

リチウムコバルト酸化物の中性子回折

向 和彦、宇山 健

(株)豊田中央研究所

1. Introduction

リチウムイオン電池 (LIB) は、鉛蓄電池やニッケル水素電池と比較してエネルギー密度が高く、車載用の駆動電源として注目されている。しかし現状ではエネルギー密度が不十分で、さらなる高エネルギー密度化が要望されている。

我々のグループで種々の正極活物質を合成し、そのエネルギー密度を比較検討した結果、酸化物イオンをフッ素置換した LiCoO_2 、即ち $\text{LiCoO}_{2-x}\text{F}_x$ が元の LiCoO_2 よりも高いエネルギー密度を示すことが分かった。なおこの $\text{LiCoO}_{2-x}\text{F}_x$ は高温・高圧下で合成し、常圧下で合成すると LiCoO_2 、 Co_3O_4 、 LiF に分相した。

粉末X線回折 (XRD) 測定では、軽元素 (Li, O及びF) に対する感度が低く、詳細な結晶構造は不明であった。そこで $\text{LiCoO}_{2-x}\text{F}_x$ の結晶構造を明らかにするため、中性子回折 (ND) 測定を行った。

2. Experiment

常圧下で LiCoO_2 を合成し、 LiF と混合した試料を高圧熱処理することで $\text{LiCoO}_{2-x}\text{F}_x$ ($x \approx 0.1$) 合成した。常圧下で合成した LiCoO_2 と $\text{LiCoO}_{2-x}\text{F}_x$ のND測定を室温で行い、リートベルト解析により結晶構造を精密化した。なお、 $\text{LiCoO}_{2-x}\text{F}_x$ は試料量が少なかったため (~0.5 g)、測定に4時間費やした。

3. Results

図1に(a) LiCoO_2 及び(b) $\text{LiCoO}_{2-x}\text{F}_x$ のリートベルト解析結果を示す。 $\text{LiCoO}_{2-x}\text{F}_x$ でも解析に十分な統計データが得られた。いずれも空間群 $R3-m$ の層構造で帰属できた。格子定数は、両者とも $a_h = 2.816 \text{ \AA}$ 、 $c_h = 14.05 \text{ \AA}$ であった。 LiCoO_2 では一部のLiイオンが本来の $3b$ サイトに加えて、Coイオンのサイトである $3a$ サイトを占有していた。一方、 $\text{LiCoO}_{2-x}\text{F}_x$ ではそのようなカチオンミキシングは観測されなかった。従って、フッ化物イオンを除き、高圧熱処理後の $\text{LiCoO}_{2-x}\text{F}_x$ は化学量論組成の LiCoO_2 に類似していることが分かった。

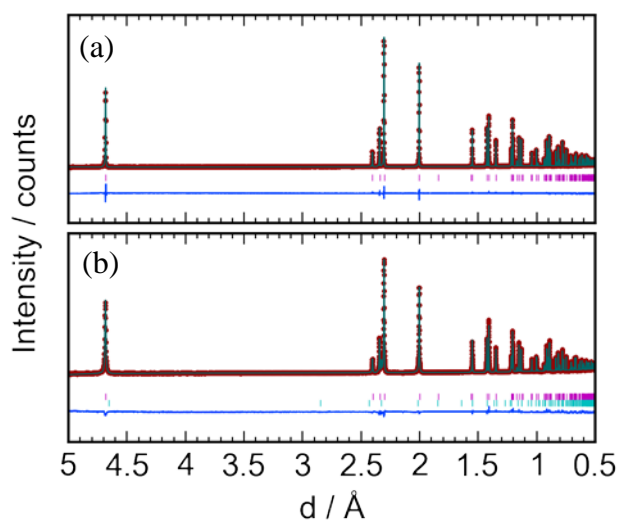


図1 (a) LiCoO_2 及び(b) $\text{LiCoO}_{2-x}\text{F}_x$ のリートベルト解析結果

4. Conclusion

NDにより $\text{LiCoO}_{2-x}\text{F}_x$ の結晶構造の詳細が明らかとなった。