

 MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 2018/6/16
課題番号(Project No.) 2018AM0015 実験課題名(Title of experiment) 中性子回折法を用いた LiCo _{0.8} Fe _{0.2} PO ₄ /MWCNT 複合体の 長期サイクル充放電機構の解明(メールインサービス) 実験責任者名(Name of principal investigator) 直井 和子 所属(Affiliation) K & W Inc., Division of Arts and Sciences	装置責任者(Name of responsible person) 直井 和子 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA/BL20 実施日(Date of Experiment) 2018/5/21 2018/6/5 T0 チョッパー停止のため、再測定

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>リン酸コバルトリチウム(LiCoPO₄)は5V級の新規リチウムイオン二次電池用正極材料として期待される。ナノ粒子のLiCoPO₄にFe³⁺を固溶させたリン酸コバルト鉄リチウムを合成することで、電解液の酸化分解や充放電に伴う不可逆的な結晶構造変化が抑制され、充放電サイクル特性を1,000サイクルまで安定化させることができた。その要因として、Coサイトに存在する空孔が、電気化学特性向上に寄与したと示唆された。その空孔の役割を明確に捉えるために、Co/Feの存在比や固溶元素TiをTiに変化させたリン酸コバルト鉄リチウムについて、中性子回折測定を行い、電気化学解析の結果を結びつけることを目的とした。</p>
2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s)) <ul style="list-style-type: none"> ・リン酸コバルト鉄リチウム(FP+LCP)/多層カーボンナノチューブ複合体 ・リン酸コバルトチタンリチウム(LCTP)/多層カーボンナノチューブ複合体 ・リン酸コバルト鉄チタンリチウム(FP+LCTP)/多層カーボンナノチューブ複合体 計8点 2.2 実験方法(Experimental procedure) <p>準備した試料の粉末を直径6mmのバナジウム製標準試料セルに封印し、室温・大気圧下にて粉末中性子回折(出力:500 kW)を実施した。</p>

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

以下にリン酸コバルト鉄リチウム、リン酸コバルトチタンリチウム、リン酸コバルト鉄チタンリチウムの粉末中性子回折パターンを Fig.1 に示す。また、得られたパターンに対し、Z-rietveld を用いてリートベルト解析を行い、原子座標や占有率を算出した結果とその結晶構造も示した。Co/Fe の存在比や固溶する元素種によって、結晶中の Co サイトに形成される空孔量が異なることが確認された。それぞれの組成は $\text{Li}_{0.99}\text{Co}_{0.84}\text{Fe}_{0.09}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.79}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.03}\text{PO}_4$ となっていることが確認された。特に、価数の高い Ti^{4+} を固溶したものでは、最小限の異種元素の固溶量で、必要十分量の空孔を形成可能なことが確認された。実際に Fe^{3+} と Ti^{4+} 固溶した複合体では、長期サイクル安定性は維持したまま、Co の利用量が向上し、発現容量が大きくなっていることが確認された。

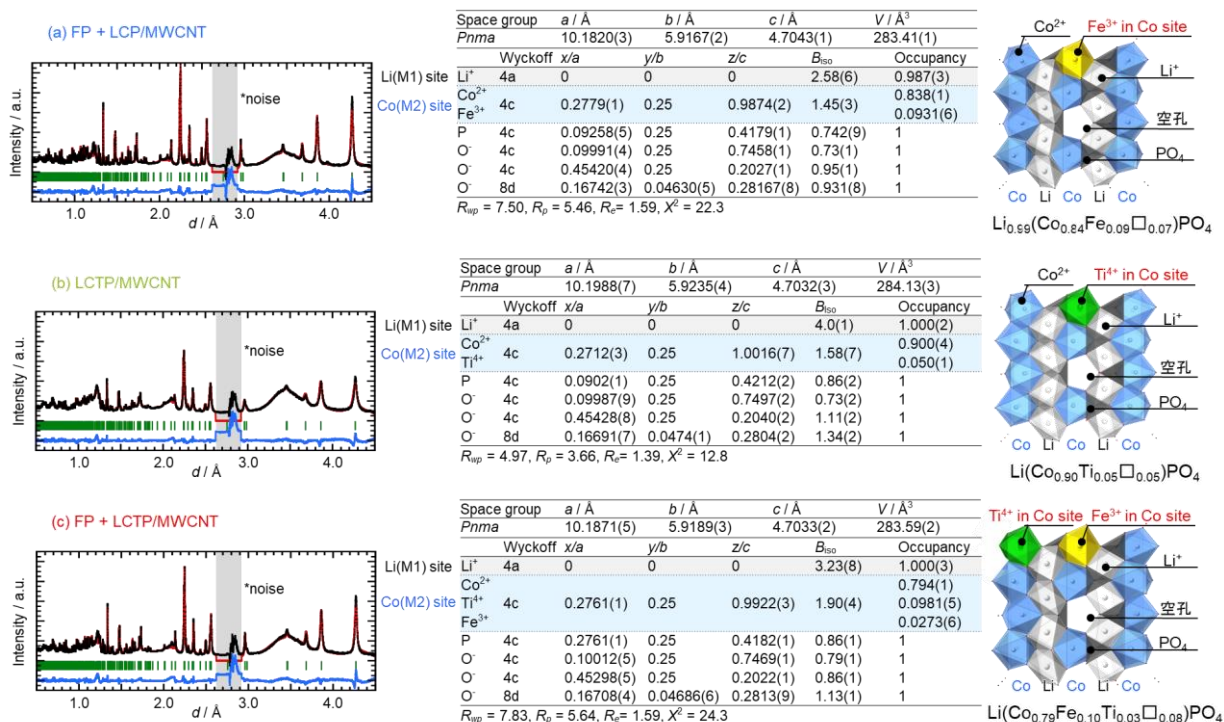


Fig. 1 (a)リン酸コバルト鉄リチウム、(b)リン酸コバルトチタンリチウム、(c)リン酸コバルト鉄チタンリチウムの粉末中性子回折パターン、リートベルト解析結果、結晶構造

4. 結論(Conclusions)

Co/Fe の存在比や固溶元素を Ti に変化させたリン酸コバルト鉄リチウムについて、中性子回折測定を行うことで、結晶中の空孔量を定量化することができた。この空孔によって、Li の移動がスムーズとなり、Co の利用量・発現容量の向上に寄与することが示唆された。