TOYOTA CRDL, INC.

リチウム二次電池材料Li_xCoO₂の低温結晶構造解析

〇 向和彦¹·野崎洋¹·池戸豊¹·田嶋一郎¹·杉山純¹·有吉欽吾²·小槻勉²

1豊田中央研究所・2大阪市立大

背景 $LiCoO_{2}(R\overline{3}m)$ ・Li電池用正極活物質として 使用されている ・Liの引き抜きに伴い結晶構 造が変化する[1] 1) 0.95≥x≥3/4 2つの菱面体晶 2) 0.55≥x≥1/2 単斜晶 3) x≤1/4 $\text{Li}_{x}\text{CoO}_{2}$ H = 10 kOe (FC) $\text{Co}^{4+}(t^{6}_{2q}, S=1/2)$ x=0.1 7FC x=0.44 FC mol·emu x=0.49 H = 10 Oe Li, CoO. (+ 1.0×10⁻³) x=0.52TEMPERATURE / K 200 TEMPERATURE / K ・3/4≥x~0.5試料は、160K付近で磁気異常を 示す (帯磁率χの温度依存性参照)[2-4]

- 磁気異常はフェリ磁性またはスピングラスに よるものではなく、Liイオンの秩序化等の微細 な構造変化によるものと考えられる

Spring-8で低温まで構造精密化を行う

[1] T. Ohzuku and A. Ueda, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 2972-2977

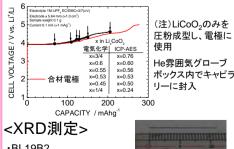
[2] J. Sugiyama et al., Phys. Rev. B 72 (2004) 144424 [3] K. Mukai et al., Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 087601

[4] K. Mukai et al., J. Phys. Chem. Solids in press

実験

<試料調整>

- ・固相反応法を用いてLiCoOっを合成 [1]
- •Liの引き抜きは電気化学反応を用いた

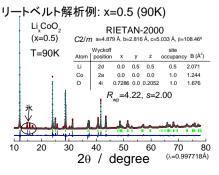


- 温度
- •波長

·BL19B2 90 ~ 300 K ·測定時間 5~10 min 0.997718 Å 試料

結果及び考察 Li CoO 14.2 14.0 ∧x=0.53 T. Ohzuku [1](室温) 本実験 (300K) \x=0.56 2.84 x=0.6 g= 2.82 v=0.76 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 x in Li_vCoO₂ 20 / degree 室温付近の格子定数が過去のデータ と一致することをまず確認した 4 x=0.6_∧§ x=1120K 140k 140K 170K 180K 300K 2.5 28.5 2θ / degree (20 / degree x = 0.24x = 0.5110K 130K 150K 170K 190K 29.0 29.5 ()=0.997718 Å) 29.0 (λ=0.997718 Å) •x=0.6試料は90Kでも菱面体晶を維持 磁気異常は構造変化に起因しない

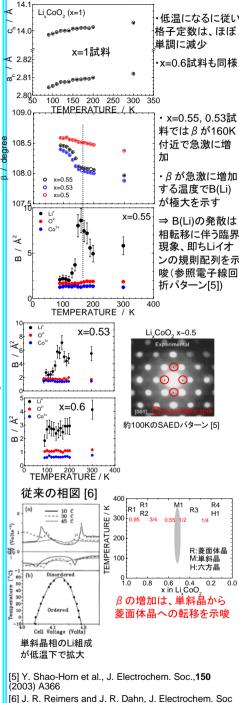
- ・単斜晶相は低温になるに従い菱面体晶相に 変化(x=0.5試料)



・プロファイル関数 虎谷の分割型pseudo-Voigt関数 (緩和反射は拡張分割型pseudo-Voigt関数)

性原子変位パラメ-

格子定数、酸素パラメーター、等方



x=0.5近傍の単斜晶は低温で菱面体晶に構 造転移する

139 (1992) 2091

まとめ

今回の実験にあたり、ご協力頂きましたビームライ ン・加速器施設の関係各位に深く感謝致します。 本実験の一部は文部科学省科学研究費、基盤研究

(B)No.19340107の補助を受けて実施した。

・磁気異常の起源は構造変化ではない