

Li_xV₂O₅正極物質の結晶構造

Crystal structure of Li_xV₂O₅ cathode material

利用者 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

所属 1)物質・材料研究機構、 2)茨城大学、 3)日本原子力研究開発機構

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 = 0~3)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ぎわめて小さいため、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。

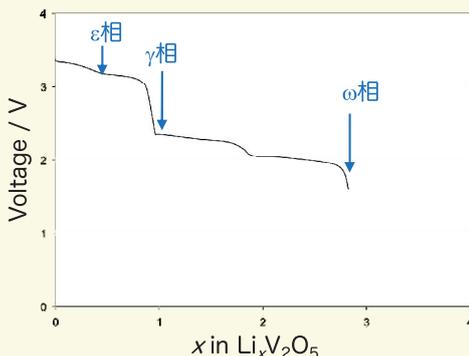


図1 Li_xV₂O₅系の放電特性

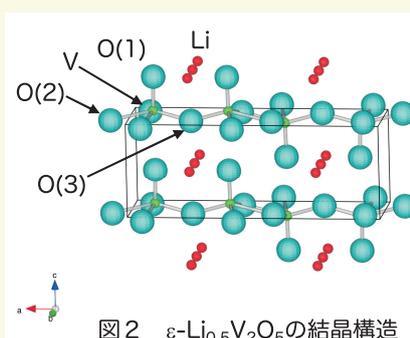


図2 ε-Li_{0.5}V₂O₅の結晶構造

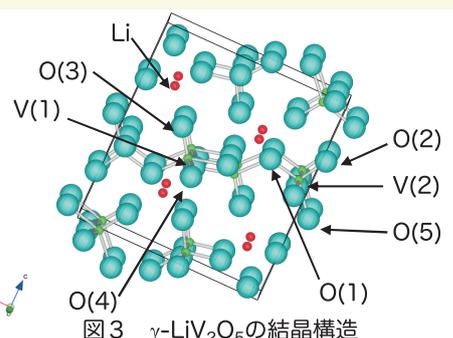


図3 γ-LiV₂O₅の結晶構造

3. 実験結果

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。

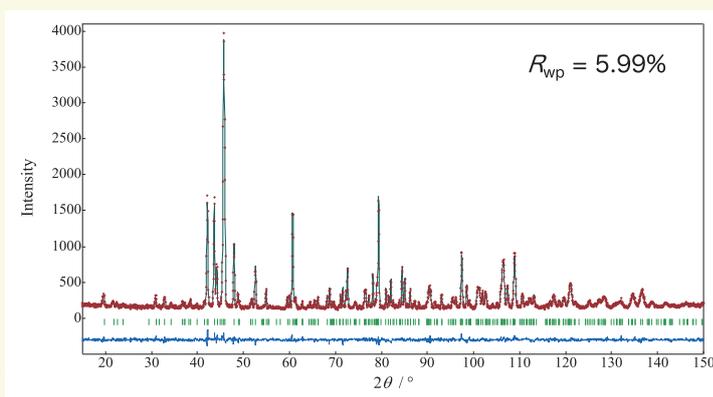


図4 γ-LiV₂O₅のRietveld解析結果

4. まとめ

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。

5. 引用(参照)文献等

[1] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom. 130 (2007) 15.