジグザクに歪んだ構造 (図 3、斜方晶、空間群 *Pnma*) となる。図 4 に γ-LiV₂O₅ の解析パターンを示す。V-O-V のなす角は Li 量 x が増加するとともに減少し、V-O ネットワークの歪み (puckering) が進行している。また、γ-LiV₂O₅ の Li サイトにはほとんど欠損がなく、化学量論的組成を持ち、他の相に比べて安定であると考えられる。ω-Li_{2.8}V₂O₅ では、γ-LiV₂O₅ と同じ格子を取ると仮定すると、γ-LiV₂O₅ よりも格子定数が減少しており、さらに V-O ネットワークの歪み (puckering) が進行している可能性が高い。

4. 結論・考察

Li_xV₂O₅ 系では、Li が挿入されると、V-O ネットワークの歪み (puckering) が進行し、Li 量 x に応じて各相の構造が安定化されることが確認された。特に、γ-Li_xV₂O₅ における歪んだ V-O ネットワークは、VO₅ ピラミッドを 2 つ含む V₂O₈ 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 [2]によると、4.37と5.05であった。したがって、異なるVサイトの出現がV-Oネットワークの歪みの要因となっているものと考えられる。

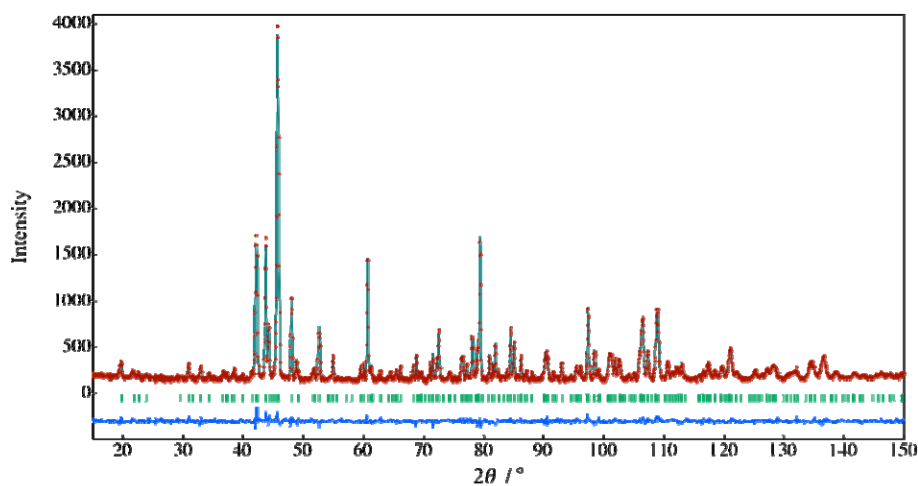
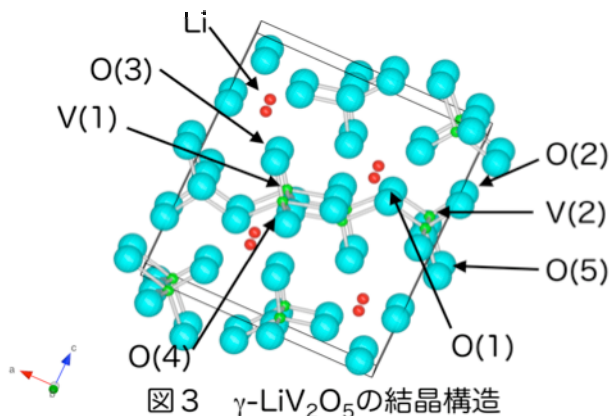
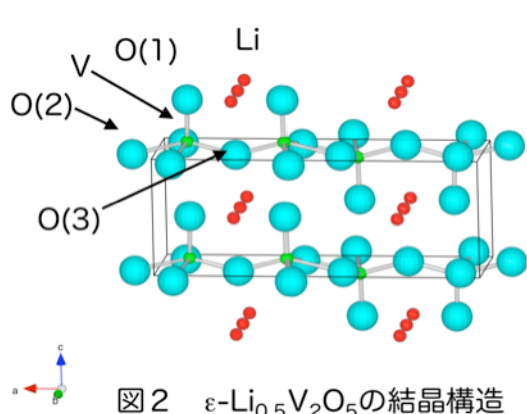


図4 γ - LiV_2O_5 のRietveld解析結果

5. 引用(参照)文献等

- [1] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom. 130 (2007) 15.
- [2] I. D. Brown, D. Altermatt, Acta Crystallogr. B 41 (1985) 244.