

「重点産業利用課題報告書」

① 実施課題番号 2007A1917

② 実施課題名

リチウム二次電池材料 Li_xCoO_2 ($0.1 \leq x \leq 1$) の低温結晶構造解析

③ 実験責任者所属期間及び氏名

(所属期間) 株式会社 豊田中央研究所 先端研究センター
フロンティア研究部門 杉山研究グループ
(氏名) 向 和彦

④ 使用ビームライン BL19B2

⑤ 実験結果

【背景及び目的】

LiCoO_2 は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として現在最も汎用的に使用されている。 Li_xCoO_2 の結晶構造は充電 (Li イオンの引き抜き) に伴って変化し、 $0.75 \leq x \leq 0.95$ で 2 つの菱面体晶、 $0.5 \leq x \leq 0.55$ で単斜晶、 $x \leq 0.25$ で六方晶に相転移する[1]。これらの結晶構造変化は、電極の導電ネットワークを低下させる恐れがあるため、構造変化等の反応機構を解明することは、長寿命電池を開発する上で欠かせない。

最近、我々のグループで Li_xCoO_2 の帯磁率 (χ) 測定を行ったところ、 $0.5 \leq x \leq 0.75$ の組成範囲では 170K 付近に磁気異常が観測された。ゼロ磁場冷却と磁場冷却で χ に殆ど差が見られないこと、またミュオンスピン回転・緩和 (μSR) 測定の非対称性が変化しないことから、170K 近傍の磁気異常は磁気秩序形成ではなく、スピン転移等の結晶構造変化と密接に関連するものと考えられた[2]。そこで Li_xCoO_2 ($0.1 \leq x \leq 1$) の低温結晶構造解析を行い、構造変化の有無を検証した。

【実験】

固相反応法により化学量論組成 LiCoO_2 を合成した。 LiCoO_2 を粉末成型した電極を作用極に、金属 Li を対極に用いて、電気化学的に Li を引き抜いた。He グローブボックス内でセルを解体し、0.3mmΦ のガラスキャピラリーに封入して低温 ($\sim 90\text{K}$) X線回折 (XRD) 測定を行った。なおビームラインは BL19B2 を使用した。

【結果】

Li組成 $x=0.6$ 、温度 300K 及び 90K で測定した XRD パターンを図 1 に示す。当初、 $0.5 \leq x \leq 0.55$ で観測される単斜晶領域は低温で組成範囲が広がり、その結果 $x=0.6$ の結晶構造は低温で単斜晶に転移すると予想していた。しかし実際は 300K と同じく菱面体晶であった。各温度の XRD パターンをリートベルト解析し、格子定数を算出した。 $x=1$ 及び $x=0.6$ における格子定数の温度依存性を図 2 に示す。 a 軸、 c 軸ともに格子定数は温度が低下するに連れてほぼ直線的に減少した。従って、上記 170K 付近の磁気異常には、構造相転移ではなく、Li イオンの電荷秩序形成が関係していることが示唆された。

- [1] T. Ohzuku and A. Ueda, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2972
- [2] K. Mukai, Y. Ikedo, H. Nozaki, J. Sugiyama, K. Nishiyama, D. Andreica, A. Amato, P. L. Russo, E. J. Ansaldo, J. H. Brewer, K. H. Chow, K. Ariyoshi, and T. Ohzuku, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 087601

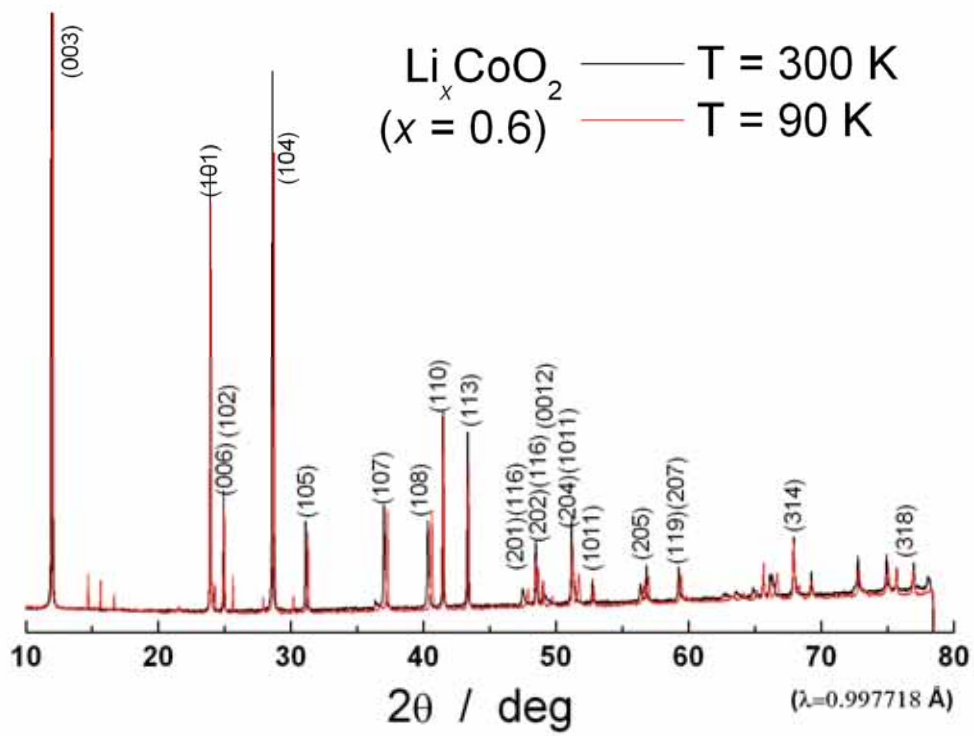


図1 $\text{Li}_x\text{CoO}_2(x=0.6)$ XRD パターン — 黒線:300K、赤線:90K—

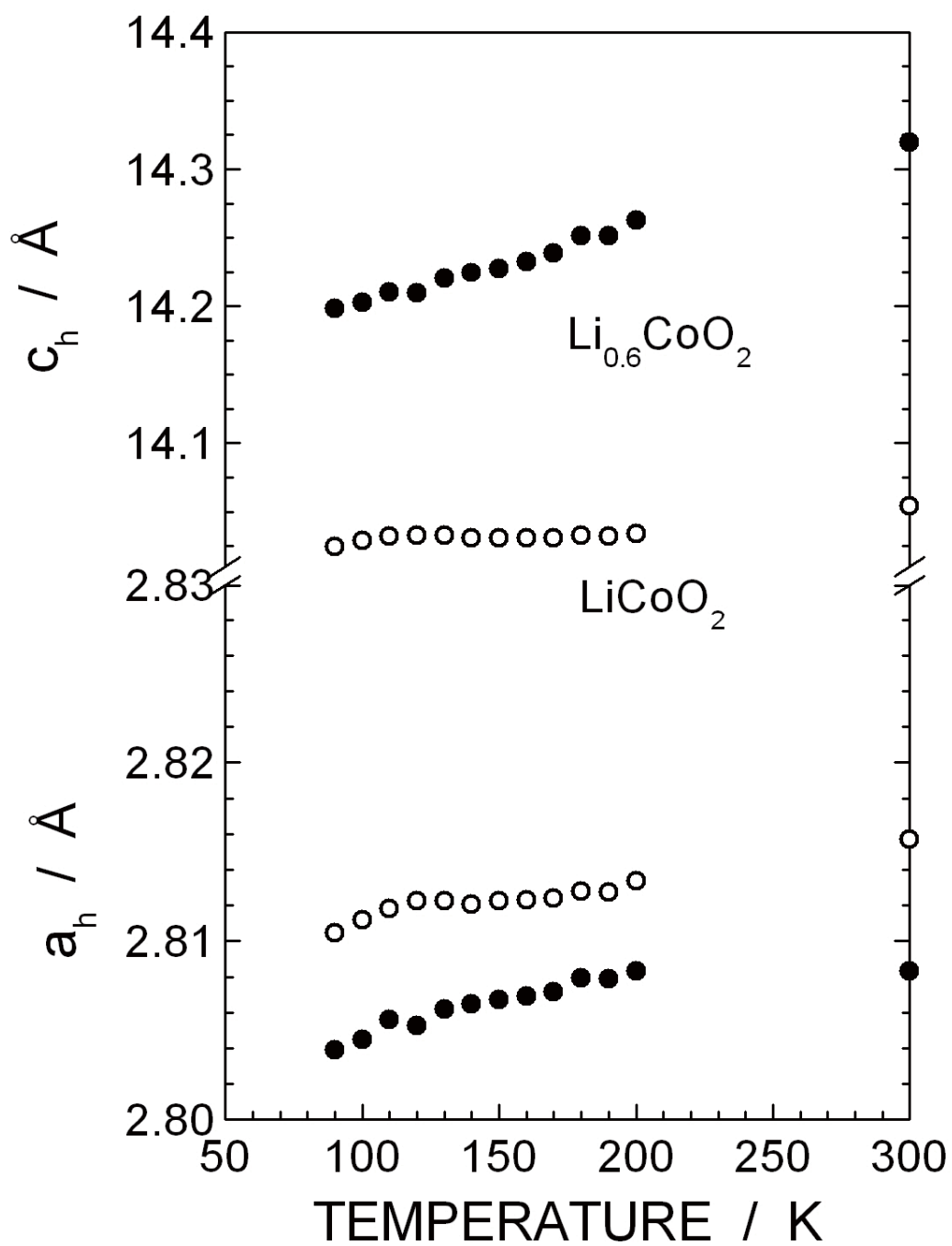


図2 Li_xCoO_2 の格子定数の温度依存性 —黒丸: $x=0.6$ 、白丸: $x=1$ —